(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
2022年9月15日(15.09.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/191230 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 16/40 (2006.01) *H01L 21/365* (2006.01)
C23C 16/455 (2006.01) *H01L 21/368* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/010240

(22) 国際出願日： 2022年3月9日(09.03.2022)

(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 2021-039807 2021年3月12日(12.03.2021) 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: 坂爪 崇寛 (**SAKATSUME Takahiro**); 〒3790195 群馬県安中市磯部二丁目１３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).

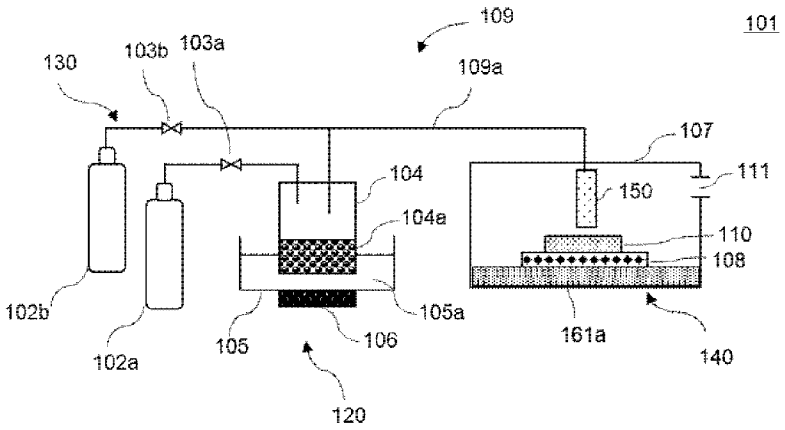
(74) 代理人: 好宮 幹夫, 外 (**YOSHIMIYA Mikio** et al.); 〒1100005 東京都台東区上野７丁目６番１１号 第一下谷ビル８Ｆ Tokyo (JP).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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,

(54) **Title:** SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称： 酸化物半導体膜およびその成膜方法、半導体装置



(57) **Abstract:** The present invention is a film-formation method for performing film formation by heat-treating a misted raw material solution, the film-formation method being characterized by comprising: a step for generating mist by atomizing a raw material solution or by forming droplets therefrom; a step for conveying the mist to a film-formation part by means of a carrier gas; and a step for supplying the mist from a nozzle to a substrate and heat-treating the mist on the substrate to form a film in the film formation part, wherein, when the area of the opening surface of the nozzle is S [cm^2], the longest distance among distances between points in the opening surface and the surface of the substrate is H [cm], and the flow rate of the carrier gas supplied from the nozzle is Q [L/minute], $SH/Q \geq 0.015$ is satisfied. Thus, a film-formation method for suppressing abnormal growth and forming a film having good surface smoothness is provided.

WO 2022/191230 A1

[続葉有]

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 (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、ミスト化した原料溶液を熱処理して成膜を行う成膜方法であって、前記原料溶液を霧化または液滴化してミストを生成する工程と、前記ミストをキャリアガスにより成膜部に搬送する工程と、前記成膜部においてノズルから前記ミストを基板上へ供給して前記基板上にて熱処理して成膜を行う工程と、を含み、前記ノズルの開口面の面積をＳ［ｃｍ^2］、前記開口面内の点と前記基板の表面との距離の中で最長となる距離をＨ［ｃｍ］、前記ノズルから供給される前記キャリアガスの流量をＱ［Ｌ／分］としたとき、ＳＨ／Ｑ≧０．０１５とすることを特徴とする成膜方法である。これにより異常成長を抑制し、表面の平滑性が良好な膜を成膜する成膜方法が提供される。

明　細　書

発明の名称 ： 酸化物半導体膜およびその成膜方法、半導体装置

技術分野

[0001] 本発明は、ミスト状の原料溶液を用いて基板上に成膜を行う成膜方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、パルスレーザー堆積法（Ｐｕｌｓｅｄ　ｌａｓｅｒ　ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ：ＰＬＤ）、分子線エピタキシー法（Ｍｏｌｅｃｕｌａｒ　ｂｅａｍ　ｅｐｉｔａｘｙ：ＭＢＥ）、スパッタリング法等の非平衡状態を実現できる高真空成膜装置が開発されており、これまでの融液法等では作製不可能であった酸化物半導体の作製が可能となってきた。また、霧化されたミスト状の原料を用いて、基板上に結晶成長させるミスト化学気相成長法（Ｍｉｓｔ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｖａｐｏｒ　Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ：Ｍｉｓｔ　ＣＶＤ。以下、「ミストＣＶＤ法」ともいう。）が開発され、コランダム構造を有する酸化ガリウム（α－Ga_2O_3）の作製が可能となってきた。α－Ga_2O_3は、バンドギャップの大きな半導体として、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への応用が期待されている。

[0003] ミストＣＶＤ法に関して、特許文献１には、管状炉型のミストＣＶＤ装置が記載されている。特許文献２には、ファインチャネル型のミストＣＶＤ装置が記載されている。特許文献３には、リニアソース型のミストＣＶＤ装置が記載されている。特許文献４には、管状炉のミストＣＶＤ装置が記載されており、特許文献１に記載のミストＣＶＤ装置とは、ミスト発生器内にキャリアガスを導入する点で異なっている。特許文献５には、ミスト発生器の上方に基板を設置し、さらにサセプタがホットプレート上に備え付けられた回転ステージであるミストＣＶＤ装置が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平０１－２５７３３７号公報

特許文献2：特開２００５－３０７２３８号公報

特許文献3：特開２０１２－０４６７７２号公報

特許文献4：特許第５３９７７９４号公報

特許文献5：特開２０１４－０６３９７３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ミストＣＶＤ法は、他のＣＶＤ法とは異なり比較的低温で成膜が行うことができ、α－Ga_2O_3のコランダム構造のような準安定相の結晶構造も作製可能である。しかしながら、本発明者らは、ミストＣＶＤ法を用いて成膜を行うと、膜表面にピットが形成され、膜表面の平滑性が悪いという問題を見出した。また、ピットを多く含む膜は、ピットがキラー欠陥となることで、半導体装置の絶縁破壊が起こるという問題がある。また、研磨によるピットの除去は半導体装置作成の工程数が増加する問題がある。

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、ピットを抑制し、表面の平滑性が良好な膜、および、そのような膜を成膜する成膜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

[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、ガリウムを主成分とする酸化物半導体膜であって、前記酸化物半導体膜がコランダム構造を有するものであって、酸化物半導体膜の表面のピットが１００００個／cm^2以下の酸化物半導体膜を提供する。

[0007] このような酸化物半導体膜は、簡便かつ安価に得られるものであり、しかも表面平滑性が優れており、半導体装置に好適に用いることができるものとなる、

[0008] このとき、酸化物半導体膜の表面のピットが１００個／cm^2以下のものとすることができる。

[0009] これにより、更に表面平滑性に優れ、半導体装置に更に好適に用いること

ができるものとなる。

[0010] このとき、前記酸化物半導体膜の面積が１０ｃｍ^{2}以上のものとすることができる。

[0011] これにより、表面平滑性に優れ、半導体装置に好適に用いることができる大面積酸化物半導体膜となる。

[0012] このとき、前記酸化物半導体膜の表面の前記ピットが開口径１０ｎｍ～１０μｍ、深さ１０ｎｍ～１０μｍのものとすることができる。

[0013] これにより、更に表面平滑性に優れ、半導体装置に更に好適に用いることができる大面積酸化物半導体膜となる。

[0014] このとき、上記の酸化物半導体膜を含む半導体装置とすることができる。

[0015] これにより、優れた特性を有する半導体装置となる。

[0016] また、本発明は、ミスト化した原料溶液を熱処理して成膜を行う成膜方法であって、

前記原料溶液を霧化または液滴化してミストを生成する工程と、

前記ミストをキャリアガスにより成膜部に搬送する工程と、

前記成膜部においてノズルから前記ミストを基板上へ供給して前記基板上にて熱処理して成膜を行う工程と、

を含み、

前記ノズルの開口面の面積をＳ［ｃｍ^2］、前記開口面内の点と前記基板の表面との距離の中で最長となる距離をＨ［ｃｍ］、前記ノズルから供給される前記キャリアガスの流量をＱ［Ｌ／分］としたとき、ＳＨ／Ｑ≧０．０１５とする、

成膜方法を提供する。

[0017] このような成膜方法によれば、表面のピットが抑制され、平滑性が良好な膜が成膜できる。

[0018] このとき、前記原料溶液がガリウムを含むことができる。

[0019] これにより、表面のピットが抑制され、平滑性が良好なガリウム含有膜が成膜できる。

[0020] このとき、前記原料溶液がハロゲンを含むことができる。

[0021] これにより、表面のピットがより抑制され、平滑性がより良好な膜が成膜できる。

[0022] このとき、前記熱処理の温度をＴ［℃］としたとき、ＳＴ／Ｑ≧４０とすることができる。

[0023] これにより、更に表面のピットが抑制され、平滑性が更に良好な膜が成膜できる。

[0024] このとき、前記基板上への前記ミストの供給を前記基板の鉛直上方に備えられた前記ノズルより行うことができる。

[0025] これにより、更に表面のピットが抑制され、平滑性が更に良好な膜が成膜できる。

[0026] このとき、前記基板を前記ノズルの下で移動させることができる。

[0027] これにより、表面のピットが少なく平滑性が良好な膜を大面積に成膜できる。

[0028] このとき、前記基板の成膜される表面の面積をＡ［ｃｍ^2］としたとき、Ｓ／Ａ≦０．３とすることができる。

[0029] これにより、更に表面のピットが少なく平滑性が良好な膜を大面積に成膜できる。

[0030] このとき、前記ノズルの開口面が長方形であることができる。

[0031] これにより、表面のピットが少なく平滑性が良好な膜を大面積に成膜できる。

[0032] このとき、前記ノズルの開口面の長軸長さをＬ［ｃｍ］、前記基板の成膜される表面内の、ノズル長軸方向の最大長さをＲ［ｃｍ］としたとき、Ｌ／Ｒ≧１とすることができる。

[0033] これにより、表面のピットが少なく平滑性が良好な膜を大面積に、簡便に成膜できる。

[0034] このとき、前記基板の面積が１０ｃｍ^{2}以上とすることができる。

[0035] これにより、表面のピットが少なく平滑性が良好な膜を大面積に成膜でき

る。

発明の効果

[0036] 以上のように、本発明の酸化物半導体膜によれば、ピットが少なく、表面平滑性が優れており、半導体装置に好適に用いることができる酸化物半導体膜となる。

また、本発明の成膜方法によれば、ミストＣＶＤ法において、簡便な方法により、表面のピットが少なく、平滑性が良好な膜を成膜することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0037] [図1]本発明に用いられる成膜装置の一例を示す概略構成図である。

[図2]本発明に用いられるミスト化部の一例を説明する図である。

[図3]本発明に用いられる成膜部の一例を説明する図である。

[図4]本発明に用いられるノズルの一例を説明する図である。

[図5]複数のノズルを備えた成膜部の一例を説明する図である。

[図6]複数の開口面を備えたノズルの一例を説明する図である。

[図7]本発明に用いられるノズルの一例を説明する図である。

[図8]本発明に用いられるノズルの一例を説明する図である。

[図9]本発明に用いられる基板の移動機構の一例を説明する図である。

[図10]ノズルの下を往復運動する移動機構の一例を説明する図である。

[図11]ノズルの下を一方向に移動する回転移動機構の一例を説明する図である。

[図12]試験例１の結果を示す図である。

[図13]試験例２で作成した半導体装置の構造を説明する図である。

[図14]試験例２の結果を示す図である。

[図15]ピットを示す図である。

[図16]本発明の酸化物半導体膜の一例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0038] 上述のように、ピットが少なく、表面平滑性が優れた酸化物半導体膜を安

価に提供すること、及び、ピットが少なく、表面平滑性が優れた酸化物半導体膜を、簡便、安価に、低温プロセスで成膜する酸化物半導体膜の製造方法を提供することが求められていた。

[0039] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討を重ねた結果、ガリウムを主成分とする酸化物半導体膜であって、該酸化物半導体膜がコランダム構造を有するものであって、該酸化物半導体膜の表面のピットが１００００個／ｃｍ^{2}以下である酸化物半導体膜は、簡便かつ安価に得られるものであり、しかも表面平滑性が優れており、半導体装置に好適に用いることができるものとなることを見出し、本発明を完成させた。

[0040] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討を重ねた結果、ミスト化した原料溶液を熱処理して成膜を行う成膜方法であって、前記原料溶液を霧化または液滴化してミストを生成する工程と、前記ミストをキャリアガスにより成膜部に搬送する工程と、前記成膜部においてノズルから前記ミストを基板上へ供給して前記基板上にて熱処理して成膜を行う工程と、を含み、前記ノズルの開口面の面積をＳ［ｃｍ^2］、前記開口面内の点と前記基板の表面との距離の中で最長となる距離をＨ［ｃｍ］、前記ノズルから供給される前記キャリアガスの流量をＱ［Ｌ／分］としたとき、ＳＨ／Ｑ≧０．０１５とする成膜方法によって、ピットが少なく、平滑性が良好な膜を成膜することが可能となることを見出し、本発明を完成させた。

[0041] 以下、本発明について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0042] 以下、図面を参照して説明する。

[0043] ［酸化物半導体膜］

本発明に係る酸化物半導体膜は、ガリウムを主成分とし、コランダム構造であって、ピットが１００００個／ｃｍ^{2}以下である点に特徴を有している。一般に酸化物半導体膜は金属と酸素から構成されるが、本発明に係る酸化物半導体膜においては、金属はガリウムを主成分とするものである。ここでいう主成分とは、金属成分のうち、５０～１００％がガリウムであることを意

味する。またガリウム系とは、金属成分としてガリウムを含んでいるものであることを意味する。ガリウム以外の金属成分としては、例えば、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、イリジウム、ニッケル及びコバルトから選ばれる１種又は２種以上の金属を含んでもよい。

[0044] ピットは１００００個／ｃｍ^{2}未満であることが好ましく、１００個／ｃｍ^{2}以下であることがより好ましく、１００個／ｃｍ^{2}未満であることが更に好ましい。ピットの下限は特に限定されない。０．０１個／ｃｍ^{2}以上であって良い。

[0045] 酸化物半導体膜中には、用途に応じてドーパントを含ませることができる。前記ドーパントは特に限定されない。例えば、スズ、ゲルマニウム、ケイ素、チタン、ジルコニウム、バナジウムもしくはニオブ等のｎ型ドーパント、又は、銅、銀、スズ、イリジウム、もしくはロジウム等のｐ型ドーパントなどが挙げられる。ドーパントの濃度は、例えば、約１．０×１０^{16}～１．０×１０^{22}／ｃｍ^{3}であってもよく、約１．０×１０^{17}／ｃｍ^{3}以下の低濃度にしても、約１．０×１０^{20}／ｃｍ^{3}以上の高濃度としてもよい。

[0046] ここで、本発明でいうピットとは、図１５のように、膜表面上に形成された凹みを表し、光学顕微鏡、ＳＥＭ、ＴＥＭ等により観察することができる。ピットの開口径は１０ｎｍ～１０μｍ程度であり、深さは１０ｎｍ～１０μｍである。

[0047] ピットの発生する理由の詳細は不明であるが、ミストの基板に直交する方向の速度成分が大きい、基板到達時点でのミストの重量（水分量）が多い場合に、ミストが基板上に衝突する際の力積が大きくなることで、局所的に過剰量の原料成分が供給され、ミスト中の未反応成分や副反応物が膜に残留することが考えられる。このような残留物が膜表面に存在することで、膜が局所的に成長しにくくなっていると考えられる。従って、後述する条件により、ミストの基板に直交する方向の速度成分が小さくなる、基板到達時点でのミストの重量（水分量）が少なくなることで、ピット形成の抑制が可能とな

ると考えられる。

[0048] 本発明に係る酸化物半導体膜においては、膜厚は特に限定されない。例えば、０．０５～１００μｍであってもよく、好ましくは０．１～５０μｍであり、より好ましくは０．５～２０μｍである。

[0049] 本発明に係る酸化物半導体膜１８０は、図１６に示すように基板１８１上に成膜する。

[0050] また、基板１８１と酸化物半導体膜１８０の間に別の層が介在しても構わない。別の層とは、基板１８１ならびに最表層の酸化物半導体膜１８０と組成が異なる層であり、例えば、結晶性酸化物膜、絶縁膜、金属膜等、いずれでも構わない。

[0051] 前記酸化物半導体膜の面積が１０ｃｍ^{2}以上のものが好ましく、円形の場合は直径が２インチ（５０ｍｍ）以上のものが好ましい。面積の上限は特に限定されないが、７５０ｃｍ^{2}以下のものが良く、円形の場合には直径１２インチ（３００ｍｍ）以下のものが良い。

[0052] 本発明に係る酸化物半導体膜は、適宜構造設計を行うことで、半導体装置に利用できる。例えば、ショットキーバリアダイオード（ＳＢＤ）、金属半導体電界効果トランジスタ（ＭＥＳＦＥＴ）、高電子移動度トランジスタ（ＨＥＭＴ）、金属酸化膜半導体電界効果トランジスタ（ＭＯＳＦＥＴ）、静電誘導トランジスタ（ＳＩＴ）、接合電界効果トランジスタ（ＪＦＥＴ）、絶縁ゲート型バイポーラトランジスタ（ＩＧＢＴ）、発光ダイオード（ＬＥＤ）などそれぞれの半導体層を構成することができる。

[0053] ［成膜装置］

図１に、本発明に係る成膜方法に使用可能な成膜装置１０１の一例を示す。成膜装置１０１は、原料溶液をミスト化してミストを発生させるミスト化部１２０と、ミストを搬送するキャリアガスを供給するキャリアガス供給部１３０と、ミストを熱処理して基板上に成膜を行う成膜部１４０と、ミスト化部１２０と成膜部１４０とを接続し、キャリアガスによってミストが搬送される搬送部１０９とを有する。また、成膜装置１０１は、成膜装置１０１

の全体又は一部を制御する制御部（図示なし）を備えることによって、その動作が制御されてもよい。

ここで、本発明でいうミストとは、気体中に分散した液体の微粒子の総称を指し、霧、液滴等と呼ばれるものも含む。

[0054]（ミスト化部）

ミスト化部１２０では、原料溶液をミスト化してミストを発生させる。ミスト化手段は、原料溶液をミスト化できさえすれば特に限定されず、公知のミスト化手段であってもよいが、超音波振動によるミスト化手段を用いることが好ましい。より安定してミスト化することができるためである。

[0055] このようなミスト化部１２０の一例を図２に示す。例えば、原料溶液１０４ａが収容されるミスト発生源１０４と、超音波振動を伝達可能な媒体、例えば水１０５ａが入れられる容器１０５と、容器１０５の底面に取り付けられた超音波振動子１０６を含んでもよい。詳細には、原料溶液１０４ａが収容されている容器からなるミスト発生源１０４が、水１０５ａが収容されている容器１０５に、支持体（図示せず）を用いて収納されている。容器１０５の底部には、超音波振動子１０６が備え付けられており、超音波振動子１０６と発振器１１６とが接続されている。そして、発振器１１６を作動させると、超音波振動子１０６が振動し、水１０５ａを介して、ミスト発生源１０４内に超音波が伝播し、原料溶液１０４ａがミスト化するように構成されている。

[0056]（キャリアガス供給部）

キャリアガス供給部１３０は、キャリアガスを供給するキャリアガス源１０２ａを有し、キャリアガス源１０２ａ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１０３ａを備えていてもよい。また、必要に応じて希釈用キャリアガスを供給する希釈用キャリアガス源１０２ｂや、希釈用キャリアガス源１０２ｂから送り出される希釈用キャリアガスの流量を調節するための流量調節弁１０３ｂを備えることもできる。また、キャリアガスの供給箇所も１箇所だけでなく、２箇所以上あってもよい。

[0057] （成膜部）

成膜部１４０では、ミストを加熱し熱処理させて、基板１１０の表面の一部又は全部に成膜を行う。成膜部１４０は、成膜部１４０の一部または全体が囲われていてもよく、囲われていなくてもよい。例えば、図１に示すように、成膜部１４０の全体を囲い、成膜室１０７としてもよい。成膜部１４０には、基板１１０が設置されており、該基板１１０を加熱するためのホットプレート１０８を備えることができる。ホットプレート１０８は、図１に示されるように成膜室１０７の内部に設けられていてもよいし、成膜室１０７の外部に設けられていてもよい。また、移動ステージ１６１ａを備えることができる。詳細については後述する。

[0058] 更に、成膜部１４０には、図３に示すように、該基板１１０へミストを供給するためのノズル１５０が備え付けられている。ノズル１５０の一例を図４に示す。ノズル１５０は、搬送部１０９とノズル１５０とを接続する接続部１５１と、ミストを噴出するためのノズルの開口面１５２とを備える。ノズル１５０が備え付けられる位置は特に限定されない。図３のように基板１１０を成膜室１０７の下面に設置し、ノズル１５０を基板の鉛直上方に備え付けるなどして、フェイスアップとしてもよく、基板１１０を成膜室１０７の上面に設置し、ノズル１５０を基板の鉛直下方に備え付けるなどして、フェイスダウンとしてもよい。

[0059] ノズルの個数およびノズルの開口面の個数は、１つ以上であれば特に限定されない。図５の様に複数のノズル１５０ａ、１５０ｂを備えていてもよく、図６の様に、ノズル１５０ｃの開口面が複数あってもよい。

[0060] また、ノズルの開口面１５２を含む平面と、基板１１０を含む平面の成す角度は、特に限定されない。図７に示すように、特定の方向にミストが流れやすくなるように傾斜させたノズルの開口面１５２を備えたノズル１５０ｄを設けてもよく、図８のように、ノズルの開口面の一部を傾斜させたノズル１５０ｅが設けられていてもよいが、図４の様に、基板１１０とノズルの開口面が平行になるように設けられるのが好ましい。より簡便な構造で、ピッ

トが少なく、平滑性に優れた膜を成膜できるためである。

[0061] また、成膜部１４０には、後述するような範囲で、ノズルの開口面１５２内の点と基板１１０の表面との距離の中で最長となる距離をＨ［ｃｍ］を適宜調整できるような位置調整機構（図示せず）が備え付けられていてもよい。

また、ノズル１５０を複数の部材より組み立てる構造とし、部材のサイズ調整により、ノズルの開口面の面積を適宜調整できる構造としてもよい。

[0062] ノズルの開口面１５２の形状は、特に限定されない。多角形、円形、楕円等が考えられるが、好ましくは四角形であり、より好ましくは長方形である。

[0063] また、図９に示すように、成膜部１４０には、ノズル１５０の下方で、基板１１０を移動させる移動機構１６０を備えることができる。基板を移動させる方向は、特に限定されない。移動機構１６０ａ、１６０ｂを備えた成膜部１４０を基板１１０の鉛直上方から見た図を図１０及び図１１に示す。図１０に示すような、基板１１０およびホットプレート１０８が載置された移動ステージ１６１ａを備え、基板１１０およびホットプレート１０８がノズル１５０の下を往復して移動する方法や、図１１に示すような、基板１１０およびホットプレート１０８が載置された移動ステージ１６１ｂにより、基板１１０およびホットプレート１０８がノズル１５０の下を回転移動する方法がある。また、このとき基板を自転させる機構を備え、基板を自転させても良い。

[0064] 基板の移動機構を設ける際には、基板を移動させる速度や、移動範囲は特に限定されないが、１つの基板がノズルの下を通過する回数が、１分辺り０．１回以上がよく、０．５回以上が好ましく、１回以上がより好ましい。回数が０．１回以上であれば、局所的に供給されるガスが多くなる部分がなくなる（すなわち、局所的にＳＨ／Ｑが低下しない）ことで、ピットが増えず、表面の平滑性が良い膜となる。また、回数の上限は特に限定されないが、回数が増加すると慣性力により基板の固定が不安定になるため、１２０回以

下が良く、６０回以下が好ましい。

[0065] より具体的には、図１０のような移動機構の場合、基板を移動する幅Ｄ［ｍｍ］に対し、基板の移動速度をｖ［ｍｍ／分］として、ｖ／Ｄが０．１／分以上がよく、０．５／分以上１２０／分以下が好ましく、１～６０／分がより好ましい。Ｄは特に限定されず、基板の径Ｒ［ｍｍ］以上（４インチであれば１００ｍｍ以上）が良く、上限は特に限定されない。大きくすれば１つのノズルあたりに大量の基板上に成膜することができる。しかし、１つの基板あたりの成膜速度が低下するため、１０００ｍｍ以下として１つのノズルあたりの成膜する基板の枚数を限定するのが生産性に優れ、好ましい。ｖは特に限定されない。１０ｍｍ／分以上３００００ｍｍ／分以下がよく、３０ｍｍ／分以上１２０００ｍｍ／分以下が好ましく、６０ｍｍ／分以上６０００ｍｍ／分以下がより好ましい。図１１のような、回転型の移動機構の場合、０．１ｒｐｍ以上がよく、０．５～１２０ｒｐｍが好ましく、１～６０ｒｐｍがより好ましい。

[0066] また、成膜部１４０が囲われている場合には、基板１１０へのミストの供給に影響を及ぼさない位置に、排ガスの排気口１１１が設けられてもよい。排気口１１１は、ミストの供給に影響を及ぼさなければ、１箇所に備えられてもよく、２箇所以上に備えられてもよい。

[0067]（搬送部）

搬送部１０９は、ミスト化部１２０と成膜部１４０とを接続する。搬送部１０９を介して、ミスト化部１２０のミスト発生源１０４から成膜部１４０のノズル１５０へと、キャリアガスによってミストが搬送される。搬送部１０９は、例えば、供給管１０９ａとすることができる。供給管１０９ａとしては、例えば石英管や樹脂製のチューブなどを使用することができる。

[0068]［成膜方法］

次に、本発明に係る成膜方法について説明する。本発明は、ミスト化した原料溶液を熱処理して成膜を行う成膜方法であって、前記原料溶液を霧化または液滴化してミストを生成する工程と、前記ミストをキャリアガスにより

成膜部に搬送する工程と、前記成膜部においてノズルから前記ミストを基板上へ供給して前記基板上にて熱処理して成膜を行う工程と、を含み、前記ノズルの開口面の面積をＳ［ｃｍ^2］、前記開口面内の点と前記基板の表面との距離の中で最長となる距離をＨ［ｃｍ］、前記ノズルから供給される前記キャリアガスの流量をＱ［Ｌ／分］としたとき、ＳＨ／Ｑ≧０．０１５とする成膜方法である。

[0069]（ミストを生成する工程）

まず、原料溶液１０４ａを霧化または液滴化してミストを生成する。この工程は上述のようなミスト化部１２０を用いて行うことができる。ここで原料溶液（水溶液）１０４ａは、ミスト化が可能な材料を含んでいれば特に限定されず、無機材料であっても、有機材料であってもよい。原料溶液には、金属又は金属化合物の溶液が好適に用いられ、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、ニッケル及びコバルトから選ばれる１種又は２種以上の金属を含むものを使用できる。これらの中でも特にガリウムを含むものが好ましく、ピットが抑制され、平滑性が良好なガリウム含有膜が成膜できる。

[0070] 原料溶液は、上記金属（化合物）の溶液をミスト化できるものであれば特に限定されないが、前記原料溶液として、前記金属を錯体又は塩の形態で、有機溶媒又は水に溶解又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、塩化金属塩、臭化金属塩、ヨウ化金属塩などが挙げられる。また、上記金属を、臭化水素酸、塩酸、ヨウ化水素酸等に溶解したものも塩の水溶液として用いることができる。溶質濃度は０．０１～１ｍｏｌ／Ｌが好ましい。これらの中でも特にハロゲンを含むものが好ましく、ピットがより抑制され、平滑性がより良好な膜が成膜できる。

[0071] 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、なかでも、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（$(C_6H_5CO)_2O_2$等の過酸化物、次亜塩素酸（ＨＣＩＯ）、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。

[0072] さらに、前記原料溶液には、ドーパントが含まれていてもよい。前記ドーパントは特に限定されない。例えば、スズ、ゲルマニウム、ケイ素、チタン、ジルコニウム、バナジウムもしくはニオブ等のｎ型ドーパント、又は、銅、銀、スズ、イリジウム、もしくはロジウム等のｐ型ドーパントなどが挙げられる。ドーパントの濃度は、例えば、約１．０×１０$^{-9}$～１．０ｍｏｌ／Ｌであってもよく、約１．０×１０$^{-7}$ｍｏｌ／Ｌ以下の低濃度にしても、約０．０１ｍｏｌ／Ｌ以上の高濃度としてもよい。

[0073] （ミストを搬送する工程）

次に、生成したミストをキャリアガスにより成膜部に搬送する。ここでキャリアガスの種類は、特に限定されず、成膜物に応じて適宜選択可能である。例えば、酸素、オゾン、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などが挙げられる。また、キャリアガスの種類は１種類でも、２種類以上であってもよい。例えば、第１のキャリアガスと同じガスをそれ以外のガスで希釈した（例えば１０倍に希釈した）希釈ガスなどを、第２のキャリアガスとしてさらに用いてもよく、空気を用いることもできる。

[0074] 本発明に係るキャリアガスの流量Ｑ［Ｌ／分］はキャリアガスの総流量を表す。例えば、キャリアガス以外に希釈用キャリアガスを用いる場合には、キャリアガスの流量と希釈用キャリアガスの流量の総量をＱとする。なお、Ｑは、２０℃における測定値とし、その他の温度で測定した場合や異なる種類の流量（質量流量等）を測定した場合には、気体の状態方程式を用いて２０℃における体積流量に換算することができる。

[0075] また、キャリアガスの流量（複数種類のガスを用いる場合には総流量）は

後述の条件を満たす限り特に限定されない。例えば、直径４インチ（１００ｍｍ）の基板上に成膜する場合には、１～８０Ｌ／分とすることが好ましく、４～４０Ｌ／分とすることがより好ましい。

[0076] （成膜を行う工程）

次に、成膜部においてノズルから前記ミストを基板上へ供給して前記基板上にて熱処理して成膜を行う。ここでノズルの開口面１５２の面積をＳ［ｃｍ^2］、キャリアガスの流量をＱ［Ｌ／分］、前記ノズルの開口面１５２内の点と基板１１０間の表面との距離の中で最長となる距離をＨ［ｃｍ］としたとき、ＳＨ／Ｑが０．０１５以上であれば良く、好ましくは、０．１以上２０以下である。ＳＨ／Ｑが０．０１５未満であると、ピットが多く、表面の平滑性が悪い膜となる。また、このときノズルの開口面１５２における基板と直交する方向のキャリアガスの速度は、０．０１ｍ／ｓ以上８．０ｍ／ｓ未満がよく、好ましくは０．１ｍ／ｓ以上２．５ｍ／ｓ未満である。

[0077] また、このとき、ノズルの開口面１５２の面積Ｓは０．１ｃｍ^{2}以上４００ｃｍ^{2}未満がよい。ノズルの開口面１５２と基板１１０間の最短距離Ｈは０．１ｃｍ以上６．０ｃｍ以下がよく、より好ましくは、０．２ｃｍ以上３．０ｃｍ以下である。

[0078] ノズルの開口面１５２の面積をＳ［ｃｍ^2］、基板の面積をＡ［ｃｍ^2］としたとき、Ｓ／Ａ≦０．３が好ましく、より好ましくは０．００４≦Ｓ／Ａ≦０．１５である。Ｓ／Ａ≦０．３であれば、ピットがより少なく、表面の平滑性がより良い膜となる。また、このとき、基板の面積Ａは１０ｃｍ^{2}以上であることが好ましく、基板が円形の場合は直径２インチ（５０ｍｍ）以上であることが好ましい。表面の平滑性が良い膜をより大面積に成膜できるためである。また、Ａの上限は特に限定されない。基板の面積が大きいほど、一度の成膜で大面積な膜が得られるため大量の製造に向いている。

[0079] ノズルとして開口面が長方形のものを用いることが好ましく、このときノズルの開口面１５２の長軸長さをＬ［ｃｍ］、基板のノズル長軸方向の最大長さをＲ［ｃｍ］としたとき、Ｌ／Ｒ≧１がよい。Ｌ／Ｒ≧１であれば平滑

性が良好な膜を、大面積基板へ簡便に成膜できるためである。ここで、長軸とは長方形の長辺のことである。Ｌ／Ｒの上限は特に限定されないが、Ｌ／Ｒが大きいほど、基板に供給されないミストが増えるため、３以下とするのが好ましい。

[0080] 熱処理は、加熱によりミストが反応すればよく、反応条件等も特に限定されない。原料や成膜物に応じて適宜設定することができる。例えば、加熱温度は１２０～６００℃の範囲であり、好ましくは２００℃～６００℃の範囲であり、より好ましくは３００℃～５５０℃の範囲とすることができる。加熱温度をＴ［℃］、ノズルの開口面１５２の面積をＳ［ｃｍ^2］、キャリアガスの流量をＱ［Ｌ／分］としたとき、ＳＴ／Ｑは４０以上が好ましく、より好ましくは１００以上２０００以下である。ＳＴ／Ｑ≧４０であれば、ピットが更に少なく、表面の平滑性が更に良い膜となる。

[0081] 熱処理は、真空下、非酸素雰囲気下、還元ガス雰囲気下、空気雰囲気下及び酸素雰囲気下のいずれの雰囲気下で行われてもよく、成膜物に応じて適宜設定すればよい。また、反応圧力は、大気圧下、加圧下又は減圧下のいずれの条件下で行われてもよいが、大気圧下の成膜であれば、装置構成が簡略化できるので好ましい。

[0082] 基板１１０は、成膜可能であり膜を支持できるものであれば特に限定されない。前記基板１１０の材料も、特に限定されず、公知の基板を用いることができ、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。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、酸化ガリウム、ニオブ酸リチウム、タンタル酸リチウム等が挙げられるが、これに限られるものではない。基板の厚さは、特に限定されないが、好ましくは、１０～２０００μｍであり、より好ましくは５０～８００μｍである。

[0083] 成膜は基板上に直接行ってもよいし、基板上に形成された中間層の上に積

層させてもよい。中間層は特に限定されず、例えば、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、鉄、ガリウム、ロジウム、インジウム、イリジウムのいずれかを含む酸化物を主成分とすることができる。より具体的には、Al_2O_3、Ti_2O_3、V_2O_3、Cr_2O_3、Fe_2O_3、Ga_2O_3、Rh_2O_3、In_2O_3、Ir_2O_3であり、また上記の金属元素から選ばれる２元素をＡ、Ｂとした場合に$(A_xB_{1-x})_2O_3$（$0<x<1$）で表される２元系の金属酸化物や、あるいは、上記の金属元素から選ばれる３元素をＡ、Ｂ、Ｃとした場合に$(A_xB_yC_{1-x-y})_2O_3$（$0<x<1$、$0<y<1$、$0<x+y<1$）で表される３元系の金属酸化物とすることができる。

[0084] 本発明においては、成膜後、アニール処理を行ってもよい。アニール処理の温度は、特に限定されないが、６００℃以下が好ましく、５５０℃以下がより好ましい。膜の結晶性を損なわないためである。アニール処理の処理時間は、特に限定されないが、１０秒～１０時間であるのが好ましく、１０秒～１時間であるのがより好ましい。

[0085] （剥離）

基板１１０を酸化物半導体膜から剥離してもよい。剥離手段は特に限定されず、公知の手段であってもよい。例えば、機械的衝撃を与えて剥離する手段、熱を加えて熱応力を利用して剥離する手段、超音波等の振動を加えて剥離する手段、エッチングして剥離する手段、レーザーリフトオフなどが挙げられる。前記剥離によって、酸化物半導体膜を自立膜として得ることができる。

[0086] （電極）

半導体装置を構成するために必要となる電極の形成は、一般的な方法を用いることができる。すなわち、蒸着、スパッタ、ＣＶＤ、めっきなどの他、樹脂等と一緒に接着させる印刷法など、いずれを用いてもかまわない。電極材料としては、Ａｌ、Ａｇ、Ｔｉ、Ｐｄ、Ａｕ、Ｃｕ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｗ、Ｔａ、Ｎｂ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｈｆ、Ｃｏ、Ｚｒ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｖ、Ｎｉ、Ｉｒ、Ｚｎ、Ｉｎ、Ｎｄなどの金属の他、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、

酸化インジウムスズ（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、ポリチオフェンまたはポリピロールなどの有機導電性化合物、いずれを用いてもかまわないし、これらの２種以上の合金、混合物でもかまわない。電極の厚さは、１～１０００ｎｍが好ましく、より好ましくは１０～５００ｎｍである。

[0087] ［成膜システム］

次に、本発明に係る成膜システムについて説明する。本発明は、ミスト化した原料溶液を熱処理して成膜を行う成膜システムであって、前記原料溶液を霧化または液滴化してミストを生成する機構と、前記ミストをキャリアガスにより成膜部に搬送する機構と、前記成膜部においてノズルから前記ミストを基板上へ供給して前記基板上にて熱処理して成膜を行う機構と、を含み、前記ノズルの開口面の面積をＳ［ｃｍ^2］、前記開口面内の点と前記基板の表面との距離の中で最長となる距離をＨ［ｃｍ］、前記ノズルから供給される前記キャリアガスの流量をＱ［Ｌ／分］としたとき、ＳＨ／Ｑ≧０．０１５とする成膜システムである。

[0088] （ミストを生成する機構）

まず、原料溶液１０４ａを霧化または液滴化してミストを生成する。この機構は上述のようなミスト化部１２０を用いて行うことができる。ここで原料溶液（水溶液）１０４ａは、ミスト化が可能な材料を含んでいれば特に限定されず、無機材料であっても、有機材料であってもよい。原料溶液には、金属又は金属化合物の溶液が好適に用いられ、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、ニッケル及びコバルトから選ばれる１種又は２種以上の金属を含むものを使用できる。これらの中でも特にガリウムを含むものが好ましく、ピットが抑制され、平滑性が良好なガリウム含有膜が成膜できる。

[0089] 原料溶液は、上記金属（化合物）の溶液をミスト化できるものであれば特に限定されないが、前記原料溶液として、前記金属を錯体又は塩の形態で、有機溶媒又は水に溶解又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、塩化金属塩、臭化金属塩、ヨウ化金属塩などが挙げられる。また、上記金属を、臭化水素酸、塩酸、ヨウ化水素酸等に溶解したものも塩の水溶液として用いることができる。溶質濃度は０．０１～１ｍｏｌ／Ｌが好ましい。これらの中でも特にハロゲンを含むものが好ましく、ピットがより抑制され、平滑性がより良好な膜が成膜できる。

[0090] 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、なかでも、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（$(C_6H_5CO)_2O_2$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。

[0091] さらに、前記原料溶液には、ドーパントが含まれていてもよい。前記ドーパントは特に限定されない。例えば、スズ、ゲルマニウム、ケイ素、チタン、ジルコニウム、バナジウムもしくはニオブ等のｎ型ドーパント、又は、銅、銀、スズ、イリジウム、もしくはロジウム等のｐ型ドーパントなどが挙げられる。ドーパントの濃度は、例えば、約１．０×１０$^{-9}$～１．０ｍｏｌ／Ｌであってもよく、約１．０×１０$^{-7}$ｍｏｌ／Ｌ以下の低濃度にしても、約０．０１ｍｏｌ／Ｌ以上の高濃度としてもよい。

[0092]（ミストを搬送する機構）

次に、生成したミストをキャリアガスにより成膜部に搬送する。この機構は上述のような搬送部１０９を用いて行うことができる。ここでキャリアガスの種類は、特に限定されず、成膜物に応じて適宜選択可能である。例えば、酸素、オゾン、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などが挙げられる。また、キャリアガスの種類は１種類でも、２種類以上であってもよい。例えば、第１のキャリアガスと同じガ

スをそれ以外のガスで希釈した（例えば１０倍に希釈した）希釈ガスなどを、第２のキャリアガスとしてさらに用いてもよく、空気を用いることもできる。

[0093] 本発明に係るキャリアガスの流量Ｑ［Ｌ／分］はキャリアガスの総流量を表す。例えば、キャリアガス以外に希釈用キャリアガスを用いる場合には、キャリアガスの流量と希釈用キャリアガスの流量の総量をＱとする。なお、Ｑは、２０℃における測定値とし、その他の温度で測定した場合や異なる種類の流量（質量流量等）を測定した場合には、気体の状態方程式を用いて２０℃における体積流量に換算することができる。

[0094] また、キャリアガスの流量（複数種類のガスを用いる場合には総流量）は後述の条件を満たす限り特に限定されない。例えば、直径４インチ（１００ｍｍ）の基板上に成膜する場合には、１～８０Ｌ／分とすることが好ましく、４～４０Ｌ／分とすることがより好ましい。

[0095]（成膜を行う機構）

次に、成膜部１４０においてノズルから前記ミストを基板上へ供給して前記基板上にて熱処理して成膜を行う。ここでノズルの開口面１５２の面積をＳ［ｃｍ^2］、キャリアガスの流量をＱ［Ｌ／分］、前記ノズルの開口面１５２内の点と基板１１０間の表面との距離の中で最長となる距離をＨ［ｃｍ］としたとき、ＳＨ／Ｑが０．０１５以上であれば良く、好ましくは、０．１以上２０以下である。ＳＨ／Ｑが０．０１５未満であると、ピットが多く、表面の平滑性が悪い膜となる。また、このときノズルの開口面１５２における基板と直交する方向のキャリアガスの速度は、０．０１ｍ／ｓ以上８．０ｍ／ｓ未満がよく、好ましくは０．１ｍ／ｓ以上２．５ｍ／ｓ未満である。

[0096] また、このとき、ノズルの開口面１５２の面積Ｓは０．１ｃｍ^{2}以上４００ｃｍ^{2}未満がよい。ノズルの開口面１５２と基板１１０間の最短距離Ｈは０．１ｃｍ以上６．０ｃｍ以下がよく、より好ましくは、０．２ｃｍ以上３．０ｃｍ以下である。

[0097] ノズルの開口面１５２の面積をＳ［ｃｍ^2］、基板の面積をＡ［ｃｍ^2］と

したとき、Ｓ／Ａ≦０．３が好ましく、より好ましくは０．００４≦Ｓ／Ａ≦０．１５である。Ｓ／Ａ≦０．３であれば、ピットがより少なく、表面の平滑性がより良い膜となる。また、このとき、基板の面積Ａは１０ｃｍ^{2}以上であることが好ましく、基板が円形の場合は直径２インチ（５０ｍｍ）以上であることが好ましい。表面の平滑性が良い膜をより大面積に成膜できるためである。また、Ａの上限は特に限定されない。基板の面積が大きいほど、一度の成膜で大面積な膜が得られるため大量の製造に向いている。

[0098] ノズルとして開口面が長方形のものを用いることが好ましく、このときノズルの開口面１５２の長軸長さをＬ［ｃｍ］、基板のノズル長軸方向の最大長さをＲ［ｃｍ］としたとき、Ｌ／Ｒ≧１がよい。Ｌ／Ｒ≧１であれば平滑性が良好な膜を、大面積基板へ簡便に成膜できるためである。ここで、長軸とは長方形の長辺のことである。Ｌ／Ｒの上限は特に限定されないが、Ｌ／Ｒが大きいほど、基板に供給されないミストが増えるため、３以下とするのが好ましい。

[0099] 熱処理は、加熱によりミストが反応すればよく、反応条件等も特に限定されない。原料や成膜物に応じて適宜設定することができる。例えば、加熱温度は１２０～６００℃の範囲であり、好ましくは２００℃～６００℃の範囲であり、より好ましくは３００℃～５５０℃の範囲とすることができる。加熱温度をＴ［℃］、ノズルの開口面１５２の面積をＳ［ｃｍ^2］、キャリアガスの流量をＱ［Ｌ／分］としたとき、ＳＴ／Ｑは４０以上が好ましく、より好ましくは１００以上２０００以下である。ＳＴ／Ｑ≧４０であれば、ピットが更に少なく、表面の平滑性が更に良い膜となる。

[0100] 熱処理は、真空下、非酸素雰囲気下、還元ガス雰囲気下、空気雰囲気下及び酸素雰囲気下のいずれの雰囲気下で行われてもよく、成膜物に応じて適宜設定すればよい。また、反応圧力は、大気圧下、加圧下又は減圧下のいずれの条件下で行われてもよいが、大気圧下の成膜であれば、装置構成が簡略化できるので好ましい。

[0101] 基板１１０は、成膜可能であり膜を支持できるものであれば特に限定され

ない。前記基板１１０の材料も、特に限定されず、公知の基板を用いることができ、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。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、酸化ガリウム、ニオブ酸リチウム、タンタル酸リチウム等が挙げられるが、これに限られるものではない。基板の厚さは、特に限定されないが、好ましくは、１０～２０００μｍであり、より好ましくは５０～８００μｍである。

[0102] 成膜は基板上に直接行ってもよいし、基板上に形成された中間層の上に積層させてもよい。中間層は特に限定されず、例えば、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、鉄、ガリウム、ロジウム、インジウム、イリジウムのいずれかを含む酸化物を主成分とすることができる。より具体的には、Al_2O_3、Ti_2O_3、V_2O_3、Cr_2O_3、Fe_2O_3、Ga_2O_3、Rh_2O_3、In_2O_3、Ir_2O_3であり、また上記の金属元素から選ばれる２元素をＡ、Ｂとした場合に$(A_xB_{1-x})_2O_3$（０＜ｘ＜１）で表される２元系の金属酸化物や、あるいは、上記の金属元素から選ばれる３元素をＡ、Ｂ、Ｃとした場合に$(A_xB_yC_{1-x-y})_2O_3$（０＜ｘ＜１、０＜ｙ＜１、０＜ｘ＋ｙ＜１）で表される３元系の金属酸化物とすることができる。

[0103] 本発明においては、成膜後、アニール処理を行ってもよい。アニール処理の温度は、特に限定されないが、６００℃以下が好ましく、５５０℃以下がより好ましい。膜の結晶性を損なわないためである。アニール処理の処理時間は、特に限定されないが、１０秒～１０時間であるのが好ましく、１０秒～１時間であるのがより好ましい。

[0104] （剥離）

基板１１０を酸化物半導体膜から剥離してもよい。剥離手段は特に限定されず、公知の手段であってもよい。例えば、機械的衝撃を与えて剥離する手段、熱を加えて熱応力を利用して剥離する手段、超音波等の振動を加えて剥

離する手段、エッチングして剥離する手段、レーザーリフトオフなどが挙げられる。前記剥離によって、酸化物半導体膜を自立膜として得ることができる。

[0105]（電極）

半導体装置を構成するために必要となる電極の形成は、一般的な方法を用いることができる。すなわち、蒸着、スパッタ、ＣＶＤ、めっきなどの他、樹脂等と一緒に接着させる印刷法など、いずれを用いてもかまわない。電極材料としては、Ａｌ、Ａｇ、Ｔｉ、Ｐｄ、Ａｕ、Ｃｕ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｗ、Ｔａ、Ｎｂ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｈｆ、Ｃｏ、Ｚｒ、Ｓｎ、Ｐｔ、Ｖ、Ｎｉ、Ｉｒ、Ｚｎ、Ｉｎ、Ｎｄなどの金属の他、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ（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、ポリチオフェンまたはポリピロールなどの有機導電性化合物、いずれを用いてもかまわないし、これらの２種以上の合金、混合物でもかまわない。電極の厚さは、１～１０００ｎｍが好ましく、より好ましくは１０～５００ｎｍである。

実施例

[0106] 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。

[0107]（実施例１）

本実施例では、図１に示すような成膜装置を用いた。

０．０５ｍｏｌ／Ｌヨウ化ガリウム水溶液に塩化スズを混合し、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製し、これを原料溶液１０４ａとした。上述のようにして得た原料溶液１０４ａをミスト発生源１０４内に収容した。このときの溶液の温度は２５℃であった。

次に、基板１１０として４インチ（直径１００ｍｍ）のｃ面サファイア基板を、成膜室１０７内でホットプレート１０８に載置し、ホットプレート１０８を作動させて温度を５００℃に昇温した。

続いて、流量調節弁１０３ａ、１０３ｂを開いてキャリアガス源１０２ａ

、１０２ｂからキャリアガスとして窒素ガスを成膜室１０７内に供給し、成膜室１０７の雰囲気をキャリアガスで十分に置換するとともに、主キャリアガスの流量を１２Ｌ／分に、希釈用キャリアガスの流量を１２Ｌ／分にそれぞれ調節した。

次に、超音波振動子１０６を２．４ＭＨｚで振動させ、その振動を、水１０５ａを通じて原料溶液１０４ａに伝播させることによって、原料溶液１０４ａをミスト化してミストを生成した。

このミストを、キャリアガスによって供給管１０９ａ、ノズル１５０を経て、基板１１０に供給した。ノズル１５０としては、ノズルの開口面１５２が長方形形状のノズルを用い、ノズルの開口面１５２の面積をＳ［ｃｍ^2］、キャリアガスの流量をＱ［Ｌ／分］、ノズルの開口面１５２内の点と基板１１０の表面との距離の中で最長となる距離をＨ［ｃｍ］としたとき、ＳＨ／Ｑ＝０．５になるように調整した。このとき、Ｓ＝６．０、Ｈ＝２．０、Ｑ＝２４である。

そして、大気圧下、５００℃の条件で、成膜室１０７内でミストを熱処理させて、基板１１０上にコランダム構造を有する酸化ガリウム（α－Ga_2O_3）の薄膜を形成した。成膜時間は３０分とした。

熱処理温度Ｔ［℃］としたとき、ＳＴ／Ｑ＝４０、基板の面積をＡ［ｃｍ^2］としたとき、Ｓ／Ａ＝０．０２４、ノズルの開口面１５２の長軸長さをＬ［ｃｍ］、基板のノズル長軸方向の最大長さＲ［ｃｍ］としたとき、Ｌ／Ｒ＝１．２であった。このとき、Ｔ＝５００、Ａ＝７８．５、Ｌ＝１２、Ｒ＝１０である。

基板は図１０のような移動機構により、基板およびホットプレートを１５ｃｍ／分の速度で、１分間に一度ノズルの下を通過するように往復移動させた。

続いて、上記の様にして得たｎ＋半導体膜上に、２層目として、塩化スズを含まないこと以外上記と同様の原料溶液を用い、同様の条件にてｎ－半導体膜を積層した。

[0108]（実施例２）

ノズルの開口面の面積Ｓを１０．８ｃｍ^2、キャリアガスの総流量を計４０Ｌ／分、成膜温度Ｔを５５０℃に変更したこと以外は、実施例１と同様に成膜を行った。このとき、ＳＨ／Ｑ＝０．５４、ＳＴ／Ｑ＝１４９、Ｓ／Ａ＝０．１５であった。

[0109]（実施例３）

キャリアガスの総流量を計２０Ｌ／分、成膜温度Ｔを５００℃に変更したこと以外は、実施例２と同様に成膜を行った。このとき、ＳＨ／Ｑ＝１．０８、ＳＴ／Ｑ＝２７０、Ｓ／Ａ＝０．１５であった。

[0110]（実施例４）

成膜温度Ｔを５００℃に変更したこと以外は、実施例２と同様に成膜を行った。このとき、ＳＨ／Ｑ＝０．５４、ＳＴ／Ｑ＝１３５、Ｓ／Ａ＝０．１５であった。

[0111]（実施例５）

原料溶液の濃度を０．３ｍｏｌ／Ｌ、ノズルの開口面の面積Ｓを１．２ｃｍ^2、ノズルの開口面１５２内の点と基板１１０の表面との距離の中で最長となる距離Ｈを２．５ｃｍ、キャリアガスの総流量を計１４Ｌ／分に変更したこと以外は、実施例１と同様に成膜を行った。このとき、ＳＨ／Ｑ＝０．２１、ＳＴ／Ｑ＝４２．９、Ｓ／Ａ＝０．０１５であった。

[0112]（実施例６）

原料溶液を０．３ｍｏｌ／Ｌの臭化ガリウム水溶液とし、ノズルの開口面１５２内の点と基板１１０の表面との距離の中で最長となる距離Ｈを１．６ｃｍに変更したこと以外は、実施例５と同様に成膜を行った。このとき、ＳＨ／Ｑ＝０．１４、ＳＴ／Ｑ＝４２．９、Ｓ／Ａ＝０．０１５であった。

[0113]（実施例７）

６インチ（直径１５０ｍｍ）のサファイア基板を基板１１０として用いたこと、ノズルの開口面の面積Ｓを８．５ｃｍ^2、ノズルの開口面１５２内の点と基板１１０の表面との距離の中で最長となる距離Ｈを０．２ｃｍ、キャリ

アガスの総流量を計３６Ｌ／分に変更したこと以外は、実施例１と同様に成膜を行った。このとき、ＳＨ／Ｑ＝０．０４７、ＳＴ／Ｑ＝１１８、Ｓ／Ａ＝０．０４８、Ｌ／Ｒ＝１．１であった。

[0114]（実施例８）

原料溶液としてガリウムアセチルアセトナート錯体を１．５体積％の塩酸を含む水に溶解させた０．０５ｍｏｌ／Ｌの水溶液を用いたこと、ノズルの開口面の面積Ｓを１．２ｃｍ^2、ノズルの開口面１５２内の点と基板１１０の表面との距離の中で最長となる距離Ｈを０．２ｃｍ、キャリアガスの総流量を計１０Ｌ／分、成膜温度Ｔを４５０℃に変更したこと以外は、実施例１と同様に成膜を行った。このとき、ＳＨ／Ｑ＝０．０２４、ＳＴ／Ｑ＝５４、Ｓ／Ａ＝０．０１５であった。

[0115]（実施例９）

ノズルの開口面１５２内の点と基板１１０の表面との距離の中で最長となる距離Ｈを１．２ｃｍに変更したこと以外は、実施例６と同様に成膜を行った。このとき、ＳＨ／Ｑ＝０．１、ＳＴ／Ｑ＝４２．９、Ｓ／Ａ＝０．０１５であった。

[0116]（実施例１０）

ノズルの開口面の面積Ｓを２４ｃｍ^2、ノズルの開口面１５２内の点と基板１１０の表面との距離の中で最長となる距離Ｈを０．２ｃｍ、キャリアガスの総流量を計８０Ｌ／分、成膜温度Ｔを５５０℃に変更したこと以外は、実施例１と同様に成膜を行った。このとき、ＳＨ／Ｑ＝０．０６、ＳＴ／Ｑ＝１６５、Ｓ／Ａ＝０．３０であった。

[0117]（実施例１１）

ノズルの開口面の面積Ｓを５．０ｃｍ^2、ノズルの開口面１５２内の点と基板１１０の表面との距離の中で最長となる距離Ｈを０．２ｃｍ、キャリアガスの総流量を計６０Ｌ／分、実施例１と同様に成膜を行った。このとき、ＳＨ／Ｑ＝０．０１７、ＳＴ／Ｑ＝４１．７、Ｓ／Ａ＝０．０６４、Ｌ／Ｒ＝１．０であった。

[0118]（実施例１２）

ノズルの開口面の形状を直径４インチ（１００ｍｍ）の円形としたこと、ノズルの開口面１５２内の点と基板１１０の表面との距離の中で最長となる距離Ｈを０．２ｃｍに変更したこと、基板を移動させなかったこと、キャリアガスの流量を計８０Ｌ／分に変更し、加熱温度を５５０℃としたこと以外は、実施例１と同様に成膜を行った。このとき、ＳＨ／Ｑ＝０．２０、ＳＴ／Ｑ＝５４０、Ｓ／Ａ＝１、Ｌ／Ｒ＝１であった。

[0119]（実施例１３）

原料溶液を０．０５ｍｏｌ／Ｌの臭化ガリウム水溶液とし、臭化重水素酸を体積比で１０％を添加させたこと、ノズルの開口面１５２内の点と基板１１０の表面との距離の中で最長となる距離Ｈを０．２ｃｍ、成膜温度Ｔを４７０℃に変更したこと以外は、実施例６と同様に成膜を行った。このとき、ＳＨ／Ｑ＝０．０１７、ＳＴ／Ｑ＝４０、Ｓ／Ａ＝０．０１５であった。

[0120]（実施例１４）

原料溶液を０．０５ｍｏｌ／Ｌのヨウ化ガリウム水溶液とし、ノズルの開口面１５２内の点と基板１１０の表面との距離の中で最長となる距離Ｈを０．２ｃｍ、キャリアガスの総流量を計１６Ｌ／分、成膜温度Ｔを４５０℃に変更したこと以外は、実施例６と同様に成膜を行った。このとき、ＳＨ／Ｑ＝０．０１５、ＳＴ／Ｑ＝３３．８、Ｓ／Ａ＝０．０１５であった。

[0121]（比較例１）

キャリアガスの総流量を計２０Ｌ／分に変更したこと以外は、実施例１４と同様に成膜を行った。このとき、ＳＨ／Ｑ＝０．０１２、ＳＴ／Ｑ＝２７、Ｓ／Ａ＝０．０１５であった。

[0122]（比較例２）

キャリアガスの総流量を計２４Ｌ／分に変更したこと以外は、実施例１４と同様に成膜を行った。このとき、ＳＨ／Ｑ＝０．０１、ＳＴ／Ｑ＝２２．５、Ｓ／Ａ＝０．０１５であった。

[0123]（比較例３）

キャリアガスの総流量を計４８Ｌ／分に変更したこと以外は、実施例１４と同様に成膜を行った。このとき、ＳＨ／Ｑ＝０．００５、ＳＴ／Ｑ＝１１．３、Ｓ／Ａ＝０．０１５であった。

[0124]（比較例４）

キャリアガスの総流量を計６０Ｌ／分に変更したこと以外は、実施例１４と同様に成膜を行った。このとき、ＳＨ／Ｑ＝０．００４、ＳＴ／Ｑ＝９、Ｓ／Ａ＝０．０１５であった。

[0125]（試験例１）

成膜後の膜表面を光学顕微鏡により観察し、０．０１～１ｃｍ^{2}内にあるピットの数をカウントした。ピット箇所のカウント数を観察面積で割ることで算出したピットの密度を表１に示した。また、ＳＨ／Ｑに対し、ピット密度をプロットした結果を図１２に示す。

[0126]（試験例２）

上記の様にして得た半導体膜を用い、図１３の様な半導体装置１７０を作成した。

[0127]＜ショットキー電極の形成＞

ｎ－型半導体層１７１ａ上に、Ｐｔ層、Ｔｉ層およびＡｕ層をそれぞれ電子ビーム蒸着にて積層し、ショットキー電極１７２を形成した。

[0128]＜オーミック電極の形成＞

ｎ＋型半導体層１７１ｂ上に、Ｔｉ層およびＡｕ層をそれぞれ電子ビーム蒸着にて積層し、オーミック電極１７３を形成した。

[0129]＜評価＞

得られた半導体装置につき、電流電圧特性を評価した。逆方向の電流電圧特性の測定により、絶縁破壊が起こる電圧を調べた。耐圧３００Ｖ以上の半導体装置を合格品とし、合格品数／半導体装置作成総数＝歩留［％］として、歩留を算出した。結果を表１に示す。

また、試験例１で算出したピット密度に対して、歩留をプロットした図を図１４に示す。

[0130] [表1]

	原料	開口部形状	搬送	SH/Q	ST/Q	S/A	L/R	ピット密度 [/ｃｍ^2]	歩留 [%]
実施例１	GaI_3	長方形	往復	0.5	125	0.076	1.2	＜１	98
実施例２	GaI_3	長方形	往復	0.54	149	0.150	1.2	＜１	98
実施例３	GaI_3	長方形	往復	1.08	270	0.150	1.2	4	96
実施例４	GaI_3	長方形	往復	0.54	135	0.150	1.2	10	94
実施例５	GaI_3	長方形	往復	0.21	42.9	0.015	1.2	41	90
実施例６	$GaBr_3$	長方形	往復	0.14	42.9	0.015	1.2	91	86
実施例７	GaI_3	長方形	往復	0.047	118	0.048	1.1	1.00E+02	85
実施例８	$Ga(acac)_3$	長方形	往復	0.024	54	0.015	1.2	3.49E+02	71
実施例９	$GaBr_3$	長方形	往復	0.1	42.9	0.015	1.2	7.41E+02	61
実施例１０	GaI_3	長方形	往復	0.06	165	0.300	1.2	1.00E+03	56
実施例１１	GaI_3	長方形	往復	0.017	41.7	0.064	1	2.45E+03	35
実施例１２	GaI_3	円形	なし	0.2	540	1.000	1	5.04E+03	21
実施例１３	$GaBr_3$	長方形	往復	0.017	40	0.015	1.2	8.20E+03	13
実施例１４	GaI_3	長方形	往復	0.015	33.8	0.015	1.2	1.00E+04	10
比較例１	GaI_3	長方形	往復	0.012	27	0.015	1.2	4.92E+04	3
比較例２	GaI_3	長方形	往復	0.01	22.5	0.015	1.2	1.14E+05	1
比較例３	GaI_3	長方形	往復	0.005	11.3	0.015	1.2	3.43E+06	0
比較例４	GaI_3	長方形	往復	0.004	9	0.015	1.2	9.87E+07	0

[0131] 実施例１～１４と比較例１～４との比較より、ノズルの開口面の面積Ｓ［ｃｍ^2］、前記開口面内の点と前記基板の表面との距離の中で最長となる距離をＨ［ｃｍ］、ノズルから供給されるガスの流量をＱ［Ｌ／分］としたとき、ＳＨ／Ｑ≧０．０１５である成膜方法によって成膜することで、ピットが抑制され、膜の平滑性が優れた膜となること、また、耐圧が大きい半導体装置を優れた歩留で作製できることが分かった。

[0132] 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] ガリウムを主成分とする酸化物半導体膜であって、

前記酸化物半導体膜がコランダム構造を有するものであって、

該酸化物半導体膜の表面のピットが１００００個／ｃｍ^{2}以下のものである、

ことを特徴とする酸化物半導体膜。

[請求項2] 前記酸化物半導体膜の表面の前記ピットが１００個／ｃｍ^{2}以下のものである、

ことを特徴とする請求項１に記載の酸化物半導体膜。

[請求項3] 前記酸化物半導体膜の面積が１０ｃｍ^{2}以上のものである、

ことを特徴とする請求項１又は請求項２に記載の酸化物半導体膜。

[請求項4] 前記酸化物半導体膜の表面の前記ピットが開口径１０ｎｍ～１０μｍ、深さ１０ｎｍ～１０μｍのものである、

ことを特徴とする請求項１から請求項３のいずれか１項に記載の酸化物半導体膜。

[請求項5] 請求項１から請求項４のいずれか１項に記載の酸化物半導体膜を含むものであることを特徴とする半導体装置。

[請求項6] ミスト化した原料溶液を熱処理して成膜を行う成膜方法であって、

前記原料溶液を霧化または液滴化してミストを生成する工程と、

前記ミストをキャリアガスにより成膜部に搬送する工程と、

前記成膜部においてノズルから前記ミストを基板上へ供給して前記基板上にて熱処理して成膜を行う工程と、

を含み、

前記ノズルの開口面の面積をＳ［ｃｍ^2］、前記開口面内の点と前記基板の表面との距離の中で最長となる距離をＨ［ｃｍ］、前記ノズルから供給される前記キャリアガスの流量をＱ［Ｌ／分］としたとき、ＳＨ／Ｑ≧０．０１５とする、

ことを特徴とする成膜方法。

[請求項7] 前記原料溶液がガリウムを含むことを特徴とする請求項６に記載の成膜方法。

[請求項8] 前記原料溶液がハロゲンを含むことを特徴とする請求項６または請求項７に記載の成膜方法。

[請求項9] 前記熱処理の温度をＴ［℃］としたとき、ＳＴ／Ｑ≧４０とすることを特徴とする請求項６から請求項８のいずれか１項に記載の成膜方法。

[請求項10] 前記基板上への前記ミストの供給を前記基板の鉛直上方に備えられた前記ノズルより行うことを特徴とする請求項６から請求項９のいずれか１項に記載の成膜方法。

[請求項11] 前記基板を前記ノズルの下で移動させることを特徴とする請求項１０に記載の成膜方法。

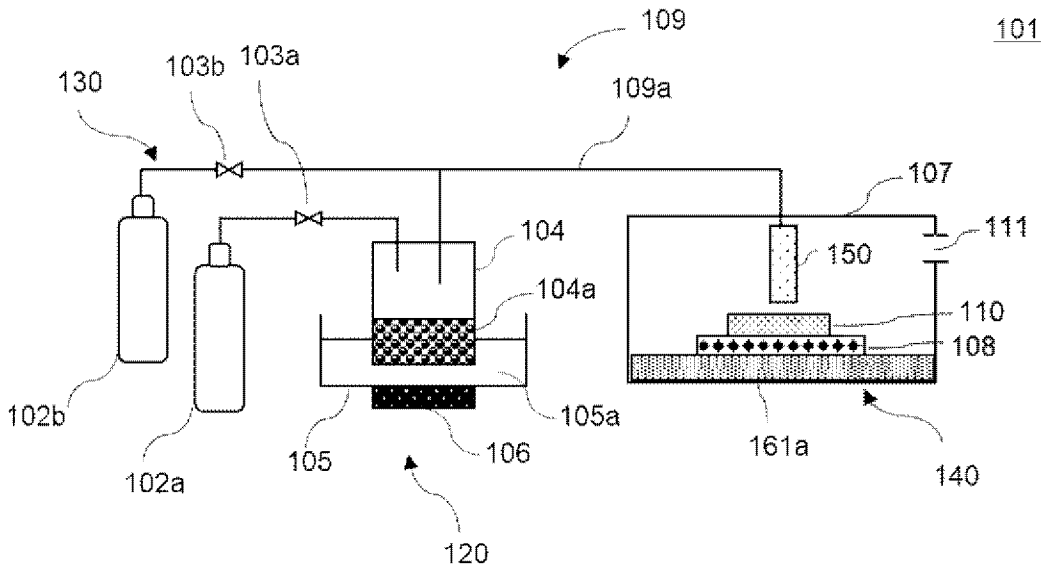
[請求項12] 前記基板の成膜される表面の面積をＡ［ｃｍ^2］としたとき、Ｓ／Ａ≦０．３とすることを特徴とする請求項１１に記載の成膜方法。

[請求項13] 前記ノズルの開口面が長方形であることを特徴とする請求項６から請求項１２のいずれか１項に記載の成膜方法。

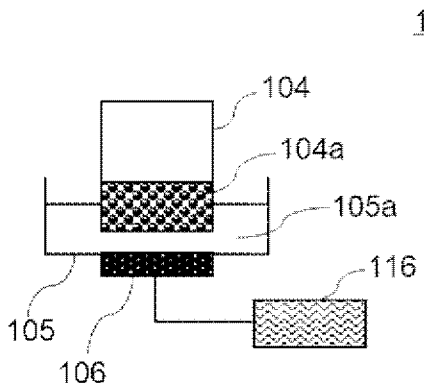
[請求項14] 前記ノズルの開口面の長軸長さをＬ［ｃｍ］、前記基板の成膜される表面内の、ノズル長軸方向の最大長さをＲ［ｃｍ］としたとき、Ｌ／Ｒ≧１とすることを特徴とする請求項１３に記載の成膜方法。

[請求項15] 前記基板の面積が１０ｃｍ^{2}以上であることを特徴とする請求項６から請求項１４のいずれか１項に記載の成膜方法。

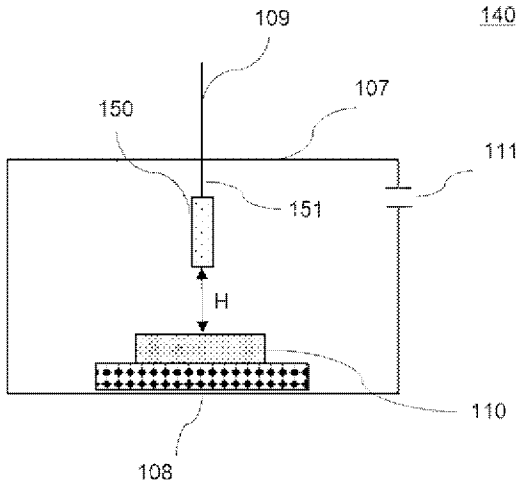
[図1]


101
109
130
103b
103a
109a
107
111
104
150
104a
110
108
102b
105a
105
106
161a
140
102a
120

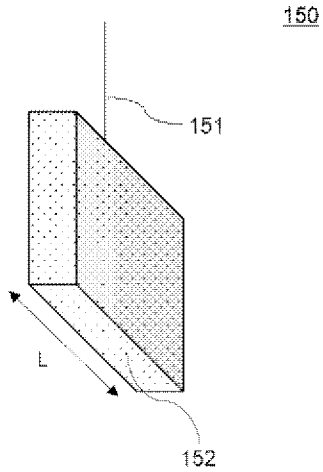
[図2]


120
104
104a
105a
116
105
106

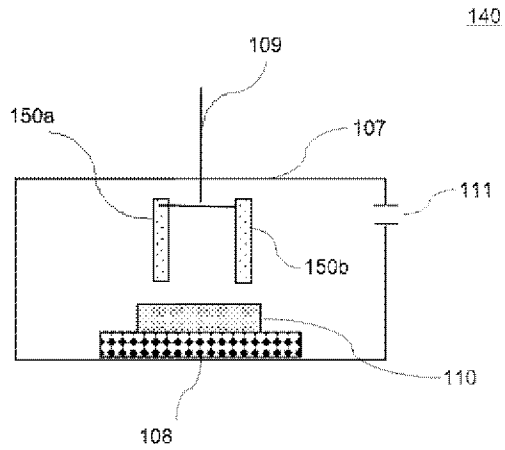
[図3]


140
109
107
150
111
151
H
110
108

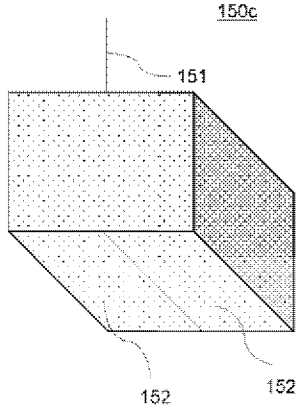
[図4]



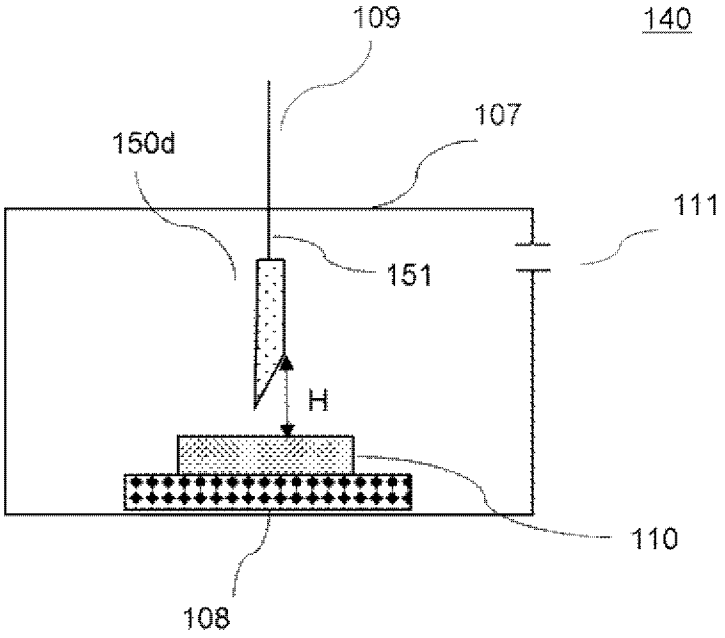
[図5]



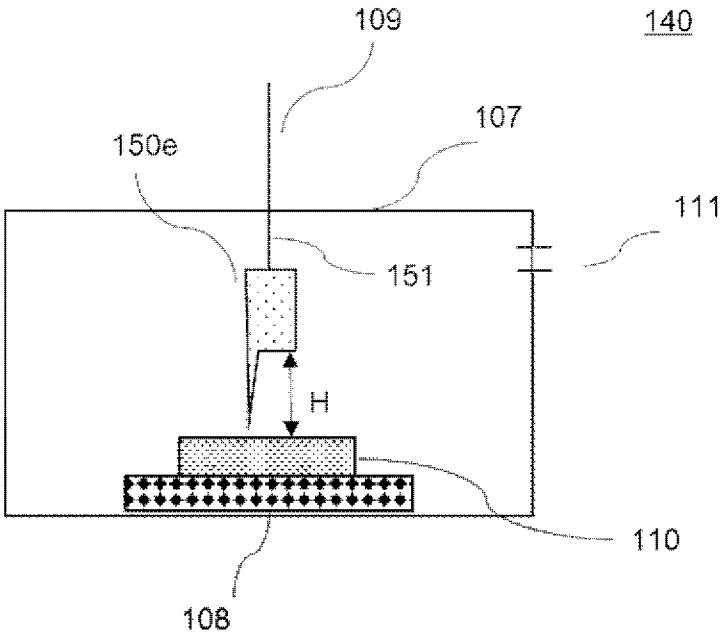
[図6]



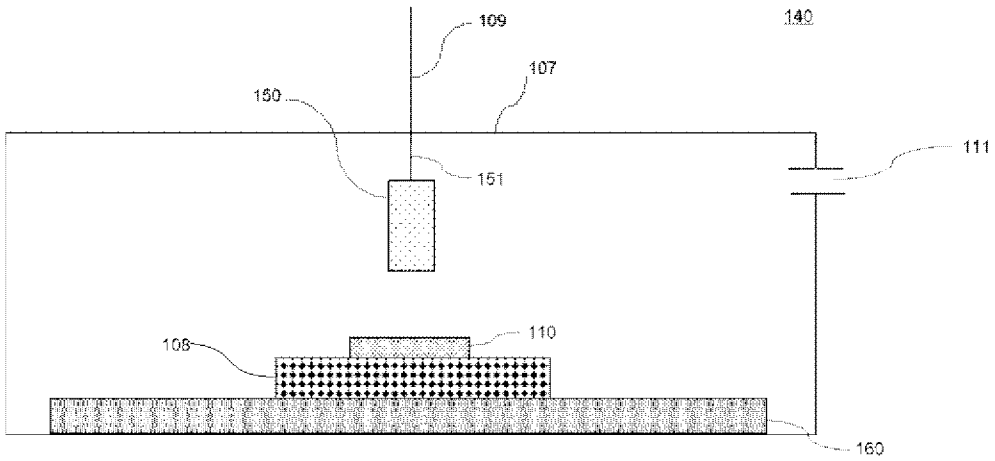
[図7]


109
140
107
150d
111
151
H
110
108

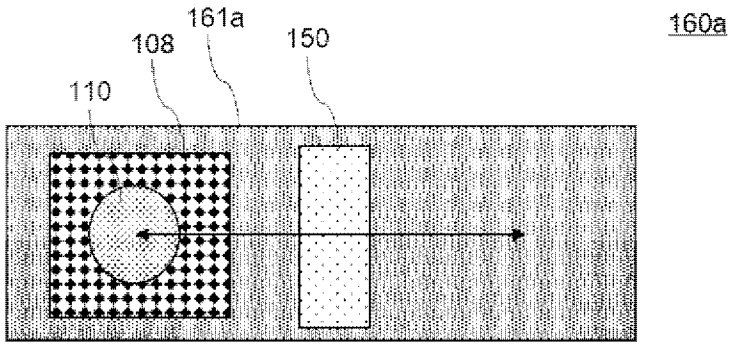
[図8]


109
140
107
150e
111
151
H
110
108

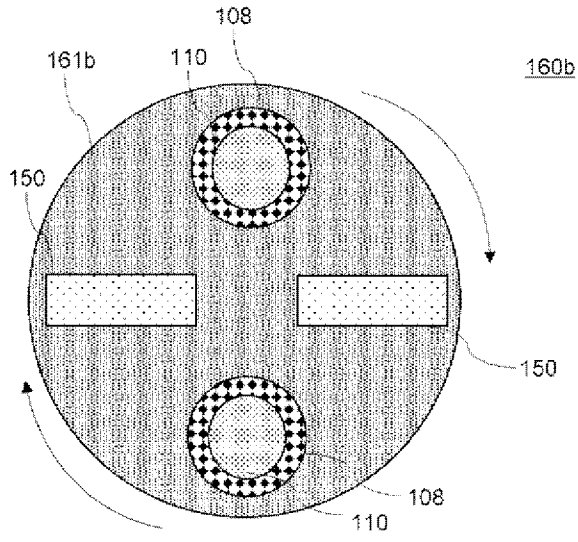
[図9]


109
140
107
150
111
151
110
108
160

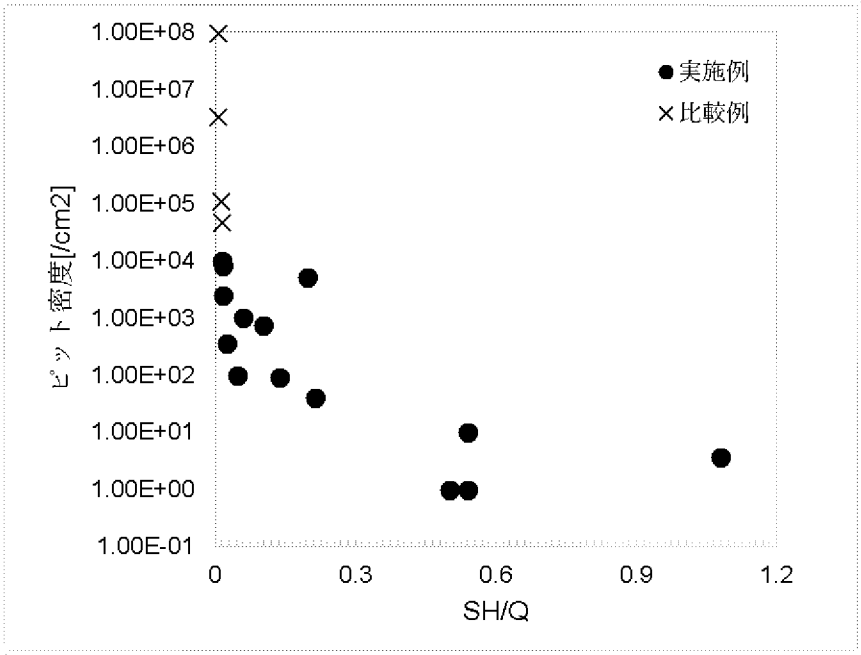
[図10]


161a
108
150
160a
110

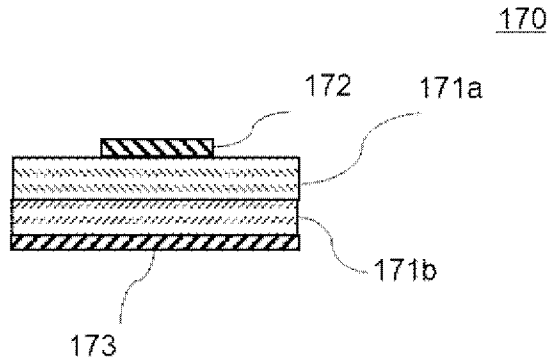
[図11]


108
161b
110
160b
150
150
108
110

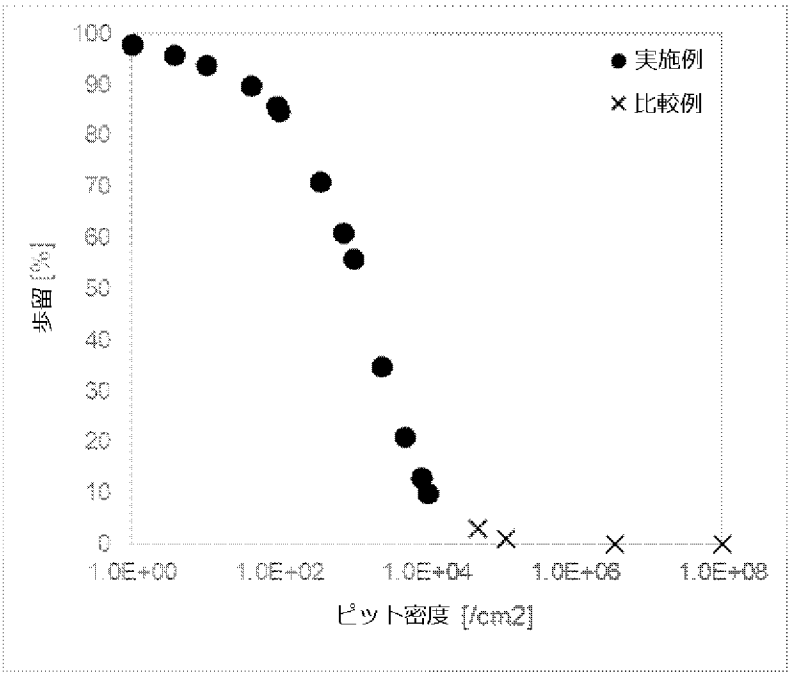
[図12]


1.00E+08
1.00E+07
1.00E+06
1.00E+05
1.00E+04
1.00E+03
1.00E+02
1.00E+01
1.00E+00
1.00E-01
ピット密度[/cm2]
0
0.3
0.6
0.9
1.2
SH/Q
●実施例
×比較例

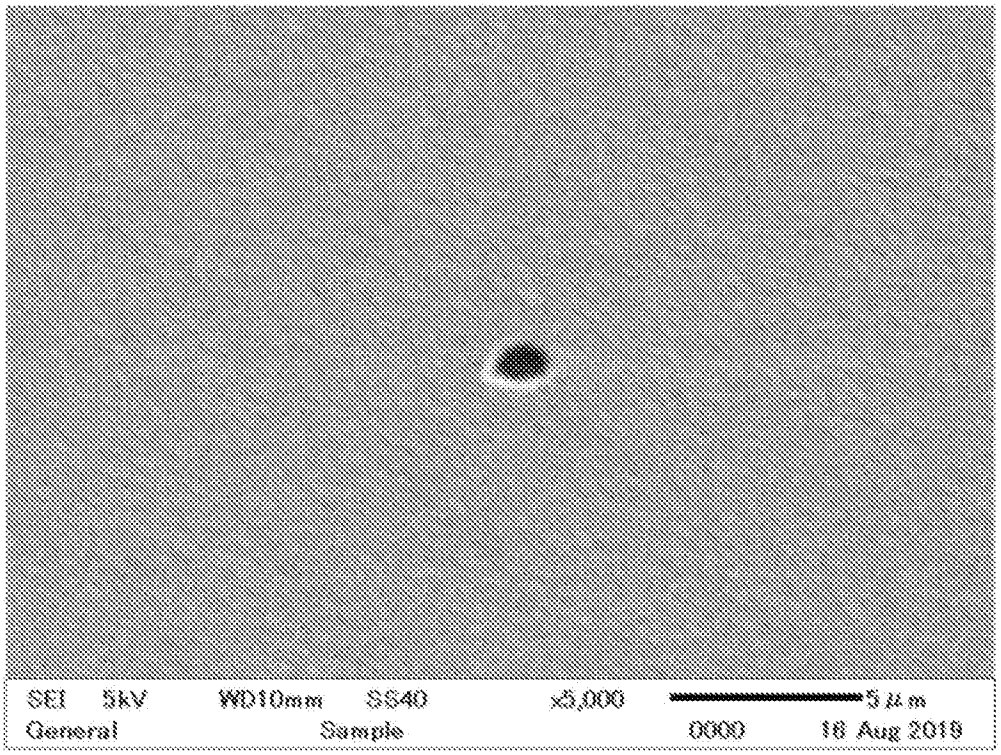
[図13]


170
172
171a
171b
173

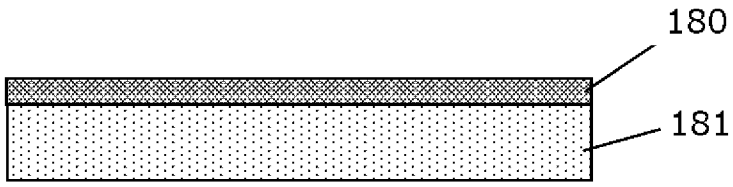
[図14]


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
歩留 [%]
1.0E+00
1.0E+02
1.0E+04
1.0E+06
1.0E+08
ピット密度 [/cm2]
●実施例
×比較例

[図15]


SEI 5kV WD10mm SS40 x5,000 5μm
General Sample 0000 16 Aug 2019

[図16]


180
181

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/010240

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C 16/40(2006.01)i; ***C23C 16/455***(2006.01)i; ***H01L 21/365***(2006.01)i; ***H01L 21/368***(2006.01)i
FI: C23C16/40; C23C16/455; 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)

C23C16/40; C23C16/455; 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 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KIM et al. Structural characteristics of α-Ga2O3 films grown on sapphire by halide vapor phase epitaxy. Materials Science in Semiconductor Processing. 01 March 2021, vol. 123, 105534.1-6 abstract, 1. Introduction, 3. Results and discussions	1-5
A		6-15
A	WO 2020/261355 A1 (NGK INSULATORS LTD) 30 December 2020 (2020-12-30) entire text, all drawings	1-15

☐ 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	Date of mailing of the international search report
29 March 2022	**12 April 2022**
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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/010240

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2020/261355 A1	30 December 2020	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/010240

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C23C 16/40(2006.01)i; C23C 16/455(2006.01)i; H01L 21/365(2006.01)i; H01L 21/368(2006.01)i
FI: C23C16/40; C23C16/455; 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））

C23C16/40; C23C16/455; 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	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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）

CAplus/REGISTRY (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
X	KIM et al., Structural characteristics of α-Ga2O3 films grown on sapphire by halide vapor phase epitaxy, Materials Science in Semiconductor Processing, 2021.03.01, VOL.123, 105534.1-6 要約、1. Introduction、3.Results and discussions	1-5
A		6-15
A	WO 2020/261355 A1 (日本碍子株式会社) 30.12.2020 (2020-12-30) 全文,全図	1-15

☐ 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	国際調査報告の発送日
29.03.2022	12.04.2022

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）
宮崎　園子 4G 9277
電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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/JP2022/010240

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2020/261355 A1	30.12.2020	（ファミリーなし）	