J. Plasma Fusion Res. Vol.97, No.9 (2021) 517-521

小特集 先端デバイス構造を実現する超絶ドライエッチング技術の最前線

3．窒化物半導体プラズマエッチングにおける原子層反応制御と低ダメージプロセス

3. Reaction Control of Atomic Layer and Low Damage Processes for Plasma Etching of Nitride Semiconductor

堤　隆嘉，石川健治，近藤博基，関根　誠，堀　勝
TSUTSUMI Takayoshi, ISHIKAWA Kenji, KONDO Hiroki, SEKINE Makoto and HORI Masaru
名古屋大学　低温プラズマ科学研究センター

（原稿受付：2021年5月25日）

窒化物半導体のひとつであるGaNの次世代パワーデバイスへの応用には，微細加工技術であるプラズマエッチングプロセスにより誘起される表面ダメージの低減が課題に挙げられる．ダメージレスプロセスとして期待されるGaNの高温エッチングと原子層エッチングにおいても，イオンによる欠陥密度の増加や不純物の残留，反応生成物の揮発性の違いによる組成比の偏り，ラジカルによる欠陥部での優先的エッチングといったダメージが形成される．これらプラズマ誘起ダメージにおけるプラズマ内活性種の表面反応の作用メカニズムを解析した．

Keywords:
plasma etching, damage, gallium nitride, atomic layer etching, ion bombardment, radical adsorption, in-situ XPS

3.1　はじめに

窒化物半導体である窒化ガリウム（GaN）を用いたパワーデバイスのゲートリセス構造などの微細加工プロセスにプラズマエッチングが利用されている．GaNの次世代パワーデバイスの更なる小型化・高効率化に向け，プラズマエッチングに要求されるプロセス特性に表面荒れの抑制やエッチング形状の制御，ダメージレスなどが挙げられる．

一般的にGaNのプラズマエッチングは室温で塩素ガスを使用されるが，塩素プラズマにより誘起されるダメージが次世代パワーデバイスの実現の妨げとなる．プラズマ誘起ダメージに表面のN/Ga比の低下や表面荒れがあるが，これは塩素プラズマエッチングの反応生成物である窒素塩化物および窒素の比較的高い蒸気圧により，表面から窒素の優先的脱離が生じるためである[1]．さらに高エネルギーのイオンが表面へ入射することで結晶構造の乱れや空孔の生成を誘発するとともにバンドギャップ以上の高エネルギーのフォトンも光学特性や電気特性を劣化させることが報告されている[2-4]．

ダメージレスなGaNプラズマエッチングとして，原子層レベルでの加工が可能でありイオン誘起ダメージの抑制が期待できる原子層エッチング（ALE:Atomic Layer Etching）技術の確立も強く望まれている[5,6]．その1つに塩素ラジカルによる吸着プロセスとアルゴンイオンによる脱離プロセスを交互に繰り返すことでALEを実現する手法がある[7,8]．まず，吸着プロセスでは，塩素プラズマ中の塩素原子がGaN膜の再表面の原子のみに吸着することで塩素とGaNとの反応は自己停止し再表面のみ改質層が形成される．次に脱離プロセスではアルゴンプラズマ中のイオンにより改質層にエネルギーを与えることで，表面反応場で揮発性の高いGaClxやNClxが生成され改質層から脱離する．飽和吸着と飽和脱離という自己停止反応により高い制御性を有するが，上記の理想の表面反応メカニズムは，脱離プロセス中のイオン衝突により誘起される数原子層分の反応場での欠陥生成により，実際の表面反応とは大きな乖離がある．

本章では塩素プラズマを用いたGaNのエッチングにおいて，組成比変化や表面荒れの低減など，プラズマ誘起ダメージの抑制効果について活性種の表面反応への作用メカニズムを含めて説明するとともに，GaNのサイクルプロセスである原子層エッチングにより，塩素原子の表面吸着反応とアルゴンイオンによる表面脱離反応をそれぞれを分けることで表面反応機構をより正確に解明し，それを基にしたエッチング深さやイオン照射ダメージの制御についても紹介する．

3.2　高温塩素プラズマエッチングのN/Ga比と表面荒れ制御

プラズマエッチングでは基板温度は100℃程度以下にすることが一般的であるが，GaNにおいて室温ではGa系塩化物の蒸気圧に比べ窒素系反応生成物であるNCl_3やN_2は非常に高く，それらは温度上昇にともない平衡状態に近づく[9-12]．つまり，高温では表面から窒素の優先的脱離

Center for Low-temperature plasma sciences, Nagoya University, Nagoya, AICHI 464-8601, Japan
coreaponding author's e-mail: tsutsumi@plasma.engg.nagoya-u.ac.jp

©2021 The Japan Society of Plasma Science and Nuclear Fusion Research

を抑制し，結果的にN/Ga比の劣化を防ぐ効果が期待できる．高温処理によるGaNのN/Ga比および表面荒れの抑制効果を調べるとともに，プラズマ内の活性種であるイオン・ラジカル・フォトンを独立照射することで高温表面での活性種の作用メカニズムを調べている．

3.2.1　高温プロセスによるダメージ抑制効果

高温プラズマエッチングは，13.56 MHzの高周波電圧をアンテナに印加することで誘導結合プラズマを生成し，基板温度を300～600℃の範囲で制御されている．また，温度制御をしない場合においてもプラズマからの入熱により基板温度は約200℃まで上昇した．イオンエネルギー制御のために3.2 MHzのバイアス電圧を基板ステージに印加した．プロセスガスとして塩素ガスを装置に導入し，圧力が20 Paになるよう制御している[13]．

高温エッチングでは，200℃から600℃の基板温度上昇に伴いエッチング速度6 nm/minから200 nm/minに増加する．つまり，高温プロセスがNおよびGaの表面からの脱離が促進されていることが示唆された．先行研究の結果において，室温エッチングではN/Ga比が0.84から0.38まで減少したのに対して，高温エッチングではエッチング前後でのN/Ga比は，600℃ではわずかに減少がみられるものの，大きな変化はみられなかった．比較実験の600℃下でのアルゴンプラズマ処理では，表面にGaが多く残留することで，N/Ga比は0.10まで劣化する．一方で，高温下の塩素エッチングはGaの残留は確認できず，Ga系の反応生成物である塩化物$GaCl_x$として揮発脱離すると考えられる．高温下でのGa系塩化物の揮発脱離の促進は，GaとNの脱離速度が平衡状態となり，N/Ga比の劣化が抑制される．

図1は各温度でのエッチング後のGaN表面のAFM像およびそのラインプロファイルを示す．400℃以下では表面荒れが2.6 nm以下と比較的表面荒れは抑制できており，500℃以上では多数のエッチピットといわれる窪みが形成されていることがわかる．このエッチピットの数は貫通転移密度とよく一致しており，その転移部で優先的に塩素ラジカルの化学反応が促進されることが原因と考えられる．

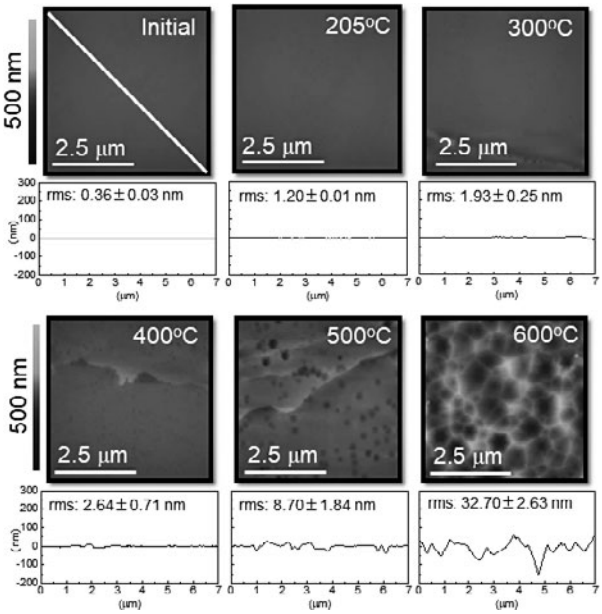

図1　高温エッチング後のGaN表面の原子間力顕微鏡像およびそのラインプロファイルの温度依存性[13]．Copyright ([2015]) The Japan Society of Applied Physics.

3.2.2　フォトンの表面反応への作用メカニズム

貫通転移での塩素ラジカルの化学反応の促進によりエッチピットの形成および表面荒れの増加が生じる．プラズマにより生成されるイオンとラジカル，フォトンのそれぞれの活性種の表面反応へのそれぞれの作用メカニズムをPAPE（Pallet for plasma evaluation）法を用いて調べている[14, 15]．ラジカルの作用は，Si板をGaNの頭上0.5 mmの位置に設置することで，イオンとフォトンのGaN表面への入射を遮断することで調べている．ラジカルとフォトンの相乗効果はSi板を約115 nmの真空紫外光（VUV）まで透過するMgF_2に変更することで調べている．**図2**は600℃でのプラズマ（イオン＋ラジカル＋フォトン）とラジカル，ラジカル＋フォトンによる処理後のGaN表面のそれぞれのAFM像およびそのラインプロファイルを示す．プラズマ処理後の表面荒れが32.7 nmに対して，ラジカル処理においては136 nmに増加している．これは塩素ラジカルとGaNとの化学反応による多数のエッチピットの形成に起因する．一方で，MgF_2を用いたラジカルとフォトンの同時照射では39.5 nmと十分に表面荒れが抑制されることがわかった．

Si材料の塩素エッチングにおいて紫外領域のフォトンが原子間の結合を切断しSiとClの反応を促進することが知られている[16]．500℃以上ではGaNの塩素エッチングにおいても紫外領域のフォトンが点欠陥を生成することを報告

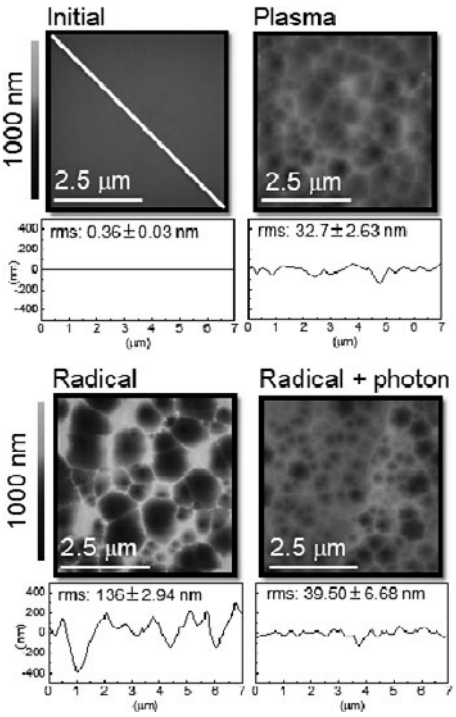

図2　高温下でのプラズマ，ラジカル，ラジカル＋フォトン処理後のそれぞれのGaN表面の原子間力顕微鏡像およびそのラインプロファイル[15]．Copyright ([2017]) The Japan Society of Applied Physics.

している[17]．したがって，ラジカルとフォトンの相乗効果による表面荒れの抑制への他の作用を考慮する必要がある．

図 3 より，プラズマ処理後では N/Ga 比が初期膜の 0.93 から 0.84 に減少したのに対して，ラジカル照射のみでは 2.66 へと大幅に増加している．これは，600℃では反応生成物である窒素塩化物 NCl_3 よりも $GaCl_3$ の蒸気圧が高いことに起因すると考えられる．さらに酸素の割合が 72.7% まで増加していることから，酸化膜が表面に形成されたことがわかった．この酸化膜の大幅な増加は，ラジカル処理により形成された再表面の塩化層が大気曝露により酸化したことが原因と考えられる．ラジカルとフォトンの同時照射では酸素割合は初期膜から変化はみられず，N/Ga 比は 0.73 に減少した．この結果より，フォトンは塩化層の減少と Ga の優先的脱離を抑制していると考えられる．これは，フォトンが塩化層での $GaCl_x$ や NCl_x を光解離させ，揮発脱離する反応生成物である $GaCl_3$ と NCl_3 の生成を阻害しているためである．

GaN の高温下での塩素エッチングでは，紫外線領域のフォトンが表面に形成された塩化物を脱離前に光解離することで，エッチング反応を抑制する作用が働く．この作用がエッチピットの形成つまり表面荒れの抑制へと導く．GaNのようなワイドバンドギャップの化合物半導体材料ではプラズマエッチングにおけるフォトンの作用を考慮する必要がある．

3.3　原子層エッチングにおけるプラズマ誘起ダメージ

塩素吸着を用いた GaN の ALE では，サイクリックに塩素ラジカル照射とアルゴンイオン照射を繰り返し行うことで，塩素ラジカルによる塩化物の生成反応メカニズムとイオン照射により形成されるダングリングボンドや脱離反応メカニズムをより正確に解析することができ，プロセス後の塩素の残留，組成比の偏りといったダメージを評価することが可能である．これらダメージを考慮した反応モデルの構築には，原子空間分解能を有する表面解析装置が必要であり，試料の大気暴露による表面酸化や水や炭素の付着

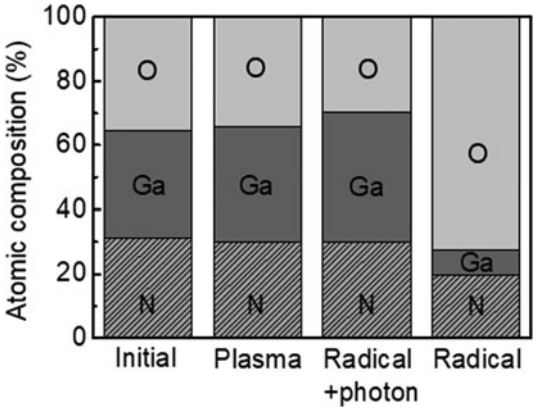

図 3　高温下でのプラズマ，ラジカル，ラジカル＋フォトン処理後のそれぞれの組成比[15]．Copyright ([2017]) The Japan Society of Applied Physics.

が反応モデル解明の妨げとなるため，全ての表面解析を *In-situ* で計測する必要がある．イオンのエネルギーとフラックス，ならびに塩素ラジカルの照射を高精度に制御可能なプラズマビーム装置と *in-situ* 角度分解 X 線光電子分光法（AR XPS）を用いて，塩素吸着を用いた ALE における GaN の表面反応場のダメージ生成機構が明らかにされている[18]．

3.3.1　塩素吸着層及び Ga リッチ層のドーズ依存性

塩素ラジカル照射とアルゴンイオン照射を 1 サイクルとし，サイクルプロセス途中の GaN 表面での反応を解析するため，アルゴンスパッタによる自然酸化膜除去後 GaN に対して 5 サイクル後の GaN 基板状態を初期状態とし，続く塩素ラジカル照射及びアルゴンイオン照射の各ステップの最後に GaN 表面状態の変化を *in-situ* ARXPS で表面分析されている．

GaN 表面を上から塩素吸着層，Ga リッチ層，GaN 層の 3 層の単純な層構造モデルを仮定し，ARXPS の計測結果から GaN 層構造モデルにおける塩素吸着層及び Ga リッチ層の膜厚の変化を議論している．プラズマビーム装置を用いて塩素ラジカル照射とアルゴンイオン照射を行っている．フラックス $3.8\times10^{16}\ cm^{-2}\cdot s^{-1}$ の塩素ラジカルを室温下の表面に照射し，アルゴンイオン照射時は，プラズマビーム装置の加速電極に 100 V（200 V）の直流電圧を印加することで，116.0 eV（214.6 eV）のアルゴンイオンを $1.8\times10^{13}\ cm^{-2}\cdot s^{-1}$（$3.2\times10^{13}\ cm^{-2}\cdot s^{-1}$）を表面に照射している．

図 4 に層構造モデルにより算出した塩素吸着層及び Ga リッチ層の膜厚と塩素およびアルゴンイオンドーズの関係を示す．塩素ラジカル照射前後での塩素吸着層の膜厚は 0.29 nm から 0.47 nm に増加したのに対して Ga リッチ層の膜厚は 0.44 nm から 0.18 nm に減少している．塩素吸着層と Ga リッチ層の合計膜厚を比較すると，塩素ラジカル照射前後で 0.08 nm 減少しており，Ga リッチ層内の Ga 原子が塩素吸着と同時に揮発脱離したと考えられる．

Ga 原子の体積密度として GaN の密度 $4.38\times10^{22}\ cm^{-3}$ を揮発脱離した Ga 原子は単位面積あたり 3.5×10^{14} 個となる．Ga 原子が $GaCl_3$ として揮発脱離したと仮定すると，Ga 揮発脱離に寄与した塩素原子は単位面積当たり 1.05×10^{15} 個となる．また，塩素吸着層として Ga 原子に吸着した塩素原子は単位面積あたり 7.38×10^{14} 個となる．したがって，塩素ラジカル照射プロセスにおいて Ga 原子と反応した塩素原子の総量は $1.79\times10^{15}\ cm^{-2}$ となる．反応の飽和に必要な塩素ドーズ量を $3\tau=7.56\times10^{19}\ cm^{-2}$ とすると，塩素原子の吸着確率は 0.0024% となる．

6 サイクル目のアルゴンイオン照射において，イオン照射前後で塩素吸着層の膜厚は 0.47 nm から 0.29 nm に減少し，Ga リッチ層の膜厚は 0.18 nm から 0.40 nm に増加している．このことから塩素吸着層 0.18 nm をエッチングすると同時に Ga リッチ層 0.22 nm 分の N 原子を脱離させていることが考えられる．

これらの減少量も GaN の 1 分子層厚さ 0.259 nm と同スケールであり，本プロセスが原子層スケールのプロセスで

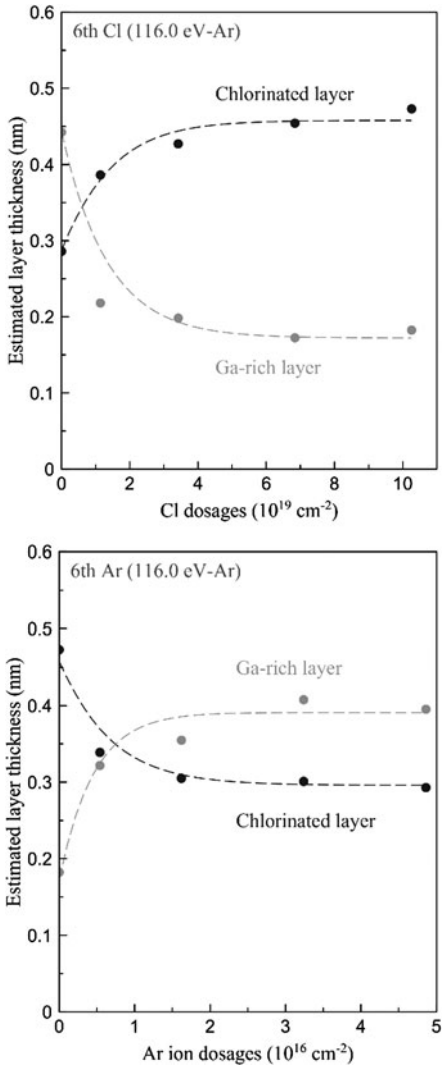

図 4　ALE 中の塩素吸着層と Ga リッチ層の Cl ラジカルと Ar イオンのドーズ量依存性．Reproduced from [M. Hasegawa et al., J. Vac. Sci. Technol. A 38, 042602 (2020).], with the permission of the American Vacuum Society.

あることを示している．*In-situ* ARXPS により，ALE のラジカル吸着とイオン照射による表面反応への作用が明らかになった．理想の吸着プロセスではラジカルは吸着層のみの形成であるが，実際にはイオン照射により改質されたダメージ層から Ga の揮発脱離するエッチング作用があることがわかる．また，イオンは塩素吸着層の脱離のみならず，Ga リッチ層から窒素原子を脱離させる現象も同時に誘発していることがわかる．

3.3.2　深さ方向組成分布のイオンエネルギー依存性

in-situ ARXPS により得られた結果を最大エンタルピー法（MEM）により深さ方向組成分布を算出することができる[19-21]．**図 5** にイオンエネルギー 116.0 eV と 212.6 eV のサイクルプロセスにおける 6 サイクル目ラジカル照射及び 6 サイクル目イオン照射後 Ga 3d 成分の深さ方向組成分布を示す．Ga-Ga 及び Ga-Cl_x の深さを各成分の割合が最大値の 1/e に減少したときの深さと定義した．**図 5** (a)と(c)よりイオンエネルギーとともに Ga-Cl の組成比の最大値が 0.71 から 0.82 へ増加しており，塩素の侵入深さも 0.8 nm から 1.1 nm へ増加した．また，どちらにおいても Ga-Cl_2は表面から 0.5 nm 程度の浅い領域にのみにしか分布しないことが確認できた．

図 5 (b)と(d)より，イオンエネルギーとともに Ga-Ga の組成比の最大値が 0.52 から 0.62 へ，深さが 0.8 nm から 1.1 nm へ増加した．つまり，イオンにより形成された Ga ダングリングボンドの深さは，**図 5** (a)と(c)の塩素の侵入深さと一致していることがわかる．したがって，アルゴンイオンにより形成された Ga ダングリングボンドが塩素ラジカルの吸着サイトになることがわかった．

以上より，深さ方向の塩素吸着挙動とイオン衝撃によって形成される Ga ダングリングボンドの深さ方向分布は密接に関係しており，塩素吸着層の厚さはアルゴンイオンエネルギーによって制御することができると考えられる．

3.4　まとめと今後の展望

GaN のエッチング技術として高温エッチングと原子層エッチングの 2 つを挙げることで，プラズマ誘起ダメージの抑制効果および活性種の表面反応への作用メカニズムを説明した．

300℃以上の高温下での塩素エッチングは，室温でのエッチングで生じる表面からの窒素の優先的な揮発脱離を防ぎ，組成分布偏りや表面荒れを抑制する効果があると同時に，600℃ではラジカルと欠陥部の反応レートが高くなりすぎ，イオンやフォトンの適切なドーズ量がなければ，表面荒れが非常に大きくなるといった問題が生じる．特にプラズマからの真空紫外域のフォトンは，塩素化合物が表面から揮発脱離する前に光解離を誘起することで，Ga の優先的な脱離を抑制する効果がある．

原子層エッチングでは塩素ラジカルによる吸着反応とアルゴンイオンによる脱離反応を交互に繰り返すことで，イオン衝撃により誘起されるダメージが塩素ラジカルの吸着挙動に及ぼす影響を原子スケールで分析することができる．イオンは塩化物の脱離のみならず，窒素原子を脱離させ Ga リッチ層の形成を誘発しており，塩素ラジカルはその Ga リッチ層から Ga を揮発脱離するエッチング作用がある．このダメージ層と塩素吸着深さはよく一致しており，エッチング深さはダメージ層を制御つまりイオンエネルギーにより制御にすることが可能である．しかしながら，アルゴンイオン照射後も GaN 表面に塩素原子および Ga ダングリングボンドが残存しており，低ダメージ化の課題が解決できていないことがわかる．

これらの結果より，GaN エッチングにおける低ダメージ化には基板温度や活性種のドーズ量，イオンエネルギーが重要なパラメータであることがわかる．基板温度においては，プラズマからの入熱によりプロセス時間とともに基板温度は経時変化し，それに伴いそれぞれの塩化物の脱離速度も変化する．したがって，リアルタイムでの基板温度とラジカル密度のモニタリングとさらなる高精度なイオンエネルギー制御が低ダメージエッチングの実現において必要になると予想される．

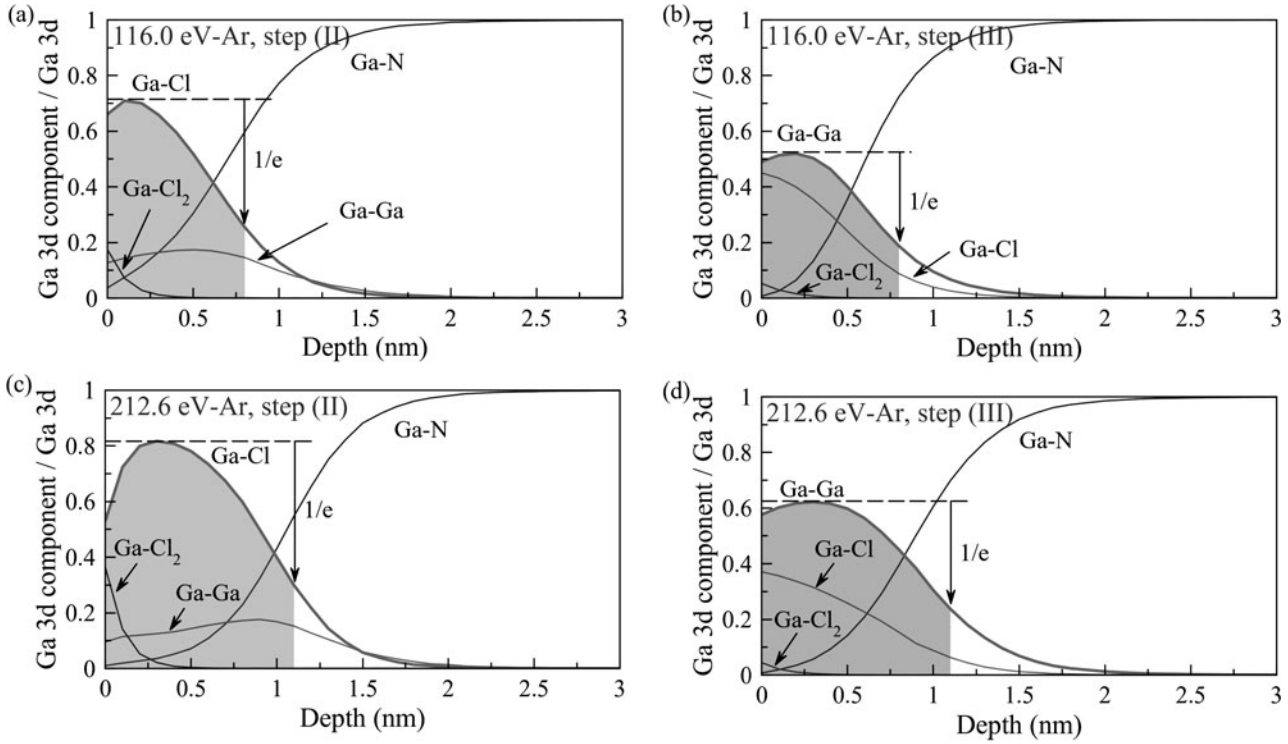

図 5　*In-situ* ARXPS と MEM により計算した深さ方向組成分布の Ar イオンエネルギー依存性．Reproduced from [M. Hasegawa et al., J. Vac. Sci. Technol. A 38, 042602 (2020).], with the permission of the American Vacuum Society.

参 考 文 献

［1］S. Chen *et al.*, AIP Adv. **2**, 022149 (2012).
［2］Y.H. Lai *et al.*, J. Phys. Chem. B **105**, 10029 (2001).
［3］T. Hashizume *et al.*, Appl. Phys. Lett. **80**, 4564 (2002).
［4］M. Minami *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 08JE03 (2011).
［5］S. Ookubo, Nikkei Electronics Asia, Aug. (2006).
［6］J.J. Freedsman *et al.*, Appl. Phys. Express **7**, 041003 (2004).
［7］C. Kauppinen *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A **35**, 060603 (2017).
［8］T. Ohba *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **56**, 06HB06 (2017).
［9］B. Brunetti *et al.*, J. Chem. Eng. Data **55**, 98 (2010).
［10］G.T. Armstrong, J. Res. Natl. Bur. Stand. **53**, 263 (1954).
［11］C. Bernard *et al.*, J. Chem. Thermodynamics **20**, 129 (1988).
［12］T.F. O'Brien *et al.*, in *Handbook of Chlor-Alkali Technology* Volume I: Fundamentals (Springer, New York, U. S. A., 2005) p. 921.
［13］Z. Liu *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **54**, 06GB04 (2015).
［14］S. Uchida *et al.*, J. Appl. Phys. **103**, 073303 (2008).
［15］Z. Liu *et al.*, Appl. Phys. Express. **10**, 086502 (2017).
［16］S. Samukawa *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **46**, L64 (2007).
［17］Z. Liu *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **56**, 096501 (2017).
［18］M. Hasegawa *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A **38**, 042602 (2020).
［19］G.C. Smith and A.K. Livesey, Surf. Interface Anal. **19**, 175 (1992).
［20］A.K. Livesey, and G.C. Smith, J. Electron Spectrosc. Relat. Ph. **67**, 439 (1994).
［21］N. Layadi *et al.*, J. Appl. Phys. **81**, 6738 (1997).