

塩素ガスを用いた GaN-MOCVD 装置反応炉部品の 洗浄装置 (CLEANDEX-100) の開発

Development of the Ex Situ Dry Cleaning Equipment (CLEANDEX-100) for Reactor Component of GaN-MOCVD Using Chlorine Gases

福田 靖*	富田 修康*	折田 隆*	阿久津仲男*
FUKUDA Yasushi	TOMITA Nobuyasu	ORITA Takashi	AKUTSU Nakao
池 永 和 正*	植 松 邦 全**	小 関 修 一**	松 本 功*
IKENAGA Kazutada	UEMATSU Kunimasa	KOSEKI Syuuichi	MATSUMOTO Koh
羽 坂 智*			
HASAKA Satoshi			

窒化物半導体発光ダイオード (LED) 膜や紫色レーザーダイオード (LD) 膜を成長するための MOCVD 装置反応炉部品に付着した窒化物反応生成物の除去は容易でなく、有効な洗浄技術がなかったことは生産性向上のボトルネックになっていた。我々は、塩素ガスを用いて GaN-MOCVD 装置反応炉部品に付着した窒化物反応生成物を除去するドライ洗浄装置 (CLEANDEX-100) を開発した。反応温度 750℃ における GaN 及び AlGaIn に対するエッチングレートとして、それぞれ 75 μm/h と 5.7 μm/h 以上を得ることができた。

It is very difficult to remove the deposit of nitride film on the reactor parts of metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) equipment for nitride semiconductors for the application of light emitting diodes (LEDs) and laser diodes (LDs). The lack of the efficient cleaning method of the parts deposited with nitride films is one of bottleneck for improvement of production efficiency. We have developed dry cleaning equipment (CLEANDEX-100) to remove the nitride deposit on the reactor parts with chlorine gas. We have obtained etching rates at 750℃ of 75 μm/h for GaN and more than 5.7 μm/h for Al_{0.1}Ga_{0.9}N, respectively.

1. はじめに

窒化物半導体の LED や LD は小型液晶のバックライト、屋外ディスプレイ、デジタルビデオディスク (DVD) プレーヤーなど幅広い分野で用いられており、現在産業界で注目されている重要な材料である。

MOCVD 装置の反応炉を構成するウエハトレイ、サセプター、フローチャネル等の反応炉内接ガス部品表面にはデバイスを構成する材料である GaN, AlGaIn, InGaIn が堆積する。この堆積物はパーティクルの発生源であると同時に成膜時の温度環境を徐々に変化させてしまう。そのため、これらの部品は堆積物を取り除く目的で頻りに洗浄する必要がある。

堆積物が付着した反応炉部品、例えば石英ガラス製ウエハトレイの洗浄は従来、成膜工程ごとに反応炉内でサセプターを 1000℃ 以上に加熱し、水素ガスを導入して行われる。しかしながら、この方法では Al を含んだ窒化物の堆積物を除去することが非常に困難である。また、堆積物を除去するために処理温度を高くするため、石英ガラス部品が熱変形してしまう問題もある。フローチャネルのように炉内で十分な高温に加熱できない部品は、数十回の成膜工程ごとに装置外での熱燐酸による湿式洗浄を行う必要がある。しかしながら、このプロセスは洗浄力を高める目的で燐酸を沸点近傍まで加熱して行われるために大量の燐酸蒸気が発生して非常に危険である。このような理由で、窒化物 MOCVD 装置の Al を含んだ窒化物堆積物を反応炉部品から除去する乾式の洗浄手段が強く求め

* 電子機材事業本部事業戦略推進部

** 電子機材事業本部化合物事業部



Fig. 1 Photo of the CLEANDEX-100.

られていた。我々は、塩素系ガスによる装置外での洗浄技術の検討を行い、MOCVD 装置部品を洗浄可能な CLEANDEX-100 の開発を行った。

2. ドライ洗浄装置 CLEANDEX-100

今回開発した CLEANDEX-100 の外観を Fig. 1 に示す。装置寸法は、W2400 × D1000 × H1600 mm (キャスター高さ 100 mm 含まず、ダンパー等飛び出し部含まず) である。

CLEANDEX-100 と付帯設備を含んだ概略フローを Fig. 2 に示す。CLEANDEX-100 のユーティリティは Table 1 の通りである。

CLEANDEX-100 は処理容量 40 L で、自社製大型量産 GaN-MOCVD 装置 SR23K の反応炉部品一式を一度

Table 1 Utility of CLEANDEX-100

Item	Utility required
Cl ₂	300 sccm, 0.2 MPa
N ₂	40 slm, 0.3 MPa
Power source	AC 200 V, 3 phase, 100 A
Cooling water	10 slm
Instrument air (or N ₂)	0.6 ~ 0.7 MPa
Exhaust	300 m ³ /h

に洗浄可能な装置である。装置は洗浄部品を収納して加熱、洗浄を行う反応炉と反応炉に洗浄ガスを供給するガス供給制御系、反応生成物を捕集するトラップや反応炉内を真空引きするロータリーポンプで構成される排気系、ガスの漏洩検知器等で構成されている。洗浄ガス濃度を精密に制御するために、洗浄ガスを導入する流量計にはマスフローコントローラを採用している。反応管は石英ガラス製で、フランジや配管には強度、耐食性の点からステンレスを使用している。また、フレキシブルホースにはステンレスより更に耐食性の高い Hastelloy を用いている。洗浄部品を載せるラックや遮熱板等はカーボン製である。

CLEANDEX-100 による洗浄の手順は以下のとおりである。洗浄部品をラックに載せ、反応炉内に収納してタッチパネルで洗浄時間等を設定してスタートさせれば自動的に洗浄工程が進行していく。洗浄工程終了後は反応炉のハッチを開けて中から洗浄部品を取り出すだけである。

3. 実験

窒化物半導体のドライエッチング実験は、反応炉内径 48 mm の小型試験機と反応炉内径 360 mm の CLEANDEX-100 で行った。エッチングレートの洗浄ガス種依存性、洗浄ガス濃度依存性、エッチング温

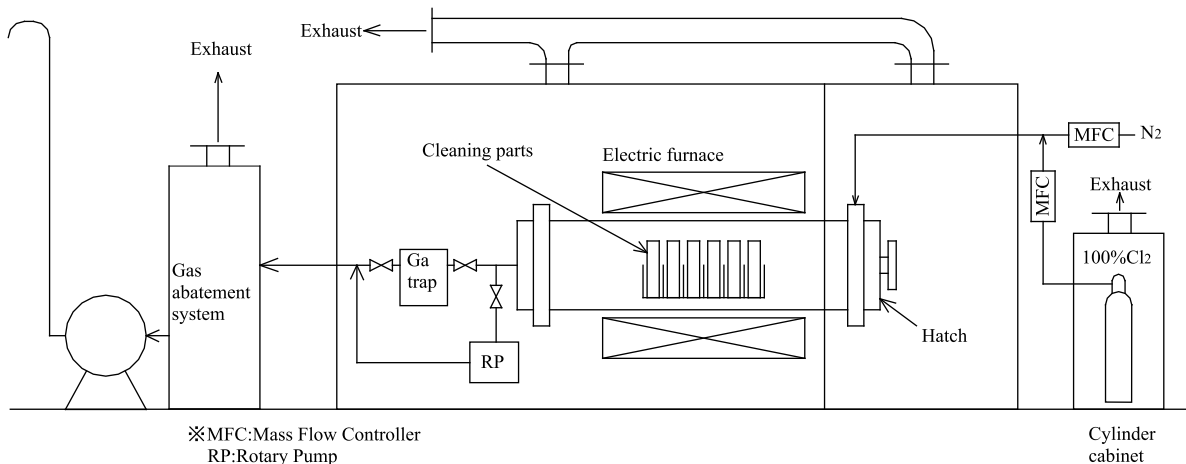


Fig. 2 Schematic diagram of the dry cleaning system.

度依存性などの基礎的な実験は小型試験機を使用し、GaN-MOCVD 装置の反応炉部品を使った実証試験は CLEANDEX-100 を使用して行った。

ドライエッチングに関する基礎実験では、GaN-MOCVD 装置で2インチサファイア基板上に成膜した以下の5種類の試料を用いた。

#1: GaN ($t=2.7\mu\text{m}$) / 低温成長 GaN ($t=25\text{nm}$) / サファイア基板

#2: $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ ($t=0.2\mu\text{m}$) / GaN ($t=3.0\mu\text{m}$) / 低温成長 GaN ($t=25\text{nm}$) / サファイア基板

#3: GaN ($t=4.8\mu\text{m}$) / 低温成長 GaN ($t=25\text{nm}$) / サファイア基板

#4: GaN ($t=11.9\mu\text{m}$) / 低温成長 GaN ($t=25\text{nm}$) / サファイア基板

#5: $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ ($t=0.57\mu\text{m}$) / GaN ($t=6.0\mu\text{m}$) / 低温成長 GaN ($t=25\text{nm}$) / サファイア基板

ドライエッチング実験は全て大気圧 (101 kPa) で、反応炉が設定温度に到達後、100% (volume) N_2 雰囲気中の反応炉内に N_2 ガスで希釈した洗浄ガスを導入して行った。洗浄ガスとしては、比較的ハンドリングが容易、低価格、除害が容易などを考慮して Cl_2 , HCl , BCl_3 を比較検討した。洗浄ガスの濃度調整は、濃度 100% (volume) の洗浄ガスと N_2 の供給量をマスフローコントローラにより調整して行った。

サンプルの膜厚は走査型電子顕微鏡 (SEM) により測定した。エッチング量は、エッチング前後の重量差より密度を使って求めた。

CLEANDEX-100 を使った実験では、総厚 $6\mu\text{m}$ の LED 成長を1回行った SR23K の石英ガラス製反応炉部品を使用した。

洗浄による成膜への影響を調べるために、洗浄した反応炉部品を用いて成膜した GaN を二次イオン化質量分析計 (SIMS) で測定した。

洗浄による反応炉部品へのダメージを調べるために、洗浄した反応炉部品の重量変化を測定した。

4. 結果及び考察

最初に小型試験機を用いてエッチングレートとガス濃度の関係を調べた。実験はガス流速 1cm/s , 反応圧力 101kPa , 反応温度 750°C , 反応時間1時間の条件で、#1の試料を用いて行った。Fig. 3は Cl_2 , HCl , BCl_3 のガス濃度をパラメータとして洗浄効率を示したものである。洗浄効率は堆積物が除去された割合をパーセントで表したもので、

$$\begin{aligned} \text{洗浄効率 (\% (weight))} &= (2.7\mu\text{m} - \text{残膜厚}) / 2.7\mu\text{m} \times 100 \\ &= (\text{初期重量} - \text{残重量}) / (\text{初期重量} - \text{基板重量}) \times 100 \end{aligned}$$

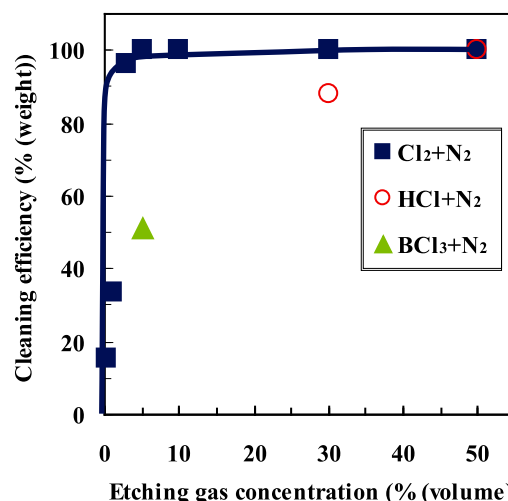


Fig. 3. The effect of gas concentration on cleaning efficiency. Sample: $2.7\text{-}\mu\text{m}$ -thick GaN film on sapphire substrate, reaction time: 1 h, reaction pressure: 101 kPa, reaction temperature: 750°C , dilution gas: N_2 , total gas flow: 1.09 slm.

と定義した。

洗浄ガスとして5% (volume) Cl_2 を用いた場合は膜厚 $2.7\mu\text{m}$ の GaN 膜は1時間で完全に除去されたが、30% (volume) HCl では洗浄効率90% (weight) 以下、5% (volume) BCl_3 では洗浄効率約50% (weight) であり、 Cl_2 は低い濃度でもエッチングレートが大きいことが判明した。

Cl_2 の AlGaIn に対するエッチング性能を調べるために5% (volume) Cl_2 で0.1時間、#2の試料を処理したところ、 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ ($t=0.2\mu\text{m}$) と GaN ($t=3.0\mu\text{m}$) の両方の膜が完全に除去された。この結果、GaN のエッチングレートは $30\mu\text{m/h}$ 以上であり、 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ のエッチングレートは $2\mu\text{m/h}$ 以上である。

更に詳細にエッチングレートを調査するため、厚く成膜した #4, #5 の試料を用いて CLEANDEX-100 にて同様の実験を行ったところ、0.1時間で #4 の試料は GaN 膜が63% (weight) 除去され、#5 の試料では $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ と GaN の両方の膜が完全に除去された。従って、エッチングレートは GaN が $75\mu\text{m/h}$ で、 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ は $5.7\mu\text{m/h}$ 以上である。可視領域の LED 構造では AlGaIn の膜厚は数十 nm で GaN の膜厚は数 μm である^{1,2)} ことから、CLEANDEX-100 は十分なエッチングレートを有していると考えられる。

エッチングレートの観点から、我々が実験に用いたガスの中では Cl_2 ガスが洗浄ガスとして最も適している。従って、以後の実験では洗浄ガスとして Cl_2 ガスのみを用いた。

#3の試料を用いて小型試験機でエッチングレートとエッチング温度の関係を調べた。Fig. 4は反応時間

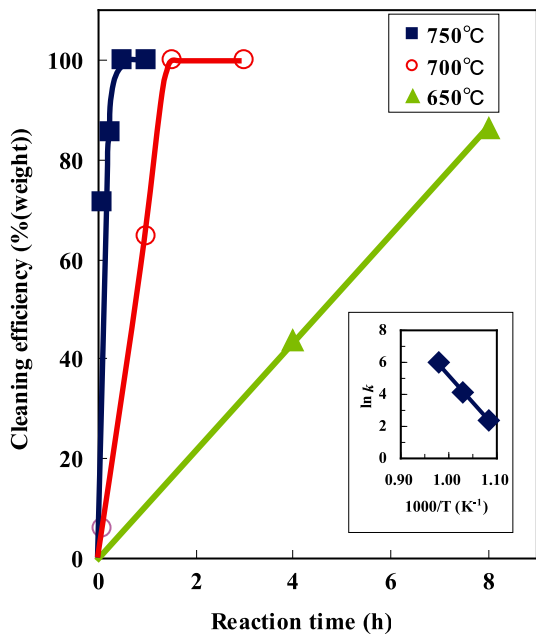


Fig. 4 Cleaning efficiency as function of reaction time. The inset shows in Arrhenius plot of the reaction coefficient k calculated from the slope in Fig. 4. Cleaning gas : Cl_2 , dilution gas : N_2 , gas concentration : 5% (volume), total gas flow : 1.09 slm, reaction pressure : 101 kPa.

と洗浄効率の関係を示す。洗浄効率はほぼ反応時間に比例する。GaN 膜のエッチングレートは反応温度が 50°C 上昇するごとに約6倍増加した。Fig. 4中に挿入された図は Fig. 4の結果から求められた反応効率 k のアレニウスプロットである。アレニウスの式は以下で示される。

$$k = A \exp(-E_a / k_B T) \quad (1)$$

ここで、 A , E_a , k_B , T はそれぞれ頻度因子、活性化エネルギー、ボルツマン定数、温度である。頻度因子 A と活性化エネルギー E_a はそれぞれ 9.76×10^{16} 及び 2.92 eV/K と推定した。

続いて、CLEANDEX-100による性能確認を行った。最初に処理空間における温度分布を測定したところ、温度差は 10°C 以内に制御できることを確認した。後から述べる処理温度依存性からわかるように、部品ホルダーのおかれた処理空間では十分均一に洗浄することができる。

石英ガラス製の SR23K 装置反応炉部品を用いて、反応圧力、反応温度、反応時間をそれぞれ 101 kPa, 750°C , 1時間の条件で実験を行った。洗浄ガスとして 5% (volume) Cl_2 ガスを 4.8 slm 導入した。洗浄の全工程に要する時間は約5時間だった。全工程の経過時間と反応炉内温度の関係を Fig. 5に示す。SR23Kでの成膜工程は約5時間を要し、従来の H_2 による洗浄に約2時間、合計7時間を要していた。 H_2 によ

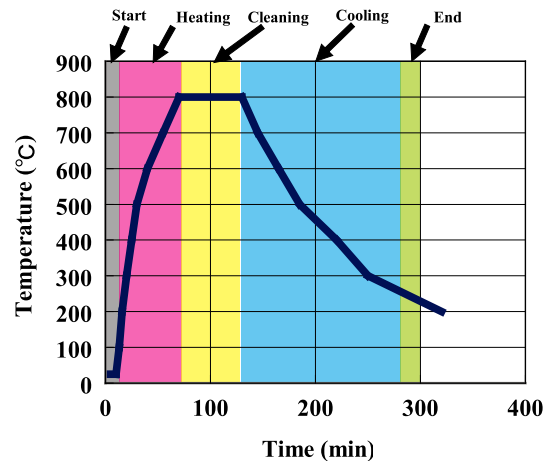


Fig. 5 The relation between the cleaning process time and the temperature in the furnace.

る洗浄工程は MOCVD 装置内で行われることから、MOCVD 装置反応炉部品を2セット交互に使用して CLEANDEX-100を用いると、その時間を成膜に費やすことが可能になり、成膜のスループットを約1.4倍にすることが可能である。

今回試作した CLEANDEX-100の処理時間は降温時間がほとんどを占めている。降温時間は装置内に部品ホルダーの冷却部を設けることによっても短縮できる。

CLEANDEX-100を用いて石英ガラス部品を洗浄したが、Fig. 6はその洗浄前後の様子である。このように、CLEANDEX-100を用いれば石英ガラス部品をきれいに洗浄することができる。

CLEANDEX-100を用いて洗浄した反応炉石英ガラス部品の成膜への影響を調べる目的でノンドーパ GaN を成長し、ステンレスの主成分である Ni, Fe, Cr とエッチングガス成分の Cl の SIMS 分析を行った。Fig. 7は Cl_2 ガスで洗浄した部品を用いて成膜した GaN 膜の SIMS 分析結果を示す。Cl, Ni, Fe, Cr は全て測定下限以下であり、洗浄ガスによる成膜への悪影響のないことを確認した。

CLEANDEX-100を用いた洗浄による石英ガラス部品へのダメージを調べる目的で外径 95 mm, 内径 51.5 mm, 厚さ 1 mm の円盤状石英ガラス部品の重量



Fig. 6 The reactor part before and after cleaning. The left side is before cleaning, the right side is after cleaning.

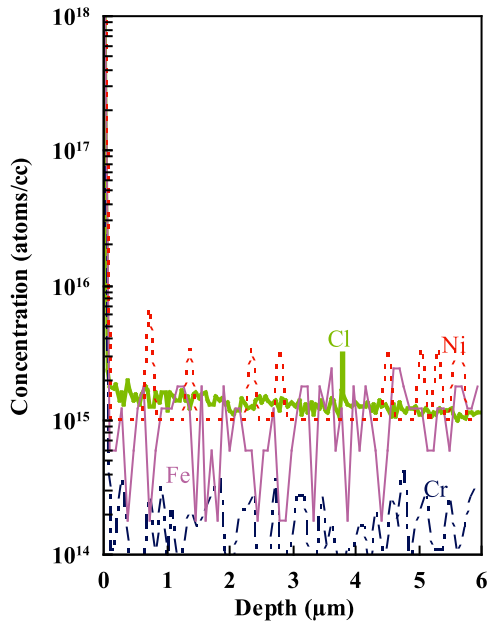


Fig. 7 SIMS depth profile of GaN film grown using components just after cleaning by Cl_2 gas. Cl, Ni, Fe and Cr were less than the detection limit (Cl, Ni, Fe: 1×10^{15} ; Cr: 2×10^{14}).

減少を測定した。その結果を Fig. 8 に示す。最初の 1 ~ 2 回の 0.04 % (weight) の重量減少は、長期の使用により失透していた表面層からエッチングされたことによるものである。その後の重量減少は 1 回当たり約 0.004 % (weight) となり、石英ガラス部品の寿命を 1 % (weight) の重量減少 (10 μm 相当) と仮定すると約 260 回使用可能となる。

5. 結論

GaN 及び $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ の Cl_2 , HCl , BCl_3 ガスによる熱的エッチングの可能性を検討した。その結果、これらのガスのうち、窒化物半導体 MOCVD 装置の反応

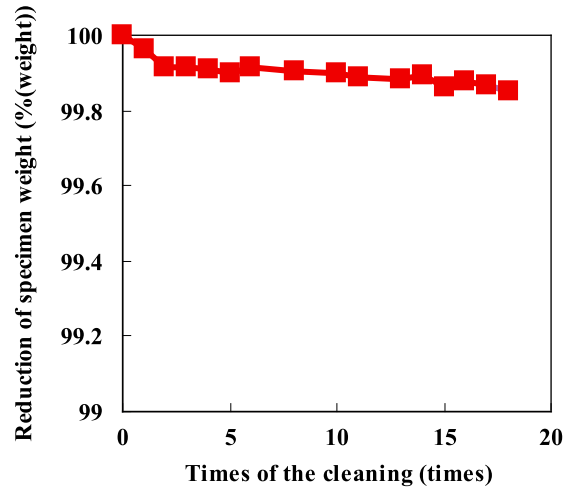


Fig. 8 Trend of the reduction of the quartz parts. The initial decrease of the weight is due to the damaged surface layer for a long time usage.

炉部品の装置外での洗浄について Cl_2 ガスが最も効果的であり、エッチングレートは反応温度 750℃ の時に GaN では約 75 μm/h, $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ では 5.7 μm/h 以上を得た。

CLEANDEX-100 で洗浄した MOCVD 装置部品を用いて成膜した GaN 膜に Fe, Ni, Cr, Cl の汚染のないことを確認した。

CLEANDEX-100 による GaN-MOCVD 装置部品の洗浄はスループット向上に非常に有用であることを実証した。

参考文献

- 1) Nakamura, S.; Mukai, T.; Senoh, M.; Iwasa, N. *J. Appl. Phys.* 76, 8189 (1994).
- 2) Zolina, K. G.; Kudryashov, V. E.; Turkin, A. N.; Yunovich, A. E.; Nakamura, S. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 1, 11 (1996).