

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26390066

研究課題名(和文) ワイドギャップ半導体のプラズマエッチングプロセスにおけるUV照射効果の解明

研究課題名(英文) Elucidation of UV irradiation effect in plasma etching process of wide gap semiconductors

研究代表者

新部 正人(Niibe, Masahito)

兵庫県立大学・高度産業科学技術研究所・准教授

研究者番号：10271199

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：ワイドギャップ半導体のプラズマエッチングプロセスにおいて発生する欠陥について、欠陥形成へのUV照射効果を調べる目的で、UV照射とイオンビームエッチングを同時に行える装置を作製した。しかし、この装置ではUV照射の顕著な差異を検出することができなかった。これは、イオンビームエッチングの場合、プラズマエッチングと比較してイオンフラックスの量が格段に少なく、相乗効果が出にくかったものと考えられた。そこで、UV発光に差のあるArとCF<sub>4</sub>およびO<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>の4種類のガス種についてAlGaN膜等のプラズマエッチングを試み、さらにUV照射装置を組み込むことにより、表面ダメージが増え、ピット状に欠陥ができた。

研究成果の概要(英文)：For the defects generated in the plasma-etching process of the wide-gap semiconductors, a equipment capable of individually performing UV irradiation and ion-beam etching was prepared in order to investigate the effect of UV irradiation on the defect formation. However, with this equipment, no significant difference in UV irradiation could be detected. This is considered to be that the amount of ion flux is much smaller than that of plasma etching in the case of ion-beam etching and synergistic effect is less likely to occur. Therefore, we changed the policy slightly, tried plasma etching of AlGaN film etc. for Ar and CF<sub>4</sub> or O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> which differed in UV emission, and further incorporated UV irradiator. It was found that the surface damage increased by UV irradiation, and defects can be formed in the form of pits.

研究分野：放射光科学

キーワード：プラズマエッチング 紫外線照射 ワイドギャップ半導体 UV GaN TiO<sub>2</sub>

### 1. 研究開始当初の背景

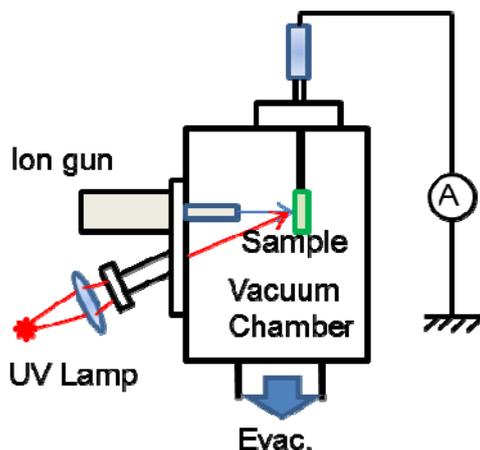
我々は、GaN, TiO<sub>2</sub>などのワイドギャップ半導体のプラズマエッチングにおいて、プラズマから発生する紫外線 (UV) がエッチングレートを早める相乗効果がある一方で、表面に欠陥を作り易いなどの負の効果があることについて報告してきた。しかし、プラズマプロセスは、放電生成化学種、バイアス電圧に依るイオン衝撃、表面化学反応、さらにUV照射効果などが複雑に絡み合う現象であり、反応装置の中で一つのパラメータを単独で制御することは非常に困難であった。

### 2. 研究の目的

そこで本研究においては、特にUV照射効果に注目して、イオン銃とUVランプを用いた新規のエッチング装置を考案し、UV照射量を独自のパラメータとして制御することにより、ワイドギャップ半導体のプラズマエッチングにおけるUV照射効果を解明することを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究では、UV照射とイオンビームエッチングが同時に行える下図のような装置を作製し、GaN基板などについてエッチングを試みた。その結果、UV照射の有り無しで、エッチングレートに大きな差を生じていないことが分かった。これは、プラズマエッチングと比較して、イオンビームエッチングのフラックスが桁違いに少なく、UV照射による相乗効果が現れにくいのではないかと考えられた。



UV照射イオンエッチング装置

そこで、研究方法を少し変更し、プラズマエッチング装置中にブラックライトランプ (UV光源) を導入して n-GaN 基板等をプラズマエッチングし、プラズマ中に発生するUV光が多いガス種 (Ar, N<sub>2</sub> など)、少ないガス種 (O<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub> など) を比較すること、さらにはUV照射を加えた時の効果などを検討した。

### 4. 研究成果

UV発光が顕著な Ar プラズマと、ほとんどUV発光が無い CF<sub>4</sub> プラズマで n-GaN 基板をエッチングしたところ、ほぼ同じガス圧条件ながら、Ar プラズマ処理した試料のみに顕著な表面欠陥が観測された。表面欠陥はガス圧の高い場合にのみ発生し、このときプラズマからのUV発光量も多い。以上の結果より、UV照射とイオン衝撃フラックス量の効果は相乗的であり、どちらかが不足すると、その効果が顕著には見えてこないのではないかと考えられる。

平成 27 年度には、AlGaN 試料についても同様な効果を確認した。さらに、CF<sub>4</sub> プラズマに加えてブラックランプを用いてUVを照射しながらエッチングすると、顕著な表面欠陥が現れた。この欠陥は、CF<sub>4</sub> ガス圧の高い 100 mTorr、かつ 60 min 以上の長時間エッチングにより顕著に現れた。UV照射しながらの表面処理による組成変化として、N/Ga 比が短時間の処理でも急激に減少し、N原子の選択エッチングがエンハンスされることが分かった。また、軟X線領域の吸収分光法 (XANES) で測定した化学結合状態を Ar プラズマと比較すると、結晶の乱れ方は CF<sub>4</sub>+UV の方が小さかった。すなわち、上記3者の処理による表面ダメージの大きさは、CF<sub>4</sub><CF<sub>4</sub>+UV<Ar のように順位づけられた。またその理由について、XPS 法の結果やプラズマシミュレータの解析から、CF<sub>4</sub> においてはガス圧の高い領域で F+イオンが生成し、これが Al や Ga 原子と結合して化合物が形成されるために、N 欠陥の形成を抑制し、比較的平坦な表面を形成するのではないかと考察された。

n-GaN を CF<sub>4</sub> プラズマ処理した試料について、C-V 測定と定常光容量分光法を用いて 50~150 nm の深さに有効キャリア濃度の減少があることが分かった。これは、Ga 欠損が薄膜内部に拡散したものである。この V<sub>G</sub> は、2 個の水素がトラップされた化学種で、伝導帯の底部より 3.24 eV 低い順位にあることが分かった。

AlGaN 試料を N<sub>2</sub> および O<sub>2</sub> プラズマで処理した試料では、N<sub>2</sub> プラズマの方がダメージが大きく、結晶が乱れることが、N-K 領域の XANES スペクトルを比較することにより分かった。これは、O<sub>2</sub> プラズマが UV 領域の発光成分をほとんど持たないのに対し、N<sub>2</sub> プラズマには AlGaN のバンドギャップより大きなエネルギーを持つ複数の発光成分 (3.68 eV および 3.96 eV の UV 光) が観測され、UV照射によるシナジー効果によって、より大きなダメージを受けるためと考えられる。O<sub>2</sub> プラズマよりも、むしろ N<sub>2</sub> プラズマで処理した試料の方が表面酸素濃度が高いのは、N<sub>2</sub> プラズマにより大きなダメージを受けるため、試料を大気暴露した時により多くの酸素原子が試料表面に取り込まれるためと考えられる。しかし、高い圧力領域では、

O<sub>2</sub>プラズマによるダメージも大きくなり、特にGaと比較してAlの欠損が多く発生して、ピット状に表面欠陥を形成する。

一方、TiO<sub>2</sub>膜については対向ターゲット型のスパッタ装置で成膜し、その膜をさらにプラズマ処理するという方法で研究を進めた。ところが、当初はSi不純物が混入して、光触媒活性のエンハンス効果等について十分な検討ができなかった。そこで、TiO<sub>2</sub>薄膜について、スパッタ装置のマグネトロン磁場をプラズマ閉じ込め型に変更した。これを用いてTiO<sub>2</sub>薄膜を作製し、Si混入のない薄膜が形成できることが分かった。さらに、この薄膜の酸素欠陥に酸素を補うため、O<sub>2</sub>の大気圧プラズマ処理を試みた。このとき、基板温度を300°C程度に上げてプラズマ処理を行うと、薄膜の結晶構造がブロンズ型からアナターゼ型に変化し、光触媒特性が未処理のものと比較して数倍増加することが分かった。またこの時の光分解レートの純量は、TiO<sub>2</sub>超微粒子のそれを上回るころが分かった。

以上のような研究成果の詳細については、以下の公表論文を参照されたい。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 14 件)

- ① Retsuo Kawakami, Masahito Niibe, Yoshitaka Nakano, Yuma Araki, Yuki Yoshitani, Chisato Azuma, Takashi Mukai: "Characteristics of TiO<sub>2</sub> thin film surfaces treated by O<sub>2</sub> Plasma in dielectric barrier discharge with the assistance of external heating" *Vacuum*, **152**, 265-271 (2018).
- ② Retsuo Kawakami, Masahito Niibe, Yoshitaka Nakano, Ryo Tanaka, Chisato Azuma, Takashi Mukai: "Characteristics of N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> Plasma-Induced Damages on AlGa<sub>N</sub> Thin Film Surfaces" *Phys. Status Solidi*, **A214**, 1700393 (2017).
- ③ Yoshitaka Nakano, Retsuo Kawakami, Masahito Niibe: "Generation of electrical damage in n-GaN films following treatment in a CF<sub>4</sub> plasma" *Appl. Phys. Express*, **10**, 1162021 (2017).
- ④ Retsuo Kawakami, Kengo Fijimoto, Masahito Niibe, Yuma Araki, Yoshitaka Nakano, Takashi Mukai: "TiO<sub>2</sub> Thin Film Surfaces Treated by O<sub>2</sub> Plasma in Dielectric Barrier Discharge with Assistance of Heat Treatment" *Proc. 14th Int'l Symp. Sputtering & Plasma Processes (ISSP 2017)*, 274-277 (2017).
- ⑤ Shin-ichi Honda\*, Fumiya Ideno, Yasuji Muramatsu, Masahito Niibe, Mititaka Terasawa, Eric M. Gullikson, Kuei-Yi Lee: "Soft X-ray absorption spectroscopy study of

chemical states, orientation, and oxygen content of ion-irradiated vertically aligned multiwalled carbon nanotubes"

*J. Electron Spectrosc. Relat. Phonom.*, **220**, 91-95 (2017).

⑥ Retsuo Kawakami, Masahito Niibe, Yoshitaka Nakano, Takashi Mukai:

"AlGa<sub>N</sub> surfaces etched by CF<sub>4</sub> plasma with and without the assistance of near-ultraviolet irradiation"

*Vacuum*, **136**, 28-35 (2017).

⑦ Masahito Niibe, Takuya Kotaka, Retsuo Kawakami, Yoshitaka Nakano, Takashi Mukai: "Damage Characteristics of n-GaN Crystal Etched with N<sub>2</sub> Plasma by Soft X-ray Absorption Spectroscopy"

*e-J. Surf. Sci. Nanotech*, **14**, 9-13 (2016)

⑧ Shodai Hirai, Masahito Niibe, Retsuo Kawakami, Tatsuo Shirahama, Yoshitaka Nakano, Takashi Mukai: "Surface Analysis of AlGa<sub>N</sub> Treated with CF<sub>4</sub> and Ar Plasma Etching"

*e-J. Surf. Sci. Nanotech*, **13**, 481-487 (2015).

⑨ Retsuo Kawakami, Masahito Niibe, Yoshitaka Nakano, Tatsuo Shirahama, Shodai Hirai, Takashi Mukai: "Comparison between AlGa<sub>N</sub> surfaces etched by carbon tetrafluoride and argon plasma: Effect of the fluorine impurities incorporated in the surface" *Vacuum*, **119** 264-269 (2015).

⑩ Yoshitaka Nakano, Daisuke Ogawa, Keiji Nakamura, Retsuo Kawakami, and Masahito Niibe: "Ar<sup>+</sup>-irradiation-induced damage in hydride vapor-phase epitaxy Ga<sub>N</sub> films"

*J. Vac. Sci. Technol.* **A33**, 043002 (2015).

⑪ Keiji Sano, Masahito Niibe, Retsuo Kawakami and Yoshitaka Nakano:

"Recovery of x-ray absorption spectral profile in etched TiO<sub>2</sub> thin films"

*J. Vac. Sci. Technol.* **A33**, 031403 (2015).

⑫ R. Kawakami, Y. Nakano, M. Niibe, T. Shirahama, and T. Mukai: "Electrical Investigation of Deep-Level Defects Induced in AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> Heterostructures by CF<sub>4</sub> Plasma Treatments"

*ECS Solid State Letters*, **4** 36-38 (2015).

⑬ R. Kawakami, M. Niibe, Y. Nakano, T. Shirahama, K. Aoki, K. Oba, M. Takabatake, T. Mukai: "Damage Characteristics of n-GaN Thin Film Surfaces Etched by Ultraviolet Light-Assisted Helium Plasmas"

*Thin Solid Films*, **570**, 81-86, (2014).

⑭ M-G. Chen, K. Nakamura, Y-Q. Qiu, D. Ogawa, R. Kawakami, M. Niibe, and Y. Nakano: "Optical and electrical investigation of Ar<sup>+</sup>-irradiated Ga<sub>N</sub>"

*Appl. Phys. Express*, **7**, 111003, (2014).

[学会発表] (計 19 件)

① Masahito Niibe, Ryo Tanaka, Retsuo Kawakami, Yoshitaka Nakano and Takashi

Mukai : "Surface Structure Analysis of AlGaN Thin Films Damaged by Oxygen and Nitrogen Plasmas",

*The 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8)*, Tsukuba, Oct. 2017.

② Yoshitaka Nakano, Retsuo Kawakami and Masahito Niibe : "Generation Behavior of Electrical Damage Introduced into n-GaN Films by CF<sub>4</sub> Plasma Treatments",

*29th International Conf. on Defects in Semiconductors (ICDS)*, Matsue, Aug. 2017

③ Retsuo Kawakami, Kengo Fujimoto, Masahito Niibe, Yuma Araki, Yoshitaka Nakano and Takashi Mukai : "TiO<sub>2</sub> Thin Film Surfaces Treated by O<sub>2</sub> Plasma in Dielectric Barrier Discharge with Assistance of Heat Treatment",

*Proc. 14th International Symp. Sputtering & Plasma Processes*, 274-277, Kanazawa, Jul. 2017

④ M. Kato, Y. Fujiwara, S. Honda, M. Terasawa, M. Niibe, M. Sakurai, N. Nishida, T. Tokui, K. Suzuki, K. Betsumiya, K. Niwase, K.-Y. Lee: "Irradiation effect in multi-walled carbon nanotubes by highly charged ions"

*Symp. on Surf. Sci. & Nanotechnol. (SSSN-Kansai)*, 24-25 Jan. 2017, Kyoto, Japan.

⑤ Yoshitaka Nakano, Masahito Niibe and Retsuo Kawakami : "Electrical damage in n-GaN films treated by CF<sub>4</sub> plasma",

*Proceedings of International Symposium of Dry Process 2016*, pp.73--74, Sapporo, Nov. 2016.

⑥ S. Honda, F. Ideno, Y. Muramatsu, M. Niibe, M. Terasawa, E.M. Gullikson and K.-Y. Lee: "Soft X-ray Absorption Spectroscopy of Orientation, Oxygen Content, Chemical States of Ion-irradiated Vertically Aligned Multiwalled Carbon Nanotubes"

*39th inter'l Conf. on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics (VUVX2016)*, P\_168, 3-8 July 2016, Zurich, Switzerland.

⑦ Yoshitaka Nakano, Masahito Niibe and Retsuo Kawakami: "Electrical Damage Investigation of n-GaN Films Treated by CF<sub>4</sub> Plasma",

*Proceedings of the 43rd International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS2016)*, pp.MoP-ISCS-LN-4\_1--MoP-ISCS-LN-4\_2, Toyama, Jun. 2016.

⑧ Retsuo Kawakami, Masahito Niibe, Yoshitaka Nakano and Takashi Mukai: "Effect of Ultraviolet Light-Assisted CF<sub>4</sub> Plasma Irradiation on AlGa<sub>N</sub> Thin Film Surface",

*Proceedings of the 43rd International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS2016)*, pp.MoP-ISCS-096\_1--MoP-ISCS-096\_2, Toyama, Jun. 2016.

⑨ Retsuo Kawakami, Masahito Niibe, Yoshitaka Nakano, Chisato Azuma and Takashi Mukai : "Anatase TiO<sub>2</sub> Thin Films Grown by Facing-Target Reactive Sputtering and Its Impact on Photocatalytic Activity,"

*Proceedings of International Symposium of Dry Process 2015*, pp.125--126, Nov. 2015, Awaji Japan.

⑩ Yoshitaka Nakano, Retsuo Kawakami, Masahito Niibe, Tatsuo Shirahama and Takashi Mukai : "A Relation between Pinch-Off Voltages and Deep-Level Defects in AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> Hetero-Structures Treated by CF<sub>4</sub> Plasma,"

*11th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-11)*, Beijing, Sep. 2015.

⑪ Retsuo Kawakami, Masahito Niibe, Yoshitaka Nakano and Takashi Mukai :

"Comparison between Surface Characteristics of Titanium Oxide Thin Films Treated with N<sub>2</sub> Dielectric Barrier Discharge Plasma and Annealed in N<sub>2</sub> Gas,"

*Proc. 13th International Symposium of Sputtering & Plasma Processes (ISSP)*, pp.63--66, Kyoto, Jul. 2015.

⑫ Yoshitaka Nakano, Miao-Gen Chen, Daisuke Ogawa, Keiji Nakamura, Retsuo Kawakami, Masahito Niibe: "Generation Behavior of Deep-Level Defects in Ar<sup>+</sup>-Irradiated Ga<sub>N</sub>"

*7th International Symposium on Advanced Plasma Science and Its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2015)* 26-31, March 2015, Nagoya, Japan.

⑬ Masahito Niibe, Takuya Kotaka, Retsuo Kawakami, Yoshitaka Nakano and Takashi Mukai: "Etching damage analysis of n-GaN crystals etched with N<sub>2</sub>-plasma using soft X-ray absorption spectroscopy"

*36th International Symposium on Dry Process (DSP2014)*, Nov. 27-28 (2014) Yokohama, Japan.

⑭ R. Kawakami, M. Niibe, Y. Nakano, T. Shirahama, S. Hirai and T. Mukai: "Morphological and Compositional Changes in AlGa<sub>N</sub> Surfaces etched by RF Capacitively Coupled Carbon Tetrafluoride and Argon Plasmas"

*36th International Symposium on Dry Process (DSP2014)*, Nov. 27-28 (2014) Yokohama, Japan

⑮ Keiji Sano, Masahito Niibe, Retsuo Kawakami, Yoshitaka Nakano: "Spectral Recovery of Etching Damage of TiO<sub>2</sub> thin film Observed in XAS Spectra"

*7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7)*, Nov. 2-6 (2014) Matsue, Japan

⑯ Shodai Hirai, Masahito Niibe, Retsuo Kawakami, Yoshitaka Nakano: "Surface analysis of AlGa<sub>N</sub> treated by Ar and CF<sub>4</sub> plasma etching"

*7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7)*, Nov. 2-6 (2014) Matsue, Japan.

⑰ Masahito Niibe, Takuya Kotaka, Retsuo Kawakami, Yoshitaka Nakano and Takashi Mukai: "Damage Characteristics of n-GaN Crystal Etched with N<sub>2</sub> Plasma by Soft X-ray Absorption Spectroscopy"

*7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7)*, Nov. 2-6 (2014) Matsue, Japan.

⑱ R.Tamura, A.Tsukagoshi, S.Honda, M.Niibe, M.Terasawa, R.Hirase, H.Yoshioka, H.Izumi, K.Niwase, E.Taguchi, K.-Y.Lee, and M.Oura: "Surface Modification on Horizontally Aligned Multi-walled Carbon Nanotube Films by Ar Ion Irradiation"

The 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), Fukuoka, Japan, August 24-30, 2014.

⑲ M. Niibe, T. Kotaka, R. Kawakami, Y. Nakano, T. Mukai: "Damage Analysis of N2 Plasma-etched n-GaN crystal"

6th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, Mar. 2-6 (2014), Nagoya, Japan.

〔図書〕（計 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称：試料測定方法

発明者：米村卓巳、飯原順次、上村重明、新部正人

権利者：住友電気工業（株）、兵庫県立大学

種類：特許

番号：特許願 2015-101107

出願年月日：平成 27 年 5 月 18 日

国内外の別：国内

○取得状況（計 件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

[http://www.lasti.u-hyogo.ac.jp/LASTI/staff/member/Niibe\\_HP/niibe.html](http://www.lasti.u-hyogo.ac.jp/LASTI/staff/member/Niibe_HP/niibe.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

新部 正人 (NIIBE, Masahito)

兵庫県立大学・高度産業科学技術研究所・准教授

研究者番号：1 0 2 7 1 1 9 9

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

川上 烈生 (KAWAKAMI, Retsuo)

徳島大学・ソシオテクノサイエンス研究部・助教

研究者番号：3 0 3 1 4 8 4 2

中野 由崇 (NAKANO, Yoshitaka)

中部大学・総合工学研究所・教授

研究者番号：6 0 3 9 4 7 2 2

### (4) 研究協力者

小高 拓也 (KOTAKA, Takuya)

佐野 桂治 (SANO, Keiji)

平井 翔大 (HIRAI, Shodai)

荒木 佑馬 (ARAKI, Yuma)

田中 良 (TANAKA, Ryo)