

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年2月29日(29.02.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/043134 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 21/205 (2006.01) H01L 21/208 (2006.01)
C23C 16/40 (2006.01) H01L 21/365 (2006.01)
C30B 25/02 (2006.01) H01L 21/368 (2006.01)
C30B 29/16 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/029452

(22) 国際出願日: 2023年8月14日(14.08.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2022-135279 2022年8月26日(26.08.2022) JP

(71) 出願人: 信越化学工業株式会社(SHIN-ETSU
CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000005 東
京 都 千 代 田 区 丸 の 内 一 丁 目 4 番
1 号 Tokyo (JP).

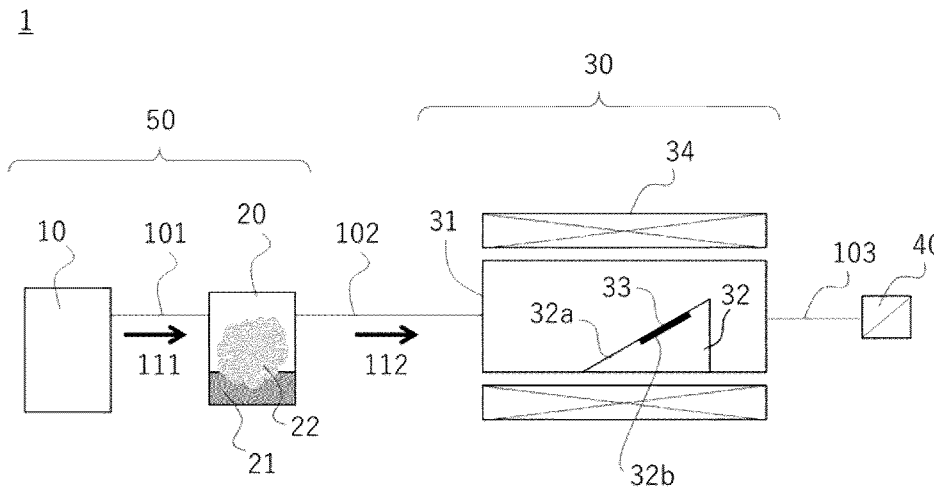
(72) 発明者: 橋 上 洋 (HASHIGAMI Hiroshi);
〒3790195 群 馬 県 安 中 市 磯 部 二 丁 目 1 3
番 1 号 信 越 化 学 工 業 株 式 会 社 精 密 機
能 材 料 研 究 所 内 Gunma (JP).

(74) 代理人: 好 宮 幹 夫, 外 (YOSHIMIYA Mikio et
al.); 〒1100005 東 京 都 台 東 区 上 野 7 丁 目 6 番
1 1 号 第 一 下 谷 ビ ル 8 F Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,

(54) Title: FILM FORMING METHOD, FILM FORMING DEVICE, SUSCEPTOR, AND α -GALLIUM OXIDE FILM

(54) 発明の名称: 成膜方法、成膜装置、サセプター、及び α -酸化ガリウム膜



(57) Abstract: The present invention is a film forming method comprising: a step of forming a raw material mist by atomizing a raw material solution; a step of forming a gas mixture by mixing the raw material mist and a carrier gas; a step of placing a substrate on a placement portion of a susceptor; a step of forming a film due to a thermal reaction on the substrate, by supplying the gas mixture from an atomization means to the substrate; and a step of discharging the gas mixture by a discharging means after forming the film, the film forming method being characterized in that, in the step of forming the film due to a thermal reaction on the substrate by supplying the gas mixture from the atomization means to the substrate, at least a portion of the gas mixture is supplied from a flat portion that is adjacent to the placement portion and has a surface roughness of 200 μm or less to the surface of the substrate. Thereby, a film forming method is provided that makes it possible to manufacture a high-quality film on a large-diameter substrate surface in a uniform and stable manner.



SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: 本発明は、原料溶液を霧化して原料ミストを形成するステップと、前記原料ミストとキャリアガスとを混合して混合気を形成するステップと、基板をサセプターの載置部に載置するステップと、前記混合気を霧化手段から前記基板へ供給して、前記基板上で熱反応により成膜を行うステップと、前記成膜後の混合気を排気手段で排気するステップと、を含む成膜方法であって、前記混合気を霧化手段から前記基板へ供給して、前記基板上で熱反応により成膜を行うステップで、前記混合気の少なくとも一部を、前記載置部に隣接し表面粗さが $200\mu\text{m}$ 以下である平滑部から前記基板の表面に供給することを特徴とする成膜方法である。これにより大直径の基板の表面に高品質な膜を均一且つ安定的に製造できる成膜方法が提供される。

明 細 書

発明の名称：

成膜方法、成膜装置、サセプター、及び α -酸化ガリウム膜

技術分野

[0001] 本発明は、成膜方法、成膜装置、サセプター、及び α -酸化ガリウム膜に関する。

背景技術

[0002] 低温、大気圧でエピタキシャル膜などが形成可能な方法として、ミストCVD法等の水微粒子を用いた成膜手法が知られている。

特許文献1では、略半円状のサセプターに載置した基板を横型炉内に傾斜設置して成膜を行う装置が示されている。

特許文献2では、ファインチャンネルといわれる扁平形状の流路に基板を固定した基板へ原料ミストを水平に供給して成膜を行う成膜装置が示されている。

特許文献3では原料溶液噴出部と排気部を備えた成膜ノズルを基板の膜形成面に対向するように配置し、基板と平行に移動させながら成膜を行う成膜装置が示されている。

また、特許文献4では、原料ミストをキャリアガスで反応容器内に搬送し、さらに旋回流を発生させてミストを基板と反応させる成膜方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2016-27636号公報

特許文献2：特開2013-28480号公報

特許文献3：国際公開第2016/051559号

特許文献4：特開2016-146442号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、これら従来の成膜装置では、粉体の発生と付着が著しく、膜中に多量の欠陥が導入されたり、膜の異常成長による白濁が生じたりするという問題があった。

[0005] 本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、大直径の基板の表面に高品質な膜を均一旦つ安定的に製造できる成膜方法、成膜装置及びサセプターを提供することを目的とする。

また本発明は従来よりも高品質な α -酸化ガリウム膜を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、上記目的を達成するためになされたものであり、原料溶液を霧化して原料ミストを形成するステップと、前記原料ミストとキャリアガスとを混合して混合気を形成するステップと、基板をサセプターの載置部に載置するステップと、前記混合気を霧化手段から前記基板へ供給して、前記基板上で熱反応により成膜を行うステップと、前記成膜後の混合気を排気手段で排気するステップと、を含む成膜方法であって、前記混合気を霧化手段から前記基板へ供給して、前記基板上で熱反応により成膜を行うステップで、前記混合気の少なくとも一部を、前記載置部に隣接し表面粗さが $200\mu\text{m}$ 以下である平滑部から前記基板の表面に供給することを特徴とする成膜方法を提供する。

[0007] このような成膜方法によれば、大直径の基板の表面に高品質な膜を均一旦つ安定的に製造できる。詳しくは、このような成膜方法であれば、原料ミストを含んだ混合気が層流に保たれたまま基板に供給され、粉体の発生や異常成長が抑制されるため、大直径基板表面に高品質な膜を安定的に製造できる。

[0008] このとき、前記表面粗さを $150\mu\text{m}$ 以下とすることができる。

[0009] これにより、より高品質な膜をより均一旦つより安定的に製造できる。

[0010] このとき、前記平滑部の表面と前記載置部に載置した前記基板の表面の高

低差を -1 mm 以上 $+1\text{ mm}$ 以下とすることができる。

[0011] これにより、前記混合気をより安定に層流に保つことができ、高品質な膜を安定的かつ均一に製造できる。

[0012] このとき、前記平滑部の表面と前記混合気の前記平滑部への流入方向となす角度を、 0° 以上 60° 以下とすることができる。

[0013] これにより、粉体の発生を効果的に抑えることができ、さらに高品質な膜をより安定的に製造できる。

[0014] 本発明は、上記目的を達成するためになされたものであり、キャリアガスを供給するキャリアガス供給手段と、原料溶液を霧化して原料ミストを発生させる霧化手段と、前記原料ミストと前記キャリアガスが混合した混合気を基板に供給して成膜を行う成膜部と、前記基板を加熱可能な加熱手段と、を具備する成膜装置であって、前記成膜部は、前記基板を載置する載置部を備えたサセプターを有し、前記サセプターには、前記載置部に隣接し、前記混合気の少なくとも一部が流れる平滑部が備えられ、前記平滑部の表面粗さが $200\text{ }\mu\text{ m}$ 以下とされたものであることを特徴とする成膜装置を提供する。

[0015] このような成膜装置によれば、大直径基板表面に高品質な膜を均一且つ安定的に製造できるものとなる。詳しくは、このような成膜装置であれば、原料ミストを含んだ混合気が層流に保たれたまま基板に供給されるので、粉体の発生や異常成長が抑制されるため、大直径基板表面に高品質な膜を安定的に製造できるものとなる。

[0016] このとき、前記表面粗さが $150\text{ }\mu\text{ m}$ 以下とされたものとすることができる。

[0017] これにより、より高品質な膜をより均一且つより安定的に製造できるものとなる。

[0018] このとき、前記平滑部の表面と前記載置部に載置した前記基板の表面の高低差が -1 mm 以上 $+1\text{ mm}$ 以下のものとすることができる。

[0019] これにより、前記混合気をより安定に層流に保つことができるので、高品質な膜を安定的かつ均一に製造できるものとなる。

- [0020] このとき、前記平滑部の表面と前記混合気の前記平滑部への流入方向とがなす角度が、 0° 以上 60° 以下のものとすることができる。
- [0021] これにより、粉体の発生を効果的に抑えることができるので、さらに高品質な膜をより安定的に製造できるものとなる。
- [0022] 本発明は、上記目的を達成するためになされたものであり、キャリアガスを供給するキャリアガス供給手段と、原料溶液を霧化して原料ミストを発生させる霧化手段と、前記原料ミストと前記キャリアガスが混合した混合気を基板に供給して成膜を行う成膜部と、前記基板を加熱可能な加熱手段と、を具備する成膜装置において前記基板を載置する載置部を有するサセプターであって、前記載置部に隣接し、前記混合気の少なくとも一部が流れる平滑部が備けられ、前記平滑部の表面粗さが $200\mu\text{m}$ 以下とされたものであることを特徴とするサセプターを提供する。
- [0023] このようなサセプターによれば、大直径基板表面に高品質な膜を均一且つ安定的に製造できるものとなる。詳しくは、このようなサセプターであれば、原料ミストを含んだ混合気が層流に保たれたまま基板に供給されるので、粉体の発生や異常成長が抑制されるため、大直径基板表面に高品質な膜を安定的に製造できるものとなる。
- [0024] このとき、前記表面粗さが $150\mu\text{m}$ 以下とされたものとすることができる。
- [0025] これにより、より高品質な膜をより均一且つより安定的に製造できるものとなる。
- [0026] このとき、前記平滑部の表面粗さが $200\mu\text{m}$ 以下であり、且つ前記平滑部の表面と前記載置部に載置した前記基板の表面の高低差が -1mm 以上、 $+1\text{mm}$ 以下のものとすることができる。
- [0027] これにより、より高品質な膜をより均一且つより安定的に製造できるものとなる。
- [0028] 本発明は、上記目的を達成するためになされたものであり、直径4インチ以上のc面サファイア基板上の略全面に形成された α -酸化ガリウム膜であ

って、前記 α -酸化ガリウム膜の（0006）面X線回折ピークのロッキングカーブの半値幅が9.5秒以下であり、且つ膜厚分布が $\pm 9\%$ 以下であることを特徴とする α -酸化ガリウム膜を提供する。

[0029] これにより、結晶配向性が良く、良好な膜厚分布の高品質な α -酸化ガリウム膜となる。

[0030] 本発明は、上記目的を達成するためになされたものであり、直径4インチ以上のc面サファイア基板上の略全面に形成され、異物密度が 1.1 cm^{-2} 以下であり且つ膜厚分布が $\pm 9\%$ 以下であることを特徴とする α -酸化ガリウム膜を提供する。

[0031] これにより、異物密度が低く良好な膜厚分布の高品質な α -酸化ガリウム膜となる。

発明の効果

[0032] 以上のように、本発明の成膜方法によれば、高品質な膜を安定的に製造することが可能となり、生産性の高い成膜をすることが可能となる。

本発明の成膜装置及びサセプターによれば、高品質な膜を安定的に製造できるものとなり、生産性の高い成膜ができるものとなる。

以上のように、本発明の α -酸化ガリウム膜によれば、従来よりも高品質なものとなる。

図面の簡単な説明

[0033] [図1]本発明に係る成膜装置の一形態を示す図である。

[図2]本発明に係る成膜装置のサセプターの一形態を示す図である。

[図3]本発明に係る成膜装置のサセプターの別の形態を示す図（a）と、更に別の形態を示す図（b）である。

[図4]本発明に係る成膜装置のサセプターの更に別の形態を示す図である。

[図5]本発明に係る成膜装置のサセプターの更に別の形態を示す図である。

[図6]本発明に係る成膜装置のサセプターに載置した基板への混合気の流れの一形態を示す図である。

[図7]白濁を微視的に観察した場合に見られる、膜表面の異常成長を伴う様々

な凹凸の例を示す。

[図8]白濁を微視的に観察した場合に見られる、膜表面の異常成長を伴う様々な凹凸の他の例を示す。

発明を実施するための形態

[0034] 以下、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0035] 上述のように、大直径の基板の表面に高品質な膜を均一且つ安定的に製造できる成膜方法、成膜装置、及びサセプターが求められていた。

[0036] 本発明者は、上記課題について鋭意検討を重ねた結果、原料溶液を霧化して原料ミストを形成するステップと、前記原料ミストとキャリアガスとを混合して混合気を形成するステップと、基板をサセプターの載置部に載置するステップと、前記混合気を霧化手段から前記基板へ供給して、前記基板上で熱反応により成膜を行うステップと、前記成膜後の混合気を排気手段で排気するステップと、を含む成膜方法であって、前記混合気を霧化手段から前記基板へ供給して、前記基板上で熱反応により成膜を行うステップで、前記混合気の少なくとも一部を、前記載置部に隣接し表面粗さが $200\mu\text{m}$ 以下である平滑部から前記基板の表面に供給することを特徴とする成膜方法により、高品質な膜を安定的に製造することが可能となり、生産性の高い成膜をすることが可能となること、及び、

キャリアガスを供給するキャリアガス供給手段と、原料溶液を霧化して原料ミストを発生させる霧化手段と、前記原料ミストと前記キャリアガスが混合した混合気を基板に供給して成膜を行う成膜部と、前記基板を加熱可能な加熱手段と、を具備する成膜装置であって、前記成膜部は、前記基板を載置する載置部を備えたサセプターを有し、前記サセプターには、前記載置部に隣接し、前記混合気の少なくとも一部が流れる平滑部が備えられ、前記平滑部の表面粗さが $200\mu\text{m}$ 以下とされたものであることを特徴とする成膜装置により、高品質な膜を安定的に製造できるものとなり、生産性の高い成膜ができるものとなること、及び、

キャリアガスを供給するキャリアガス供給手段と、原料溶液を霧化して原料ミストを発生させる霧化手段と、前記原料ミストと前記キャリアガスが混合した混合気を基板に供給して成膜を行う成膜部と、前記基板を加熱可能な加熱手段と、を具備する成膜装置において前記基板を載置する載置部を有するサセプターであって、前記載置部に隣接し、前記混合気の少なくとも一部が流れる平滑部が備けられ、前記平滑部の表面粗さが $200\mu\text{m}$ 以下とされたものであることを特徴とするサセプターにより、高品質な膜を安定的に製造することが可能となり、生産性の高い成膜をすることが可能となることを見出し、本発明を完成した。

[0037] また上述のように、従来よりも高品質な α -酸化ガリウム膜が求められていた。

[0038] 本発明者は、上記課題について鋭意検討を重ねた結果、直径4インチ以上のc面サファイア基板上の略全面に形成された α -酸化ガリウム膜であって、前記 α -酸化ガリウム膜の(0006)面X線回折ピークのロックンギカーブの半値幅が9.5秒以下であり、且つ膜厚分布が $\pm 9\%$ 以下であることを特徴とする α -酸化ガリウム膜、及び直径4インチ以上のc面サファイア基板上の略全面に形成され、異物密度が 1.1cm^{-2} 以下であり且つ膜厚分布が $\pm 9\%$ 以下であることを特徴とする α -酸化ガリウム膜により従来よりも高品質な α -酸化ガリウム膜となることを見出し、本発明を完成した。

[0039] 以下、本発明について図面を参照しながら詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0040] (第一実施形態)

[成膜装置]

まず、本発明に係る成膜装置の一形態を説明する。

図1に、本発明に係る成膜装置の一形態を示す。ただし、本発明に係る成膜装置は、図1に示す成膜装置に限定されない。

[0041] 図1に示すように、本発明に係る成膜装置1は、混合気を形成する機構50と、成膜部30と、排気手段40とを有する。混合気を形成する機構50

は、キャリアガス供給手段１０と、霧化手段２０とを有する。

[0042] キャリアガス供給手段１０と霧化手段２０は、配管１０１で連結され、キャリアガス供給手段１０から霧化手段２０へキャリアガス１１１が供給され、霧化手段２０で混合気が形成される。

霧化手段２０と成膜部３０の成膜室３１は、配管１０２で連結され、霧化手段２０から成膜部３０の成膜室３１へ混合気１１２が供給される。

成膜部３０の成膜室３１と排気手段４０は、配管１０３で連結され、成膜部３０の成膜室３１から排気手段４０へ排気される。

[0043] なお、配管１０２は、使用する原料溶液２１や成膜部３０と配管１０２の取り合いにおける温度などに対して十分な安定性を持つものであれば特に限定されず、目的に応じて樹脂製、金属製、ガラス製、セラミック製あるいはこれらを組み合わせた材料の配管とすることができる。

配管１０１、配管１０３も、十分な安定性を持つものであれば特に限定されない。

[0044] (キャリアガス供給手段１０)

キャリアガス供給手段１０は、霧化手段２０に向けて、キャリアガス１１１を供給する。

キャリアガス１１１は、特に限定されず、例えば、空気、酸素、オゾンの他、窒素やアルゴン等の不活性ガス、又は水素ガスやフォーミングガス等の還元ガスが好適に用いられる。キャリアガス１１１の種類は１種類であっても、２種類以上であってもよい。キャリアガス１１１の流量は、基板３３のサイズや成膜部３０の大きさにより適宜設定すればよく、例えば０．０１～１００Ｌ／分程度とすることができる。

[0045] 図示していないが、さらに希釈ガスを添加して、原料ミスト２２とキャリアガス１１１の割合を調節することも可能である。希釈ガスの流量は適宜設定すればよく、例えばキャリアガスの０．１～１０倍とすることができる。希釈ガスは、例えば、霧化手段２０の下流側へ供給するとよい。希釈ガスはキャリアガス１１１と同じものを用いても良いし、異なるものを用いても良

い。

[0046] (霧化手段 20)

霧化手段 20 内には、原料として、原料溶液 21 が収納されている。原料溶液 21 は、霧化（「ミスト化」とも言う）可能な溶液であれば特に限定されず、目的に応じた原料を含む水溶液や、アルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、アミド類、ハロゲン化溶媒、芳香族化合物などの有機溶媒溶液が適用できる。

原料溶液 21 は公知の手段を用いて霧化され、原料ミスト 22 が形成される。

[0047] 霧化手段 20 にキャリアガス 111 が供給され、原料ミスト 22 と混合されて混合気 112 が形成される。

[0048] 原料溶液 21 の霧化は、原料溶液 21 を霧化または液滴化できさえすれば特に限定されず、公知の手段であってよいが、本発明においては、超音波を用いるのが好ましい。超音波を用いて得られたミストまたは液滴は、初速度がゼロであり、空中に浮遊するので好ましく、例えば、スプレーのように吹き付けるのではなく、空間に浮遊してガスとして搬送することが可能なミストであるので衝突エネルギーによる損傷がないため非常に好適である。液滴サイズは、特に限定されず、数 mm 程度の液滴であってもよいが、好ましくは $50\ \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $0.1\sim 10\ \mu\text{m}$ である。

[0049] 霧化手段 20 は、図には示していない温度調節部を備えることができる。該温度調節部は、原料溶液 21 の温度を直接的あるいは間接的に調節するものであってよく、液体や気体の熱媒体を用いて熱交換を行うものであってもよいし、ペルチェ (Peltier) 効果を応用したものであってもよい。

熱媒体としては公知の熱媒体が広く使用でき、例えば、水、グリコール類、アルコール類、シリコンオイル類といった液体や、空気、ヘリウム、あるいはフルオロカーボン類といった気体の熱媒体が好適に用いられる。

[0050] (成膜部 30)

図 1 に示すように、成膜部 30 は、成膜室 31 と加熱手段 34 を備える。

成膜室 3 1 内には、側面視三角形形状のサセプター 3 2 が配置される。

サセプター 3 2 の斜めの面上に、基板 3 3 が載置される。

成膜室 3 1 は、一方の壁に配管 1 0 2 が連結され、他方の壁に配管 1 0 3 が連結され、混合気 1 1 2 は配管 1 0 2 で搬送されて成膜室 3 1 に供給される。

[0051] 成膜室 3 1 は、使用する原料溶液 2 1 や使用温度に対して十分な安定性を持つものであれば特に限定されず、目的に応じて樹脂製、金属製、ガラス製、セラミック製あるいはこれらを組み合わせた材料とすることができる。

成膜は、大気圧下、加圧下及び減圧下のいずれの条件下で行われてもよいが、装置コストや生産性の面で、大気圧下で行われるのが好ましい。

[0052] 図 2 に、本発明に係る成膜装置のサセプターの一形態を示す。図 2 は、混合気 1 1 2 がサセプター 3 2 上で常に一方向（y 方向）に流れる場合のサセプターの一形態を示す。

図 2 に示すように、サセプター 3 2 は、面中心に円形状の載置部 3 2 b を備える。載置部 3 2 b は、基板 3 3 を載置可能とされている。

[0053] （サセプターの構造、材料）

サセプター 3 2 の構造、材料等は特に限定されるものではなく、使用する原料溶液 2 1 の特性や温度条件に応じて十分な安定性を有していればよい。

サセプター 3 2 の構造は、図には示していないが基板 3 3 を保持するための機構を備えていてよい。この場合、真空チャック、メカクランプあるいは静電チャックといった公知の基板保持方法を適用できる。

サセプター 3 2 の材料としては、アルミニウムやステンレスなどの金属を用いて良いし、これらの金属の耐熱温度を超える、より高温で成膜を行う場合や、酸性またはアルカリ性の原料を用いる場合は、ハステロイ（登録商標）などの合金や、ソーダライムガラス、ホウケイ酸ガラス、石英、炭化シリコン、あるいは窒化シリコンや窒化アルミニウムといったセラミックを用いても良い。

[0054] サセプター 3 2 は、載置部 3 2 b に隣接した下部部分に、平滑部 3 2 a が

設けられている。平滑部 3 2 a は、載置部 3 2 b の上流側、即ち混合気 1 1 2 がサセプター 3 2 に流入する側に、載置部 3 2 b に隣接して設置されている。平滑部 3 2 a は平滑な表面を備えている。

[0055] 平滑部 3 2 a には、混合気 1 1 2 の少なくとも一部が流れる。すなわち、成膜室 3 1 に供給された混合気 1 1 2 は、一部はそのまま直線的に基板 3 3 の表面へ向かって流れ、また一部は平滑部 3 2 a に沿って基板 3 3 の表面に供給される。この過程で混合気 1 1 2 は基板 3 3 上で反応し、基板 3 3 上に膜が形成される。

[0056] 平滑部 3 2 a は、少なくとも載置部 3 2 b（またあるいは基板（不図示））の x 方向における両端部に接する領域を含むように設けられているのが良い。これにより、混合気 1 1 2 を常に層流に保った状態で基板表面に供給可能になるので、基板表面での安定的かつ良好な結晶成長が可能になる。

[0057] 平滑部 3 2 a の表面粗さ（算術平均粗さ） $R a_{\text{cor}}$ は、 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下とされている。これにより、平滑部 3 2 a に沿って基板 3 3 の表面に供給される混合気 1 1 2 を、乱れの少ない流れとすることができ、均一で高品質な膜を安定的に形成できる。

平滑部 3 2 a の表面粗さ（算術平均粗さ） $R a_{\text{cor}}$ が $200\text{ }\mu\text{m}$ を超えると混合気が乱流となり、パーティクルの付着が著しくなったり、異常成長により外観に白濁が生じたりする。白濁は、微視的には例えば図 7 および図 8 に示すような膜表面の異常成長を伴う様々な凹凸として観察される。このような異常成長は異物付着や膜組成の偏りなどによる異常核生成が原因であることが多い。また巨視的には、大概の場合目視でその度合いを判定し得るが、例えば可視光線の反射率や透過率を測定したり、表面の凹凸を測定したりすることにより定量化できる。これらの測定には公知の方法が広く適用でき、一般的な分光光度計や触針式表面形状測定機や原子間力顕微鏡が好適に用いられる。特に当該薄膜が可視光域で透明な場合には、ある角度をもって膜表面に入射した可視光の正反射率で判定が可能である。具体的には、例えば酸化ガリウムの場合、例えば入射光波長 633 nm 、入射角 45° の条

件で、正反射率が15%以下とすることができる。尚、正反射率とは、試料（膜）表面へ光源から光を入射して反射させた場合に、入射角と同じ反射角の位置で受光プローブで受光させたときの、入射光と反射光のエネルギーの比である。

なお、本発明における「パーティクル」とは、膜中に取り込まれ膜と一体化したもの及び膜表面に異物として付着したものを含み、膜の表面を観察したときにパーティクルとして観察されるものを指し、例えば光散乱を用いて測定することができる。

平滑部32aの表面粗さ（算術平均粗さ） Ra_{cor} は150 μm 以下とするのが好ましい。下限値は特に限定されないが、例えば、0.1nmとすることができる。

[0058] 表面粗さ（算術平均粗さ） Ra は、触針法、原子間力顕微鏡（AFM）法、あるいは光干渉法、共焦点法、焦点移動による画像合成法といったレーザー顕微鏡や共焦点顕微鏡を用いた非接触式の測定法による表面形状測定結果を用い、JIS B 0601に基づき算出して得た値をいう。

[0059] 平滑部32aは、サセプターと同一の素材であってもよいし、異なる材料を用いてもよい。具体的には、アルミニウムやステンレスあるいはハステロイ（登録商標）などの合金や、ソーダライムガラス、ホウケイ酸ガラス、石英、炭化シリコン、あるいは窒化シリコンや窒化アルミニウムといったセラミックを用いても良い。

このような平滑部32aの平滑度は、例えばホウケイ酸ガラスの場合、表面をダイヤモンド砥粒でラップ加工し、その後さらにコロイダルシリカを用いた化学機械研磨（CMP）により鏡面仕上げを施すことで容易に得られる。

また平滑部32aは基板載置部32bよりも低温に保たれてもよい。このようにすることで、原料ミストが平滑部32aの表面で蒸発するのを抑制できるため、蒸発したミスト由来のパーティクル発生を抑制し、さらに平滑部32aの平滑性をより長期にわたり保つことが可能になる。このときの平滑

部 3 2 a の温度は、原料ミストの種類やその諸々の成膜条件によって適宜最適化されればよいが、原料ミストの溶媒に水を用いる場合は、一般に 3 0 °C から 1 0 0 °C 程度とするのが良い。平滑部 3 2 a の冷却方法は特に限定されず、公知の温度調節手段が適用でき、たとえば平滑部 3 2 a の内部あるいは背面に図には示していない冷媒を接触させて熱交換をさせてもよいし、ペルチェ素子を用いて冷却してもよい。

[0060] (基板)

基板 3 3 は、形成する膜を支持できるものである。

基板 3 3 の材料は、特に限定されず、公知のものであってよく、有機化合物であってもよいし、無機単体あるいは無機化合物であってもよい。例えば、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、フッ素樹脂、鉄やアルミニウム、ステンレス鋼、金等の金属、シリコン、サファイア、石英、ガラス、炭酸カルシウム、タンタル酸リチウム、ニオブ酸リチウム、酸化ガリウム、S i C、Z n O、G a N 等が挙げられるが、これに限られるものではない。

基板 3 3 の大きさは、面積 5 c m² 以上が好ましく、1 0 c m² 以上がより好ましく、かつ、厚さ 5 0 ~ 2 0 0 0 μ m が好ましく、1 0 0 ~ 8 0 0 μ m がより好ましい。

基板 3 3 の形状は、図 2 で示した載置部の形状から推察できるように、平面視円形状である。しかし、これに限られず、平面視矩形状や平面視多角形状としてもよい。

なお、基板 3 3 の形状、大きさを変更した場合、基板 3 3 の形状、大きさに合わせて、載置部 3 2 b の形状、大きさを変更する。

[0061] (基板の平滑度)

基板 3 3 の表面の表面粗さ（算術平均粗さ）R a_{sub} は、平滑部 3 2 a の表面の表面粗さ（算術平均粗さ）R a_{cor} 以下とするのが好ましい。これにより、混合気を基板面上でも層流に保つことができる。基板 3 3 の

表面の表面粗さ（算術平均粗さ） Ra_{sub} が、平滑部32aの表面の表面粗さ（算術平均粗さ） Ra_{cor} より大きいと、基板33上での異常成長が生じ易くなる。

基板33の表面の表面粗さ（算術平均粗さ） Ra_{sub} の値は、例えば、 0.05 nm 以上 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下とするのが好ましい。

このような基板33の表面の平滑性は、例えば、サファイアの場合、結晶を加工して得られた基板33の表面を、ダイヤモンド砥粒でラップ加工し、その後、さらにコロイダルシリカを用いた化学機械研磨（CMP）により、鏡面仕上げを施すことで容易に得ることができる。

[0062] 次に、本発明に係る成膜装置のサセプターに載置した基板への混合気の流れの一形態について、混合気の流入方向と、基板とサセプターの高低差の観点から、図6を用いて説明する。

[0063] （混合気の流入方向）

本発明に係る成膜装置では、基板33がサセプター32に設けられた基板載置部32bに載置され、混合気112の一部は平滑部32aに沿うように基板33に向かって流れる。

この時、混合気112の流入方向と平滑部32aとがなす角度 θ は特に限定されない。

しかし、 0° 以上 60° 以下とすることが好ましい。 60° 超では混合気112がサセプター32または基板33上面と衝突して乱流が発生し、一部粉体の発生と膜面への付着が生じる場合があるが、 0° 以上 60° 以下とすると、そのような場合の発生を抑制できる。 0° 以上 45° 以下とすることがより好ましい。

なお、図1の形態における角度 θ は水平面に対する平滑部32aの傾斜角であるともいえる。

[0064] （高低差）

基板33の表面と平滑部32aの表面の高低差 h は特に限定されないが、 -1 mm 以上 1 mm 以下とするのが良い。このような範囲内であると基板端

部の厚さ均一性が向上し、また、端部で乱流が発生することもない。1 mm 以上の段差があると、特に平滑部 3 2 a と隣接する基板の端部付近において膜厚分布が生じることがある。

ここで言う数値の正負は、平滑部表面にする基板表面の相対位置を示しており、マイナスの場合には基板表面が平滑部表面に対して凹んでいることを指し、プラスの場合には基板表面が平滑部表面に対して突出していることを指す。

基板表面が平滑部表面に対して高い場合、当該基板端部に混合気が集中して膜厚が厚くなる。逆に、基板表面が平滑部表面に対して低い場合、混合気流が段差により当該基板端部上を飛び越えていくため膜厚は薄くなる。また、このような構造は混合気の流れに乱流を生じさせることがある。

基板に形成した膜の厚さは、公知のあらゆる方法で測定することができ、たとえば偏光解析法、光干渉分光法や触針法あるいはレーザー変位法などが好適に用いられる。

[0065] (排気手段 4 0)

膜形成に寄与しなかった混合気 1 1 2 の余剰分や、混合気 1 1 2 の基板 3 3 上での反応の際に発生する副生成物は、成膜後の混合気として排気手段 4 0 により吸引されて系外へ排出される。

排気手段 4 0 からの排気は、必要に応じ、図には示されていないパーティクルコレクター、燃焼装置、スクラバーなどの除害装置で処理されてもよいし、あるいは原料回収のためのフィルターなどで処理されてもよく、またさらにはこれらを組み合わせたもので処理されてもよい。

[0066] 図 1 では 1 台の霧化手段 2 0 を使用する形態を示しているが、本発明に係る成膜装置はこれに限らず、複数の霧化手段 2 0 を直列または並列に接続して用いることもできる。この場合、各霧化手段 2 0 にはそれぞれ異なる原料溶液を入れて用いてもよいし、同じ原料溶液を入れて用いてもよい。また、各原料溶液を個別に霧化して独立に成膜部 3 0 へ供給してもよいし、複数種の原料ミストを予め混合させた後に成膜部 3 0 へ供給してもよい。

[0067] 図1および図2では、混合気112が基板33に対して成膜室31の供給側から排気側へ一方向に流れる形態が示されているが、本発明はこれに限らず、基板に対する混合気112の供給方法に応じた形態とすることができる。

[0068] [成膜方法]

次に、本発明に係る成膜方法について、図1、2を用いて説明する。

本発明に係る成膜方法は、原料ミスト形成ステップと、混合気形成ステップと、基板載置ステップと、成膜ステップと、排気ステップと、を含む。

[0069] (原料ミスト形成ステップ)

原料ミスト形成ステップは、原料溶液21を霧化して原料ミスト22を形成するステップである。

[0070] (混合気形成ステップ)

混合気形成ステップは、原料ミスト22とキャリアガス111とを混合して混合気112を形成するステップである。

[0071] (基板載置ステップ)

基板載置ステップは、基板33をサセプター32の載置部32bに載置するステップである。

[0072] (成膜ステップ)

成膜ステップは、混合気112を霧化手段20から基板33へ供給して、基板33上で熱反応により成膜を行うステップである。

このステップで、混合気112の少なくとも一部を、載置部32bに隣接し表面粗さ（算術平均粗さ） Ra_{cor} が $200\mu m$ 以下である平滑部32aから基板33の表面に供給する。

[0073] (排気ステップ)

排気ステップは、成膜後の混合気112を排気手段40で排気するステップである。

[0074] このような成膜方法であれば、原料ミスト22を含んだ混合気112が層流に保たれたまま基板33に供給されるので、粉体の発生や異常成長が抑制

されるため、大直径の基板 3 3 の表面に高品質な膜を安定的に製造できる。

[0075] 平滑部 3 2 a の表面粗さを $150\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。これにより、より高品質な膜をより安定的に製造できる。

[0076] 平滑部 3 2 a の表面と基板 3 3 の表面の高低差 h を -1mm 以上 1mm 以下とすることが好ましい。このような成膜方法であれば、混合気 1 1 2 をより安定に層流に保つことができるので、高品質な膜を安定的かつ均一に製造できる。

[0077] 平滑部 3 2 a の表面と混合気 1 1 2 の平滑部 3 2 a への流入方向とがなす角度 θ を、 0° 以上 60° 以下とすることが好ましい。このような成膜方法であれば、混合気 1 1 2 をより安定して層流に保つことができるので、高品質な膜をより安定的に製造できる。

[0078] (第二実施形態)

第二実施形態は、図 3 (a) に示すサセプター 3 2 を用い、サセプター 3 2 を断続的に 180 度回転させて成膜を行ったほかは第一実施形態と同一の構成である。

この場合、図 3 (a) に示すように、混合気 1 1 2 は載置部 3 2 b に対して紙面の上下方向から供給され、これに伴い平滑部 3 2 a はそれぞれの混合気 1 1 2 の流入方向に形成される。

この構成によっても、基板の表面に混合気 1 1 2 を層流で供給できる。

[0079] (第三実施形態)

第三実施形態は、図 3 (b) に示すサセプター 3 2 を用い、混合気 1 1 2 を吐出するノズル (不図示) をサセプター 3 2 に対向させノズルとサセプター 3 2 の相対位置を一軸方向に変化させて成膜を行ったほかは第一実施形態と同一の構成である。

この場合、図 3 (b) に示すように、混合気 1 1 2 は載置部 3 2 b に対して紙面の上下方向から供給され、これに伴い平滑部 3 2 a はそれぞれの混合気流入方向に形成されるが、平滑部 3 2 a は少なくとも、該ノズルの吐出口幅 W と可動長 L で囲まれる領域から載置部 3 2 b を除いた領域を含んでいれ

ばよい。

このときの吐出口幅 W は、 W と平行な基板の幅以上の長さがあればよく、該基板の幅のたとえば1.0倍以上2倍以下とすることができるが、ノズル端部で生じやすいミスト濃度の不連続性による膜厚分布の悪化をより安定して抑制しやすくするため、より好ましくは1.1倍以上1.5倍以下とするのが良い。

また、可動長 L は、用いるノズルの形状や構成にもよるが、一般的には L と平行な基板の幅以上の長さがあればよく、該基板の幅のたとえば1.0倍以上1.5倍以下とすることができるが、生産性の観点からより好ましくは1.2倍以下とするのが良い。

この構成によっても、基板の表面に混合気112を層流で供給できる。

[0080] (第四実施形態)

第四実施形態は、図4に示すような載置部32bを取り囲むように平滑部32aを設けたサセプター32を用い、一方向の混合気112に対してサセプター32を連続的に回転させて成膜を行ったほかは第一実施形態と同一の構成である。

図4に示すように、一方向の混合気112に対してサセプター32を連続的に回転させて成膜を行う。この構成によっても、基板の表面に混合気112を層流で供給できる。

[0081] (第五実施形態)

第五実施形態は、図5に示すような載置部32bを取り囲むように平滑部32aを設けたサセプター32を用い、固定されたサセプター32に混合気112を旋回流状に供給して成膜を行ったほかは第一実施形態と同一の構成である。

図5に示すように、固定されたサセプター32に混合気112を旋回流状に供給して成膜を行う。この構成によっても、基板の表面に混合気112を層流で供給できる。

[0082] 第一実施形態～第五実施形態のサセプター32では円形の基板33に対応

した円形の載置部 3 2 b を具備する形態を例に挙げたが、本発明に係る成膜装置のサセプターはこれに限らず、先に記載した形状の基板に対応した載置部とすることができる。

[0083] 第一実施形態～第五実施形態では、基板 3 3 は膜形成面が上方を向くように設置されているが、これに限らず、基板 3 3 は膜形成面が下方に向くように設置される形態とすることもできる。

[0084] (半導体装置)

本発明に係る成膜方法は、金属膜、半導体膜、絶縁体膜のいずれの膜種にも適用できるものであるが、特に半導体膜の製造に好適に用いることができる。また、本発明の成膜方法による半導体膜および積層体はパーティクルや異常成長といった欠陥が抑制され、電気特性に優れており工業的に有用なものである。

[0085] このような膜および積層体は、半導体装置等に好適に用いることができる。また、積層体の一部として形成された結晶層をそのままの状態（積層体の状態）で用いてもよいし、前記結晶基板等から公知の方法により剥離等した後、半導体装置等に適用してもよい。

[0086] また、半導体装置は、電極が半導体層の片面側に形成された横型の素子（横型デバイス）と、半導体層の表裏両面側にそれぞれ電極を有する縦型の素子（縦型デバイス）に分類することができ、本発明に係る積層体の少なくとも一部は、横型デバイスにも縦型デバイスにも好適に用いることができる。特に、縦型デバイスに用いることが好ましい。

[0087] 前記半導体装置としては、例えば、ショットキーバリアダイオード（S B D）、金属半導体電界効果トランジスタ（M E S F E T）、高電子移動度トランジスタ（H E M T）、金属酸化膜半導体電界効果トランジスタ（M O S F E T）、接合電界効果トランジスタ（J F E T）、絶縁ゲート型バイポーラトランジスタ（I G B T）又は発光ダイオード（L E D）などが挙げられる。

[0088] (α -酸化ガリウム膜)

本発明に係る成膜方法で成膜される膜として α -酸化ガリウム膜を例示できる。

具体的な α -酸化ガリウム膜としては、直径4インチ以上のc面サファイア基板上の略全面に形成され、 α -酸化ガリウム膜の(0006)面X線回折ピークのロッキングカーブの半値幅が9.5秒以下であり、且つ膜厚分布が $\pm 9\%$ 以下であるものを例示できる。

尚、ここで言う「略全面」とは、基板表面の全面積のうち80%以上の領域をさす。

[0089] これにより、結晶配向性が良く、良好な膜厚分布の高品質な α -酸化ガリウム膜となる。

なおロッキングカーブの半値幅は小さいほど好ましいため、下限は例えば0秒超である。

また、膜厚分布は光干渉分光法等の公知の方法を用いて膜面内の複数点の膜厚を算出し、最大値と最小値の差を平均値の2倍で除したものを例示できる。

またc面サファイア基板の直径の上限は特に限定しないが、例えば12インチ(約30cm)程度である。

[0090] あるいは直径4インチ以上のc面サファイア基板上の略全面に形成され、異物密度が 1.1 cm^{-2} 以下であり且つ膜厚分布が $\pm 9\%$ 以下であることを特徴とする α -酸化ガリウム膜を例示できる。

[0091] これにより、大直径の基板の略全面に形成された、異物密度が低く高品質な α -酸化ガリウム膜となる。ここでの異物とは膜表面に存在する凸状の物体であって、特にパーティクルと異常成長粒の両者を含むものであり、公知のウェーハ欠陥検査装置で検出できる。

なお、異物密度は低いほど好ましいため、下限は例えば 0 cm^{-2} である。

またc面サファイア基板の直径の上限は特に限定しないが、例えば12インチ程度である。

実施例

[0092] 以下、実施例及び比較例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0093] (実施例1)

図1の成膜装置において、 α -酸化ガリウム膜の成膜を以下の手順で行った。

成膜装置においては、キャリアガス供給のために、窒素ガスが充填されたガスボンベを使用した。ガスボンベと霧化装置をウレタン樹脂製チューブで接続し、さらに霧化装置と成膜室を石英製の配管で接続した。

[0094] まず、図2の表面構造を備え、傾斜角(θ) 35° としたSiC製サセプターに、厚さ0.65mm、直径4インチ(約10cm)のc面単結晶サファイア基板を載置した。

この時の平滑部表面と基板表面の高低差 h は0mmであった。

なお、当該サセプターに設けられた平滑部の表面粗さ(算術平均粗さ) Ra_{cor} を平滑部の面内5点においてAFM(Nanosurf Nanite AFM)で測定したところ、平均値は $0.55\mu m$ であった。また上記サファイア基板の表面粗さ(算術平均粗さ) Ra_{sub} を、基板中心を通る十字方向上の5点についてAFMで測定したところ、平均値は $0.08nm$ であった。

[0095] 次に、原料溶液として、濃度34%の塩酸を体積比で1%加えた希塩酸水溶液にガリウムアセチルアセトナートを $0.05mol/L$ の割合で溶解し、これを霧化装置(霧化手段)に充填した。

次に、超音波振動板により水を通じて霧化装置内の原料溶液に超音波振動を伝播させて、原料溶液を霧化(ミスト化)した。

次に、霧化装置(霧化手段)内の原料溶液の容器に窒素ガスを $20L/分$ の流量で加えて、ミストと窒素ガスの混合気を形成した。

[0096] 次に、サセプターの載置部に載置した基板の基板温度が $450^\circ C$ になるように加熱した。

次に、混合気を成膜室に供給し、60分間成膜を行った。

この後、窒素ガスの供給を停止し、成膜室への混合気の供給を停止した。

[0097] 作製した膜は、外観上、膜形成面の外周幅 5 mm を除いた領域において澄明であった。

X線回折測定 (R i g a k u S m a r t L a b) により、 α 相の Ga_2O_3 (α -酸化ガリウム膜) であることが確認された。

基板中心を通る十字方向上の 5 点について、 α - Ga_2O_3 (0006) 面におけるロッキングカーブ測定を測定し、半値幅を評価した。なお、ロッキングカーブ測定に際しては、チャンネルカット結晶を 2 つ組み合わせた 4 結晶モノクロメータを用いることで X 線の単色性を高め、より高精度で測定を行っている。その他の測定条件は以下のとおりである。

[測定条件]

・測定装置	: リガク製 S m a r t L a b
・分析条件	:
測定方法	: ロッキングカーブ測定 (ω スキャン)
X 線発生部	: 対陰極 C u
	: 出力 4 5 k V 2 0 0 m A
検出部	: 半導体検出器
入射光学系	: G e (2 2 0) チャンネルカットモノクロメータ
ソーラースリット	: 入射側 —
	: 受光側 5 . 0 °
スリット	: 入射側 I S = 1 (m m)
	: 長手制限 0 . 5 (m m)
	: 受光側 R S 1 = 1 R S 2 = 1 . 1 (m m)
走査条件	: 評価回折面 Ga_2O_3 (0 0 6)
	: 走査軸 ω
	: 走査モード ステップ測定
	: 走査範囲 1 8 ~ 2 2 °
	: ステップ幅 0 . 0 0 5 °

: 積算時間 0.5 sec. / step

また膜形成面の外周幅 5 mm を除いた領域の異物（直径 0.3 μm 以上）密度を基板検査機（K L A c a n d e l a - C S 1 0）で評価した。尚、ここでの異物とは膜表面に存在する凸状の物体であって、特にパーティクルと異常成長粒の両者を含むものである。

この後、作製した膜の厚さを光干渉分光法（F i l m e t r i c s F 5 0）により膜面内 21 点で測定し、最大値と最小値の差を平均値の 2 倍で除して膜厚分布を算出した。

[0098] （実施例 2）

実施例 1 において平滑部の表面粗さ（算術平均粗さ） Ra_{cor} を 183 μm とした他は、実施例 1 と同様に成膜を行った。

作製した膜は外観上、膜形成面の外周幅 5 mm を除いた領域において澄明であり、X 線回折測定により α 相の Ga_2O_3 であることが確認された。この後、実施例 1 と同様に膜の評価を行った。

[0099] （比較例 1）

実施例 1 において平滑部の表面粗さ（算術平均粗さ） Ra_{cor} を 220 μm とした他は、実施例 1 と同様に成膜を行った。

作製した膜の外観には、平滑部と隣接する基板外周部から内部にかけて若干の白濁が認められた。X 線回折測定により α 相の Ga_2O_3 であることが確認された。この後、実施例 1 と同様に膜の評価を行った。

[0100] （実施例 3）

実施例 1 において高低差 h を 0.85 mm（基板表面が平滑部表面より高い）とした他は、実施例 1 と同様に成膜を行った。

作製した膜は外観上、膜形成面の外周幅 5 mm を除いた領域において澄明であり、X 線回折測定により α 相の Ga_2O_3 であることが確認された。この後、実施例 1 と同様に膜の評価を行った。

[0101] （実施例 4）

実施例 1 において高低差 h を -0.85 mm（基板表面が平滑部表面より

低い)とした他は、実施例1と同様に成膜を行った。

作製した膜は外観上、膜形成面の外周幅5mmを除いた領域において澄明であり、X線回折測定により α 相の Ga_2O_3 であることが確認された。この後、実施例1と同様に膜の評価を行った。

[0102] (比較例2)

実施例1において平滑部の表面粗さ(算術平均粗さ) Ra_{cor} を220 μm とし、さらに高低差 h を1.2mmとした他は、実施例1と同様に成膜を行った。

作製した膜の外観には、平滑部と隣接する基板外周部から内部にかけて広範囲に白濁が認められた。X線回折測定により α 相の Ga_2O_3 であることが確認された。この後、実施例1と同様に膜の評価を行った。

[0103] (比較例3)

実施例1において平滑部の表面粗さ(算術平均粗さ) Ra_{cor} を220 μm とし、さらに高低差 h を-1.2mmとした他は、実施例1と同様に成膜を行った。

作製した膜の外観には、平滑部と隣接する基板外周部から内部にかけて広範囲に白濁が認められた。X線回折測定により α 相の Ga_2O_3 であることが確認された。この後、実施例1と同様に膜の評価を行った。

[0104] (実施例5)

実施例1において傾斜角(θ)を55°としたことの他は、実施例1と同様に成膜を行った。

作製した膜は外観上、膜形成面の外周幅5mmを除いた領域において澄明であり、X線回折測定により α 相の Ga_2O_3 であることが確認された。この後、実施例1と同様に膜の評価を行った。

[0105] (比較例4)

実施例1において平滑部の表面粗さ(算術平均粗さ) Ra_{cor} を220 μm とし、さらに傾斜角(θ)を80°とした他は、実施例1と同様に成膜を行った。

作製した膜の外観には、平滑部と隣接する基板外周部から内部にかけて広範囲に白濁が認められた。X線回折測定により α 相の Ga_2O_3 であることが確認された。この後、実施例1と同様に膜の評価を行った。

[0106] (実施例6)

実施例1において平滑部の表面粗さ（算術平均粗さ） Ra_{cor} を200 μm とした他は、実施例1と同様に成膜を行った。

作製した膜は外観上、膜形成面の外周幅5mmを除いた領域において澄明であり、X線回折測定により α 相の Ga_2O_3 であることが確認された。この後、実施例1と同様に膜の評価を行った。

[0107] (実施例7)

実施例1において平滑部の表面粗さ（算術平均粗さ） Ra_{cor} を150 μm とした他は、実施例1と同様に成膜を行った。

作製した膜は外観上、膜形成面の外周幅5mmを除いた領域において澄明であり、X線回折測定により α 相の Ga_2O_3 であることが確認された。この後、実施例1と同様に膜の評価を行った。

表1は、実施例1、2、3、4、5、6、7と比較例1、2、3、4の評価結果である。

[0108] [表1]

	Ra_{cor} [μm]	h [mm]	θ [°]	外観	半値幅 [秒]	異物 [cm^{-2}]	膜厚 分布
実施例1	0.55	0	35	澄明	9.1	0.33	$\pm 3.6\%$
実施例2	183	0	35	澄明	8.7	0.80	$\pm 4.0\%$
比較例1	220	0	35	白濁有り	67.3	17	$\pm 15.3\%$
実施例3	0.55	0.85	35	澄明	9.1	0.91	$\pm 8.7\%$
実施例4	0.55	-0.85	35	澄明	9.2	0.88	$\pm 8.5\%$
比較例2	220	1.20	35	白濁有り	121.2	153	$\pm 25.2\%$
比較例3	220	-1.20	35	白濁有り	108.0	149	$\pm 22.0\%$
実施例5	0.55	0	55	澄明	8.8	0.6	$\pm 4.5\%$
比較例4	220	0	80	白濁有り	87.4	250	$\pm 19.2\%$
実施例6	200	0	35	澄明	9.5	1.05	$\pm 5.3\%$
実施例7	150	0	35	澄明	8.6	0.74	$\pm 3.7\%$

[0109] 本発明による成膜方法で作製した膜は、半値幅が低く（結晶配向性が良い）安定した膜成長が良好な膜厚分布で行われ、また異物密度が低く抑えられている。これに対し、従来の方法による成膜では、異常成長による白濁を伴って結晶配向性が悪化し、膜厚分布および異物密度が明確に増加した。平滑部の表面粗さの増加によって混合気流に乱流が発生した結果、異常核生成による異常成長や原料固形分の析出などによる異物付着が促進されたと考えられる。

[0110] 上記の結果から、本発明によれば、従来技術よりも高品質な膜を安定的に製造可能な成膜装置とすることができることがわかった。

[0111] 本明細書は、以下の態様を包含する。

[1]：原料溶液を霧化して原料ミストを形成するステップと、前記原料ミストとキャリアガスとを混合して混合気を形成するステップと、基板をセプターの載置部に載置するステップと、前記混合気を霧化手段から前記基板へ供給して、前記基板上で熱反応により成膜を行うステップと、前記成膜後の混合気を排気手段で排気するステップと、を含む成膜方法であって、前記混合気を霧化手段から前記基板へ供給して、前記基板上で熱反応により成膜を行うステップで、前記混合気の少なくとも一部を、前記載置部に隣接し表面粗さが $200\mu\text{m}$ 以下である平滑部から前記基板の表面に供給することを特徴とする成膜方法。

[2]：前記表面粗さを $150\mu\text{m}$ 以下とすることを特徴とする上記[1]の成膜方法。

[3]：前記平滑部の表面と前記載置部に載置した前記基板の表面の高低差を -1mm 以上 $+1\text{mm}$ 以下とすることを特徴とする上記[1]又は上記[2]の成膜方法。

[4]：前記平滑部の表面と前記混合気の前記平滑部への流入方向とがなす角度を、 0° 以上 60° 以下とすることを特徴とする上記[1]～上記[3]のいずれかの成膜方法。

[5]：キャリアガスを供給するキャリアガス供給手段と、原料溶液を霧

化して原料ミストを発生させる霧化手段と、前記原料ミストと前記キャリアガスが混合した混合気を基板に供給して成膜を行う成膜部と、前記基板を加熱可能な加熱手段と、を具備する成膜装置であって、前記成膜部は、前記基板を載置する載置部を備えたサセプターを有し、前記サセプターには、前記載置部に隣接し、前記混合気の少なくとも一部が流れる平滑部が備えられ、前記平滑部の表面粗さが $200\mu\text{m}$ 以下とされたものであることを特徴とする成膜装置。

〔６〕：前記表面粗さが $150\mu\text{m}$ 以下とされたものであることを特徴とする上記〔５〕の成膜装置。

〔７〕：前記平滑部の表面と前記載置部に載置した前記基板の表面の高低差が -1mm 以上 $+1\text{mm}$ 以下のものであることを特徴とする上記〔５〕又は上記〔６〕の成膜装置。

〔８〕：前記平滑部の表面と前記混合気の前記平滑部への流入方向とがなす角度が、 0° 以上 60° 以下のものであることを特徴とする上記〔５〕～上記〔７〕のいずれかの成膜装置。

〔９〕：キャリアガスを供給するキャリアガス供給手段と、原料溶液を霧化して原料ミストを発生させる霧化手段と、前記原料ミストと前記キャリアガスが混合した混合気を基板に供給して成膜を行う成膜部と、前記基板を加熱可能な加熱手段と、を具備する成膜装置において前記基板を載置する載置部を有するサセプターであって、

前記載置部に隣接し、前記混合気の少なくとも一部が流れる平滑部が備えられ、

前記平滑部の表面粗さが $200\mu\text{m}$ 以下とされたものであることを特徴とするサセプター。

〔１０〕：前記表面粗さが $150\mu\text{m}$ 以下とされたものであることを特徴とする上記〔９〕に記載のサセプター。

〔１１〕：前記平滑部の表面粗さが $200\mu\text{m}$ 以下であり、且つ前記平滑部の表面と前記載置部に載置した前記基板の表面の高低差が -1mm 以上、

+ 1 mm以下のものであることを特徴とする上記〔9〕に記載のサセプター。

〔12〕：直径4インチ以上のc面サファイア基板上の略全面に形成された α -酸化ガリウム膜であって、前記 α -酸化ガリウム膜の(0006)面X線回折ピークのロッキングカーブの半値幅が9.5秒以下であり、且つ膜厚分布が $\pm 9\%$ 以下であることを特徴とする α -酸化ガリウム膜。

〔13〕：直径4インチ以上のc面サファイア基板上の略全面に形成され、異物密度が 1.1 cm^{-2} 以下であり且つ膜厚分布が $\pm 9\%$ 以下であることを特徴とする α -酸化ガリウム膜。

[0112] なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

請求の範囲

- [請求項1] 原料溶液を霧化して原料ミストを形成するステップと、
前記原料ミストとキャリアガスとを混合して混合気を形成するステップと、
基板をサセプターの載置部に載置するステップと、
前記混合気を霧化手段から前記基板へ供給して、前記基板上で熱反応により成膜を行うステップと、
前記成膜後の混合気を排気手段で排気するステップと、を含む成膜方法であって、
前記混合気を霧化手段から前記基板へ供給して、前記基板上で熱反応により成膜を行うステップで、前記混合気の少なくとも一部を、前記載置部に隣接し表面粗さが $200\mu\text{m}$ 以下である平滑部から前記基板の表面に供給することを特徴とする成膜方法。
- [請求項2] 前記表面粗さを $150\mu\text{m}$ 以下とすることを特徴とする請求項1に記載の成膜方法。
- [請求項3] 前記平滑部の表面と前記載置部に載置した前記基板の表面の高低差を -1mm 以上 $+1\text{mm}$ 以下とすることを特徴とする請求項1又は2に記載の成膜方法。
- [請求項4] 前記平滑部の表面と前記混合気の前記平滑部への流入方向とがなす角度を、 0° 以上 60° 以下とすることを特徴とする請求項1又は2に記載の成膜方法。
- [請求項5] キャリアガスを供給するキャリアガス供給手段と、
原料溶液を霧化して原料ミストを発生させる霧化手段と、
前記原料ミストと前記キャリアガスが混合した混合気を基板に供給して成膜を行う成膜部と、
前記基板を加熱可能な加熱手段と、を具備する成膜装置であって、
前記成膜部は、前記基板を載置する載置部を備えたサセプターを有し、

前記サセプターには、前記載置部に隣接し、前記混合気の少なくとも一部が流れる平滑部が備えられ、

前記平滑部の表面粗さが $200\mu\text{m}$ 以下とされたものであることを特徴とする成膜装置。

[請求項6] 前記表面粗さが $150\mu\text{m}$ 以下とされたものであることを特徴とする請求項5に記載の成膜装置。

[請求項7] 前記平滑部の表面と前記載置部に載置した前記基板の表面の高低差が -1mm 以上 $+1\text{mm}$ 以下のものであることを特徴とする請求項5又は6に記載の成膜装置。

[請求項8] 前記平滑部の表面と前記混合気の前記平滑部への流入方向とがなす角度が、 0° 以上 60° 以下のものであることを特徴とする請求項5又は6に記載の成膜装置。

[請求項9] キャリアガスを供給するキャリアガス供給手段と、原料溶液を霧化して原料ミストを発生させる霧化手段と、前記原料ミストと前記キャリアガスが混合した混合気を基板に供給して成膜を行う成膜部と、前記基板を加熱可能な加熱手段と、を具備する成膜装置において前記基板を載置する載置部を有するサセプターであって、

前記載置部に隣接し、前記混合気の少なくとも一部が流れる平滑部が備けられ、

前記平滑部の表面粗さが $200\mu\text{m}$ 以下とされたものであることを特徴とするサセプター。

[請求項10] 前記表面粗さが $150\mu\text{m}$ 以下とされたものであることを特徴とする請求項9に記載のサセプター。

[請求項11] 前記平滑部の表面粗さが $200\mu\text{m}$ 以下であり、且つ前記平滑部の表面と前記載置部に載置した前記基板の表面の高低差が -1mm 以上 $+1\text{mm}$ 以下のものであることを特徴とする請求項9に記載のサセプター。

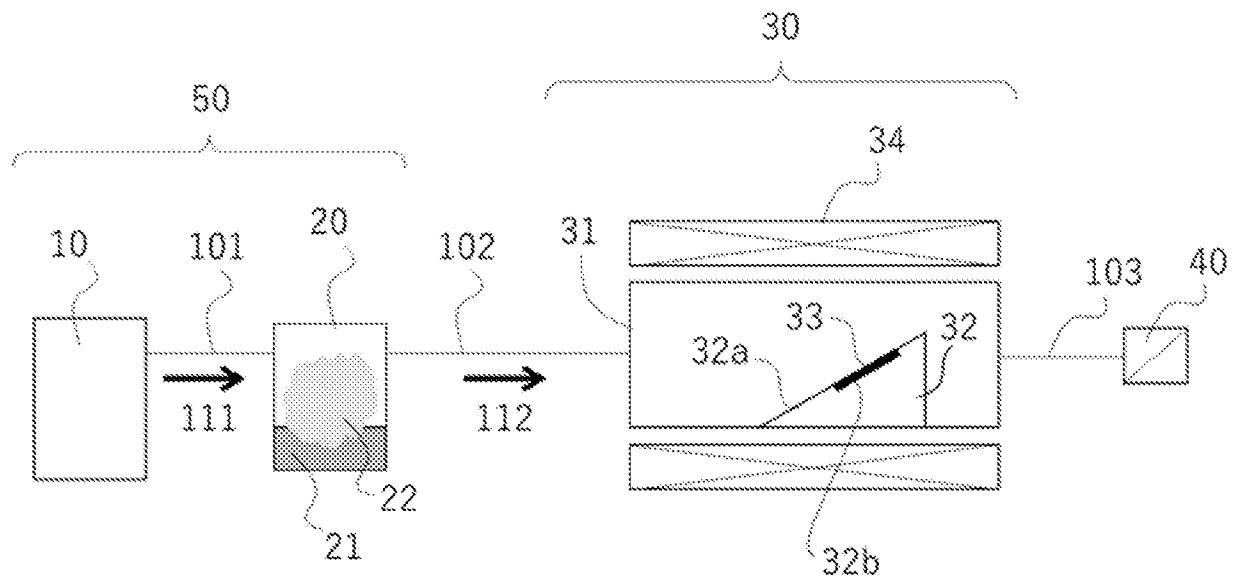
[請求項12] 直径4インチ以上のc面サファイア基板上の略全面に形成された α

－酸化ガリウム膜であって、前記 α －酸化ガリウム膜の（０００６）面Ｘ線回折ピークのロックンクカーブの半値幅が９．５秒以下であり、且つ膜厚分布が±９％以下であることを特徴とする α －酸化ガリウム膜。

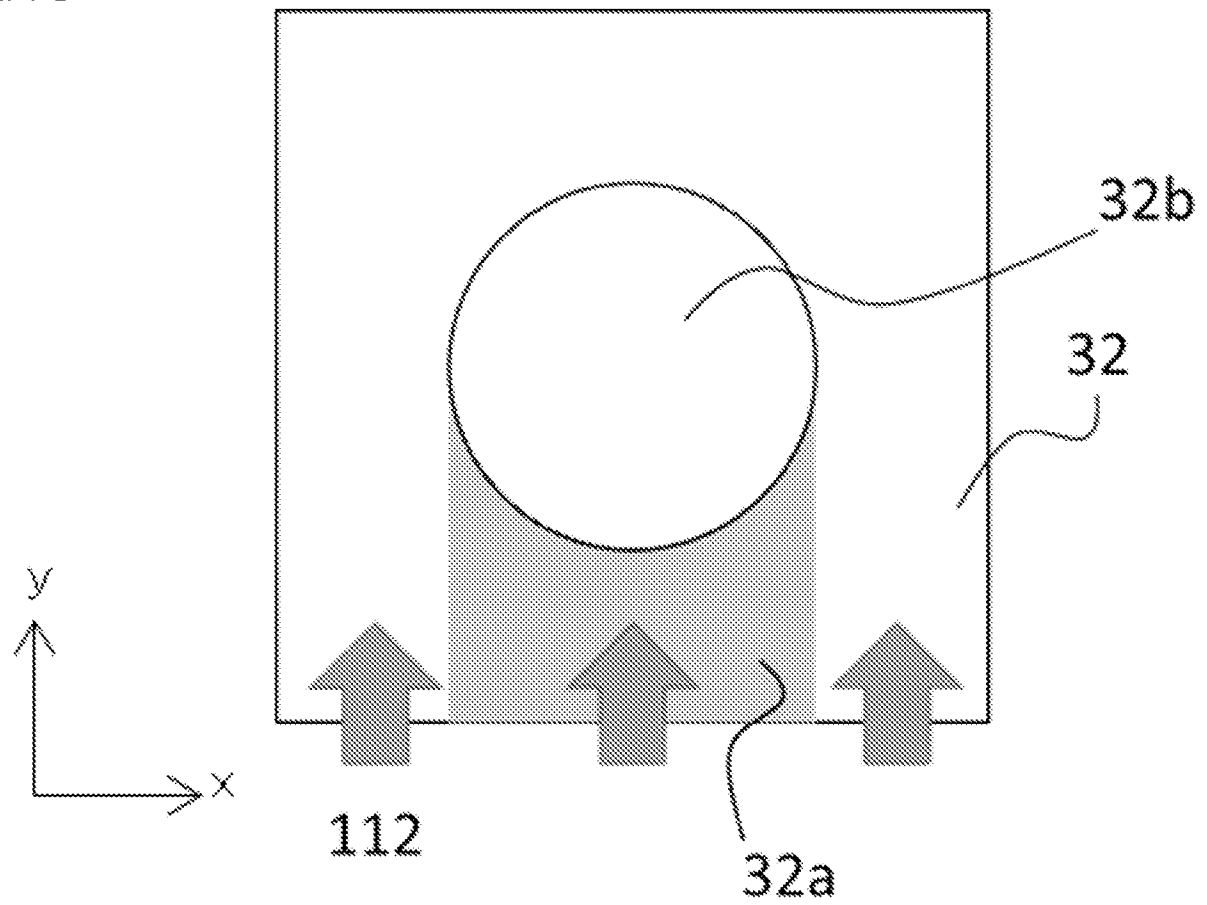
[請求項13] 直径４インチ以上のc面サファイア基板上の略全面に形成され、異物密度が 1.1 cm^{-2} 以下であり且つ膜厚分布が±９％以下であることを特徴とする α －酸化ガリウム膜。

[図1]

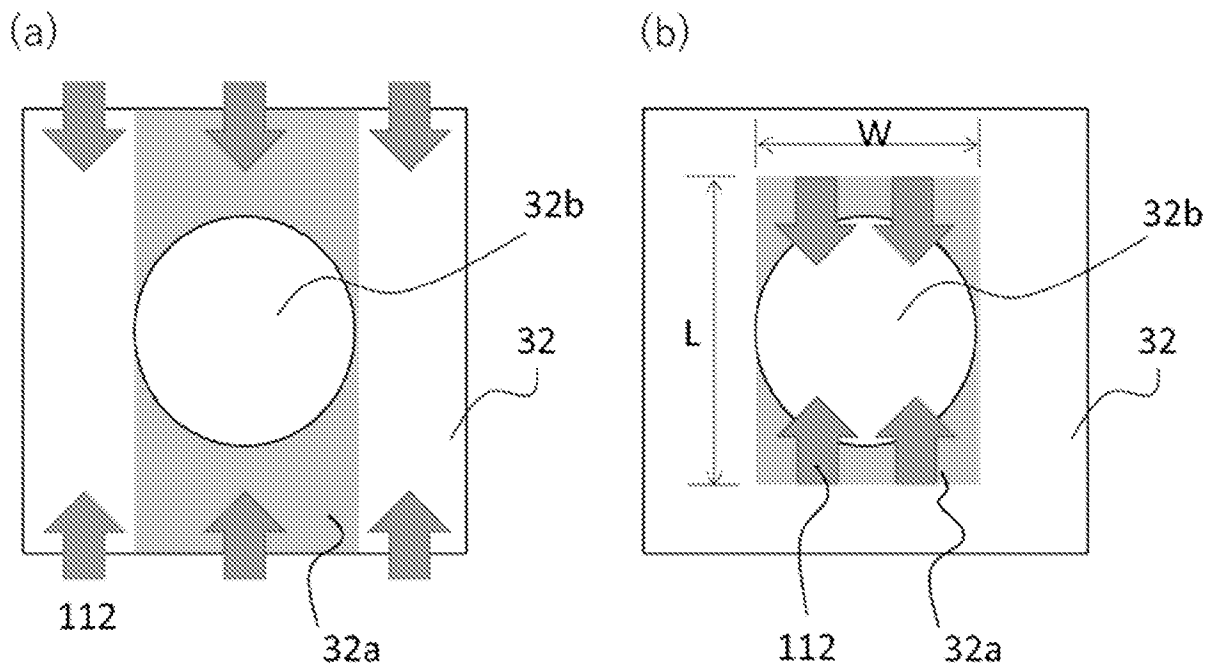
1



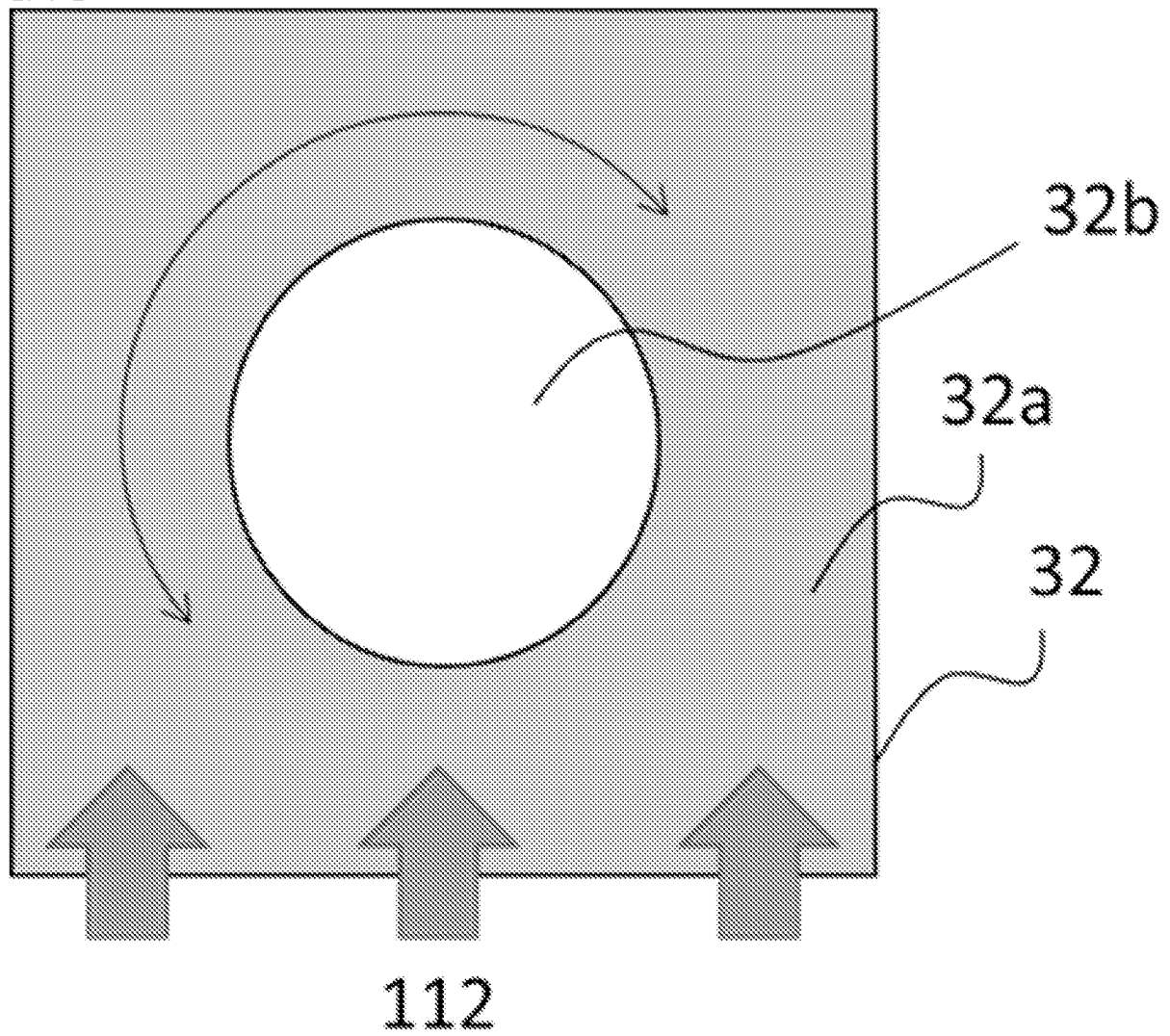
[図2]



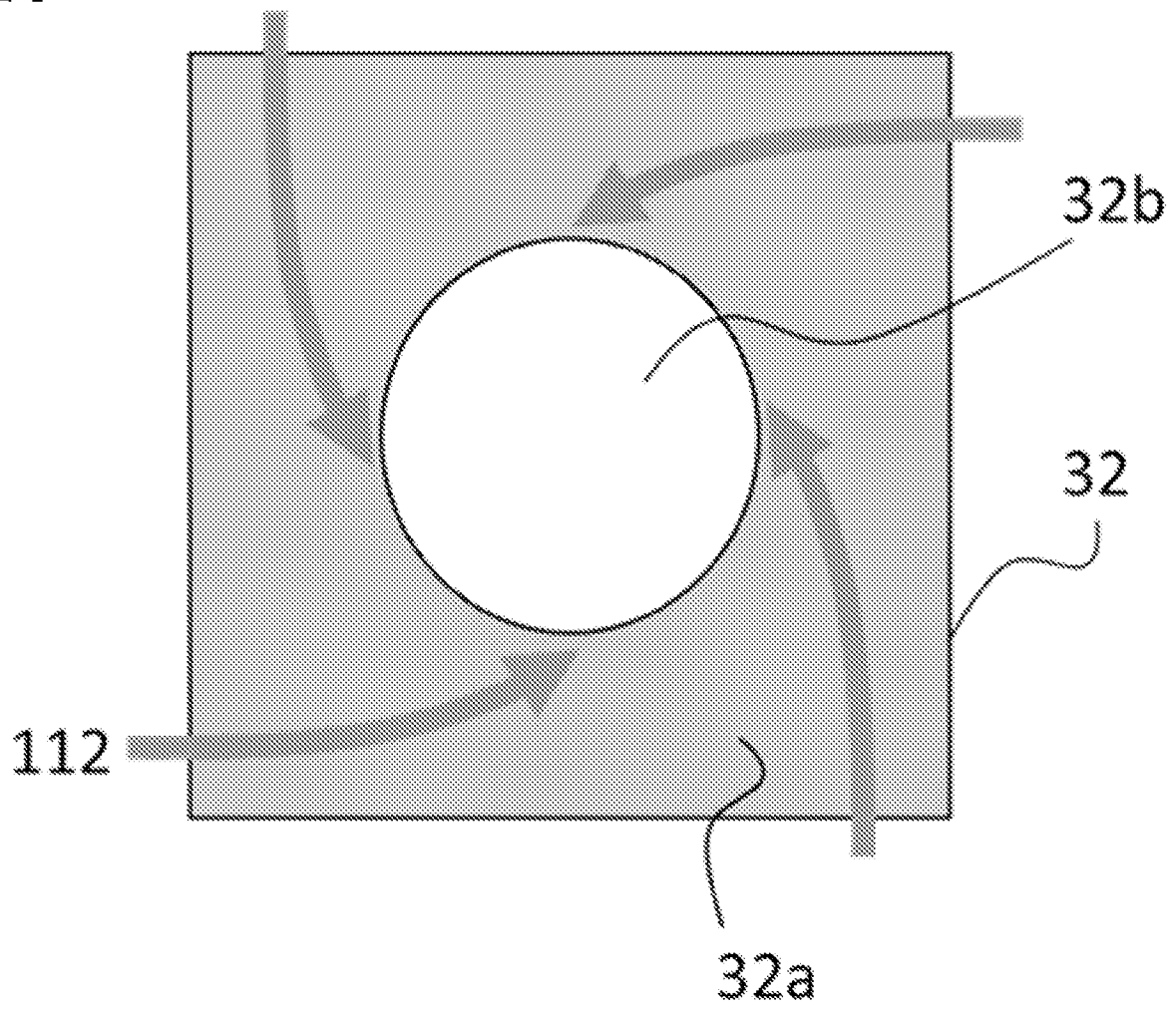
[図3]



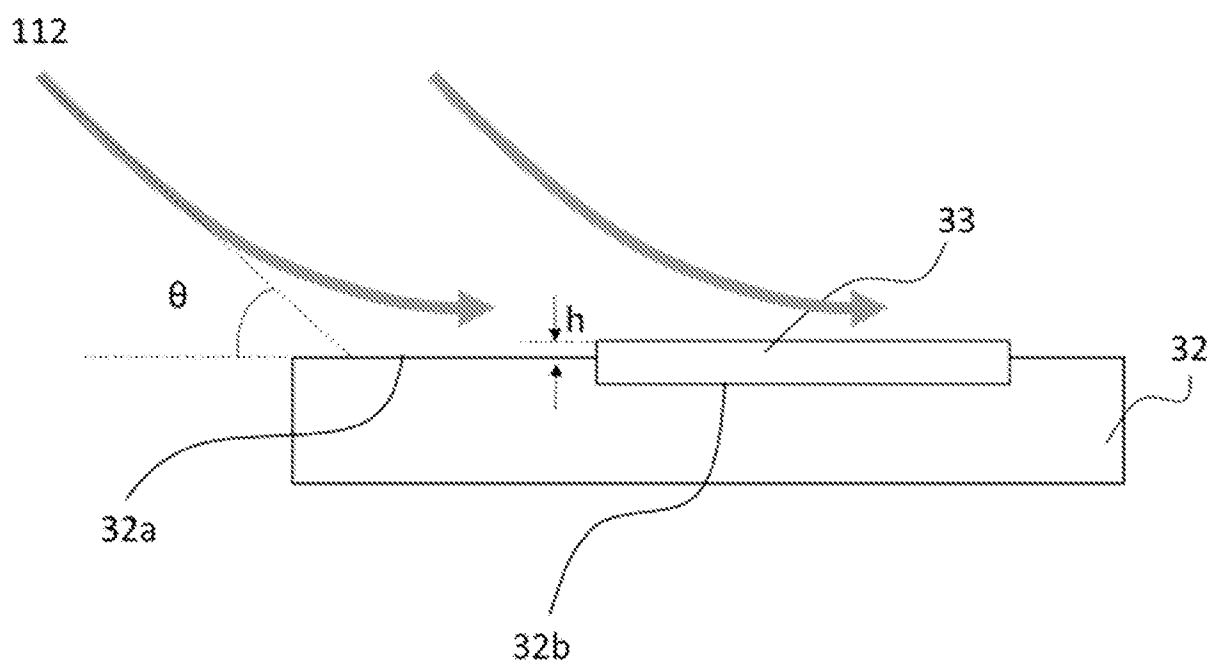
[図4]



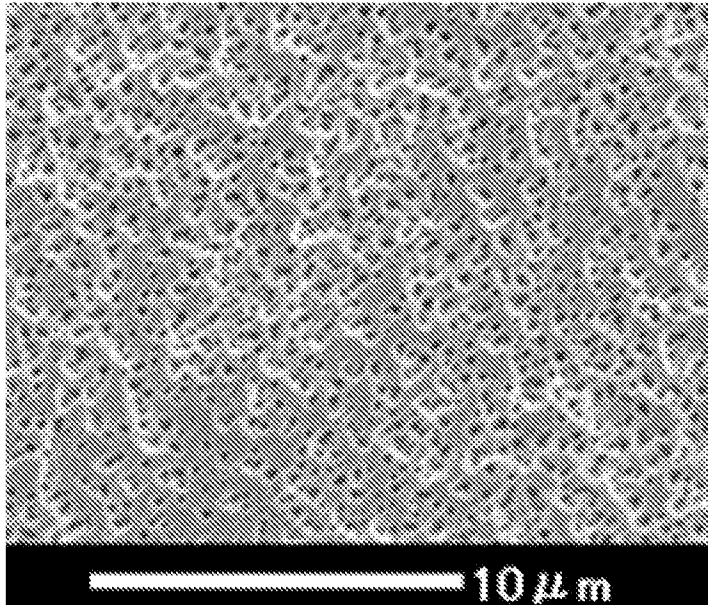
[図5]



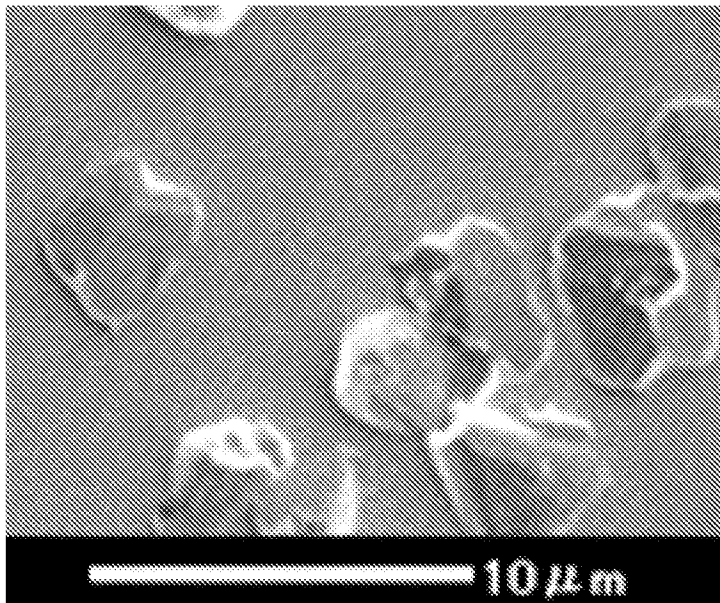
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/029452

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01L 21/205</i> (2006.01)i; <i>C23C 16/40</i> (2006.01)i; <i>C30B 25/02</i> (2006.01)i; <i>C30B 29/16</i> (2006.01)i; <i>H01L 21/208</i> (2006.01)i; <i>H01L 21/365</i> (2006.01)i; <i>H01L 21/368</i> (2006.01)i FI: H01L21/205; H01L21/208 Z; C23C16/40; C30B29/16; C30B25/02 Z; H01L21/365; H01L21/368 Z According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																							
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L21/205; C23C16/40; C30B25/02; C30B29/16; H01L21/208; H01L21/365; H01L21/368 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)																							
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2013-028480 A (KOCHI UNIV OF TECHNOLOGY) 07 February 2013 (2013-02-07) paragraphs [0031], [0032], [0037]-[0049], fig. 1-4</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>5-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>KIM, Kyoung-Ho et al., Growth of 2-Inch α-Ga₂O₃ Epilayers via Rear-Flow-Controlled Mist Chemical Vapor Deposition, ECS Journal of Solid State Science and Technology, 20 March 2019, vol. 8(7), Q3165-Q3170 column of Experimental, column of Results and Discussion, fig. 1-8</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2005-197275 A (TRECENTI TECHNOLOGIES INC.) 21 July 2005 (2005-07-21) paragraphs [0002]-[0008]</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2016-027636 A (FLOSFIA INC.) 18 February 2016 (2016-02-18) paragraphs [0034], [0039], [0040], fig. 1-11</td> <td>3, 5-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>1-2, 4</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	JP 2013-028480 A (KOCHI UNIV OF TECHNOLOGY) 07 February 2013 (2013-02-07) paragraphs [0031], [0032], [0037]-[0049], fig. 1-4	1-4	Y		5-13	Y	KIM, Kyoung-Ho et al., Growth of 2-Inch α -Ga ₂ O ₃ Epilayers via Rear-Flow-Controlled Mist Chemical Vapor Deposition, ECS Journal of Solid State Science and Technology, 20 March 2019, vol. 8(7), Q3165-Q3170 column of Experimental, column of Results and Discussion, fig. 1-8	1-13	Y	JP 2005-197275 A (TRECENTI TECHNOLOGIES INC.) 21 July 2005 (2005-07-21) paragraphs [0002]-[0008]	1-13	Y	JP 2016-027636 A (FLOSFIA INC.) 18 February 2016 (2016-02-18) paragraphs [0034], [0039], [0040], fig. 1-11	3, 5-13	A		1-2, 4
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																					
X	JP 2013-028480 A (KOCHI UNIV OF TECHNOLOGY) 07 February 2013 (2013-02-07) paragraphs [0031], [0032], [0037]-[0049], fig. 1-4	1-4																					
Y		5-13																					
Y	KIM, Kyoung-Ho et al., Growth of 2-Inch α -Ga ₂ O ₃ Epilayers via Rear-Flow-Controlled Mist Chemical Vapor Deposition, ECS Journal of Solid State Science and Technology, 20 March 2019, vol. 8(7), Q3165-Q3170 column of Experimental, column of Results and Discussion, fig. 1-8	1-13																					
Y	JP 2005-197275 A (TRECENTI TECHNOLOGIES INC.) 21 July 2005 (2005-07-21) paragraphs [0002]-[0008]	1-13																					
Y	JP 2016-027636 A (FLOSFIA INC.) 18 February 2016 (2016-02-18) paragraphs [0034], [0039], [0040], fig. 1-11	3, 5-13																					
A		1-2, 4																					
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.																							
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family																							
Date of the actual completion of the international search 02 October 2023		Date of mailing of the international search report 24 October 2023																					
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.																					

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/029452

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2020-113570 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 27 July 2020 (2020-07-27)	12-13
A	paragraphs [0067]-[0069]	1-11
A	JP 2022-093208 A (KOCHI UNIVERSITY) 23 June 2022 (2022-06-23)	1-13
A	WO 2020/194802 A1 (NGK INSULATORS LTD.) 01 October 2020 (2020-10-01)	1-13
P, X	WO 2022/215621 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 13 October 2022 (2022-10-13)	13
P, A	paragraphs [0102], [0115]	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/029452

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2013-028480	A	07 February 2013	(Family: none)			
JP	2005-197275	A	21 July 2005	(Family: none)			
JP	2016-027636	A	18 February 2016	(Family: none)			
JP	2020-113570	A	27 July 2020	(Family: none)			
JP	2022-093208	A	23 June 2022	(Family: none)			
WO	2020/194802	A1	01 October 2020	US	2021/0404089	A1	
				CN	113574214	A	
WO	2022/215621	A1	13 October 2022	CN	218146932	U	
				TW	M633935	U	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01L 21/205(2006.01)i; C23C 16/40(2006.01)i; C30B 25/02(2006.01)i; C30B 29/16(2006.01)i; H01L 21/208(2006.01)i; H01L 21/365(2006.01)i; H01L 21/368(2006.01)i FI: H01L21/205; H01L21/208 Z; C23C16/40; C30B29/16; C30B25/02 Z; H01L21/365; H01L21/368 Z		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01L21/205; C23C16/40; C30B25/02; C30B29/16; H01L21/208; H01L21/365; H01L21/368		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2013-028480 A（公立大学法人高知工科大学）07.02.2013（2013-02-07） 段落[0031]-[0032], [0037]-[0049], 第1-4図	1-4
Y		5-13
Y	KIM, Kyoung-Ho et al., Growth of 2-Inch α -Ga203 Epilayers via Rear-Flow-Controlled Mist Chemical Vapor Deposition, ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2019.03.20, 第8(7)巻, Q3165-Q3170 Experimental欄, Results and Discussion欄, 第1-8図	1-13
Y	JP 2005-197275 A（トレセンティテクノロジーズ株式会社）21.07.2005（2005-07-21） 段落[0002]-[0008]	1-13
Y	JP 2016-027636 A（株式会社FLOSFIA）18.02.2016（2016-02-18） 段落[0034], [0039]-[0040], 第1-11図	3, 5-13
A		1-2, 4
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 02.10.2023		国際調査報告の発送日 24.10.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 桑原 清 50 9375 電話番号 03-3581-1101 内線 3559

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2020-113570 A (信越化学工業株式会社) 27.07.2020 (2020 - 07 - 27) 段落[0067]-[0069]	12-13
A		1-11
A	JP 2022-093208 A (高知県公立大学法人) 23.06.2022 (2022 - 06 - 23)	1-13
A	WO 2020/194802 A1 (日本碍子株式会社) 01.10.2020 (2020 - 10 - 01)	1-13
P, X	WO 2022/215621 A1 (信越化学工業株式会社) 13.10.2022 (2022 - 10 - 13) 段落[0102], [0115]	13
P, A		1-12

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/029452

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2013-028480	A	07.02.2013	(ファミリーなし)			
JP	2005-197275	A	21.07.2005	(ファミリーなし)			
JP	2016-027636	A	18.02.2016	(ファミリーなし)			
JP	2020-113570	A	27.07.2020	(ファミリーなし)			
JP	2022-093208	A	23.06.2022	(ファミリーなし)			
WO	2020/194802	A1	01.10.2020	US	2021/0404089	A1	
				CN	113574214	A	
WO	2022/215621	A1	13.10.2022	CN	218146932	U	
				TW	M633935	U	