ECR プラズマの光半導体プロセスへの応用*

Application of ECR Plasma to Optical Semiconductor Device Process

天沢敬生**
Takao AMAZAWA

Key words ECR, electron cyclotron resonance, ion irradiation, facet coating, catastrophic optical damage

1. はじめに

ECR (Electron Cyclotron Resonance) プラズマは、磁界中で回転する電子の周期に一致した振動電界を外部から与えて、共鳴現象により発生させる高密度プラズマであり、プラズマ CVD やドライエッチング、さらには、反応性を利用したプラズマ酸化など、様々な利用することができる。なかでも、固体ソース型の ECR プラズマ成膜技術は、エレクトロニクス分野において既に実用技術として確立し、半導体レーザの反射膜を始めとして、各種デバイスの生産現場で広く利用されている。

本稿では、高密度プラズマ技術の中で最も実用化が進んでいる例として、固体ソース ECR プラズマ成膜技術を取り上げ、半導体レーザなど光半導体プロセスへの応用について概説する。

2. 固体ソース ECR プラズマ成膜装置

磁力線に対して垂直方向に移動する電子は、進行方向に対して常に垂直方向に作用するローレンツ力を受け、磁力線の回りを回転する。この回転周期に等しい周波数で振動する電界を外部から与えると、電子は共鳴して速度を増し、回転半径を大きくする。高速に回転し続ける電子はガス分子に衝突してイオン化させ、プラズマを発生させる。このようにして発生したプラズマを ECR プラズマという¹⁾。振動電界としては、通常、周波数 2.45 GHz のマイクロ波が用いられており、これに共鳴させるための磁束密度は 875 Gauss である。ECR プラズマでは、電子は磁力

線の周りを回転し続けるために、分子との衝突頻度も高くなる。このことから ECR プラズマの特徴をまとめると、(1) 無電極で、(2) 通常よりも低い圧力で、(3) 高密度のプラズマを生成することができる。

ECR プラズマを利用した固体ソース成膜装置を図 1 に示す²⁾。プラズマ室内に Ar ガスを導入して 0.1 Pa 程度に保ち、磁気コイルに直流電流を流してマイクロ波を供給すると、ECR 面で共鳴してプラズマを発生する。プラズマは成膜室に設置された基板に向かって流れ出るが、この出口部分に固体ターゲットを配置し、負電圧を印加すると ECR プラズマ中のイオンがターゲットに向かって加速され、スパッタリングにより基板上に薄膜が形成される。

このとき、ターゲット材料として Si や Al などの金属を用い、Ar ガスに O₂ や N₂ を添加すると、基板上に SiO₂ や Al₂O₃ などの各種絶縁膜を形成することができる。すなわち、メタル原料を PV (Physical Vapor) としてターゲットから、また O₂, N₂ などを CV (Chemical Vapor) としてガス原料から供給し、活性な ECR プラズマによって主として基板上で反応させることで、金属酸化物、窒化物薄膜を形成することが可能となる。図 1 において、マイ

図 1 固体ソース ECR プラズマ成膜装置の構造

*原稿受付 平成 19 年 7 月 31 日

**NTT アフティエンジニアリング(株) (東京都八王子市兵衛 2-35-2)

天沢敬生

1973 年東京理科大学理工学部電気工学科卒。工学博士。1973 年日本電信電話公社電気通信研究所に入社。1999 年より NTT アフティ社 (現 NTT アフティエンジニアリング社) に勤務。現在に至る。研究分野は LSI メタライゼーション、薄膜形成。

図2 レーザ端面コートに広く用いられている固体ソース ECR プラズマ成膜装置 AFTEX-6200 (ECR プラズマ源を2基搭載)

クロ波の供給は、2方向から導入する分岐結合型を用いているが、これは、石英導入窓をターゲットから見て陰の部分に配置することで、膜付着によるマイクロ波の減衰を防ぐためである³⁾。

各種デバイスの生産現場では、現在、多くの固体ソース ECR プラズマ成膜装置が活躍している。図2に示す装置は、ECR プラズマ源を2基装備して多層膜を形成できることから、半導体レーザー端面コートの標準機的な存在となっている。そのほかに、プラズマ源を傾斜し基板を回転することで、同じプラズマ源を用いながら、6インチ、8インチ、さらには300mmの大面積基板に対応する装置もあり⁴⁾、これらはGMRヘッドのギャップ膜形成やSAWデバイスの保護膜などの生産に用いられている。また、最近では、液晶や有機ELなどの表示デバイスに必要なメートルサイズの角基板への利用を目的とした、幅広型のECRプラズマ源が開発されている⁵⁾。

3. ECR プラズマ流の生成と照射作用

図1において、プラズマ室から基板に向かうプラズマの流れをECRプラズマ流¹⁾といい、薄膜形成や表面処理に極めて重要な役割をもつ。ECRによって回転を始めた電子は磁気モーメントをもち、磁気コイルによる磁場から力を受けて、磁力線に巻き付くように回転しながら成膜室の基板に向かう。残された重いイオンは電子に引かれて基板に入射することになる。このときに電子とイオンの分布によってプラズマ流内に生じる電位差は、プラズマ室の出口から基板までの間で20~30V程度となる。

図3は、ECRプラズマ流におけるイオン電流密度とエネルギーの一般的な傾向を示している。ECR放電が可能な最低圧力は一般のプラズマより1桁以上低い0.01Pa程度であり、一方、実用上の最大圧力は0.2Pa前後である。このような圧力範囲において、基板に入射するイオンの密度とエネルギーは、図のように互いに相反的である。圧力が高くなるほどイオンの密度は高くなるが、電子の平均自

図3 ECR プラズマ流の圧力に対するイオンエネルギーとイオン電流密度の変化

由行程は小さくなって回転エネルギーが低下し、イオンを引き込むエネルギーも低下する。基板に及ぼすイオンの照射効果は、(1個当たりのイオンエネルギー) × (イオン密度) であり、ある圧力でピークをもつことが想定される。

ECRプラズマ流は基板表面に様々な作用を及ぼすが、特に半導体表面に照射した場合、①物理吸着した水などの分子を除去する、②表面自然酸化膜を除去する、③基板を酸化・窒化する、などの作用が考えられる。いずれが支配的となるかは、用いるイオンの反応性とエネルギー、すなわち、ガス種とその圧力で決まる。ガス種としては、Ar、N₂、O₂などとこれらの混合ガスがあり、一方、圧力を可変することでイオンエネルギーが制御される。図3において、0.1Pa程度の標準的な圧力以上ではエネルギーは20~30eV以下であり、化学的に結合した基板表面をスパッタエッチングする作用はほとんどない。この場合は、吸着水分などの除去や、酸化・窒化などに用いることとなる。Ar/O₂ガスを用いたSi基板の酸化では、活性化エネルギーは0.02eVと小さいことから、熱エネルギーでなくイオンエネルギーで酸化が進むものと考えられている⁶⁾。ECR酸化することで、界面準位密度の低い良好なMOS界面特性が得られることも報告されている。一方、圧力を0.05Pa程度以下に下げるとイオンエネルギーが50eV近くにまで高くなって、自然酸化膜の除去が可能になる。ArクリーニングはSi表面や化合物半導体表面のO元素除去に有効と考えられるが、GaNなど窒化物半導体結晶に対しては表面を窒素終端可能なことからN₂クリーニングが有効と考えられる。用いるガス種の選択に関しては、反応性のほかにダメージに関連して原子量の差を考慮する必要がある。Arの原子量はNやOに比べて2倍以上大きいことから、必要に応じてNeなどを用いることも考えられる。

ここで注意すべき問題としてリスパッタ現象がある。プラズマを用いる限り、プラズマが接しているチャンバー壁面などで10eV程度以上のシーズ電位が生じており、イオン衝撃によってわずかながら壁から気相中に原子が飛び

表 1 固体ソース ECR プラズマ成膜による各種絶縁膜の形成

膜種	薄膜	ターゲット	ガス	屈折率 (波長 633 nm)	光学応用
酸化膜	SiO ₂	Si	Ar/O ₂	1.48	紫から赤外まで広く利用
	Al ₂ O ₃	Al		1.65	紫から赤外まで広く利用
	Ta ₂ O ₅	Ta		2.11	紫から赤外まで広く利用
	HfO ₂	Hf		2.08	Ta ₂ O ₅ に近い、ターゲット高価
	ZrO ₂	Zr		2.17	成膜条件に注意
	NbO ₂	Nb		2.26	成膜条件に注意
	TiO ₂	Ti		2.52	成膜条件により結晶系変化
半導体膜	α -Si	Si	Ar/(H ₂)	3.3~4.5	H ₂ 添加で吸収端シフト
窒化膜	Si ₃ N ₄	Si	Ar/N ₂	2.02	半導体表面酸化層抑制など
	AlN	Al		2.06	半導体表面酸化層抑制など
酸化窒化膜	SiON	Si	Ar/O ₂ /N ₂	1.5~2	屈折率制御の特殊用途
	AlON	Al		1.7~2	屈折率制御の特殊用途

出し、基板表面に付着する。この現象をリスパッタといい、基板を汚染させるという意味では弊害であるが、以下に述べる観点からは有用な役割を果たすとも考えられる。仮に ECR プラズマ流を用いて半導体表面を清浄化し、例えば、他の元素を全く含まない理想的な半導体表面を真空中に露出した状態を想定すると、ECR プラズマ流照射を停止した瞬間に、その表面には真空中の残留水分などが吸着してしまい、その後に絶縁膜を形成しても界面は不安定なものとなる。これに対し、わずかなリスパッタがある状態で ECR クリーニングを行うと、最初に半導体表面が清浄化され、その後で、表面が不活性で安定な層（単原子層から数 nm 程度）で覆われることになる。ECR プラズマ源内部は高純度の石英材料から構成され、ターゲットからの付着物も高純度の酸化物、窒化物などである。以上のことから、リスパッタによる安定保護層形成は上記①、②、③に付加して第 4 の効果ともいえる。

以上述べたように、ECR プラズマ流は、半導体—絶縁膜界面の安定化に極めて有用な手段として利用することができるが、デバイスに応じて処理条件を注意深く選択することが肝要である。例えば、Si 系や GaAs 系のようにイオン衝撃にデリケートな半導体では ECR クリーニングを行わず、ダイレクトに成膜するのが普通である。その他の、例えば GaN や InP 系など大部分の半導体では、ECR クリーニングなどの処理が有効に利用される。

4. 各種絶縁膜の成膜特性

図 4 は、固体ソース型で酸化物薄膜を形成したときの代表的な成膜特性である。ターゲットとして Si を用い、パワーや Ar ガス流量などを固定した状態で O₂ 流量を変えていくと、所定流量以上で屈折率が一定となり、SiO₂ が形成される。一方、成膜速度は、O₂ 流量がある値を越えると急激に低下している。これは、ターゲット表面が酸化されることによるものであり、酸化物のスパッタ率が金属のそれよりも小さいために、ターゲット表面からの PV 供給量が減少するためである。ターゲットから金属粒子がスパッタされて基板上で酸化反応する場合をメタルモード、ターゲット表面が酸化されて酸化物として飛び出す場

図 4 固体ソース ECR プラズマ成膜による SiO₂ の成膜特性 (Ar/O₂ プラズマ, Si ターゲット, 無加熱)

合をオキシドモードと呼ぶ。これら両方の成膜モードを適用プロセスごとに使い分けられることが固体ソース成膜の大きな特徴であり、特にメタルモード成膜は成膜速度が高いことなどから、光学膜形成に広く利用されている。

固体ソース成膜では、メタルモード、オキシドモードに限らず、低エネルギー・高密度のイオン照射を利用することから、基板にダメージを与えることなくマイグレーションを促進でき、無加熱低温で、緻密平滑・高品質な薄膜を形成することができる⁷⁾。また、金属ターゲットとガスのいずれも高純度な原料を用い、酸化物や窒化物など多様な薄膜を容易に形成することも重要な特徴である。表 1 は、固体ソース ECR プラズマ成膜を用いて形成される主な絶縁膜をまとめたものである。薄膜原料としてはいずれも金属ターゲットと、Ar と O₂ または N₂ の混合ガスを用いるが、このとき、O₂ や N₂ などの反応性ガスが所定流量以上であれば、ほぼストイキオメトリックな化合物薄膜となる。酸化膜はすべてメタルとオキシドの 2 つのモードをもっているが、窒化膜や酸化窒化膜などの成膜においては明確なモードの区別は発現せず、窒素流量比を増やしていくと徐々に成膜速度が低下し、膜質も劣化する特性を示す。アモルファス Si 薄膜は、H₂ ガスの添加量によりバン

図5 固体ソース ECR プラズマ成膜による各種光学膜の消衰係数

図6 青紫色半導体レーザーの断面構造

ドギャップと吸収端を制御することができる。

代表的な ECR 薄膜の消衰係数の波長依存性を図5に示す。測定は、パイレックス基板の上に 500 nm の薄膜を形成し、透過型の分光分析を用いて行ったものである。SiO₂, Al₂O₃, Ta₂O₅などは、標準的な成膜条件でも広い波長領域で測定限界以下の小さな値である。一方、ZrO₂やNbO₂, TiO₂などでは、短波長側で吸収が生じる場合があり、本データでは圧力を 0.05 Pa 程度に下げ、イオン照射効果を強化している。

5. 光半導体デバイスへの応用

光半導体デバイスは、半導体結晶に接して光学膜やキャパシタ膜を形成する応用が多く、半導体—絶縁膜の安定界面を得ることが重要となる。本章では、ECR プラズマの利用が最も進んでいるレーザー端面コートを中心に各種デバイスへの応用例をあげる。

一般的な半導体レーザーの例として、現在急速に高出力化が進んでいる青紫レーザーの断面構造を図6に示す。基本的な構成は、光を発生する活性層をクラッド層などでサン

図7 ECR-Al₂O₃/Si₃N₄ 膜を用いた AlGaIn/GaN ヘテロ構造 FET⁹⁾

ドイッチして閉じこめるもので、基板の両面に電極形成まで行ってウエハプロセスを完了する。このあと基板を劈開して 1 mm 以下の幅をもつ棒状のレーザーバーにし、劈開した両端面に、レーザー発振のための光学反射膜を ECR プラズマなどで形成する。両端面の光学膜の一方は、光を出射する必要から反射率が低い AR (Anti-reflection) コート、もう一方は高い反射率の HR (High-reflection) コートである。通常、AR コートは Al₂O₃ や SiO₂ などの単層または 2 層程度までの単純な構成であるが、反射率の大きい HR コートは、屈折率の異なる 2 種類の絶縁膜をペアとして数ペア以上を積層する。レーザーデバイスの性能としては最大光出力値と発振寿命とが極めて重要であり、これらの特性を向上するために開発にしのぎを削っている状況がある。特に AR コートの界面部分は光が集中して、吸収や欠陥などで破壊されやすい。電流を上げていくとそれに比例して光出力も増大するが、ある時点で端面が破壊されて発振が停止する。これを COD (Catastrophic Optical Damage) という。COD レベルの向上は、半導体—絶縁膜界面制御にかかっており、前章までに述べた ECR プラズマ流による表面処理と成膜処理を最大限に利用することとなる。

半導体レーザー以外のデバイスについても、ECR プラズマ成膜の応用をいくつか例示する。MOSLSI では、SiO₂ に代わる高誘電率キャパシタ膜の開発が急がれており、これまで ECR プラズマにより、リーク電流の少ない膜厚 4 nm レベルの極薄酸化膜が得られている⁸⁾。高誘電率薄膜としては、HfO₂ のほかに Al₂O₃ や ZrO₂ などが試みられているが、いずれにおいても Si 界面での SiO₂ 層形成を防止するために、メタルモード成膜の後に ECR プラズマ酸化するなど、ECR 成膜の特徴が有効に利用されている。図7は、GaN 系のヘテロ構造 FET の断面構造である⁹⁾。ゲート絶縁膜には ECR-Al₂O₃ を用いているが、GaN 系半導体との界面には膜厚 1 nm の ECR-Si₃N₄ 膜を挟み、界面安定化を図っている。また、InP-MIS 構造も試みられており、ECR-AlN 膜により優れた特性が得られてい

る¹⁰⁾。これら，化合物半導体の MIS 構造は，従来，界面準位密度が高く，良好な C-V 特性を得ることが難しかったが，低温・低損傷の ECR 膜を用いることで，技術が大きく進歩している。

6. お わ り に

最も実用化が進んでいる高密度プラズマの例として，固体ソース ECR 成膜の光半導体デバイス応用について概説した。ECR プラズマ流の低エネルギー，高密度イオン照射によって，半導体表面のクリーニングや，酸化・窒化処理が可能となる。また，ECR プラズマ流を利用した固体ソース成膜は，低温，低損傷で高品質な薄膜を提供する。これらの技術を有効に組み合わせることで，様々な半導体デバイスや光学デバイスで優れた特性を実現することができる。今後，これらのデバイスの複合化が進むなかでさらに多くの利用が期待される。

参 考 文 献

- 1) S. Matsuo, M. Kiuchi and T. Ono: ECR Low-Energy Ion Equipment and Its Application to Deposition and Etching: Proc. 10th Symp., Ion Sources and Ion-Assisted Technology '86, Tokyo, (1986) 471.
- 2) T. Ono, C. Takahashi and S. Matsuo: Electron Cyclotron Resonance Plasma Deposition Technique Using Raw Material Supply by Sputtering, Jpn. J. Appl. Phys., **23**, 8 (1984) L534.
- 3) T. Ono, H. Nishimura, M. Shimada and S. Matsuo: Electron Cyclotron Resonance Plasma Source for Conductive Film Deposition, J. Vac. Sci. Technol., **A12**, 4 (1994) 1281.
- 4) M. Shimada, T. Ono, H. Nishimura and S. Matsuo: Application of Electron Cyclotron Resonance Plasma Source to Conductive Film Deposition, J. Vac. Sci. Technol., **A13**, 3 (1995) 815.
- 5) K. Saito, H. Takagi, T. Takahashi, T. Nozaki and S. Matsuo: Wide ECR Plasma Source by Parallel Introduction of Synchronized-Phase Microwaves for Large Area Substrates, Proc. the 11th International Display Workshops (IDW '04), SID, (2004) 611.
- 6) K. Saito, Y. Jin, T. Ono and M. Shimada: Low-Temperature Silicon Oxidation with Very Small Activation Energy and High-Quality Interface by Electron Cyclotron Resonance Plasma Stream Irradiation, Jpn. J. Appl. Phys., **43**, 6B (2004) L765.
- 7) T. Amazawa, T. Ono, M. Shimada, S. Matsuo and H. Oikawa: Ultrathin Oxide Films Deposited Using Electron Cyclotron Resonance Sputter, J. Vac. Sci. Technol., **B17**, 5 (1999) 2222.
- 8) K. Saito, Y. Jin and M. Shimada: MOS-Diode Characteristics with HfO₂ Gate Insulator Deposited by ECR Sputtering, J. Electrochem. Soc., **151**, 5 (2004) G327.
- 9) N. Maeda, T. Makimura, T. Maruyama, C. Wang, M. Hiroki, H. Yokoyama, T. Makimoto, T. Kobayashi and T. Enoki: RF and DC Characteristics in Al₂O₃/Si₃N₄ Insulated-Gate AlGaIn/GaN Heterostructure Field-Effect Transistors with Regrown Ohmic Structure, Phys. Stat. Sol. (a) **203**, 7 (2006) 1861.
- 10) K. Saito, T. Ono, M. Shimada, N. Shigekawa and T. Enoki: Al/AlN/InP Metal-Insulator-Semiconductor-Diode Characteristics with Amorphous AlN Films Deposited by Electron-Cyclotron-Resonance Sputtering, Jpn. J. Appl. Phys., **44**, 1A (2005) 334.