

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5214251号
(P5214251)

(45) 発行日 平成25年6月19日(2013.6.19)

(24) 登録日 平成25年3月8日(2013.3.8)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 21/205 (2006.01)

C 3 O B 29/38 (2006.01)

C 2 3 C 14/24 (2006.01)

C 2 3 C 14/06 (2006.01)

H O 1 L 21/203 (2006.01)

H O 1 L 21/205

C 3 O B 29/38 D

C 2 3 C 14/24 S

C 2 3 C 14/06 A

H O 1 L 21/203 M

請求項の数 3 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-557614 (P2007-557614)
 (86) (22) 出願日 平成18年2月28日(2006.2.28)
 (65) 公表番号 特表2008-532306 (P2008-532306A)
 (43) 公表日 平成20年8月14日(2008.8.14)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2006/000421
 (87) 国際公開番号 W02006/097804
 (87) 国際公開日 平成18年9月21日(2006.9.21)
 審査請求日 平成21年1月9日(2009.1.9)
 (31) 優先権主張番号 60/657,208
 (32) 優先日 平成17年2月28日(2005.2.28)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 511007347
 スルザー メテコ アーゲー
 スイス国 5610 ヴォーレン、リガケ
 ールストラッセ 16
 (74) 代理人 100123663
 弁理士 広川 浩司
 (72) 発明者 ヴォン カーネル、ハンス
 スイス国 シーエイチー8046 チュー
 リッヒ、ホルダーバッハ 21A
 審査官 大塚 徹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高密度低エネルギープラズマ気相エピタキシーの装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

半導体エピタキシーのための真空装置であって、該装置は

a. エピタキシャル析出の際に 10^{-2} mbar から 10^{-1} mbar の間で圧力制御され

た堆積チャンバー(200)と、

b. 上記堆積チャンバー内に配置され、基板(400)を保持及び1000℃以下まで加熱する基板ホルダ(230)と、

c. 物質を蒸発させて、元素金属、金属合金またはドーパントを含む気体粒子に気化し、上記堆積チャンバーに供給する蒸気放出部(300)と、

d. 上記堆積チャンバーにガスを供給するガス供給システム(240)と、

e. 少なくとも一つの熱陰極(130)と陽極(110)及び不活性ガス注入口(120)を備え、上記堆積チャンバー(200)内で上記熱陰極(130)と陽極(110)の間に30V以下のアーク放電プラズマ(140)を発生すると共に、上記基板が上記アーク放電プラズマ(140)に晒されるように適合されたプラズマ源(100)と、

f. 上記堆積チャンバー(200)におけるアーク放電プラズマ(140)の密度を変化可能とする磁場を生成するのに適した磁場発生器(250)と、

からなり、上記堆積チャンバー(200)内にガス及び気体粒子を拡散的に伝搬するように適合され、該ガス及び気体粒子は、反応して低エネルギープラズマ気相エピタキシーによって上記基板ホルダ(230)に固定され加熱された上記基板(400)上に均一な

エピタキシャル半導体層(55)を形成するように、プラズマ(140)によって活性化されることを特徴とする装置。

【請求項2】

上記エピタキシャル半導体層が成長する際に、上記アーク放電プラズマ(140)に露出された上記基板(400)は20V以下のエネルギーを有するイオンによる衝撃を受けることを特徴とする請求項1に記載の装置。

【請求項3】

上記基板(400)における平均プラズマ均一性を向上させるように、磁場の方向を周期的に変化させるための手段(70)が備えられることを特徴とする請求項1に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願)

本出願は、2006年2月28日に提出された米国暫定特許出願第60/657,208号を優先権主張としたPCT出願であり、その内容は参照することにより本出願に組み込まれる。

【0002】

本発明は、エピタキシー成長法及びコーティング装置の分野に関するものである。より詳細には、気相又は気体の状態から直接物質を堆積させることによって単結晶を形成するエピタキシャル形成のための装置及び方法に関する。

【背景技術】

【0003】

III-V族化合物半導体窒化ガリウム(GaN)とそのアルミニウム(Al)及びインジウム(In)の合金は、高周波及び高出力のどちらの電子的使用においても理想的な物質である(参照することにより本件に組み込まれるBrown et al.によるSolid-State El. 46, 1535(2002)を例として参照)。また、これらの物質は、短波長発光ダイオード及びレーザーの使用にも適する(参照することにより本件に組み込まれるNakamuraによるAnnu. Rev. Mater. Sci. 28, 125(1998); NakamuraによるScience 281, 956(1998);及びSmith et al.によるJ. Appl. Phys. 95, 8247(2004)を例として参照)。

【0004】

しかし、上記物質の主な欠点の一つは、バルク形態に成長する上で必要となる高温及び高圧という厳しい状況下に置かれるため、大きな単結晶ができないことである。大きなGaN基板を合成する唯一の方法は、厚い自立GaN層をサファイアや炭化ケイ素(SiC)等の支持基板上に成長させ、のちに基板を取り除くというヘテロエピタキシー法のみである。基板を取り除く工程を行わずに処理を行う装置においては、より薄いヘテロエピタキシャルIII-V窒化層を用いることも可能である。

【0005】

GaNのヘテロエピタキシャル成長に用いられる全ての技術において共通する問題は、成長層において初期に存在する高転位密度である。この問題は、GaNやサファイア、炭化ケイ素及びシリコン等の使用可能な基板物質の格子定数が異なることに起因する(参照することにより本件に組み込まれるDadger et al.によるPhys. Stat. Sol. (c) 0, 1583(2003)を例として参照)。ミスフィット転位が高密度であると、ヘテロエピタキシャルGaN層は貫通転位(TD)においても高密度を有する傾向があり、それが活性層を貫通するたびにデバイス性能を低下させる。TD密度をデバイス製造における許容範囲内の数値に抑えるために、様々な形態のバッファ層成長やマスク使用及びマスク不使用の場合における横方向成長等の多くの方法が考案された(参照することにより本件に組み込まれるDavis et al.によるProc. IEEE

10

20

30

40

50

E 90, 993 (2002) を例として参照)。

【0006】

エピタキシャル III-V 族窒化層を成長させるために用いられる主な方法は、ハイドライド気相エピタキシー (HVPE)、有機金属気相成長法 (MOCVD) 及び分子線エピタキシー (MBE) である。HVPE では原料として純金属が用いられ、気体ハロゲンとして反応領域に輸送され、一般的には NH_3 等の窒素含有気体と反応され、通常 1000 以上に加熱された基板上にエピタキシャル層を形成する。HVPE には、最高で 100 $\mu\text{m}/\text{h}$ にまで至る非常に高い成長率を有するという利点がある (参照することにより本件に組み込まれる Nikolae v et al. による米国特許第 6,472,300 を例として参照)。その高い成長率から、HVPE は数十ミクロンの厚さの層を成長させるために主に用いられ、とりわけ、後の MOCVD 又は MBE 工程で使用する基板となる自立層の生成に用いられる。

10

【0007】

しかし、HVPE を用いるとシャープな界面の低率及び制御が比較的得られにくく、異なる反応炉の領域間において基板の機械的な動作が必要となる場合もある (参照することにより本件に組み込まれる Tsvetkov et al. による米国特許第 6706119 号を例として参照)。さらに、反応帯の領域において水素ガスが存在すると、特に例えばマグネシウム不純物等によって高 p 型ドーピングを得るためには、不活性ガス雰囲気において基板にアニールを施すことが必要となる (参照することにより本件に組み込まれる Nikolae v et al. による米国特許第 6472300 号を例として参照)。

20

【0008】

MOCVD (又は「有機金属気相エピタキシー」の略称である MOVPE) は、有機金属前駆体を、例えば窒化物成長の場合にはアンモニア等の、アニオンを含有するその他の反応ガスと共に用いる CVD 技術である。高価な前駆ガスを必要とし、たった数 $\mu\text{m}/\text{h}$ という比較的低い成長率しか有さない点は、MOCVD の大きな不利点である。さらに、GaN ヘテロエピタキシーにおいて、通常バッファ層は、1000 以上の温度下で活性層が積層する前に、低い基板温度でサファイア、SiC 又は Si 上に成長されなければならない (参照することにより本件に組み込まれる Peczalski et al. による米国特許第 6818061 号を例として参照)。しかしながら、MOCVD はデバイス製造に適した活性層構造を成長させるために最もよく用いられる技術である (参照することにより本件に組み込まれる Wang et al. による Appl. Phys. Lett. 74, 3531 (1999) 及び Nakamura による Science 281, 956 (1998) を例として参照)。

30

【0009】

一般的な基板と GaN との熱膨張係数における大差は、堆積時の高い基板温度と相まって、クラック (亀裂) のないエピタキシャル層を形成する上で大きな障害となる。クラックの回避には、かなり複雑な層間構成が必要になると推測される (参照することにより本件に組み込まれる Blasing et al. による Appl. Phys. Lett. 81, 2722 (2002) を例として参照)。HVPE 及び MOCVD は、共に大気圧又は多少減圧された条件下でも作用する成長技術である。層の均一性はほとんどのところ、反応炉の形状及びガスフローによって決まる。

40

【0010】

その一方で、MBE における圧力は高真空又は超高真空の範囲であるため、平均自由行程は反応炉の範囲を遥かに凌ぐ。金属は、いわゆるエフュージョンセルにおいて気化され、分子線又は原子線は該セルから加熱された基板の方向に、気相内で散乱することなく進行する。窒化物成長では、活性窒素を生成する窒素源を用いる必要がある。活性化は、通常窒素分子のプラズマ励起によって得ることができる。窒素活性化のために、遠隔の電子サイクロトロン共鳴 (ECR) のプラズマ源を用いて窒化ガリウム層をエピタキシャル成長させる装置は、参照することにより本件に組み込まれる Moustakas et a

50

1. による米国特許第5633192号に一例として記載されている。通常ガリウムはエフュージョンセルから供給されるため、MBEにおいてはMOCVDで一般的に用いられるような高価な有機金属の前駆体を必要としない。その上、MBEは層構成及び界面の急峻性に対して優れた制御が可能である(参照することにより本件に組み込まれるElsasser et al. によるJpn. J. Appl. Phys. 39, L1023(2000)を例として参照)。しかし、複雑な装置を要し、約 $1\mu\text{m/h}$ という低成長率しか得られないゆえに、半導体ヘテロ構造の大量生産に適した技術であるとは考えられていない。

【0011】

窒化物半導体の大量生産(参照することにより本件に組み込まれるvon Kanel et al. による米国特許第6454855号を例として参照)に潜在的に適した方法とは、低エネルギープラズマ化学気相成長法(LEPECVD)である。窒素活性化ガリモートプラズマ源において生じるプラズマアシストMBEとは対照的に、LEPECVDでは高密度の低エネルギープラズマは基板の表面と直接的に接触する。低エネルギープラズマはDCアーク放電によって生成され、これによって誘起金属前駆体及び窒素が活性化される(参照することにより本件に組み込まれるvon Kanel et al. による米国特許第6918352号を例として参照)。潜在的には、LEPECVDは成長率のダイナミックレンジに対して最適な制御を行うと同時に、HVPEと同様の成長率(数十 $\mu\text{m/h}$)を得ることが可能であるため、優れた界面品質が得られる。さらに、反応前駆体の活性化は、熱的というよりはむしろプラズマによって得られるので、この方法は低い基板温度でも作用すると推測される。LEPECVDにおいて用いられるDCプラズマ源は、300mmまでの基板に対応可能であることが分かっている(参照することにより本件に組み込まれるvon Kanel et al. によるWO2006/000846を例として参照)。

【0012】

「LEPECVD」という用語はDCアーク放電に関連して作られた造語であるが(参照することにより本件に組み込まれるRosenblad et al. によるSci. Technol. A 16, 2785(1998)を例として参照)、エピタキシーに適した低エネルギープラズマを生成する方法はDCアーク放電のみではない。従来技術によると、エピタキシャル成長に適した十分に低いエネルギーのイオンは、電子サイクロトロン共鳴(ECR)プラズマ源によってもまた生成される(参照することで本件に組み込まれるHeung-Sik Tae et al. によるAppl. Phys. Lett. 64, 1021(1994)を例として参照)。大面積基板にプラズマ助長CVDによるエピタキシャル成長を行うのに潜在的に適したECRプラズマ源は、参照することにより本件に組み込まれるKatsuya Watanabeによる米国特許第5580420号に例として記載されている。しかしながら、産業半導体処理においては、多大なECR源がエピタキシーよりもむしろエッチングに使用されており、III-V族窒化物の場合には非常に高いエッチ率が得られる(参照することにより本件に組み込まれるVartuli et al. によるAppl. Phys. Lett. 69, 1426(1996)を例として参照)。

【0013】

さらにその他の高密度で低エネルギーのプラズマ源としては、誘導結合プラズマ(ICP)源がある。このプラズマ源は、大きなウエハー径のスケーリングがより容易であったり、低価格であったりと、ECR源よりも多くの利点を持つ。ICP源の様々な種類を検討される場合、参照することで本件に組み込まれるHopwoodによるPlasma Source Sci. Technol. 1, 109(1992)を参照して頂きたい。プラズマ処理のために用いられる最も一般的な改良機器は、プラズマベッセルの周りにコイルが巻かれたヘリカル誘導結合器(カプラ)(参照することにより本件に組み込まれるSteinberg et al. による米国特許第4368092号を例として参照)及び螺旋状の平コイルを用いたスパイラル誘導結合器(参照することにより本件に組み込まれるOgleによる米国特許第4948458号を例として参照)である。スパイラル

10

20

30

40

50

結合器を基にしたプラズマ源は、より高いプラズマ均一性を有し、より大きな寸法の基板のスケーリングを円滑にする等の利点がある（参照することにより本件に組み込まれるCollison et al.によるJ. Vac. Sci. Technol. A 16, 100 (1998)を例として参照）。

【0014】

通常ICP源は13.56MHzの周波数で稼動されるが、より低い周波数で稼動することによって容量結合が減少し、イオンエネルギーがさらに低くなることが判明した（参照することにより本件に組み込まれるMa et al.による米国特許第5783101号を例として参照）。

【0015】

通常ECR源及びICP源のどちらも、エッチングに用いられる。ICP源を用いてもGaNの非常に高いエッチ率が得られる（参照することにより本件に組み込まれるShull et al.によるAppl. Phys. Lett. 69, 1119 (1996)を例として参照）。しかしながら、半導体品質の物質のエピタキシャル成長にこれらのプラズマ源が用いられることは非常に稀である。近年では、シリコンのイオンプレーティングエピタキシャル成長に、電氣的に遮へいされたICP源を使用することが提案されているが、この方法には、堆積チャンバーの中に金属製のコリメータを必要とするという明白な不利点がある（参照することにより本件に組み込まれるJohnsonによる米国特許第6811611号を例として参照）。

【0016】

ICP源は、例えばリモートプラズマが通常使用される熱CVDに用いられるチャンバー等の処理チャンバーを効率的に洗浄するため用いられることも可能である（参照することにより本件に組み込まれるStegerによる米国特許第5788799号を例として参照）。半導体処理では可能な限り粒子汚染を低いレベルに抑える必要があるため、チャンバー洗浄は特に重要である。ICP源等のプラズマ源が具備された処理チャンバーは、効率的な洗浄のために付加的なリモートソース(remote source)を備える必要はもろろんない（参照することにより本件に組み込まれるNemoto et al.による米国特許第6992011号を例として参照）。

【0017】

プラズマ化学気相成長において低エネルギープラズマを生成するためにいかなるプラズマ源が用いられたとしても、III-V族化合物半導体成長に適用されると、MOCVDよりも遥かに広範囲において成長層に炭素混入が生じる可能性が高い。炭素混入は、MOCVDやLEPECVDにおいて上記したように、有機前駆体が使用されることに起因する（参照することにより本件に組み込まれるvon Kanel et al.による米国特許第645855号を例として参照）。意図的ではない炭素取り込みは、LEPECVDにおいて前駆体をクラッキングするために用いられる強度のプラズマによって大幅に高められていると推測され、炭素はドーパントとして作用するため、場合によってはデバイス応用に適用できない程度にまで増大されることもある（参照することにより本件に組み込まれるGreen et al.によるJ. Appl. Phys. 95, 8456 (2004)を例として参照）。

【0018】

本発明は、上記で説明したような炭素及び水素混入、高い基板温度、そして低堆積率等の先行技術の欠点を回避することを目的とする。先行技術におけるもう一つの主要な制限は、比較的小さい寸法（製造時で2インチ、サファイア基板で実験したところ最大6インチ）のウェハーを使用することであるが、300mm（又はそれ以上）までシリコンウェハーのスケーリングを大きくすることも本発明の目的の一つとする。

【発明の開示】

【0019】

本発明は、半導体支持基板上に化合物半導体層を迅速にエピタキシャル成長させるための新規の低エネルギープラズマ装置及び方法である。本発明は、堆積処理の最中にも構成

10

20

30

40

50

物質となる試薬やその濃度を制御可能に変えられるため、多種多様な化合物層の成長に用いることが可能である。該方法の第1ステップにおいて、1つ又は複数の金属が気化され、金属蒸気は装置の堆積チャンバーの中に注入される。気化は、例えば堆積チャンバーの内部と連通するエフュージョンセル又はスパッターターゲットを用いて行うことができる。(例えばガリウム等の)金属蒸気をチャンバー内に注入する際に、非金属性で通常非反応性の非毒性ガス(N_2 の窒素)が同時にチャンバー内に注入される。これとほぼ同時に行われる第2ステップでは、(例えば電子サイクロトロン共鳴(ECR)プラズマ、誘導結合プラズマ(ICP)又はDCアーク放電プラズマ等の)いくつかあるプラズマ発生メカニズムのうちのいずれかを用いて、堆積チャンバー内で高密度低エネルギープラズマが発生、維持される。非金属性気体はプラズマに完全にさらされると非常に活性化し、金属蒸気と反応してプラズマにおいて支持及び加熱された半導体基板上にエピタキシャル半導体層(例えばGa₂N)を形成する。本発明では有機前駆体の試薬は用いられないため炭素が生じることはなく、大面積のシリコン基板上に半導体層を生成する用途に特に適する。さらに、有毒性のキャリア又は試薬気体を用いない場合には、本発明の方法は環境に非常に優しくもある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

本発明は、III-V半導体、とりわけGa₂N、GaAlNやGaInN等のIII族窒化物のエピタキシャル成長のための装置及び方法を包含する装置である。本装置は、半導体支持部上へ半導体層をプラズマ気相エピタキシーするための低エネルギー高密度プラズマを生成し、本装置は、高周波電力増幅器、紫・青・白の発光ダイオード及び青色と紫外半導体レーザーに適したヘテロ構造の安価な製造を可能にする。

【0021】

図1を参照すると、装置10は排気管24に接続されたターボ分子ポンプ等の真空ポンプ装置(図示なし)と連通するチャンバー内部21を有する真空堆積チャンバー20を含んでなる。堆積チャンバー20及びポンプ装置は、半導体の超清浄処理に対応するものが選択される。例えば、処理ガスが使用されない場合でも超高真空の効果をもつ装置は適合することが分かっている。アルゴン、窒素等の不活性で通常非反応性のガスや処理に適するその他の付加的なガスは、ガス注入口22を介して堆積チャンバー20に供給される。窒素は、 N_2 の構造では通常非反応性ガスである。しかし、本装置のプラズマ場にさらされると、 N_2 窒素は原子構造であるNに変換され、非常に活性化し反応性が強くなる。堆積チャンバー20には誘電体窓28が設けられ、該窓から高周波がスパイラルコイルアセンブリ30によってチャンバー内部21に結合される。スパイラルコイルアセンブリ30は、インピーダンス整合回路網32及び高周波発生器34と接続される。スパイラルコイルから発せられる高周波は、チャンバー20の内部21において高密度低エネルギープラズマを励起する。例えば、ドイツ、ブッパータルのJE Plasma Consult GmbHによる誘導結合プラズマ源ICP-P200は、 10^{-4} から 10^{-2} mbarの間の圧力範囲で最大1 kWの電力で稼働されると、20 eV以下のアルゴン及び窒素イオンエネルギーを生むことが分かっている。

【0022】

基板ホルダである堆積アセンブリ50は、絶縁体26によって堆積チャンバー20とは電氣的に絶縁される。1つ又は複数の基板支持部54は、抵抗ヒーターやランプヒーター等の加熱手段によって裏側から加熱される。基板支持部54は、誘電体窓28の近傍のプラズマ密度が最高値の域から数表皮厚さ(通常5~20)だけ離れて配置される。本発明では、通常の作動圧において表皮厚さは約1 cmとされる。基板ホルダ50は、接地されるかもしくは電氣的に浮遊した状態で配置される。また、基板ホルダ50は、DC自己バイアスを生じさせるべく、DCバイアス電源に接続されるか、インピーダンス整合回路網56を介して高周波発生器58に結合されてもよい。これらの手段は、基板54の電位をプラズマの電位に関連して制御するために行われる。このようにすることで、基板54の表面に対して垂直な電場成分を、プラズマ36を制御するパラメーターとは独立して制

御することが可能となる。このように、基板に衝突するイオンのエネルギーをエピタキシャル成長に最適な条件に調整することが可能となる。

【 0 0 2 3 】

さらに、堆積チャンバー 20 には 1 つ又は複数の金属蒸気放出部 40 (開示される具体例におけるエフュージョンセル) が備わり、そこから気化されたガリウム、インジウム、アルミニウム等の金属が蒸気となってチャンバー内部 21 に注入される。これらの金属に関しては、分子線エピタキシーにおける通常の気化速度よりも早い速度が得られるように、分子線エピタキシー (MBE) で用いられる標準的なエフュージョンセルの温度は容易に調節が可能である。例えば、ガリウムセル温度を 200 上げることで、MBE で通常では毎秒 1 単分子層であるガリウム・ヒ素の成長率を 100 倍にするのに適していることが分かっている。MBE と同様に、高速シャッター 42 は蒸気放出部 40 からのフラックスを完全に遮断するように制御可能である。

10

【 0 0 2 4 】

エピタキシャル堆積において、誘導コイル 30 に加えられる高周波電力及びチャンバー 20 におけるガス圧は、加熱された基板 54 が低エネルギープラズマに完全にさらされるように選択される。通常、チャンバー 20 におけるガス圧は 10^{-4} mbar から 1.0 mbar の範囲であり、最も一般的には 10^{-2} から 10^{-1} mbar の範囲であることが多い。このような条件下で、活性窒素とエフュージョンセル 40 から放出された金属蒸気は、拡散輸送によってプラズマを移動する。そして窒素と反応された金属原子は、加熱された基板 54 上にエピタキシャル窒化物層を形成する。

20

【 0 0 2 5 】

次に図 2 を参照すると、低エネルギープラズマ 36 にさらされた基板 54 上の成長膜 55 がより詳細に示されている。プラズマにおけるイオン密度は、誘電体窓 28 から基板 54 へ指数関数的に減少する。例としてプラズマ源「ICP-P200」を使用した場合、10 sccm のガスフローで 10^{-1} mbar の窒素圧及び 1000 W の rf 電力を用いると、窒素プラズマにおけるイオン密度は誘電体窓 28 から約 10 cm 下方に配置された基板で 10^{11} cm⁻³ をさらに超過する。約 10^{-1} mbar 以下の窒素分圧が用いられる場合には、窒素ガスと共にアルゴンを制御された流量でガス注入口 22 から真空チャンバー 20 に注入して、ガス圧の総計を例えば約 10^{-1} mbar に固定した方がイオンエネルギーを低く保つには都合よい。

30

【 0 0 2 6 】

MOCVD では基板温度は通常 1000 又はそれ以上であるところ、高密度プラズマ 36 における反応種の効率的な活性化及び低エネルギーイオンによる基板 54 への強い衝撃によって、基板温度を大幅に低下させることも可能となる。これによって、通常用いられる基板 (サファイア、炭化ケイ素、シリコン) の異なる熱膨張係数による層クラッキングの問題は、大幅に削減されるものと推測される。

【 0 0 2 7 】

次に図 3 を参照すると、プラズマ 36 を制限し密度及び均一性を増すために、チャンバーにコイル又は永久磁石 70 が選択的に備えられた真空チャンバー 20 の一部がより詳細に示されている。これらコイル又は永久磁石によって形成された磁場は、プラズマ形成を補助し、約 10^{-3} から 10^{-2} テスラのほんの微弱な磁場でも、有益な効果をもたらすのに十分であると考えられる。

40

【 0 0 2 8 】

本発明の好適な具体案では、エピタキシャル窒化物半導体成長において反応ガスを全く使用しない。付加的なセル 40a には、マグネシウム、亜鉛及びアクセプタ不純物として作用するその他の類似金属等の好ましくは元素形態で用いられるドーピング種が収容されてもよい。同様に、シリコン等のドナーとして作用するドーパントも付加的なセル 40a に収容されてもよい。このような放出部 40a (エフュージョンセル) には、ドーパント蒸気の急速且つ完全な遮断を可能にする高速シャッター 42 も備えられる。300 mm、潜在的にはそれ以上のウェハーのスケーリングを可能にするための、基板支持部 54 の素

50

材の好適な選択肢としてはシリコンが好ましい。しかし、最先端技術において用いられるその他の基板もまた、本発明による新技術において同様に使用可能である。

【 0 0 2 9 】

金属気化のためのエフュージョンセルとエピタキシャル層成長に適した高密度低エネルギープラズマを組み合わせることは、いまだかつて提案されていない。この新たな方法を低エネルギープラズマ気相成長法 (L E P E V P E) と呼ぶこととする。 L E P E V P E は、 D C プラズマ放電及び反応ガスの前駆体を用いられる L E P E C V D を含め、従来のあらゆる方法と全く異なる条件で稼働される。

【 0 0 3 0 】

本発明のある具体案では、内部の高温の金属との熱反応や連結管から堆積チャンバーへの拡散輸送をなくすために、蒸気放出部 3 0 0 の領域は個別に作動される (図 6、3 2 0 参照)。本発明の好適な具体案では、1つの気化された金属につき1つ以上の蒸気放出部 4 0、4 0 a (エフュージョンセル) が用いられる。各セルが異なる温度で稼働できるため、1つのセルから別のセルへ切り替えることによって簡単に成長率やドーピング密度を急激に変更することが可能となる。

【 0 0 3 1 】

本発明の別の具体案では、気体として適用されるのが好ましいドーピング元素については、付加的なガス管 2 3 を用いてドーピングガスは堆積チャンバーに注入される。 n 型ドーピングのためのシラン等のドーピングガスは、アルゴン等の非反応性ガスに希釈されることが好ましい。ドーピングのダイナミックレンジは、1つのドーピングガスにつき1つ以上のガス管を用いることで増加可能となる。固体ソースのみがドーピングとして蒸気放出部 4 0 a において用いられる好適な具体案では、本発明による方法は水素を用いずに行われる。水素を用いない方法は熱アニールによるドーパント活性化を必要としないため、この具体案は特に p ドープされた G a N 層に望ましい。また、本件の方法は炭素を含む前駆体ガスを必要としないため、炭素を用いることはない。

【 0 0 3 2 】

図 1 に開示される本発明の好適な具体案において、基板支持部 5 4 のアセンブリは上方に向けられている。このような構造は、半導体処理に通常用いられるもので、ウエハーの処理及び基板ホルダである堆積アセンブリ 5 0 の設計を容易にする。本発明によると、 L E P E V P E は基板支持部 5 4 の表面に高密度低エネルギープラズマが直接接触することを特徴とする。よって、基板支持部 5 4 の表面は、低エネルギーイオンの激しい衝突を受けることとなり、イオンのエネルギーは基板バイアスを適切に選択することによって調節される。この点、通常ラジカルのみを生成し、基板表面において非常に低いイオン密度を有するリモートプラズマ源を用いたプラズマ処理方法と対照的である。低エネルギーイオンによる激しい基板衝突は、5 0 0 という低い基板温度及び 5 n m / s 以上の非常に高い成長率でデバイス品質半導体層のエピタキシャル成長を行う上で有益であることが分かっている (参照することにより本件に組み込まれる von K a n e l e t a l . による A p p l . P h y s . L e t t . 8 0 , 2 9 2 2 (2 0 0 2) を例として参照)。本発明によると、 L E P E V P E と最先端のウエハー処理器具 (図示なし) を組み合わせることで、非常に高いスループットが期待できる。

【 0 0 3 3 】

本発明によると、装置 1 0 は、特殊処理された単結晶基板 5 4 上にエピタキシャル I I I - V 半導体、特に I I I 族窒化物を成長させるために用いられてもよい。基板 5 4 の可能な表面処理方法には、最先端の化学プレ洗浄 (c h e m i c a l p r e - c l e a n s)、その場熱洗浄 (i n s i t u t h e r m a l c l e a n s) 又はプラズマ洗浄と、それに続いて行われるエピタキシャル窒化物半導体成長に適した酸化物、炭化物又は低温窒化物等のエピタキシャルテンプレートのその場形成が含まれる場合もある。

【 0 0 3 4 】

次に、図 4 には本件のエピタキシー装置における装置 1 0 が開示されており、成長物質が堆積する基板支持部 5 4 が、チャンバー内部 2 1 において今度は下方に向けられた基板

10

20

30

40

50

ホルダ 50 のテーブルに取り付けられている。この構造は、ウエハー処理システム及び基板ホルダ 50 の設計がより複雑となる代わりに、粒子汚染にまつわる問題を削減できるという特徴を有する。上記されるように、堆積チャンバー 20 には、プラズマ形成を補助するコイル又は永久磁石が選択的に具備されてもよく、同様にエフュージョンセル 40 等が備えられてもよい。

【0035】

次に、図 5 には本発明の別の具体案が開示されており、堆積チャンバー 20 における基板ホルダ 50 に取り付けられる基板支持部 54 は、ここでも下方に向けられている。堆積チャンバー 20 はプラズマ形成を補助するコイル又は永久磁石が選択的に具備されてもよい（図 3 を参照）。

10

【0036】

この具体案において、金属元素蒸気は、スパッタターゲット 62 を保持する水冷スパッタ源 60 によってプラズマに供給される。スパッタターゲット 62 は、同心円状又は環状の形態で I P C 源の誘電体窓 28 の周囲を囲むように配置されることが望ましい。スパッタターゲットは、インピーダンス整合回路 64 を介して高周波電源 66 に接続され、これによって電源 66 は、I C P コイル 30 に電力供給するための発生器 34 で用いられる周波数と好適には大幅に異なる周波数で交流電圧を供給する。これによって、2 種の電源 34 と 66 の間で望ましくない干渉が生じることが軽減される。本発明の別の具体案では、スパッタ源 60 は D C 電源によって電力供給される。約 $0.2 \times 10^{-2} \text{ mbar}$ m の一般的な圧力 - 距離 (pressure-distance) の製品の場合、スパッタ源を用いて電子グレード半導体物質を成長させることが可能なように、基板に達するスパッタ粒子はほぼ完全に熱化されていることが分かっている（参照することにより本件に組み込まれる Sutter et al. による Appl. Phys. Lett. 67, 3954 (1995) を例として参照）。

20

【0037】

エピタキシャル層の成長より前にスパッタ源 60 の洗浄を行うために、チャンバー 20 には可動式のシャッターアセンブリ 82 が選択的に備えられることも可能であり、シャッター板 80 が基板 54 の下方近辺に配置されることによって、プレスパッタの際にスパッタ粒子が基板に達するのを防ぐことができる。

【0038】

30

本発明の好適な具体案では、エピタキシャル窒化物半導体成長において反応ガスは全く用いられない。付加的なスパッタターゲット 60 a には、アクセプタ不純物として作用するマグネシウム、亜鉛やその類似金属等の元素形態で用いられるのが好ましいドーピング種が含まれる場合もある。同様に、シリコン等のドナーとして作用するドーパントも、付加的なスパッタターゲット 60 a から供給されてもよい。また別の具体案においては、各ターゲット 62 の間で二次汚染が生じるのを防ぐために、各スパッタ源 60 にはシャッター（図示なし）が選択的に備えられてもよい。

【0039】

エピタキシャル成長の間、誘導コイル 30 に供給される高周波電力及びチャンバー 20 内のガス圧は、加熱された基板 54 が低エネルギープラズマに完全にさらされるように選択される。通常、チャンバー 20 内のガス圧は 10^{-3} mbar から 10^{-1} mbar の範囲であり、最も一般的には 10^{-2} から 10^{-1} mbar の範囲である。このような条件下で、活性窒素とスパッタ源 60 から注入される金属蒸気は拡散輸送によってプラズマを移動し、上記されるように工程は進められる。

40

【0040】

本発明の別の具体案では、スパッタ源 60 はエフュージョンセル 40 と組み合わせられてもよく、その場合この 2 つのソースは誘電体窓 28 の周囲に対称的に配置される。元素形態の反応物質及びドーパントを気化させるためのエフュージョンセル及びスパッタ源を、エピタキシャル層成長に適した高密度低エネルギープラズマと組み合わせることは、これまで提案されたことはない。本発明の好適な具体案では、1 つの気化金属につき 1 つ以上

50

のスパッタ源 6 0 及びエフュージョンセル 4 0 が用いられる。それぞれのソースは、金属蒸気の異なるフラックスを運ぶように作動することができ、これにより 1 つのソースから別のソースに切り替えることによって、成長率又はドーピング密度の急激な変化を容易に可能にする。また別の具体案では、エフュージョンセル 4 0 及びスパッタ源 6 0 は、電子線気化器 (e l e c t r o n b e a m e v a p o r a t o r) に代替もしくは補完されてもよい。電子線気化器は、エフュージョンセル 4 0 では大きなフラックスを得るのが困難な低い蒸気圧の元素を気化させるのに特に適する。

【 0 0 4 1 】

次に図 6 には、本発明の別の具体案が示されており、装置 1 0 は熱陰極 1 3 0、不活性ガス注入口 1 2 0 及び統合されたもしくは個別の陽極 1 1 0 からなるアセンブリを備えた
10
ブロードエリア型プラズマ源 (b r o a d a r e a p l a s m a s o u r c e) 1 0 0 を有する。基板に衝突するイオンは約 2 0 V 以下の電圧であることを踏まえて、陰極 1 3 0 と陽極 1 1 0 の間の電圧差は 3 0 V 以下であることが望ましい。アークプラズマ 1 4 0 が点火されるプラズマ源 1 0 0 は、堆積チャンバー 2 0 0 に取り付けられる。ロードロック 2 2 0 が備わってなる堆積チャンバー 2 0 0 は、例えばバルブ 2 0 5 を介してチャンバー 2 0 0 と接続されたターボ分子ポンプ 2 1 0 等によって排気され、基板加熱アセンブリ 2 3 0 を含んでなる。窒素等の不活性ガスや水素等の付加的なガスを注入するためのガス管 2 4 0 は、堆積チャンバーに接続される。コイル 2 5 0 によって形成される閉じ込め磁界 (c o n f i n i n g m a g n e t i c f i e l d) を変えることによって、
20
プラズマ密度を急激に変化させることもできる。

【 0 0 4 2 】

さらに、このチャンバーには、ガリウム、インジウムやアルミニウム等の金属が気化されるエフュージョンセル 3 0 0 が備わってなる。この付加的なエフュージョンセル 3 0 0 には、アクセプタ不純物として作用するマグネシウム、亜鉛や類似金属等の元素形態で用いられるのが好ましいとされるドーピング種が含まれてもよい。エフュージョンセルには、金属蒸気を完全に遮断するためのシャッター 3 1 0 が備わってなる。

【 0 0 4 3 】

基板 4 0 0 の加熱されたアセンブリは、プラズマ源においてアーク放電によって生成され、透過性陽極 1 1 0 を通過して堆積チャンバーに広がる低エネルギープラズマに完全にさらされる。アーク放電は、堆積チャンバー 2 0 0 における熱陰極 1 3 0 によって持続され、
30
堆積チャンバーにおいて、最も典型的には 10^{-2} m b a r の範囲だが、 10^{-4} m b a r から最低 10^{-1} m b a r という幅広い範囲の圧力で操作可能である。堆積チャンバー内を移動するプラズマ活性窒素は、金属蒸気と反応して基板 4 0 0 上にエピタキシャル窒化物膜を形成する。

【 0 0 4 4 】

通常エフュージョンセルは、例えば分子線エピタキシー装置等における超高真空において金属を気化させるために用いられる。しかし、本件においては、拡散的に輸送が行われる約 10^{-2} m b a r の典型圧力で生成される高密度低エネルギープラズマに金属蒸気を導入するために用いられる。このように、L E P E V P E はその他の方法とは全く異なる条件下で稼働される方法であるといえる。本発明の具体案の 1 つでは、内部の加熱された金属と熱反応が生じるのを防ぐと共に、接続管から堆積チャンバーまでの拡散輸送を防ぐように、エフュージョンセル 3 0 0 の領域は差動排気 3 2 0 される。
40

【 0 0 4 5 】

本発明の好適な具体案では、1 つの気化金属につき 1 つ以上のエフュージョンセル 3 0 0 が用いられる。それぞれのセルが異なる温度で稼働されることによって、1 つのセルから別のセルに切り替えることで成長率又はドーピング密度を急激に変えることが容易に可能となる。さらに、コイル 2 5 0 によって形成される磁場を変えることによって生じるプラズマ密度の変化によって、成長率のダイナミックレンジをさらに高めることができる。

【 0 0 4 6 】

本発明のまた別の具体案では、ガス状で用いられるのが好ましいドーピング元素につい
50

ては、堆積チャンバーに注入される際に付加的なガス管 240a が用いられる。例えば n 型ドーピングに用いられるシラン等のドーピングガスは、アルゴン等の不活性ガスに希釈されることが好ましい。ドーピングのダイナミックレンジは、1つのドーピングガスにつき 1つ以上のガス管を用いることで高めることができる。

【0047】

本発明による方法は、炭素含有の前駆体ガスを全く必要としないため炭素は用いられない。好適な具体案においては水素も使用せずに稼動される。水素を使用しない方法は熱アニールによるドーパントの活性化を必要としないため、この具体案は p ドープ GaN 層にとりわけ望ましい。

【0048】

LEPEVPE はプラズマ活性法であるので、エピ層及び基板の異なる熱膨張係数によって生じる引張応力が、成長温度から冷却される際に望ましくないクラック形成にしばしばつながる競争技術よりも低い基板温度で稼動されることができる。

【0049】

添付 A 下記の文書は参照として本件に組み込まれ、本件は下記文献に依存する。

米国特許文献

6 4 7 2 3 0 0	1 0 / 2 0 0 2	Nikolaev et al.
6 7 0 6 1 1 9	3 / 2 0 0 4	Tsvetkov et al.
6 8 1 8 0 6 1	1 1 / 2 0 0 4	Peczalski et al.
5 6 3 3 1 9 2	5 / 1 9 9 7	Moustakas et al.
6 4 5 4 8 5 5	9 / 2 0 0 2	von Kanel et al.
6 9 1 8 3 5 2	7 / 2 0 0 5	von Kanel et al.
5 5 8 0 4 2 0	1 2 / 1 9 9 6	Watanabe et al.
4 3 6 8 0 9 2	1 / 1 9 8 3	Steinberg et al.
4 9 4 8 4 5 8	8 / 1 9 9 0	Ogle
6 8 1 1 6 1 1	1 1 / 2 0 0 4	Johnson
5 7 8 8 7 9 9	8 / 1 9 9 8	Sterger et al.

その他の特許文献

WO 2 0 0 6 / 0 0 0 8 4 6 1 / 2 0 0 6 von Kanel et al.

追加出版物

J.D.Brown et al., 「シリコン (1 1 1) 基板上の 1 0 0 mm GaN に製造された AlGaIn / GaN H F E T s」, Solid-State Electronics, Vol. 46, No. 10 (October 2002) pp. 1535-1539.

S. Nakamura, 「InGaIn ベースのレーザーダイオード」, Annual Reviews on Material Science, Vol. 28 (1998) pp. 125-152.

S. Nakamura, 「InGaIn ベースの青色発光ダイオード及びレーザーダイオードにおける構造不完全性の役割」, Science, Vol. 281 (14 August 1998) pp. 956-961.

G.A.Smith et al., 「ハイドライド気相エピタキシー紫外発光ダイオードからの 3 4 1 nm 発光」, Journal of Applied Physics, Vol. 95, No. 12 (15 June 2004) pp. 8247-8251.

R. F. Davis et al., 「窒化ガリウム物質 - 進歩、現状及び潜在的な障害」, Proceedings of the IEEE, Vol. 90, No. 6 (June 2002) pp. 993-1004.

10

20

30

40

50

A. Dadger et al., 「シリコン上での窒化ガリウムの有機金属化学気相エピタキシー」, *physica status solidi (c)*, Vol. 0, No. 6 (September 2003) pp. 1583-1606.

T. Wang et al., 「サファイア基板に成育された $\text{AlGaIn} - \text{GaIn}$ ヘテロ構造における $10^4 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上の電子移動性」, *Applied Physics Letters*, Vol. 74, No. 23 (7 June 1999) pp. 3531-3533.

J. Blasing et al., 「低温 AlIn 中間層による応力低減の原因」, *Applied Physics Letters*, Vol. 81, No. 15 (7 October 2002) pp. 2722-2724.

10

C. R. Elsass, 「プラズマアシスト分子線エピタキシーによって成長された $\text{AlGaIn} / \text{GaIn}$ ヘテロ構造における電子輸送」, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 39, Part 2, No. 10B (15 October 2000) pp. L1023-1025.

C. Rosenbladet. al., 「低エネルギープラズマ化学気相成長法によるシリコンエピタキシー」, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, Vol. 16, No. 5 (Sept/Oct 1998), pp. 2785-2790.

Heung-Sik Tae et al., 「超高真空電子サイクロトロン共鳴化学気相成長法による低温シリコンホモエピタキシー」, *Applied Physics Letters*, Vol. 64, No. 8 (21 February 1994) pp. 1021-1023.

20

C. B. Vartuli et al., 「III-V 族窒化物の ICl / Ar 電子サイクロトロン共鳴プラズマエッチング」, *Applied Physics Letters*, Vol. 69, No. 10 (2 September 1996), pp. 1426-1428.

W. Z. Collison et al., 「プラズマモデリング及びラングミュア探針を用いた大ウェハーの低圧誘導結合プラズマエッチングの研究」, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, Vol. 16, No. 1 (Jan/Feb 1998), pp. 100-107.

30

R. J. Shul et al., 「 GaIn の誘導結合プラズマエッチング」, *Applied Physics Letters*, Vol. 69, No. 8 (19 August 1996), pp. 1119-1121.

J. Hopwood, 「プラズマ処理に用いられる誘導結合プラズマの検討」, *Plasma Source Science and Technology*, Vol. 1, No. 2 (May 1992) pp. 109-116.

D. S. Green et. al., 「高周波プラズマアシスト分子線エピタキシーにおける GaIn の CBr_4 との炭素ドーピング」, *Journal of Applied Physics*, Vol. 95, No. 12 (15 June 2004) pp. 8456-8462.

40

H. von Kanel, 「低エネルギープラズマ化学気相成長法によって成長された変調ドープ Ge 量子井戸における超高正孔移動度」, *Applied Physics Letters*, Vol. 80, No. 16 (22 April 2002) pp. 2922-2924.

P. Sutter et al., 「スパッタエピタキシャル $\text{Si} / \text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ヘテロ構造における量子輸送」, *Applied Physics Letters*, Vol. 67, No. 26 (25 December 1995) pp. 3954-3956.

【図面の簡単な説明】

【0050】

50

【図１】誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）源及びエフュージョンセルを備えた低エネルギープラズマ気相エピタキシー（ＬＥＰＥＶＰＥ）装置の概略側面図である。

【図２】低エネルギープラズマにさらされた基板上の成長膜を示した概略図である。

【図３】磁界に閉じ込められたプラズマの概略図である。

【図４】ＩＣＰ源及びエフュージョンセルを備え、基板が下方に向けられたＬＥＰＥＶＰＥ装置の改良案の概略図である。

【図５】ＩＣＰ源及びスパッタ源を備えたＬＥＰＥＶＰＥ装置の概略側面図である。

【図６】ＤＣプラズマ源及びエフュージョンセルを備えたＬＥＰＥＶＰＥの本発明による装置を示した概略図である。

【符号の説明】

10

【 0 0 5 1 】

1 0	装置	
2 0	堆積チャンバー	
2 1	チャンバー内部	
2 2	ガス注入口	
2 3	ガス管	
2 4	排気管	
2 6	絶縁体	
2 8	誘電体窓	
3 0	コイルアセンブリ	20
3 2	インピーダンス整合回路網	
3 4	高周波発生器	
3 6	プラズマ	
4 0	エフュージョンセル	
4 0 a	付加的なエフュージョンセル	
4 2	高速シャッター	
5 0	堆積アセンブリ / 基板ホルダ	
5 4	基板	
5 5	成長膜	
5 6	インピーダンス整合回路網	30
5 8	高周波発生器	
6 0	スパッタ源	
6 2	スパッタターゲット / スパッタガン	
6 4	インピーダンス整合回路	
6 6	電源	
8 0	シャッター板	
8 2	シャッターアセンブリ	
1 0 0	プラズマ源	
1 1 0	陽極	
1 2 0	ガス注入口	40
1 3 0	熱陰極	
1 4 0	アークプラズマ	
2 0 0	堆積チャンバー / プラズマチャンバー	
2 0 5	バルブ	
2 1 0	ターボ分子線ポンプ	
2 2 0	ロードロック	
2 3 0	基板加熱アセンブリ	
2 4 0	ガス管	
2 4 0 a	ガス管	
2 5 0	コイル	50

3 0 0 蒸気放出部 / エフュージョンセル
 3 1 0 シャッター
 3 2 0 差動排気部
 4 0 0 基板

【図 1】

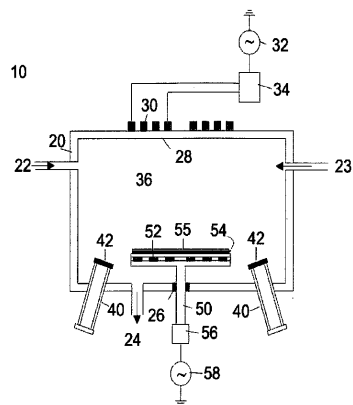


FIG. 1

【図 2】

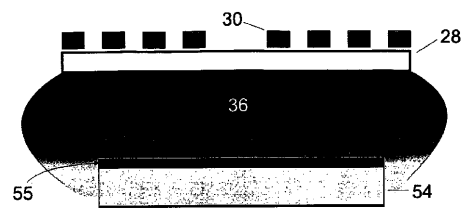


FIG. 2

【図 3】

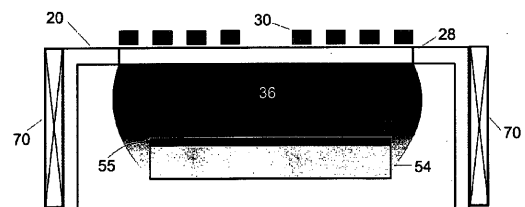


FIG. 3

【 図 4 】

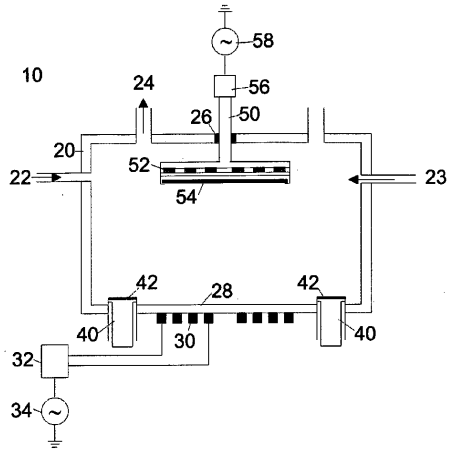


FIG. 4

【 図 5 】

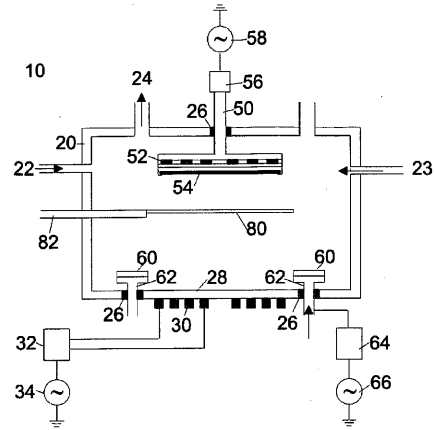


FIG. 5

【 図 6 】

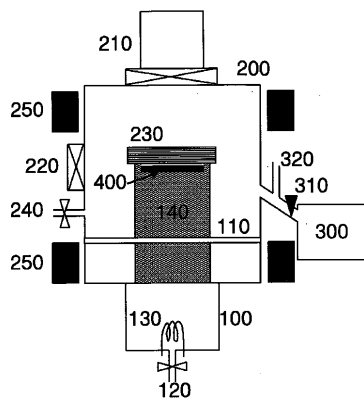


FIG. 6

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
H 0 1 S	5/323	(2006.01)	H 0 1 S	5/323	6 1 0
C 3 0 B	23/08	(2006.01)	C 3 0 B	23/08	P

(56)参考文献 特開 2 0 0 4 - 2 8 8 9 6 4 (J P , A)
 特開平 1 0 - 0 1 2 9 0 8 (J P , A)
 特開昭 6 1 - 1 3 5 1 2 6 (J P , A)
 特開平 0 9 - 2 0 9 1 4 6 (J P , A)
 特開平 0 3 - 1 4 6 6 5 6 (J P , A)
 特開昭 6 1 - 0 5 3 7 1 9 (J P , A)
 特開平 0 7 - 2 8 8 2 3 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 H 0 1 L 2 1 / 2 0 3
 H 0 1 L 2 1 / 2 0 5