酸素プラズマによる GaAs, Si の陽極酸化*

伊藤 隆生**・松沢 昭生**・石川 裕一**・柳田 博司**

(昭和55年1月28日 受理)

Direct Anodization of GaAs and Si in Extremely Low Substrate Temperature
by Low Pressure Oxygen PlasmaTakao ITOH, Akio MATSUZAWA, Yuichi ISHIKAWA, and
Hiroshi YANAGIDA

(ULVAC Corp. 2500 Hagizono, Chigasaki, Kanagawa)

(Received January 28, 1980)

1. はじめに

近年化合物半導体の表面不活性化技術として、プラズマ酸化による酸化膜の生成方法が数多く研究されている¹⁻⁴⁾。プラズマ酸化法は、低温プロセスであるために、反応条件の制御が容易で組成の均一な膜が得られること、またドライプロセスであるため不純物汚染が少なく、しかも処理工程を簡略化できる等の優れた特長を持っている。

本報告では、菅野等によって開発された誘導型プラズマ酸化方式¹⁾を基に作製した小規模生産用のプラズマ酸化装置の性能と、得られた酸化膜の評価について報告する。

2. 装置と実験方法

プラズマ酸化装置の内部構造図を Fig. 1 に示す。反応槽は直径180 mm, 長さ500mmの石英管で、ステンレス鋼製のチェンバー上に置かれている。反応槽内部に上部電極と基板支持電極(陽極)が対向しており、電極間距離は基板電極を上下させて変えることができる。両電極とも水冷できる構造になっており、基板電極はバイアス電圧を印加できるようにチェンバーとは絶縁されている。基板電極上には GaAs の場合 1" ウェハを最大4枚並べて酸化することができる。

酸素プラズマは周波数400 kHz, 最大15kWの高周波を石英反応管外部のコイルに供給して誘導的に発生させる。反応槽をできる限り清浄に保ち、基板への不純物拡

散を抑えるために、酸化に先立ってターボモレキュラーポンプで 10^{-3} Pa以下に排気する。高真空排気後酸素ガスを上部の石英パイプより槽内に導入し、液体窒素トラップとメカニカルブースターポンプおよび油回転ポンプか

Fig. 1 Schematic diagram of plasma anodic oxidation system.

*昭和54年11月15日第20回真空に関する連合講演会 (15a-7)

**日本真空技術株式会社 (神奈川県茅ヶ崎市萩園)

Fig. 2 Dependence of oxidation time on oxide thickness.

らなる排気系により、反応槽内の圧力を 1 ~ 10 Pa 台に保ち酸化を行った。

GaAs 試料には、n 型、キャリア濃度 $10^{16} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、(100) 面のバルクおよびエピタキシャル成長された 2 種のウェハを用いた。酸化前にウェハ表面を ($\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$) 液により化学エッチした。電気的特性の測定用試料は、ウェハ裏面に Au-Ge, Ni, Au 3 層を真空蒸着し、 390°C 、3 時間アニールしてオーミック電極を形成した後、($\text{H}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2$) 液で 1 分間化学エッチした。酸化後、Al ドットをマスクを通して蒸着し、MOS キャパシターを形成した。酸化膜の膜厚および屈折率はエリプソメータにより測定した。C-V 特性は、120 ~ 5 MHz の周波数範囲でロックインアンプを用いて測定した。酸化膜の深さ方向の組成分析、結合状態、および結晶性は AES, ESCA, RHEED を用いて調べた。

3. 結 果

酸素プラズマには、低輝度放電と高輝度放電の 2 つのモードが観測される。酸化反応は高輝度放電により効果的に進行する。一般に酸化速度と酸化膜の膜質は、基板のバイアス電流密度、酸素圧力、基板とプラズマとの距離、放電パワー等によって大きく左右される。まず、バイアス電流密度と酸化速度の関係を調べた。バイアス電流密度が $30 \sim 100 \text{ A/m}^2$ においては、酸化速度は電流密度に比例して増加し、 100 A/m^2 では 1.6 nm/s にも達す

Fig. 3 In-depth analysis of plasma anodized GaAs annealed at 300°C .

る。しかしこの時得られた酸化膜の屈折率は 1.93 で、膜厚分布も 15% 以上のバラツキを生じるので、電流密度は 50 A/m^2 程度適当であると言える。

次に 6.7 Pa および 27 Pa の圧力における酸化膜厚と酸化時間との関係を Fig. 2 に示す。これらの圧力での酸化速度は最初の約 10 分間はどちらもほぼ等しいが、10 分以上酸化を続けると、どちらも酸化速度は増加し、6.7 Pa の場合の方が 27 Pa の場合よりも酸化速度が大きくなる。この酸化速度の増加は基板温度の上昇と関係していると考えられ、このような酸化速度の大きい領域で得られた酸化膜の膜質の再現性は良くない。

良好な膜質の酸化膜を得るには基板温度を 150°C 以下に抑えることが必要である。このため放電パワーを下げることで基板温度上昇を少なくすることを試みた。放電を持続できるパワーは圧力に依存し 1.3 Pa 付近で最少となる。この圧力でパワーが 300 W のとき基板温度は 50°C 以下に抑えることができる。この条件下では酸化速度 0.6 nm/s 、屈折率は 1.80 ± 0.05 で共に再現性のよいものが得られた。

Fig. 3 に示すように AES による深さ方向の組成分析では、膜は均一な組成を持っており、熱酸化の場合のような As の部分的な蓄積は認められず、プラズマ酸化法が有力な手段であることを示している。RHEED による分析の結果この酸化膜は非晶質であることが確認された。また ESCA による分析からは、この酸化膜の表面層が Ga_2O_3 と As_2O_3 の酸化物で成り立っていることが示された。

酸化膜の電気的性質を MOS 構造の I-V および C-V 特性によって評価した。膜の比抵抗および絶縁耐圧はほとんど酸化条件にはよらず $10^{12} \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $3 \sim 4 \times 10 \text{ V/cm}$ がそれぞれ得られたが、特に圧力 1.3 Pa の酸化膜は比抵抗と絶縁耐圧はそれぞれ $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $5 \sim 6 \times$

Fig. 4 C-V characteristics of n-type GaAs MOS diode ($9\ \mu\text{m}$ thickness of vapor phase epitaxially grown layer (100), S doped, $N_d = 1 \times 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$).

10^6V/cm であった。この試料の C-V特性を **Fig. 4** に示す。ヒステリシスは小さいが蓄積層側に周波数分散が見られる。高周波 C-V 法による界面準位密度は $10^{12}\text{eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ であった。

シリコンの酸化では基板温度を 600°C 以上に加熱する必要があるため基板をプラズマ源に近づけ酸化を行った。基板温度は放電開始後20分位で 600°C に達し、この間の酸化速度は約 $0.075\ \text{nm/s}$ であるが 600°C になると $0.13\ \text{nm/s}$ になり、その後は約 $300\ \text{nm}$ 付近で膜厚は飽和する。 $3''$ ウェハの酸化膜における膜厚分布は $118\ \text{nm} \pm 5\%$ 以内、屈折率は $1.45 \sim 1.46$ の値が得られウェハ全体に均一である。P エッチ ($\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$) による酸化膜のエッチング速度は $0.2\ \text{nm/s}$ であった。フォーミング・ガス中 400°C で $1\ \text{hr}$ アニールした試料の $1\ \text{MHz}$ における C-V カーブを **Fig. 5** に示す。 V_{FB} は $-1\ \text{V}$ 、界面準位密度 $10^{10}\text{eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ の値が得られた。絶縁耐圧は $8 \sim 9 \times 10^6\text{V/cm}$ であり、これらの値は高温熱酸化により得られた酸化膜の値に匹敵する。

Fig. 5 C-V characteristics of n-type Si MOS diode.

4. まとめ

簡単な構造をもつ量産規模のプラズマ酸化装置を試作し、GaAs と Si ウェハのプラズマ酸化実験を行った。GaAs の酸化では 50°C 以下の温度で一度に4枚の $1''$ ウェハ全体にわたり均一な酸化膜を再現性よく得られた。Si の酸化では 600°C の低い温度で熱酸化膜と同等の性質をもつ酸化膜が得られた。最後に本装置の開発は新技術開発事業団の御援助の下に行われ、また装置の設計、製作に当っては東京大学の菅野教授に御助言いただいたことに感謝の意を表す。

〔文 献〕

- 1) K. Yamasaki and T. Sugano: Japan. J. appl. Phys. **17** (1978) 321, Suppl. 18.
- 2) R. P. H. Chang: J. Vac. Sci. Technol. **17** (1977) 278.
- 3) T. Mimura, N. Yokoyama and Y. Nakayama: Japan. J. appl. Phys. **17** (1978) 153, Suppl. 17.
- 4) Y. Shinoda and M. Yamaguchi: Appl. Phys. Lett. **37** (1979) 484.