

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6945121号
(P6945121)

(45) 発行日 令和3年10月6日 (2021. 10. 6)

(24) 登録日 令和3年9月16日 (2021. 9. 16)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 21/365 (2006. 01)

H O 1 L 21/365

C 3 O B 29/16 (2006. 01)

C 3 O B 29/16

H O 1 L 29/24 (2006. 01)

H O 1 L 29/24

H O 1 L 21/368 (2006. 01)

H O 1 L 21/368

Z

請求項の数 6 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2015-194330 (P2015-194330)
 (22) 出願日 平成27年9月30日 (2015. 9. 30)
 (65) 公開番号 特開2017-69424 (P2017-69424A)
 (43) 公開日 平成29年4月6日 (2017. 4. 6)
 審査請求日 平成30年9月28日 (2018. 9. 28)
 審判番号 不服2020-16450 (P2020-16450/J1)
 審判請求日 令和2年11月30日 (2020. 11. 30)

(73) 特許権者 511187214
 株式会社 F L O S F I A
 京都府京都市西京区御陵大原 1 番 2 9 号
 (72) 発明者 織田 真也
 京都府京都市西京区御陵大原 1 番 3 6 号
 京大桂ベンチャープラザ北館 株式会社 F
 L O S F I A 内
 (72) 発明者 徳田 梨絵
 京都府京都市西京区御陵大原 1 番 3 6 号
 京大桂ベンチャープラザ北館 株式会社 F
 L O S F I A 内
 (72) 発明者 人羅 俊実
 京都府京都市西京区御陵大原 1 番 3 6 号
 京大桂ベンチャープラザ北館 株式会社 F
 L O S F I A 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶性半導体膜および半導体装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コランダム構造を有する酸化物半導体を主成分として含む結晶性半導体膜であって、膜厚が $1 \mu\text{m}$ 以上であり、前記結晶性半導体膜中の金属元素中のガリウムの原子比が 0.5 以上であり、さらに c 面を基準面とするオフ角を有しており、 n 型ドーパントを含むことを特徴とする結晶性半導体膜。

【請求項 2】

膜厚が $1.5 \mu\text{m}$ 以上である請求項 1 記載の結晶性半導体膜。

【請求項 3】

前記オフ角が、 c 面に対して $3^\circ \sim 90^\circ$ であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の結晶性半導体膜。

【請求項 4】

前記オフ角の傾斜方向が、 c 面より m 面方向または a 面方向であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の結晶性半導体膜。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の結晶性半導体膜を含む半導体装置。

【請求項 6】

ダイオードまたはトランジスタである、請求項 5 記載の半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、半導体装置に有用な結晶性半導体膜、および前記結晶性半導体膜を用いた半導体装置に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

高耐圧、低損失および高耐熱を実現できる次世代のスイッチング素子として、バンドギャップの大きな酸化ガリウム (Ga_2O_3) を用いた半導体装置が注目されており、インバータなどの電力用半導体装置への適用が期待されている。しかも、広いバンドギャップからLEDやセンサー等の受発光装置としての応用も期待されている。当該酸化ガリウムは非特許文献1によると、インジウムやアルミニウムをそれぞれ、あるいは組み合わせて混晶することによりバンドギャップ制御することが可能であり、 InAlGaO 系半導体として極めて魅力的な材料系統を構成している。ここで InAlGaO 系半導体とは $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{O}_3$ ($0 < x < 2$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 2$ 、 $x + y + z = 1.5 \sim 2.5$) を示し、酸化ガリウムを内包する同一材料系統として俯瞰することができる。

10

【 0 0 0 3 】

特許文献1には、ガリウム又はインジウムの臭化物又はヨウ化物を用いて、ミストCVD法により、 InAlGaO 系半導体の酸化物結晶薄膜を製造する方法が記載されており、基板として、c面サファイアが用いられている。しかしながら、このような方法で製造した場合、結晶性に優れた酸化物結晶薄膜が得られるものの、電気特性において満足のいくものではなかった。

20

【 0 0 0 4 】

また、非特許文献2には、 Ga_2O_3 薄膜がMBE法によってサファイア上に成膜できることが記載されている。しかしながら、450℃以下の温度で膜厚100nmまで結晶成長するが、膜厚がそれ以上になると結晶の品質が悪くなり、さらに、膜厚1μm以上の膜は得ることができず、移動度も測定できる状態ではなかった。

そのため、膜厚が1μm以上であり、電気特性に優れた Ga_2O_3 薄膜が待ち望まれていた。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 5 】

30

【 特許文献1 】 特開2015-17027号公報

【 非特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 非特許文献1 】 金子健太郎、「コランダム構造酸化ガリウム系混晶薄膜の成長と物性」、京都大学博士論文、平成25年3月

【 非特許文献2 】 Raveen Kumaran, "New Solid State Laser Crystals Created by Epitaxial Growth", A thesis submitted for the degree of doctor of philosophy, The University of British Columbia, September 2012

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

40

【 0 0 0 7 】

本発明は、膜厚が1μm以上の厚膜であり、電気特性に優れた結晶性半導体膜を提供することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、オフ角を有しているサファイア基板上に結晶性半導体膜を成膜すると、驚くべきことに、膜厚が1μmであり、さらに電気特性に優れた結晶性半導体膜が得られることを見出し、この結晶性半導体膜が上記した従来の問題を一挙に解決できるものであることを知見した。

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

50

った。

【 0 0 0 9 】

すなわち、本発明は、以下の発明に関する。

〔 1 〕 コランダム構造を有する酸化物半導体を主成分として含む結晶性半導体膜であって、膜厚が $1\ \mu\text{m}$ 以上であり、さらにオフ角を有していることを特徴とする結晶性半導体膜。

〔 2 〕 酸化物半導体が、インジウム、ガリウムまたはアルミニウムを含む前記〔 1 〕記載の結晶性半導体膜。

〔 3 〕 酸化物半導体が、ガリウムを含む前記〔 1 〕または〔 2 〕に記載の結晶性半導体膜。

〔 4 〕 膜厚が $1.5\ \mu\text{m}$ 以上である前記〔 1 〕～〔 3 〕のいずれかに記載の結晶性半導体膜。

〔 5 〕 ドーパントを含んでいる前記〔 1 〕～〔 4 〕のいずれかに記載の結晶性半導体膜。

〔 6 〕 前記オフ角が、 c 面に対して $3^\circ \sim 90^\circ$ であることを特徴とする前記〔 1 〕～〔 5 〕のいずれかに記載の結晶性半導体膜。

〔 7 〕 前記オフ角の傾斜方向が、 c 面より m 面方向または a 面方向であることを特徴とする前記〔 1 〕～〔 6 〕のいずれかに記載の結晶性半導体膜。

〔 8 〕 コランダム構造を有する結晶基板上に、直接または別の層を介して、結晶性半導体膜が積層されている積層構造体において、前記結晶基板がオフ角を有しており、前記結晶性半導体膜が、前記〔 1 〕～〔 7 〕のいずれかに記載の結晶性半導体膜であることを特徴とする積層構造体。

〔 9 〕 前記結晶基板が、インジウム、ガリウム、またはアルミニウムを含む材料で構成されている前記〔 8 〕記載の積層構造体。

〔 10 〕 前記結晶基板におけるオフ角が、 c 面に対して $3^\circ \sim 90^\circ$ であることを特徴とする前記〔 8 〕または〔 9 〕に記載の積層構造体。

〔 11 〕 前記結晶基板におけるオフ角の傾斜方向が、 c 面より m 面方向または a 面方向であることを特徴とする前記〔 8 〕～〔 10 〕のいずれかに記載の積層構造体。

〔 12 〕 前記〔 1 〕～〔 7 〕のいずれかに記載の結晶性半導体膜または前記〔 8 〕～〔 11 〕のいずれかに記載の積層構造体を含む半導体装置。

〔 13 〕 ダイオードまたはトランジスタである、前記〔 12 〕記載の半導体装置。

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明の結晶性半導体膜は膜厚 $1\ \mu\text{m}$ 以上の厚膜であり、電気特性、特に移動度に優れている。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 1 】

【図 1】実施例で用いたミスト CVD 装置の概略構成図である。

【図 2】実施例で用いたサセプタの断面を模式的に示す図である。

【図 3】実施例で用いたサセプタの使用態様を説明する図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 2 】

本発明の結晶性半導体膜は、コランダム構造を有する結晶性酸化物半導体を主成分として含む結晶性半導体膜であって、前記結晶性半導体膜が、オフ角を有しており、膜厚が $1\ \mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする。前記オフ角の傾斜方向は特に限定されないが、 c 面より m 面方向または a 面方向であるのが好ましく、 c 面より a 面方向であるのがより好ましい。ここでオフ角とは、所定の結晶面を基準面として形成される傾斜角をいい、例えば、 c 面、 m 面、 a 面、 r 面、 n 面、 R 面、 S 面を基準面として形成される傾斜角をいう。本発明においては、前記オフ角が、 c 面を基準面として形成される傾斜角であるのが好ましい。前記オフ角の大きさは特に限定されないが、 c 面に対して $0.1^\circ \sim 90^\circ$ であるの

10

20

30

40

50

が好ましく、c面に対して $3^{\circ} \sim 90^{\circ}$ であるのがより好ましく、c面よりm面方向またはa面方向に $3^{\circ} \sim 90^{\circ}$ 傾斜しているのが最も好ましい。例えば、オフ角の傾斜方向がc面よりm面方向である場合には、オフ角の大きさは、c面に対して $3^{\circ} \sim 6^{\circ}$ 、 $17.6^{\circ} \pm 6^{\circ}$ の範囲内、 $32.4^{\circ} \pm 6^{\circ}$ の範囲内、 $38.2^{\circ} \pm 6^{\circ}$ の範囲内、 $51.8^{\circ} \pm 6^{\circ}$ の範囲内、 $57.6^{\circ} \pm 6^{\circ}$ の範囲内、 $72.4^{\circ} \pm 6^{\circ}$ の範囲内、または $84^{\circ} \sim 90^{\circ}$ であるのが好ましく、 $4^{\circ} \sim 6^{\circ}$ 、 $32.4^{\circ} \pm 6^{\circ}$ の範囲内、 $57.6^{\circ} \pm 6^{\circ}$ の範囲内または $84^{\circ} \sim 90^{\circ}$ であるのがより好ましく、 $4^{\circ} \sim 6^{\circ}$ 、 32.4° 、 57.6° または 90° であるのが最も好ましい。また、オフ角の傾斜方向がc面よりa面方向である場合には、オフ角の大きさは、c面に対して $3^{\circ} \sim 6^{\circ}$ 、 $28.8^{\circ} \pm 6^{\circ}$ の範囲内、 $61.2^{\circ} \pm 6^{\circ}$ の範囲内、または $84^{\circ} \sim 90^{\circ}$ であるのが好ましく、 $3^{\circ} \sim 6^{\circ}$ または 90° であるのがより好ましい。好ましいオフ角を有することにより、結晶性半導体膜の半導体特性、特に移動度がさらにより優れたものになる。なお、各結晶面の記号(c面の「c」、m面の「m」、a面の「a」、r面の「r」、n面の「n」、R面の「R」、S面の「S」)は、SEMI M65-0306にて規定される記号である。

【0013】

また、前記結晶性半導体膜の膜厚は、 $1\mu\text{m}$ 以上であれば特に限定されないが、本発明においては、前記膜厚が、 $1.5\mu\text{m}$ 以上であるのが好ましく、 $1.8\mu\text{m}$ 以上であるのがより好ましい。このような厚さで形成することにより、前記結晶性半導体膜の半導体特性、特に移動度がさらにより優れたものになる。また、前記結晶性半導体膜の形状等は特に限定されず、四角形状であっても、円形状であっても、多角形状であってもよい。前記結晶性半導体膜の表面積は、特に限定されず、本発明においては、 3mm 角以上であるのが好ましく、 5mm 角以上であるのがより好ましく、直径 50mm 以上であるのが最も好ましい。

【0014】

前記結晶性半導体膜は、InAlGaO系半導体を主成分とするのが好ましく、ガリウムまたはインジウムを少なくとも含むのがより好ましく、ガリウムを少なくとも含むのが最も好ましい。なお、「主成分」とは、例えば酸化物半導体が $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ である場合、膜中の金属元素中のガリウムの原子比が 0.5 以上の割合で $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ が含まれていればそれでよい。本発明においては、前記膜中の金属元素中のガリウムの原子比が 0.7 以上であることが好ましく、 0.8 以上であるのがより好ましい。なお、前記酸化物半導体は、通常、単結晶であるが、多結晶であってもよい。

【0015】

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

【0016】

本発明の結晶性半導体膜は、例えば、原料溶液を霧化または液滴化し(霧化・液滴化工程)、得られたミストまたは液滴をキャリアガスでもって成膜室内に搬送し(搬送工程)、ついで、成膜室内で前記ミストまたは液滴を熱反応させることによって、結晶基板上に、結晶成長により、前記酸化物半導体を主成分として含む結晶性半導体膜を積層する(成膜工程)ことにより好適に得られる。

【0017】

前記結晶基板は、主面の全部または一部にコランダム構造を有している基板であるのが好ましく、結晶成長面側の主面の全部または一部にコランダム構造を有している基板であるのがより好ましく、結晶成長面側の主面の全部にコランダム構造を有しているのが最も好ましい。また、本発明においては、前記主面がオフ角を有しているが、前記オフ角の傾

10

20

30

40

50

斜方向は特に限定されない。本発明においては、前記オフ角の傾斜方向が、c面よりm面方向またはa面方向であるのが好ましく、c面よりa面方向であるのがより好ましい。ここで、前記結晶基板におけるオフ角は、前記結晶性半導体膜におけるオフ角と同じ意義であってもよく、例えば、所定の結晶面を基準面として形成される傾斜角をいい、より具体的に例えば、c面、m面、a面、r面、n面、R面、S面を基準面として形成される傾斜角をいう。本発明においては、前記オフ角が、c面を基準面として形成される傾斜角であるのが好ましい。前記オフ角の大きさは特に限定されないが、c面に対して $0.1^\circ \sim 90^\circ$ であるのが好ましく、c面に対して $3^\circ \sim 90^\circ$ であるのがより好ましく、c面よりm面方向またはa面方向に $3^\circ \sim 90^\circ$ 傾斜しているのが最も好ましい。例えば、オフ角の傾斜方向がc面よりm面方向である場合には、オフ角の大きさは、c面に対して $3^\circ \sim 6^\circ$ 、 $17.6^\circ \pm 6^\circ$ の範囲内、 $32.4^\circ \pm 6^\circ$ の範囲内、 $38.2^\circ \pm 6^\circ$ の範囲内、 $51.8^\circ \pm 6^\circ$ の範囲内、 $57.6^\circ \pm 6^\circ$ の範囲内、 $72.4^\circ \pm 6^\circ$ の範囲内、または $84^\circ \sim 90^\circ$ であるのが好ましく、 $4^\circ \sim 6^\circ$ 、 $32.4^\circ \pm 6^\circ$ の範囲内、 $57.6^\circ \pm 6^\circ$ の範囲内または $84^\circ \sim 90^\circ$ であるのがより好ましく、 $4^\circ \sim 6^\circ$ 、 32.4° 、 57.6° または 90° であるのが最も好ましい。また、オフ角の傾斜方向がc面よりa面方向である場合には、オフ角の大きさは、c面に対して $3^\circ \sim 6^\circ$ 、 $28.8^\circ \pm 6^\circ$ の範囲内、 $61.2^\circ \pm 6^\circ$ の範囲内、または $84^\circ \sim 90^\circ$ であるのが好ましく、 $3^\circ \sim 6^\circ$ または 90° であるのがより好ましい。好ましいオフ角を有することにより、前記結晶基板上に形成される結晶性半導体膜の半導体特性、特に移動度がさらに優れたものになる。なお、前記結晶基板における各結晶面の記号(c面の「c」、m面の「m」、a面の「a」、r面の「r」、n面の「n」、R面の「R」、S面の「S」)は、前記結晶性半導体膜における各結晶面の記号と同じ意義であってもよく、例えば、SEMI M65-0306にて規定される記号である。前記基板形状は、板状であって、前記結晶性半導体膜の支持体となるものであれば特に限定されない。絶縁体基板であってもよいし、半導体基板であってもよいし、導電性基板であってもよいが、前記基板が、絶縁体基板であるのが好ましく、また、表面に金属膜を有する基板であるのも好ましい。前記結晶基板の基板材料は、本発明の目的を阻害しない限り、特に限定されず、公知のものであってよい。前記のコランダム構造を有する基板の構成材料としては、例えば、インジウム、ガリウム、またはアルミニウムを含む材料が好適な例として挙げられ、 $-Al_2O_3$ (サファイア基板) または $-Ga_2O_3$ がより好適な例として挙げられる。

【0018】

本発明においては、オフ角を有する結晶基板を常法により製造することができる。例えば、研磨などの公知の手段を用いて結晶基板にオフ角を付与することなどが挙げられる。また、本発明においては、オフ角を結晶基板に付与した後、更に、公知の処理を施してもよい。このような処理としては、例えば、研磨後に、微小孔または微小突起を配列して、ついで熱処理することにより、マルチステップ構造を設けることなどが挙げられる。

【0019】

(霧化・液滴化工程)

霧化・液滴化工程は、原料溶液を霧化または液滴化する。原料溶液の霧化手段または液滴化手段は、原料溶液を霧化または液滴化できさえすれば特に限定されず、公知の手段であってもよいが、本発明においては、超音波を用いる霧化手段または液滴化手段が好ましい。超音波を用いて得られたミストまたは液滴は、初速度がゼロであり、空中に浮遊するので好ましく、例えば、スプレーのように吹き付けるのではなく、空間に浮遊してガスとして搬送することが可能なミストであるので衝突エネルギーによる損傷がないためにより好ましい。液滴サイズは、特に限定されず、数mm程度の液滴であってもよいが、好ましくは $50\mu m$ 以下であり、より好ましくは $1 \sim 10\mu m$ である。

【0020】

原料溶液は、ミストCVDにより、前記結晶性半導体を得られる溶液であれば特に限定されない。前記原料溶液としては、例えば、金属の有機金属錯体(例えばアセチルアセトナート錯体等)やハロゲン化物(例えばフッ化物、塩化物、臭化物またはヨウ化物等)の

10

20

30

40

50

水溶液などが挙げられる。前記金属は、半導体を構成可能な金属であればそれによ、このような金属としては、例えば、ガリウム、インジウム、アルミニウム、鉄等が挙げられる。本発明においては、前記金属が、ガリウムまたはインジウムを少なくとも含むのが好ましく、ガリウムを少なくとも含むのがより好ましい。原料溶液中の金属の含有量は、本発明の目的を阻害しない限り特に限定されないが、好ましくは、0.001モル%～50モル%であり、より好ましくは0.01モル%～50モル%である。

【0021】

また、原料溶液は、ドーパントが含まれているのが好ましい。ドーパントを含ませることにより、イオン注入等を行わずに、結晶性半導体膜を形成することができる。前記ドーパントとしては、例えば前記金属が少なくともガリウムを含む場合には、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛などのn型ドーパント等が挙げられる。本発明においては、前記ドーパントがスズであるのが電気特性をより向上させることができるので好ましい。なお、前記ドーパントを原料溶液に含ませる場合には、ハロゲン化物や錯体の形態にして含有させるのが好ましい。また、ドーピング量は、本発明の目的を阻害しない限り特に限定されないが、原料溶液中、体積比で、0.001～20%であるのが好ましく、0.01～10%であるのがより好ましい。また、本発明においては、ノンドーブも好ましい。

【0022】

また、原料溶液には、さらに、酸や塩基等のその他添加剤が含まれていてもよい。本発明においては、原料溶液に酸が含まれているのが好ましく、このような好ましい酸としては、例えば、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸などが挙げられる。

【0023】

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

【0024】

(搬送工程)

搬送工程では、キャリアガスでもって前記ミストまたは前記液滴を成膜室内に搬送する。前記キャリアガスとしては、本発明の目的を阻害しない限り特に限定されず、例えば、酸素、オゾン、窒素やアルゴン等の不活性ガス、または水素ガスやフォーミングガス等の還元ガスなどが好適な例として挙げられる。また、キャリアガスの種類は1種類であってもよいが、2種類以上であってもよく、流量を下げた希釈ガス(例えば10倍希釈ガス等)などを、第2のキャリアガスとしてさらに用いてもよい。また、キャリアガスの供給箇所も1箇所だけでなく、2箇所以上であってもよい。キャリアガスの流量は、特に限定されないが、0.01～20L/分であるのが好ましく、1～10L/分であるのがより好ましい。希釈ガスの場合には、希釈ガスの流量が、0.001～2L/分であるのが好ましく、0.1～1L/分であるのがより好ましい。

【0025】

(成膜工程)

成膜工程では、成膜室内で前記ミストまたは液滴を熱反応させることによって、前記結晶基板上に、膜厚が1μm以上となるように結晶性半導体膜を成膜する。熱反応は、熱でもってミスト等が反応すればそれによ、反応条件等も本発明の目的を阻害しない限り特に限定されない。本工程においては、前記熱反応を、通常、溶媒の蒸発温度以上の温度で行うが、高すぎない温度(例えば1000)以下が好ましく、600以下がより好ましく、300～550が最も好ましい。また、熱反応は、本発明の目的を阻害しない限り、真空下、非酸素雰囲気下、還元ガス雰囲気下および酸素雰囲気下のいずれの雰囲気下で行われてもよく、また、大気圧下、加圧下および減圧下のいずれの条件下で行われてもよいが、本発明においては、大気圧下で行われるのが好ましい。なお、膜厚は、成膜時間を調整することにより、設定することができる。

【0026】

本発明においては、成膜工程において、供給管内で成膜する場合、サセプタを用いるのが好ましく、前記サセプタとして、例えば図2や図3に示されるサセプタを用いるのがより好ましい。

【0027】

図2は、サセプタの一態様を示している。図2に示されるサセプタ51は、ミスト加速部52、基板保持部53および支持部54を備えている。支持部54は棒状であり、途中で角度を変えて、支持部54の供給管55との接触角を約90°にするように構成されている。このような構成とすることにより、サセプタ51の安定性が向上するが、本発明においては、支持部54の形状については、特に限定されず、適宜、種々の形状を用いることができる。

10

【0028】

図2(a)は、ミストの上流から下流方向に向けて、結晶基板に至るまでの供給管内の断面を示しており、供給管の基板側表面の外周形状が、略半円状であり、前記供給管の内周に沿って略同一となるような形状であることが分かる。図2(b)は、ミストの上流を左に、下流を右にしたときの、供給管、結晶基板およびサセプタの断面を示している。ミストはその性質上、供給管では沈降しやすいが、サセプタ51では、ミスト加速部52が傾斜して設けられており、沈降したミストを加速上昇させて結晶基板53に搬送できるように構成されている。

【0029】

図3は、供給管55内において、図2に示されるサセプタおよび結晶基板の領域を基板・サセプタ領域61として、未反応のミストを排出する領域を、排出領域62として示しており、サセプタと結晶基板との総面積と、排出領域の面積との関係が分かるようになっている。本発明では、図3に示されるように、前記サセプタが占めるサセプタ領域と、前記基板領域と、未反応のミストを排出する排出領域とに分けられる前記供給管内の断面において、前記サセプタ領域と前記結晶基板との総面積が、前記排出領域の面積よりも大きいことが好ましい。このような好ましいサセプタを用いることにより、結晶基板上でミストを加速させることができ、より均質でより厚い結晶膜を得ることができる。

20

【0030】

また、本発明においては、前記結晶基板上にバッファ層や応力緩和層等の他の層を設けもよく、他の層の上に結晶性半導体膜が積層されていてもよい。このようにして得られた積層構造体も本発明の好適な態様の一つである。

30

【0031】

上記のようにして得られた結晶性半導体膜または積層構造体は、電気特性に優れており、半導体装置等に好適に用いることができる。また、本発明においては、前記結晶性半導体膜または積層構造体を、前記結晶基板等から剥離する等の公知の手段を用いた後に、半導体装置等に用いてもよい。

【0032】

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

40

【0033】

本発明においては、前記半導体装置が、前記結晶性半導体膜と電極とを少なくとも含む半導体装置であるのが好ましい。前記電極は、例えば、前記半導体装置がショットキーダイオードである場合には、ショットキー電極やオーミック電極であってよく、また、例えば、前記半導体装置がMOSFETである場合には、ゲート電極、ソース電極、ドレイン電極であってよい。前記電極材料としては、例えば、Al、Mo、Co、Zr、Sn、Nb、Fe、Cr、Ta、Ti、Au、Pt、V、Mn、Ni、Cu、Hf、W、Ir、Zn、In、Pd、NdもしくはAg等の金属またはこれらの合金、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫(ITO)、酸化亜鉛インジウム(IZO)等の金属酸

50

化物導電膜、ポリアニリン、ポリチオフェン又はポリピロ－ルなどの有機導電性化合物、またはこれらの混合物などが挙げられる。電極の形成は、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法などの公知の手段により行うことができる。

【実施例】

【0034】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0035】

(実施例1)

1．成膜装置

図1を用いて、本実施例で用いたミストCVD装置19を説明する。ミストCVD装置19は、基板20を載置するサセプタ21と、キャリアガスを供給するキャリアガス供給手段22aと、キャリアガス供給手段22aから送り出されるキャリアガスの流量を調節するための流量調節弁23aと、キャリアガス(希釈)を供給するキャリアガス(希釈)供給手段22bと、キャリアガス(希釈)供給手段22bから送り出されるキャリアガス(希釈)の流量を調節するための流量調節弁23bと、原料溶液24aが収容されるミスト発生源24と、水25aが入れられる容器25と、容器25の底面に取り付けられた超音波振動子26と、内径40mmの石英管からなる供給管27と、供給管27の周辺部に設置されたヒーター28を備えている。サセプタ21は、石英からなり、基板20を載置する面が水平面から傾斜している。供給管27とサセプタ21をどちらも石英で作製することにより、基板20上に形成される膜内に装置由来の不純物が混入することを抑制して

10

20

いる。なお、サセプタ21として、図2に示されるサセプタ51を用いた。なお、サセプタの傾斜角を45°とし、供給管内の基板・サセプタの総面積を、図2に示される通り、サセプタ領域を徐々に大きくなるようにし、排出領域を徐々に狭くなるようにし、図3に示される通り、サセプタ領域61を排出領域62よりも大きくなるように構成した。

【0036】

2．原料溶液と結晶基板の調整

ガリウムアセチルアセトナートと塩化第一スズ2水和物をガリウムに対してスズが0.2原子%およびガリウムアセチルアセトナート0.05mol/Lとなるように水溶液を調整した。この際、36%塩酸を体積比で1.5%を含有させた。

30

結晶基板20として、c面よりa面方向に3°のオフ角を有するc面サファイア基板(1辺が10mmの正方形で厚さ600μm)を用いた。

【0037】

3．成膜準備

上記で得られた原料溶液24aをミスト発生源24内に収容した。上記2で用意した結晶基板20をサセプタ21上に設置させ、ヒーター28を作動させて供給管27内の温度を460℃にまで昇温させた。次に、流量調節弁23a、23bを開いてキャリアガス源であるキャリアガス供給手段22a、22bからキャリアガスを供給管27内に供給し、供給管27の雰囲気キャリアガスで十分に置換した後、キャリアガスの流量を1L/minに、キャリアガス(希釈)の流量を0.5L/minにそれぞれ調節した。キャリアガスとしては、窒素ガスを用いた。

40

【0038】

4．膜形成

次に、超音波振動子26を2.4MHzで振動させ、その振動を、水25aを通じて原料溶液24aに伝播させることによって、原料溶液24aを微粒子化させて、原料微粒子を生成した。

この原料微粒子が、キャリアガスによって供給管27内に導入され、供給管27内で反応して、結晶基板20の成膜面でのCVD反応によって結晶基板20上に膜を積層し、結晶性半導体膜を得た。

【0039】

50

5. 評価

得られた結晶性半導体膜は、白濁もなく、きれいな結晶であった。また、得られた結晶性半導体膜の相の同定をした。同定は、XRD回折装置を用いて、15度から95度の角度で2θ/スキャンを行うことにより行った。測定は、CuKα線を用いて行った。その結果、得られた膜はGa₂O₃であった。また、得られた結晶性半導体膜の膜厚は2.0μmであった。

【0040】

得られた膜の電気特性の評価としてはvan der Pauw法により、ホール効果測定を行った。測定環境としては、室温で印加磁場の周波数は50MHzとした。その結果、キャリア密度 9.8×10^{18} において、移動度は $24.6 \text{ (cm}^2/\text{V} \cdot \text{s)}$ であった。

10

【0041】

(実施例2)

原料溶液として、ガリウムアセチルアセチナートと塩化スズを重水に混合し、ガリウムに対してスズが0.1原子%およびガリウムアセチルアセチナート0.05mol/Lとなるように調整した水溶液を用いたこと、結晶基板として、c面よりm面方向に4°のオフ角を有するサファイア基板を用いたこと、および成膜温度を500℃としたこと以外は、実施例1と同様にして、結晶性半導体膜を得た。

得られた結晶性半導体膜は、白濁もなく、きれいな結晶であった。また、実施例1と同様にして、得られた結晶膜の相の同定を実施したところ、得られた膜はGa₂O₃であった。また、実施例1と同様にして、ホール効果測定を行ったところ、キャリア密度 1.3×10^{19} において、移動度は $19.7 \text{ (cm}^2/\text{V} \cdot \text{s)}$ であった。また、得られた結晶性半導体膜の膜厚は4.0μmであった。

20

【0042】

(実施例3)

結晶基板として、c面よりm面方向に6°のオフ角を有するサファイア基板を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、結晶性半導体膜を得た。

得られた結晶性半導体膜は、白濁もなく、きれいな結晶であった。また、実施例1と同様にして、得られた結晶性半導体膜の相の同定を実施したところ、得られた膜はGa₂O₃であった。また、実施例1と同様にして、ホール効果測定を行ったところ、キャリア密度 1.1×10^{19} において、移動度は $23.5 \text{ (cm}^2/\text{V} \cdot \text{s)}$ であった。また、得られた結晶性半導体膜の膜厚は2.0μmであった。

30

【0043】

(実施例4)

原料溶液として、ガリウムアセチルアセチナートと塩化スズを超純水に混合し、ガリウムに対してスズが0.1原子%およびガリウムアセチルアセチナート0.05mol/Lとなるように調整した水溶液を用いたこと、結晶基板として、c面よりm面方向に57.6°のオフ角を有するサファイア基板を用いたこと、および成膜温度を450℃としたこと以外は、実施例1と同様にして、結晶性半導体膜を得た。

得られた結晶性半導体膜は、白濁もなく、きれいな結晶であった。また、実施例1と同様にして、得られた結晶性半導体膜の相の同定を実施したところ、得られた膜はGa₂O₃であった。また、実施例1と同様にして、ホール効果測定を行ったところ、キャリア密度 1.0×10^{19} において、移動度は $7.5 \text{ (cm}^2/\text{V} \cdot \text{s)}$ であった。また、得られた結晶性半導体膜の膜厚は1.1μmであった。

40

【0044】

(実施例5)

原料溶液として、ガリウムに対してスズが0.2原子%となるようにして調整した水溶液を用いたこと、結晶基板として、c面よりa面方向に90°のオフ角を有するサファイア基板を用いたこと、および成膜温度を460℃としたこと以外は、実施例4と同様にして、結晶性半導体膜を得た。

50

また、実施例 1 と同様にして、得られた結晶性半導体膜の相の同定を実施したところ、得られた膜は $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ であった。また、実施例 1 と同様にして、ホール効果測定を行ったところ、キャリア密度 1.75×10^{19} において、移動度は $48.1 (\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s})$ であった。また、得られた結晶性半導体膜の膜厚は $1.8 \mu\text{m}$ であった。

【0045】

(実施例 6)

原料溶液として、ガリウムに対してスズが 0.2 原子%となるように調整した水溶液を用いたこと、結晶基板として、 c 面より m 面方向に 90° のオフ角を有するサファイア基板を用いたこと以外は、実施例 4 と同様にして、結晶性半導体膜を得た。

また、実施例 1 と同様にして、得られた結晶性半導体膜の相の同定を実施したところ、得られた膜は $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ であった。また、実施例 1 と同様にして、ホール効果測定を行ったところ、キャリア密度 2.4×10^{19} において、移動度は $19.0 (\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s})$ であった。また、得られた結晶性半導体膜の膜厚は $1.0 \mu\text{m}$ であった。

【0046】

(実施例 7)

結晶基板として、 c 面より a 面方向に 4° のオフ角を有する c 面サファイア基板を用いたこと、成膜温度を 500 としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、結晶性半導体膜を得た。

また、実施例 1 と同様にして、得られた結晶性半導体膜の相の同定を実施したところ、得られた膜は $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ であった。また、実施例 1 と同様にして、ホール効果測定を行ったところ、キャリア密度 1.3×10^{19} において、移動度は $23.9 (\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s})$ であった。また、得られた結晶性半導体膜の膜厚は、 $3.1 \mu\text{m}$ であった。

【0047】

(比較例 1)

結晶基板として、オフ角を有さない c 面サファイア基板を用いたこと、ガリウムアセチルアセトナートに代えて臭化ガリウム (0.1 mol/L) を用いたこと、塩化第一スズ二水和物に代えて酸化ゲルマニウムをガリウムに対するゲルマニウムの原子比が $1:0.05$ となるようにして用いたこと、キャリアガスとしての窒素に代えて酸素ガス (5.0 L/分) を用いたこと、および成膜温度を 600 にしたこと以外は、実施例 1 と同様にして、膜厚 $0.5 \mu\text{m}$ の結晶性半導体膜を得た。

得られた結晶性半導体膜は一部白濁が見られた。また、これ以上膜厚を厚くすることは困難であった。実施例 1 と同様にして、得られた結晶性半導体膜の相の同定を実施したところ、得られた膜は、オフ角を有さない $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ であった。また、実施例 1 と同様にして、ホール効果測定を実施したところ、移動度は測定不可であった。

【0048】

(比較例 2)

原料溶液として、ガリウムアセチルアセトナートと塩化スズを超純水に混合し、ガリウムに対するスズの原子比が $1:0.002$ およびガリウムアセチルアセトナート 0.05 mol/L となるように調整した水溶液を用いたこと、結晶基板として、オフ角を有さない c 面サファイア基板を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、結晶性半導体膜を得た。

実施例と同様にして相の同定を実施したところ、得られた膜は、オフ角を有さない $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜であった。また、実施例 1 と同様にして、ホール効果測定を実施したところ、キャリア密度 1.05×10^{19} において、移動度が $1.65 (\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s})$ であった。

【産業上の利用可能性】

【0049】

本発明の結晶性半導体膜は、電気特性に優れているので、半導体（例えば化合物半導体電子デバイス等）産業に好適に用いることができる。

【符号の説明】

10

20

30

40

50

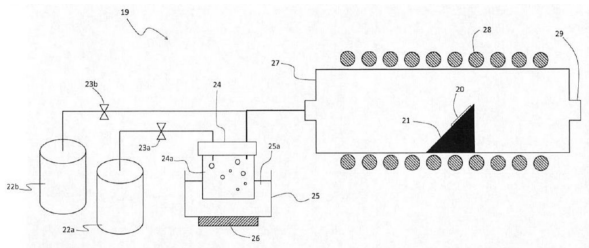
【 0 0 5 0 】

- 1 9 ミスト C V D 装置
- 2 0 基板
- 2 1 サセプタ
- 2 2 a キャリアガス供給手段
- 2 2 b キャリアガス（希釈）供給手段
- 2 3 a 流量調節弁
- 2 3 b 流量調節弁
- 2 4 ミスト発生源
- 2 4 a 原料溶液
- 2 5 容器
- 2 5 a 水
- 2 6 超音波振動子
- 2 7 供給管
- 2 8 ヒーター
- 2 9 排管
- 5 1 サセプタ
- 5 2 ミスト加速手段
- 5 3 基板保持部
- 5 4 支持部
- 5 5 供給管
- 6 1 基板・サセプタ領域
- 6 2 排出領域

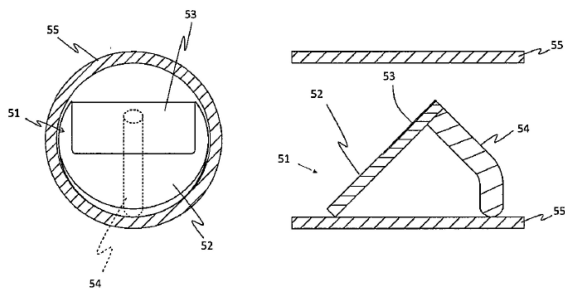
10

20

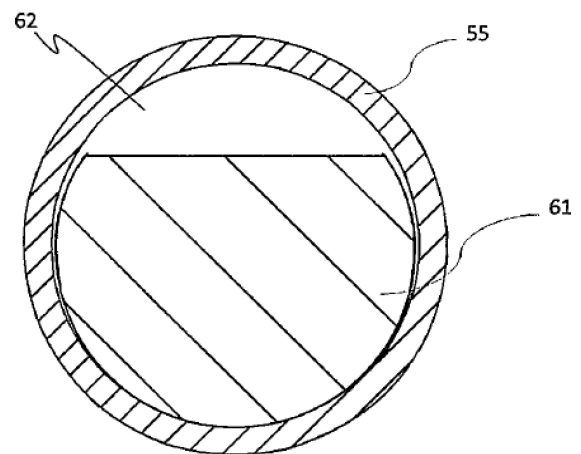
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

合議体

審判長 恩田 春香

審判官 河本 充雄

審判官 小川 将之

(56)参考文献 国際公開第2016/035696(WO, A1)

特開2016-201555(JP, A)

米国特許出願公開第2012/0045661(US, A1)

国際公開第2013/035843(WO, A1)

田村 英雄, 米山 宏, 酸化物半導体の電気化学特性, 電気化学および工業物理化学, 1980年, Vol. 48, No. 6, pp. 335 - 343

奥村 次徳, 半導体への不純物ドーピング, 応用物理, 1999年, Vol. 68, No. 9, pp. 1054 - 1059

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L21/203-21/205

H01L21/31

H01L21/469

H01L21/86

H01L29/00-29/38

C23C16/00-16/56

C30B 1/00-35/00