

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7295540号
(P7295540)

(45)発行日 令和5年6月21日(2023.6.21)

(24)登録日 令和5年6月13日(2023.6.13)

(51)国際特許分類	F I
C 2 3 C 16/40 (2006.01)	C 2 3 C 16/40
C 3 0 B 29/16 (2006.01)	C 3 0 B 29/16
C 3 0 B 25/02 (2006.01)	C 3 0 B 25/02 Z

請求項の数 20 (全13頁)

(21)出願番号	特願2021-543936(P2021-543936)	(73)特許権者	000004260 株式会社デンソー 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
(86)(22)出願日	令和2年1月9日(2020.1.9)	(73)特許権者	504255685 国立大学法人京都工芸繊維大学 京都府京都市左京区松ヶ崎橋上町1番地
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/000539	(74)代理人	110000110 弁理士法人 快友国際特許事務所
(87)国際公開番号	WO2021/044644	(72)発明者	永岡 達司 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
(87)国際公開日	令和3年3月11日(2021.3.11)	(72)発明者	西中 浩之 京都府京都市左京区松ヶ崎橋上町1番地 国立大学法人京都工芸繊維大学内
審査請求日	令和3年11月15日(2021.11.15)	(72)発明者	吉本 昌広
(31)優先権主張番号	PCT/JP2019/034436		
(32)優先日	令和1年9月2日(2019.9.2)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 成膜方法、及び、半導体装置の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ビスマスがドーブされており、半導体または導体の特性を有し、酸化インジウム、酸化ガリウム、酸化ガリウムを含む酸化物、または、これらを組み合わせた酸化物により構成された酸化物膜を基体上に形成する成膜方法であって、

前記基体を加熱しながら、前記酸化物膜の構成元素を含む酸化物膜材料とビスマス化合物が溶解した溶液のミストを前記基体の表面に供給する工程、

を有し、

前記ビスマス化合物が、ビスマスエトキシド、酢酸ビスマス、2-エチルヘキサン酸ビスマス、オクタン酸ビスマス、ナフテン酸ビスマス、次没食子酸ビスマス、次サリチル酸ビスマス、塩化酸化ビスマス、クエン酸ビスマス、オキシ酢酸ビスマス、オキシ過塩素酸ビスマス、オキシサリチル酸ビスマス、ヨウ化ビスマス、水酸化ビスマス、オキシ炭酸二ビスマス、硫化ビスマス、硫酸ビスマス、及び、炭酸ビスマスからなるグループから選択される物質である、成膜方法。

【請求項2】

前記酸化物膜材料と前記ビスマス化合物が溶解した溶液のミストを前記基体の前記表面に供給する前記工程が、

前記酸化物膜材料と前記ビスマス化合物の両方が溶解した溶液からミストを生成する工程と、

前記酸化物膜材料と前記ビスマス化合物の両方が溶解した前記溶液の前記ミストを前記

基体の前記表面に供給する工程、
を有する請求項 1 の成膜方法。

【請求項 3】

前記酸化物膜材料と前記ビスマス化合物が溶解した溶液のミストを前記基体の前記表面に供給する前記工程が、

前記酸化物膜材料が溶解した溶液からミストを生成する工程と、

前記ビスマス化合物が溶解した溶液からミストを生成する工程と、

前記酸化物膜材料が溶解した前記溶液の前記ミストと前記ビスマス化合物が溶解した前記溶液の前記ミストを前記基体の前記表面に供給する工程、

を有する請求項 1 の成膜方法。

10

【請求項 4】

前記酸化物膜が、単結晶膜である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項の成膜方法。

【請求項 5】

前記酸化物膜が、酸化インジウム、酸化ガリウム、または、これらを組み合わせた酸化物により構成されており、

前記酸化物膜材料が、インジウム化合物、及び、ガリウム化合物の少なくとも 1 つを含む、

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項の成膜方法。

【請求項 6】

前記酸化物膜が、酸化ガリウム、または、酸化ガリウムを含む酸化物により構成されており、

前記酸化物膜材料が、ガリウム化合物である、

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項の成膜方法。

20

【請求項 7】

前記ガリウム化合物が、有機物である請求項 6 の成膜方法。

【請求項 8】

前記ガリウム化合物が、金属錯体である請求項 6 または 7 の成膜方法。

【請求項 9】

前記ガリウム化合物が、ガリウムアセチルアセトナートである請求項 6 ~ 8 のいずれか一項の成膜方法。

30

【請求項 10】

前記ガリウム化合物が、ハロゲン化物である請求項 6 の成膜方法。

【請求項 11】

前記ガリウム化合物が、塩化ガリウムである請求項 6 または 10 の成膜方法。

【請求項 12】

前記酸化物膜材料と前記ビスマス化合物が溶解した前記溶液の前記ミストに含まれるビスマス原子の数が、前記酸化物膜材料と前記ビスマス化合物が溶解した前記溶液の前記ミストに含まれるインジウム原子、アルミニウム原子、及び、ガリウム原子の総数の 100 倍以下である、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項の成膜方法。

【請求項 13】

前記基体が、酸化ガリウムにより構成されている請求項 1 ~ 12 のいずれか一項の成膜方法。

40

【請求項 14】

前記基体が、 Ga_2O_3 により構成されている請求項 13 の成膜方法。

【請求項 15】

前記基体が、 Ga_2O_3 により構成されている請求項 13 の成膜方法。

【請求項 16】

前記基体が、 Al_2O_3 により構成されている請求項 1 ~ 12 のいずれか一項の成膜方法。

【請求項 17】

50

前記酸化物膜が、 Ga_2O_3 により構成されている請求項1～16のいずれか一項の成膜方法。

【請求項18】

前記酸化物膜が半導体膜であり、
前記酸化物膜にアクセプタをドーブする工程を有する、
請求項1～17のいずれか一項の成膜方法。

【請求項19】

前記酸化物膜を形成するときに、前記基体を400～1000に加熱する請求項1～18のいずれか一項の成膜方法。

【請求項20】

半導体装置の製造方法であって、請求項1～19のいずれか一項の成膜方法によって前記酸化物膜を形成する工程を備える、製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本明細書に開示の技術は、基体上に膜を形成する技術に関する。

【0002】

特開2015-070248号公報には、基体の表面に半導体または導体の特性を有する酸化物膜を形成する技術が開示されている。この技術では、基体を加熱しながら、酸化物膜材料が溶解した溶液のミストを基体の表面に供給する。この技術によれば、基体の表面に、酸化物膜を成長させることができる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

半導体または導体の特性を有する酸化物膜にビスマスをドーブすることで、酸化物膜の特性を変化させることができる。しかしながら、基体の表面にミストを供給することで酸化物膜を形成する技術では、酸化物膜にビスマスをドーブする方法が確立されていない。本明細書では、基体の表面にミストを供給することで酸化物膜を形成するときに酸化物膜にビスマスをドーブする技術を提案する。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本明細書が開示する成膜方法は、ビスマスがドーブされているとともに半導体または導体の特性を有する酸化物膜を基体上に形成する。この成膜方法は、前記基体を加熱しながら、前記酸化物膜の構成元素を含む酸化物膜材料とビスマス化合物が溶解した溶液のミストを前記基体の表面に供給する工程を有する。前記ビスマス化合物が、ビスマスエトキシド、酢酸酸化ビスマス、酢酸ビスマス、硝酸ビスマス5水和物、硝酸ビスマス、オキシ硝酸ビスマス、2-エチルヘキサン酸ビスマス、オクタン酸ビスマス、ナフテン酸ビスマス、次没食子酸ビスマス、次サリチル酸ビスマス、塩化ビスマス、塩化酸化ビスマス、クエン酸ビスマス、オキシ酢酸ビスマス、オキシ過塩素酸ビスマス、オキシサリチル酸ビスマス、臭化ビスマス、ヨウ化ビスマス、水酸化ビスマス、オキシ炭酸二ビスマス、硫化ビスマス、硫酸ビスマス、炭酸ビスマス、及び、酸化ビスマスからなるグループから選択される物質である。

【0005】

上記グループから選択されたビスマス化合物を含む溶液のミストを基体の表面に供給することで、ビスマスがドーブされている酸化物膜を基体上に形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【0006】

【図1】成膜装置10の構成図。

【図2】成膜された酸化ガリウム膜中のビスマスの濃度分布を示すグラフ。

【発明を実施するための形態】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 7 】

本明細書が開示する成膜方法の付加的な特徴について、以下に列記する。なお、以下に列記された各特徴は、それぞれ独立して有用なものである。

【 0 0 0 8 】

本明細書が開示する一例の成膜方法においては、前記ビスマス化合物が、塩基性ビスマス化合物であってもよい。例えば、前記ビスマス化合物が、塩基性酢酸ビスマス、塩基性硫酸ビスマス、塩基性硝酸ビスマス、または、塩基性炭酸ビスマスであってもよい。

【 0 0 0 9 】

塩基性ビスマス化合物は溶液に溶けやすいので、溶液中のビスマスの濃度を高くすることができる。したがって、塩基性ビスマス化合物を用いることで、ビスマスの含有濃度が高い酸化物膜を成長させることができる。

10

【 0 0 1 0 】

本明細書が開示する一例の成膜方法においては、前記酸化物膜材料と前記ビスマス化合物が溶解した溶液のミストを前記基体の前記表面に供給する前記工程が、前記酸化物膜材料と前記ビスマス化合物の両方が溶解した溶液からミストを生成する工程と、前記酸化物膜材料と前記ビスマス化合物の両方が溶解した前記溶液の前記ミストを前記基体の前記表面に供給する工程、を有していてもよい。

【 0 0 1 1 】

本明細書が開示する別の一例の成膜方法においては、前記酸化物膜材料と前記ビスマス化合物が溶解した溶液のミストを前記基体の前記表面に供給する前記工程が、前記酸化物膜材料が溶解した溶液からミストを生成する工程と、前記ビスマス化合物が溶解した溶液からミストを生成する工程と、前記酸化物膜材料が溶解した前記溶液の前記ミストと前記ビスマス化合物が溶解した前記溶液の前記ミストを前記基体の前記表面に供給する工程、を有していてもよい。

20

【 0 0 1 2 】

このように、酸化物膜材料とビスマス化合物の両方が溶解した溶液からミストを生成する方法でも、酸化物膜材料が溶解した溶液とビスマス化合物が溶解した溶液をそれぞれミスト化する方法のいずれでも、好適に酸化物膜を形成することができる。

【 0 0 1 3 】

本明細書が開示する一例の成膜方法においては、前記酸化物膜が、単結晶膜であってもよい。

30

【 0 0 1 4 】

単結晶である酸化物膜を形成することで、酸化物膜を半導体素子等に好適に用いることができる。

【 0 0 1 5 】

本明細書が開示する一例の成膜方法においては、前記酸化物膜が、酸化インジウム、酸化アルミニウム、酸化ガリウム、または、これらを組み合わせた酸化物により構成されていてもよい。この場合、前記酸化物膜材料が、インジウム化合物、アルミニウム化合物、及び、ガリウム化合物の少なくとも1つを含んでいてもよい。

【 0 0 1 6 】

本明細書が開示する一例の成膜方法においては、前記酸化物膜が、酸化亜鉛により構成されていてもよい。この場合、前記酸化物膜材料が、亜鉛化合物を含んでいてもよい。

40

【 0 0 1 7 】

本明細書が開示する一例の成膜方法においては、前記酸化物膜が、酸化ガリウム、または、酸化ガリウムを含む酸化物により構成されていてもよい。この場合、前記酸化物膜材料が、ガリウム化合物であってもよい。

【 0 0 1 8 】

本明細書が開示する一例の成膜方法においては、前記ガリウム化合物が、有機物であってもよい。

【 0 0 1 9 】

50

本明細書が開示する一例の成膜方法においては、前記ガリウム化合物が、金属錯体であってもよい。

【0020】

本明細書が開示する一例の成膜方法においては、前記ガリウム化合物が、ガリウムアセチルアセトナートであってもよい。

【0021】

本明細書が開示する一例の成膜方法においては、前記ガリウム化合物が、ハロゲン化物であってもよい。

【0022】

本明細書が開示する一例の成膜方法においては、前記ガリウム化合物が、塩化ガリウム

10

【0023】

塩化ガリウムは、安価であると共に、残留不純物を生じさせ難い。したがって、酸化物膜材料として有用である。

【0024】

本明細書が開示する一例の成膜方法においては、前記酸化物膜材料と前記ビスマス化合物が溶解した前記溶液の前記ミストに含まれるビスマス原子の数が、前記酸化物膜材料と前記ビスマス化合物が溶解した前記溶液の前記ミストに含まれるインジウム原子、アルミニウム原子、及び、ガリウム原子の総数の1000倍以下であってもよい。

【0025】

この構成によれば、結晶品質が高い酸化物膜を形成することができる。

20

【0026】

本明細書が開示する一例の成膜方法においては、前記基体が、酸化ガリウムにより構成されていてもよい。

【0027】

本明細書が開示する一例の成膜方法においては、前記基体が、 Ga_2O_3 により構成されていてもよい。

【0028】

本明細書が開示する一例の成膜方法においては、前記基体が、 Ga_2O_3 により構成されていてもよい。

30

【0029】

本明細書が開示する一例の成膜方法においては、前記基体が、 Al_2O_3 により構成されていてもよい。

【0030】

本明細書が開示する一例の成膜方法においては、前記酸化物膜が、 Ga_2O_3 により構成されていてもよい。

【0031】

この構成によれば、酸化物膜の特性が安定であり、酸化物膜の導電性を制御し易い。

【0032】

本明細書が開示する一例の成膜方法においては、前記酸化物膜が半導体膜であってもよい。前記成膜方法が、前記酸化物膜にアクセプタをドーピングする工程を有していてもよい。なお、ミストを供給する工程とアクセプタをドーピングする工程が共通化されてもよい。すなわち、ミストを供給する工程で、成長する酸化物膜中にアクセプタがドーピングされてもよい。また、酸化物膜が形成された後に、酸化物膜にアクセプタをドーピングする工程が実施されてもよい。

40

【0033】

ビスマスを含む酸化物半導体膜中では、アクセプタを活性させることができる。したがって、p型の酸化物半導体膜を形成することができる。

【0034】

本明細書が開示する一例の成膜方法においては、前記酸化物膜を形成するときに、前記

50

基体を400～1000 に加熱してもよい。

【0035】

この構成によれば、結晶品質が高い酸化物膜を形成できるとともに、酸化物膜の導電性を正確に制御することができる。

【0036】

前記ビスマス化合物が酸化ビスマスである場合には、前記溶液に塩酸、硝酸、硫酸、及び酢酸からなるグループから選択される酸が添加されていてもよい。

【0037】

この構成によれば、酸化ビスマスが溶液に溶解し易い。

【0038】

(実施例)

図1に示す成膜装置10は、基板70上に酸化物膜を形成する装置である。成膜装置10は、基板70が配置される炉12と、炉12を加熱するヒータ14と、炉12に接続されたミスト供給装置20と、炉12に接続された排出管80を備えている。

【0039】

炉12の具体的な構成は特に限定されない。一例ではあるが、図1に示す炉12は、上流端12aから下流端12bまで延びる管状炉である。炉12の長手方向に垂直な断面は、円形である。例えば、炉12の直径を、約40mmとすることができる。但し、炉12の断面は円形に限定されない。

【0040】

ミスト供給装置20は、炉12の上流端12aに接続されている。炉12の下流端12bには、排出管80が接続されている。ミスト供給装置20は、炉12内にミスト62を供給する。ミスト供給装置20によって炉12内に供給されたミスト62は、炉12内を下流端12bまで流れた後に、排出管80を介して炉12の外部に排出される。

【0041】

炉12内には、基板70を支持するための基板ステージ13が設けられている。基板ステージ13は、炉12の長手方向に対して基板70が傾くように構成されている。基板ステージ13に支持された基板70は、炉12内を上流端12aから下流端12bに向かって流れるミストが基板70の表面にあたる向きで支持される。

【0042】

ヒータ14は、前述したように、炉12を加熱する。ヒータ14の具体的な構成は特に限定されない。一例ではあるが、図1に示すヒータ14は、電気式のヒータであって、炉12の外周壁に沿って配置されている。これにより、ヒータ14は炉12の外周壁を加熱し、それによって炉12内の基板70が加熱される。

【0043】

ミスト供給装置20は、ミスト発生槽22を有している。ミスト発生槽22は、水槽24、溶液貯留槽26、超音波振動子28を有している。水槽24は、上部が解放された容器であり、内部に水58を貯留している。超音波振動子28は、水槽24の底面に設置されている。超音波振動子28は、水槽24内の水58に超音波振動を加える。溶液貯留槽26は、密閉型の容器である。溶液貯留槽26は、基板70の表面にエピタキシャル成長させる膜の原料を含む溶液60を貯留している。また、溶液60中に、成長させる膜にn型またはp型のドーパントを付与するための原料(例えば、フッ化アンモニウム等)がさらに溶解していてもよい。溶液貯留槽26の底部は、水槽24内の水58に浸漬されている。溶液貯留槽26の底面は、フィルムにより構成されている。これによって、水槽24内の水58から溶液貯留槽26内の溶液60に超音波振動が伝わり易くなっている。超音波振動子28が水槽24内の水58に超音波振動を加えると、水58を介して溶液60に超音波振動が伝わる。すると、溶液60の表面が振動して、溶液60の上部の空間(すなわち、溶液貯留槽26内の空間)に溶液60のミスト62が発生する。

【0044】

ミスト供給装置20は、ミスト供給路40と、搬送ガス供給路42と、希釈ガス供給路

10

20

30

40

50

44をさらに備えている。ミスト供給路40は、溶液貯留槽26と炉12との間を接続している。搬送ガス供給路42は、溶液貯留槽26に接続されている。希釈ガス供給路44は、ミスト供給路40に接続されている。搬送ガス供給路42は、溶液貯留槽26へ搬送ガス64を供給する。希釈ガス供給路44は、ミスト供給路40へ希釈ガス66を供給する。

【0045】

(実施例1)

次に、成膜装置10を用いた成膜方法について説明する。実施例1では、基板70として、表面に(010)結晶面が露出している型酸化ガリウム(Ga_2O_3)の単結晶によって構成された基板を用いる。また、実施例1では、基板70の表面に、型酸化ガリウム膜を形成する。また、実施例1では、溶液60として、塩化ガリウム(GaCl_3 または Ga_2Cl_6)と塩基性硝酸ビスマス($4\text{BiNO}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{BiO}(\text{OH})$)が溶解した水溶液を用いる。塩化ガリウムは、酸化ガリウム膜の原料である。塩基性硝酸ビスマスは、酸化ガリウム膜にドーピングするためのビスマスを供給する。すなわち、実施例1では、酸化物膜が型酸化ガリウム膜であり、酸化物膜材料が塩化ガリウムであり、ビスマス化合物が塩基性硝酸ビスマスである。溶液60には、 0.5mol/L の濃度で塩化ガリウムが溶解しており、 0.01mol/L の濃度で塩基性硝酸ビスマスが溶解している。また、実施例1では、搬送ガス64として窒素ガスを用い、希釈ガス66として窒素ガスを用いる。

【0046】

図1に示すように、まず、炉12内の基板ステージ13上に基板70を設置する。ここでは、基板70の(010)結晶面が上面(ミスト62に曝される面)となる向きで基板70を基板ステージ13上に設置する。次に、ヒータ14によって、基板70を加熱する。ここでは、基板70の温度を、約 750°C に制御する。基板70の温度が安定したら、ミスト供給装置20を作動させる。すなわち、超音波振動子28を動作させることによって、溶液貯留槽26内に溶液60のミスト62を生成する。同時に、搬送ガス供給路42から溶液貯留槽26内に搬送ガス64を導入し、希釈ガス供給路44からミスト供給路40に希釈ガス66を導入する。ここでは、搬送ガス64及び希釈ガス66の合計流量を、約 5L/min とする。搬送ガス64は、溶液貯留槽26を通過して、矢印47に示すようにミスト供給路40内に流入する。このとき、溶液貯留槽26内のミスト62が、搬送ガス64と共にミスト供給路40内に流入する。また、希釈ガス66は、ミスト供給路40内でミスト62と混合される。これによって、ミスト62が希釈化される。ミスト62は、窒素ガス(すなわち、搬送ガス64と希釈ガス66)とともにミスト供給路40内を下流側に流れ、矢印48に示すようにミスト供給路40から炉12内に流入する。炉12内では、ミスト62は、窒素ガスとともに下流端12b側へ流れ、排出管80へ排出される。

【0047】

炉12内を流れるミスト62の一部は、加熱された基板70の表面に付着する。すると、ミスト62(すなわち、溶液60)が、基板70上で化学反応を起こす。その結果、基板70上に、型酸化ガリウム(Ga_2O_3)が生成される。基板70の表面に継続的にミスト62が供給されるので、基板70の表面に型酸化ガリウム膜が成長する。この成膜方法によれば、高品質の単結晶の型酸化ガリウム膜が成長する。成長する酸化ガリウム膜には、塩基性硝酸ビスマス中のビスマス原子が取り込まれる。このため、ビスマスがドーピングされた酸化ガリウム膜が形成される。ここでは、60分間成膜処理を行い、約 100ml の溶液60を消費して、酸化ガリウム膜を成長させる。このように成長させた酸化ガリウム膜は、半導体または導体の特性を示す。

【0048】

図2は、この成膜方法により形成した酸化ガリウム膜中のビスマスの濃度分布を測定した結果を示している。図2の横軸は、酸化ガリウム膜の表面からの深さを示しており、深さ $0\mu\text{m}$ が酸化ガリウム膜の表面の位置である。図2に示すように、 $0\sim 0.22\mu\text{m}$ の深さ範囲が酸化ガリウム膜であり、 $0.22\mu\text{m}$ よりも深い範囲が基板70である。図2

に示すように、成長させた酸化ガリウム膜内で、 $1 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ より高いビスマスの濃度が観測された。成長させた酸化ガリウム膜内のビスマス濃度は、基板70内のビスマス濃度よりも明らかに高い。このように、実施例1の方法によれば、ビスマスが高濃度にドーピングされた酸化ガリウム膜を形成可能である。

【0049】

以上に説明したように、実施例1の成膜方法によれば、ビスマスがドーピングされた型酸化ガリウム膜を形成することができる。特に、実施例1では、型酸化ガリウム膜が型酸化ガリウムによって構成された基板70上にホモエピタキシー成長するので、より高品質な型酸化ガリウム膜を形成することができる。

【0050】

(実施例2)

次に、実施例2の成膜方法について説明する。実施例2では、基板70としてサファイア(Al_2O_3)によって構成された基板を用いる。また、実施例2では、基板70の表面に、型酸化ガリウム膜を形成する。また、実施例2では、溶液60として、臭化ガリウム(GaBr_3 、 Ga_2Br_6)と塩基性硝酸ビスマスが溶解した水溶液を用いる。臭化ガリウムは、酸化ガリウム膜の原料である。塩基性硝酸ビスマスは、酸化ガリウム膜にドーピングするためのビスマスを供給する。すなわち、実施例2では、酸化物膜が型酸化ガリウム膜、酸化物膜材料が臭化ガリウム、ビスマス化合物が塩基性硝酸ビスマスである。溶液60には、 0.1 mol/L の濃度で臭化ガリウムが溶解しており、 0.001 mol/L の濃度で塩基性硝酸ビスマスが溶解している。また、実施例2では、搬送ガス64として窒素ガスを用い、希釈ガス66として窒素ガスを用いる。

【0051】

実施例2の成膜方法でも、実施例1と同様に、基板ステージ13上に基板70を設置し、ヒータ14によって基板70を加熱する。ここでは、基板70の温度を、約500に制御する。基板70の温度が安定したら、ミスト供給装置20を作動させる。すなわち、超音波振動子28の動作、搬送ガス64の導入、及び、希釈ガス66の導入を、実施例1と同様に実施する。その結果、ミスト62が、炉12内に流入し、炉12内を流れるミスト62の一部が加熱された基板70の表面に付着する。すると、ミスト62(すなわち、溶液60)が、基板70上で化学反応を起こす。その結果、基板70上に、型酸化ガリウム(Ga_2O_3)が生成される。基板70の表面に継続的にミスト62が供給されるので、基板70の表面に型酸化ガリウム膜が成長する。この成膜方法によれば、高品質の単結晶の型酸化ガリウム膜が成長する。酸化ガリウム膜には、塩基性硝酸ビスマス中のビスマス原子が取り込まれる。このため、ビスマスがドーピングされた酸化ガリウム膜が形成される。このように成長させた酸化ガリウム膜は、半導体または導体の特性を示す。

【0052】

(実施例3)

次に、実施例3の成膜方法について説明する。実施例3では、基板70として、ガラスによって構成された基板を用いる。また、実施例3では、基板70の表面に、酸化亜鉛膜(ZnO)を形成する。また、実施例3では、溶液60として、酢酸亜鉛(ZnAc_2 :但し、Acはアセチル基を表す)と塩基性硝酸ビスマスが溶解した水溶液を用いる。酢酸亜鉛は、酸化亜鉛膜の原料である。塩基性硝酸ビスマスは、酸化亜鉛膜にドーピングするためのビスマスを供給する。すなわち、実施例3では、酸化物膜が酸化亜鉛膜、酸化物膜材料が酢酸亜鉛、ビスマス化合物が塩基性硝酸ビスマスである。溶液60には、 0.05 mol/L の濃度で酢酸亜鉛が溶解しており、 0.001 mol/L の濃度で塩基性硝酸ビスマスが溶解している。また、実施例3では、搬送ガス64として窒素ガスを用い、希釈ガス66として窒素ガスを用いる。

【0053】

実施例3の成膜方法でも、実施例1と同様に、基板ステージ13上に基板70を設置する。次に、ヒータ14によって基板70を加熱する。ここでは、基板70の温度を、約400に制御する。基板70の温度が安定したら、ミスト供給装置20を作動させる。す

10

20

30

40

50

なわち、超音波振動子 28 の動作、搬送ガス 64 の導入、及び、希釈ガス 66 の導入を、実施例 1 と同様に実施する。その結果、ミスト 62 が、炉 12 内に流入し、炉 12 内を流れるミスト 62 の一部が加熱された基板 70 の表面に付着する。すると、ミスト 62 (すなわち、溶液 60) が、基板 70 上で化学反応を起こす。その結果、基板 70 上に、酸化亜鉛 (ZnO) が生成される。基板 70 の表面に継続的にミスト 62 が供給されるので、基板 70 の表面に酸化亜鉛膜が成長する。この成膜方法によれば、高品質の単結晶の酸化亜鉛膜が成長する。酸化亜鉛膜には、塩基性硝酸ピスマス中のピスマス原子が取り込まれる。このため、ピスマスがドーブされた酸化亜鉛膜が形成される。このように成長させた酸化亜鉛膜は、半導体または導体の特性を示す。

【0054】

以上の実施例 1 ~ 3 で説明したように、酸化物膜材料とピスマス化合物が溶解した溶液のミストを用いて酸化物膜を成長させることで、ピスマスがドーブされた酸化物膜を形成することができる。

【0055】

なお、上述した実施例 1、2 では、いずれも、溶液 60 に溶解しているピスマス原子の数 (濃度) が、溶液 60 に溶解しているガリウム原子の数 (濃度) の 1000 倍以下である。この構成によれば、結晶品質が高い酸化ガリウム膜を形成することができる。また、上述した実施例 3 では、溶液 60 に溶解しているピスマス原子の数 (濃度) が、溶液 60 に溶解している亜鉛原子の数 (濃度) の 1000 倍以下である。この構成によれば、結晶品質が高い酸化亜鉛膜を形成することができる。

【0056】

なお、実施例 1 ~ 3 では、基板 70 の表面に酸化ガリウム膜 (Ga_2O_3) または酸化亜鉛膜 (ZnO) を形成した。しかしながら、基板 70 の表面に、他の酸化物膜を形成してもよい。例えば、酸化インジウム膜 (In_2O_3) や酸化アルミニウム膜 (Al_2O_3) を形成してもよい。また、酸化インジウム、酸化アルミニウム、及び、酸化ガリウムを組み合わせた材料 (すなわち、 $In_xAl_yGa_zO_3$ ($0 < x < 2$, $0 < y < 2$, $0 < z < 2$)) の膜を形成してもよい。酸化インジウム膜を形成する場合には、溶液 60 に溶解させる酸化物膜材料として、インジウム化合物を用いることができる。酸化アルミニウム膜を形成する場合には、溶液 60 に溶解させる酸化物膜材料として、アルミニウム化合物を用いることができる。酸化インジウム、酸化アルミニウム、及び、酸化ガリウムを組み合わせた材料の膜を形成する場合には、溶液 60 に溶解させる酸化物膜材料として、インジウム化合物、アルミニウム化合物、及び、ガリウム化合物を組み合わせることができる。これらの場合、ミスト 62 に含まれるピスマス原子の数 (すなわち、モル濃度) をミスト 62 に含まれるインジウム原子、アルミニウム原子、及び、ガリウム原子の総数 (すなわち、インジウム原子、アルミニウム原子、及び、ガリウム原子のモル濃度の合計値) の 1000 倍以下とすることで、結晶性が高い酸化物膜を形成することができる。

【0057】

また、上述した実施例 1 ~ 3 では、基板 70 を 400 ~ 750 に加熱した。成膜工程においては、基板 70 を 400 ~ 1000 の温度に制御することができる。このように温度を制御することで、より好適に酸化物膜を形成することができる。

【0058】

また、上述した実施例 1 ~ 3 では、単結晶の酸化物膜を形成した。しかしながら、アモルファス、または、多結晶の酸化物膜を形成してもよい。

【0059】

また、上述した実施例 1 ~ 3 では、基板 70 が、型酸化ガリウム、サファイア、または、ガラスにより構成されていた。しかしながら、基板 70 が、他の材料によって構成されていてもよい。他の材料によって構成された基板 70 を用いることで、実施例 1 ~ 3 とは異なる特性の酸化物膜を形成することができる。例えば、基板 70 が、型酸化ガリウム (Ga_2O_3)、型酸化ガリウム、型酸化ガリウム、型酸化ガリウム、酸化アルミニウム (例えば、型酸化アルミニウム (Al_2O_3))、または、窒化ガリ

10

20

30

40

50

ウム (GaN) 等によって構成されていてもよい。また、基板 70 は、絶縁体でも、半導体でも、導体でもよい。

【0060】

また、上述した実施例 1 ~ 3 では、基板 70 (すなわち、板状の部材) の表面に酸化物膜を形成した。しかしながら、他の形状の部材を基材として用い、その基材の表面に酸化物膜を形成してもよい。

【0061】

また、上述した実施例 1 ~ 3 では、溶液 60 に溶解しているビスマス化合物が、塩基性硝酸ビスマスであった。しかしながら、溶液 60 に溶解させるビスマス化合物として、他の材料を用いてもよい。例えば、溶液 60 に溶解させるビスマス化合物として、ビスマスエトキシド、酢酸酸化ビスマス、酢酸ビスマス、硝酸ビスマス 5 水和物、硝酸ビスマス、オキシ硝酸ビスマス、2 - エチルヘキサン酸ビスマス、オクタン酸ビスマス、ナフテン酸ビスマス、次没食子酸ビスマス、次サリチル酸ビスマス、塩化ビスマス、塩化酸化ビスマス、クエン酸ビスマス、オキシ酢酸ビスマス、オキシ過塩素酸ビスマス、オキシサリチル酸ビスマス、臭化ビスマス、ヨウ化ビスマス、水酸化ビスマス、オキシ炭酸二ビスマス、硫化ビスマス、硫酸ビスマス、及び、炭酸ビスマスにより構成されるグループから選択される 1 または複数の物質を用いることができる。上記グループのビスマス化合物は、水に溶解し易いので、ミストを用いた成膜方法に適している。このため、上記グループに含まれるビスマス化合物が溶解した溶液のミストを用いて酸化物膜を成長させることで、酸化物膜中にビスマスをドーブすることができる。なお、上記グループに含まれるビスマス化合物のうち、塩基性ビスマス化合物 (例えば、塩基性酢酸ビスマス、塩基性硫酸ビスマス、塩基性硝酸ビスマス、または、塩基性炭酸ビスマス) は特に水に溶解し易い。したがって、塩基性ビスマス化合物を用いると、溶液中におけるビスマス濃度を高くし易い。したがって、塩基性ビスマス化合物を用いることで、ビスマスの濃度が高い酸化物膜を形成することができる。

【0062】

また、上述した実施例 1 ~ 3 では、溶液 60 に溶解しているビスマス化合物が、塩基性硝酸ビスマスであった。しかしながら、溶液 60 に溶解させるビスマス化合物として、酸化ビスマス (Bi_2O_3) を用いてもよい。この場合、溶液 60 に、塩酸、硝酸、硫酸、酢酸からなるグループから選択される酸を添加することができる。酸化ビスマスは、水に溶解し難い。しかしながら、水に上記グループから選択される酸を添加すると、酸化ビスマスが水に容易に溶解する。このようにして得られた溶液 (すなわち、酸化ビスマスが溶解した溶液) のミストを用いて酸化物膜を成長させることで、酸化物膜中にビスマスをドーブすることができる。また、酸化ビスマスと上記グループの酸はいずれも、工業的に量産されており、容易に入手可能である。したがって、この方法によれば、ビスマスがドーブされた酸化物膜を容易に形成することができる。

【0063】

また、上述した実施例 1、2 では、溶液 60 に溶解しているガリウム化合物が、塩化ガリウム、または、臭化ガリウムであった。しかしながら、溶液 60 に溶解させるガリウム化合物として、他の材料を用いてもよい。なお、高品質な酸化ガリウム膜を形成するために、ガリウム化合物は、有機物であってもよい。また、ガリウム化合物は、金属錯体であってもよい。もしくは、ガリウム化合物は、ハロゲン化物であってもよい。例えば、ガリウム化合物として、ガリウムアセチルアセトナート (例えば、ガリウム (III) アセチルアセトナート ($\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{GaO}_6$))、三酢酸ガリウム ($\text{C}_6\text{H}_9\text{GaO}_6$)、ヨウ化ガリウム (GaI_3 、 Ga_2I_6) 等を用いることができる。但し、塩化ガリウム (特に、塩化ガリウム (III)) は、安価であり、残留不純物が少ない成膜が可能であるので、より使いやすい。

【0064】

また、上述した実施例 3 では、溶液 60 に溶解している亜鉛化合物が、酢酸亜鉛であった。しかしながら、溶液 60 に溶解させる亜鉛化合物として、他の材料を用いてもよい。

【 0 0 6 5 】

また、実施例 1 ~ 3 では、溶液貯留槽 2 6 が酸化物膜材料とビスマス化合物の両方が溶解した溶液 6 0 を収容しており、その溶液 6 0 からミストを生成し、生成したミストを炉 1 2 に供給した。しかしながら、酸化物膜材料が溶解した溶液を収容する第 1 容器とビスマス化合物が溶解した溶液を収容する第 2 容器をそれぞれ別個に設けてもよい。そして、第 1 容器内で酸化物膜材料が溶解した溶液の第 1 ミストを生成し、第 2 容器内でビスマス化合物が溶解した溶液の第 2 ミストを生成し、第 1 ミストと第 2 ミストを炉 1 2 に供給してもよい。

【 0 0 6 6 】

また、実施例 1 ~ 3 では、搬送ガス 6 4 及び希釈ガス 6 6 として窒素を用いたが、不活性ガス等の他のガスを搬送ガス 6 4 及び希釈ガス 6 6 として用いることができる。

10

【 0 0 6 7 】

また、実施例 1 ~ 3 では、成長させた酸化物膜にアクセプタをドーピングしなかったが、酸化物膜にアクセプタをドーピングしてもよい。例えば、溶液 6 0 にアクセプタを含む物質をさらに溶解させて、アクセプタを含む酸化物膜を成長させてもよい。または、アクセプタを含まない酸化物膜を成長させた後に、酸化物膜中にアクセプタをドーピングしてもよい。例えば、酸化物膜を成長させた後に、酸化物膜中にアクセプタ（例えば、Mg、Cd、Zn、N 等）をイオン注入してもよい。また、酸化物膜を成長させた後に、酸化物膜の表面にアクセプタを含む層を形成し、その層から酸化物膜へアクセプタを固相拡散させてもよい。酸化物膜（特に、酸化ガリウム膜）の内部ではアクセプタの活性化させることが困難である。しかしながら、ビスマスを含む酸化物膜（特に、酸化ガリウム膜）の内部では、アクセプタを活性化させることが可能である（例えば、Fernando P. Sabino, Xuefen Cai, Su-Huai Wei, and Anderson Janotti (2019), "Bismuth-doped Ga₂O₃ as candidate for p-type transparent conducting material". arXiv:1906.00840v1 を参照のこと）。したがって、ビスマスを含む酸化物膜にアクセプタをドーピングすることで、p 型の酸化ガリウム膜を形成することができる。

20

【 0 0 6 8 】

また、上記いずれかの成膜方法によって形成した酸化物膜の内部に半導体素子を形成することで、半導体装置を製造してもよい。

【 0 0 6 9 】

以上、実施形態について詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、請求の範囲を限定するものではない。請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例をさまざまに変形、変更したものが含まれる。本明細書または図面に説明した技術要素は、単独あるいは各種の組み合わせによって技術有用性を発揮するものであり、出願時請求項記載の組み合わせに限定されるものではない。また、本明細書または図面に例示した技術は複数目的を同時に達成するものであり、そのうちの 1 つの目的を達成すること自体で技術有用性を持つものである。

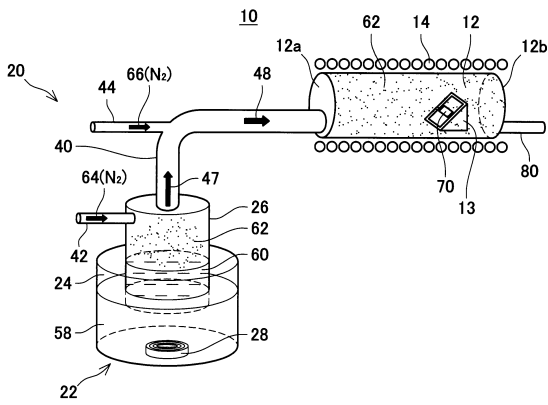
30

40

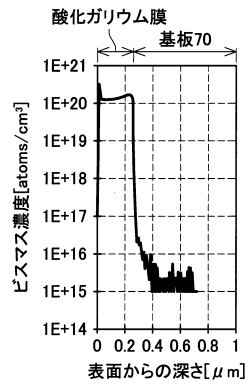
50

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

京都府京都市左京区松ヶ崎橋上町1番地 国立大学法人京都工芸繊維大学内

(72)発明者 田原 大祐

京都府京都市左京区松ヶ崎橋上町1番地 国立大学法人京都工芸繊維大学内

審査官 安齋 美佐子

(56)参考文献

特開 2 0 1 9 - 0 4 1 1 0 7 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 3 / 0 3 5 8 4 3 (W O , A 1)

特開 2 0 0 7 - 0 6 3 1 0 6 (J P , A)

特開 2 0 1 4 - 0 6 3 9 7 3 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 8 / 0 5 2 0 9 7 (W O , A 1)

CHOUIKH, F., et al. , Highly oriented and conducting Bi doped ZnO (BZO) layers chemically sprayed using nitrogen gas carrier , Materials Science in Semiconductor Processing , 2017年 , vol.64 , pp.39 -46 , DOI:10.1016/j.mssp.2017.03.011

SADANANDA Kumar, N., et al. , Properties of ZnO:Bi thin films prepared by spray pyrolysis technique , Journal of Alloys and Compounds , 2013年 , vol.578 , pp.613 -619 , DOI:10.1016/j.jallcom.2013.07.036

VELUSAMY, P. et al. , A study on formaldehyde gas sensing and optoelectronic properties of Bi-doped CdO thin films deposited by an economic solution process , Sensors and Actuators B : Chemical , 2019年06月26日 , vol.297 , pp.126718 - 1-10 , DOI:10.1016/j.snb.2019.126718

KHADEMI, Negar, et al. , The Structural, Thermoelectric and Optical Properties of SnO₂-Fe₂O₃:Bi Thin Films Deposited by Spray Prolysis Technique , Thermal Energy and Power Engineering , 2013年 , vol.2, no.3 , pp.89 -93 , ISSN 2326-053X

SABINO,Fernando P., et al. , Bismuth-doped Ga₂O₃ as candidate for p-type transparent conducting material , arXiv.org, Condensed Matter , 2019年06月03日 , arXiv:1906.00840 , p p.1-6 , URL:https://arxiv.org/pdf/1906.00840v1.pdf

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

C 2 3 C 1 6 / 0 0 - 1 6 / 5 6

C 3 0 B 1 / 0 0 - 3 5 / 0 0

H 0 1 L 2 1 / 2 0 5 , 2 1 / 3 6 8