

(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
2014 年 1 月 30 日(30.01.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/017229 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 16/448 (2006.01) *H01L 21/205* (2006.01)
C23C 16/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/066863
- (22) 国際出願日: 2013 年 6 月 19 日(19.06.2013)
- (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 2012-167481 2012 年 7 月 27 日(27.07.2012) JP
- (71) 出願人: 東京エレクトロン株式会社(TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒1076325 東京都港区赤坂五丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP). 国立大学法人東京農工大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION TOKYO UNIVERSITY OF AGRICULTURE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1838538 東京都府中市晴見町 3-8-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 康 松潤(KANG Song yun); 〒1076325 東京都港区赤坂五丁目 3 番 1 号 赤坂 B i z タワー 東京エレクトロン株式会社内 Tokyo (JP). 熊谷 義直(KUMAGAI Yoshinao); 〒1838538 東京都府中市晴見町 3-8-1 国立大学法人東京農工大学内 Tokyo (JP). 瀧 明伯(KOUKITU

Akinori); 〒1838538 東京都府中市晴見町 3-8-1 国立大学法人東京農工大学内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番 1 号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9 階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

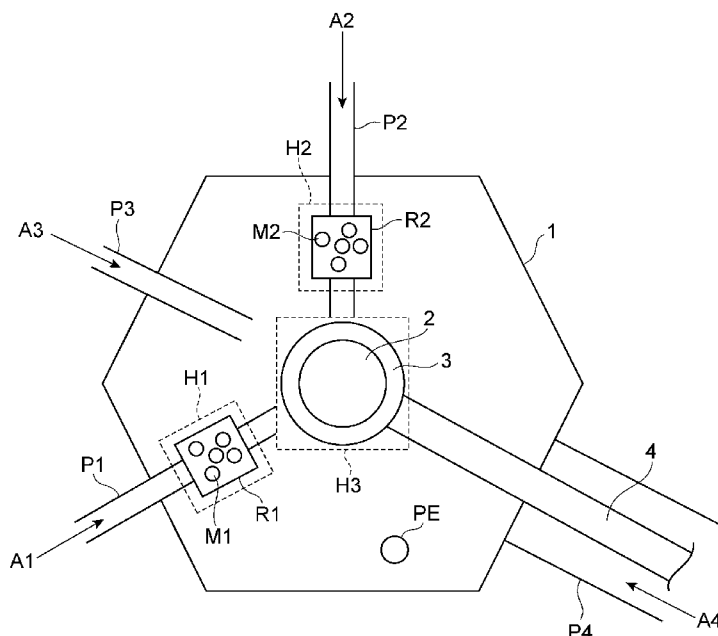
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロピア (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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: ZnO FILM PRODUCTION DEVICE, AND PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: ZnO膜の製造装置及び製造方法



(57) Abstract: This ZnO film production method involves an installation step in which a substrate (2) is installed on an installation base (3), and a film formation step in which a control device (CONT) controls a heating means (heaters (H1, H2, H3)) such that the temperature (T1) of a first starting material storing part (R1), the temperature (T2) of a second starting material storing part (R2), and the temperature (T3) of the installation base (3) on which the substrate (2) is installed satisfy the relationship of $T1 < T2 < T3$ while chlorine gas is supplied to the first starting material storing part (R1) from a chlorine gas supply source and oxygen gas is supplied into a reaction container (1) from a third gas supply source (oxygen gas supply source) (G3). It is possible to produce high-quality ZnO films by means of said production method.

(57) 要約: この ZnO 膜の製造方法は、設置台 3 に前記基板 2 を配置する設置工程と、制御装置 CONT によって、塩素ガス供給源から第 1 原料収容部 R1 に塩素ガスを供給し、且つ、第 3 ガス供給源 (酸素ガス供

給源) G3 から反応容器 1 内に酸素ガスを供給しつつ、第 1 原料収容部 R1 の温度 T1、第 2 原料収容部 R2 の温度 T2、基板 2 の配置された設置台 3 の温度 T3 が、 $T1 < T2 < T3$ の関係を満たすように、加熱手段 (ヒータ H1, H2, H3) を制御する成膜工程とを備え、この製造方法によれば、高品質の ZnO 膜を製造することができる。

WO 2014/017229 A1

WO 2014/017229 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：ZnO膜の製造装置及び製造方法

技術分野

[0001] 本発明の態様は、ZnO膜の製造装置及び製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 従来からZnO膜は、太陽電池、表面弾性波素子、レゾネータ、光音響素子、発光ダイオード、レーザダイオードなどの各種電子素子に有用な要素として知られている。このようなZnO膜の製造装置及び製造方法は、例えば、特許文献1に記載されている。特許文献1では、Zn原料としてヨウ化亜鉛（ZnI）を用い、これを380℃で加熱するとともに、酸素ガスを基板上に供給して、ZnとO₂を反応させ、基板上にZnO膜をエピタキシャル成長させる技術が開示されている。また、特許文献2に開示の類似技術も知られている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2001-270799号公報

特許文献2：特開2008-243987号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、従来の手法では、ZnO膜の品質が低く、X線回折におけるFWHM（半値全幅）は、20～80（min）である。すなわち、ZnO膜のFWHMは、最高でも1200arcsecである。本発明は、このような課題に鑑みてなされたものであり、高品質のZnO膜を製造することが可能なZnO膜の製造装置及び製造方法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

[0005] 上述の課題を解決するため、本発明の態様に係るZnO膜の製造装置は、ZnO膜が形成されるべき基板が配置される設置台と、前記設置台を収容す

る反応容器と、前記反応容器内部に連通し、Znを含有する固体原料を収容する第1原料収容部と、前記反応容器内部に連通し、Znを含有する固体原料を収容する第2原料収容部と、前記設置台、前記第1原料収容部、及び前記第2原料収容部を加熱する加熱手段と、少なくとも前記第1原料収容部に塩素ガスを供給する塩素ガス供給源と、前記反応容器内に酸素ガスを供給する酸素ガス供給源と、制御装置と、を備え、前記制御装置は、前記第1原料収容部の温度 T_1 、前記第2原料収容部の温度 T_2 、前記基板の配置された前記設置台の温度 T_3 が、前記ZnO膜の成膜時において、 $T_1 < T_2 < T_3$ の関係を満たすように、前記加熱手段を制御し、前記塩素ガス供給源から前記第1原料収容部に供給される塩素ガスの流量を制御し、且つ、前記酸素ガス供給源から前記反応容器内に供給される酸素ガスの流量を制御することを特徴とする。

[0006] この製造装置によれば、ZnO成膜時の温度 T_1 、 T_2 が異なる第1及び第2原料収容部が存在しており、少なくとも一方に塩素ガスが供給され、Zn固体原料と塩素ガス(Cl_2)との反応によって、 ZnCl_2 が生成され、また、加熱によってZn自身が気体化し、基板表面上で酸素ガスと反応する。これら2種類のZn系材料(ZnCl_2 、Zn)と酸素とが反応することで、高品質なZnO膜を製造することが可能となる。基板上において、 $\text{ZnCl}_2 + 0.5\text{O}_2 = \text{ZnO} + \text{Cl}_2$ の膜成長反応が進む際に、この反応系に気体となるZnが供給されると、 $\text{Zn} + \text{Cl}_2 = \text{ZnCl}_2$ の反応が生じて、上記膜成長反応が促進され、そうでない場合には Cl_2 によるエッチングが生じて、膜成長反応が阻害される。本願発明者らによれば、かかる原理を用いて、気体のZnを ZnCl_2 とは別の箇所から供給することで、高品質のZnO膜が製造できることが確認された。

[0007] また、本発明の態様に係る第1のZnO膜の製造装置は、前記第2原料収容部にキャリアガスを供給するキャリアガス供給源を更に備え、前記第1原料収容部と、前記第2原料収容部とは、これらから出射されるガスの流量を互いに独立して制御することができ、且つ、前記第1原料収容部からのガス

の出射方向と、前記第2原料収容部からのガスの出射方向が異なるよう、離間して配置されていることを特徴とする。

[0008] キャリアガス供給源は、Znが気体化した場合、これを基板方向に輸送することができる。キャリアガス供給源が、塩素ガスを含有することとしてもよい。

[0009] また、本発明の態様に係る第2のZnO膜の製造装置は、前記第1原料収容部と、前記第2原料収容部とは、前記第1原料収容部を通ったガスが、前記第2原料収容部内を通るように連続していることを特徴とする。

[0010] この場合においても、同様に、Zn固体原料と塩素ガス(Cl₂)との反応によって、ZnCl₂が生成され、また、加熱によってZn自身が気体化し、基板表面上で酸素ガスと反応する。これら2種類のZn系材料(ZnCl₂、Zn)と酸素とが反応することで、高品質なZnO膜を製造することが可能となる。上述のように、基板上において、 $\text{ZnCl}_2 + 0.5\text{O}_2 = \text{ZnO} + \text{Cl}_2$ の膜成長反応が進む際に、この反応系に気体となるZnが供給されると、 $\text{Zn} + \text{Cl}_2 = \text{ZnCl}_2$ の反応が生じて、上記膜成長反応が促進され、そうでない場合にはCl₂によるエッチングが生じて、膜成長反応が阻害される。本願発明者らによれば、かかる原理を用いて、気体のZnをZnCl₂とは別の箇所から供給するが、双方の気体が同一の経路を通ることを妨げる理由はなく、高品質のZnO膜が製造できることが確認された。

[0011] なお、前記制御装置は、前記塩素ガス供給源から供給される塩素ガスの量を制御し、塩化亜鉛ガスの分圧を、前記基板表面の直上の近傍領域において、 8.8×10^{-5} 気圧以上 3.6×10^{-4} 気圧以下に設定することが好ましい。塩素亜鉛ガスの分圧が、当該下限以上においては、ZnO膜は成長するが、当該上限以上となるとZnO膜のエッチングが始まり、ZnO膜が成長しないからである。なお、近傍領域は、基板表面から当該表面に垂直な方向に1cm以内の領域と規定する。

[0012] 前記制御装置は、前記塩素ガス供給源から供給される塩素ガスの量を制御し、塩化亜鉛ガスの分圧を、前記基板表面の直上の近傍領域において、8.

8×10^{-5} 気圧以上 3×10^{-4} 気圧以下に設定することが好ましい。塩素ガスの分圧が、当該範囲内においては、十分に ZnO 膜が成長するからである。

[0013] 前記制御装置は、前記塩素ガス供給源から供給される塩素ガスの量を制御し、塩化亜鉛ガスの分圧を、前記基板表面の直上の近傍領域において、 8×10^{-5} 気圧以上 2×10^{-4} 気圧以下に設定することが好ましい。塩素亜鉛ガスの分圧が、当該範囲内においては、ZnO 膜の成長速度が一定となり、安定した制御が可能となるからである。

[0014] 本発明の態様に係る ZnO 膜の製造装置においては、前記第 1 原料収容部と、前記第 2 原料収容部とは、前記第 1 原料収容部を通ったガスが、前記第 2 原料収容部内を通るように連続しており、且つ、前記第 1 及び第 2 原料収容部の底面は、この底面よりも上方に位置する水平面からの深さが、前記第 2 原料収容部のガス出射口に向かうにしたがって深くなるように、傾斜していることを特徴とする。

[0015] この場合、Zn を含有する固体原料は、底面に沿って、重力により、ガス出射口に近い方に近づいてくる。したがって、固体原料の量の変動しても、高い再現性で固体原料を配置することができ、固体原料位置のばらつきを抑え、ZnO 膜の品質を安定化させることができる。

[0016] 上述の製造装置を用いた ZnO 膜の製造方法は、前記設置台に前記基板を配置する設置工程と、前記制御装置によって、前記塩素ガス供給源から前記第 1 原料収容部に塩素ガスを供給し、且つ、前記酸素ガス供給源から前記反応容器内に酸素ガスを供給しつつ、前記第 1 原料収容部の温度 T_1 、前記第 2 原料収容部の温度 T_2 、前記基板の配置された前記設置台の温度 T_3 が、 $T_1 < T_2 < T_3$ の関係を満たすように、前記加熱手段を制御する成膜工程とを備えることを特徴とする。

[0017] この製造方法によれば、上述のように、高品質の ZnO 膜を製造することができる。

[0018] また、本発明の態様に係る ZnO 膜の製造装置は、ZnO 膜が形成される

べき基板が配置される設置台と、設置台を収容する反応容器と、反応容器内部に連通し、Znを含有する固体原料を収容する第1原料収容部と、反応容器内部に連通し、Znを含有する固体原料を収容する第2原料収容部と、第1原料収容部、及び第2原料収容部を加熱する加熱手段と、少なくとも第1原料収容部に塩素を含むガスを供給する第1のガス供給源と、反応容器内に酸素を含むガスを供給する第2のガス供給源とを備え、第1原料収容部の温度 T_1 、第2原料収容部の温度 T_2 が、ZnO膜の成膜時において、 $T_1 < T_2$ の関係を満たしていることを特徴とする。この場合において、上述のように、高品質のZnO膜を製造することができる。

発明の効果

[0019] 本発明の製造装置及び製造方法によれば、高品質のZnO膜を製造することが可能である。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]図1は、第1のZnO膜の製造装置の平面図である。

[図2]図2は、第1のZnO膜の製造装置を変形した製造装置の平面図である。

[図3]図3は、図2に示す製造装置の第1ガス供給管P1を通る縦断面構成を示す図である。

[図4]図4は、図2に示す製造装置の第2ガス供給管P2を通る縦断面構成を示す図である。

[図5]図5は、第1原料収容部及び基板を、これらの位置と温度の関係を示すグラフと共に示す図である。

[図6]図6は、第2原料収容部及び基板を、これらの位置と温度の関係を示すグラフと共に示す図である。

[図7]図7は、第2のZnO膜の製造装置の縦断面構成を示す図である。

[図8]図8は、第1及び第2原料収容部及び基板を、これらの位置と温度の関係を示すグラフと共に示す図である。

[図9]図9は、第2のZnO膜の製造装置を変形した製造装置の縦断面構成を

示す図である。

[図10]図10は、図9に示すZnO膜の製造装置を変形した製造装置の縦断面構成を示す図である。

[図11]図11は、ZnO膜の表面の原子間力顕微鏡（AFM）像を示す図である。

[図12]図12は、X線回折測定におけるX線入射方向に対するX線回折方向の角度 ω （°）と強度（a. u.）の関係を示すグラフである。

[図13]図13は、ZnO膜内の深さ（ μm ）と不純物濃度（ cm^{-3} ）との関係を示すグラフである。

[図14]図14は、C-V測定用のMOSダイオードの構造を示す図である。

[図15]図15は、電圧（V）と単位面積当たりの容量（ F/cm^2 ）との関係を示すグラフである。

[図16]図16は、ZnCl₂分圧（atm）と成長速度（ $\mu\text{m}/\text{h}$ ）との関係を示すグラフである。

[図17]図17は、温度T（°C）とZn分圧（atm）との関係を示すグラフである。

[図18]図18は、 V_I/I_I と成長速度（ $\mu\text{m}/\text{h}$ ）との関係を示すグラフである。

[図19]図19は、ZnCl₂分圧（atm）とCl₂分圧（atm）との関係を示すグラフである。

[図20]図20は、ZnO膜の成膜の時間（hour）と、厚み（ μm ）及び成長速度（ $\mu\text{m}/\text{h}$ ）との関係を示すグラフである。

[図21]図21は、温度T（°C）と成長速度（ $\mu\text{m}/\text{h}$ ）との関係を示すグラフ（A）、基板位置（cm）と成長速度（ $\mu\text{m}/\text{h}$ ）との関係を示すグラフ（B）である。

[図22]図22は、各種条件毎のZnO膜の特性を示す図表である。

[図23]図23は、各種条件毎のZnO膜の特性を示す図表である。

[図24]図24は、温度一定の単一の原料収容部のみを備えた場合の基板表面

の顕微鏡写真を示す図である。

[図25]図25は、温度一定の単一の原料収容部のみを備えた場合の基板表面の顕微鏡写真を、塩素ガス濃度を变化させた場合毎に示す図である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、実施の形態に係るZnO膜の製造装置及び製造方法について説明する。同一要素には、同一符号を用いることとし、重複する説明は省略する。

[0022] 図1は、第1のZnO膜の製造装置の平面図である。

[0023] このZnO膜の製造装置は、ZnO膜が形成されるべき基板（ウェハ）2が配置される設置台3と、設置台3を収容する反応容器1とを備えている。本例では、反応容器1内には、第1原料収容部（室）R1及び第2原料収容部（室）R2が配置されているが、第1原料収容部R1及び第2原料収容部R2は、反応容器1の外側に配置されていてもよい。少なくとも、第1原料収容部R1は、反応容器1の内部に連通し、Znを含有する固体原料M1を収容する。同様に、第2原料収容部R2は、反応容器1の内部に連通し、Znを含有する固体原料M2を収容する。なお、ここでの基板2は、水熱合成法で作製された1cm角のZnO基板である。

[0024] この製造装置は、設置台3、第1原料収容部R1、及び第2原料収容部R2を加熱する加熱手段（H3、H1、H2）を更に備えている。加熱手段は、各要素を加熱するためのヒータH1、H2、H3から構成されている。ヒータとしては、抵抗加熱、ランプ加熱、高周波加熱などが知られているが、ここでは、抵抗加熱を用いた加熱炉を採用する。ヒータH1、H2、H3は、これらへの通電によって、それぞれ第1原料収容部R1、第2原料収容部R2、及び設置台3を加熱する。

[0025] Znを含有する固体原料は、本例では、金属Znであるが、結果に大きな影響を与えない程度の不純物を含有することが可能である。反応容器1は、常圧（1気圧（atm））で用いられるものであるが、減圧環境とすることも可能である。第1ガス（塩素ガス等）A1、第2ガス（キャリアガス等）A2は、それぞれ相対的に低温の第1原料収容部R1及び相対的に高温の第

2原料収容部R 2を介して、矢印の方向に沿って、反応容器1内に導入することができる。

[0026] 第1ガスA 1は、第1供給管P 1を介して、第1原料収容部R 1内に導入され、ここで固体原料と反応した後、反応容器1の内部に配置された基板2の方向へと流れる。第2ガスA 2は、第2供給管P 2を介して、第2原料収容部R 2内に導入され、ここで固体原料と反応した後、反応容器1の内部に配置された基板2の方向へと流れる。

[0027] また、第3ガスA 3、第4ガスA 4は、それぞれ第3供給管P 3及び第4供給管P 4をそれぞれ介して、反応容器1内に流れ、基板2に向けて流れる。反応容器1には、排気装置が接続されており、内部の気体は、排気管P Eを介して、外部に排出される。

[0028] なお、設置台3は、設置台3を先端に固定した搬送アーム（ロッド）4によって、反応容器1内に搬送される。もちろん、設置台3は、反応容器1内に固定しておき、基板の搬送アーム4が、基板2を設置台3上まで搬送した後、反応容器1の外部に退避する構成とすることも可能である。反応容器1には、必要に応じて、外部との基板の出し入れを行うロードロック室や、他の材料の処理を行う処理装置（スパッタ装置などの成膜装置、エッチング装置など）を設けることができる。

[0029] 図2は、第1のZnO膜の製造装置を変形した製造装置の平面図である。

[0030] 図1の装置では、第3供給管P 3は、反応容器1の側面に接続され、水平方向に延びていたが、本例では、第3供給管P 3は、反応容器の底面に接続され、垂直方向に延びている。第3供給管P 3は、反応容器1から垂直方向に延びたのち、水平に延びることとしてもよい。なお、他の供給管の接続位置も、反応容器1の側面、底面或いは上面に変更することが可能である。

[0031] 図3は、図2に示す製造装置の第1ガス供給管P 1を通る縦断面構成を示す図である。

[0032] 第1ガス供給源G 1は、第1流量制御装置C 1を介して、第1供給管P 1に接続され、第1供給管P 1は、第1原料収容部R 1に接続され、そのガス

出射口が基板 2 の方向を向いている。

[0033] 第 3 ガス供給源 G 3 は、第 3 流量制御装置 C 3 を介して、第 3 供給管 P 3 に接続され、第 3 供給管 P 3 は、反応容器 1 内に連通している。導入された第 3 ガス A 3 は、基板 2 方向へ流れる。また、図示しないキャリアガス供給源から、第 4 ガス A 4 が反応容器内に導入され、第 4 ガス A 4 は基板 2 の方向へと流れる。

[0034] 図 4 は、図 2 に示す製造装置の第 2 ガス供給管 P 2 を通る縦断面構成を示す図である。

[0035] 第 2 ガス供給源 G 2 は、第 2 流量制御装置 C 2 を介して、第 2 供給管 P 2 に接続され、第 2 供給管 P 2 は、第 2 原料収容部 R 2 に接続され、そのガス出射口が基板 2 の方向を向いている。反応容器 1 内に導入されたガスは、排気管 P E を介して、排気装置 E X 1 によって排気される。

[0036] 図 3 及び図 4 に示す制御装置 C O N T は、第 1 原料収容部 R 1 の温度 T 1、第 2 原料収容部 R 2 の温度 T 2、基板 2 の配置された設置台 3 の温度 T 3 が、Z n O 膜の成膜時において、 $T 1 < T 2 < T 3$ の関係を満たすように、加熱手段 (H 1, H 2, H 3) を制御する。また、Z n O 膜の成膜時には、第 1 ガス供給源 (塩素ガス供給源) G 1 から第 1 原料収容部 R 1 に供給される塩素ガスの流量を制御し、且つ、第 3 ガス供給源 (酸素ガス供給源) G 3 から反応容器 1 内に供給される酸素ガスの流量を制御する。制御装置 C O N T は、ヒータ H 1, H 2, H 3, 流量制御装置 C 1, C 2, C 3 を制御している。

[0037] また、第 2 ガス供給源 G 2 は、第 2 原料収容部 R 2 にキャリアガス (N_2) を供給するキャリアガス供給源である。本装置では、第 1 原料収容部 R 1 と、第 2 原料収容部 R 2 とは、これらから出射されるガスの流量を互いに独立して制御することができ、且つ、第 1 原料収容部 R 1 からのガスの出射方向と、第 2 原料収容部 R 2 からのガスの出射方向が異なるよう、離間して配置されている。

[0038] ここで、第 2 ガス供給源 G 2 (キャリアガス供給源) からのキャリアガス

は、Znが気体化（昇華）した場合、これを基板2方向に輸送することができる。このキャリアガス供給源が、塩素ガスを含有することとしてもよい。すなわち、少なくとも第1原料収容部R1には、塩素ガスが塩素ガス供給源から供給されているが、第2原料収容部R2に塩素ガスを供給することもできる。

[0039] 第1ガスA1、第2ガスA2、第3ガスA3、第4ガスA4は、具体的には、以下の通りである。第1ガスA1は塩素ガスと窒素ガスを含むものである。第2ガスA2は窒素ガスを含むが、塩素ガスを含むこともできる。第3ガスA3は酸素ガスであるが、窒素ガスを含むこともできる。第4ガスA4は、窒素ガスである。なお、キャリアガスとしての窒素ガスは、代わりにアルゴンなどの不活性ガスを用いることもできる。

[0040] 図5は、第1原料収容部及び基板を、これらの位置と温度の関係を示すグラフと共に示す図である。

[0041] 反応容器1内の径方向の位置Xを、ガスの上流から順番に、X1、X2、X3、X4とする。第1原料収容部1に関して、位置X1は、第1原料収容部R1のガス導入口の位置、位置X2は、第1原料収容部R1のガス出射口の位置、位置X3は、基板2の重心位置、位置X4は、重心位置X3に対して、位置X2とは逆側の位置である。

[0042] 第1原料収容部R1を含む領域X1～X2においては、固体原料M1の配置される領域の温度は一定（低温）T1であり、設置台3と基板2を含む領域X2～X4においては、温度は一定（高温）T3である。

[0043] 図6は、第2原料収容部及び基板を、これらの位置と温度の関係を示すグラフと共に示す図である。

[0044] 第2原料収容部2に関して、位置X1は、第2原料収容部R2のガス導入口の位置、位置X2は、第2原料収容部R2のガス出射口の位置、位置X3は、基板2の重心位置、位置X4は、重心位置X3に対して、位置X2とは逆側の位置である。

[0045] 第2原料収容部R2を含む領域X1～X2においては、固体原料M2の配

置される領域の温度は一定（中温） T_2 であり、設置台3と基板2を含む領域 $X_2 \sim X_4$ においては、温度は一定（高温） T_3 である。

[0046] この製造装置によれば、 ZnO 成膜時の温度 T_1 、 T_2 が異なる第1及び第2原料収容部 R_1 、 R_2 が存在しており、少なくとも一方の第1原料収容部 R_1 に塩素ガスが供給される。そうすると、 Zn 固体原料 M_1 (M_2)と塩素ガス (Cl_2)との反応によって、 $ZnCl_2$ が生成される。また、加熱によって Zn 自身が気体化し、基板2の表面上で酸素ガスと反応する。なお、温度 T_1 は、 $ZnCl_2$ の生成に求められる温度であり、温度 T_2 は、 Zn の気化（昇華）に求められる温度である。これら2種類の Zn 系材料 ($ZnCl_2$ 、 Zn)と酸素とが反応することで、高品質な ZnO 膜を製造することが可能となる。なぜならば、基板上において、 $ZnCl_2 + 0.5O_2 = ZnO + Cl_2$ の膜成長反応が進む際に、この反応系に気体となる Zn が供給されると、 $Zn + Cl_2 = ZnCl_2$ の反応が生じて、上記膜成長反応が促進される。そうでない場合には Cl_2 によるエッチング反応が生じて、膜成長反応が阻害される。かかる原理を用いて、気体の Zn を $ZnCl_2$ とは別の箇所から供給することで、高品質の ZnO 膜が製造できる。

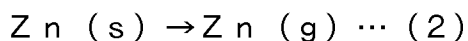
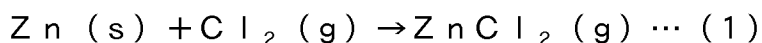
[0047] なお、温度 T_1 、 T_2 、 T_3 の設定可能範囲は以下の通りである。

$$200^{\circ}\text{C} \leq T_1 \leq 420^{\circ}\text{C}$$

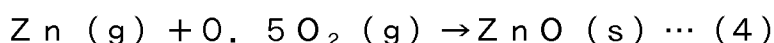
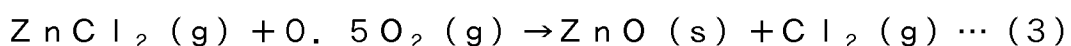
$$300^{\circ}\text{C} \leq T_2 \leq 600^{\circ}\text{C}$$

$$600^{\circ}\text{C} \leq T_3 \leq 1000^{\circ}\text{C}$$

[0048] なお、原料収容部 R_1 、 R_2 においては、(s)を固体、(g)を気体として、以下の2種類の反応が生じる。なお、 P° は、初期分圧を示している。



[0049] また、基板表面においては、以下の反応が生じる。



[0050] また、各ガスの圧力 P は、以下の関係を有している。

$$P(Cl_2) + P(ZnCl_2) + P(Zn) + P(O_2) + P(N_2) = 1 \dots (5)$$

$$P^0(ZnCl_2) - P(ZnCl_2) - P(Zn) = 2P^0(O_2) - 2P^0(O_2) \dots (6)$$

$$P^0(ZnCl_2) = P(ZnCl_2) + P(Cl_2) \dots (7)$$

[0051] 図7は、第2のZnO膜の製造装置の縦断面構成を示す図である。

[0052] 第2のZnO膜の製造装置は、図2～図4に示した第1の製造装置として、第1原料収容部R1と、第2原料収容部R2とは、第1原料収容部R1を通ったガスが、第2原料収容部R2内を通るように連続している点が異なり、その他の点は、同一である。同図では、第1原料収容部R1と、第2原料収容部R2とは、連結管Jを用いて接続されている。また、第1の製造装置において用いた第1及び第2ガス供給源は、共通ガス供給源G12に置換されることになる。共通ガス供給源G12は、共通流量制御装置C12を介して、供給管P12に接続され、供給管P12は第1原料収容部R1に接続され、第1原料収容部R1は連結管Jを介して、第2原料収容部R2に接続されている。

[0053] 共通ガス供給源G12からは、塩素ガスと窒素ガスの混合ガスが供給され、共通ガスA12（塩素ガス）は、第1原料収容部R1の固体原料M1と反応し、続いて、第2原料収容部R2の固体原料M2と接触して、その出射口から基板2に向けて移動する。各原料収容部R1、R2は、ヒータH1、H2によって加熱され、基板2及び設置台3はヒータH3によって加熱される。

[0054] 図7に示す制御装置CONTは、第1原料収容部R1の温度T1、第2原料収容部R2の温度T2、基板2の配置された設置台3の温度T3が、ZnO膜の成膜時において、 $T1 < T2 < T3$ の関係を満たすように、加熱手段（H1、H2、H3）を制御する。また、ZnO膜の成膜時においては、共通ガス供給源（塩素ガス供給源）G12から第1及び第2原料収容部R1、R2に供給される塩素ガスの流量を制御し、且つ、第3ガス供給源（酸素ガ

ス供給源) G 3 から反応容器 1 内に供給される酸素ガスの流量を制御する。制御装置 CONT は、ヒータ H 1, H 2, H 3, 流量制御装置 C 1 2, C 3 を制御している。

[0055] この製造装置においても、上述の装置と同様に、Zn 固体原料と塩素ガス (Cl_2) との反応によって、 ZnCl_2 が生成され、また、加熱によって Zn 自身が気体化 (昇華) し、基板表面上で酸素ガスと反応する。これら 2 種類の Zn 系材料 (ZnCl_2 、Zn) と酸素とが反応することで、高品質な ZnO 膜を製造することが可能となる。なお、温度 T 1 は、 ZnCl_2 の生成に求められる温度であり、温度 T 2 は、Zn の気化 (昇華) に求められる温度である。上述のように、基板上において、 $\text{ZnCl}_2 + 0.5 \text{O}_2 = \text{ZnO} + \text{Cl}_2$ の膜成長反応が進む際に、この反応系に気体となる Zn が供給されると、 $\text{Zn} + \text{Cl}_2 = \text{ZnCl}_2$ の反応が生じて、上記膜成長反応が促進される。そうでない場合には Cl_2 によるエッチング反応が生じて、膜成長反応が阻害される。気体の Zn は、 ZnCl_2 とは別の箇所から供給されるが、双方の気体が同一の経路を通ることを妨げる理由はなく、高品質の ZnO 膜が製造できることが確認された。

[0056] 図 8 は、第 1 及び第 2 原料収容部及び基板を、これらの位置と温度の関係を示すグラフと共に示す図である。

[0057] 反応容器 1 内の径方向の位置 X を、ガスの上流から順番に、X 0, X 1, X 2, X 3, X 4 とする。位置 X 0 は、第 1 原料収容部 R 1 のガス導入口の位置、位置 X 1 は、第 1 原料収容部 R 1 のガス出射口の位置、位置 X 2 は、第 2 原料収容部 R 2 のガス出射口の位置、位置 X 3 は、基板 2 の重心位置、位置 X 4 は、重心位置 X 3 に対して、位置 X 2 とは逆側の位置である。

[0058] 第 1 原料収容部 R 1 を含む領域 X 0 ~ X 1 においては、固体原料 M 1 の配置される領域の温度は一定 (低温) T 1 であり、第 2 原料収容部 R 2 を含む領域 X 1 ~ X 2 においては、固体原料 M 2 の配置される領域の温度は基板に近づくにつれ高くなっている。すなわち、領域 X 1 ~ X 2 においては、温度勾配を有しており、面内の温度の平均値は (中温) T 2 である。設置台 3 と

基板 2 を含む領域 $X_2 \sim X_4$ においては、温度は一定（高温） T_3 である。いずれにしても、 $T_1 < T_2 < T_3$ が満たされている。なお、温度 T_1 、 T_2 は各固体原料 M_1 、 M_2 の配置されるそれぞれの領域内の温度の平均値、 T_3 は基板温度の面内の平均値である。

[0059] 図 9 は、第 2 の ZnO 膜の製造装置を変形した製造装置の縦断面構成を示す図である。

[0060] この装置は、図 7 に示した製造装置において、連結管 J を除き、第 1 原料収容部 R_1 と第 2 原料収容部 R_2 の底面がフラットに連続したものである。この場合、全体の原料収容部の長さ方向の中点位置を第 1 及び第 2 原料収容部 R_1 、 R_2 の境界位置 B とすることができる。その他の構成は、図 7 及び図 9 に示したものと同一である。

[0061] 図 10 は、図 9 に示す ZnO 膜の製造装置を変形した製造装置の縦断面構成を示す図である。

[0062] この製造装置においては、図 9 に示した製造装置と比較して、第 1 原料収容部 R_1 と、第 2 原料収容部 R_2 とは、第 1 原料収容部 R_1 を通ったガスが、第 2 原料収容部 R_2 内を通るように連続している点では同一である。一方、本例では、第 1 及び第 2 原料収容部 R_1 、 R_2 の底面 IS は、この底面よりも上方に位置する水平面（例：供給管 P_{12} の軸に平行な水平面）からの深さが、第 2 原料収容部 R_2 のガス出射口に向かうにしたがって深くなるように、傾斜している。他の点は、図 9 に示した製造装置と同一である。

[0063] この場合、 Zn を含有する固体原料 M_1 、 M_2 は、底面 IS に沿って、重力により、ガス出射口に近い方に近づいてくる。したがって、固体原料 M_1 、 M_2 の量の変動しても、高い再現性で固体原料 M_1 、 M_2 を配置することができ、固体原料位置のばらつきを抑え、 ZnO 膜の品質を安定化させることができる。

[0064] 上述の製造装置（図 9）を用いて ZnO 膜を製造した。製造条件は、以下の通りである。なお、分圧は、基板表面直上の近傍領域（表面から 1 cm 以内）の圧力を示す。なお、この実験においては、反応容器 1 として石英管 1

Oを用いた。

[0065] (サンプル1)

- ・ 反応容器内圧力 = 1 (a t m)
- ・ 基板2 : Z n O 基板
- ・ 共通ガス A 1 2 : C l ₂ + N ₂
- ・ 第3ガス A 3 : O ₂ + N ₂
- ・ 温度 T 1 = 3 8 0 °C
- ・ 温度 T 2 = 4 0 0 °C
- ・ 温度 T 3 = 1 0 0 0 °C
- ・ Z n C l ₂ 分圧 = 2 . 2 E - 4 (a t m)
- ・ Z n 分圧 = 8 E - 6 (a t m)
- ・ O ₂ 分圧 = 5 . 1 E - 2 (a t m)
- ・ N ₂ 分圧 = 9 . 5 E - 1 (a t m)
- ・ 成長時間 = 6 0 分
- ・ V I / I I = 4 4 7

[0066] 図11は、上述の製造装置(図9)を用いて製造したZnO膜の表面の顕微鏡像を示す図である。第2原料収容部R2から反応容器1内に供給された原料ガスは、基板表面において、酸素ガスと反応し、基板上にZnO膜を形成する。同図では、基板表面上における原料ガスの上流側の位置(A)、中流における位置(B)、下流における位置(C)が示されている。いずれの場合も、良好なモフォロジーが観察された。ZnO膜の表面粗さを、AFM(原子間力顕微鏡)を用いて測定した。この場合、表面粗さ(二乗平均平方根(RMS))は、上流において0.128nm、中流において0.128nm、下流において0.122nmであった。すなわち、位置に拘らず、表面粗さは一定であり、また、非常に平坦な表面を得ることができた。

[0067] 図12は、X線回折測定におけるX線入射方向に対するX線回折方向の角度 ω (°)と強度(a. u.)の関係を示すグラフである。測定試料は、上記サンプル1である。

[0068] グラフ (A) では、 $\text{FWHM}=18 \text{ (arcsec)}$ が得られている。測定した ZnO 膜の結晶方位 (Tilt) は (002) である。この値は、基板の FWHM と比較しても、殆ど変化がなく、非常に高品質な結晶が得られていることが分かる。なお、全てのサンプルにおいて、下地となる ZnO 基板は、その結晶方位、すなわち面方位 (002) に関する X 線回折ピークの FWHM が、 17 (arcsec) であり、水熱合成した n 形 ZnO 基板である。

[0069] グラフ (B) の場合、 $\text{FWHM}=13 \text{ (arcsec)}$ が得られている。測定した ZnO 膜の結晶方位 (Twist) は (101) である。この値は、基板の FWHM と比較しても、殆ど変化がなく、非常に高品質な結晶が得られていることが分かる。なお、特許文献 1 の FWHM は、最高でも 1200 (arcsec) であり、本実施形態の ZnO 膜は、従来の ZnO 膜と比較して、非常に高品質であることが分かる。

[0070] なお、サンプル 1 の製造条件における比率 VI / II (= 6 族の酸素 (O) のモル濃度 / 2 族の亜鉛 (Zn) のモル濃度) と成長時間のみを変更した場合のサンプルの FWHM は、以下の通りであった。

[0071] (サンプル 2)

- ・ 反応容器内圧力 = 1 (atm)
- ・ 基板 2 : ZnO 基板
- ・ 共通ガス A12 : $\text{Cl}_2 + \text{N}_2$
- ・ 第 3 ガス A3 : $\text{O}_2 + \text{N}_2$
- ・ 温度 $T1 = 380^\circ\text{C}$
- ・ 温度 $T2 = 400^\circ\text{C}$
- ・ 温度 $T3 = 1000^\circ\text{C}$
- ・ ZnCl_2 分圧 = $2.2 \text{E} - 4 \text{ (atm)}$
- ・ Zn 分圧 = $8 \text{E} - 6 \text{ (atm)}$
- ・ O_2 分圧 = $1.3 \text{E} - 1 \text{ (atm)}$
- ・ N_2 分圧 = $8.7 \text{E} - 1 \text{ (atm)}$

- ・ 成長時間 = 60 分
- ・ $V I / I I = 1140$

[0072] なお、サンプル測定時の結晶方位が $T i l t (002)$ の場合を (A)、 $T w i s t (101)$ の場合を (B) とする。

(A) ; $F W H M = 20 (a r c s e c)$

(B) ; $F W H M = 13 (a r c s e c)$

[0073] (サンプル 3)

- ・ 反応容器内圧力 = 1 (a t m)
- ・ 基板 2 : $Z n O$ 基板
- ・ 共通ガス A 1 2 : $C l_2 + N_2$
- ・ 第 3 ガス A 3 : $O_2 + N_2$
- ・ 温度 $T 1 = 380^{\circ}C$
- ・ 温度 $T 2 = 400^{\circ}C$
- ・ 温度 $T 3 = 1000^{\circ}C$
- ・ $Z n C l_2$ 分圧 = $2.2 E - 4 (a t m)$
- ・ $Z n$ 分圧 = $8 E - 6 (a t m)$
- ・ O_2 分圧 = $1.3 E - 1 (a t m)$
- ・ N_2 分圧 = $8.7 E - 1 (a t m)$
- ・ 成長時間 = 360 分
- ・ $V I / I I = 1140$

[0074] なお、サンプル測定時の結晶方位が $T i l t (002)$ の場合を (A)、 $T w i s t (101)$ の場合を (B) とする。

(A) ; $F W H M = 18 (a r c s e c)$

(B) ; $F W H M = 13 (a r c s e c)$

[0075] (サンプル 4)

- ・ 反応容器内圧力 = 1 (a t m)
- ・ 基板 2 : $Z n O$ 基板
- ・ 共通ガス A 1 2 : $C l_2 + N_2$

- ・ 第3 ガス A 3 : $O_2 + N_2$
- ・ 温度 $T_1 = 380^\circ C$
- ・ 温度 $T_2 = 400^\circ C$
- ・ 温度 $T_3 = 1000^\circ C$
- ・ $ZnCl_2$ 分圧 = 2.2×10^{-4} (atm)
- ・ Zn 分圧 = 8×10^{-6} (atm)
- ・ O_2 分圧 = 1.3×10^{-1} (atm)
- ・ N_2 分圧 = 8.7×10^{-1} (atm)
- ・ 成長時間 = 540 分
- ・ $V_{II}/I_{II} = 1140$

[0076] なお、サンプル測定時の結晶方位が $Tilt(002)$ の場合を (A)、 $Twist(101)$ の場合を (B) とする。

(A) ; FWHM = 46 (arcsec)

(B) ; FWHM = 30 (arcsec)

[0077] 図13は、 ZnO 膜内の深さ (μm) と不純物濃度 (cm^{-3}) との関係を示すグラフである。この ZnO 膜は、サンプル3である。

[0078] この測定は、二次イオン質量分析装置 (SIMS) を用いて行った。同図 (A) は、 Cs^+ イオンを照射して、 H , C , Si , Cl の元素分析を行った結果であり、同図 (B) は、 O_2^+ イオンを照射して、 Li , Al , Ga の元素分析を行った結果である。 C , H , Cl などの不純物は、バックグラウンドレベルであり、非常に良質な ZnO 膜が形成されていることが分かる。同図 (B) において Al の濃度が上昇しているが、これは、 ZnO 基板が水熱合成法で作製したものであるため、 Al が混入している。 ZnO 膜には、 Al は存在していないので、 ZnO 膜の厚みは $1.27 \mu m$ であることが分かる。

[0079] 次に、 $C-V$ 特性を評価した。

[0080] 図14は、 $C-V$ 測定用の MOS ダイオードの構造を示す図である。

[0081] ZnO 基板2上に、 ZnO 膜2Aを成長させ、 ZnO 膜2A上に絶縁膜S

OGを形成し、この上に直径100 μm の電極E1をマスクを用いて形成した。基板2の下面全面には電極E2を形成した。ZnO膜2Aの厚みは2.1 μm 、絶縁膜SOGの厚みは200 nm、電極材料はTi (10 nm) / Au (200 nm) を用い、電極は蒸着法を用いて形成した。絶縁膜SOGは、スピノンガラス材料であり、東京応化工業（株）製のOCDT-12であり、スピノンガラス材料の塗布後に400℃、30分の加熱を行って形成した。なお、このZnO膜は、サンプル4である。

[0082] 下面電極E2をグラウンドに接続し、上面電極E1に加える電圧を変化させて、容量 (F/cm^2) を測定した。

[0083] 図15は、電圧 (V) と単位面積当たりの容量 (F/cm^2) との関係を示すグラフである。正の電圧が印加されると、容量は増加し、5 V以上では一定値に飽和している。このことからZnO成長膜がn形結晶であることが分かる。この曲線から、アンドープの場合のキャリア濃度を計算することができる。この場合のキャリア濃度は、 $7.6 \times 10^{15} (\text{cm}^{-3})$ であり、十分に低く、大きな欠陥がないことが分かった。

[0084] 図16は、ZnCl₂供給分圧 (atm) と成長速度 ($\mu\text{m}/\text{h}$) との関係を示すグラフである。分圧は、基板表面直上の近傍領域（表面から1 cm以内）の圧力を示す。データD0～D5が同グラフ中にプロットしてある。データD4のみは、他の実測データD0, D1, D2, D3, D5から推定される曲線（点線）上の成長速度=0 ($\mu\text{m}/\text{h}$) の場合の仮想データである。

[0085] 各データD0, D1, D2, D3, D5を得るための条件は、以下の通りである。なお、VI/II (=6族の酸素(O)のモル濃度/2族の亜鉛(Zn)のモル濃度) は、D0以外1200に固定した。

[0086] (サンプル(データD0))

- ・ 反応容器内圧力=1 (atm)
- ・ 基板2: ZnO基板
- ・ 共通ガスA12: Cl₂+N₂

- ・ 第3ガスA3 : $O_2 + N_2$
- ・ 温度T1 = 380℃
- ・ 温度T2 = 400℃
- ・ 温度T3 = 1000℃
- ・ $ZnCl_2$ 分圧 = 0 (atm)
- ・ Zn分圧 = $8E-6$ (atm)
- ・ O_2 分圧 = $1.3E-1$ (atm)
- ・ N_2 分圧 = $8.7E-1$ (atm)
- ・ 成長時間 = 60分

[0087] (サンプル (データD1))

- ・ 反応容器内圧力 = 1 (atm)
- ・ 基板2 : ZnO基板
- ・ 共通ガスA12 : $Cl_2 + N_2$
- ・ 第3ガスA3 : $O_2 + N_2$
- ・ 温度T1 = 380℃
- ・ 温度T2 = 400℃
- ・ 温度T3 = 1000℃
- ・ $ZnCl_2$ 分圧 = $8.8E-5$ (atm)
- ・ Zn分圧 = $8E-6$ (atm)
- ・ O_2 分圧 = $6.6E-2$ (atm)
- ・ N_2 分圧 = $9.3E-1$ (atm)
- ・ 成長時間 = 60分

[0088] (サンプル (データD2))

- ・ 反応容器内圧力 = 1 (atm)
- ・ 基板2 : ZnO基板
- ・ 共通ガスA12 : $Cl_2 + N_2$
- ・ 第3ガスA3 : $O_2 + N_2$
- ・ 温度T1 = 380℃

- ・ 温度 $T_2 = 400^\circ\text{C}$
- ・ 温度 $T_3 = 1000^\circ\text{C}$
- ・ ZnCl_2 分圧 $= 2.2 \times 10^{-4} \text{ (atm)}$
- ・ Zn 分圧 $= 8 \times 10^{-6} \text{ (atm)}$
- ・ O_2 分圧 $= 1.3 \times 10^{-1} \text{ (atm)}$
- ・ N_2 分圧 $= 8.7 \times 10^{-1} \text{ (atm)}$
- ・ 成長時間 $= 60 \text{ 分}$

[0089] (サンプル (データ D3))

- ・ 反応容器内圧力 $= 1 \text{ (atm)}$
- ・ 基板 2 : ZnO 基板
- ・ 共通ガス A12 : $\text{Cl}_2 + \text{N}_2$
- ・ 第3ガス A3 : $\text{O}_2 + \text{N}_2$
- ・ 温度 $T_1 = 380^\circ\text{C}$
- ・ 温度 $T_2 = 400^\circ\text{C}$
- ・ 温度 $T_3 = 1000^\circ\text{C}$
- ・ ZnCl_2 分圧 $= 3.3 \times 10^{-4} \text{ (atm)}$
- ・ Zn 分圧 $= 8 \times 10^{-6} \text{ (atm)}$
- ・ O_2 分圧 $= 2 \times 10^{-1} \text{ (atm)}$
- ・ N_2 分圧 $= 8 \times 10^{-1} \text{ (atm)}$
- ・ 成長時間 $= 60 \text{ 分}$

[0090] (サンプル (データ D5))

- ・ 反応容器内圧力 $= 1 \text{ (atm)}$
- ・ 基板 2 : ZnO 基板
- ・ 共通ガス A12 : $\text{Cl}_2 + \text{N}_2$
- ・ 第3ガス A3 : $\text{O}_2 + \text{N}_2$
- ・ 温度 $T_1 = 380^\circ\text{C}$
- ・ 温度 $T_2 = 400^\circ\text{C}$
- ・ 温度 $T_3 = 1000^\circ\text{C}$

- ・ ZnCl_2 分圧 = 4.4×10^{-4} (atm)
- ・ Zn 分圧 = 8×10^{-6} (atm)
- ・ O_2 分圧 = 2.6×10^{-1} (atm)
- ・ N_2 分圧 = 7.4×10^{-1} (atm)
- ・ 成長時間 = 60 分

[0091] 上述の結果によれば、 Cl_2 の供給量を増加させると、成長速度が低下し、エッチングが進行することが分かる。

[0092] すなわち、データ D1～D4 を観察すると、 ZnO 膜を成長させるためには、制御装置 CONT は、共通ガス供給源（塩素ガス供給源）G12 から供給される塩素ガス（ Cl_2 ）の量を制御し、塩化亜鉛ガス（ ZnCl_2 ）の分圧を、基板表面の直上の近傍領域において、 8.8×10^{-5} 気圧以上 3.6×10^{-4} 気圧（= D4 における ZnCl_2 分圧）以下に設定することが好ましい。塩化亜鉛ガスの分圧が、当該下限以上においては、 ZnO 膜は成長するが、当該上限を超えると ZnO 膜のエッチングが始まり、 ZnO 膜が成長しないからである。なお、データ D0 に示すように、塩化亜鉛ガス（ ZnCl_2 ）の分圧が 0 気圧（以上）の場合においても、 ZnO 膜は成長する。

[0093] また、データ D1～D3 を観察すると、制御装置 CONT は、共通ガス供給源（塩素ガス供給源）G12 から供給される塩素ガスの量を制御し、塩化亜鉛ガス（ ZnCl_2 ）の分圧を、基板表面の直上の近傍領域において、 8.8×10^{-5} 気圧以上 3.3×10^{-4} 気圧以下に設定することが好ましい。塩素ガスの分圧が、当該範囲内においては、十分に ZnO 膜が成長するからである。

[0094] また、データ D1～D2 を観察すると、制御装置 CONT は、共通ガス供給源（塩素ガス供給源）G12 から供給される塩素ガスの量を制御し、塩化亜鉛ガスの分圧を、基板表面の直上の近傍領域において、 8.8×10^{-5} 気圧以上 2.2×10^{-4} 気圧以下に設定することが好ましい。塩化亜鉛ガスの分圧が、当該範囲内においては、 ZnO 膜の成長速度が一定となり、安定した制御が可能となるからである。

[0095] なお、以下では、ZnO膜成長における考察について説明する。

[0096] 図17は、温度T (°C) とZn分圧 (atm) との関係を示すグラフ（蒸気圧曲線）である。温度Tの上昇に伴って、固体原料から直接昇華して気体となるZnが発生する。温度Tが330°Cを超えた場合、少しずつZnが気体化することがわかる。

[0097] 図18は、上記V_I/I_Iと成長速度 (μm/h) との関係を示すグラフである。実線は計算によって求めた理論曲線である。Zn分圧が上昇するにしたがって、成長速度は増加することが分かる。ZnO基板の温度T₃ = 1000°C、原料収容部におけるCl₂供給分圧2.2 × 10⁻⁴ (atm) とし、金属Znを原料収容部に配置して、データを測定した。なお、T₁ = 380°C、T₂ (平均値) = 400°Cである。その他は、サンプル1の形成条件と同じである。

[0098] Zn分圧が0 (atm) の場合、上述の(3)の反応式のみが進行すると考えられるが、実際には、温度330°C以上ではZnが蒸発し、(4)の反応も進行する。また、V_I/I_Iが500以下ではZn分圧は7.4 × 10⁻⁶ ~ 8.5 × 10⁻⁶ (atm) である。V_I/I_Iが1000以上では、成長速度が低下するが、これはO₂分圧が増大することで、気相でZn原子がO₂と反応しているものと考えることができる。

[0099] 図19は、熱平衡解析により求めたZnCl₂供給分圧 (atm) とCl₂分圧 (atm) との関係を示すグラフである。

[0100] 上述の成長速度の考察から、Cl₂量が増加すると、成長速度が低下することが判明した。同グラフは、未反応のCl₂供給量を加えて計算したものである。この結果から、Cl₂供給量を増加させると、Znとは反応しないCl₂が増加し、この未反応のCl₂によって、ZnO膜がエッチングされていることが分かる。

[0101] 図20は、ZnO膜の成膜の時間 (hour) と、厚み (μm) 及び成長速度 (μm/h) との関係を示すグラフである。サンプルの作製条件は、データD2のサンプルのものと同一である。時間の経過とともに、安定して厚

みが増加していることが分かる。すなわち、成長速度は、ほぼ一定である。

[0102] 図21(A)は、温度 T (°C)と成長速度 ($\mu\text{m}/\text{h}$)との関係を示すグラフである。サンプルの作製条件は、データD2のサンプルのものと同一である。 $V_1/I_1=1200$ とし、 Cl_2 供給量 2.2×10^{-4} (atm)とし、基板温度 T_3 を変化させた。これにより、温度に対する明確な傾向が観察される。この反応は、表面反応律速であると考えられる。

[0103] なお、上記成長速度は、基板の中心における成長速度である。また、図21(B)は、基板位置 (cm)と成長速度 ($\mu\text{m}/\text{h}$)との関係を示すグラフである。基板上の位置が遠くなると、成長速度は僅かに低下する。なお、基板位置の原点は ZnCl_2 の成長領域への吹き出し部であり、 ZnCl_2 の流れる下流に向けて、位置が大きくなるとする。

[0104] その他、各種のデータの測定を行った。図22及び図23は、各種条件毎の ZnO 膜の特性を示す図表である。サンプルの条件は、各種変数 (温度 T_3 、 ZnCl_2 分圧 ($P(\text{ZnCl}_2)$ 基板近傍)、成長時間 (hour)、 V_1/I_1)を除き、データD2のサンプルと同一である。変数を変化させた場合、表面粗さRMS (nm)、フォトルミネッセンス (PL) スペクトルにおける近バンド端発光 (NBE) のFWHM (meV)、結晶欠陥の度合い (=ディープレベルの発光強度 (Deep) / NBE強度) を測定した。いずれの場合も、FWHMが小さく、また、結晶欠陥の度合いも小さいことが確認され、極めて良質な ZnO 膜が形成されていることが判明した。また、温度 T_3 は $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ まで変化させることができ、 ZnCl_2 分圧も $8.8 \times 10^{-5} \sim 3.3 \times 10^{-4}$ (atm) まで変化させることができ、時間は1時間から9時間まで変化させることができ、 V_1/I_1 は20～2400まで変化させることができ、これらの場合に、優れた特性の ZnO 膜が得られることが判明した。

[0105] 図24は、 ZnO 基板表面を、オリンパス製のノマルスキー微分干渉顕微鏡で観察した表面顕微鏡写真を示す図である。本例は、図7の装置において、温度一定の単一の第1原料収容部のみを備えることとし、第2原料収容部

を備えないこととしたものであり、かかる装置を用いて、ZnO膜の結晶成長を試みたものである。成長温度は、1000℃と600℃であるが、基板表面の上流側と中流のいずれにおいても、ZnOは成長しなかった。なお、基板はサファイアであり、その他の条件は、データD2のサンプルと同一である。

[0106] 図25は、ZnO基板表面を、オリンパス製のノマルスキー微分干渉顕微鏡で観察した表面顕微鏡写真を示す図である。本例は、図7の装置において、温度一定の単一の第1原料収容部のみを備えることとし、第2原料収容部を備えないこととしたものであり、かかる装置を用いて、ZnO膜の結晶成長を試みたものである。なお、同図では、塩素ガス濃度を变化させた場合毎の状態が示されている。図24の場合において、塩素ガスの原料収容部内の濃度（モル濃度）を0.2%から10%に増加させると、更に、成長は抑制され、ZnO膜は殆ど成長しなかった。

[0107] 以上、説明したように、上述の製造装置を用いたZnO膜の製造方法は、設置台3に前記基板2を配置する設置工程と、制御装置CONTによって、塩素ガス供給源（G12、G1、G2）から第1原料収容部R1に塩素ガスを供給し、且つ、第3ガス供給源（酸素ガス供給源）G3から反応容器1内に酸素ガスを供給しつつ、第1原料収容部R1の温度T1、第2原料収容部R2の温度T2、基板2の配置された設置台3の温度T3が、 $T1 < T2 < T3$ の関係を満たすように、加熱手段（ヒータH1、H2、H3）を制御する成膜工程とを備えおり、この製造方法によれば、上述のように、高品質のZnO膜を製造することができる。

[0108] また、上述のZnO膜の製造装置は、ZnO膜が形成されるべき基板が配置される設置台3と、設置台3を収容する反応容器と、反応容器内部に連通し、Znを含有する固体原料を収容する第1原料収容部R1と、反応容器内部に連通し、Znを含有する固体原料を収容する第2原料収容部R2と、第1原料収容部R1、及び第2原料収容部R2を加熱する加熱手段（ヒータH1、H2、H3）と、少なくとも第1原料収容部R1に塩素を含むガスを供

給する第1のガス供給源と、反応容器内に酸素を含むガスを供給する第2のガス供給源（上述の第3ガス供給源G3）とを備え、第1原料収容部R1の温度 T_1 、第2原料収容部R2の温度 T_2 が、ZnO膜の成膜時において、 $T_1 < T_2$ の関係を満たしている。この場合において、上述のように、高品質のZnO膜を製造することができる。なお、第2原料収容部R2への流通ガスの供給を行わず、第2原料収容部に配置された原料の基板への供給を、加熱によって、蒸気圧を上昇させるのみで行ったり、分子線エピタキシー（MBE）法を用いて供給する構造も可能である。なお、1気圧（1（atm）：標準大気圧）は、 1.01325×10^5 （Pa）であり、任意のA気圧は、 $A（atm）= A \times 1.01325 \times 10^5$ （Pa）に変換できる。

符号の説明

[0109] 3…設置台、2…基板、CONT…制御装置、G1…キャリアガス供給源、G2…塩素ガス供給源、G3…酸素ガス供給源、1…反応容器、R1…第1原料収容部、R2…第2原料収容部、H1，H2，H3…ヒータ（加熱手段）。

請求の範囲

[請求項1]

ZnO膜が形成されるべき基板が配置される設置台と、
前記設置台を収容する反応容器と、
前記反応容器内部に連通し、Znを含有する固体原料を収容する第1原料収容部と、
前記反応容器内部に連通し、Znを含有する固体原料を収容する第2原料収容部と、
前記設置台、前記第1原料収容部、及び前記第2原料収容部を加熱する加熱手段と、
少なくとも前記第1原料収容部に塩素ガスを供給する塩素ガス供給源と、
前記反応容器内に酸素ガスを供給する酸素ガス供給源と、
制御装置と、を備え、
前記制御装置は、
前記第1原料収容部の温度 T_1 、前記第2原料収容部の温度 T_2 、
前記基板の配置された前記設置台の温度 T_3 が、前記ZnO膜の成膜時において、 $T_1 < T_2 < T_3$ の関係を満たすように、前記加熱手段を制御し、
前記塩素ガス供給源から前記第1原料収容部に供給される塩素ガスの流量を制御し、且つ、
前記酸素ガス供給源から前記反応容器内に供給される酸素ガスの流量を制御する、ことを特徴とするZnO膜の製造装置。

[請求項2]

前記第2原料収容部にキャリアガスを供給するキャリアガス供給源を更に備え、前記第1原料収容部と、前記第2原料収容部とは、これらから出射されるガスの流量を互いに独立して制御することができ、
且つ、前記第1原料収容部からのガスの出射方向と、前記第2原料収容部からのガスの出射方向が異なるよう、離間して配置されている、
ことを特徴とする請求項1に記載のZnO膜の製造装置。

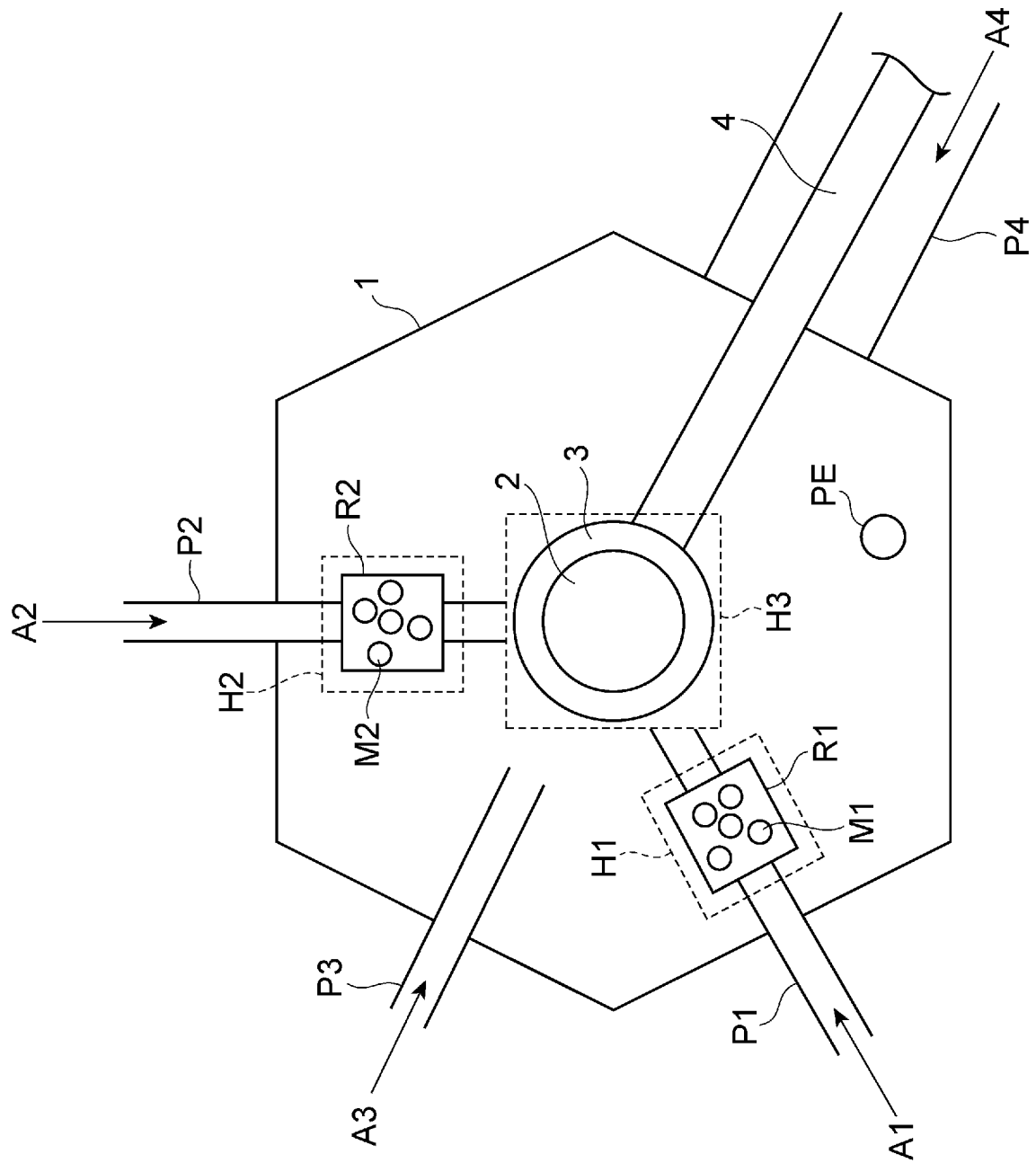
- [請求項3] 前記第1原料収容部と、前記第2原料収容部とは、前記第1原料収容部を通ったガスが、前記第2原料収容部内を通るように連続している、
ことを特徴とする請求項1に記載のZnO膜の製造装置。
- [請求項4] 前記制御装置は、前記塩素ガス供給源から供給される塩素ガスの量を制御し、塩化亜鉛ガスの分圧を、前記基板表面の直上の近傍領域において、 8.8×10^{-5} 気圧以上 3.6×10^{-4} 気圧以下に設定する、
ことを特徴とする請求項1に記載のZnO膜の製造装置。
- [請求項5] 前記制御装置は、前記塩素ガス供給源から供給される塩素ガスの量を制御し、塩化亜鉛ガスの分圧を、前記基板表面の直上の近傍領域において、 8.8×10^{-5} 気圧以上 3.3×10^{-4} 気圧以下に設定する、
ことを特徴とする請求項1に記載のZnO膜の製造装置。
- [請求項6] 前記制御装置は、前記塩素ガス供給源から供給される塩素ガスの量を制御し、塩化亜鉛ガスの分圧を、前記基板表面の直上の近傍領域において、 8.8×10^{-5} 気圧以上 2.2×10^{-4} 気圧以下に設定する、
ことを特徴とする請求項1に記載のZnO膜の製造装置。
- [請求項7] 前記第1原料収容部と、前記第2原料収容部とは、前記第1原料収容部を通ったガスが、前記第2原料収容部内を通るように連続しており、且つ、前記第1及び2原料収容部の底面は、この底面よりも上方に位置する水平面からの深さが、前記第2原料収容部のガス出射口に向かうにしたがって深くなるように、傾斜していることを特徴とする請求項1に記載のZnO膜の製造装置。
- [請求項8] 請求項1に記載のZnO膜の製造装置を用いたZnO膜の製造方法において、
前記設置台に前記基板を配置する設置工程と、

前記制御装置によって、前記塩素ガス供給源から前記第 1 原料収容部に塩素ガスを供給し、且つ、前記酸素ガス供給源から前記反応容器内に酸素ガスを供給しつつ、前記第 1 原料収容部の温度 T_1 、前記第 2 原料収容部の温度 T_2 、前記基板の配置された前記設置台の温度 T_3 が、 $T_1 < T_2 < T_3$ の関係を満たすように、前記加熱手段を制御する成膜工程と、
を備えることを特徴とする ZnO 膜の製造方法。

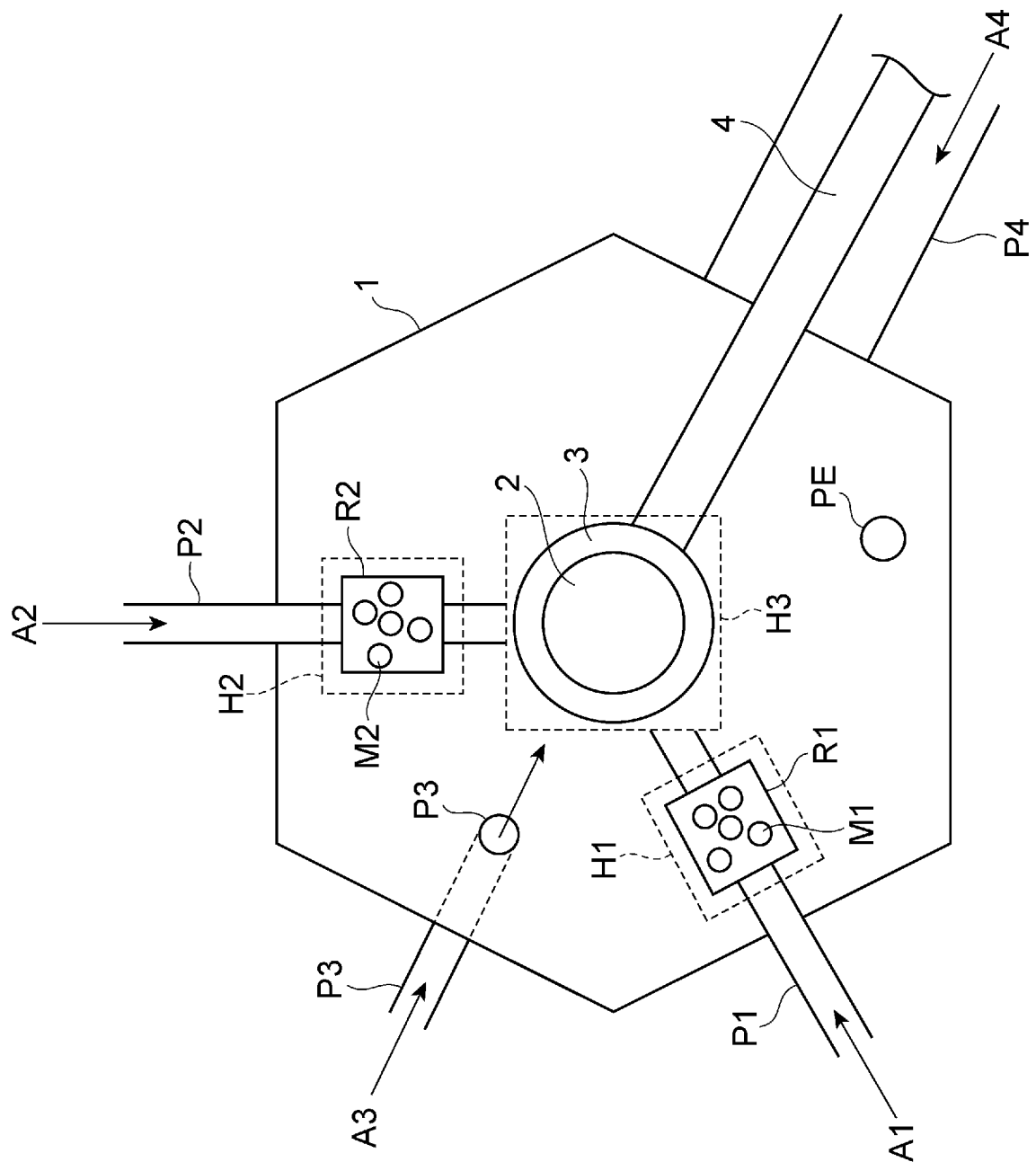
[請求項 9]

ZnO 膜が形成されるべき基板が配置される設置台と、
前記設置台を収容する反応容器と、
前記反応容器内部に連通し、Zn を含有する固体原料を収容する第 1 原料収容部と、
前記反応容器内部に連通し、Zn を含有する固体原料を収容する第 2 原料収容部と、
前記第 1 原料収容部、及び前記第 2 原料収容部を加熱する加熱手段と、
少なくとも前記第 1 原料収容部に塩素を含むガスを供給する第 1 のガス供給源と、
前記反応容器内に酸素を含むガスを供給する第 2 のガス供給源と、
を備え、
前記第 1 原料収容部の温度 T_1 、前記第 2 原料収容部の温度 T_2 が、前記 ZnO 膜の成膜時において、 $T_1 < T_2$ の関係を満たすことを特徴とする ZnO 膜の製造装置。

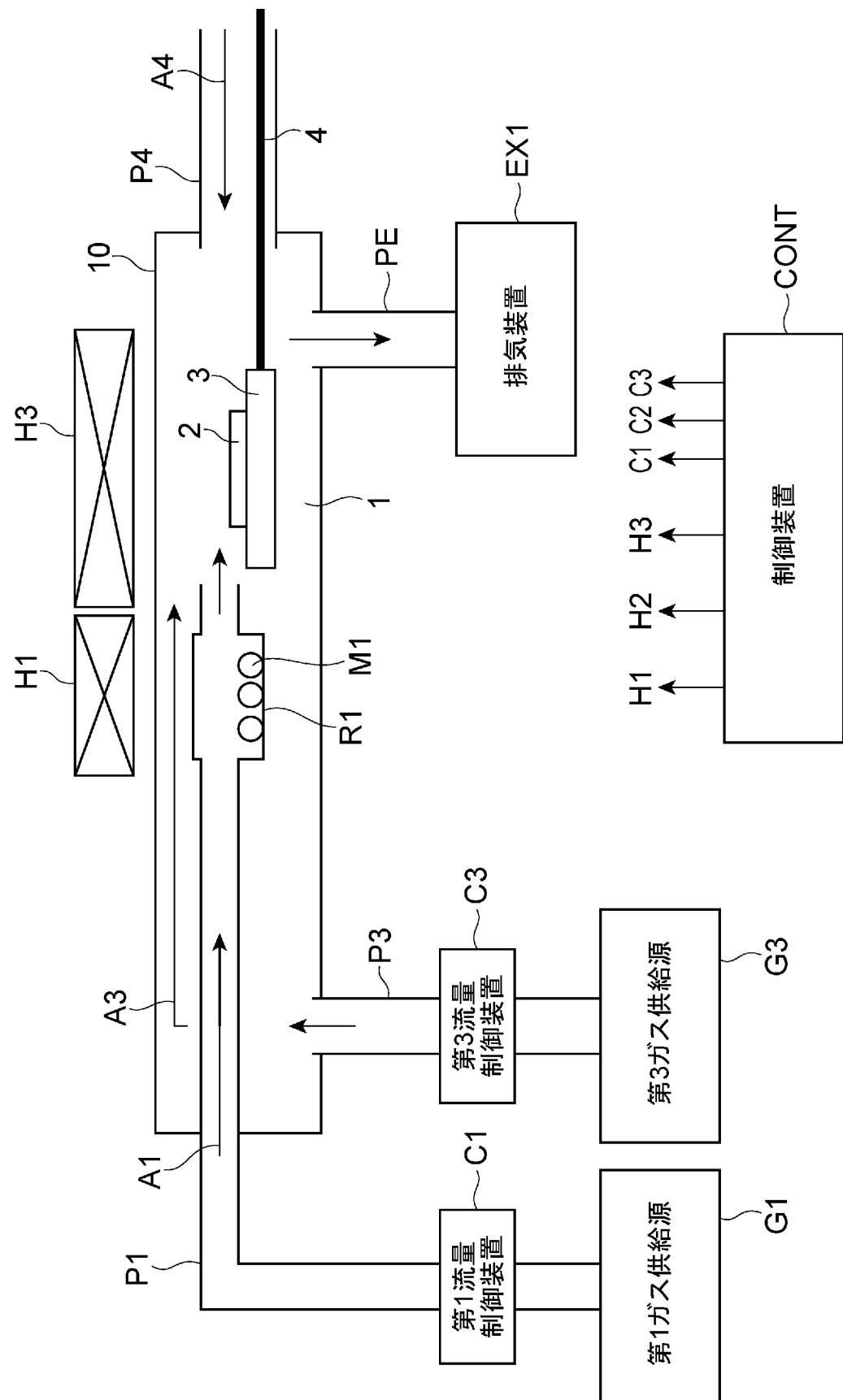
[図1]



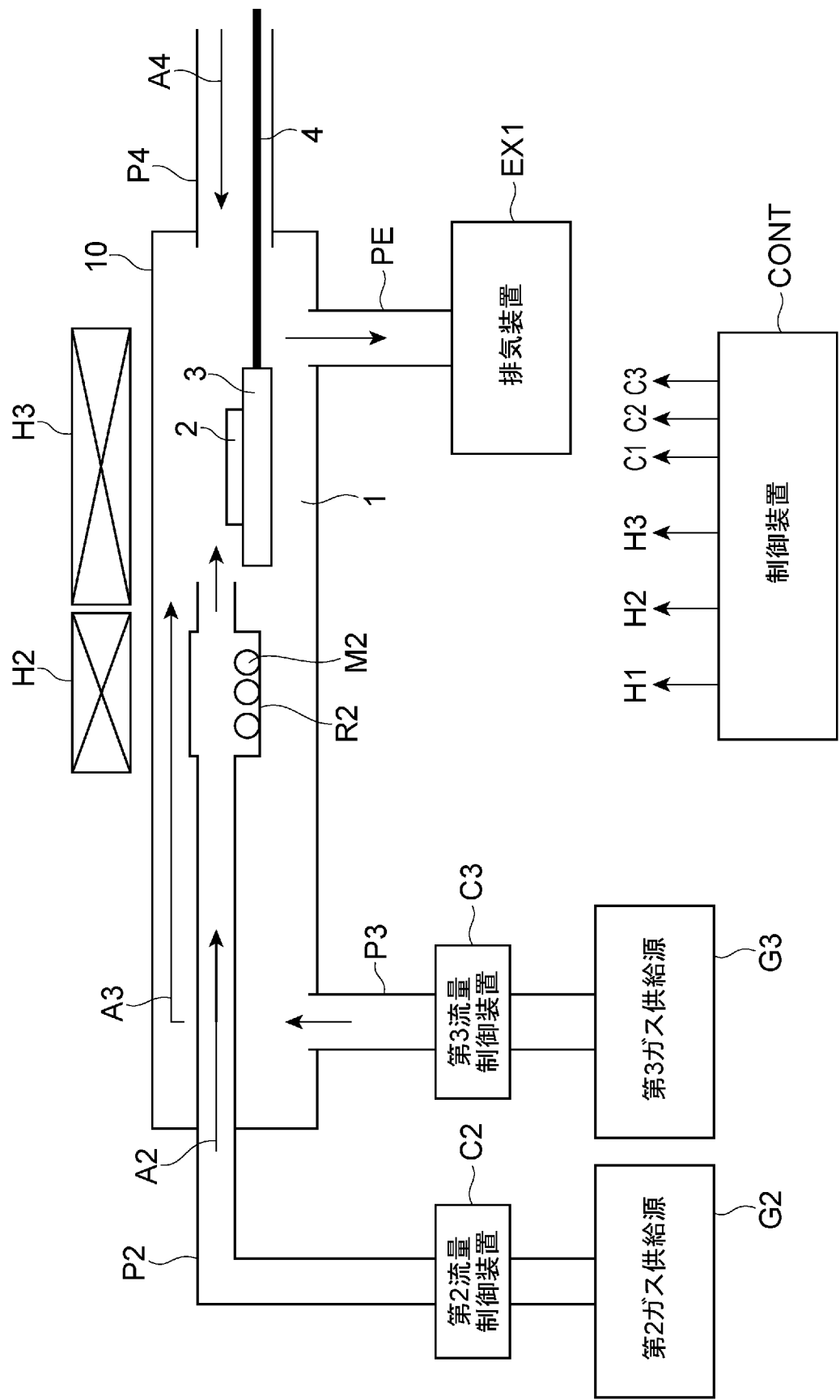
[図2]



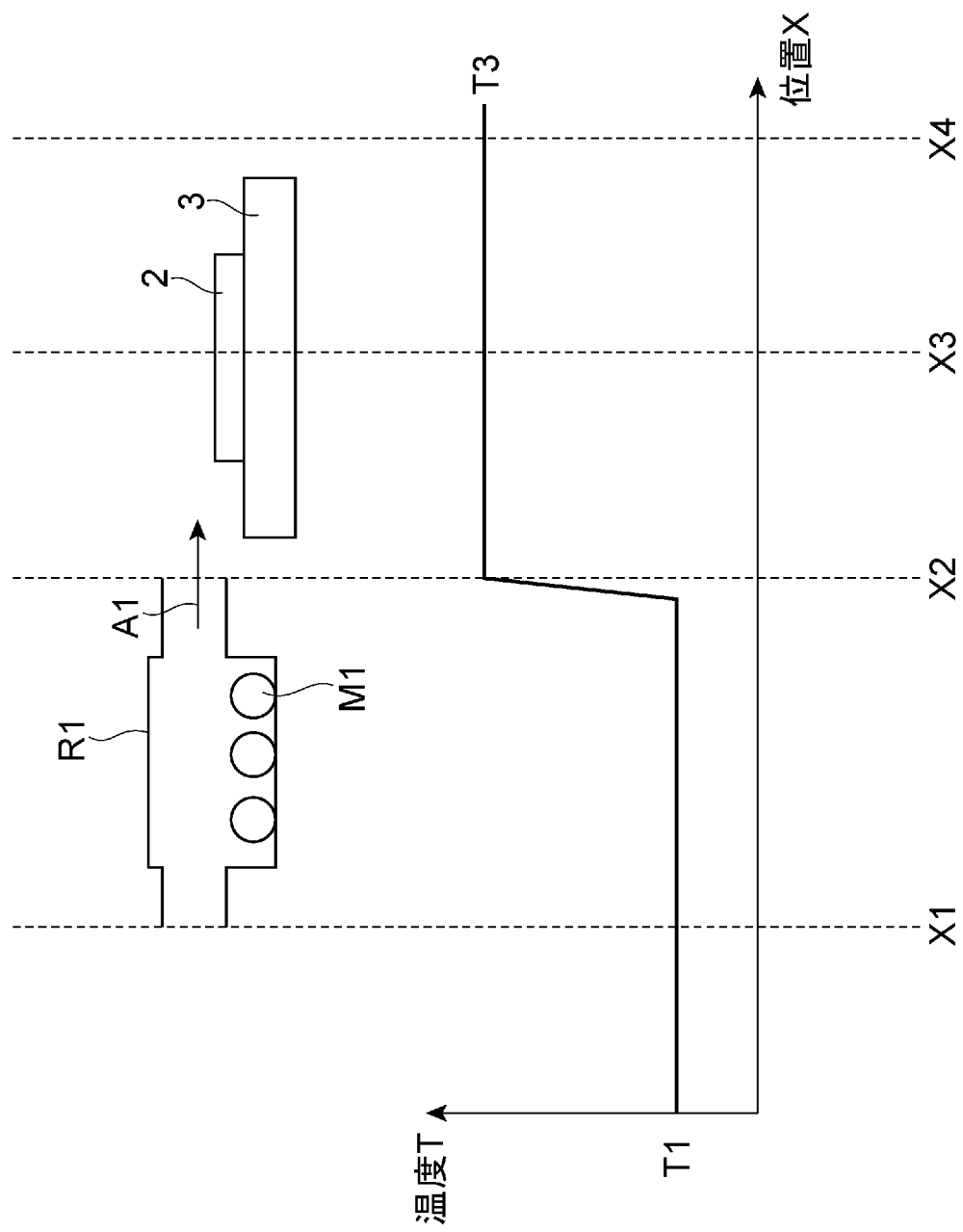
[図3]



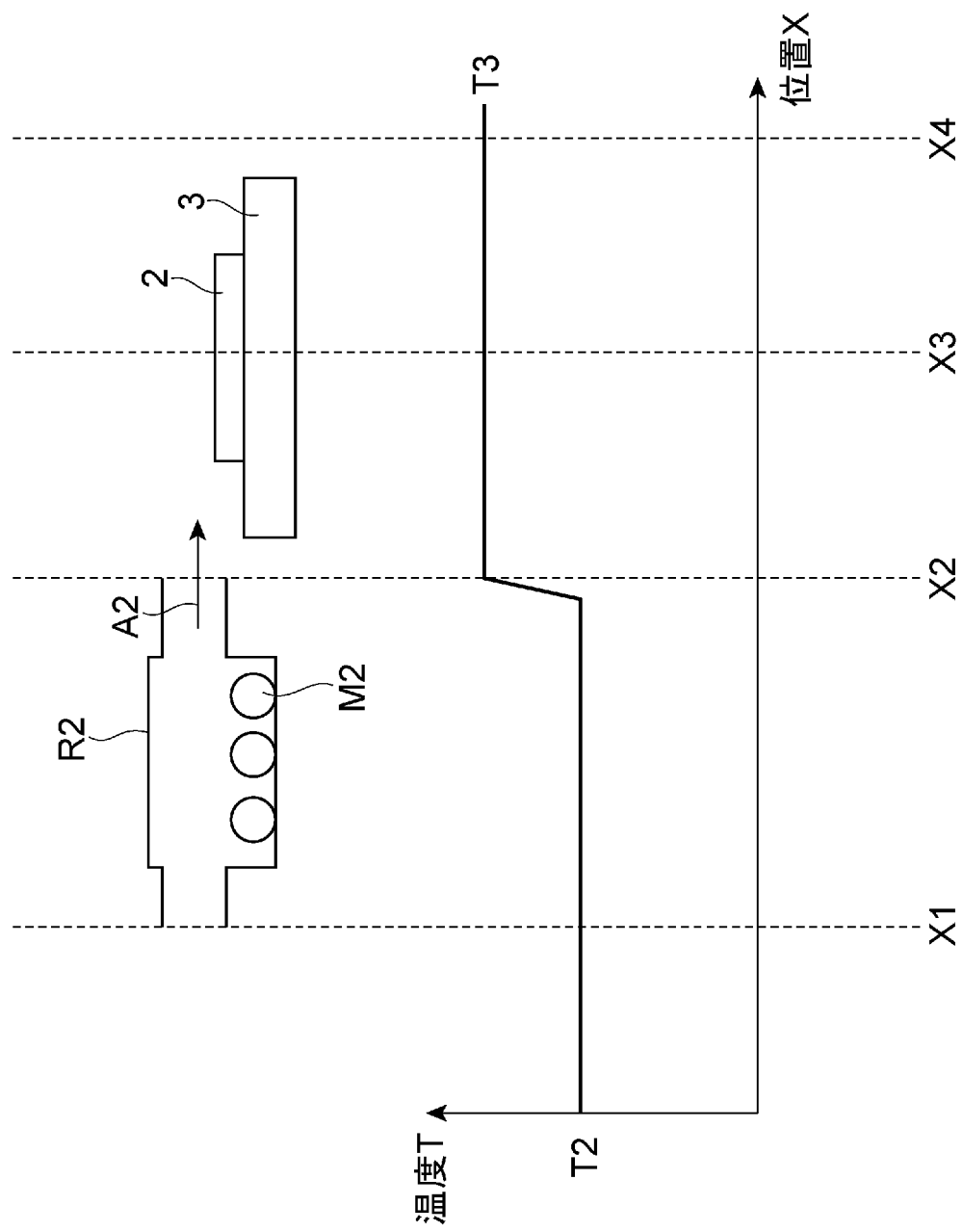
[図4]



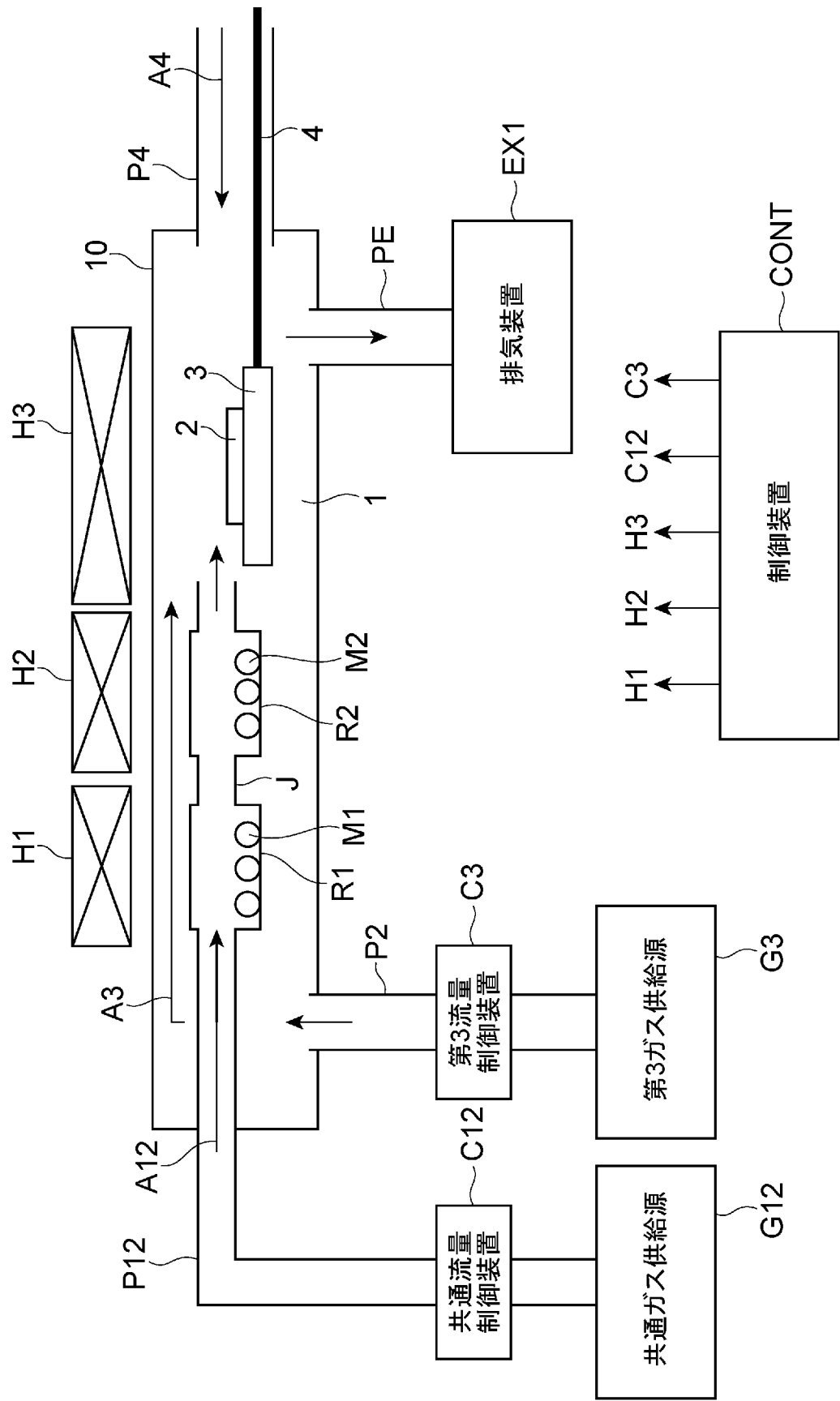
[図5]



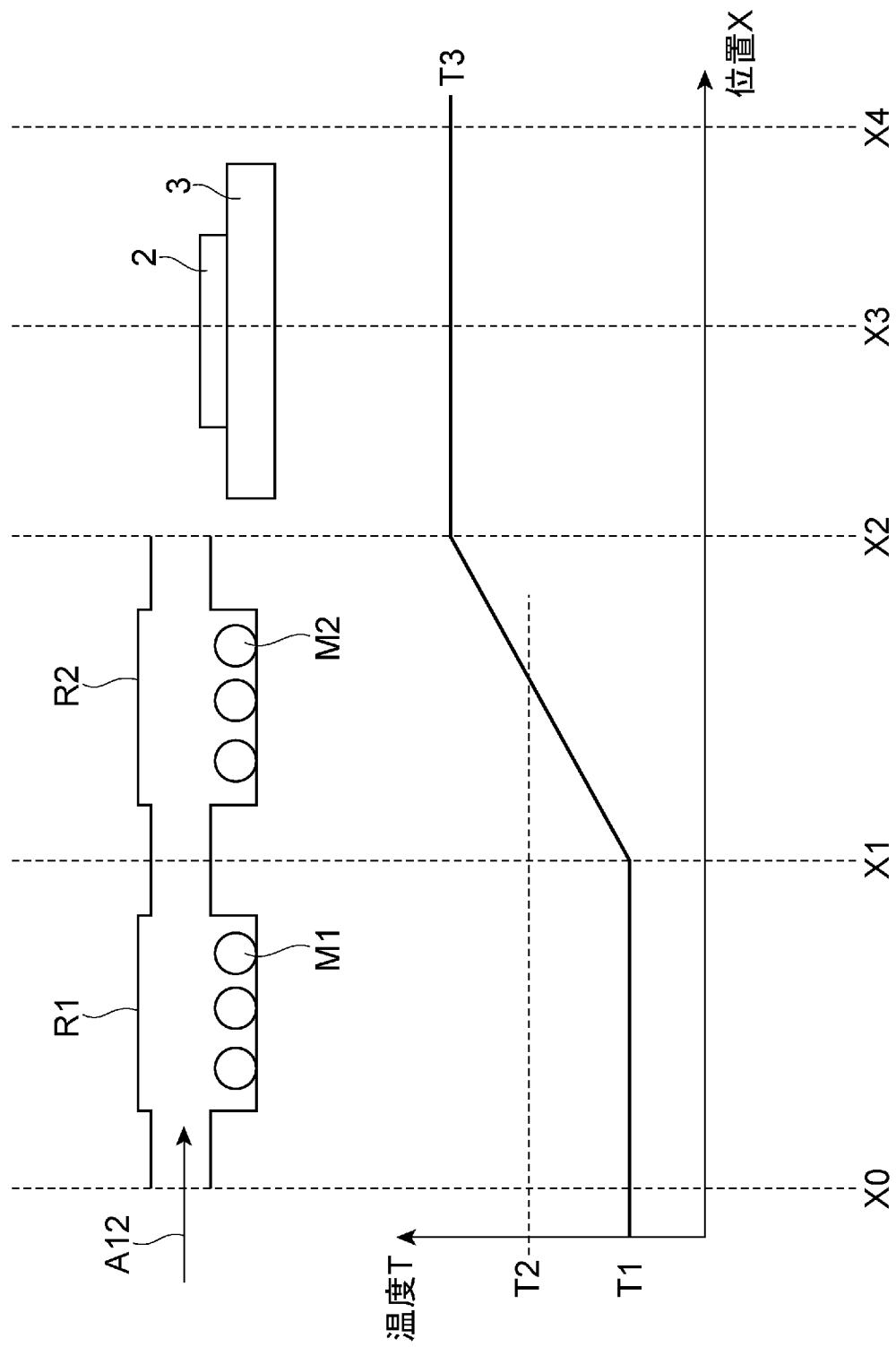
[図6]



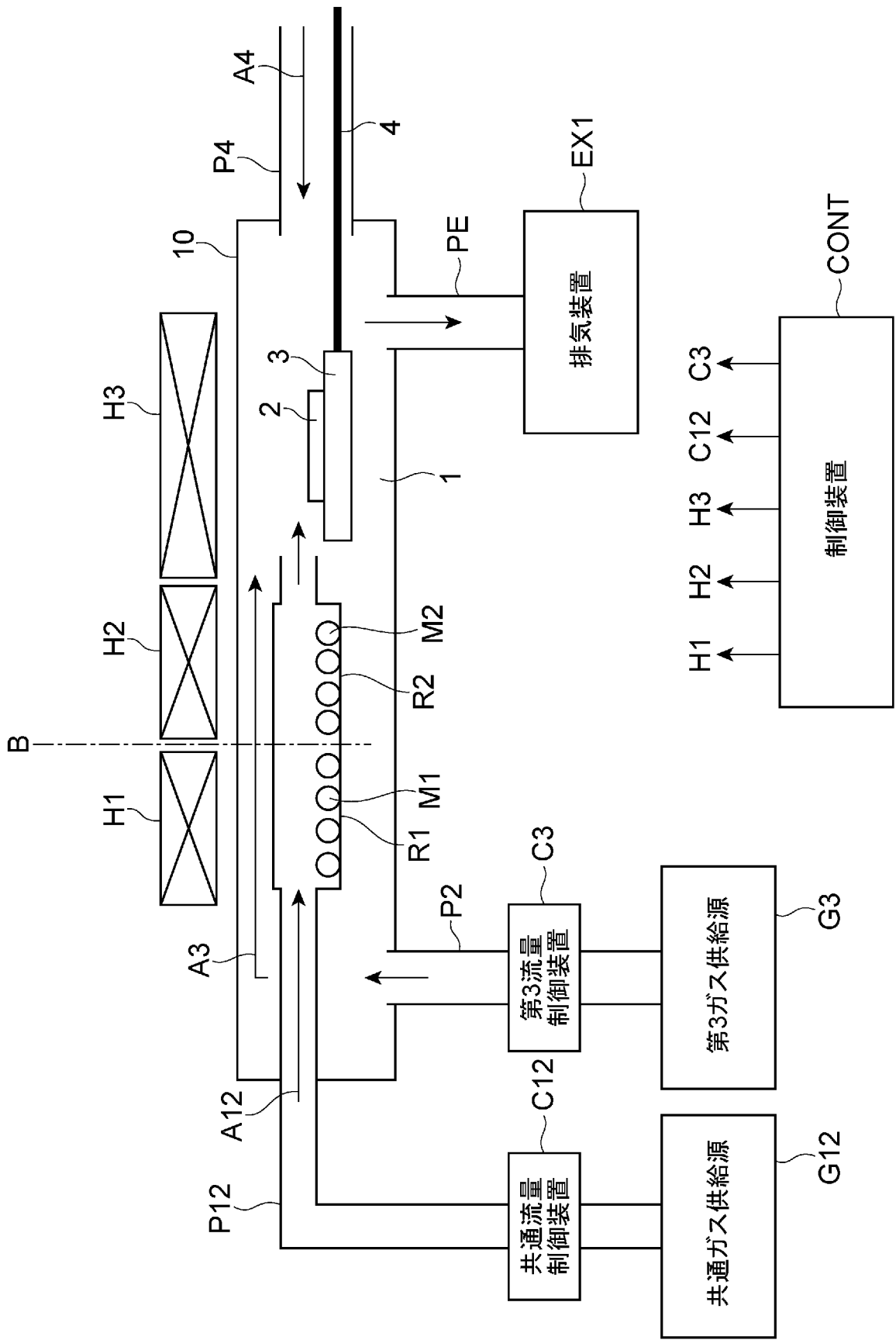
[図7]



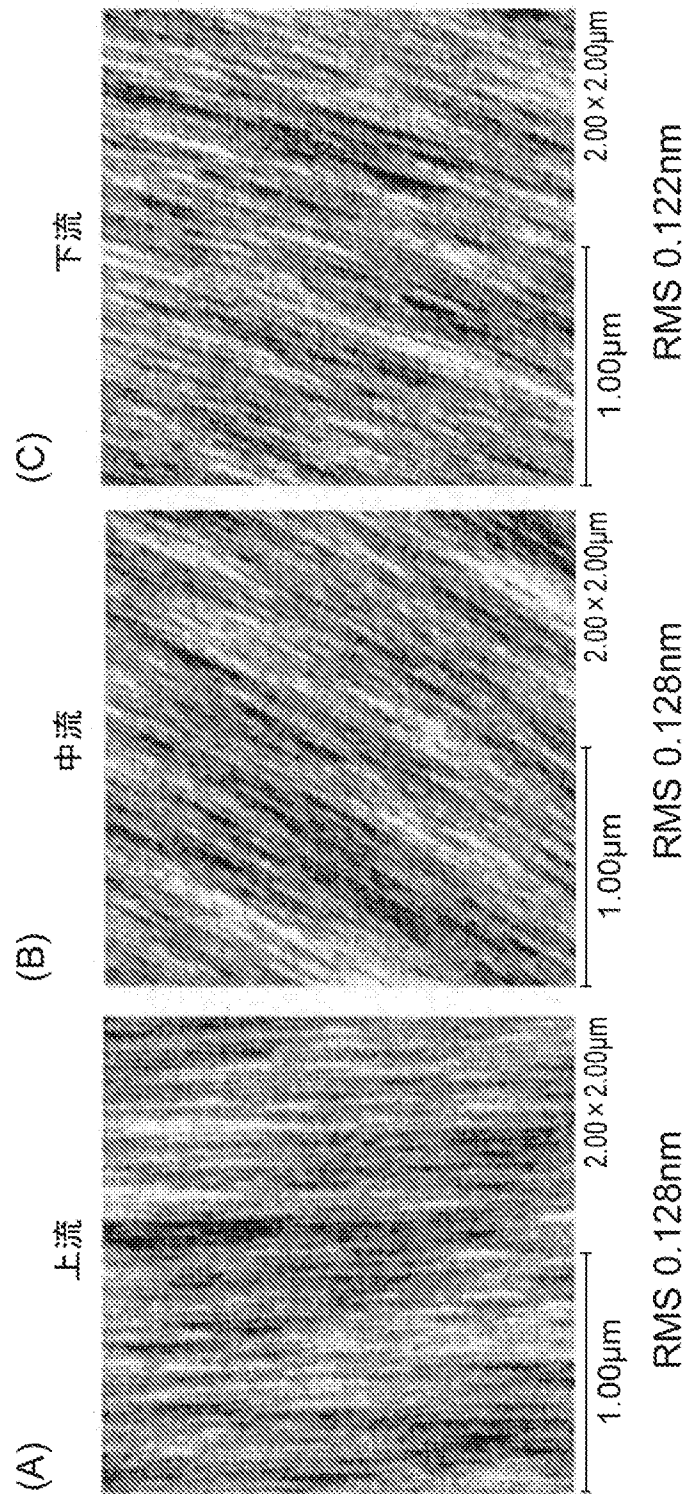
[図8]



[図9]

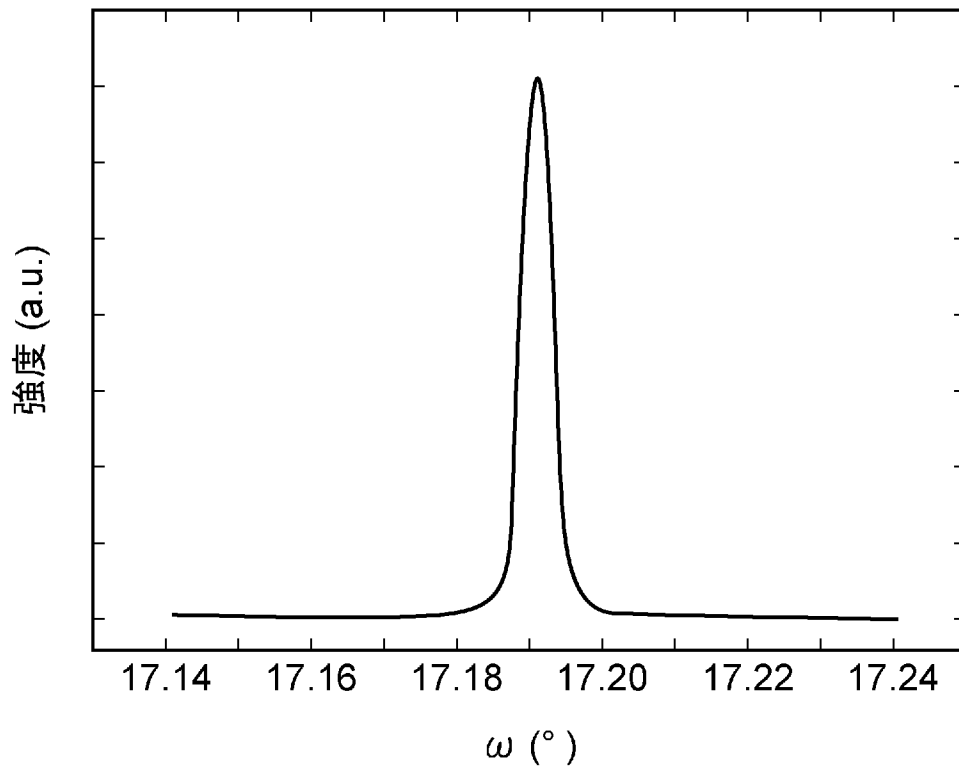


[図11]

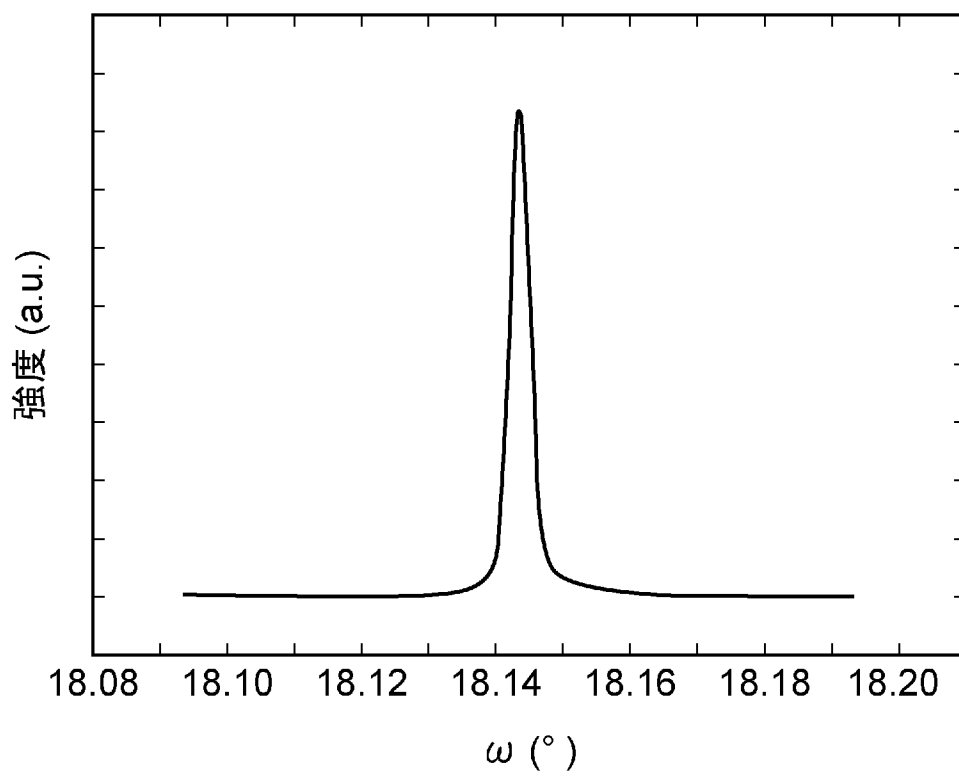


[図12]

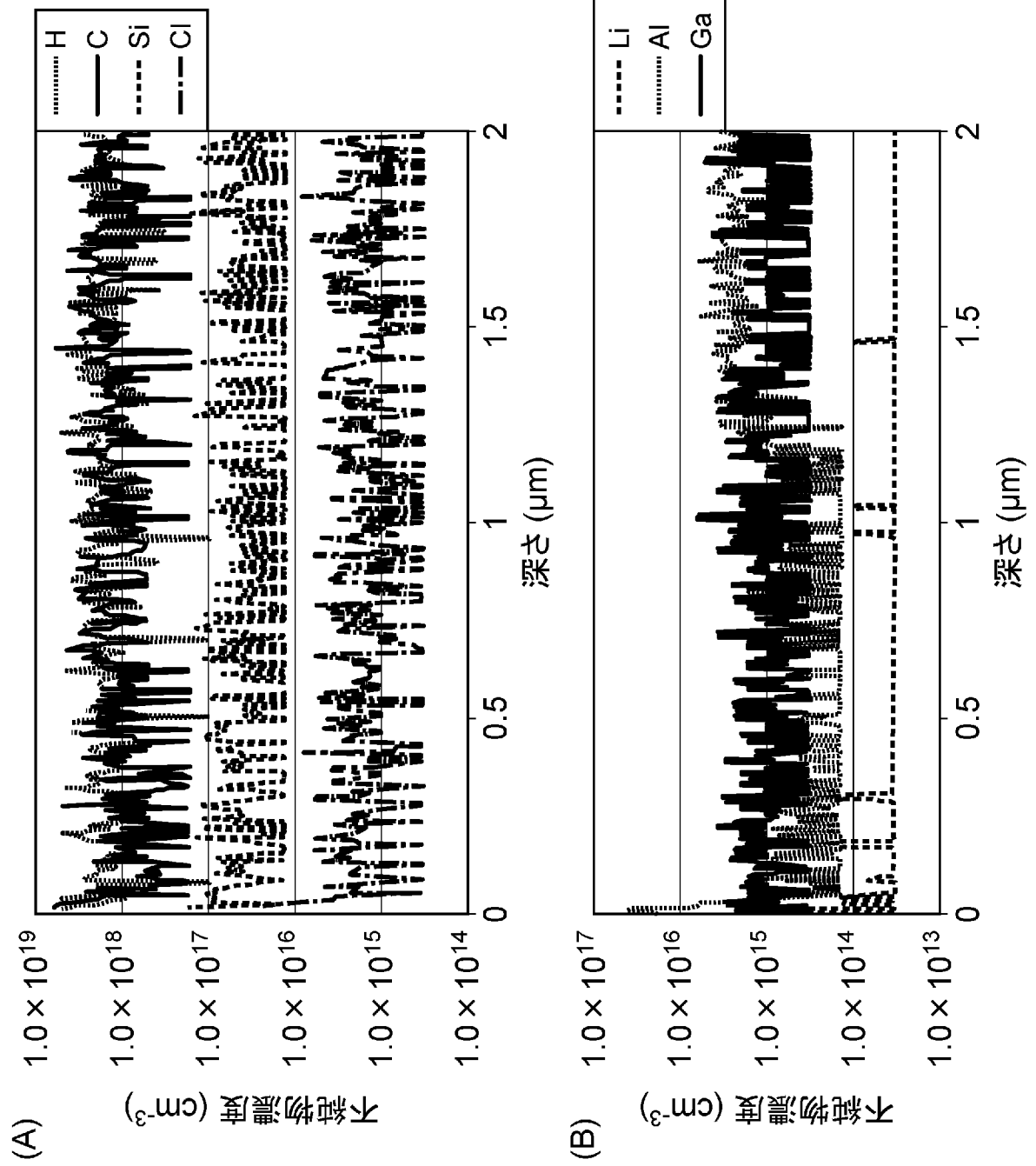
(A)



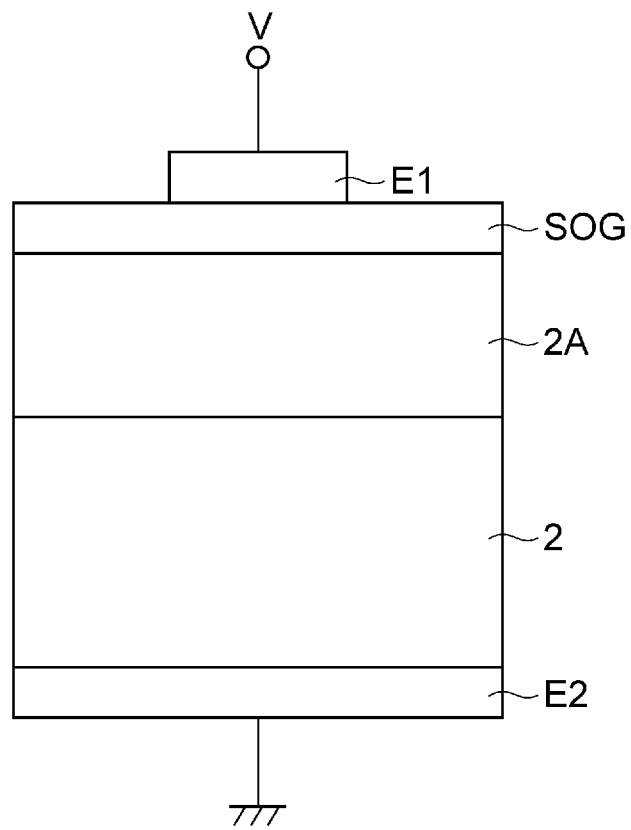
(B)



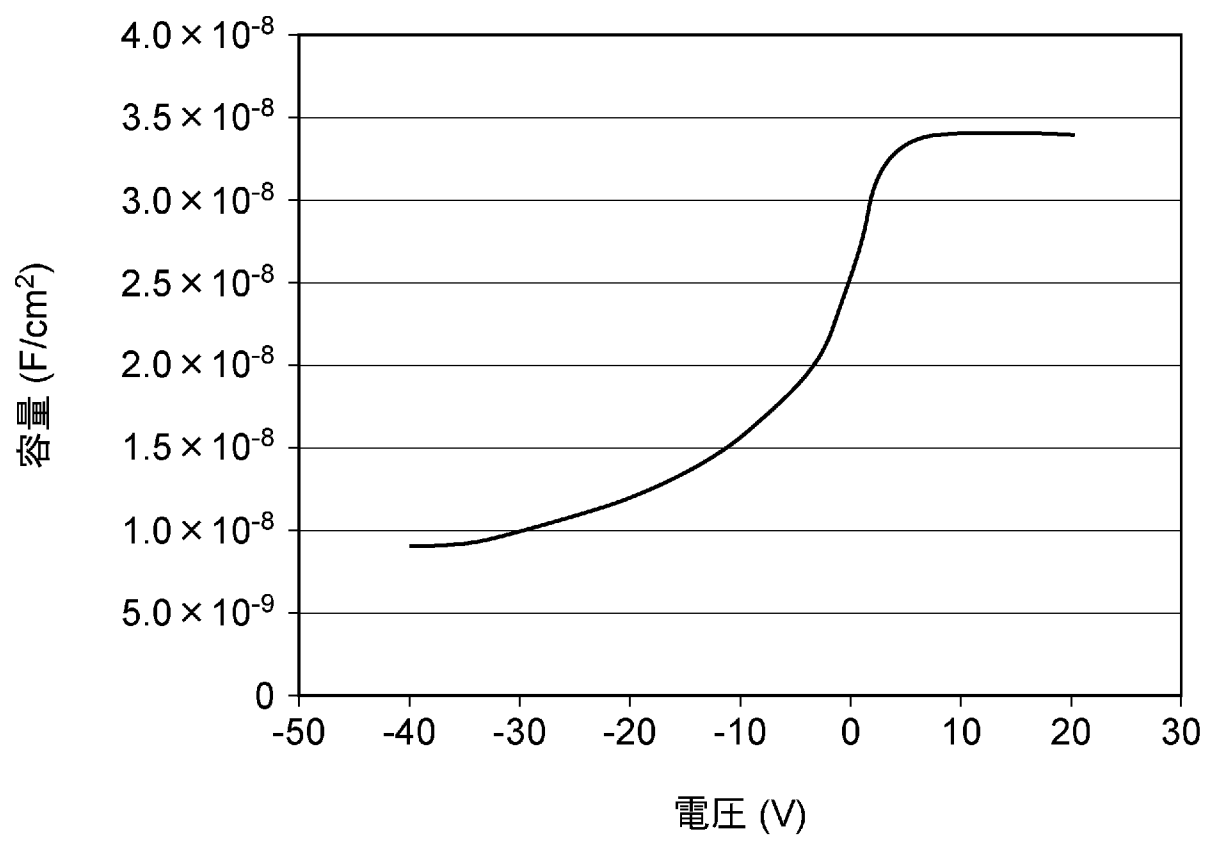
[図13]



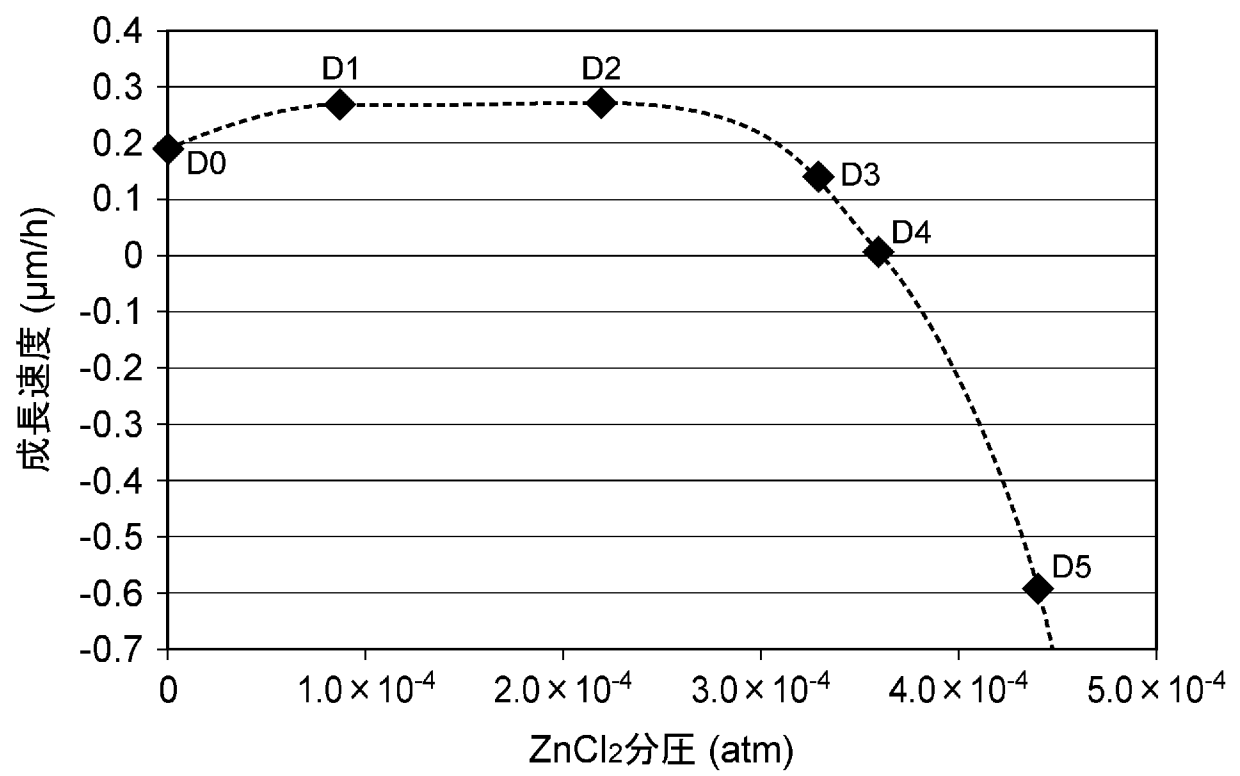
[図14]



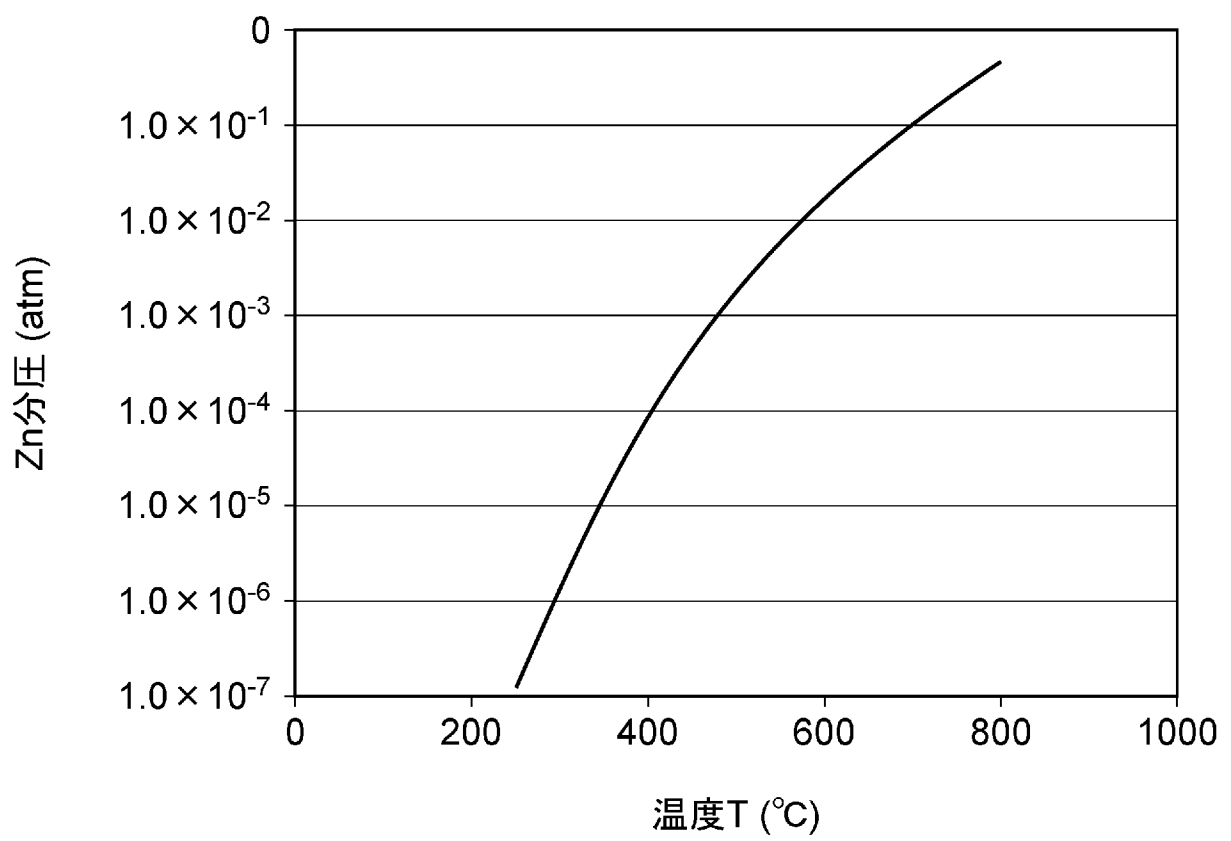
[図15]



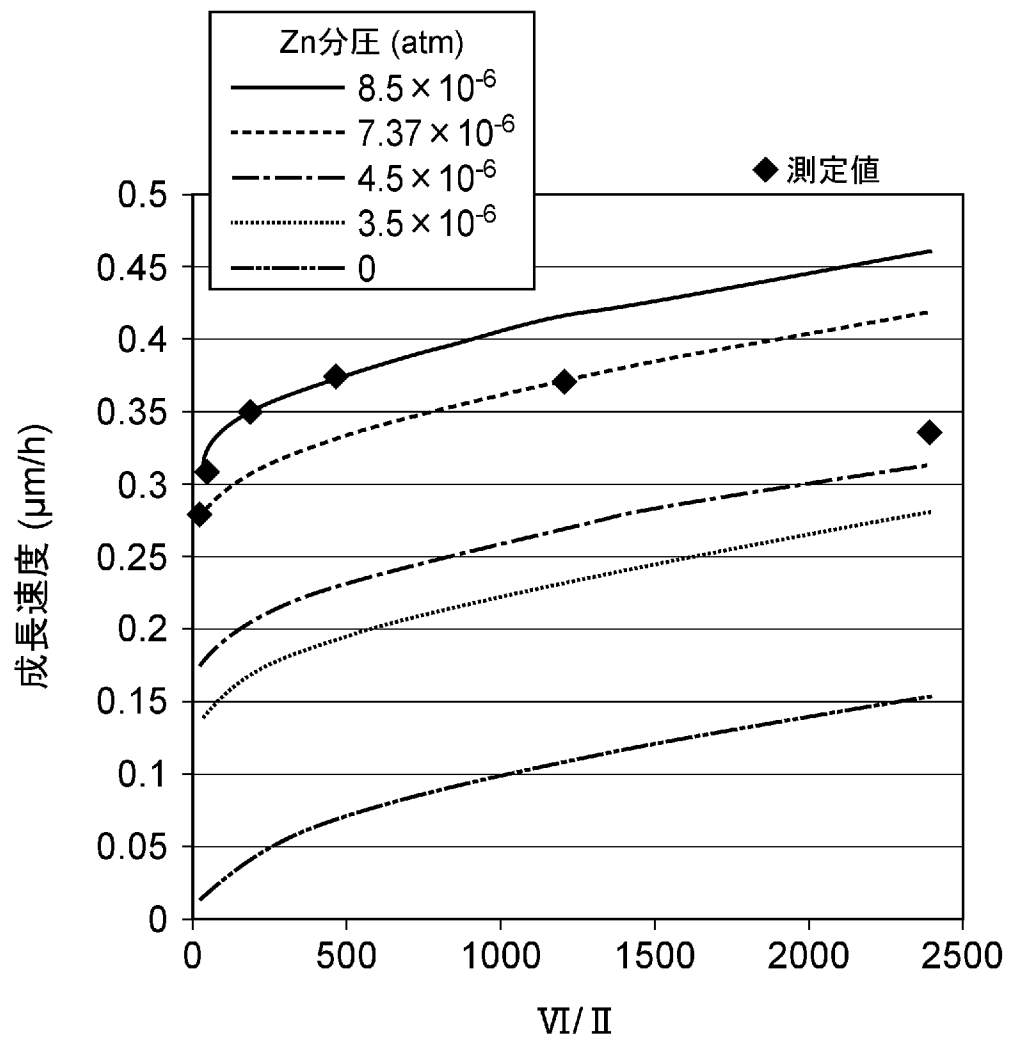
[図16]



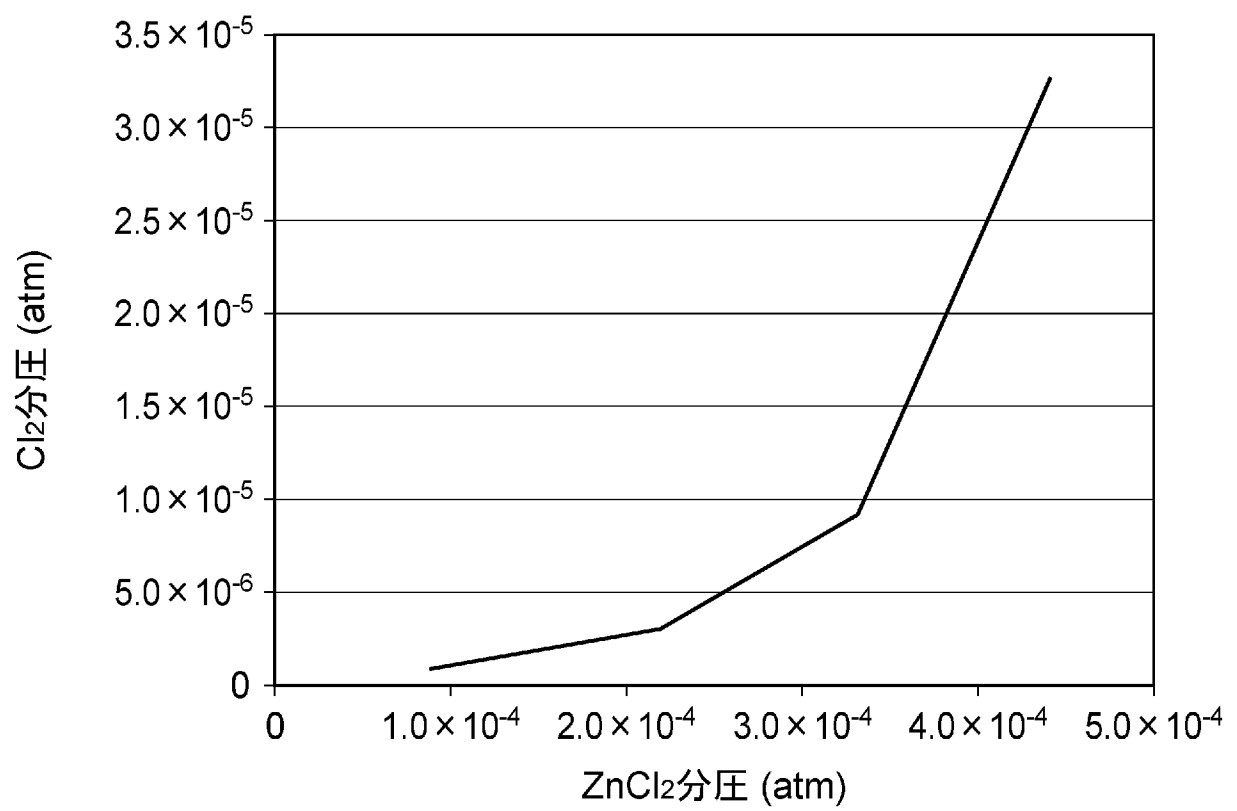
[図17]



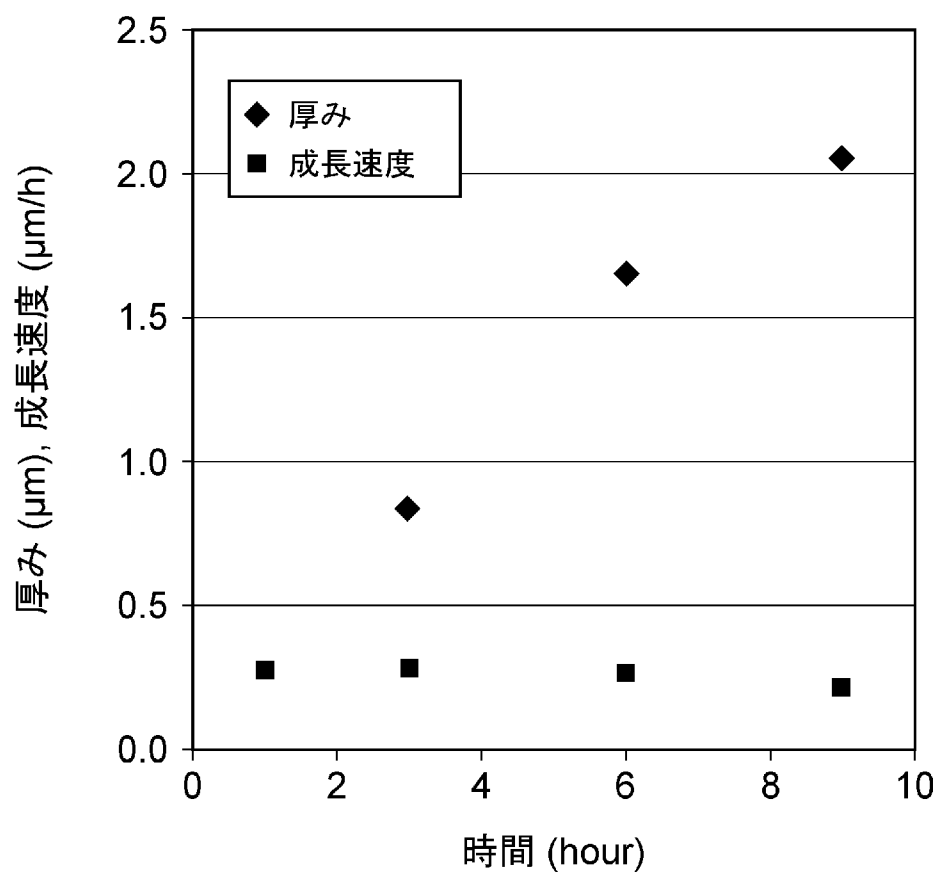
[図18]



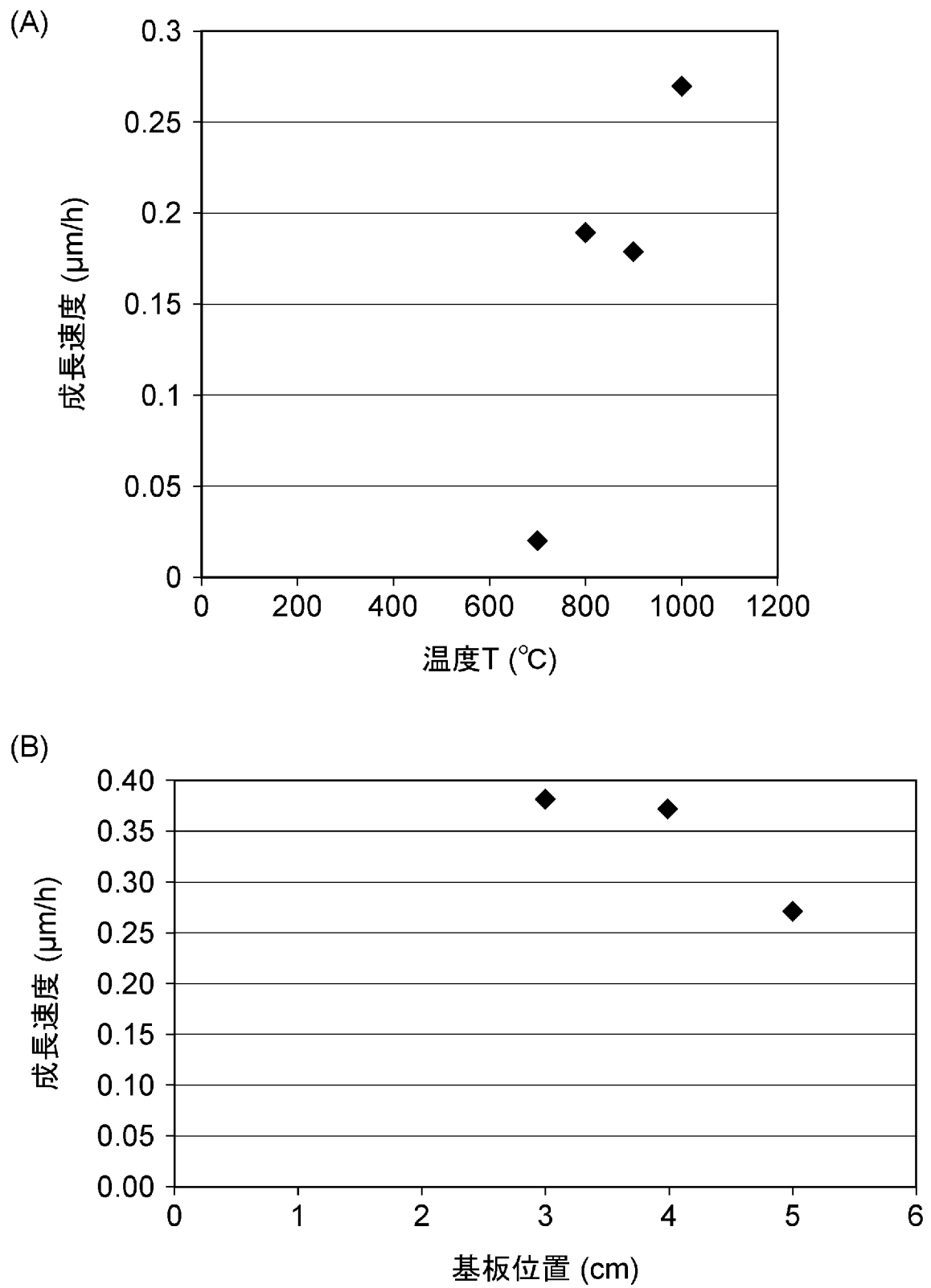
[図19]



[図20]



[図21]



[図22]

温度T3 (°C)	800	900	1000
RMS (nm)	1.95	3.914	0.143
FWHM (meV)	86.9	86.9	86.5
Deep/NBE	0.06	0.09	0.08

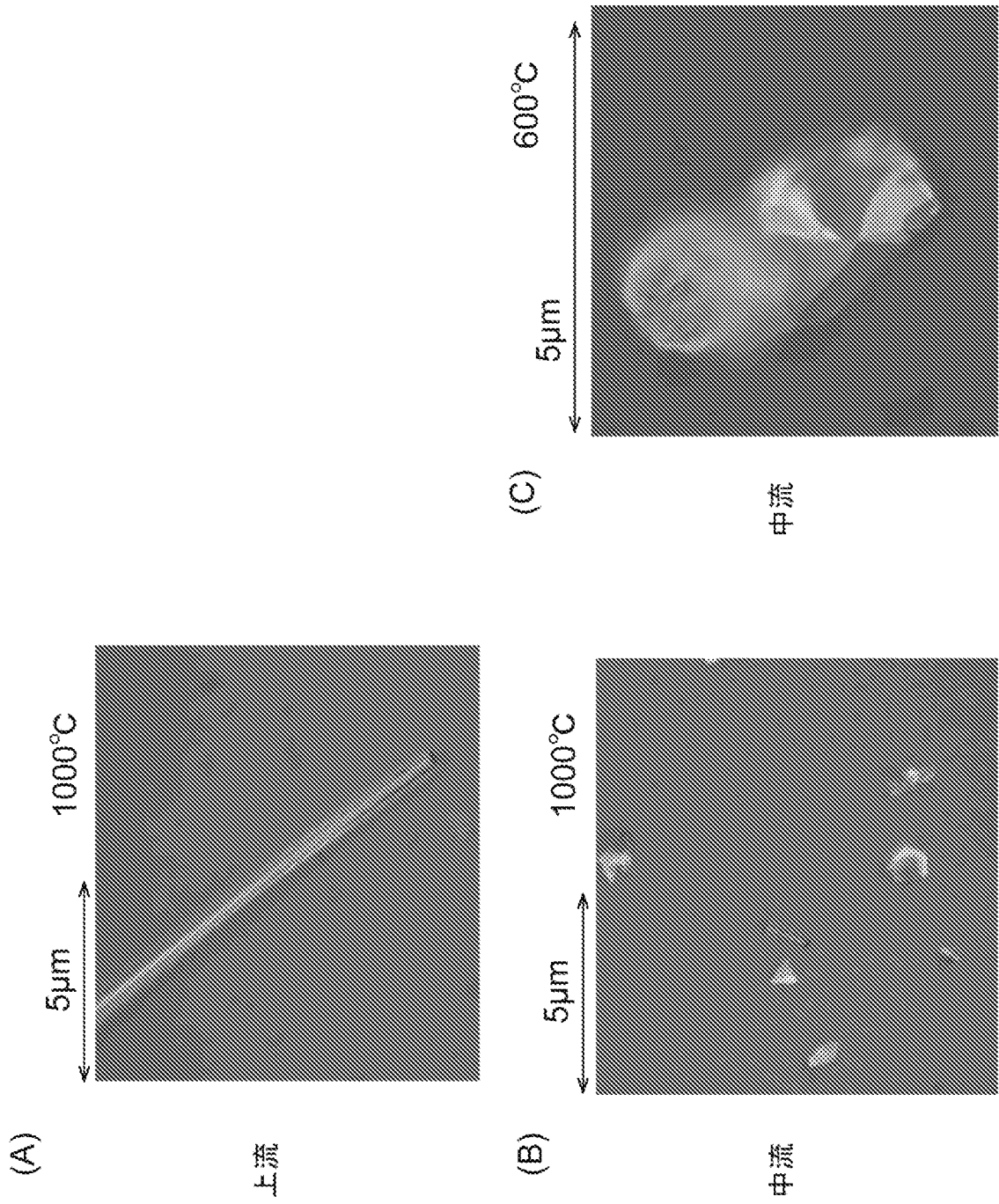
P(ZnCl ₂)	8.8E-05	2.2E-04	3.3E-04
RMS (nm)	0.137	0.143	0.124
FWHM (meV)	88.8	86.5	90.5
Deep/NBE	0.06	0.08	0.05

時間 (hour)	1	6	9
RMS (nm)	0.143	0.226	1.912
FWHM (meV)	86.5	86.7	86
Deep/NBE	0.08	0.03	0.03

[図23]

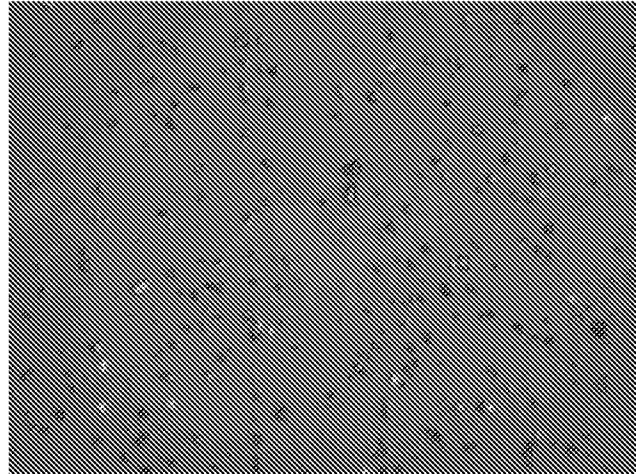
VI/ II	20	50	182	462	1200	2400
RMS (nm)			0.126	0.102	0.143	0.13
FWHM (meV)	89.1	88.3	87.2	88.4	86.5	88.2
Deep/NBE	0.06	0.12	0.21	0.11	0.08	0.09

[図24]



[図25]

(A)

0.2% Cl₂

(B)

10% Cl₂

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/066863

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C16/448(2006.01)i, C23C16/40(2006.01)i, H01L21/205(2006.01)i

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)

C23C16/00-16/56, H01L21/205, C30B1/00-35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-243987 A (Tokyo University of Agriculture and Technology), 09 October 2008 (09.10.2008), claims; paragraphs [0032] to [0035], [0055], [0059]; fig. 1, 3 & WO 2008/117742 A1 & TW 200849341 A	1-9
A	JP 2003-324070 A (Suzuki Motor Corp.), 14 November 2003 (14.11.2003), claim 6; paragraphs [0016] to [0019]; fig. 1 (Family: none)	1-9
A	Naoyuki TAKAHASHI, et al., Atmospheric pressure vapor-phase growth of ZnO using a chloride source, Journal of Crystal Growth, 2000, Vol.209, P.822-827	1-9

☐ 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
19 August, 2013 (19.08.13)

Date of mailing of the international search report
27 August, 2013 (27.08.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C23C16/448 (2006.01)i, C23C16/40 (2006.01)i, H01L21/205 (2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. C23C16/00-16/56, H01L21/205, C30B1/00-35/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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)

CA (STN)

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
A	JP 2008-243987 A (国立大学法人東京農工大学) 2008.10.09, 特許請求の範囲, 【0032】-【0035】, 【0055】, 【0059】, 図1, 3 & WO 2008/117742 A1 & TW 200849341 A	1-9
A	JP 2003-324070 A (スズキ株式会社) 2003.11.14, 請求項6, 【0016】-【0019】, 図1 (ファミリーなし)	1-9

☒ 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矛盾するものではなく、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

1 9 . 0 8 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 8 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安齋 美佐子

4 G

9 4 3 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

C (続き) . 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
A	Naoyuki TAKAHASHI, et al., Atmospheric pressure vapor-phase growth of ZnO using a chloride source, Journal of Crystal Growth, 2000, Vol.209, P.822-827	1-9