



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I855141 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 11 日

(21)申請案號：109129063

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 08 月 26 日

(51)Int. Cl. :	<i>C23C16/40 (2006.01)</i>	<i>C23C16/448 (2006.01)</i>
	<i>C23C16/455 (2006.01)</i>	<i>C23C16/56 (2006.01)</i>
	<i>C30B25/02 (2006.01)</i>	<i>C30B25/16 (2006.01)</i>
	<i>C30B25/18 (2006.01)</i>	<i>C30B29/16 (2006.01)</i>
	<i>C30B33/02 (2006.01)</i>	<i>H01L21/205 (2006.01)</i>
	<i>H01L21/324 (2006.01)</i>	

(30)優先權：2019/08/27	日本	2019-155018
2019/08/28	日本	2019-156117
2019/09/05	日本	2019-162451

(71)申請人：日商信越化學工業股份有限公司(日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：渡部武紀 WATABE, TAKENORI (JP)；橋上洋 HASHIGAMI, HIROSHI (JP)；丹野雅行 TANNO, MASAYUKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW	201839191A	TW	201931602A
CN	110029326A	JP	2016-64961A
JP	2017-5146A		

審查人員：林峯州

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：4 共 30 頁

(54)名稱

層積構造體及層積構造體之製造方法

(57)摘要

本發明係具有結晶性基板、和以鎵為主成分，具有 β -鎵利亞(β -gallia)構造之結晶性氧化物膜的層積構造體，且前述結晶性基板係以鉬酸鋰為主成分之結晶性基板的層積構造體。藉此，提供具有對熱安定之結晶性氧化物膜的便宜之層積構造體。

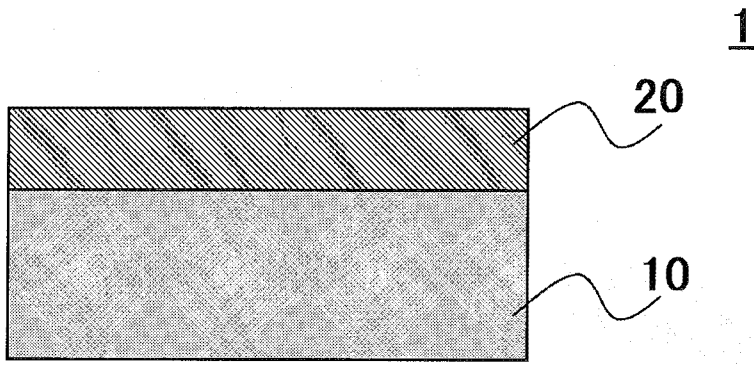
指定代表圖：

符號簡單說明：

1:層積構造體

10:結晶性基板

20:結晶性氧化膜



【圖 1】



I855141

【發明摘要】

【中文發明名稱】

層積構造體及層積構造體之製造方法

【中文】

本發明係具有結晶性基板、和以鎵為主成分，具有 β -鎵利亞(β -gallia)構造之結晶性氧化物膜的層積構造體，且前述結晶性基板係以鉬酸鋰為主成分之結晶性基板的層積構造體。藉此，提供具有對熱安定之結晶性氧化物膜的便宜之層積構造體。

【指定代表圖】第(1)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

1:層積構造體

10:結晶性基板

20:結晶性氧化膜

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

層積構造體及層積構造體之製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係有關層積構造體及層積層積構造之製造方法。

【先前技術】

【0002】氧化鎵(Ga_2O_3)為代表之氧化物半導體係作為能帶隙大之半導體，被期望可實現低損失及高耐熱之對於下世代之開關元件之應用。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻1]日本特開2014-072463號公報

[專利文獻2]日本特開2014-015366號公報

[專利文獻3]日本特開2015-091740號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0004】於專利文獻1中，雖記載有以較低溫，製作具有剛玉構造之氧化鎵($\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$)之手法，但 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 為準安定相之故，有對熱不安定之問題。

【0005】對此， $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 為最安定相，不會產生上述之相轉移。但是，如專利文獻2或專利文獻3所述，為進行成膜，須加熱至極高之溫度，需要較低溫之簡易且便宜之成膜方法。

【0006】本發明係為解決上述問題者而進行者，以提供具有對熱而言安定之結晶性氧化物膜的便宜層積構造體，以及提供可將具有對熱安定之結晶性氧化物膜的層積構造體，簡便、便宜地以低溫程序成膜之成膜方法為目的。

[為解決課題之手段]

【0007】本發明係為達成上述目的而進行者，提供具有結晶性基板、和以鎵為主成分，具有 β -鎵利亞($\beta\text{-gallia}$)構造之結晶性氧化物膜的層積構造體，且前述結晶性基板係以鉬酸鋰為主成分之結晶性基板的層積構造體。

【0008】如此之層積構造體係可以簡便且便宜地獲得者，且成為對熱安定，可適用於半導體裝置者。

【0009】此時，可為前述結晶性基板係鉬酸鋰單結晶基板之層積構造體。

【0010】藉此，成為具有有結晶性更高之 β -鎵利亞($\beta\text{-gallia}$)構造之結晶性氧化物膜的層積構造體。

【0011】此時，可為前述結晶性氧化物膜係以 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 為主成分之層積構造體。

【0012】藉此，成為具有對熱更安定之結晶性氧化物

膜的層積構造體。

【0013】此時，可為前述結晶性氧化物膜之膜厚為 $1\mu\text{m}$ 以上之層積構造體。

【0014】藉此，成為對半導體裝置更有用者。

【0015】此時，可為前述結晶性氧化物膜之面積為 100mm^2 以上之層積構造體。

【0016】藉此，成為對半導體裝置更有用之大面積者。

【0017】此時，可提供將霧化或液滴化至少含有鎵之水溶液而生成之霧氣，使用載流氣體搬送至基板，於前述基板上令前述霧氣熱反應，成膜以鎵為主成分，具有 β -鎵利亞($\beta\text{-gallia}$)構造之結晶性氧化物膜的方法中，作為前述基板使用以鉍酸鋰為主成分之結晶性基板的層積構造體之製造方法。

【0018】若根據如此之層積構造體之製造方法，則可將包含具有 β -鎵利亞($\beta\text{-gallia}$)構造之結晶性氧化物之層積構造體，以低溫程序，生產性高，簡便且便宜地加以製造。

【0019】此時，可為作為前述結晶性基板，使用鉍酸鋰單結晶基板之層積構造體之製造方法。

【0020】藉此，可製造具有有結晶性更高之 β -鎵利亞($\beta\text{-gallia}$)構造之結晶性氧化物膜的層積構造體。

【0021】此時，可為令前述熱反應之溫度為 $250\sim 900^\circ\text{C}$ 之層積構造體之製造方法。

【0022】藉此，可將具有 β -鎵利亞(β -gallia)構造的層積構造體，以低溫加以製造之故，不但是可減低運行成本，亦可縮短製造所需之時間。

【0023】此時，可為令前述結晶性氧化物膜為以 β - Ga_2O_3 為主成分之層積構造體之製造方法。

【0024】藉此，可提供對具有熱而言更安定之結晶性氧化物膜的層積構造體。

【0025】此時，可為令前述結晶性氧化物膜之膜厚為 $1\mu\text{m}$ 以上之層積構造體之製造方法。

【0026】藉此，可得到對半導體裝置更有用之層積構造體。

【0027】此時，可為作為前述基板，使用成膜面之面積為 100mm^2 以上者之層積構造體之製造方法。

【0028】藉此，可簡便且便宜地獲得大面積之層積構造體。

【0029】此時，可將所得層積構造體，以 $600\sim 1000^\circ\text{C}$ 進行熱處理。

【0030】藉此，可得到更高品質之層積構造體。

[發明效果]

【0031】如以上所述，若根據本發明之層積構造體，則成為對熱而言為安定，可適用於半導體裝置之層積構造體。又，若根據本發明之層積構造體之製造方法，則可將具有 β -鎵利亞(β -gallia)構造之層積構造體，簡便且便宜地

加以製造。

【圖式簡單說明】

【0032】

[圖1]顯示關於本發明之層積構造體之一例的概略剖面圖。

[圖2]顯示使用於關於本發明之層積構造體之製造方法的成膜裝置之一例的概略構成圖。

[圖3]說明成膜裝置之霧氣化部分之一例之圖。

[圖4]顯示將實施例1所得之膜，以X線繞射裝置加以評估之結果。

【實施方式】

【0033】以下，雖詳細地說明本發明，但本發明非限定於此等。

【0034】如上所述，需要提供具有對熱安定之結晶性氧化物膜的便宜之層積構造體，以及提供可將對熱安定之結晶性氧化物膜，簡便、便宜地以低溫程序成膜之層積構造體之製造方法。

【0035】本發明人等係對於上述課題重覆進行專一之檢討的結果，發現藉由具有結晶性基板、和以鎵為主成分具有 β -鎵利亞(β -gallia)構造之結晶性氧化物膜的層積構造體，且前述結晶性基板係以鉬酸鋰為主成分之結晶性基板的層積構造體，成為可簡便且便宜地得到者，對熱安定，

可適用於半導體裝置者，以致於完成本發明。

【0036】又，本發明人等發現藉由將霧化或液滴化至少含有鎵之水溶液而生成之霧氣，使用載流氣體搬送至基板，於前述基板上令前述霧氣熱反應，成膜以鎵為主成分，具有 β -鎵利亞(β -gallia)構造之結晶性氧化物膜的方法，且作為前述基板使用以鋇酸鋰為主成分之結晶性基板的層積構造體之製造方法，可將包含具有 β -鎵利亞(β -gallia)構造的結晶性氧化物的層積構造體，以低溫生產性高，簡便且便宜地加以製造，以致於完成本發明。

【0037】以下，參照圖面加以說明。

【0038】

(層積構造體)

關於本發明之層積構造體1之一實施形態係如圖1所示，於以鋇酸鋰為主成分之結晶性基板10上，層積以鎵為主成分具有 β -鎵利亞(β -gallia)構造之結晶性氧化物膜20的層積構造體1。又，於結晶性基板10與結晶性氧化物膜20之間，介入存在緩衝層等亦可。

【0039】在此「結晶性」之情形，係意味結晶狀態為包含多結晶或單結晶者。於多結晶或單結晶，可混有非晶質。

【0040】

(以鋇酸鋰為主成分之結晶性基板)

首先、對於具有關於本發明之層積構造體之以鋇酸鋰為主成分之結晶性基板加以說明。

【0041】製造關於本發明之層積構造體之時，首先，準備以鉍酸鋰為主成分之結晶性基板。在於，於「以鉍酸鋰為主成分之結晶性基板」中，含50~100%之鉍酸鋰之基板中，鉍酸鋰除了單結晶之外，包含多結晶者。

【0042】鉍酸鋰係具有鈦鐵礦構造，晶格常數較接近 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 。 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3(001)$ 面及 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(-201)$ 面、以及鉍酸鋰(001)面之氧原子間之距離之大小關係大略為 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3 <$ 鉍酸鋰 $<\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 係較 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 在能量上為安定之故，推測在鉍酸鋰基板上，於低溫中， $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 不被形成， $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 則優先被加以形成。

【0043】作為以鉍酸鋰為主成分之結晶性基板，使用鉍酸鋰單結晶基板為最佳。因結晶性氧化物膜之膜質會成為最高品質之緣故。

【0044】以下，以鉍酸鋰單結晶基板為例大加以說明。鉍酸鋰單結晶基板係例如藉由柴可拉斯基法，成長鉍酸鋰單結晶，成長為鉍酸鋰單結晶晶錠，切割此晶錠，藉由加工成基板形狀而獲得。

【0045】可使用於本發明之鉍酸鋰單結晶基板係切割成使該表面之晶格常數接近之後堆積之結晶性氧化物膜之晶格常數為佳。例如，堆積以 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 為主成分之結晶性氧化物膜之時，切割成結晶方位成為 $Z\pm 10^\circ$ 以內者為佳，更佳為切割成結晶方位成為 $Z\pm 5^\circ$ 以內。

【0046】又，可使用於本發明之鉍酸鋰單結晶基板係若基板之分極狀態均勻化，則促進氧化物單結晶膜之均勻

成長，因此為佳。即，鉬酸鋰基板係單一分極化處理或多分極化處理者為佳。

【0047】為得到單一分極化處理之基板，例如若將以柴可拉斯基法所製作之鉬酸鋰單結晶晶錠，加熱至700℃，於結晶方位Z方向，施加200V之電壓，施以10小時之極化處理後，將此晶錠切割，加工成基板形狀則為佳。又，將加工成基板形狀之基板本身，加熱至700℃，於結晶方位Z方向，施加200V之電壓，施以10小時之極化處理亦佳。

【0048】使用施以單一分極處理之基板時，若進一步於基板表面，施以焦電性抑制處理，則可抑制於在加熱之基板堆積結晶性氧化物膜之時，基板帶電的情形，因此為佳。焦電性抑制處理係例如將施以單一分極處理之鉬酸鋰單結晶基板，埋入碳酸鋰粉末中，於還原性氣體環境下，以350℃以上、居禮溫度(約610℃)以下之溫度，進行熱處理。此時，若預先以基板之厚度方向之體積電阻率為 $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $2.0 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下，且基板內之體積電阻率化最大值與最小值之比成為4.0以下之方式，施以處理，則於基板堆積結晶性氧化物膜時之基板之帶電可有效地抑制。

【0049】另一方面，為得到多分極化處理之基板，例如對於一度單一分極化之單結晶(晶錠或基板)，或未施以單一分極化處理之單結晶(晶錠或基板)，而言，加熱至700℃以上，退火數小時(較佳為1000℃以上，較佳為5小

時以上，更佳為10小時以上)，進行扭曲緩和之處理，晶錠之情況，將此切割，加工成基板形狀為佳。若使用多分極化處理之基板，則可抑制於在加熱之基板堆積結晶性氧化物膜之時，基板帶電的情況，因此為佳。尤其，若使基板表面之分極之平均分域尺寸成為 $5\mu\text{m}$ 以下，則可有效地抑制帶電。若鉬酸鋰基板之帶電效果被抑制，則結晶性氧化物膜被安定堆積為更佳。又，若將鉬酸鋰單結晶(至少基板表面之)組成，設為合熔組成，則基板表面之分極之平均分域尺寸容易變小，因而為佳。在此，合熔組成係指鉬酸鋰之情形下，Li與Ta之比率為 $\text{Li:Ta}=48.5-\alpha:51.5+\alpha$ ， α 為 $-0.5 \leq \alpha \leq 0.5$ 之範圍。

【0050】鉬酸鋰為主成分之結晶性基板之表面係若預先以使凹凸變小的方式平滑地進行研磨，則可得到結晶性氧化物膜平坦之層積膜。Ra成為 10nm 以下者為佳。Ra成為 5nm 以下者為更佳。

【0051】又，於堆積以鉬酸鋰為主成分之結晶性基板之結晶性氧化物膜之面，預先植入選自氫、氮、氬、其他之稀有氣體類的離子，可於自堆積面之 50nm 正下 $3\mu\text{m}$ ，形成脆弱層。藉由如此，於堆積結晶性氧化物膜後，藉由給予脆弱層衝擊，可容易將堆積之結晶性氧化物膜從鉬酸鋰單結晶基板剝離。

【0052】結晶性基板之厚度雖不特別加以限定，但較佳為 $10\sim 2000\mu\text{m}$ ，更佳為 $50\sim 800\mu\text{m}$ 。又，基板之面積係 100mm^2 以上為佳，更佳為口徑為2英寸(50mm)以上。

【0053】

(結晶性氧化物膜)

關於本發明之層積構造體之結晶性氧化物膜係以鎵為主成分具有 β -鎵利亞(β -gallia)構造之結晶性氧化物膜。結晶性氧化物膜係通常由金屬與氧所構成，於本發明中，若作為金屬以鎵為主成分則沒有問題。在此，本發明所稱「以鎵為主成分」的情況，係意指金屬成分中50~100%為鎵。作為除了鎵以外之金屬成分，可包含例如選自鐵、鋼、鋁、鈮、鈦、鉻、銻、銻、鎳及鈷之1種或2種以上之金屬。又，結晶性氧化物膜係若為 β -鎵利亞(β -gallia)構造，則不論單結晶或多結晶皆可。

【0054】以鎵為主成分具有 β -鎵利亞(β -gallia)構造之結晶性氧化物膜中，尤其以 β - Ga_2O_3 為主成分者為佳， β - Ga_2O_3 係對熱安定之結晶性氧化物膜。若以X線繞射評估，則 α - Ga_2O_3 係於 $2\theta=40.3^\circ$ 附近，具有尖峰，相較之下， β - Ga_2O_3 係於 $2\theta=38.4^\circ$ 附近，具有尖峰之故，可將兩者容易加以區別。

【0055】於結晶性氧化物膜中，可包含攙雜物。可列舉例如錫、鍺、矽、鈦、銦、釩或鈮等之n型攙雜物，或銅、銀、錫、銻、銻等之p型攙雜物等。前述攙雜物雖不特別加以限定，但以錫為佳。攙雜物之濃度係例如可為約 $1\times 10^{16}/\text{cm}^3\sim 1\times 10^{22}/\text{cm}^3$ ，以可為約 $1\times 10^{17}/\text{cm}^3$ 以下之低濃度，約 $1\times 10^{20}/\text{cm}^3$ 以上之高濃度。

【0056】本發明中，結晶性氧化物膜之膜厚雖不特別

加以限定，可為 $1\mu\text{m}$ 以上。例如可為 $1\sim 100\mu\text{m}$ ，較佳為 $5\sim 50\mu\text{m}$ ，更佳為 $10\sim 20\mu\text{m}$ 。又，於基板與結晶性氧化物膜之間，介入存在其他之層亦無妨。其他之層係與基板以及最表層之結晶性氧化物膜之組成不同之層，例如可為結晶性氧化物膜、絕緣膜、金屬膜等之任一者亦無妨。

【0057】關於本發明之層積構造體或由前述層積構造體所得之結晶性氧化物膜係藉由進行適切構造設計，可利用於半導體裝置。例如各別構成蕭特基能障二極體(SBD)、金屬半導體場效電晶體(MESFET)、高電子移動率電晶體(HEMT)、金屬氧化物半導體場效電晶體(MOSFET)、靜電感應電晶體(SIT)、接面場效電晶體(JFET)、絕緣閘極型雙極性電晶體(IGBT)、發光二極體(LED)等之半導體層。

【0058】

(成膜裝置)

關於本發明之層積構造體之一實施形態係將霧化或液滴化至少含有鎵之水溶液而生成之霧氣，以載流氣體搬送至基板，接著於該基板上令該霧氣熱反應，成膜結晶性氧化物膜的方法中，前述基板係以鉍酸鋰為主成分之結晶性基板，該結晶性氧化物膜係以鎵為主成分具有 β -鎵利亞(β -gallia)構造為特徵。

【0059】於圖2，顯示可使用於關於本發明之層積構造體之製造方法的成膜裝置101之一例。成膜裝置101係具有霧氣化原料溶液，產生霧氣之霧氣化部120、和供給搬

送霧氣之載流氣體之載流氣體供給部 130、和熱處理霧氣，於基板上，進行成膜的成膜部 140、和連接霧氣化部 120與成膜部 140，藉由載流氣體，搬送霧氣之搬送部 109。又，成膜裝置 101係藉由具備控制成膜裝置 101之整體或一部分之控制部(無圖示)，控制該動作亦可。

【0060】又，在此，本發明所稱霧氣係指分散於氣體中之液體之微粒子之總稱，包含有稱之為霧、液滴等。

【0061】

(原料溶液)

於原料水溶液 104a，若至少包含有鎳，則不特別加以限定。即，除了鎳以外，可包含例如選自鐵、鋼、鋁、鈮、鈦、鉻、銻、銻、鎳及鈷之 1種或 2種以上之金屬。可適用將前述金屬以錯合物或鹽之形態，溶解或分散於水者。作為錯合物之形態，可列舉例如乙醯丙酮錯合物、羰基錯合物、氨錯合物、氫化物錯合物等。作為鹽之形態，可列舉例如氯化金屬鹽、溴化金屬鹽、碘化金屬鹽等。又，將上述金屬溶解於氫溴酸、鹽酸、氫碘酸等者，亦可作為鹽之水溶液使用。溶質濃度係 0.01~1mol/L 為佳。

【0062】於原料水溶液 104a，含有攙雜物元素亦可。可列舉例如錫、銻、矽、鈦、銻、鈮或銻等之 n 型攙雜物，或銅、銀、錫、銻、銻等之 p 型攙雜物等。前述攙雜物雖不特別加以限定，但以錫為佳。又，前述攙雜物元素係以離子化為佳。因此，於原料水溶液 104a，混合酸，促進攙雜物元素之溶解亦可。作為前述之酸，可列舉例如氫

溴酸、鹽酸、氫碘酸等之鹵化氫、次氯酸、亞氯酸、次溴酸、亞溴酸、次碘酸，碘酸等之鹵素含氧酸、蟻酸等之羧酸、硝酸等。又，對於促進溶解，進行加熱，或提供超音波者皆為有效。

【0063】

(霧氣化部)

霧氣化部 120 中，調整原料溶液 104a，霧氣化前述原料溶液 104a，產生霧氣。霧氣化手段係若可霧氣化原料溶液 104a 則不特別加以限定，可為習知之霧氣化手段，但使用超音波振動所進行之霧氣化手段為佳。因為可更安定霧氣化之緣故。

【0064】將如此之霧氣化部 120 之一例，示於圖 3。可包含例如收容原料溶液 104a 之霧氣產生源 104、可傳達超音波振動之媒體，例如裝有水 105a 之容器 105、安裝於容器 105 之底面之超音波振動子 106。詳細而言，構成為：收容原料溶液 104a 之容器所成的霧氣產生源 104，係於收容水 105a 之容器 105，使用支持體(未圖示)加以收納。於容器 105 之底部，具備超音波振動子 106，連接超音波振動子 106 與振盪器 116。然後，若使振盪器 116 動作，則超音波振動子 106 振動，透過水 105a，於霧氣產生源 104 內傳播超音波，霧氣化原料溶液 104a。

【0065】

(搬送部)

搬送部 109 係連接霧氣化部 120 與成膜部 140。透過搬

送部 109，從霧氣化部 120 之霧氣產生源 104 向成膜部 140 之成膜室 107，藉由載流氣體搬送霧氣。搬送部 109 係例如可為供給管 109a。作為供給管 109a，例如可使用石英管或樹脂製之管子等。

【0066】

(成膜部)

成膜部 140 中，加熱霧氣，產生熱反應，於基板(結晶性基板)110 之表面之一部分或全部，進行成膜。成膜部 140 係例如具備成膜室 107，於成膜室 107 內設置基板(結晶性基板)110，可具備為了加熱該基板(結晶性基板)110 之加熱板 108。加熱板 108 係如圖 2 所示，可設於成膜室 107 之外部，亦可設於成膜室 107 之內部。又，於成膜室 107 中，在不影響對於基板(結晶性基板)110 之霧氣之供給之位置，設置排氣之排氣口 112 亦可。

【0067】又，於本發明中，將基板(結晶性基板)110 設置於成膜室 107 之上面等，可面朝下，將基板(結晶性基板)110 設置於成膜室 107 之底面，可面朝上。

【0068】熱反應係若藉由加熱，霧氣進行反應即可，反應條件等亦不特別加以限制。可對應於原料或成膜物，適切加以設定。例如加熱溫度可為 250~900℃ 之範圍，較佳為 300℃ ~800℃ 之範圍，更佳為 350℃ ~700℃ 之範圍。

【0069】熱反應可在真空下、非氧環境下、還原氣體環境下、空氣環境下及氧環境下之任一環境下進行，若對應成膜物適切加以設定即可。又，反應壓力可在大氣壓

下、加壓下或減壓下之任一條件下進行，若為大氣壓下之成膜，則裝置構成可簡略化之故為佳。

【0070】

(載流氣體供給部)

載流氣體供給部 130 係具有供給載流氣體之載流氣體源 102a，具備為調節從載流氣體源 102a 送出之載流氣體(以下，稱「主載流氣體」)之流量的流量調節閥 103a 亦可。又，依需要，可具備供給稀釋用載流氣體之稀釋用載流氣體源 102b，或為調節從稀釋用載流氣體源 102b 送出之稀釋用載流氣體之流量的流量調節閥 103b

【0071】載流氣體之種類係不特別加以限定，可對應於成膜物適切加以選擇。可列舉例如氧、臭氧、氮或氬等之非活性氣體，或氫氣或合成氣體等之還原氣體等。又，載流氣體之種類係可為 1 種，亦可為 2 種以上。例如，更可將與第 1 之載流氣體相同之氣體，以其他之氣體稀釋(例如稀釋至 10 倍)之稀釋氣體等，作為第 2 之載流氣體加以使用，亦可使用空氣。

【0072】於本發明中，載流氣體之流量 Q 係指載流氣體之總流量。上述之例中，令從載流氣體源 102a 送出之載流氣體之流量、和從稀釋用載流氣體源 102b 送出之稀釋用載流氣體之流量的總量，作為載流氣體之流量 Q 。

【0073】載流氣體之流量 Q 雖藉由成膜室或基板之大小適切加以決定，通例為 1~60L/分鐘，較佳為 2~40L/分鐘。

【0074】

(成膜方法)

接著，以下，參照圖2，說明關於本發明之成膜方法之一例。首先、將原料溶液104a收容於霧氣化部120之霧氣產生源104內，將基板(結晶性基板)110直接設置於加熱板108上或隔著成膜室107之壁加以設置，使加熱板108動作。鋁酸鋰熱膨脹係數為大之故，從低溫漸漸昇溫為佳。

【0075】 接著，開啟流量調節閥103a、103b，將來自載流氣體源102a、102b之載流氣體，供給至成膜室107內，將成膜室107之環境以載流氣體充分置換的同時，各別調節主載流氣體之流量與稀釋用載流氣體之流量，控制載流氣體流量Q。

【0076】 在產生霧氣之工程中，藉由振動超音波振動子106，將該振動，通過水105a，傳播至原料溶液104a，霧氣化原料溶液104a而產生霧氣。接著，將霧氣藉由載流氣體搬送之工程中，霧氣藉由載流氣體，從霧氣化部120經過搬送部109，搬送至成膜部140，導入至成膜室107內。進行成膜之工程中，導入於成膜室107內之霧氣係在成膜室107內，藉由加熱板108之熱進行熱處理而熱反應，成膜於基板(結晶性基板)110上。

【0077】 於以鎂為主成分之結晶性氧化物膜之成膜前，形成緩衝層亦可。作為緩衝層之材料係可適用 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 In_2O_3 、 Rh_2O_3 、 V_2O_3 、 Ti_2O_3 、 Ir_2O_3 等。緩衝層係雖可藉由濺鍍法、蒸鍍法等之

習知方法加以成膜，如本發明藉由霧氣CVD法來進行為佳。具體而言，可將選自鋁、鎵、鉻、鐵、銻、銻、釩、鈦、銻之1種或2種以上之金屬，以錯合物或鹽之形態，溶解或分散於水者，適用作為原料水溶液。作為錯合物之形態，可列舉例如乙醯丙酮錯合物、羰基錯合物、氨錯合物、氫化物錯合物等。作為鹽之形態，可列舉例如氯化金屬鹽、溴化金屬鹽、碘化金屬鹽等。又，將上述金屬溶解於氫溴酸、鹽酸、氫碘酸等者，亦可作為鹽之水溶液使用。溶質濃度係0.01~1mol/L為佳。關於其他之條件，可藉由與上述相同操作形成緩衝層。將緩衝層成膜特定之厚度之後，藉由上述方法，成膜以鎵為主成分之結晶性氧化物膜。作為緩衝層之厚度係0.1 μm ~2 μm 為佳。

【0078】

(熱處理)

將所得層積構造體，可以600~1000 $^{\circ}\text{C}$ 進行熱處理。藉此，膜中之未反應種等被除去，可得到更高品質之層積構造體。該熱處理係可在空氣中、氧環境中進行，在氮或氬等之非活性氣體環境下進行亦無妨。熱處理時間雖可適切加以決定，例如可為5~240分鐘。

【0079】

(膜質評估)

所得膜之組成係以能量分散型X線分析(EDS)所得之元素分析加以評估。又，將結晶性以X線繞射加以評估。藉由 $2\theta=38.4^{\circ}$ 附近之尖峰($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 之尖峰)及 $2\theta=40.3^{\circ}$ 附近

之尖峰(α - Ga_2O_3 之尖峰)之有無，以及此等之尖峰之搖擺曲線之半峰全寬，評估膜之結晶性。

【0080】

(剝離)

可將結晶性基板，從結晶性氧化物膜剝離。剝離手段不特別加以限定，可為習知之手段。可列舉例如提供機械性衝擊加以剝離之手段、施加熱利用熱應力加以剝離之手段、施加超音波等之振動加以剝離之手段、進行蝕刻加以剝離之手段、雷射剝離等。藉由前述剝離，可取得使結晶性氧化物膜作為自立膜。

【0081】

(電極)

為構成半導體裝置成為必需之裝置之電極之形成係可使用一般之方法。即，除了蒸鍍、濺鍍、CVD、電鍍等之外，使用與樹脂等一起黏著之印刷法等之任一者亦無妨。作為電極材料係除了Al、Ag、Ti、Pd、Au、Cu、Cr、Fe、W、Ta、Nb、Mn、Mo、Hf、Co、Zr、Sn、Pt、V、Ni、Ir、Zn、In、Nd等之金屬之外、使用氧化錫、氧化鋅、氧化銦、氧化銦錫(ITO)、氧化鋅銦(IZO)等之金屬氧化物導電膜、聚苯胺、聚噻吩或聚吡咯等之有機導電性化合物之任一者亦無妨，此等2種以上之合金、混合物亦無妨。電極之厚度係較佳為1~1000nm，更佳為10~500nm。

[實施例]

【0082】以下，雖列舉實施例，對於本發明詳細地加以說明，但此非限定本發明者。

【0083】

(實施例1)

基於上述之層積構造體之製造方法，進行具有 β -鎵利亞(β -gallia)構造之氧化鎵(β - Ga_2O_3)之成膜，得到層積構造體。

【0084】具體而言，首先，作為結晶性基板，準備合熔組成(Li/(Li+Ta)之值係0.485)之鉬酸鋰單結晶基板。將藉由柴可拉斯基法所製作之鉬酸鋰單結晶，進行Z軸切割，加工成C面基板，進行700℃，10小時之加熱處理，施以多分極化處理，研磨表面，成為表面粗糙度 $R_a=0.5\text{nm}$ 。接著，作為原料水溶液，調製溴化鎵0.1mol/L之水溶液，進而使48%氫溴酸溶液含有為以體積比計成為10%、將此作為原料溶液104a。

【0085】將如上述所得之原料溶液104a，收容於霧氣產生源104內。接著，將作為基板(結晶性基板)110之4英寸(直徑100mm)之c面鉬酸鋰基板，在成膜室107內載置於加熱板108，使加熱板108動作，將溫度昇溫至400℃。

【0086】接著，開啟流量調節閥103a、103b，從載流氣體源102a、102b作為載流氣體，將氮氣供給至成膜室107內，將成膜室107之環境以載流氣體充分置換的同時，各別調節主載流氣體之流量至4L/分鐘，稀釋用載流氣體之流量至20L/分鐘。即，成為載流氣體流量 $Q=24\text{L/分鐘}$ 。

【0087】接著，藉由將超音波振動子106，以2.4MHz振動，將該振動，通過水105a，傳播至原料溶液104a，霧氣化原料溶液104a而產生霧氣。將此霧氣藉由載流氣體，經過供給管109a，導入至成膜室107內。然後，在大氣壓下、400°C之條件下，於成膜室107內使霧氣熱反應，於基板(結晶性基板)110上，形成具有 β -鎵利亞(β -gallia)構造之氧化鎵(β -Ga₂O₃)之薄膜。成膜時間係15分鐘。

【0088】所得膜之EDS所得之元素分析之結果，確認形成Ga₂O₃。又，將以X線繞射裝置評估之結果，示於圖4。令X線源為CuK α 線之時，於 $2\theta=38.4^\circ$ 附近，確認到 β -Ga₂O₃(-402)之尖峰。測定此尖峰之搖擺曲線，求得半峰全寬的結果，為45秒。又，雖將所得氧化鎵膜以600°C進行3小時退火處理，於膜之結晶性並沒有看到變化。

【0089】

(實施例2)

除了令成膜溫度為350°C以外，以與實施例1相同之條件加以成膜，進行評估。 β -Ga₂O₃之尖峰之半峰全寬為40秒。又，雖將所得氧化鎵膜以600°C進行3小時退火處理，於膜之結晶性並沒有看到變化。

【0090】

(實施例3)

除了令成膜溫度為550°C以外，以與實施例1相同之條件加以成膜，進行評估。 β -Ga₂O₃之尖峰之半峰全寬為53秒。又，雖將所得氧化鎵膜以600°C進行3小時退火處理，

於膜之結晶性並沒有看到變化。

【0091】

(實施例4)

作為原料水溶液，於乙醯丙酮鎵0.1mol/L，使48%氫溴酸溶液含有為以體積比計成為10%加以溶解、將此作為原料溶液104a。除此之外，以與實施例1相同之條件加以成膜，進行評估。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 之尖峰之半峰全寬為43秒。又，雖將所得氧化鎵膜以600℃進行3小時退火處理，於膜之結晶性並沒有看到變化。

【0092】

(實施例5)

作為原料水溶液104a，使用碘化鎵0.1mol/L。除此之外，以與實施例1相同之條件加以成膜，進行評估。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 之尖峰之半峰全寬為33秒。雖將所得氧化鎵膜以600℃進行3小時退火處理，於膜之結晶性並沒有看到有變化。

【0093】

(實施例6)

於實施例1之原料水溶液，將氯化錫(II)，混合 5×10^{-4} mol/L，除此之外，以與實施例1相同之條件加以成膜，進行評估。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 之尖峰之半峰全寬為37秒。雖將所得氧化鎵膜以600℃進行3小時退火處理，於膜之結晶性並沒有看到變化。

【0094】

(實施例7)

分極處理鉬酸鋰單結晶基板。除此之外，以與實施例1相同之條件加以成膜，進行評估。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 之尖峰之半峰全寬為52秒。雖將所得氧化鎵膜以 600°C 進行3小時退火處理，於膜之結晶性並沒有看到變化。

【0095】

(實施例8)

於鉬酸鋰單結晶基板設置緩衝層。具體而言，作為原料水溶液，於乙醯丙酮鉻 0.1mol/L ，使48%氫溴酸溶液含有為以體積比計成為10%加以溶解、將此作為原料溶液。其他以與實施例1同樣之條件製膜。能量分散型X線分析(EDS)所得之元素分析之結果，確認為 Cr_2O_3 。接著，於所得膜之上，以與實施例1相同之條件，進行氧化鎵之製膜。EDS所得之元素分析之結果，確認形成 Ga_2O_3 。

【0096】

(比較例)

作為結晶性基板，使用c面藍寶石。除此之外，以與實施例1相同之條件加以成膜，進行評估。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 之尖峰未出現，取而代之出現 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 之尖峰。將所得氧化鎵膜以 600°C 進行3小時退火處理之結果，膜之結晶構造部分地變化，出現 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 之尖峰。

【0097】實施例1~7之任一者儘管成膜溫度較低，可得到結晶性良好之 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 膜。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 係對熱最安定，可適用於半導體裝置。

【0098】

(實施例9)

將與實施例1同樣之方法所得之氧化鎵膜，以600℃進行3小時，於空氣中之退火處理，比較退火處理前後之膜密度。相對於退火前為5.84g/cm³，退火後成為5.89g/cm³，確認到膜密度之上昇。又，膜密度係藉由X線反射率法加以計算。進而，以1000℃進行1小時退火處理之結果，成為6.02g/cm³，確認到進一步上昇。認為結果係膜中之未反應種等被除去，而可得到更高品質之膜。藉此，成為可製造更高品質之半導體裝置。

【0099】又，本發明係非限定於上述實施形態。上述實施形態為例示，與記載於本發明之申請專利範圍之技術思想具有實質上相同之構成，發揮同樣之作用效果者係不論是何者，皆包含於本發明之技術性範圍。

【符號說明】**【0100】**

- 1:層積構造體
- 10:結晶性基板
- 20:結晶性氧化物膜
- 101:成膜裝置
- 102a:載流氣體源
- 102b:稀釋用載流氣體源
- 103a:流量調節閥
- 103b:流量調節閥

- 104:霧氣產生源
- 104a:原料水溶液
- 105:容器
- 105a:水
- 106:超音波振動子
- 107:成膜室
- 108:加熱板
- 109:搬送部
- 109a:供給管
- 110:基板(結晶性基板)
- 112:排氣口
- 116:振盪器
- 120:霧氣化部
- 130:載流氣體供給部
- 140:成膜部

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種層積構造體，具有結晶性基板、和以鎵為主成分具有 β -鎵利亞(β -gallia)構造之結晶性氧化物膜的層積構造體，其特徵係

前述結晶性基板係以鉬酸鋰為主成分之結晶性基板中，含50~100%之鉬酸鋰之基板中，鉬酸鋰除了單結晶之外，包含多結晶者。

【請求項2】如請求項1記載之層積構造體，其中，前述結晶性基板係鉬酸鋰單結晶基板。

【請求項3】如請求項1或2記載之層積構造體，其中，前述結晶性氧化物膜係以 β - Ga_2O_3 為主成分。

【請求項4】如請求項1或2記載之層積構造體，其中，前述結晶性氧化物膜之膜厚為 $1\mu\text{m}$ 以上。

【請求項5】如請求項1或2記載之層積構造體，其中，前述結晶性氧化物膜之面積為 100mm^2 以上。

【請求項6】一種層積構造體之製造方法，將霧化或液滴化至少含有鎵之水溶液而生成之霧氣，使用載流氣體搬送至基板，於前述基板上令前述霧氣熱反應，成膜以鎵為主成分，具有 β -鎵利亞(β -gallia)構造之結晶性氧化物膜的方法，

作為前述基板。使用以鉬酸鋰為主成分之結晶性基板中，含50~100%之鉬酸鋰之基板中，鉬酸鋰除了單結晶之外，包含多結晶；

令前述熱反應之溫度為 $250\sim 900^\circ\text{C}$ 。

【請求項7】如請求項6記載之層積構造體之製造方法，其中，作為前述結晶性基板，使用鉍酸鋰單結晶基板。

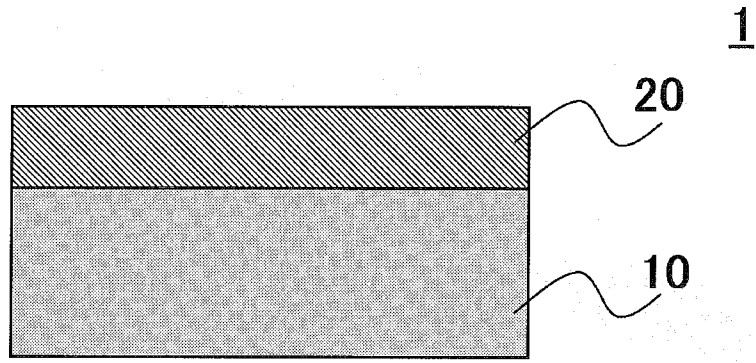
【請求項8】如請求項6或7記載之層積構造體之製造方法，其中，令前述結晶性氧化物膜為以 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 為主成分者。

【請求項9】如請求項6或7記載之層積構造體之製造方法，其中，令前述結晶性氧化物膜之膜厚為 $1\mu\text{m}$ 以上。

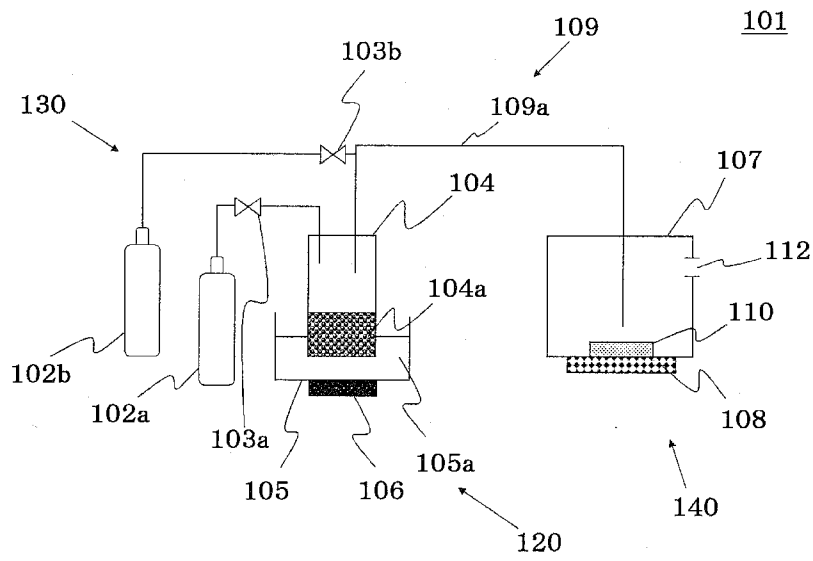
【請求項10】如請求項6或7記載之層積構造體之製造方法，其中，作為前述基板，使用成膜面之面積為 100mm^2 以上者。

【請求項11】一種層積構造體之製造方法，其特徵係將藉由如請求項6至11之任一項記載之方法所製造之層積構造體，以 $600\sim 1000^\circ\text{C}$ 進行熱處理。

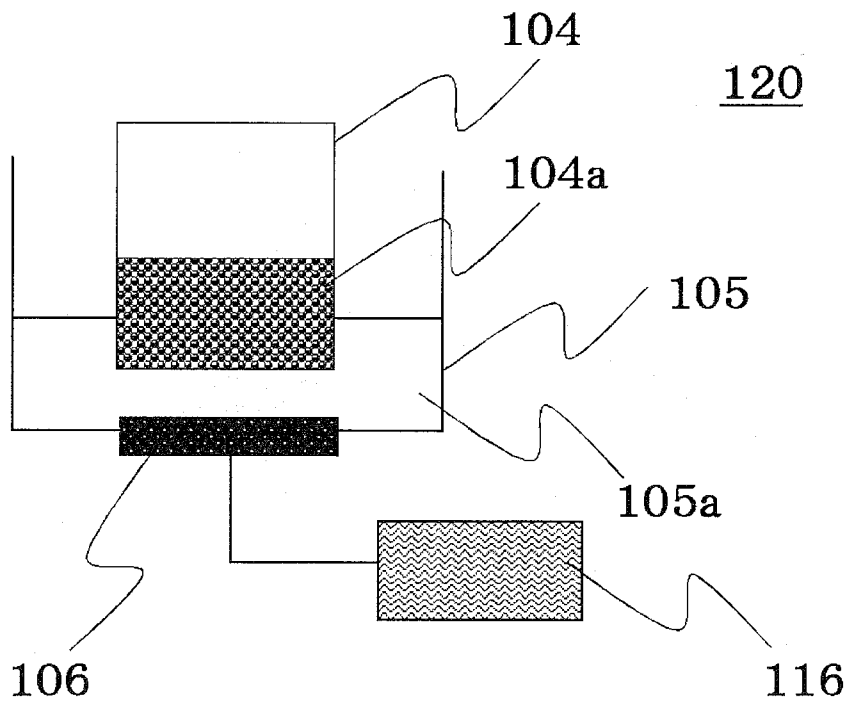
【發明圖式】



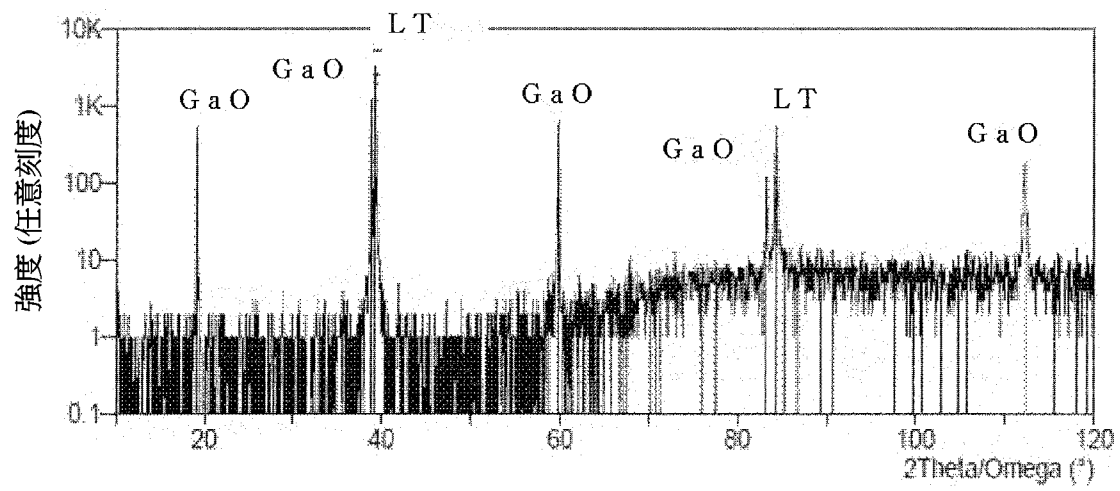
【圖 1】



【圖 2】



【圖 3】



【圖 4】