(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3569299号
(P3569299)
(45)発行日　平成16年9月22日(2004.9.22)　(24)登録日　平成16年6月25日(2004.6.25)

(51)Int.Cl.[7]　F I
H01L 21/31　H01L 21/31　C

請求項の数 11　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平5-144579
(22)出願日　平成5年6月16日(1993.6.16)
(65)公開番号　特開平6-244169
(43)公開日　平成6年9月2日(1994.9.2)
審査請求日　平成12年1月18日(2000.1.18)
(31)優先権主張番号　899557
(32)優先日　平成4年6月16日(1992.6.16)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　390035493
エイ・ティ・アンド・ティ・コーポレーション
ＡＴ＆Ｔ　ＣＯＲＰ.
アメリカ合衆国　１００１３－２４１２
ニューヨーク　ニューヨーク　アヴェニュー　オブ　ジ　アメリカズ　３２
(74)代理人　100064447
弁理士　岡部　正夫
(74)代理人　100077919
弁理士　井上　義雄
(74)代理人　100085176
弁理士　加藤　伸晃

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ＧａＡｓの下流アンモニアプラズマパシベーション

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ＧａＡｓ表面を不活性化するための方法であって、
ヒ化ガリウムから成るワークピースを排気可能なチャンバ内に置くステップ；
前記チャンバを排気して、潜在的な汚染物質を除去するステップ；
前記ワークピースから離れた位置においてアンモニアプラズマを生成するステップ；及び該アンモニアプラズマからの生成物を、前記ワークピースと接触するようにフローさせるステップを含み、
前記プラズマからの放射が前記ワークピースに直接に照射しないところで該プラズマが生成されていることを特徴とする方法。
【請求項２】
前記ワークピースが１００℃より低い温度に維持されることを特徴とする請求項１の方法。
【請求項３】
前記ワークピースが、５分間を超える期間だけ前期プラズマ生成物に露出されることを特徴とする請求項１の方法。
【請求項４】
前記ワークピースが、１５分間或はこれを超える期間だけ前記プラズマ生成物に露出されることを特徴とする請求項１の方法。
【請求項５】

前記アンモニアプラズマはチューブ内で生成され、前記アンモニアプラズマからの生成物は該チューブの曲りを経て前記チャンバ内へとフローされている請求項１の方法。
【請求項６】
プラズマガス圧が０．５から６．０Torrであることを特徴とする請求項１の方法。
【請求項７】
前記ワークピースが、その光ルミネセンス強度を少なくとも１０倍増加させるのに十分な時間だけ前記プラズマ生成物に露出されることを特徴とする請求項１の方法。
【請求項８】
前記アンモニアプラズマが、アンモニアガスをマイクロ波エネルギが供給されるマイクロ波共振空洞内に導入することによって生成されることを特徴とする請求項１の方法。
【請求項９】
前記マイクロ波エネルギが、７５から１４０Ｗのレートにて供給されることを特徴とする請求項８の方法。
【請求項１０】
ＧａＡｓ表面を不活性化するための装置であって、
ヒ化ガリウムから成るワークピースをその内に置く排気可能なチャンバ；
前記チャンバを排気して、潜在的な汚染物質を除去する手段；
前記ワークピースから離れた位置においてアンモニアプラズマを生成する手段；及び
該アンモニアプラズマからの生成物を、前記ワークピースと接触するようにフローさせる手段を含み、
該フローさせる手段が前記プラズマからの放射が前記ワークピースに直接に照射しないように構成されていることを特徴とする装置。
【請求項１１】
前記フローさせる手段はチューブからなり、前記アンモニアプラズマは該チューブ内で生成され、前記アンモニアプラズマからの生成物は該チューブの曲りを経て前記チャンバ内へとフローされている請求項１０の装置。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明はプラズマ処理によるＩＩＩ－Ｖ半導体の表面不活性化表面パシベーション，（ｓｕｒｆａｃｅ　ｐａｓｓｉｖａｔｉｏｎ　）に関する。より詳細には、本発明は、ＧａＡｓの下流アンモニアプラズマ（ｄｏｗｎｓｔｒｅａｍ　ａｍｍｏｎｉａ　ｐｌａｓｍａ　）の不活性化（パシベーション）に関する。このプロセスはＧａＡｓ表面を最小限の表面損傷にて不活性化（パシベート）するばかりでなく、これを加熱なしにパシベートする。
【０００２】
【従来の技術】
ＧａＡｓデバイス技術の進展に対する主要な妨害は露出されたＧａＡｓ表面をパシベートすることの難しさである。その酸化物がシリコン表面をパシベートし低い密度の界面状態（ｉｎｔｅｒｆａｃｅ　ｓｔａｔｅｓ）を残すシリコンとは異なり、ヒ化ガリウムはパシベート効果を持つ生来の酸化物を持たない。実際、ＧａＡｓとその生来の酸化物との間の界面は中間バンドギャップの大きな界面状態密度を生成する欠陥でいっぱいである。この大きな密度は高い再結合速度及びフェルミ準位ピニング（Ｆｅｒｍｉ　ｌｅｖｅｌ　ｐｉｎｎｉｎｇ　）を生成し、デバイス性能を劣化させる。より具体的には、この大きな界面状態密度は電解効果形トランジスタ及び光ダイオード内に過剰の漏れ電流を生成する。
【０００３】
ＧａＡｓ表面及びＧａＡｓと絶縁体との間の界面の良好でない電子特性を改良するためにかなりの努力がなされているが、現在に至るまで完全に満足できる技法は達成されてない。湿式処理技法は、一般的に、集積回路製造がクラスタ化された乾式処理に向かっている傾向の中ではコンパティブルでないといえる。現時点において提案されている乾式処理技法は、事前に形成されたデバイス構造とコンパティブルでない温度の上昇、或は処理され

た表面の長期的な安定性に悪影響を与えるインオ衝撃を伴う。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

従って、加熱及びインオ衝撃を伴わないヒ化ガリウム表面の乾式プラズマパシベーションを遂行するための改良されたプロセスが必要である。

【０００５】

【課題を解決するための手段】

本発明の出願人はヒ化ガリウム表面がこれらをアンモニアプラズマ生成物の下流に露出することによって加熱或はイオン衝撃なしに乾式パシベートできることを発見した。より詳細には、露出されたヒ化ガリウム表面を持つワークピースがワークピースを排気可能なチャンバ内に置き、このチャンバを排気し、ワークピースの直近くから離れた所でアンモニアプラズマを生成し、プラズマ生成物をワークピースと接触するように下流方向に向かって流すことによってパシベートされる。好ましくは、プラズマガス圧は０．５から６．０Ｔｏｒｒとされ、基板の温度は１００度Ｃ以下とされ、露出時間は５分間以上とされる。プラズマはワークピースからワークピースの表面が表面に損傷を与える能力を持つインオによって衝撃を受けないように十分に離れているが（約１０ｃｍ以上）、ただし、反応性のプラズマ生成物がそのフロー内に存在することを確保するのに十分に近い（約３０ｃｍ以内）位置に置かれなければならない。ワークピースはまた放射線（ＵＶ、可視及びＸ－線）に誘発される損傷を回避するためにプラズマが直接見える場所に置かれるべきでない。この結果として、集積回路製造のためのクラスタ化された乾式処理技法とコンパティブルな迅速で、安定な室温パシベーションが達成される。

【０００６】

【実施例】

図１にはヒ化ガリウム（ｇａｌｌｉｕｍ　ａｒｓｅｎｉｄｅ）表面を処理するために有効な装置の略図が示される。本質的には、この装置はマイクロ波空洞１２内に包囲されたガスインプットチューブ１１の下流に位置する排気可能なチャンバ（ｅｖａｃｕａｂｌｅ　ｃｈａｍｂｅｒ　）１２から構成される。露出されたヒ化ガリウム表面を持つワークピース（ｗｏｒｋｐｉｅｃｅ　）１３がチャンバ１０の内側に置かれ、ここでこの表面が好ましくはレーザ装置１４及び光ルミネセンス検出装置１５から構成される光ルミネセンス測定装置によってモニタされる。この実現においては、チャンバ１０は、好ましくは、６－方向パイレックスクロス（６－ｗａｙ　Ｐｙｒｅｘ　ｃｒｏｓｓ　）とされる。インプットチューブ１１は２．４５ＧＨｚにて共振する５ｃｍマイクロ波空洞内に包囲された２．５４ｃｍの直径を持つ水晶チューブである。チューブ１１はワークピース１３が受る放射の量を低減するためにマイクロ波空洞の直後にある曲がり（ｂｅｎｄ）１６を持つ。空洞は、パラズマ白熱（ｐｌａｓｍａ　ｇｌｏｗ　）がワークピースに到達しないようにワークピースから十分に離れて位置されるべきである。１０から３０ｃｍの下流が許容できる間隔であると考えられる。

【０００７】

レーザ装置１４は、好ましくは、パルスレーザ１４Ａ、例えば、Ｍｏｌｅｃｔｒｏｎ　２０Ｈｚ　$N_2$　によって励起される色素レーザ（５００ｎｍにて６００ｍＪ／ｃｍ$^2$　）から構成される。レーザからの光はビームスプリッタ（ｂｅａｍ　ｓｐｌｉｔｔｅｒ　）１４Ｂを通過し、一つの出力ビームはレンズ１４Ｃによってワークピース１３Ａに向けられる。

【０００８】

検出装置１５はワークピース１３からの光ルミネセンスを光ファイバ１５Ｂに向けるためのレンズ１５Ａを含む。光ファイバ１５Ｂは光を帯域フィルタ（図示無し）を通じてゲーティッド積分器（ｇａｔｅｄ　ｉｎｔｅｇｒａｔｏｒ）１５Ｄに接続された光マルチプライヤチューブ（ｐｈｏｔｏｍｕｌｔｉｐｌｉｅｒ　ｔｕｂｅ）１５Ｃに向ける。ゲートは光ダイオード１５Ｅを介してビームスプリッタ１４Ｂからの第二の出力ビームに応答して制御され、こうして積分された出力はパーソナルコンピュータ１５Ｆ上に表示される。

【０００９】
ワークピース１３は、典型的には、半絶縁（ｓｅｍｉ－ｉｎｓｕｌａｔｉｎｇ）或はドープされたＧａＡｓウエーハである。パシベーション（ｐａｓｓｉｖａｔｉｏｎ）の成功に必須ではないが行なった方が好ましい予備ステップにおいて、ワークピースが３０秒間ＨＦ内に浸され、脱イオン水にて洗われ、窒素を吹き付けることによって乾燥され、その後、チャンバ１０内へとロードされる。

【００１０】
ローディングの後に、チャンバは潜在的な汚染物質を除去するために約$10^{-6}$Ｔｏｒｒより小さな低圧に排気される。アンモニアがチューブ１１内に０．５から６Ｔｏｒｒの圧力にて供給され、マイクロ波パワーが１４０Ｗにて加えられる。このガス流はアンモニアの安定した供給を保持するために十分である（１０ｓｃｃｍで十分）。すると、光ルミネセント強度（“ＰＬ強度”）がプラズマがオンにされてから１分以内に１０倍増加し、その後徐々にプラズマガスの圧力及びパワーに依存して数分の後に初期のレベルの約２５倍に増加することが観察される。次に、プラズマ及びガス流がオフされ、光ルミネセント強度は急激に増加してその最終値に到達する。図２には１Ｔｏｒｒのプラズマガス及び１４０Ｗのマイクロ波パワーに対する典型的なＰＬ強度と時間の関係が示される。

【００１１】
この動作の下に横たわる理論は本発明に対しては必須ではないが、本出願人の現時点での理解は、水素原子がプラズマ内にアンモニアの電子衝撃分離（ｅｌｅｃｔｒｏｎ ｉｍｐａｃｔ ｄｉｓｓｏｃｉａｔｉｏｎ）を介して生成されるという考えである。これら原子が対流及び分散を介してＧａＳａ表面に向かって下流方向に運ばれ、ここでこれらが表面に化学吸着され、Ａｓ及び$As_2O_3$と反応して$AsH_3$を形成する。Ａｓ及び$As_2O_3$の除去はヒ素アンチサイト欠陥（ａｒｓｅｎｉｃ ａｎｔｉｓｉｔｅ ｄｅｆｅｃｔｓ）を低減し、観察されるＰＬ強度の即座の増加を起こす。

【００１２】
初期の急速なＰＬの増加に続く緩やかな増加は酸化ガリウム（ｇａｌｌｉｕｍ ｏｘｉｄｅ）のプラズマに援助された修正或は形成に起因するものと考えられる。
プラズマがゲートオフされたときのＰＬ強度の突然の増加は表面からのＨ原子の急な脱着に起因するものと考えられる。表面と表面上のＨ－含有ガスとの間の動的な平衡がゲートがオフにされたとき乱され、この結果として、Ｈ原子の脱着及びＨ原子に起因する表面状態（ｓｕｒｆａｃｅ ｓｔａｔｅｓ）の低減が起こる。

【００１３】
プラズマ露出時間、圧力、マイクロ波パワー及びアンモニアフロー速度の影響を決定するための様々な実験が行なわれた。図３にはＰＬ強度と露出時間との関係が３０秒（曲線ａ）、２４０秒（曲線ｂ）、及び９００秒（曲線ｃ）についてグラフにて示される。プラズマが２Ｔｏｒｒ、１４０Ｗ及び１０ｓｃｃｍアンモニアフロー速度にて生成された。グラフはプラズマがいつターンオフされたかに係わらず、ＰＬ強度は同一の最終値にジャンプすることを示す。但し、その他のテストは短い時間露出されたサンプルは長い間露出されたサンプルよりも安定でないことを示す。（約５分を超える）長い露出の際に表面上に酸化ガリウムが形成され、Ｈ原子が表面上に化学吸着され表面状態を維持する能力が低減されるものと考えられる。約１５分間の終端において、酸化ガリウムはその最終的な自己限界厚さ（ｓｅｌｆ－ｌｉｍｉｔｉｎｇ ｔｈｉｃｋｎｅｓｓ）に到達し、ＧａＡｓ表面をパシベートする。さらに、表面上の原子水素の存在が以下の反応を介して酸化ガリウムの形成に重要な役割を果すものと考えられる。

$$As_2O_3 + 2GaAs + 12H \rightarrow Ga_2O_3 + 4AsH_3$$

【００１４】
図４はＧａＡｓサンプルが１４０Ｗ及び１０ｓｃｃｍの条件の下流に向かうマイクロ波アンモニアプラズマにて処理した場合の０．５Ｔｏｒｒから６Ｔｏｒｒのレンジの様々な異なるプラズマ圧力に対する時間の関数としてのＰＬ強度を示すグラフである。この図から明らかのように、パシベーションは高い圧力に対して長い時間がかかる。この結果は圧力

が増加すると水素原子の濃度が減少するためであると考えられる。

【００１５】

図５は２Ｔｏｒｒ及び１４０Ｗにおけるパシベーション（ｐａｓｓｉｖａｔｉｏｎ）に対するアンモニアフロー速度（２ｓｃｃｍから５０ｓｃｃｍのレンジ）の影響を示す。図から分かるように、パシベーションはフロー速度が高いと速くなる。これはより高いフロー速度においてはＧａＡｓ表面への水素原子のフラックスが高くなるという事実と一致する。

【００１６】

図６はパシベーションに対するマイクロ波パワーの影響を示す。この実験のレンジ内においては、パワーが高いほどパシベーションは速くなる。この効果はより高いパワーにおいては、水素原子のフラックスがより高くなるためであると考えられる。７５から１４０Ｗのレンジのパワーが最適であると考えられる。

【００１７】

図７は複数のサンプルに対する処理後の時間の関数としてのＰＬ強度を示すグラフである。各サンプルは９分間或はそれ以上処理され、これらのサンプルは乾燥窒素にてパージされた乾燥ボックス内に保持された。これらサンプルは一か月間にそれらのＰＬ強度の約４０％のみを失ったが、この低下した強度は、それでも、パシベートしないＧａＡｓのＰＬ強度の１０倍である。周囲空気内に保持されたサンプルのＰＬ強度は乾燥ボックス内に保持されたサンプルのＰＬ強度よりも速く減衰する。

【００１８】

この下流アンモニアパシベーションプロセスは水素或はアンモニアを使用してのＲＦパラレルプレートパシベーションと比較して様々な長所を提供する。パラレルプレート（ｐａｒａｌｌｅｌ　ｐｌａｔｅ）プロセスにおいては、ＧａＡｓ表面が衝撃イオンによって損傷し、このために、このタイミングが問題となる。イオン損傷はＰＬの初期最大の後に急速に起こり、プラズマをターンオフする時間が数秒遅れただけでも最終的に達成可能なＰＬレベルが低減する。パラレルプレートパシベーションにおいては、約０．５Ｔｏｒｒ以下の低い圧力がＧａＡｓ表面の高エネルギイオン衝撃を許し、一方これは表面を損傷させ、新たな表面状態を導く。これに加えて、イオン衝撃損傷は低減された安定性として反映される。約二週間で、乾燥したボックス内に置かれたＲＦ　$NH_3$　にてパシベートしたサンプルは、それらのＰＬ強度の約７０％を失う。この不安定性はイオン衝撃下において形成された酸化ガリウム内の空虚及び欠陥に起因するものと考えられる。このような空虚及び欠陥は周囲空気からの酸素原子がＧａＡｓ界面に拡散し$As_2O_3$　を形成することを許す。

【００１９】

こうして、下流アンモニアパシベーションは加熱なしに室温にて遂行することができる。ＲＦパラレルプレートパシベーションと比較して、下流アンモニアパシベーションは露出時間に対してあまり敏感でなく、また向上された安定性を持つパシベーション表面を提供する。もう一つの長所として、サンプルをプラズマ流の中に長期間露出することによって大きな面積（２”から３”ウエーハ）を通じて均一なパシベーションを確保することができる。これに加えて、下流パシベーションは汚染源となり得る電極を必要としない。下流プロセスは現存の乾式プロセスと一体にすることができるパシベーションのための安価で効率的な技法を提供する。

【図面の簡単な説明】

【図１】ヒ化ガリウム表面を処理するための装置の略図である。

【図２】パシベーションプロセスへの様々なパラメータの影響を示すグラフの１である。

【図３】パシベーションプロセスへの様々なパラメータの影響を示すグラフの２である。

【図４】パシベーションプロセスへの様々なパラメータの影響を示すグラフの３である。

【図５】パシベーションプロセスへの様々なパラメータの影響を示すグラフの４である。

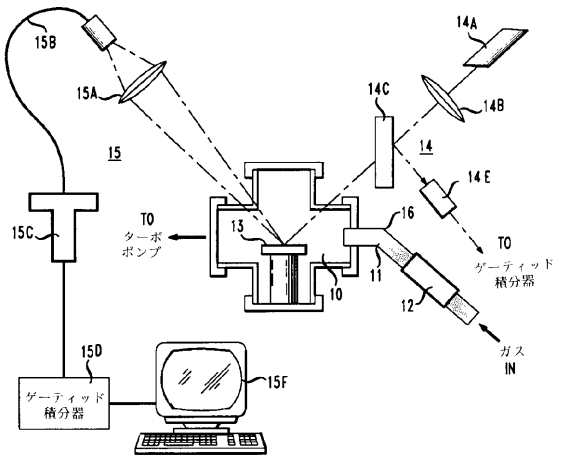
【図６】パシベーションプロセスへの様々なパラメータの影響を示すグラフの５である。

【図７】パシベーションプロセスへの様々なパラメータの影響を示すグラフの６である。

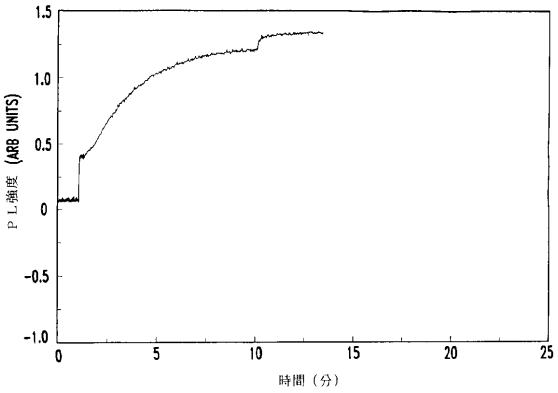
【符号の説明】

| | |
|---|---|
| １３ | ワークピース |
| １０ | チャンバ |
| １４ | レーザ装置 |
| １５ | 光ルミネセンス検出装置 |

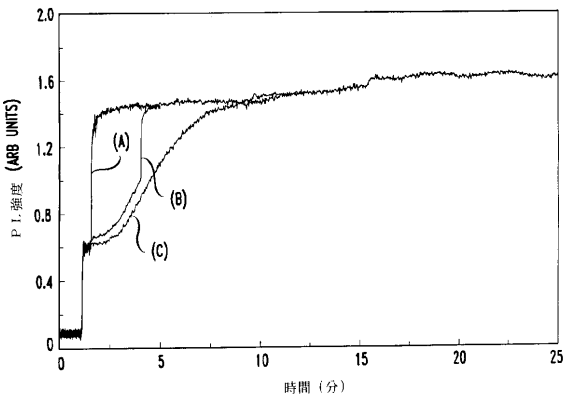
【図１】



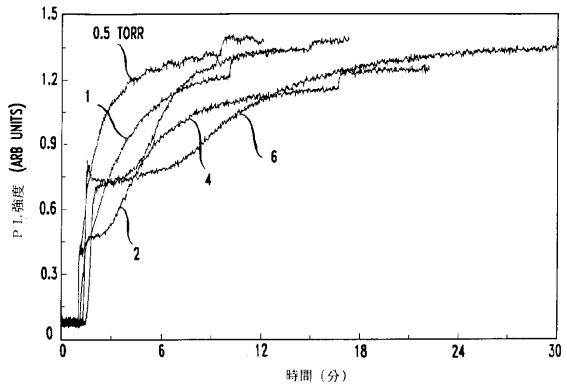

【図２】



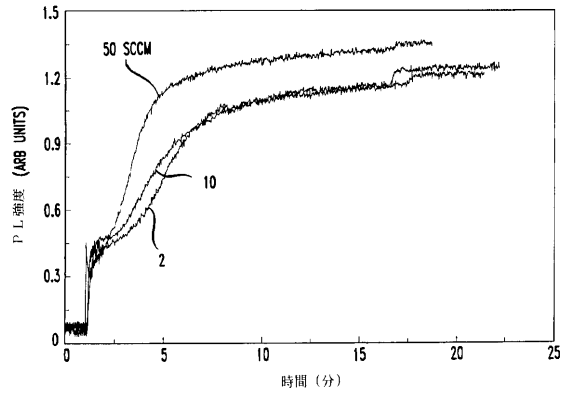

【図３】



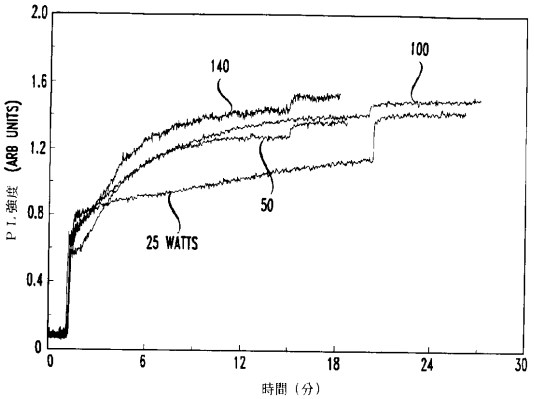
【図４】


0.5 TORR
1
2
4
6
PL強度 (ARB UNITS)
時間（分）

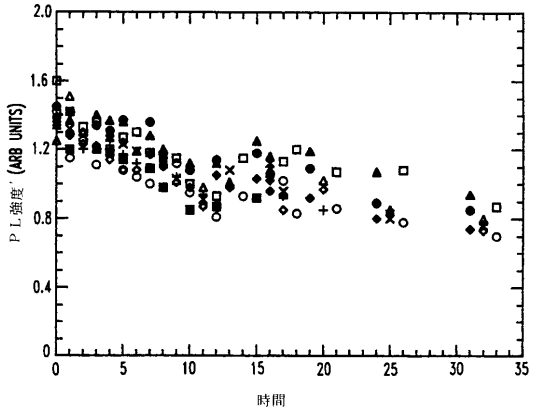
【図５】


50 SCCM
10
2
PL強度 (ARB UNITS)
時間（分）

【図６】


140
100
50
25 WATTS
PL強度 (ARB UNITS)
時間（分）

【図７】


PL強度 (ARB UNITS)
時間

フロントページの続き

(72)発明者 アレイ サシット アイディル
アメリカ合衆国 ０７９０１ ニュージャーシィ，サミット，オーチャード ストリート ２４デー
(72)発明者 コンスタンチノス ペトロス ギァピス
アメリカ合衆国 ０７０７８ ニュージャーシィ，ショート ヒルズ，モリス ターンパイク １０７０
(72)発明者 リチャード アラン ゴッチョー
アメリカ合衆国 ０７０４０ ニュージャーシィ，メイプルウッド，ルイス ドライヴ ７

審査官 加藤 浩一

(56)参考文献 特開昭６２－０８１０３２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－１４１７４１（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－０１０６２３（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－０１０４１４（ＪＰ，Ａ）
J.I.Pankov, PASSIVATION OF GaAs SURFACES, Journal of Electronic Materials, Volume 12,Number 2,1983年, 359-370頁
C.Y.Wu, C-V Characteristics of Al/SiON/GaAs MIS Systems, JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, VOL.134,NO.5,MAY 1987, 1200-1204頁
P.W.Li, Chemical and electrical characterization of AlGaAs/GaAs heterojunction bipolar transistors treated b, APPLIED PHYSICS LETTERS, Vol.60,No.16,20 April 1992, 1996-1998頁
C.Y.Wu, Influence of NH3plasma pretreatment on the properties of plasma enhanced chemical vapor deposited Si, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Vol.60,No.6,15 September 1986, 2050-2057頁

(58)調査した分野(Int.Cl.$^{7}$, ＤＢ名)
H01L 21/31