

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-329669
(P2002-329669A)

(43) 公開日 平成14年11月15日 (2002. 11. 15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 L 21/203		H 0 1 L 21/203	S 4 G 0 7 7
C 3 0 B 23/08		C 3 0 B 23/08	P 5 F 0 4 1
H 0 1 L 33/00		H 0 1 L 33/00	C 5 F 1 0 3
			D

審査請求 未請求 請求項の数13 OL (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-132087(P2001-132087)

(22) 出願日 平成13年4月27日 (2001. 4. 27)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 秩父 重英

茨城県つくば市松代1-29-21

(74) 代理人 100093230

弁理士 西澤 利夫

Fターム(参考) 4G077 AA03 BB07 BE15 DA12 EA04
SB01

5F041 CA40 CA41 CA46 CA67

5F103 AA08 BB23 DD01 DD30 GG01

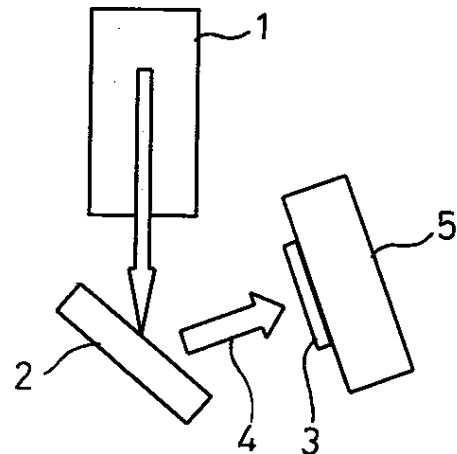
HH04 NN01 NN06 RR06

(54) 【発明の名称】 成膜方法および成膜装置ならびに半導体発光装置

(57) 【要約】

【課題】 ダメージフリーな高機能エピタキシャル被膜形成を容易に行うことのできる、新しい成膜方法および成膜装置を提供する。

【解決手段】 ヘリコン波励起プラズマによりターゲットをスパッタし、プラズマの到達しない基板上へエピタキシャル成長を行う。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ヘリコン波励起プラズマによりターゲットをスパッタし、エピタキシャル成長を行うことを特徴とする成膜方法。

【請求項 2】 ターゲットの法線方向に対し、プラズマ入射角 θ_1 と基板への出射角 θ_2 とを同じにする、または $(\theta_2 - \theta_1) / \theta_2$ を $\pm 20\%$ 以内に収める請求項 1 の成膜方法。

【請求項 3】 成長時に原料ガスを分離供給する請求項 1 または 2 の成膜方法。

【請求項 4】 成長時の基板部分の圧力を 3mTorr 以下とする請求項 1 ないし 3 のいずれかの成膜方法。

【請求項 5】 プラズマ源としてヘリコン波励起プラズマが用いられており、当該ヘリコン波励起プラズマによりターゲットがスパッタされ、エピタキシャル成長が行われることを特徴とする成膜装置。

【請求項 6】 ターゲットの法線方向に対し、プラズマ入射角 θ_1 と基板への出射角 θ_2 とが同じ、または $(\theta_2 - \theta_1) / \theta_2$ が $\pm 20\%$ 以内に収まっている請求項 5 の成膜装置。

【請求項 7】 成長時に原料ガスを分離供給可能な請求項 5 または 6 の成膜装置。

【請求項 8】 成長時の基板部分の圧力が 3mTorr 以下である請求項 5 ないし 7 のいずれかの成膜装置。

【請求項 9】 請求項 1 ないし 4 のいずれかの成膜方法または請求項 5 ないし 8 のいずれかの成膜装置を用いて作製されることを特徴とする半導体発光装置。

【請求項 10】 半導体が III 族窒化物半導体である請求項 9 の半導体発光装置。

【請求項 11】 成長時の原料ガスにアンモニアまたは有機窒素ガスが使用されている請求項 10 の半導体発光装置。

【請求項 12】 半導体が酸化物半導体である請求項 9 の半導体発光装置。

【請求項 13】 成長時の原料ガスに酸素もしくは笑気ガスもしくはオゾンガス、またはそれらのプラズマが使用されている請求項 12 の半導体発光装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この出願の発明は、成膜方法および成膜装置ならびに半導体発光装置に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、高性能な半導体膜や光機能膜等の高機能性被膜形成などに有用な、ダメージフリーな高機能エピタキシャル被膜形成を容易に行うことのできる、新しい成膜方法および成膜装置、ならびにそれらにより作製される新しい半導体発光装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、ITO（酸化インジウム錫）や ZnO : B, Al（ボロン・アルミニウム添加酸化亜鉛）

などの酸化物半導体は、たとえば透明導電性電極・窓材として太陽電池や光検出器、可視発光ダイオードに利用されている。また、単結晶 ZnO のエピタキシャル成長膜は可視から紫外領域での発光素子材料としても注目されている。他方、ZnO と類似の特性を示す GaN は、単結晶はもとより、ガラスや金属、酸化膜上に堆積させた多結晶薄膜においても強い発光を呈する。したがって、バンド構造が類似で酸化に対し強い（はじめから酸化物である）ZnO は、安価な多結晶薄膜発光素子材料としても注目される。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来の成膜技術では、成長中の膜損傷が大きく、光学特性に優れた多結晶薄膜の形成は困難であった。たとえば、従来の DC、RF スパッタ法では、基板 - ターゲット間にプラズマを発生するため超薄膜に対する損傷が避け難いのである。

【0004】 そこで、この出願の発明は、以上のとおり事情に鑑みてなされたものであり、従来技術の問題点を解消し、ダメージフリーな高機能エピタキシャル被膜形成を容易に行うことのできる、新しい成膜方法および成膜装置、ならびに新しい半導体発光装置を提供することを課題としている。

【0005】

【課題を解決する手段】 この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、ヘリコン波励起プラズマによりターゲットをスパッタし、エピタキシャル成長を行うことを特徴とする成膜方法（請求項 1）を提供し、この成膜方法において、ターゲットの法線方向に対してプラズマ入射角 θ_1 と基板への出射角 θ_2 とを同じにする、または $(\theta_2 - \theta_1) / \theta_2$ を $\pm 20\%$ 以内に収めること（請求項 2）や、成長時に原料ガスを分離供給すること（請求項 3）や、成長時の基板部分の圧力を 3mTorr 以下とすること（請求項 4）をも提供する。

【0006】 また、この出願の発明は、プラズマ源としてヘリコン波励起プラズマが用いられており、当該ヘリコン波励起プラズマによりターゲットがスパッタされ、エピタキシャル成長が行われることを特徴とする成膜装置（請求項 5）をも提供し、この成膜装置において、ターゲットの法線方向に対し、励起プラズマ入射角 θ_1 と基板への出射角 θ_2 とが同じ、または $(\theta_2 - \theta_1) / \theta_2$ が $\pm 20\%$ 以内に収められていること（請求項 6）や、成長時に原料ガスを分離供給可能なこと（請求項 7）や、成長時の基板部分の圧力が 3mTorr 以下であること（請求項 8）をも提供する。

【0007】 さらにまた、この出願の発明は、上記の成膜方法または成膜装置を用いて作製されることを特徴とする半導体発光装置（請求項 9）をも提供し、この半導体発光装置において、半導体が III 族窒化物半導体であり（請求項 10）、その場合に成長時の原料ガスにアン

モニアまたは有機窒素ガスが使用されていること（請求項 11）や、半導体が酸化物半導体であり（請求項 12）、その場合に成長時の原料ガスに酸素もしくは笑気ガスもしくはオゾンガス、またはそれらのプラズマが使用されていること（請求項 13）を提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】この出願の発明の成膜方法は、高真空中で低エネルギープラズマ電子を高密度に発生できる「ヘリコン波励起プラズマ」（HWP: Helicon-Wave excited Plasma）をリモートソースとして、大面積化の可能なスパッタ法に適用した、ZnOおよびMgZnO、CdZnOなどの混晶やGaN、InGaN、AlGaN、AlInGaNなどの混晶のスパッタエピタキシー単結晶成長法である。すなわち、基板 - ターゲット間にプラズマをたえず、ヘリコン波励起プラズマをリモートプラズマ的に用いてターゲットのみをスパッタし、基板へのプラズマ損傷を低減させると同時に真空度を高め、単原子層レベルでのエピタキシャル成長を実現する方法である。

【0009】この成膜方法では、たとえば図1に例示したように、比較的高真空（たとえば3mTorr以下、より好ましくは1mTorr以下）で発生させる弱磁界アシスト低エネルギープラズマを、プラズマ源（1）により基板（3）から隔離して発生させて、ターゲット（2）を衝撃する。これにより、ブルーム的なスパッタ粒子（4）のみが基板（3）に供給され、膜損傷が劇的に減少するのである。また、ターゲット（2）にバイアスを与えることにより所望の並進エネルギーを与えることが可能であり、成長部は真空度が高く、基板ヒータ（5）などによる基板加熱も可能となり、新しいエピタキシー法が実現されることになる。

【0010】図2は、上記成膜方法を実行するこの出願の発明の成膜装置の一例を示したものである。たとえばこの図2に例示したように、この出願の発明の成膜装置では、プラズマ源としてヘリコン波励起プラズマが用いられており、ヘリコン波励起プラズマによりターゲットがスパッタされて、エピタキシャル成長が行われる構成となっている。

【0011】より具体的には、図2の例では、ヘリコン波励起プラズマを発生させる石英管（11）と、連続高周波場を発生させるRFアンテナ（12）と、弱磁界を発生させる一対のコイル（13a）（13b）と、ターゲット（14）および永久磁石（15）ならびに基板ホルダー（16）およびシャッター（17）が設置された真空チャンバー（18）とを有している。

【0012】永久磁石（15）はターゲット（14）の裏側に位置し、ヘリコン波励起プラズマを集束させるためのDCバイアスをターゲット（14）に与える。基板ホルダー（16）は、図示していないが基板ヒータを備え、保持した基板を加熱可能となっている。基板に回転

機構が備えられていても良い。

【0013】このような構成の成膜装置およびそれに行われる成膜方法は、上述した酸化物半導体膜や窒化物半導体膜はもとより、従来はEB蒸着に頼ってきた高融点金属や高融点酸化物反射コーティング（たとえばMgF₂）セラミクスや超伝導酸化物などのスパッタにも適用可能である。また、太陽電池や発光ダイオードのような2端子デバイスのみならず、超薄膜・ヘテロ界面などがデバイス表面近くにある場合でも適用できる。したがって、たとえばフォトニックバンドギャップデバイスやマイクロキャビティ光源のプロセスにも応用できるのである。

【0014】さらにまた、単結晶ZnOのエピタキシャル成長だけでなく、ガラスや反射率の高い金属上に多結晶接合形発光素子を形成できれば、安価に作れる多結晶薄膜発光素子としての実用化の可能性も高い。たとえば、GaNをガラスや金属、酸化膜上に堆積させる多結晶半導体薄膜の分野に酸化に強いZnOが参入し、透明なトランジスタと集積化すれば、大型フラットディスプレイを高層ビルの窓にはめ込んだり、紫外線をカットして目的地まで誘導するディスプレイを自動車のフロントガラスに組み込むことも可能になる。

【0015】この出願の発明は、以上のとおりの特徴を有するものであるが、以下に、添付した図面に沿って実施例を示し、さらに詳しくこの発明の実施の形態について説明する。

【0016】

【実施例】前述の図2に例示した成膜装置を用いて、サファイアC面、A面、R面基板上にZnO薄膜をスパッタエピタキシャル成長させた。本実施例では、RFアンテナ（12）としてナゴヤタイプIIIを用い、13.56MHzを最大5kWで発生させる高周波電源（19）によりマッチングボックス（20）を介して運転するようにした。

【0017】プラズマ導入口の方向は、ターゲット（2）の法線方向に対してヘリコン波励起プラズマ入射角 θ_1 と基板への出射角 θ_2 が同じになる、あるいは $(\theta_2 - \theta_1) / \theta_2$ が $\pm 20\%$ 以内となるように設定することが好ましく（図3参照）、本実施例では $\theta_1 = \theta_2 = 30^\circ$ とした。この場合においてターゲット（2）は上下 360° どこを向いても構わない。また成長時の基板部分の圧力は3mTorr以下である。プラズマ入射角・出射角および基板圧力をこのような数値に設定することで、効率良くプラズマを発生させ、且つ基板表面の真空度がエピタキシャル成長に十分なほど低く、高密度の低エネルギープラズマを再現性良く発生できる。

【0018】本実施例ではさらに、基板温度を制御して600とし、プラズマの安定化も同時に図った。以上の条件にて成膜を行った結果、X線の2 θ スキャン半値幅が 0.1° 以下の完全c軸配向ZnO膜を得ることが

できた。図4は、このZnO膜のX線回折の測定結果（スキャン）を例示したものである。通常のMBE（分子線エピタキシー）やレーザMBE法では、600という低温ではサファイアc面上にはa軸の方向が30°づつずれた12回対称のマルチドメイン多結晶膜が得られやすいが、この出願の発明によれば、図4に示すように面内でa軸の回転が抑制された6回対称を示す高c軸配向性膜が得られる。すなわち、低温で単一ドメイン構造ZnO成長を実現できるのである。

【0019】また、このZnO膜の300Kおよび77Kでのフォトルミネッセンス（PL）を測定したところ、たとえば図5に例示したように、ZnOのバンドギャップに対応する370～390nmという紫外域の発光が極めて支配的な優れたスペクトルとなった。したがって、優れた半導体発光装置も実現できるのである。この場合において、半導体をIII族窒化物半導体とし、原料ガスにアンモニアないしは有機窒素ガス（ジメチルヒドラジンなど）を用いることが好ましく、あるいは、半導体を酸化物半導体とし、原料ガスに酸素もしくは笑気ガス（N₂O）もしくはオゾンガスまたはそれらのプラズマを用いることが好ましい。

【0020】他方、同様にしてGaNの成膜を行ったところ、ZnOと同様に、GaNのバンドギャップに対応する360～370nm付近の紫外発光が支配的な膜を成長することができた。

【0021】なお、図2にも例示したように、この出願の発明においては、スパッタガスと薄膜構成元素のアシストガスないしは反応性ガスとを分離供給するようにしても良い。一例として、ZnOのエピタキシャル成長の際に酸素（ないしはアシストガス、活性ガス、プラズマガス、有機金属でも構わない）と笑気ガスを分離導入し、結晶性の大きな改善を実現でき、X線の半値幅が半分以下、発光強度が10倍程度となった。

【0022】以上の実施例から明らかなように、この出願の発明の成膜方法および成膜装置は、酸化物半導体や窒化物半導体のエピタキシャル成長に非常に有効であることがわかり、それにより作製された半導体発光装置も発光特性に優れたものとなる。

【0023】この発明は以上の例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることは言うまでもない。

【0024】

【発明の効果】以上詳しく説明した通り、この出願の発明によって、高性能被膜形成に有用であり、特に大面積の基板に安価に再現性および均一性良くエピタキシャル薄膜を成長させることのできる、新しい成膜方法および成膜装置が提供される。

【0025】また、この成膜方法および装置は、ZnO系の紫外～可視発光ダイオード等の半導体発光装置をも実現でき、あるいはマルチターゲット化によりエピタキシャル層構造や量子構造をも簡便に作製できるようになるなど、半導体プロセスや、酸化物半導体デバイスおよび窒化物半導体デバイスの作製工程、プラズマスパッタ（エピタキシャル）堆積膜を必要とするデバイス、光電子素子分野などの様々な半導体分野にも応用することができるのである。

【図面の簡単な説明】

【図1】この出願の発明を説明する図である。

【図2】この出願の発明の成膜装置を例示した概略構成図である。

【図3】プラズマ入射について説明するための図である。

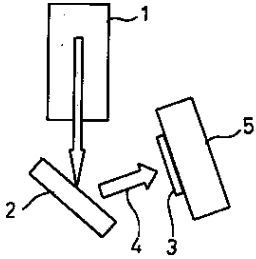
【図4】この出願の発明により成膜されたZnO薄膜の回折強度の測定結果を例示した図である。

【図5】この出願の発明により成膜されたZnO薄膜のフォトルミネッセンス強度の測定結果を例示した図である。

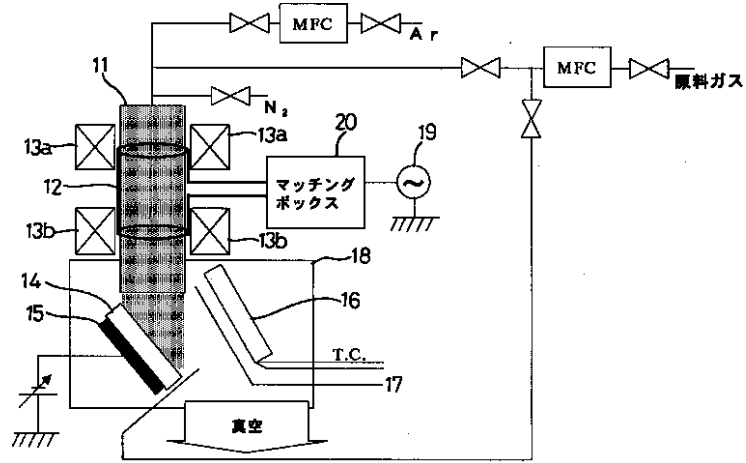
【符号の説明】

- 1 プラズマ源
- 2 ターゲット
- 3 基板
- 4 スパッタ粒子
- 5 基板ヒータ
- 11 石英管
- 12 RFアンテナ
- 13 a, 13 b コイル
- 14 ターゲット
- 15 永久磁石
- 16 基板ホルダー
- 17 シャッター
- 18 真空チャンバー
- 19 高周波電源
- 20 マッチングボックス

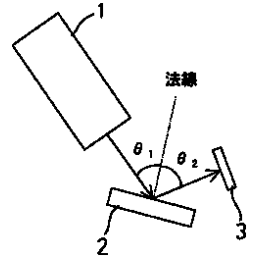
【図1】



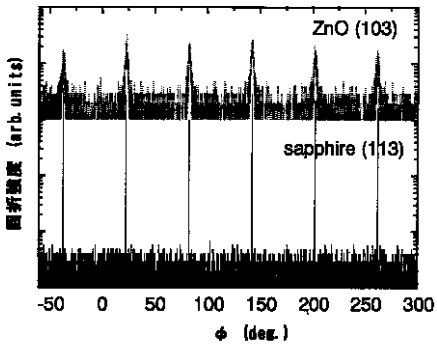
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

