

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-10967

(P2017-10967A)

(43) 公開日 平成29年1月12日(2017.1.12)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|---------------------------------|----------------|-------------|
| H O 1 L 21/365 (2006.01) | H O 1 L 21/365 | 4 K O 3 O |
| C 2 3 C 16/448 (2006.01) | C 2 3 C 16/448 | 5 F O 4 5 |
| C 2 3 C 16/40 (2006.01) | C 2 3 C 16/40 | 5 F O 5 3 |
| H O 1 L 21/368 (2006.01) | H O 1 L 21/368 | Z |

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 14 頁)

| | | | |
|-----------|------------------------------|----------|------------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2015-121584 (P2015-121584) | (71) 出願人 | 511187214 |
| (22) 出願日 | 平成27年6月16日 (2015.6.16) | | 株式会社 F L O S F I A |
| | | | 京都府京都市西京区御陵大原 1 番 3 6 号 |
| | | (72) 発明者 | 織田 真也 |
| | | | 京都府京都市西京区御陵大原 1 番 3 6 号 |
| | | | 京大桂ベンチャープラザ北館 株式会社 F L O S F I A 内 |
| | | (72) 発明者 | 徳田 梨絵 |
| | | | 京都府京都市西京区御陵大原 1 番 3 6 号 |
| | | | 京大桂ベンチャープラザ北館 株式会社 F L O S F I A 内 |
| | | (72) 発明者 | 谷川 幸登 |
| | | | 京都府京都市西京区御陵大原 1 番 3 6 号 |
| | | | 京大桂ベンチャープラザ北館 株式会社 F L O S F I A 内 |

最終頁に続く

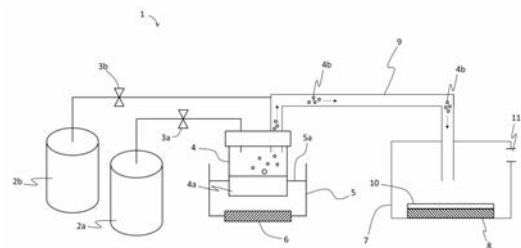
(54) 【発明の名称】 成膜方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】ダイオードやトランジスタなどの半導体装置に用いる、特性に優れた半導体膜を形成する成膜方法を提供する。

【解決手段】金属と重水素とを含む原料溶液 4 a を霧化または液滴化し、得られたミスト 4 b 又は液滴をキャリアガスで成膜室 7 内に設置されている基板 1 0 まで搬送し、ついでミスト 4 b 又は液滴を熱反応させて、基板 1 0 上に、半導体特性、特に電気特性に優れた半導体膜を成膜する。

【選択図】図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属を含む原料溶液を霧化または液滴化し、得られたミストまたは液滴をキャリアガスで成膜室内に設置されている基体まで搬送し、ついで前記ミストまたは液滴を熱反応させて前記基体上に半導体膜を成膜する方法であって、前記原料溶液が重水素を含むことを特徴とする成膜方法。

【請求項 2】

原料溶液の溶媒が重水である請求項 1 記載の成膜方法。

【請求項 3】

原料溶液に、水素原子が重水素で置換された酸を添加して霧化または液滴化する請求項 1 または 2 に記載の成膜方法。 10

【請求項 4】

原料溶液にドーパントが含まれている請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 5】

金属が、アルミニウム、インジウムおよびガリウムの少なくともいずれか一つを含む請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 6】

熱反応を、350 ~ 700 の温度で行う請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の成膜方法。 20

【請求項 7】

基体が、コランダム構造を有する請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 8】

基体が、アルミニウムを含む請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 9】

基体が、酸化物を含む請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の成膜方法により成膜された半導体膜。

【請求項 11】

請求項 10 記載の半導体膜を含む半導体装置。 30

【請求項 12】

ダイオードまたはトランジスタである請求項 11 記載の半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体装置に有用な半導体膜の成膜方法に関する。

【背景技術】

【0002】

高耐圧、低損失および高耐熱を実現できる次世代のスイッチング素子として、バンドギャップの大きな酸化ガリウム (Ga_2O_3) を用いた半導体装置が注目されており、インバータなどの電力用半導体装置への適用が期待されている。しかも、広いバンドギャップから LED やセンサー等の受発光装置としての応用も期待されている。当該酸化ガリウムは非特許文献 1 によると、インジウムやアルミニウムをそれぞれ、あるいは組み合わせて混晶することによりバンドギャップ制御することが可能であり、 InAlGaO 系半導体として極めて魅力的な材料系統を構成している。ここで InAlGaO 系半導体とは $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{O}_3$ ($0 < x < 2$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 2$ 、 $x + y + z = 1$ 、 $5 \sim 2.5$) を示し、酸化ガリウムを内包する同一材料系統として俯瞰することができる。 40

【0003】

しかしながら、従来の InAlGaO 系半導体は、水素濃度が高く、水素濃度が高いと 50

、酸化物半導体に含まれる元素と水素の結合により、水素の一部がドナーまたはアクセプターとなり、キャリアである電子が増えたり減ったりしてしまうなどの問題があった。

【 0 0 0 4 】

特許文献 1 には、M B E 法を用いてコランダム構造を有する酸化ガリウムを成膜することが記載されている。しかしながら、このような方法では、コランダム構造が壊れたりする等の課題が多々あり、成膜そのものが困難であった。また、M B E 法で得られる膜は水素濃度も非常に高く、電気特性において必ずしも満足のいくものではなかった。

【 0 0 0 5 】

なお、水素濃度を減らすために、成膜後、アニール処理やプラズマ処理などを行うことも検討されているが、水素濃度をあまり低減できず、電気特性においても必ずしも満足のいくものではなかった。

10

【 0 0 0 6 】

特許文献 2 ~ 4 には、ミスト C V D 法を用いてコランダム構造を有する酸化ガリウムを成膜することが記載されている。しかしながら、このような画期的な方法を用いて、コランダム構造を有する酸化ガリウムを成膜しても、得られた膜の水素濃度は依然として高いままであり、必ずしも満足のいくものではなかった。

【 0 0 0 7 】

非特許文献 2 には、H V P E 法を用いてコランダム構造を有する酸化ガリウムを成膜することが記載されている。しかしながら、このようにして得られる膜は、ハロゲンの不純物濃度が高いという問題があり、さらに、電気特性も十分なものを得ることが困難であった。

20

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 1 3 - 5 8 6 3 7 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 1 4 - 0 7 2 5 3 3 号 公 報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 1 4 - 0 7 2 5 1 7 号 公 報

【 特許文献 4 】 特開 2 0 1 4 - 0 7 2 4 6 3 号 公 報

【 非特許文献 】

【 0 0 0 9 】

30

【 非特許文献 1 】 金子健太郎、「コランダム構造酸化ガリウム系混晶薄膜の成長と物性」、京都大学博士論文、平成 2 5 年 3 月

【 非特許文献 2 】 Yuichi Oshima et al., “Halide vapor phase epitaxy of twin-free -Ga2O3 on sapphire (00001) substrates”, Applied Physics Express 8, 055501 (2015)

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 0 】

本発明は、半導体特性に優れた半導体膜を形成できる成膜方法を提供することを目的とする。

40

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 1 】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、重水素を用いて、ミスト C V D 法により、コランダム構造を有する半導体膜を成膜すると、半導体特性に優れ、半導体装置に非常に有用な半導体膜が得られることを知見し、このような方法を用いれば、上記した従来の問題を一挙に解決できることを見出した。

また、本発明者らは、上記知見を得た後、さらに検討を重ねて、本発明を完成させるに至った。

【 0 0 1 2 】

すなわち、本発明は、以下の発明に関する。

50

〔１〕 金属を含む原料溶液を霧化または液滴化し、得られたミストまたは液滴をキャリアガスで成膜室内に設置されている基体まで搬送し、ついで前記ミストまたは液滴を熱反応させて前記基体上に半導体膜を成膜する方法であって、前記原料溶液が重水素を含むことを特徴とする成膜方法。

〔２〕 原料溶液の溶媒が重水である前記〔１〕記載の成膜方法。

〔３〕 原料溶液に、水素原子が重水素で置換された酸を添加して霧化または液滴化する前記〔１〕または〔２〕に記載の成膜方法。

〔４〕 原料溶液にドーパントが含まれている前記〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の成膜方法。

〔５〕 金属が、アルミニウム、インジウムおよびガリウムの少なくともいずれか一つを含む前記〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の成膜方法。

〔６〕 熱反応を、３５０～７００の温度で行う前記〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の成膜方法。

〔７〕 基体が、コランダム構造を有する前記〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の成膜方法。

〔８〕 基体が、アルミニウムを含む前記〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の成膜方法。

〔９〕 基体が、酸化物を含む前記〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の成膜方法。

〔１０〕 前記〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の成膜方法により成膜された半導体膜。

〔１１〕 前記〔１０〕記載の半導体膜を含む半導体装置。

〔１２〕 ダイオードまたはトランジスタである前記〔１１〕記載の半導体装置。

【発明の効果】

【００１３】

本発明の成膜方法によれば、半導体特性に優れた半導体膜を形成できる。

【図面の簡単な説明】

【００１４】

【図１】実施例において用いた成膜装置（ミストＣＶＤ）の概略構成図である。

【図２】実施例におけるＳＩＭＳ測定の結果を示す図である。

【図３】実施例において用いた成膜装置（ミストＣＶＤ）の概略構成図である。

【図４】実施例におけるＳＩＭＳ測定の結果を示す図である。

【図５】実施例におけるＳＩＭＳ測定の結果を示す図である。

【図６】実施例におけるＳＩＭＳ測定の結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【００１５】

本発明の成膜方法は、金属および重水素を含む原料溶液を霧化または液滴化し（霧化・液滴化工程）、得られたミストまたは液滴をキャリアガスで成膜室内に設置されている基体まで搬送し（搬送工程）、ついで成膜室内で前記ミストまたは液滴を熱反応させて前記基体上に半導体膜を成膜する（成膜工程）ことを特徴とする。

【００１６】

（霧化・液滴化工程）

霧化・液滴化工程は、前記原料溶液を霧化または液滴化する。前記原料溶液の霧化手段または液滴化手段は、前記原料溶液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、超音波を用いる霧化手段または液滴化手段が好ましい。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５０μｍ以下であり、より好ましくは１～１０μｍである。

【００１７】

（原料溶液）

前記原料溶液は、霧化または液滴化が可能な材料を含んでおり、金属および重水素を含

10

20

30

40

50

有していれば特に限定されない。前記金属としては、例えば、ガリウム、鉄、インジウム、アルミニウム、バナジウム、チタン、クロム、ロジウム、ニッケル、コバルト、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、シリコン、イットリウム、ストロンチウムおよびバリウムから選ばれる1種または2種以上の金属などが挙げられるが、本発明においては、前記金属が、アルミニウム、インジウムおよびガリウムの少なくともいずれか一つを含むのが好ましく、ガリウムを少なくとも含むのがより好ましい。

【0018】

本発明においては、前記原料溶液として、前記金属を錯体または塩の形態で有機溶媒または水に溶解または分散させたものを好適に用いることができる。錯体の形態としては、例えば、アセチルアセトナート錯体、カルボニル錯体、アンミン錯体、ヒドリド錯体などが挙げられる。塩の形態としては、例えば、有機金属塩（例えば金属酢酸塩、金属シュウ酸塩、金属クエン酸塩等）、硫化金属塩、硝化金属塩、リン酸化金属塩、ハロゲン化金属塩（例えば塩化金属塩、臭化金属塩、ヨウ化金属塩等）などが挙げられる。

10

【0019】

また、前記原料溶液には、ハロゲン化水素酸や酸化剤等の添加剤を混合してもよい。前記ハロゲン化水素酸としては、例えば、臭化水素酸、塩酸、ヨウ化水素酸などが挙げられるが、中でも、臭化水素酸またはヨウ化水素酸が好ましい。前記酸化剤としては、例えば、過酸化水素（ H_2O_2 ）、過酸化ナトリウム（ Na_2O_2 ）、過酸化バリウム（ BaO_2 ）、過酸化ベンゾイル（ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ ） $_2\text{O}_2$ 等の過酸化物、次亜塩素酸（ HClO ）、過塩素酸、硝酸、オゾン水、過酢酸やニトロベンゼン等の有機過酸化物などが挙げられる。

20

【0020】

前記原料溶液には、ドーパントが含まれていてもよい。原料溶液にドーパントを含ませることで、ドーピングを良好に行うことができる。前記ドーパントは、本発明の目的を阻害しない限り、特に限定されない。前記ドーパントとしては、例えば、スズ、ゲルマニウム、ケイ素、チタン、ジルコニウム、バナジウムまたはニオブ等のn型ドーパント、またはp型ドーパントなどが挙げられる。ドーパントの濃度は、通常、約 $1 \times 10^{16} / \text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{22} / \text{cm}^3$ であってもよいし、また、ドーパントの濃度を例えば約 $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 以下の低濃度にしてもよい。また、さらに、本発明によれば、ドーパントを約 $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 以上の高濃度で含有させてもよい。

30

【0021】

原料溶液の溶媒は、特に限定されず、水等の無機溶媒であってもよいし、アルコール等の有機溶媒であってもよいし、無機溶媒と有機溶媒との混合溶媒であってもよい。本発明においては、前記溶媒が水を含むのが好ましく、水または水とアルコールとの混合溶媒であるのがより好ましい。

【0022】

前記重水素は、添加剤として前記原料溶液に含まれていてもよいし、原料溶液の溶質や溶媒の水素原子を重水素で置換したものをを用いることによって、前記原料溶液に含まれていてもよい。溶媒の水素原子を重水素で置換したものとしては、例えば、重水等が挙げられる。添加剤として重水素を原料溶液に含ませる場合には、例えば、酸として、重塩酸、臭化重水素酸、ヨウ化重水素酸などを用いることなどが挙げられる。

40

【0023】

（搬送工程）

搬送工程では、キャリアガスでもって前記ミストまたは前記液滴を成膜室内に搬送する。前記キャリアガスとしては、本発明の目的を阻害しない限り特に限定されず、例えば、酸素、オゾン、窒素やアルゴン等の不活性ガス、または水素ガスやフォーミングガス等の還元ガスなどが好適な例として挙げられる。また、キャリアガスの種類は1種類であってもよいが、2種類以上であってもよく、流量を下げた希釈ガス（例えば10倍希釈ガス等）などを、第2のキャリアガスとしてさらに用いてもよい。また、キャリアガスの供給箇所も1箇所だけでなく、2箇所以上であってもよい。キャリアガスの流量は、特に限定されな

50

いが、 $0.01 \sim 20 \text{ L/分}$ であるのが好ましく、 $1 \sim 10 \text{ L/分}$ であるのがより好ましい。希釈ガスの場合には、希釈ガスの流量が、 $0.001 \sim 2 \text{ L/分}$ であるのが好ましく、 $0.1 \sim 1 \text{ L/分}$ であるのがより好ましい。

【0024】

(成膜工程)

成膜工程では、成膜室内で前記ミストまたは液滴を熱反応させることによって、基体上に、半導体膜を成膜する。熱反応は、熱をもって前記ミストまたは液滴が反応すればそれでよく、反応条件等も本発明の目的を阻害しない限り特に限定されない。本工程においては、前記熱反応を、通常、溶媒の蒸発温度以上の温度で行うが、高すぎない温度（例えば 1000 ）以下が好ましく、 700 以下がより好ましく、 $350 \sim 700$ が最も好ましい。また、熱反応は、本発明の目的を阻害しない限り、真空下、非酸素雰囲気下、還元ガス雰囲気下および酸素雰囲気下のいずれの雰囲気下で行われてもよいが、非酸素雰囲気下（例えば、窒素やアルゴン等の不活性ガスまたは水素ガスやフォーミングガス等の還元ガスなどの雰囲気下）または酸素雰囲気下で行われるのが好ましい。また、大気圧下、加圧下および減圧下のいずれの条件下で行われてもよいが、本発明においては、大気圧下で行われるのが好ましい。なお、膜厚は、成膜時間を調整することにより、設定することができる。

10

【0025】

(基体)

前記基体は、前記半導体膜を支持できるものであれば特に限定されない。前記基体の材料も、本発明の目的を阻害しない限り特に限定されず、公知の基体であってよく、有機化合物であってもよいし、無機化合物であってもよい。前記基体の形状としては、どのような形状のものであってもよく、あらゆる形状に対して有効であり、例えば、平板や円板等の板状、繊維状、棒状、円柱状、角柱状、筒状、螺旋状、球状、リング状などが挙げられるが、本発明においては、基板が好ましい。基板の厚さは、本発明においては特に限定されない。

20

【0026】

前記基板は、板状であって、前記半導体膜の支持体となるものであれば特に限定されない。絶縁体基板であってもよいし、半導体基板であってもよいし、金属基板や導電性基板であってもよいが、前記基板が、絶縁体基板であるのが好ましく、また、表面に金属膜を有する基板であるのも好ましい。前記基板としては、例えば、コランダム構造を有する基板材料を主成分として含む下地基板、または α -ガリア構造を有する基板材料を主成分として含む下地基板、六方晶構造を有する基板材料を主成分として含む下地基板などが挙げられる。ここで、「主成分」とは、前記特定の結晶構造を有する基板材料が、原子比で、基板材料の全成分に対し、好ましくは 50% 以上、より好ましくは 70% 以上、更に好ましくは 90% 以上含まれることを意味し、 100% であってもよい。

30

【0027】

基板材料は、本発明の目的を阻害しない限り、特に限定されず、公知のものであってよい。前記のコランダム構造を有する基板材料としては、例えば、 α - Al_2O_3 （サファイア基板）または α - Ga_2O_3 が好適に挙げられ、 a 面サファイア基板、 m 面サファイア基板、 r 面サファイア基板、 c 面サファイア基板や、 β -型酸化ガリウム基板（ a 面、 m 面または r 面）などがより好適な例として挙げられる。 β -ガリア構造を有する基板材料を主成分とする下地基板としては、例えば α - Ga_2O_3 基板、又は Ga_2O_3 と Al_2O_3 とを含み Al_2O_3 が $0 \text{ wt}\%$ より多くかつ $60 \text{ wt}\%$ 以下である混晶体基板などが挙げられる。また、六方晶構造を有する基板材料を主成分とする下地基板としては、例えば、 SiC 基板、 ZnO 基板、 GaN 基板などが挙げられる。

40

【0028】

本発明においては、前記基体が、コランダム構造を有するのが好ましく、コランダム構造を有する基板材料を主成分とする下地基板であるのがより好ましく、サファイア基板または β -型酸化ガリウム基板であるのが最も好ましい。また、前記基体は、アルミニウムを

50

含むのが好ましく、コランダム構造を有するアルミニウム含有基板材料を主成分とする下地基板であるのがより好ましく、サファイア基板（好ましくはc面サファイア基板、a面サファイア基板、m面サファイア基板、r面サファイア基板）であるのが最も好ましい。また、前記基体は、酸化物を含むのが好ましく、前記酸化物としては、例えば、Y S Z 基板、M g A l ₂ O ₄ 基板、Z n O 基板、M g O 基板、S r T i O ₃ 基板、A l ₂ O ₃ 基板、石英基板、ガラス基板、型酸化ガリウム基板、チタン酸バリウム基板、チタン酸ストロンチウム基板、酸化コバルト基板、酸化銅基板、酸化クロム基板、酸化鉄基板、G d ₃ G a ₅ O ₁₂ 基板、タンタル酸カリウム基板、アルミン酸ランタン基板、ランタンストロンチウムアルミネート基板、ランタンストロンチウムガレート基板、ニオブ酸リチウム基板、タンタル酸リチウム基板、アルミニウムタンタル酸ランタンストロンチウム、酸化マンガン基板、ネオジウムガレード基板、酸化ニッケル基板、スカンジウムマグネシウムアルミネート基板、酸化ストロンチウム、チタン酸ストロンチウム基板、酸化スズ基板、酸化テルル基板、酸化チタン基板、Y A G 基板、イットリウム・アルミネート基板、リチウム・アルミネート基板、リチウム・ガレート基板、L A S T 基板、ネオジムガレート基板、イットリウム・オルトバナデイト基板などが挙げられる。

【0029】

（アニール工程）

本発明においては、前記成膜工程の後、アニール処理を行うのが好ましい。アニール処理を行うことにより、膜表面の重水素の水素濃度をより低減させることができる。また、軽水素のみを用いて成膜した場合に比べ、軽水素の濃度もより低減させることができる。アニールの処理温度は、本発明の目的を阻害しない限り特に限定されず、通常、300～650であり、好ましくは350～550である。また、アニールの処理時間は、通常、1分間～48時間であり、好ましくは10分間～24時間であり、より好ましくは30分間～12時間である。なお、アニール処理は、本発明の目的を阻害しない限り、どのような雰囲気下で行われてもよいが、好ましくは非酸素雰囲気下（例えば、窒素やアルゴン等の不活性ガスまたは水素ガスやフォーミングガス等の還元ガスなどの雰囲気下）であり、より好ましくは窒素雰囲気下である。

【0030】

また、本発明においては、前記基体上に、直接、結晶性半導体膜を設けてもよいし、バッファ層（緩衝層）や応力緩和層等の他の層を介して結晶性半導体膜を設けてもよい。各層の形成手段は、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、ミストCVD法が好ましい。

【0031】

上記のようにして半導体膜を製造することで、膜表面の一部または全部に重水素を含ませることができる。膜表面の一部または全部における重水素濃度は、二次イオン質量分析法（SIMS：Secondary Ion Mass Spectroscopy）によって測定される。前記重水素濃度は、膜表面の一部または全部における重水素の濃度を意味する。本発明において、前記重水素濃度が測定される前記膜表面は、最表面から100nm以上300nm以下の深さの範囲である。なお、最表面を測定領域に含めないのは、SIMS測定において、スパッタリング不安定領域とスパッタリング安定領域とがあり、スパッタリング不安定領域は、例えば、1次イオン種、エネルギー、入射角などに依存して元素分布が変化しやすく、そのため、正確な分析ができない問題があるからである。本発明においては、前記重水素濃度が、通常、約 1×10^{14} （atoms/cm³）以上であるが、 1×10^{16} （atoms/cm³）以上であるのが好ましく、 1×10^{16} （atoms/cm³）～ 1×10^{18} （atoms/cm³）であるのがより好ましく、 1×10^{16} （atoms/cm³）～ 1×10^{17} （atoms/cm³）であるのが最も好ましい。

また、上記のようにして結晶性半導体膜を製造することで、膜表面の一部または全部における軽水素の濃度を 2×10^{17} （atoms/cm³）以下、好ましくは 1×10^{17} （atoms/cm³）以下にまで低減することができる。

【0032】

前記半導体膜は、半導体特性、特に電気特性に非常に優れたものとなり、半導体装置等に有用である。また、前記半導体膜は、その表面の一部または全部におけるハロゲン濃度が、通常、 5×10^{16} (atoms/cm³) 以下、好ましくは 1×10^{16} (atoms/cm³) 以下、より好ましくは 5×10^{15} (atoms/cm³) 以下、最も好ましくは 3×10^{15} (atoms/cm³) 以下にまで低減されており、特に、原料にハロゲン化合物を用いた場合であっても、ハロゲン不純物が低減されており、より良好な半導体特性を発揮することができる。なお、低減される前記ハロゲンとしては、例えば、塩素や臭素等が挙げられるが、本発明においては、低減される前記ハロゲンが塩素または臭素が好ましく、塩素および臭素がより好ましい。

10

【0033】

前記半導体膜は、通常、コランダム構造を有する半導体を主成分として含むのが好ましい。前記半導体は、酸化物半導体であっても、窒化物半導体であっても、炭化物半導体であっても、ケイ素含有半導体であってもよいが、本発明においては、前記半導体が、酸化物半導体であるのが好ましい。また、前記半導体は、アルミニウム、インジウムおよびガリウムの少なくともいずれか一つを含むのが好ましく、少なくともガリウムを含むのがより好ましい。前記半導体としては、InAlGaO系半導体等が好適な例として挙げられ、より具体的に例えば、 $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{O}_3$ ($0 < x < 2$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 2$ 、 $x + y + z = 1$ 、 $0.5 \sim 2.5$) 等が挙げられる。本発明においては、前記InAlGaO系半導体が、ガリウムを含むのが好ましい。なお、「主成分」とは、例えば前記半導体が $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ である場合、膜中の金属元素中のガリウムの原子比が0.5以上の割合で $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ が含まれていればそれでよい。本発明においては、前記膜中の金属元素中のガリウムの原子比が0.7以上であることが好ましく、0.8以上であるのがより好ましい。また、半導体膜の厚さは、特に限定されず、1 μm以下であってもよいし、1 μm以上であってもよい。なお、前記半導体膜は、通常、単結晶であるが、多結晶であってもよい。

20

【0034】

前記半導体膜は、ドーパントが含まれているのが好ましい。前記ドーパントは、特に限定されず、公知のものであってよい。前記ドーパントとしては、例えば、スズ、ゲルマニウム、ケイ素、チタン、ジルコニウム、バナジウムまたはニオブ等のn型ドーパント、またはp型ドーパントなどが挙げられる。本発明においては、前記ドーパントが、SnまたはGeであるのが好ましく、Geであるのがより好ましい。ドーパントの含有量は、前記半導体膜の組成中、0.00001原子%以上であるのが好ましく、0.00001原子% ~ 20原子%であるのがより好ましく、0.00001原子% ~ 10原子%であるのが最も好ましい。

30

【0035】

本発明においては、前記半導体膜を、前記基体等から剥離する等の公知の手段を用いた後に、半導体装置等に用いてもよいし、そのまま積層構造体として、半導体装置等に用いてもよい。

【0036】

前記半導体装置としては、例えば、半導体レーザ、ダイオードまたはトランジスタなどが挙げられ、より具体的には例えば、MISやHEMT等のトランジスタやTFET、半導体-金属接合を利用したショットキーバリアダイオード、他のP層と組み合わせたPN又はPINダイオード、受発光素子等が挙げられる。本発明においては、前記半導体装置が、ダイオードまたはトランジスタであるのが好ましい。

40

【0037】

本発明においては、前記半導体装置が、前記半導体膜と電極とを少なくとも含む半導体装置であるのが好ましい。前記電極は、例えば、前記半導体装置がショットキーバリアダイオードである場合には、ショットキー電極やオーミック電極であってよく、また、例えば、前記半導体装置がMOSFETである場合には、ゲート電極、ソース電極、ドレイン

50

電極であってよい。前記電極材料としては、例えば、Al、Mo、Co、Zr、Sn、Nb、Fe、Cr、Ta、Ti、Au、Pt、V、Mn、Ni、Cu、Hf、W、Ir、Zn、In、Pd、NdもしくはAg等の金属またはこれらの合金、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫（ITO）、酸化亜鉛インジウム（IZO）等の金属酸化物導電膜、ポリアニリン、ポリチオフェン又はポリピロ－ルなどの有機導電性化合物、またはこれらの混合物などが挙げられる。電極の形成は、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法などの公知の手段により行うことができる。

【0038】

前記半導体装置は、重水素を含む半導体膜を有しているので、半導体特性、特に電気特性に優れている。前記半導体膜は、重水素を用いずにミストCVD法により成膜されたコランダム構造を有する半導体膜よりも、例えば移動度が格段に向上する。

10

【実施例】

【0039】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0040】

（実施例1）

1．成膜装置

図1を用いて、本実施例で用いたミストCVD装置1を説明する。ミストCVD装置1は、キャリアガスを供給するキャリアガス源2aと、キャリアガス源2aから送り出されるキャリアガスの流量を調節するための流量調節弁3aと、キャリアガス（希釈）を供給するキャリアガス（希釈）源2bと、キャリアガス（希釈）源2bから送り出されるキャリアガス（希釈）の流量を調節するための流量調節弁3bと、原料溶液4aが収容されるミスト発生源4と、水5aが入れられる容器5と、容器5の底面に取り付けられた超音波振動子6と、成膜室7と、ミスト発生源4から成膜室7までをつなぐ供給管9と、成膜室7内に設置されたホットプレート8と、熱反応後のミスト、液滴および排気ガスを排出する排気口11とを備えている。なお、ホットプレート8上には、基板10が設置されている。

20

【0041】

2．原料溶液の作製

臭化ガリウムと臭化スズを重水に混合し、ガリウムに対するスズの原子比が1：0.08となるように水溶液を調整し、この際、臭化重水素酸を体積比で10%を含有させ、これを原料溶液とした。

30

【0042】

3．成膜準備

上記2．で得られた原料溶液4aをミスト発生源4内に収容した。次に、基板10として、サファイア基板をホットプレート8上に設置し、ホットプレート8を作動させて成膜室7内の温度を600℃にまで昇温させた。次に、流量調節弁3a、3bを開いて、キャリアガス源であるキャリアガス供給手段2a、2bからキャリアガスを成膜室7内に供給し、成膜室7の雰囲気キャリアガスで十分に置換した後、キャリアガスの流量を5.0L/分に、キャリアガス（希釈）の流量を0.5L/分にそれぞれ調節した。なお、キャリアガスとして酸素を用いた。

40

【0043】

4．半導体膜の形成

次に、超音波振動子6を2.4MHzで振動させ、その振動を、水5aを通じて原料溶液4aに伝播させることによって、原料溶液4aを霧化させてミスト4bを生成させた。このミスト4bが、キャリアガスによって、供給管9内を通過して、成膜室7内に導入され、大気圧下、600℃にて、成膜室7内でミストが熱反応して、基板10上に膜が形成された。なお、膜厚は3.2μmであり、成膜時間は240分間であった。

【0044】

5．評価

50

XRD回折装置を用いて、上記4．にて得られた膜の相の同定を行ったところ、得られた膜は $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ であり、抵抗率は $8\text{ m}\Omega/\text{cm}$ であった。また、得られた膜につき、二次イオン質量分析装置を用いて、膜中の重水素濃度を測定した。SIMSの結果を図2に示す。図2から明らかとなり、重水素濃度が $1 \times 10^{16} (\text{atoms}/\text{cm}^3)$ ~ $1 \times 10^{18} (\text{atoms}/\text{cm}^3)$ であった。なお、軽水素の濃度も同様にして測定したところ、軽水素の濃度は、 $2 \times 10^{17} (\text{atoms}/\text{cm}^3)$ 以下であった。また、得られた膜につき、ホール効果測定を実施したところ、キャリア密度 $7.80 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ において、移動度が $13.81 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。これは、重水素を用いずに成膜した場合に比べ、約5倍以上の効果の差があり、本発明の半導体膜の電気特性が優れていることがわかる。

10

【0045】

(実施例2)

実施例1で得られた膜を窒素雰囲気中 500°C にて1時間アニール処理した。アニール処理で得られた膜を実施例2の膜とし、実施例1と同様に評価した。得られた膜の相の同定を行ったところ、得られた膜は $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ であり、抵抗率は $10\text{ m}\Omega/\text{cm}$ であった。また、得られた膜につき、二次イオン質量分析装置を用いて、膜中の重水素濃度を測定した。SIMSの結果を図2に示す。図2から明らかとなり、重水素濃度が $1 \times 10^{16} (\text{atoms}/\text{cm}^3)$ ~ $1 \times 10^{18} (\text{atoms}/\text{cm}^3)$ であった。なお、軽水素の濃度も同様にして測定したところ、軽水素の濃度は、 $1 \times 10^{17} (\text{atoms}/\text{cm}^3)$ 以下であった。

20

【0046】

(実施例3)

1. 成膜装置

図3を用いて、実施例3で用いたミストCVD装置19を説明する。ミストCVD装置19は、基板20を載置するサセプタ21と、キャリアガスを供給するキャリアガス供給手段22aと、キャリアガス供給手段22aから送り出されるキャリアガスの流量を調節するための流量調節弁23aと、キャリアガス(希釈)を供給するキャリアガス(希釈)供給手段22bと、キャリアガス(希釈)供給手段22bから送り出されるキャリアガスの流量を調節するための流量調節弁23bと、原料溶液24aが収容されるミスト発生源24と、水25aが入れられる容器25と、容器25の底面に取り付けられた超音波振動子26と、内径40mmの石英管からなる供給管27と、供給管27の周辺部に設置されたヒーター28とを備えている。サセプタ21は、石英からなり、基板20を載置する面が水平面から傾斜している。成膜室となる供給管27とサセプタ21をどちらも石英で作製することにより、基板20上に形成される膜内に装置由来の不純物が混入することを抑制している。

30

【0047】

2. 原料溶液の作製

臭化ガリウムと臭化スズを重水に混合し、ガリウムに対するスズの原子比が1:0.08となるように水溶液を調整し、この際、臭化重水素酸を体積比で10%を含有させ、これを原料溶液とした。

40

【0048】

3. 成膜準備

上記2．で得られた原料溶液24aをミスト発生源24内に収容した。次に、基板20として、サファイア基板をサセプタ21上に設置し、ヒーター28を作動させて成膜室27内の温度を 550°C にまで昇温させた。次に、流量調節弁23a、23bを開いて、キャリアガス源であるキャリアガス供給手段22a、22bからキャリアガスを成膜室27内に供給し、成膜室27の雰囲気をキャリアガスで十分に置換した後、キャリアガスの流量を5L/分に、キャリアガス(希釈)の流量を0.5L/分にそれぞれ調節した。なお、キャリアガスとして酸素を用いた。

【0049】

50

4．半導体膜形成

次に、超音波振動子 26 を 2.4 MHz で振動させ、その振動を、水 25a を通じて原料溶液 24a に伝播させることによって、原料溶液 24a を霧化させてミストを生成した。このミストが、キャリアガスによって成膜室 27 内に導入され、大気圧下、550 にて、成膜室 27 内でミストが反応して、基板 20 上に半導体膜が形成された。なお、膜厚は 3.6 μm であり、成膜時間は 170 分間であった。

【0050】

5．評価

XRD 回折装置を用いて、上記 4. にて得られた膜の相の同定を行ったところ、得られた膜は $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ であり、抵抗率は 10 m Ω cm であった。また、得られた膜につき、二次イオン質量分析装置を用いて、膜中の重水素濃度を測定した。SIMS の結果を図 4 に示す。図 4 から明らかなとおり、膜中の重水素濃度が 1×10^{16} (atoms/cm³) \sim 1×10^{17} (atoms/cm³) であった。なお、軽水素の濃度も同様に測定したところ、軽水素の濃度は、 2×10^{17} (atoms/cm³) 以下であった。また、重水素濃度を測定した場合と同様に、二次イオン質量分析装置を用いて、膜中のハロゲン（臭素、塩素）の濃度も測定した。臭素濃度の測定結果を図 5 に示し、塩素濃度の測定結果を図 6 に示す。図 5 および図 6 から明らかなとおり、膜中の臭素濃度が、 3×10^{15} (atoms/cm³) 以下であり、塩素濃度が、 2×10^{15} (atoms/cm³) 以下であり、ハロゲンの濃度が低いことがわかる。

【0051】

（実施例 4）

実施例 3 で得られた膜を窒素雰囲気中 400 にて 10 時間アニール処理した。アニール処理で得られた膜を実施例 4 の膜とし、実施例 3 と同様に評価した。得られた膜の相の同定を行ったところ、得られた膜は $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ であった。また、得られた膜につき、二次イオン質量分析装置を用いて、膜中の重水素濃度を測定した。SIMS の結果を図 4 に示す。図 4 から明らかなとおり、膜中の重水素濃度が 1×10^{16} (atoms/cm³) \sim 1×10^{17} (atoms/cm³) であった。なお、軽水素の濃度は 2×10^{17} (atoms/cm³) 以下であった。また、得られた膜につき、二次イオン質量分析装置を用いて、膜中のハロゲン（塩素、臭素）の濃度を測定した。臭素濃度の測定結果を図 5 に示し、塩素濃度の測定結果を図 6 に示す。図 5 および図 6 から明らかなとおり、塩素濃度が、 2×10^{15} (atoms/cm³) 以下であり、臭素濃度も 2×10^{15} (atoms/cm³) 以下であり、ハロゲンの不純物が 2×10^{15} (atoms/cm³) 以下と低いことがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0052】

本発明の成膜方法で得られる半導体膜は、半導体特性に優れているので、半導体装置に有用である。

【符号の説明】

【0053】

- 1 ミスト CVD 装置
- 2a キャリアガス源
- 2b キャリアガス（希釈）源
- 3a 流量調節弁
- 3b 流量調節弁
- 4 ミスト発生源
- 4a 原料溶液
- 4b ミスト
- 5 容器
- 5a 水
- 6 超音波振動子

10

20

30

40

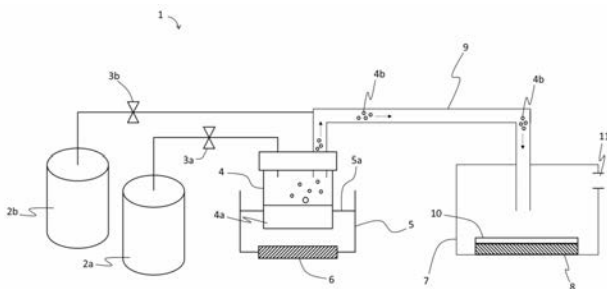
50

- 7 成膜室
- 8 ホットプレート
- 9 供給管
- 10 基板
- 11 排気口
- 19 ミストCVD装置
- 20 基板
- 21 サセプタ
- 22a キャリアガス供給手段
- 22b キャリアガス（希釈）供給手段
- 23a 流量調節弁
- 23b 流量調節弁
- 24 ミスト発生源
- 24a 原料溶液
- 25 容器
- 25a 水
- 26 超音波振動子
- 27 供給管
- 28 ヒーター
- 29 排気口

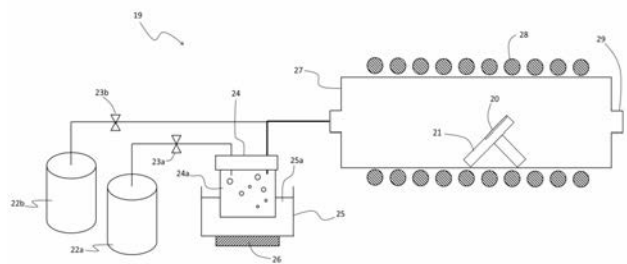
10

20

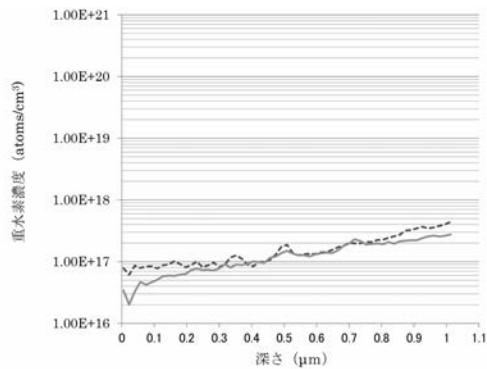
【図1】



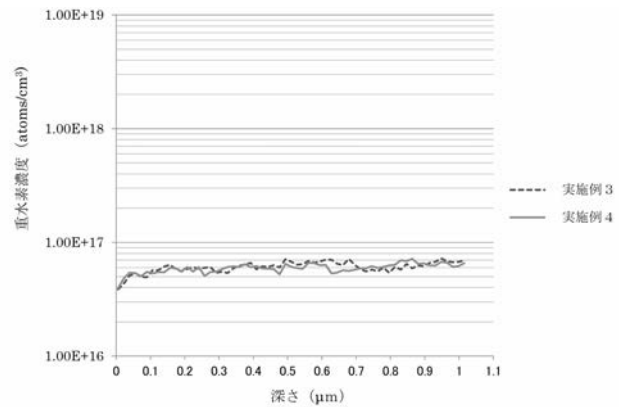
【図3】



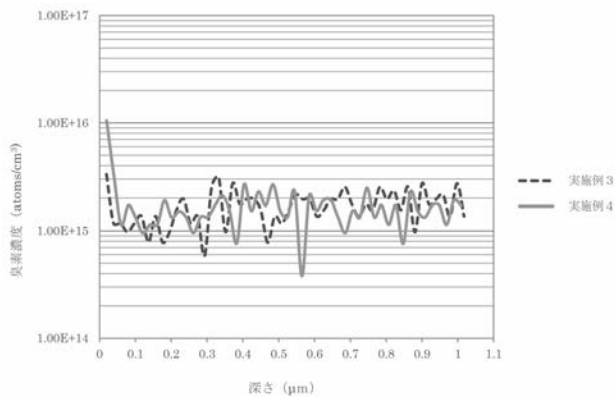
【図2】



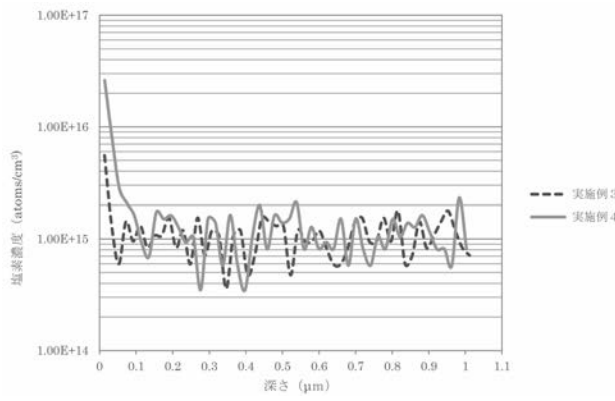
【図4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(72)発明者 人羅 俊実

京都府京都市西京区御陵大原 1 番 3 6 号 京大桂ペンチャープラザ北館 株式会社 F L O S F I A
内

F ターム(参考) 4K030 AA02 AA14 AA16 BA02 BA08 BA11 BA42 BB01 CA05 CA17
DA09 EA01 FA10 GA03 JA10 LA15
5F045 AB40 AD07 AD08 AD09 AD10 AD11 AF01 AF02 AF04 AF06
AF07 AF09 CA05 CA07 CA09 CA12 CA13 DP03 DP07 EK06
EK07 HA16
5F053 AA50 DD20 FF01 HH04 HH05 LL01 LL03 LL04 LL10 PP03