

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-163200

(P2019-163200A)

(43) 公開日 令和1年9月26日(2019.9.26)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)		
<b>C30B</b>	<b>29/16</b>	<b>(2006.01)</b>	C30B	29/16		4G077		
<b>C30B</b>	<b>25/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C30B	25/02	Z	4K030		
<b>C23C</b>	<b>16/40</b>	<b>(2006.01)</b>	C23C	16/40		5F045		
<b>H01L</b>	<b>21/368</b>	<b>(2006.01)</b>	H01L	21/368	Z	5F053		
<b>H01L</b>	<b>21/365</b>	<b>(2006.01)</b>	H01L	21/365				

審査請求 未請求 請求項の数 22 O L (全 23 頁)

- (21) 出願番号 特願2018-154238 (P2018-154238)
- (22) 出願日 平成30年8月20日 (2018.8.20)
- (31) 優先権主張番号 特願2017-158308 (P2017-158308)
- (32) 優先日 平成29年8月21日 (2017.8.21)
- (33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国 (JP)
- (31) 優先権主張番号 特願2018-50517 (P2018-50517)
- (32) 優先日 平成30年3月19日 (2018.3.19)
- (33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国 (JP)

(出願人による申告) 平成29年度、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「エネルギー・環境新技術先導プログラム α型酸化ガリウム高品質自立基板の研究開発」委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

- (71) 出願人 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29号
- (71) 出願人 301023238  
国立研究開発法人物質・材料研究機構  
茨城県つくば市千現一丁目2番地1
- (71) 出願人 504132272  
国立大学法人京都大学  
京都府京都市左京区吉田本町36番地1
- (71) 出願人 504209655  
国立大学法人佐賀大学  
佐賀県佐賀市本庄町1番地
- (72) 発明者 大島 祐一  
茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内  
最終頁に続く

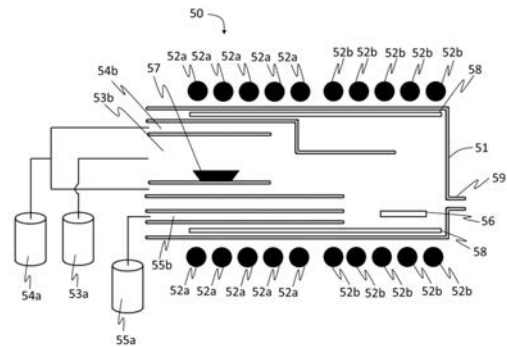
(54) 【発明の名称】 結晶膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高品質な結晶膜が工業的有利に得られる結晶膜の製造方法を提供する。

【解決手段】 金属を含む金属源をガス化して金属含有原料ガスとし、ついで、前記金属含有原料ガスと、酸素含有原料ガスとを反応室内の基板上に供給して成膜する結晶膜の製造方法であって、反応性ガスを前記基板上に供給し、前記成膜を、前記反応性ガスの流通下で行うことにより、高品質な結晶膜を成膜し、得られた結晶膜を、半導体装置等に用いる。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

金属源をガス化して金属含有原料ガスとし、ついで、前記金属含有原料ガスと、酸素含有原料ガスと、ドーパント含有原料ガスとを反応室内の基板上に供給することにより金属酸化物の結晶膜を成膜する結晶膜の製造方法であって、前記ドーパント含有原料ガスとともに反応性ガスを前記基板上に供給し、前記成膜を、前記ドーパント含有原料ガスおよび前記反応性ガスの流通下で行うことを特徴とする結晶膜の製造方法。

## 【請求項 2】

前記ドーパント含有原料ガスが、ゲルマニウムを含む請求項 1 記載の製造方法。

## 【請求項 3】

前記ドーパント含有原料ガスが、ハロゲン化ゲルマニウムである請求項 2 記載の製造方法。

## 【請求項 4】

前記反応性ガスがエッチングガスである請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の製造方法。

## 【請求項 5】

前記反応性ガスがハロゲン化水素、ハロゲンおよび水素からなる群から選ばれる 1 種または 2 種以上を含む請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の製造方法。

## 【請求項 6】

前記反応性ガスがハロゲン化水素を含む請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の製造方法。

## 【請求項 7】

前記基板がコランダム構造を含み、前記結晶膜がコランダム構造を有する結晶成長膜である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の製造方法。

## 【請求項 8】

前記基板が加熱されている請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の製造方法。

## 【請求項 9】

成膜温度が 400 ~ 700 である請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の製造方法。

## 【請求項 10】

前記金属源がガリウム源であり、前記金属含有原料ガスが、ガリウム含有原料ガスである請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の製造方法。

## 【請求項 11】

前記のガス化を、金属源をハロゲン化することにより行う請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の製造方法。

## 【請求項 12】

前記酸素含有原料ガスが、 $O_2$ 、 $H_2O$  および  $N_2O$  からなる群から選ばれる 1 種または 2 種以上のガスである請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の製造方法。

## 【請求項 13】

コランダム構造を有する酸化物半導体を主成分とする結晶であって、主面が c 面であり、前記酸化物半導体がインジウムまたは / およびガリウムを主成分として含み、ゲルマニウムでドーピングされており、キャリア密度が  $1 \times 10^{18} / cm^3$  以上であり、移動度が  $20 cm^2 / Vs$  以上であることを特徴とする結晶。

## 【請求項 14】

前記主面が、オフ角を有している請求項 13 記載の結晶。

## 【請求項 15】

前記酸化物半導体が、酸化ガリウムまたはその混晶である請求項 13 または 14 に記載の結晶。

## 【請求項 16】

膜状または板状である請求項 13 ~ 15 のいずれかに記載の結晶。

## 【請求項 17】

酸化物半導体を主成分とする結晶であって、アルミニウムを  $1 \times 10^{17} / cm^3$  以上含んでおり、キャリア密度が  $1 \times 10^{18} / cm^3$  以上であり、移動度が  $20 cm^2 / Vs$

10

20

30

40

50

s 以上であることを特徴とする結晶。

【請求項 18】

前記酸化物半導体が、コランダム構造を有する請求項 17 記載の結晶。

【請求項 19】

前記酸化物半導体が、酸化ガリウムまたはその混晶である請求項 17 または 18 に記載の結晶。

【請求項 20】

膜状または板状である請求項 17 ~ 19 のいずれかに記載の結晶。

【請求項 21】

請求項 13 ~ 20 のいずれかに記載の結晶を含む半導体装置。

10

【請求項 22】

請求項 20 記載の半導体装置を含む半導体システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体装置の製造等に有用な結晶膜の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

20

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。また、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幅広い応用も期待されている。特に、酸化ガリウムの中でもコランダム構造を有する  $Ga_2O_3$  等は、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  $In_xAl_yGa_zO_3$  ( $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 2$ ,  $0 < z < 2$ ,  $x + y + z = 1.5 \sim 2.5$ ) を示し (特許文献 9 等)、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。

30

【0003】

しかしながら、酸化ガリウムは、最安定相が ガリア構造であるので、特殊な成膜法を用いなければ、準安定相であるコランダム構造の結晶膜を成膜することが困難である。また、コランダム構造の結晶膜に限らず、成膜レートや結晶品質の向上、クラックや異常成長の抑制、ツイン抑制、反りによる基板の割れ等においてもまだまだ課題が数多く存在している。このような状況下、現在、コランダム構造を有する結晶性半導体の成膜について、いくつか検討がなされている。

【0004】

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、酸化物結晶薄膜を製造する方法が記載されている。特許文献 2 ~ 4 には、コランダム型結晶構造を有する下地基板上に、コランダム型結晶構造を有する半導体層と、コランダム型結晶構造を有する絶縁膜とが積層された多層構造体が記載されている。また、特許文献 5 ~ 7 のように、ELO 基板やボイド形成を用いて、ミスト CVD による成膜も検討されている。しかしながら、いずれの方法も成膜レートにおいてまだまだ満足のものではなく、成膜レートに優れた成膜方法が待ち望まれていた。

40

特許文献 8 には、少なくとも、ガリウム原料と酸素原料とを用いて、HVPE 法により、コランダム構造を有する酸化ガリウムを成膜することが記載されている。しかしながら、 $Ga_2O_3$  は準安定相であるので、 $Ga_2O_3$  のように成膜することが困難であり、工業的にはまだまだ多くの課題があった。

なお、特許文献 1 ~ 8 はいずれも本出願人らによる特許または特許出願に関する公報で

50

あり、現在も検討が進められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特許第5397794号

【特許文献2】特許第5343224号

【特許文献3】特許第5397795号

【特許文献4】特開2014-72533号公報

【特許文献5】特開2016-100592号公報

【特許文献6】特開2016-98166号公報

【特許文献7】特開2016-100593号公報

【特許文献8】特開2016-155714号公報

【特許文献9】国際公開第2014/050793号公報

【非特許文献】

【0006】

【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

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、高品質な結晶膜を工業的有利に得ることのできる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】

【0008】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、金属を含む金属源をガス化して金属含有原料ガスとし、ついで、前記金属含有原料ガスと、酸素含有原料ガスとを反応室内の加熱された基板上に供給して成膜する結晶膜の製造方法において、反応性ガスを前記基板上に供給し、前記成膜を、前記反応性ガスの流通下で行うと、驚くべきことに、準安定相の結晶膜であっても、高い成膜レートを維持しつつ、クラック等が生じることなく、高品質な結晶性金属酸化膜を結晶成長することができることを知見し、このような方法によれば、上記した従来の問題を一挙に解決できることを見出した。

【0009】

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

【0010】

すなわち、本発明は、以下の発明に関する。

[1] 金属源をガス化して金属含有原料ガスとし、ついで、前記金属含有原料ガスと、酸素含有原料ガスと、ドーパント含有原料ガスとを反応室内の基板上に供給することにより金属酸化物の結晶膜を成膜する結晶膜の製造方法であって、前記ドーパント含有原料ガスとともに反応性ガスを前記基板上に供給し、前記成膜を、前記ドーパント含有原料ガスおよび前記反応性ガスの流通下で行うことを特徴とする結晶膜の製造方法。

[2] 前記ドーパント含有原料ガスが、ゲルマニウムを含む前記[1]記載の製造方法。

[3] 前記ドーパント含有原料ガスが、ハロゲン化ゲルマニウムである前記[2]記載の製造方法。

[4] 前記反応性ガスがエッチングガスである前記[1]～[3]のいずれかに記載の製造方法。

[5] 前記反応性ガスがハロゲン化水素、ハロゲンおよび水素からなる群から選ばれる1種または2種以上を含む前記[1]～[4]のいずれかに記載の製造方法。

[6] 前記反応性ガスがハロゲン化水素を含む前記[1]～[5]のいずれかに記載の

10

20

30

40

50

製造方法。

[ 7 ] 前記基板がコランダム構造を含み、前記結晶膜がコランダム構造を有する結晶成長膜である前記 [ 1 ] ~ [ 6 ] のいずれかに記載の製造方法。

[ 8 ] 前記基板が加熱されている前記 [ 1 ] ~ [ 7 ] のいずれかに記載の製造方法。

[ 9 ] 成膜温度が 400 ~ 700 である前記 [ 1 ] ~ [ 8 ] のいずれかに記載の製造方法。

[ 10 ] 前記金属源がガリウム源であり、前記金属含有原料ガスが、ガリウム含有原料ガスである前記 [ 1 ] ~ [ 9 ] のいずれかに記載の製造方法。

[ 11 ] 前記のガス化を、金属源をハロゲン化することにより行う前記 [ 1 ] ~ [ 10 ] のいずれかに記載の製造方法。

[ 12 ] 前記酸素含有原料ガスが、 $O_2$ 、 $H_2O$  および  $N_2O$  からなる群から選ばれる 1 種または 2 種以上のガスである前記 [ 1 ] ~ [ 11 ] のいずれかに記載の製造方法。

[ 13 ] コランダム構造を有する酸化物半導体を主成分とする結晶であって、主面が c 面であり、前記酸化物半導体がインジウムまたは / およびガリウムを主成分として含み、ゲルマニウムでドーピングされており、キャリア密度が  $1 \times 10^{18} / cm^3$  以上であり、移動度が  $20 cm^2 / Vs$  以上であることを特徴とする結晶。

[ 14 ] 前記主面が、オフ角を有している前記 [ 13 ] 記載の結晶。

[ 15 ] 前記酸化物半導体が、酸化ガリウムまたはその混晶である前記 [ 13 ] または [ 14 ] に記載の結晶。

[ 16 ] 膜状または板状である前記 [ 13 ] ~ [ 15 ] のいずれかに記載の結晶。

[ 17 ] 酸化物半導体を主成分とする結晶であって、アルミニウムを  $1 \times 10^{17} / cm^3$  以上含んでおり、キャリア密度が  $1 \times 10^{18} / cm^3$  以上であり、移動度が  $20 cm^2 / Vs$  以上であることを特徴とする結晶。

[ 18 ] 前記酸化物半導体が、コランダム構造を有する前記 [ 17 ] 記載の結晶。

[ 19 ] 前記酸化物半導体が、酸化ガリウムまたはその混晶である前記 [ 17 ] または [ 18 ] に記載の結晶。

[ 20 ] 膜状または板状である前記 [ 17 ] ~ [ 19 ] のいずれかに記載の結晶。

[ 21 ] 前記 [ 13 ] ~ [ 20 ] のいずれかに記載の結晶を含む半導体装置。

[ 22 ] 前記 [ 20 ] 記載の半導体装置を含む半導体システム。

【発明の効果】

【0011】

本発明の製造方法によれば、高品質な結晶膜を工業的有利に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図 1】本発明において好適に用いられるハライド気相成長 (HVPE) 装置を説明する図である。

【図 2】本発明において好適に用いられる基板の表面上に形成された凹凸部の一態様を示す模式図である。

【図 3】本発明において好適に用いられる基板の表面上に形成された凹凸部の表面を模式的に示す図である。

【図 4】本発明において好適に用いられる基板の表面上に形成された凹凸部の一態様を示す模式図である。

【図 5】本発明において好適に用いられる基板の表面上に形成された凹凸部の表面を模式的に示す図である。

【図 6】本発明において好適に用いられる基板の表面上に形成された凹凸部の一態様を示す模式図である。(a) は凹凸部の模式的斜視図であり、(b) は凹凸部の模式的表面図である。

【図 7】本発明において好適に用いられる基板の表面上に形成された凹凸部の一態様を示す模式図である。(a) は凹凸部の模式的斜視図であり、(b) は凹凸部の模式的表面図である。

10

20

30

40

50

- 【図 8】電源システムの好適な一例を模式的に示す図である。
- 【図 9】システム装置の好適な一例を模式的に示す図である。
- 【図 10】電源装置の電源回路図の好適な一例を模式的に示す図である。
- 【図 11】本発明で好適に用いられるミスト CVD 装置を説明する図である。
- 【図 12】実施例における、基板上に形成された結晶膜の写真である。
- 【図 13】実施例における SIMS 測定結果を示す図である。
- 【図 14】実施例における XRD 測定結果を示す図である。
- 【図 15】実施例における結晶中の Ge 濃度と  $\text{GeCl}_4$  供給量との関係を示す図である。なお、縦軸は結晶中の Ge 濃度 ( $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) を示し、横軸は  $\text{GeCl}_4$  供給量 ( $\text{sccm}$ ) を示す。
- 【図 16】試験例 1 において、ドーピングなしで成長させた後に、ゲルマニウム (Ge) をドーピングして成長させた  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  結晶膜の SIMS 測定結果を示す図である。
- 【図 17】試験例 2 において、0006 回折における、ドーピングなしの結晶膜 (a) とゲルマニウムを高濃度にドーピングした結晶膜 (b) の XRD 測定結果を示す図である。
- 【図 18】試験例 3 における、HVPE で成膜して得られた、ゲルマニウムをドーピングした  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の結晶膜の移動度とキャリア密度の関係と、ミスト CVD で成膜して得られたスズ (Sn) をドーピングした  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の結晶膜の移動度とキャリア密度の関係をそれぞれ示す図である。
- 【図 19】試験例 1 の実験で用いた HVPE 装置の模式図である。

10

20

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の製造方法は、金属を含む金属源をガス化して金属含有原料ガスとし、ついで、前記金属含有原料ガスと、酸素含有原料ガスと、ドーパント含有原料ガスとを反応室内の基板上に供給して成膜する際に、前記ドーパント含有原料ガスとともに反応性ガスを前記基板上に供給し、前記成膜を、前記ドーパント含有原料ガスおよび前記反応性ガスの流通下で行うことを特長とする。

【0014】

(金属源)

前記金属源は、金属を含んでおり、ガス化が可能なものであれば、特に限定されず、金属単体であってもよいし、金属化合物であってもよい。前記金属としては、例えば、ガリウム、アルミニウム、インジウム、鉄、クロム、バナジウム、チタン、ロジウム、ニッケル、コバルトおよびイリジウム等から選ばれる 1 種または 2 種以上の金属等が挙げられる。本発明においては、前記金属が、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムから選ばれる 1 種または 2 種以上の金属であるのが好ましく、ガリウムであるのがより好ましく、前記金属源が、ガリウム単体であるのが最も好ましい。また、前記金属源は、気体であってもよいし、液体であってもよいし、固体であってもよいが、本発明においては、例えば、前記金属としてガリウムを用いる場合には、前記金属源が液体であるのが好ましい。

30

【0015】

前記ガス化の手段は、本発明の目的を阻害しない限り、特に限定されず、公知の手段であってよい。本発明においては、前記ガス化の手段が、前記金属源をハロゲン化することにより行われるのが好ましい。前記ハロゲン化に用いるハロゲン化剤は、前記金属源をハロゲン化できさえすれば、特に限定されず、公知のハロゲン化剤であってよい。前記ハロゲン化剤としては、例えば、ハロゲンまたはハロゲン化水素等が挙げられる。前記ハロゲンとしては、例えば、フッ素、塩素、臭素、またはヨウ素等が挙げられる。また、前記ハロゲン化水素としては、例えば、フッ化水素、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素等が挙げられる。本発明においては、前記ハロゲン化に、ハロゲン化水素を用いるのが好ましく、塩化水素を用いるのがより好ましい。本発明においては、前記ガス化を、前記金属源に、ハロゲン化剤として、ハロゲンまたはハロゲン化水素を供給して、前記金属源とハロゲンまたはハロゲン化水素とをハロゲン化金属の気化温度以上で反応させてハロゲン化金属とすることにより行うのが好ましい。前記ハロゲン化反応温度は、特に限定されないが、本

40

50

発明においては、例えば、前記金属源がガリウムであり、前記ハロゲン化剤が、HClである場合には、900以下が好ましく、700以下がより好ましく、400～700であるのが最も好ましい。前記金属含有原料ガスは、前記金属源の金属を含むガスであれば、特に限定されない。前記金属含有原料ガスとしては、例えば、前記金属のハロゲン化物（フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物など）等が挙げられる。

#### 【0016】

本発明においては、金属を含む金属源をガス化して金属含有原料ガスとした後、前記金属含有原料ガスと、前記酸素含有原料ガスと、ドーパント含有ガスとを、前記反応室内の基板上に供給する。また、本発明においては、前記ドーパント含有ガスとともに、反応性ガスを前記基板上に供給する。前記酸素含有原料ガスとしては、例えば、O<sub>2</sub>ガス、CO<sub>2</sub>ガス、NOガス、NO<sub>2</sub>ガス、N<sub>2</sub>Oガス、H<sub>2</sub>OガスまたはO<sub>3</sub>ガスから選ばれる1種または2種以上のガスである。本発明においては、前記酸素含有原料ガスが、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>OおよびN<sub>2</sub>Oからなる群から選ばれる1種または2種以上のガスであるのが好ましく、O<sub>2</sub>を含むのがより好ましい。前記反応性ガスは、通常、金属含有原料ガスおよび酸素含有原料ガスとは異なる反応性のガスであり、不活性ガスは含まれない。前記反応性ガスとしては、特に限定されないが、例えば、エッチングガス等が挙げられる。前記エッチングガスは、本発明の目的を阻害しない限り、特に限定されず、公知のエッチングガスであってよい。本発明においては、前記反応性ガスが、ハロゲンガス（例えば、フッ素ガス、塩素ガス、臭素ガスまたはヨウ素ガス等）、ハロゲン化水素ガス（例えば、フッ酸ガス、塩酸ガス、臭化水素ガス、ヨウ化水素ガス等）、水素ガスまたはこれら2種以上の混合ガス等であるのが好ましく、ハロゲン化水素ガスを含むのが好ましく、塩化水素を含むのが最も好ましい。なお、前記金属含有原料ガス、前記酸素含有原料ガスまたは前記反応性ガスは、キャリアガスを含んでいてもよい。前記キャリアガスとしては、例えば、窒素やアルゴン等の不活性ガス等が挙げられる。また、前記金属含有原料ガスの分圧は特に限定されないが、本発明においては、0.5 Pa～1 kPaであるのが好ましく、5 Pa～0.5 kPaであるのがより好ましい。前記酸素含有原料ガスの分圧は、特に限定されないが、本発明においては、前記金属含有原料ガスの分圧の0.5倍～100倍であるのが好ましく、1倍～20倍であるのがより好ましい。前記反応性ガスの分圧も、特に限定されないが、本発明においては、前記金属含有原料ガスの分圧の0.1倍～5倍であるのが好ましく、0.2倍～3倍であるのがより好ましい。

10

20

30

#### 【0017】

前記ドーパント含有原料ガスは、ドーパントを含んでいれば、特に限定されない。前記ドーパントも、特に限定されないが、本発明においては、前記ドーパントが、ゲルマニウム、ケイ素、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブおよびスズから選ばれる1種または2種以上の元素を含むのが好ましく、ゲルマニウム、ケイ素、またはスズを含むのがより好ましく、ゲルマニウムを含むのが最も好ましい。このようにドーパント含有原料ガスを用いることにより、得られる膜の導電率を容易に制御することができる。前記ドーパント含有原料ガスは、前記ドーパントを化合物（例えば、ハロゲン化物、酸化物等）の形態で有するのが好ましく、ハロゲン化物の形態で有するのがより好ましい。前記ドーパント含有原料ガスの分圧は、特に限定されないが、本発明においては、前記金属含有原料ガスの分圧の $1 \times 10^{-7}$ 倍～0.1倍であるのが好ましく、 $2.5 \times 10^{-6}$ 倍～ $7.5 \times 10^{-2}$ 倍であるのがより好ましい。本発明においては、前記ドーパント含有原料ガスが、パブリック蒸気であるのが、ドーピング濃度の制御性をさらに向上させることができるので好ましい。

40

#### 【0018】

（基板）

前記基板は、板状であって、前記結晶膜を支持することができるものであれば、特に限定されず、公知の基板であってよい。絶縁体基板であってよいし、導電性基板であってよいし、半導体基板であってよい。本発明においては、前記基板が、結晶基板であるのが好ましい。

50

## 【0019】

(結晶基板)

前記結晶基板は、結晶物を主成分として含む基板であれば特に限定されず、公知の基板であってよい。絶縁体基板であってよいし、導電性基板であってよいし、半導体基板であってよい。単結晶基板であってよいし、多結晶基板であってよい。前記結晶基板としては、例えば、コランダム構造を有する結晶物を主成分として含む基板、または - ガリア構造を有する結晶物を主成分として含む基板、六方晶構造を有する基板などが挙げられる。なお、前記「主成分」とは、基板中の組成比で、前記結晶物を50%以上含むものをいい、好ましくは70%以上含むものであり、より好ましくは90%以上含むものである。

10

## 【0020】

前記コランダム構造を有する結晶物を主成分として含む基板としては、例えば、サファイア基板、 $\alpha$ 型酸化ガリウム基板などが挙げられる。前記 - ガリア構造を有する結晶物を主成分として含む基板としては、例えば、 $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 基板、または $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ とを含む混晶体基板などが挙げられる。なお、 $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ とを含む混晶体基板としては、例えば、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が原子比で0%より多くかつ60%以下含まれる混晶体基板などが好適な例として挙げられる。また、前記六方晶構造を有する基板としては、例えば、SiC基板、ZnO基板、GaN基板などが挙げられる。その他の結晶基板の例示としては、例えば、Si基板などが挙げられる。

## 【0021】

本発明においては、前記結晶基板が、サファイア基板であるのが好ましい。前記サファイア基板としては、例えば、c面サファイア基板、m面サファイア基板、a面サファイア基板などが挙げられる。本発明においては、前記結晶基板が、c面サファイア基板であるのが好ましい。また、本発明においては、前記結晶基板がm面サファイア基板であるのも好ましく、m面サファイア基板を用いる場合には、前記酸素含有原料ガスの流量を多く設定することが好ましく、より具体的には例えば、前記酸素含有原料ガスの流量を50sccm以上に設定するのが好ましく、80sccm以上とするのがより好ましく、100sccm以上とするのが最も好ましい。また、前記サファイア基板はオフ角を有していてもよい。前記オフ角は、特に限定されないが、好ましくは $0^\circ \sim 15^\circ$ である。なお、前記結晶基板の厚さは、特に限定されないが、好ましくは、50~2000 $\mu\text{m}$ であり、より好ましくは200~800 $\mu\text{m}$ である。

20

30

## 【0022】

また、本発明においては、前記基板が、表面に凹部または凸部からなる凹凸部が形成されているのも、より効率的に、より高品質な前記結晶膜を得ることができるため、好ましい。前記凹凸部は、凸部または凹部からなるものであれば特に限定されず、凸部からなる凹凸部であってよいし、凹部からなる凹凸部であってよいし、凸部および凹部からなる凹凸部であってよい。また、前記凹凸部は、規則的な凸部または凹部から形成されていてもよいし、不規則な凸部または凹部から形成されていてもよい。本発明においては、前記凹凸部が周期的に形成されているのが好ましく、周期的かつ規則的にパターン化されているのがより好ましい。前記凹凸部の形状としては、特に限定されず、例えば、ストライプ状、ドット状、メッシュ状またはランダム状などが挙げられるが、本発明においては、ドット状またはストライプ状が好ましく、ドット状がより好ましい。また、凹凸部が周期的かつ規則的にパターン化されている場合には、前記凹凸部のパターン形状が、三角形、四角形(例えば正方形、長方形若しくは台形等)、五角形若しくは六角形等の多角形状、円状、楕円状などの形状であるのが好ましい。なお、ドット状に凹凸部を形成する場合には、ドットの格子形状を、例えば正方格子、斜方格子、三角格子、六角格子などの格子形状にするのが好ましく、三角格子の格子形状にするのがより好ましい。前記凹凸部の凹部または凸部の断面形状としては、特に限定されないが、例えば、コの字型、U字型、逆U字型、波型、または三角形、四角形(例えば正方形、長方形若しくは台形等)、五角形若しくは六角形等の多角形等が挙げられる。

40

50



## 【0023】

前記凸部の構成材料は、特に限定されず、公知の材料であってよい。絶縁体材料であってもよいし、導電体材料であってもよいし、半導体材料であってもよい。また、前記構成材料は、非晶であってもよいし、単結晶であってもよいし、多結晶であってもよい。前記凸部の構成材料としては、例えば、Si、Ge、Ti、Zr、Hf、Ta、Sn等の酸化物、窒化物または炭化物、カーボン、ダイヤモンド、金属、これらの混合物などが挙げられる。より具体的には、SiO<sub>2</sub>、SiNまたは多結晶シリコンを主成分として含むSi含有化合物、前記結晶性酸化物半導体の結晶成長温度よりも高い融点を有する金属（例えば、白金、金、銀、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウムなどの貴金属等）などが挙げられる。なお、前記構成材料の含有量は、凸部中、組成比で、50%以上が好ましく、70%以上がより好ましく、90%以上が最も好ましい。

10

## 【0024】

前記凸部の形成手段としては、公知の手段であってよく、例えば、フォトリソグラフィ、電子ビームリソグラフィ、レーザーパターニング、その後のエッチング（例えばドライエッチングまたはウェットエッチング等）などの公知のパターニング加工手段などが挙げられる。本発明においては、前記凸部がストライプ状またはドット状であるのが好ましく、ドット状であるのがより好ましい。また、本発明においては、前記結晶基板が、PSS (Patterned Sapphire Substrate) 基板であるのも好ましい。前記PSS基板のパターン形状は、特に限定されず、公知のパターン形状であってよい。前記パターン形状としては、例えば、円錐形、釣鐘形、ドーム形、半球形、正方形または三角形のピラミッド形等が挙げられるが、本発明においては、前記パターン形状が、円錐形であるのが好ましい。また、前記パターン形状のピッチ間隔も、特に限定されないが、本発明においては、5μm以下であるのが好ましく、1μm~3μmであるのがより好ましい。

20

## 【0025】

前記凹部は、特に限定されないが、上記凸部の構成材料と同様のものであってよいし、基板であってもよい。本発明においては、前記凹部が基板の表面上に設けられた空隙層であるのが好ましい。前記凹部の形成手段としては、前記の凸部の形成手段と同様の手段を用いることができる。前記空隙層は、公知の溝加工手段により、基板に溝を設けることで、前記基板の表面上に形成することができる。空隙層の溝幅、溝深さ、テラス幅等は、本発明の目的を阻害しない限り、特に限定されず、適宜に設定することができる。また、空隙層には、空気が含まれていてもよいし、不活性ガス等が含まれていてもよい。

30

## 【0026】

以下、本発明の基板の好ましい態様を、図面を用いて説明する。

図2は、本発明における基板の表面上に設けられたドット状の凹凸部の一態様を示す。図2の凹凸部は、基板本体1と、基板の表面1aに設けられた複数の凸部2aとから形成されている。図3は、天頂方向から見た図2に示す凹凸部の表面を示している。図2および図3からわかるように、前記凹凸部は、基板の表面1aの三角格子上に、円錐状の凸部2aが形成された構成となっている。前記凸部2aは、フォトリソグラフィ等の公知の加工手段により形成することができる。なお、前記三角格子の格子点は、それぞれ一定の周期aの間隔ごとに設けられている。周期aは、特に限定されないが、本発明においては、0.5μm~10μmであるのが好ましく、1μm~5μmであるのがより好ましく、1μm~3μmであるのが最も好ましい。ここで、周期aは、隣接する凸部2aにおける高さのピーク位置（すなわち格子点）間の距離をいう。

40

## 【0027】

図4は、本発明における基板の表面上に設けられたドット状の凹凸部の一態様を示し、図2とは別の態様を示している。図4の凹凸部は、基板本体1と、基板の表面1a上に設けられた凸部2aとから形成されている。図5は、天頂方向から見た図4に示す凹凸部の表面を示している。図4および図5からわかるように、前記凹凸部は、基板の表面1aの三角格子上に、三角錐状の凸部2aが形成された構成となっている。前記凸部2aは、フ

50

オトリソグラフィ等公知の加工手段により形成することができる。なお、前記三角格子の格子点は、それぞれ一定の周期  $a$  の間隔ごとに設けられている。周期  $a$  は、特に限定されないが、本発明においては、 $0.5\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$  であるのが好ましく、 $1\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$  であるのがより好ましく、 $1\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$  であるのが最も好ましい。

【0028】

図6(a)は、本発明における基板の表面上に設けられた凹凸部の一態様を示し、図6(b)は、図6(a)に示す凹凸部の表面を模式的に示している。図6の凹凸部は、基板本体1と、基板の表面1a上に設けられた三角形のパターン形状を有する凸部2aとから形成されている。なお、凸部2aは、前記基板の材料または $\text{SiO}_2$ 等のシリコン含有化合物からなり、フォトリソグラフィ等公知の手段を用いて形成することができる。なお、前記三角形のパターン形状の交点間の周期  $a$  は、特に限定されないが、本発明においては、 $0.5\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$  であるのが好ましく、 $1\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$  であるのがより好ましい。

10

【0029】

図7(a)は、図6(a)と同様、本発明における基板の表面上に設けられた凹凸部の一態様を示し、図7(b)は、図7(a)に示す凹凸部の表面を模式的に示している。図7(a)の凹凸部は、基板本体1と三角形のパターン形状を有する空隙層とから形成されている。なお、凹部2bは、例えばレーザーダイシング等公知の溝加工手段により形成することができる。なお、前記三角形のパターン形状の交点間の周期  $a$  は、特に限定されないが、本発明においては、 $0.5\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$  であるのが好ましく、 $1\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$  であるのがより好ましい。

20

【0030】

凹凸部の凸部の幅および高さ、凹部の幅および深さ、間隔などが特に限定されないが、本発明においては、それぞれが例えば約 $10\ \text{nm} \sim 1\ \text{mm}$ の範囲内であり、好ましくは約 $10\ \text{nm} \sim 300\ \mu\text{m}$ であり、より好ましくは約 $10\ \text{nm} \sim 1\ \mu\text{m}$ であり、最も好ましくは約 $100\ \text{nm} \sim 1\ \mu\text{m}$ である。

【0031】

本発明においては、前記基板上に応力緩和層等を含むバッファ層を設けてもよく、バッファ層を設ける場合には、バッファ層上でも前記凹凸部を形成してもよい。また、本発明においては、前記基板が、表面の一部または全部に、バッファ層を有しているのが好ましい。前記バッファ層の形成手段は、特に限定されず、公知の手段であってよい。前記形成手段としては、例えば、スプレー法、ミストCVD法、HVPE法、MBE法、MOCVD法、スパッタリング法等が挙げられる。本発明においては、前記バッファ層が、ミストCVD法により形成されているのが、前記バッファ層上に形成される前記結晶膜の膜質をより優れたものとでき、特に、チルト等の結晶欠陥を抑制できるため、好ましい。以下、前記バッファ層をミストCVD法により形成する好適な態様を、より詳細に説明する。

30

【0032】

前記バッファ層は、好適には、例えば、ミストCVD装置を用いて、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を用いて前記基板まで搬送し(搬送工程)、ついで、前記基板の表面の一部または全部で、前記ミストまたは前記液滴を熱反応させる(バッファ層形成工程)ことにより形成することができる。

40

【0033】

図11を用いて、本発明で好適に用いられるミストCVD装置19を説明する。ミストCVD装置19は、基板等の被成膜試料20を載置する試料台21と、キャリアガスを供給するキャリアガス源22aと、キャリアガス源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)供給源22bと、キャリアガス源(希釈)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

50

超音波振動子 26 と、内径 40 mm の石英管からなる成膜室 27 と、成膜室 27 の周辺部に設置されたヒータ 28 を備えている。試料台 21 は、石英からなり、被成膜試料 20 を載置する面が水平面から傾斜している。成膜室 27 と試料台 21 をどちらも石英で作製することにより、被成膜試料 20 上に形成される薄膜内に装置由来の不純物が混入することを抑制している。

#### 【0034】

(霧化・液滴化工程)

霧化・液滴化工程は、前記原料溶液を霧化または液滴化する。前記原料溶液の霧化手段または液滴化手段は、前記原料溶液を霧化または液滴化できさえすれば特に限定されず、公知の手段であってよいが、本発明においては、超音波を用いる霧化手段または液滴化手段が好ましい。超音波を用いて得られたミストまたは液滴は、初速度がゼロであり、空中に浮遊するので好ましく、例えば、スプレーのように吹き付けるのではなく、空間に浮遊してガスとして搬送することが可能なミストであるので衝突エネルギーによる損傷がないため、非常に好適である。液滴サイズは、特に限定されず、数 mm 程度の液滴であってもよいが、好ましくは 50  $\mu\text{m}$  以下であり、より好ましくは 0.1 ~ 10  $\mu\text{m}$  である。

10

#### 【0035】

(原料溶液)

前記原料溶液は、ミスト CVD により、前記バッファ層が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、霧化用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）の水溶液などが挙げられる。前記霧化用金属は、特に限定されず、このような霧化用金属としては、例えば、アルミニウム、ガリウム、インジウム、鉄、クロム、バナジウム、チタン、ロジウム、ニッケル、コバルトおよびイリジウム等から選ばれる 1 種または 2 種以上の金属等が挙げられる。本発明においては、前記霧化用金属が、ガリウム、インジウムまたはアルミニ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。原料溶液中の霧化用金属の含有量は、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。

20

#### 【0036】

また、原料溶液には、ドーパントが含まれているのも好ましい。原料溶液に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、結晶構造を壊すことなく、バッファ層の導電性を容易に制御することができる。本発明においては、前記ドーパントがスズ、ゲルマニウム、またはケイ素であるのが好ましく、スズ、またはゲルマニウムであるのがより好ましく、スズであるのが最も好ましい。前記ドーパントの濃度は、通常、約  $1 \times 10^{16} / \text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{22} / \text{cm}^3$  であってもよいし、また、ドーパントの濃度を例えば約  $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$  以下の低濃度にしてもよいし、ドーパントを約  $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$  以上の高濃度で含有させてもよい。本発明においては、ドーパントの濃度が  $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$  以下であるのが好ましく、 $5 \times 10^{19} / \text{cm}^3$  以下であるのがより好ましい。

30

#### 【0037】

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く、水であるのが最も好ましい。前記水としては、より具体的には、例えば、純水、超純水、水道水、井戸水、鉱泉水、鉱水、温泉水、湧水、淡水、海水などが挙げられるが、本発明においては、超純水が好ましい。

40

#### 【0038】

(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、

50

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。

#### 【0039】

（バッファ層形成工程）

バッファ層形成工程では、成膜室内で前記ミストまたは液滴を熱反応させることによって、基板上に、前記バッファ層を形成する。熱反応は、熱をもって前記ミストまたは液滴が反応すればそれでよく、反応条件等も本発明の目的を阻害しない限り特に限定されない。本工程においては、前記熱反応を、通常、溶媒の蒸発温度以上の温度で行うが、高すぎない温度（例えば1000）以下が好ましく、650以下がより好ましく、400~650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、バッファ層の厚みは、形成時間を調整することにより、設定することができる。

10

20

#### 【0040】

上記のようにして、前記基板の表面の一部または全部に、バッファ層を形成した後、該バッファ層上に、上記した本発明の成膜方法により、前記結晶膜を成膜することにより、前記結晶膜におけるチルト等の欠陥をより低減することができ、膜質をより優れたものとすることができる。

#### 【0041】

また、前記バッファ層は、特に限定されないが、本発明においては、金属酸化物を主成分として含んでいるのが好ましい。前記金属酸化物としては、例えば、アルミニウム、ガリウム、インジウム、鉄、クロム、バナジウム、チタン、ロジウム、ニッケル、コバルトおよびイリジウム等から選ばれる1種または2種以上の金属を含む金属酸化物などが挙げられる。本発明においては、前記金属酸化物が、インジウム、アルミニウムおよびガリウムから選ばれる1種または2種以上の元素を含有するのが好ましく、少なくともインジウムまたは/およびガリウムを含んでいるのがより好ましく、少なくともガリウムを含んでいるのが最も好ましい。本発明の成膜方法の実施形態の一つとして、バッファ層が金属酸化物を主成分として含み、バッファ層が含む金属酸化物がガリウムと、ガリウムよりも少ない量のアルミニウムを含んでいてもよい。また、本発明の成膜方法の実施形態の一つとして、バッファ層が超格子構造を含んでいてもよい。なお、本発明において、「主成分」とは、前記金属酸化物が、原子比で、前記バッファ層の全成分に対し、好ましくは50%以上、より好ましくは70%以上、更に好ましくは90%以上含まれることを意味し、100%であってもよいことを意味する。前記結晶性酸化物半導体の結晶構造は、特に限定されないが、本発明においては、コランダム構造またはガリア構造であるのが好ましく、コランダム構造であるのがより好ましい。また、前記結晶膜と前記バッファ層とは、本発明の目的を阻害しない限り、それぞれ互いに主成分が同一であってもよいし、異なってもよいが、本発明においては、同一であるのが好ましい。

30

40

#### 【0042】

本発明においては、前記バッファ層が設けられていてもよい前記基板の上に前記金属含有原料ガス、前記酸素含有原料ガス、前記反応性ガスおよび前記ドーパント含有原料ガスを供給し、前記ドーパント含有原料ガスおよび前記反応性ガスの流通下で成膜する。本発明においては、前記成膜が、加熱されている基板上で行われるのが好ましい。前記成膜温度は、本発明の目的を阻害しない限り、特に限定されないが、900以下が好ましく、7

50

00 以下がより好ましく、400 ~ 700 であるのが最も好ましい。また、前記成膜は、本発明の目的を阻害しない限り、真空下、非真空下、還元ガス雰囲気下、不活性ガス雰囲気下および酸化ガス雰囲気下のいずれの雰囲気下で行われてもよく、また、常圧下、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、常圧下また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。

#### 【0043】

前記結晶膜または前記結晶は、通常、結晶性金属酸化物を主成分として含む。前記結晶性金属酸化物としては、例えば、アルミニウム、ガリウム、インジウム、鉄、クロム、バナジウム、チタン、ロジウム、ニッケル、コバルトおよびイリジウム等から選ばれる1種または2種以上の金属を含む金属酸化物などが挙げられる。本発明においては、前記結晶性金属酸化物が、インジウム、アルミニウムおよびガリウムから選ばれる1種または2種以上の元素を含有するのが好ましく、少なくともインジウムまたは/およびガリウムを含んでいるのがより好ましく、少なくともガリウムを含んでいるのが最も好ましい。なお、本発明において、「主成分」とは、前記結晶性金属酸化物が、原子比で、前記結晶膜または前記結晶の全成分に対し、好ましくは50%以上、より好ましくは70%以上、更に好ましくは90%以上含まれることを意味し、100%であってもよいことを意味する。前記結晶性金属酸化物の結晶構造は、特に限定されないが、本発明においては、コランダム構造または ガリア構造であるのが好ましく、コランダム構造であるのがより好ましく、前記結晶膜が、コランダム構造を有する結晶成長膜であるのが最も好ましい。本発明においては、前記基板として、コランダム構造を含む基板を用いて、前記成膜を行うことにより、コランダム構造を有する結晶成長膜を得ることができる。前記結晶性金属酸化物は、単結晶であってもよいし、多結晶であってもよいが、本発明においては、単結晶であるのが好ましい。また、前記結晶膜の膜厚は、特に限定されないが、3 μm以上であるのが好ましく、10 μm以上であるのがより好ましく、20 μm以上であるのが最も好ましい。

#### 【0044】

上記の好ましい製造方法によれば、コランダム構造を有する酸化物半導体を主成分とする膜状の結晶において、主面がc面であっても、前記酸化物半導体がインジウムまたは/およびガリウムを主成分として含み、ゲルマニウムでドーピングされており、キャリア密度が $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 以上であり、移動度が $20 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上である膜状の結晶を得ることができる。ここで、前記キャリア密度は、ホール効果測定にて得られる膜状の結晶中のキャリア密度をいう。また、前記移動度は、ホール効果測定にて得られる移動度をいう。本発明においては、前記主面が、オフ角を有しているのが好ましい。また、本発明においては、前記酸化物半導体が、酸化ガリウムまたはその混晶であるのが好ましい。なお、前記結晶は、膜状に限らず、板状であってもよいし、バルク状であってもよいが、本発明においては、膜状または板状であるのが好ましい。また、板状にする場合には、上記の好ましい製造方法において、成膜時間を長時間にすること等が板状の前記結晶の製造方法として挙げられる。

#### 【0045】

また、上記の好ましい製造方法によれば、酸化物半導体を主成分とする膜状の結晶において、アルミニウムを $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 以上含んでも、キャリア密度が $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 以上であり、移動度が $20 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上である膜状の結晶を得ることができ、このような膜状の結晶は、熱安定性においても優れており、高温における半導体装置への適用に有用である。本発明においては、前記酸化物半導体が、酸化ガリウムまたはその混晶であるのが好ましい。なお、前記結晶は、膜状に限らず、板状であってもよいし、バルク状であってもよいが、本発明においては、膜状または板状であるのが好ましい。また、板状にする場合には、上記の好ましい製造方法において、成膜時間を長時間にすること等が板状の前記結晶の製造方法として挙げられる。

#### 【0046】

本発明の製造方法によって得られた結晶膜または前記結晶は、特に、半導体装置に好適

10

20

30

40

50

に用いることができ、とりわけ、パワーデバイスに有用である。前記結晶膜または前記結晶を用いて形成される半導体装置としては、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、受発光素子が挙げられる。本発明においては、前記結晶膜または前記結晶をそのまま半導体装置等に用いてもよいし、前記基板等から剥離する等の公知の手段を用いた後に、半導体装置等に適用してもよい。

#### 【0047】

前記半導体装置は、上記した事項に加え、さらに公知の手段を用いて、パワーモジュール、インバータまたはコンバータとして好適に用いられ、さらには、例えば電源装置を用いた半導体システム等に好適に用いられる。前記電源装置は、公知の手段を用いて、配線パターン等に接続するなどすることにより、前記半導体装置からまたは前記半導体装置として作製することができる。図8に電源システムの例を示す。図8は、複数の前記電源装置と制御回路を用いて電源システムを構成している。前記電源システムは、図9に示すように、電子回路と組み合わせてシステム装置に用いることができる。なお、電源装置の電源回路図の一例を図10に示す。図10は、パワー回路と制御回路からなる電源装置の電源回路を示しており、インバータ(MOSFETA~Dで構成)によりDC電圧を高周波でスイッチングしACへ変換後、トランスで絶縁及び変圧を実施し、整流MOSFET(A~B')で整流後、DCL(平滑用コイルL1, L2)とコンデンサにて平滑し、直流電圧を出力する。この時に電圧比較器で出力電圧を基準電圧と比較し、所望の出力電圧となるようPWM制御回路でインバータ及び整流MOSFETを制御する。

10

20

#### 【実施例】

#### 【0048】

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。

#### 【0049】

#### (実施例1)

#### 1. HVPE装置

図1を用いて、本実施例で用いたハライド気相成長(HVPE)装置50を説明する。HVPE装置50は、反応室51と、金属源57を加熱するヒータ52aおよび基板ホルダ56に固定されている基板を加熱するヒータ52bとを備え、さらに、反応室51内に、酸素含有原料ガス供給管55bと、反応性ガス供給管54bと、基板を設置する基板ホルダ56とを備えている。そして、反応性ガス供給管54b内には、金属含有原料ガス供給管53bが備えられており、二重管構造を形成している。なお、酸素含有原料ガス供給管55bは、酸素含有原料ガス供給源55aと接続されており、酸素含有原料ガス供給源55aから酸素含有原料ガス供給管55bを介して、酸素含有原料ガスが基板ホルダ56に固定されている基板に供給可能なように、酸素含有原料ガスの流路を構成している。また、反応性ガス供給管54bは、反応性ガス供給源54aと接続されており、反応性ガス供給源54aから反応性ガス供給管54bを介して、反応性ガスが基板ホルダ56に固定されている基板に供給可能なように、反応性ガスの流路を構成している。金属含有原料ガス供給管53bは、ハロゲン含有原料ガス供給源53aと接続されており、ハロゲン含有原料ガスが金属源に供給されて金属含有原料ガスとなり金属含有原料ガスが基板ホルダ56に固定されている基板に供給される。反応室51には、使用済みのガスを排気するガス排出部59が設けられており、さらに、反応室51の内壁には、反応物が析出するのを防ぐ保護シート58が備え付けられている。

30

40

#### 【0050】

#### 2. 成膜準備

金属含有原料ガス供給管53b内部にガリウム(Ga)金属源57(純度99.99999%以上)を配置し、反応室51内の基板ホルダ56上に、基板として、c面サファイア基板を設置した。その後、ヒータ52aおよび52bを作動させて反応室51内の温度を550にまで昇温させた。

#### 【0051】

50

### 3. 成膜

金属含有原料ガス供給管 53b 内部に配置したガリウム (Ga) 金属 57 に、ハロゲン含有原料ガス供給源 53a から、塩化水素 (HCl) ガス (純度 99.999% 以上) を供給した。Ga 金属と塩化水素 (HCl) ガスとの化学反応によって、塩化ガリウム (GaCl / GaCl<sub>3</sub>) を生成した。得られた塩化ガリウム (GaCl / GaCl<sub>3</sub>) と、酸素含有原料ガス供給源 55a から供給される O<sub>2</sub> ガス (純度 99.99995% 以上) とを、それぞれ金属含有原料供給管 53b および酸素含有原料ガス供給管 55b を通して前記基板上まで供給した。その際、反応性ガス供給源 54a から、塩化水素 (HCl) ガス (純度 99.999% 以上) を、反応性ガス供給管 54b を通して、前記基板上に供給した。なお、ドーパント含有原料ガスとして、四塩化ゲルマニウムガス (バブリング蒸気) を用いて、HCl ガスと同様に前記基板上に供給した。そして、HCl ガスおよび GeCl<sub>4</sub> ガスの流通下で、塩化ガリウム (GaCl / GaCl<sub>3</sub>) および O<sub>2</sub> ガスを基板上で大気圧下、550 にて反応させて、基板上に成膜した。なお、成膜時間は 7 分であった。ここで、ハロゲン含有原料ガス供給源 53a から供給される HCl ガスの流量を 5.0 sccm、反応性ガス供給源 54a から供給される HCl ガスの流量を 5.0 sccm、四塩化ゲルマニウムガスの流量を 10 sccm、酸素含有原料ガス供給源 55a から供給される O<sub>2</sub> ガスの流量を 20 sccm に、それぞれ維持した。

10

【0052】

### 4. 評価

上記 3. にて得られた膜は、図 12 に示すように、クラック等もなく、きれいな膜であった。得られた膜につき、薄膜用 XRD 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って、膜の同定を行った。測定は、CuK<sub>α</sub> 線を用いて行った。その結果、得られた膜は、良質な Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であった。また、得られた膜につき、SIMS 分析 (測定装置: Cameca、1 次イオン種: Cs、一次加速電圧: 14.5 kV) を行った。結果を図 13 に示す。図 13 から明らかのように、膜表面から約 2.0 μm の深さまで、ゲルマニウムが均質にドーピングされていることがわかる。さらに、得られた膜につき、van der Pauw 法により、ホール効果測定を実施した。その結果、得られた膜は、キャリア密度  $9.1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$  において、移動度 20 cm<sup>2</sup> / Vs であった。また、XRD 装置を用いて、θ / スキャンを行うことによって、得られた膜に双晶がないことも確認した。なお、θ / スキャンの XRD 測定結果を図 14 に示す。

20

30

【0053】

(実施例 2)

四塩化ゲルマニウムガスの流量を 1 sccm に代えたこと以外、実施例 1 と同様にして Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 半導体膜を得た。

【0054】

(実施例 3)

四塩化ゲルマニウムガスの流量を 3 sccm に代えたこと以外、実施例 1 と同様にして Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 半導体膜を得た。

【0055】

(実施例 4)

四塩化ゲルマニウムガスの流量を 6 sccm に代えたこと以外、実施例 1 と同様にして Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 半導体膜を得た。

40

【0056】

実施例 1 ~ 4 で得られた Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 半導体膜について、四塩化ゲルマニウム流量を変えた試料の室温 Hall 測定で得られた電子濃度と移動度を表 1 に示す。いずれも n 型伝導を示しており、表 1 から四塩化ゲルマニウム流量により電子濃度が制御できることがわかる。

【0057】

【表 1】

四塩化ゲルマニウム流量 (sccm)	室温電子濃度 ( $\text{cm}^{-3}$ )	室温電子移動度 ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )
1	$2.93 \times 10^{18}$	0.39
3	$6.72 \times 10^{18}$	38.13
6	$2.61 \times 10^{19}$	20.45
10	$9.1 \times 10^{18}$	19.93

10

## 【0058】

## (比較例 1)

反応性ガス(HClガス)を基板に供給しなかったこと以外は、実施例1と同様にして、結晶膜を成膜した。その結果、実施例1と比較して成膜レートが1/10以下に低下し、また、得られた膜は、表面平坦性等の膜質が悪化し、鏡面ではなくなった。

20

## 【0059】

実施例1~4および比較例1で得られた  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  膜につき、SIMS分析を実施し、結晶中のGe濃度と  $\text{GeCl}_4$  供給量との関係を調べた。結果を図15に示す。図15から明らかとなり、結晶中のGe濃度と  $\text{GeCl}_4$  供給量とは比例関係であり、本発明の製造方法は、ドーピング濃度の制御性に優れていることがわかる。

## 【0060】

## (試験例 1)

ドーピングなしで結晶成長させた  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  結晶膜と、ゲルマニウムをドーピングして結晶成長させた  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  結晶膜との積層体を作製し、ドーピングについて試験評価を行った。成膜条件は表2に示すとおりである。また、本試験例に用いた成膜装置を図19に示す。

30

## 【0061】

## 【表 2】

炉内圧力	大気圧
原料部温度	560°C
成長部温度	560°C
キャリアガス	$\text{N}_2$
HCl供給分圧	$2.5 \times 10^{-1} \text{ kPa}$
$\text{O}_2$ 供給分圧	1.0 kPa
基板	c面サファイア基板

40

図19で示されるHVPE装置は、試験例1の  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  結晶膜の形成に用いたHVPE装置の模式図である。金属含有原料ガスとして、塩化ガリウム( $\text{GaCl}$ )ガスを用いた。また、ゲルマニウムをドーピングして結晶成長させた  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  結晶膜の形

50



成には、ドーパント含有原料ガスとして、四塩化ゲルマニウム ( $\text{GeCl}_4$ ) ガスを用いた。なお、炉内圧力は大気圧とした。原料部温度を  $560$  とし、成長部温度も  $560$  とした。キャリアガスとして窒素 ( $\text{N}_2$ ) を用い、 $\text{HCl}$  ガスを  $2.5 \times 10^{-1} \text{ kPa}$  の分圧にて供給し、酸素 ( $\text{O}_2$ ) ガスを  $1.0 \text{ kPa}$  の分圧にて供給した。なお、アンドープの  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  結晶膜の結晶成長条件は、ドーパント含有原料ガスを用いなかったという点を除いては同じ条件とした。このようにして、 $c$  面サファイア基板上に、ドーピングなしの  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の結晶膜を形成し、さらにその上に、ゲルマニウムをドーピングした  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の結晶膜を形成して積層体を得た。

#### 【0062】

得られた積層体について、SIMS測定を実施した。結果を図16に示す。図16から明らかとなり、ドーピングディレイや拡散は見られず、ドーピング直後のアンドープ成長結晶中の  $\text{Ge}$  濃度は検出下限以下であった。また、ゲルマニウムのドーピングが均一かつ良好であることもわかる。

10

#### 【0063】

##### (試験例2)

また、試験例1と同様にして、表2に示す条件でドーピングなしで成長させた  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  結晶膜 (a) と、ゲルマニウムを高濃度にドーピングした結晶膜 (b) とを形成し、積層体を得た。得られた積層体につき、X線回折装置を用いて結晶を評価した。0006回折における、ドーピングなしの結晶膜 (a) とドーピングありの結晶膜 (b) のXRD測定結果を図17に示す。図17から明らかのように、ドーピング濃度を  $2.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  と高濃度にした場合でも、得られた結晶膜は、ドーピングなしの結晶膜と比較して、結晶性に差は見られず、本発明において用いられるドーピングが結晶性に悪影響を及ぼすものではないことがわかる。

20

#### 【0064】

##### (試験例3)

本発明方法にて得られたゲルマニウムをドーピングした  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  結晶膜と、ミストCVDで成膜して得られたスズ ( $\text{Sn}$ ) をドーピングした  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  結晶膜とについて、それぞれの移動度とキャリア密度との関係を図18に示す。スズをドーピングした  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  結晶膜の移動度よりも、本発明により得られたゲルマニウムをドーピングした  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  結晶膜は、移動度が高く、 $8.6 \text{ m}^2/\text{Vs}$  の低い電気抵抗率を達成するなど、電気特性に優れていることがわかる。

30

#### 【0065】

##### (実施例5)

基板を、 $m$  面のサファイア基板に代えて用いたこと、ならびに成膜温度を  $540$  に、成膜時間を15分間に、および  $\text{O}_2$  ガスの流量を  $100 \text{ sccm}$  に、それぞれ設定したこと以外は実施例1と同様にして結晶膜を得て、得られた結晶膜のXRDを評価すると結晶性に優れていることがわかり、さらに、電気特性を評価すると、 $m$  面の結晶膜は電気特性に優れていることがわかる。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0066】

本発明の製造方法は、半導体 (例えば化合物半導体電子デバイス等)、電子部品・電気機器部品、光学・電子写真関連装置、工業部材などあらゆる分野に用いることができるが、特に、半導体装置の製造等に有用である。

40

#### 【符号の説明】

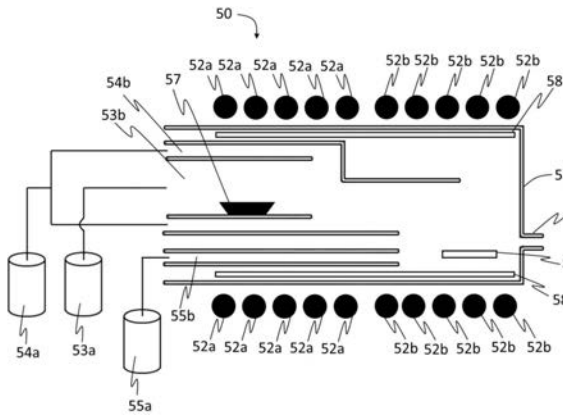
#### 【0067】

- a 周期
- 1 基板本体
- 1 a 基板の表面
- 2 a 凸部
- 2 b 凹部

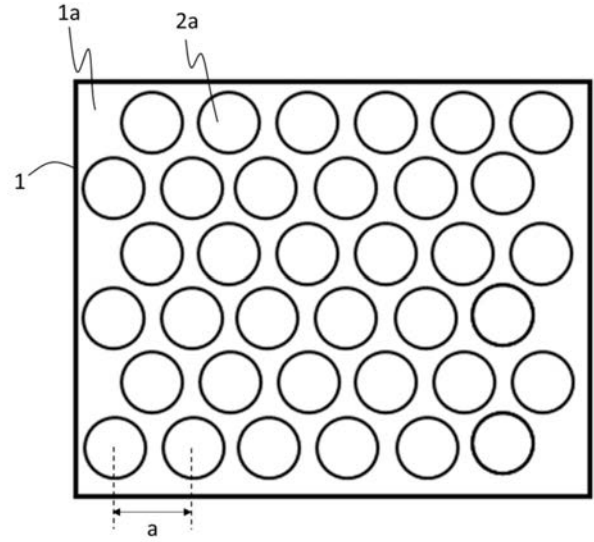
50

3	結晶膜	
4	マスク層	
5	バッファ層	
19	ミストCVD装置	
20	被成膜試料	
21	試料台	
22 a	キャリアガス源	
22 b	キャリアガス(希釈)源	
23 a	流量調節弁	
23 b	流量調節弁	10
24	ミスト発生源	
24 a	原料溶液	
25	容器	
25 a	水	
26	超音波振動子	
27	成膜室	
28	ヒータ	
50	ハライド気相成長(HVPE)装置	
51	反応室	
52 a	ヒータ	20
52 b	ヒータ	
53 a	ハロゲン含有原料ガス供給源	
53 b	金属含有原料ガス供給管	
54 a	反応性ガス供給源	
54 b	反応性ガス供給管	
55 a	酸素含有原料ガス供給源	
55 b	酸素含有原料ガス供給管	
56	基板ホルダ	
57	金属源	
58	保護シート	30
59	ガス排出部	

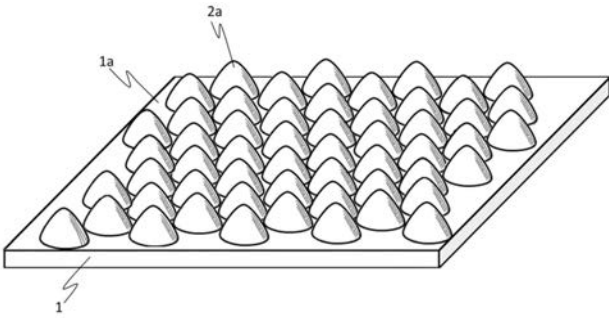
【 図 1 】



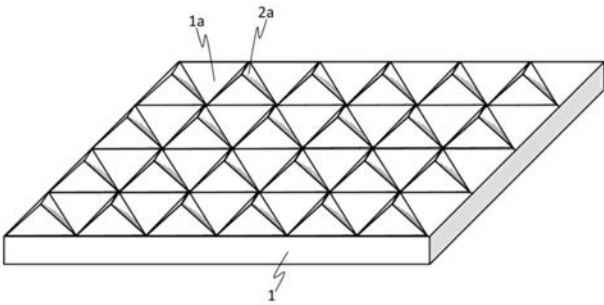
【 図 3 】



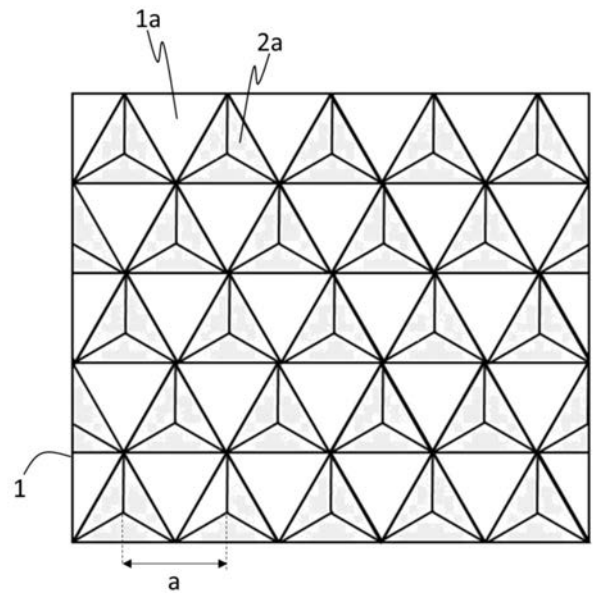
【 図 2 】



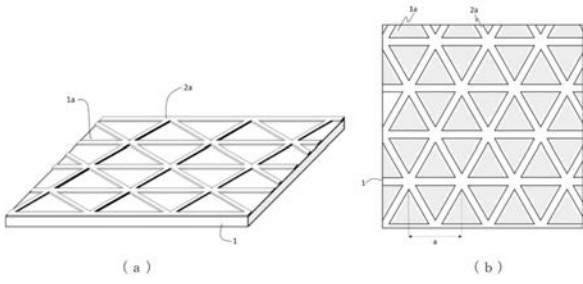
【 図 4 】



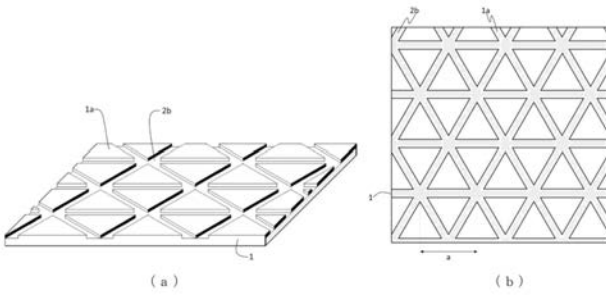
【 図 5 】



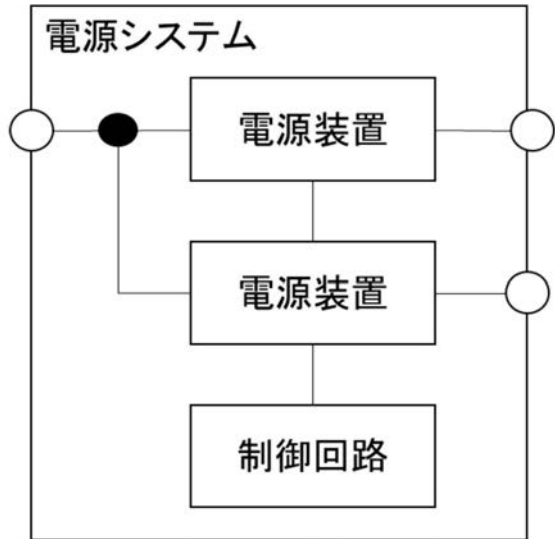
【 図 6 】



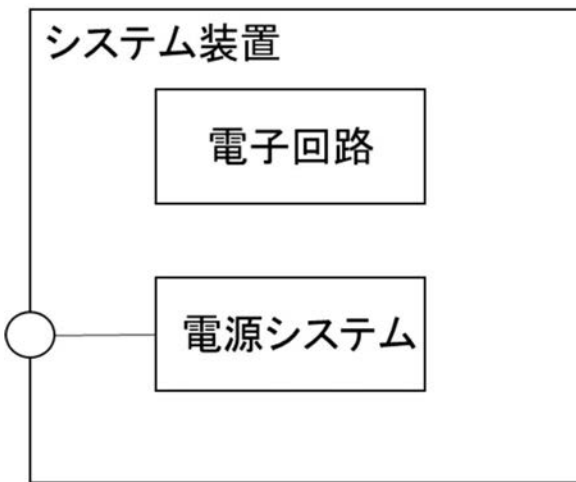
【 図 7 】



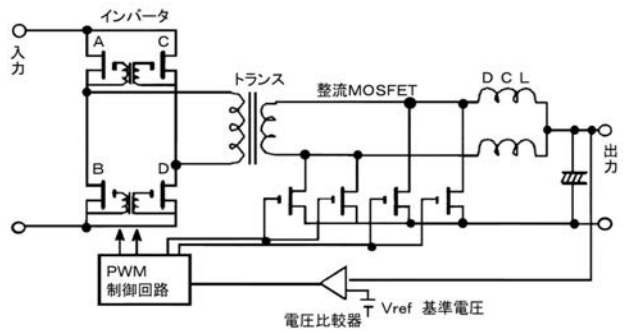
【 図 8 】



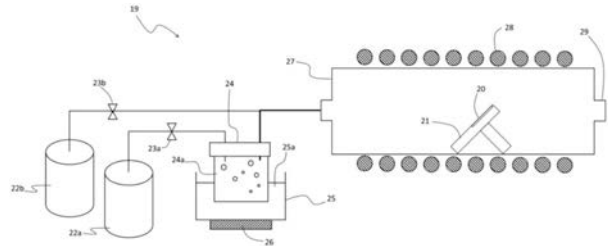
【 図 9 】



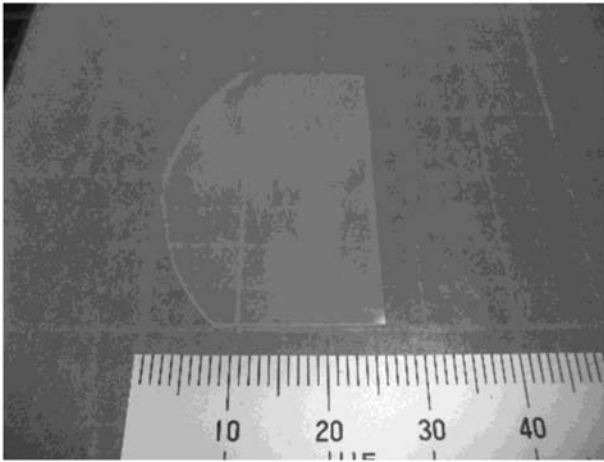
【 図 10 】



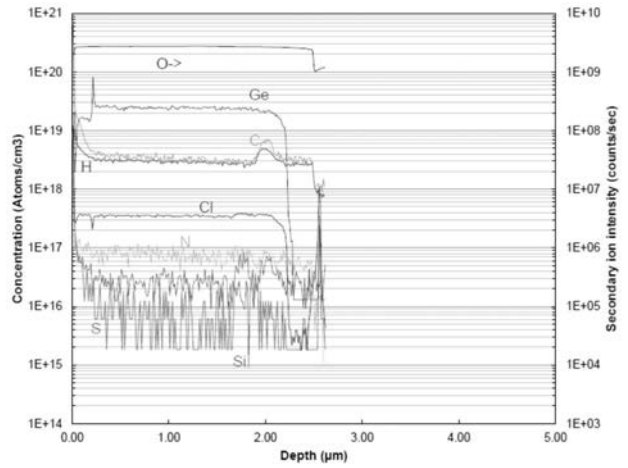
【 図 11 】



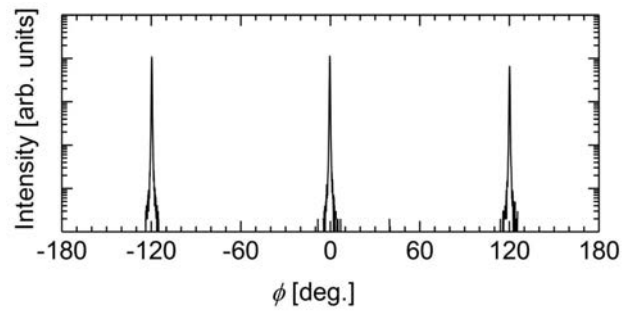
【 図 1 2 】



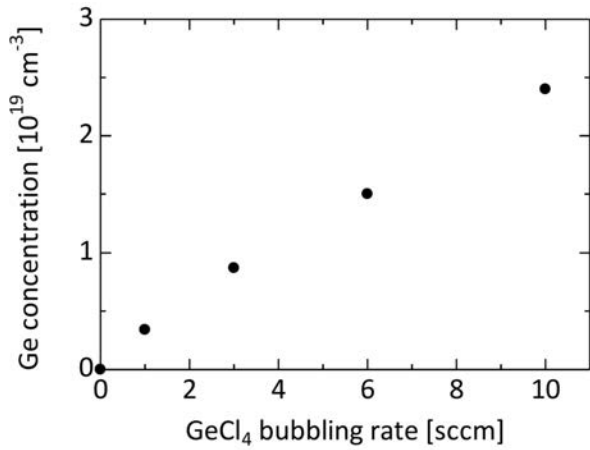
【 図 1 3 】



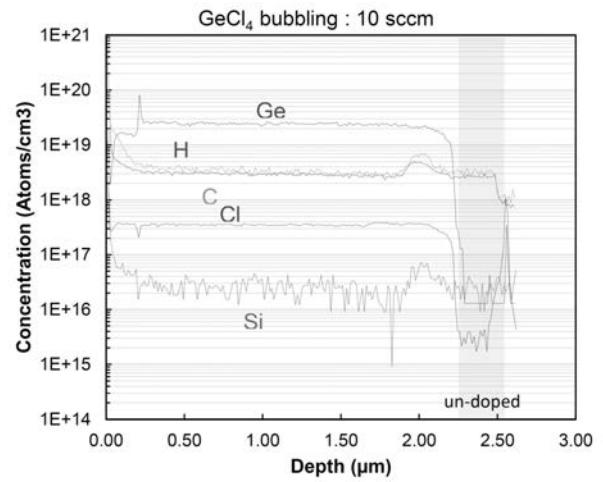
【 図 1 4 】



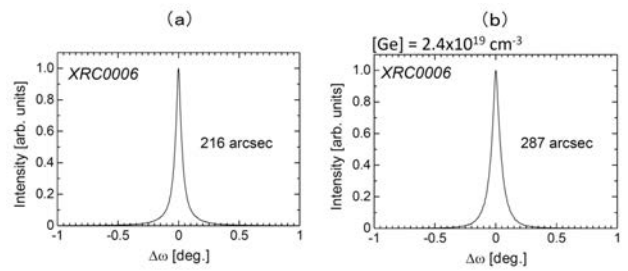
【 図 1 5 】



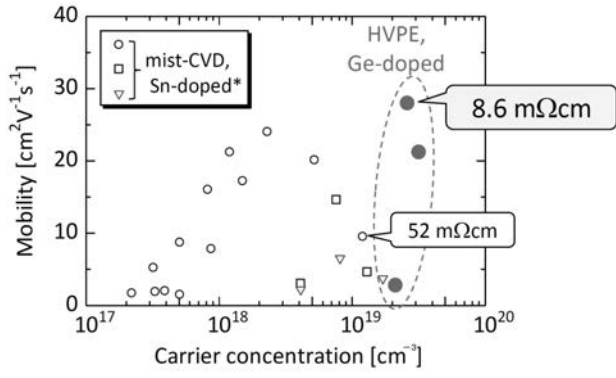
【 図 1 6 】



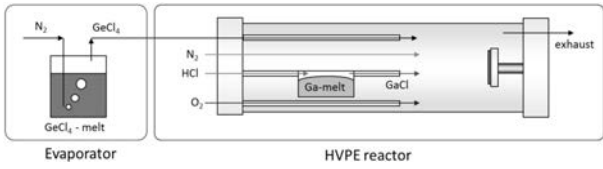
【 図 1 7 】



【 図 1 8 】



【 図 1 9 】



## フロントページの続き

- (72)発明者 藤田 静雄  
京都府京都市左京区吉田本町3番地1 国立大学法人京都大学内
- (72)発明者 金子 健太郎  
京都府京都市左京区吉田本町3番地1 国立大学法人京都大学内
- (72)発明者 嘉数 誠  
佐賀県佐賀市本庄町1 国立大学法人佐賀大学内
- (72)発明者 河原 克明  
京都府京都市西京区御陵大原1番36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 四戸 孝  
京都府京都市西京区御陵大原1番36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 松田 時宜  
京都府京都市西京区御陵大原1番36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36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

Fターム(参考) 4G077 AA03 AB01 AB06 AB10 BB10 DB05 EA02 EA06 EB01 EC01  
HA02 HA12 TB04 TC01 TC03 TC06  
4K030 AA03 AA14 AA17 BA08 BA09 BA42 BB02 CA05 CA12 FA10  
JA10 LA12  
5F045 AA00 AA04 AA15 AA19 AB40 AC00 AC11 AC13 AC15 AC16  
AD08 AD09 AD10 AD11 AD12 AD13 AD14 AE01 AE29 AF01  
AF02 AF03 AF04 AF06 AF07 AF09 AF12 AF13 BB08 BB13  
CA05 CA07 CA09 CA13 CA15 CB02 DA52 DA53 DP02 DP07  
DQ06 DQ08 EC02 EE02 EE04 EE14 EF02 EK06 EK08 HA02  
5F053 AA50 BB05 BB13 DD20 FF01 HH01 HH05 KK01 KK02 KK10  
LL01 LL04 LL10 RR04 RR05