

ECR プラズマ CVD 法による エピタキシャル ZnSe 薄膜の低温成長

北海道職業能力開発大学校 西野 元一
職業能力開発総合大学校 黒柳 秋男

Low Temperature Growth of Epitaxial ZnSe Thin Films by ECR Plasma CVD

Motokazu NISHINO, Akio KUROYANAGI

要約 ECR (電子サイクロトロン共鳴) プラズマ CVD (化学気相成長) 法により、エピタキシャル ZnSe (セレン化亜鉛) 薄膜の低温成長を試み、成長膜の結晶学的・光学的特性と成長条件との関連を調べた。

ECR 水素プラズマ中でマイクロ波電力を 5~50W に制御した場合、100℃の低温においてエピタキシャル成長膜が得られ、従来の他の成長法に比べ100~200℃、エピタキシャル温度を低下することができた。結晶性を示す X線回折半値幅は、70秒~100秒と良好な値であった。

10K での PL (フォトルミネセンス) 測定において、水素プラズマエピタキシャル成長膜は 445nm 付近のバンド端近傍による強い発光を示し、窒素プラズマエピタキシャル成長膜は窒素ラジカルドーピングによる 450~460nm の DAP (ドナー・アクセプタ対) 発光を示した。AES (オージェ電子分光法) 分析の結果、エピタキシャル成長 ZnSe 膜中には、Zn と Se が 1対1 で存在し、深さ方向に対して一様であった。

エピタキシャル成長の低温化や高速成長が可能となり、あわせて不純物ドーピング、成長基板の清浄化が同一装置内で行える、ECR プラズマ CVD 法の薄膜作製法としての有用性を明らかにした。

I はじめに

小型・軽量の青色発光素子の実現は、様々な産業分野に大きなインパクトを与える。例えば、平行光を集光する場合、その波長が短いほど光スポット径を小さくできる。コンパクトディスクプレーヤに代表される光情報記録装置では、用いられる半導体レーザーの波長は現在 780nm が主流であるが、これをより波長の短い青色半導体レーザーに置き換えれば、システム構成を大きく変えずに記録密度が 2 倍以上に高められる。巨大なガスレーザーを用いる装置では、コンパクト化および省エネルギー化に大きく貢献する。ディスプレイ応用においては、既に実用化されている赤、緑との組合せによる光の 3 原色を用いて、パネル型のフルカラーディスプレイが作製できる。感光・光化学応用分野で

は、より大きな光子エネルギーにより反応時間の短縮・生産性の向上を図ることができる。

発光ダイオード・半導体レーザーのように、pn 接合への電流注入による青色発光は、第 2 次高調波発生 (SHG) やアップコンバージョン等、他の青色発光を得るアプローチに比べ、強度・効率・コンパクト性等のトータル面で優位に立つと考えられる。青色素子用半導体材料には、ZnSe (セレン化亜鉛)、SiC (炭化ケイ素)、GaN (窒化ガリウム) 等の禁制帯幅の広い、いわゆるワイドバンドギャップ材料が適している。GaN は既に実用段階に入っているが、SiC は間接遷移型であるため本質的に発光効率が高められない。ZnSe は室温で 2.7eV のギャップエネルギーを有する直接遷移型の半導体であり、p・n 両伝導型の制御が可能のため発光効率の高い素子の実現が期待できる。

また含有窒素量を制御し、光学特性を大きく変化させる新しい可能性も示されている⁽¹⁾。従来の研究では、ZnSe 薄膜は主に MOCVD (有機金属化学気相成長) 法や MBE (分子線エピタキシャル成長) 法により作製され、良好な特性を有する薄膜が数多く得られるようになってきた。しかし高速成長が難しく、成長温度は300℃前後と高い^{(2),(3)}。生産性向上や不純物の相互拡散等の観点から、プロセスの低温化が求められている。しかしこれまでのところ、ZnSe のエピタキシャル成長温度の大幅な低温化に関する報告は非常に少ない。

電子サイクロトロン共鳴 (Electron Cyclotron Resonance) による ECR プラズマは、マイクロ波のエネルギーが電子に効率良く吸収されるため、高密度・高活性でイオン化率が2~3桁向上する。イオンエネルギーは約20eV と小さく、従来の高周波 (RF) 放電法ではプラズマの維持が困難な10⁻³Pa 程度の低圧力下でもプラズマ生成が可能である。これらの特徴を生かした ECR プラズマ CVD 法は、プラズマエネルギーによって化学反応が促進されるため、成長速度の向上、プロセスの低温化、低プラズマ損傷が期待できる⁽⁴⁾。ZnSe はイオン結合性が強く、自己補償効果を有するため、従来の不純物ドーピング技術では p 型化が困難であった。しかし窒素ガスを導入した ECR プラズマ CVD 法は、アクセプタ不純物として窒素ラジカルを利用できるため⁽⁵⁾、ZnSe の p 型伝導型制御が比較的容易になると考えられる。本研究では、ECR プラズマ CVD 法を ZnSe 薄膜のエピタキシャル成長に応用し、成長膜の結晶学的特性および光学的特性の評価を行った。

II 原理・方法

1 電子サイクロトロン共鳴の原理

プラズマに磁場を作用させると電子はローレンツ力によって、直径1mm程度のサイクロトロン運動を起こす。その角周波数は次式で与えられる。

$$\omega_{\text{ECR}} = \frac{eB}{m} \dots\dots\dots\text{①}$$

ここで、 e および m はそれぞれ電子の電荷 [C] と質量 [kg]、 B は磁束密度 [T] である。電子のサイクロトロン周波数 [$f_{\text{ECR}} = \omega_{\text{ECR}} / 2\pi$] とマイクロ波の周波数が一致するような磁束密度の磁場をプラズマに印加すると、共鳴吸収により、マイクロ波のエネルギーが効率よく電子の運動エネルギーに変換される。この現象

が電子サイクロトロン共鳴である。電子はガス分子に衝突して電離させ、次々とイオンと電子を発生させ高密度のプラズマが得られる。マイクロ波の周波数を2.45GHz とすると、共鳴の起こる磁束密度は①式より0.0875T (875Gauss) となる。

2 プラズマによるエピタキシャル成長の低温化

エピタキシー (エピタキシャル成長) は、既存の種子結晶を基板として、その上に結晶の薄い層を連続成長させる技術である。ギリシャ語の *epi* (上に) *taxis* (配列) を語源とし、基板と成長層が同一材料の場合はホモエピタキシー、異種の場合はヘテロエピタキシーと呼ばれる。半導体薄膜を成長させるには、化学反応促進のため一定量以上のエネルギーを供給する必要がある。従来の MOCVD 法や MBE 法では、これを熱エネルギーとして供給するため、基板全体の温度を上げる必要がある。一方、熱エネルギー供給量を最低限にとどめ、プラズマの効果により不足分のエネルギーを半導体表面に限定して供給し、反応原子の内部エネルギーと運動エネルギーを高めれば、成長表面での化学反応と表面拡散が促進され、その結果、低温エピタキシャル成長が可能となる。

3 実験方法

図1に ECR プラズマ CVD 装置の概略と、磁束密度分布を示す。本装置は、プラズマ生成室および薄膜成長室で構成され、プラズマ生成室と同軸状に磁気コイルが設置されている。

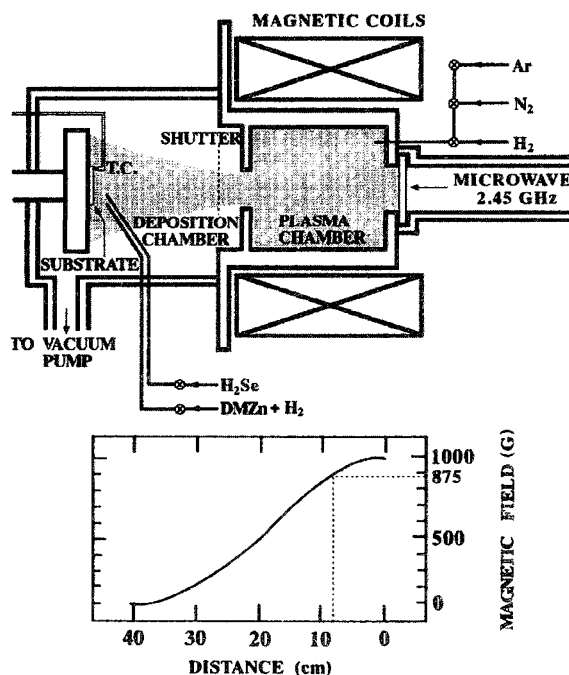


図1 ECR プラズマ CVD 装置の概略と磁束密度分布

発振源より出力された2.45GHzのマイクロ波を方形導波管で導き、石英窓を通じてプラズマ生成室内に導入した。プラズマ生成室のほぼ中央で ECR 条件を満たすよう、磁気コイルに約19Aの直流電流を流し、875Gaussの磁束密度の磁界を発生させた。真空チャンパー内をロータリーポンプとターボ分子ポンプにより、 3×10^{-5} Pa以下まで排気した後、プラズマ生成室内に励起ガスとして水素を導入し、ECR放電によりプラズマを生成した。用いる励起ガスの種類をアルゴン、あるいは窒素に変えれば、膜質や伝導型(p型)を制御することが可能である。生成されたプラズマは、発散磁界の磁場勾配により薄膜成長室へ引き出し、成長基板表面に照射した。エピタキシャル成長用基板には、GaAs(100)半絶縁性基板を用いた。これは、ZnSeの良好なバルク単結晶基板の入手が困難なためであり、ヘテロエピタキシーによりZnSe薄膜を成長した。ZnSeおよびGaAsの格子定数は、それぞれ5.668Åおよび5.654Åであり、その違いは0.27%と非常に小さく、両者は同じせん亜鉛鉱構造を有する。また、成長基板によるZnSe膜質の比較および分析用として、p型Si(100)基板も用いた。今回、基板洗浄には酸・アルカリ液や有機溶剤等によるウェットプロセスではなく、100W・10minのECR水素プラズマ照射を用い、基板表面の自然酸化物や汚染物質を除去した。

原料ガスとして、0℃に保持された水素パブリック DMZ (ジメチル亜鉛: $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$) と、10% H_2 希釈 H_2Se を用い、供給量はそれぞれ70 $\mu\text{mol}/\text{min}$ および210 $\mu\text{mol}/\text{min}$ とした。この供給量における成膜時の圧力は 7×10^{-2} Paであった。

基板ステージ(ホルダ)は、他の装置部分と電氣的に絶縁されており、またPIDコントローラを用いた抵抗加熱方式により温度制御した。温度センサには熱電対を用い、試料表面温度を直接測定した。ZnSe薄膜は、マイクロ波電力を0~500W、基板温度を室温~210℃の条件で1時間成長させた。

作製した試料は、X線回折(XRD)、PL測定(Photoluminescence)およびAES分析(Auger Electron Spectroscopy)により評価した。

III 結果および検討

図2は、抵抗加熱をおこなわず初期基板温度を25℃とした場合の、マイクロ波電力に対する成長速度(●)および平衡状態での試料表面温度(□)の変化

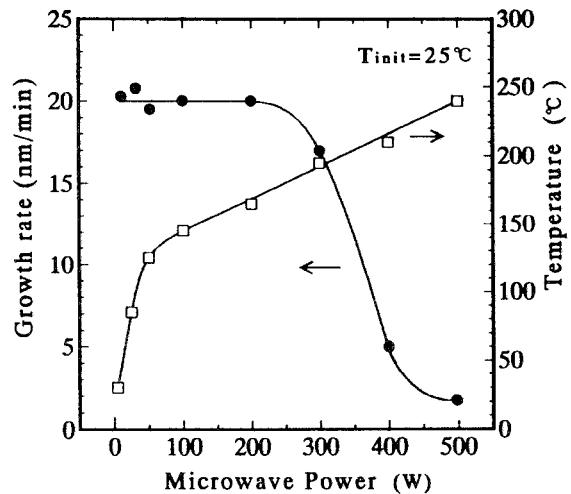


図2 印加マイクロ波電力に対する成長速度と基板表面温度の変化

を示している。5Wの微小電力放電では、プラズマ照射による温度上昇はほぼ無視できる。しかし、100W~500Wの中・大電力領域では試料表面温度は100~200℃上昇した。なお、マイクロ波電力が大きいほど試料表面温度が平衡状態に達するまでの時間は長くなり、500Wの場合約10分を要した。

膜の成長速度は、5W~200Wの電力範囲では電力に依らず20nm/minとほぼ一定であった。一方、300W~500Wの大電力領域では、成長速度は電力の上昇にともない急激に減少し、500Wでは小電力時の1/10以下となった。この放電電力増大にともなう成長速度の著しい減少は、イオン衝撃による、スパッタリング作用の増大や再蒸発の促進が原因と考えられる。

従来から用いられている商用周波数(50Hz、60Hz)放電や、高周波(13.56MHz)放電によるプラズマ中では、中性のガス状態分子が圧倒的多数を占め、イオン化率は1%以下と極めて低い。そのため、これらのプラズマを用いる成膜法では、原料ガス流量が充分大きい場合、成長速度は供給電力で律則される。一方ECRプラズマは、低電力でもイオン化率を数倍から数10倍に高くできるため、成長速度は原料ガスの供給流量で律則される。したがって図2のように、5W~200Wの電力範囲では成長速度は20nm/minとほぼ一定となり、その電力依存性は小さくなると考えられる。

マイクロ波電力を5W一定とした場合の基板温度に対する成長速度の変化を図3に示す。比較のため、同じ装置を用いてマイクロ波電力をゼロとし、放電無しの状態、即ち熱分解反応によるMOCVD法として成長させた場合のデータを■で示した。

基板温度が室温から150℃では、ECRプラズマCVD

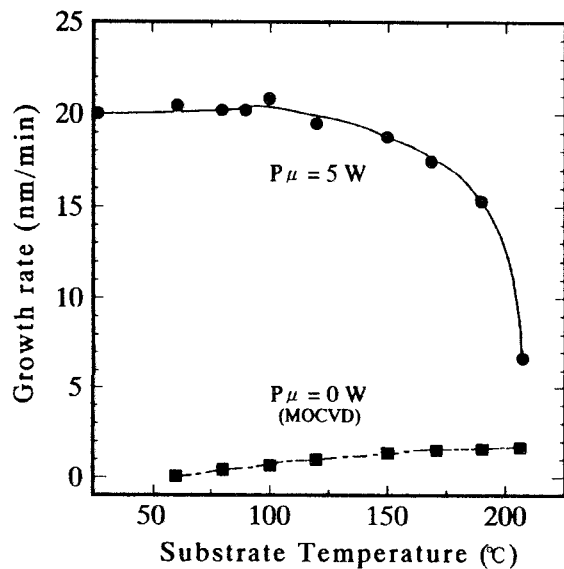


図3 基板温度に対する成長速度の変化

法で成長した膜の成長速度は20nm/min とほぼ一定であり、MOCVD 法で作製した場合に比べ1桁大きい。これより、成長速度は ECR プラズマの化学反応促進作用により向上し、原料ガスの供給量で律則されることがわかる。

170℃以上の基板温度では、温度上昇にともなう急激な成長速度の減少が見られた。この現象は、MBE 法や MOCVD 法においても生じる⁽⁶⁾が、その効果が現れる温度は本成長法に比べ数10℃高い。また、本装置による MOCVD 成長 ($P_{\mu} = 0 \text{ W}$) では、200℃付近での成長速度の低下は見られない。したがって、高温領域での成長速度の低下は、イオンによる再蒸発促進効果が影響しているものと思われる。本成長法の圧力が他に比べ2桁異なる点や、成長基板近傍における原

料ガス分布 (流速) の違い等を考慮した ECR プラズマ中での詳細な成長メカニズムを今後明らかにする必要がある。

図4は、条件を変えて作製した3つの典型的なサンプルの2結晶X線ロックアップカーブである。基板温度100℃、マイクロ波電力5Wで作製した試料(a)では、GaAs (100) 基板からの回折ピークとともに ZnSe からの回折ピークが現れ、GaAs 基板上に ZnSe がエピタキシャル成長している事がわかる。またその回折ピーク半値幅は約70秒と充分小さく、200℃~300℃の高温で MOCVD や MBE により成長させた薄膜で報告されている値と同程度の良好な値を得た。従来光アシスト MOCVD 法^{(7),(8)}において、100℃程度の低温で ZnSe 薄膜のエピタキシャル成長に成功しているが、他の報告はほとんど無く、ECR プラズマ CVD 法は、成長温度の低温化や低イオン損傷性の特徴により、エピタキシャル成長技術に有効であると言える。

一方、室温で作製した試料(b)や200Wの大きなマイクロ波電力で作製した膜(c)では ZnSe の回折ピークが観測されない。この事から成長膜の特性が基板温度およびマイクロ波電力に大きく依存することがわかる。

図5はマイクロ波電力を5W一定とした場合の、ZnSe からのX線回折強度と半値幅の基板温度依存性を示している。回折ピークは80℃でわずかに見えはじめ、90℃から100℃にかけて急激に増大し、100℃以上ではほぼ一定となった。190℃における回折強度が100℃での値に比べ小さいのは、基板温度の上昇にともない成長速度が減少し、ZnSe 膜が薄いことが原因である。半値幅は80℃において800秒程度と非常に大きな値を示すが、100℃で急激に小さくなり、それ以上の温度では大きな変化は生じない。

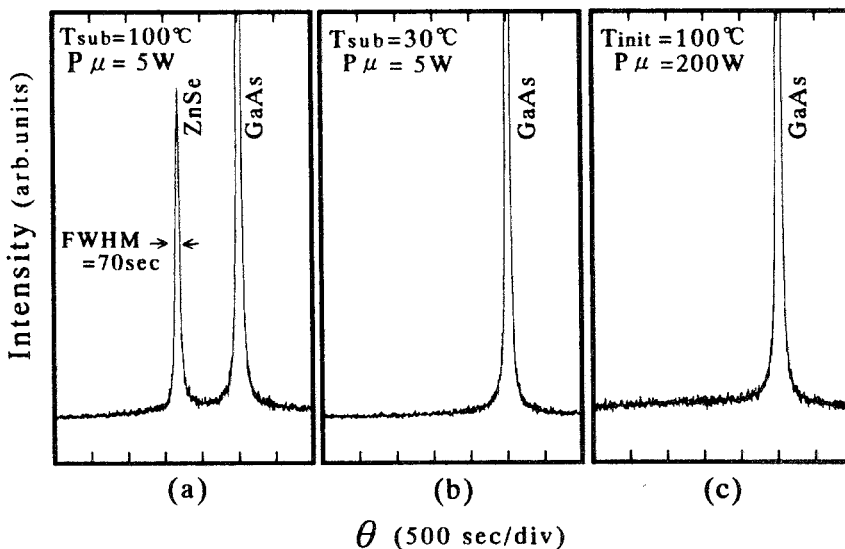


図4 作製条件の異なるサンプルの2結晶X線ロックアップカーブ

エピタキシャル成長では、下地となる基板の特定方位に従って層が成長するため、初期成長層を如何に良好に保つかが成長膜全体の特性を決定する重要な要素となる。本装置で用いているマイクロ波発振源は、500Wの最大出力を有するが、これを数10W程度の低出力状態とし、安定な放電を得るのは容易ではない。さらに数W~数10Wの小電力放電の場合、成膜開始時におけるプラズマ遮断用シャッター開放直後の放電は非常に不

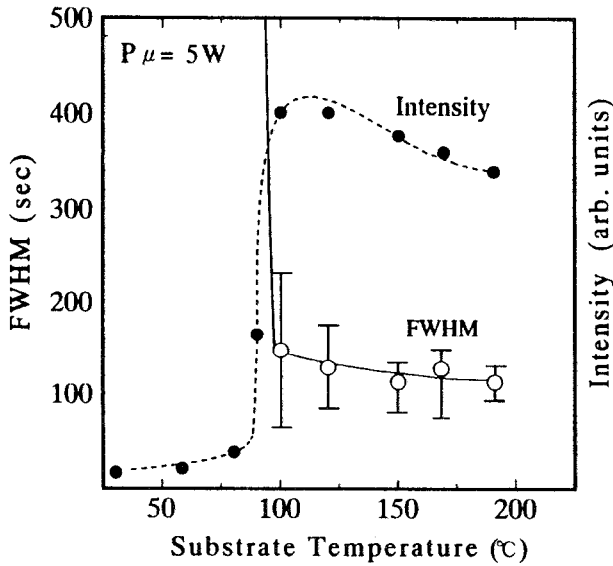


図5 X線回折強度と半値幅の基板温度依存性

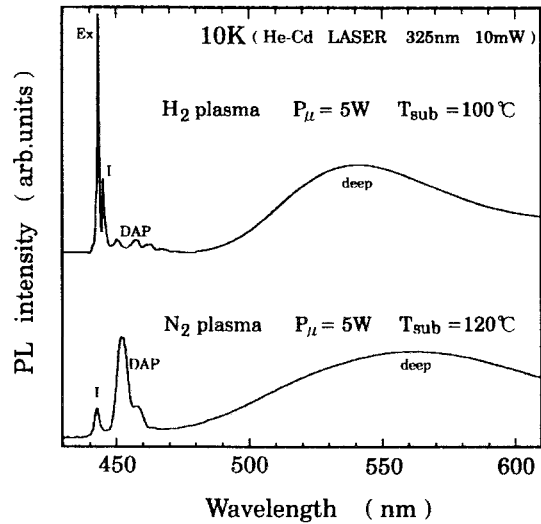


図7 ECR プラズマ CVD 法でエピタキシャル成長させた ZnSe 薄膜の PL スペクトル

安定となりやすく、初期成長過程のエピタキシャル層に悪影響を及ぼすことが半値幅を大きくバラつかせる原因となっている。小電力領域における制御手法の確立が今後の課題である。

図6は、抵抗加熱により初期基板温度を100°Cとした場合の、X線回折半値幅とマイクロ波電力との関係を示している。電力の増大にともなって半値幅が大きくなり、プラズマダメージにより結晶性が悪化している⁽⁹⁾。低電力放電時、特に5Wでの半値幅の大きなバラつきは、前述のように放電の不安定性による。

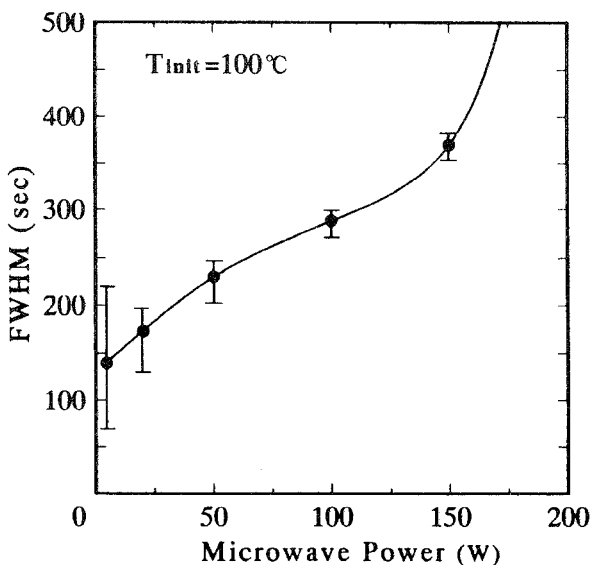


図6 X線ロックングカーブ半値幅のマイクロ波電力依存性

図7は10KにおけるPL (Photoluminescence) スペクトルである。励起光源には出力10mWのHe-Cdレーザ325nmを用い、測定温度を10Kとした。445nm付近にバンド間遷移による強い発光が観測される。しかしながら540nmを中心とするブロードな深い準位に基づく発光も観測され、肉眼では明るい黄緑色として認識された。一方、窒素プラズマ中でエピタキシャル成長した膜のPLスペクトルは、バンド端近傍の発光線強度が弱まり、DAP (donor-acceptor pair) 発光が強く現れた。窒素ラジカルのドーピング効果によりp型に伝導型制御されていることがわかる。深い準位からの発光はいずれの試料でも観測されるが、その強度は、マイクロ波電力一定の場合(50W以下)には成長温度が高いほど減少し、成長温度一定の場合にはマイクロ波電力が大きいくほど増加する傾向にあった。これは前述のX線回折強度・半値幅の、温度およびマイクロ波電力に対する依存性と一致する。したがって、原子空孔等の内因的欠陥が深い準位を形成する1つの要因となっていると考えられる。しかし、200°Cの高温成長エピタキシャル膜でも、バンド端発光の20%程度の、比較的強い深い準位からの発光が観測されることから、不純物混入による外因的欠陥についても考慮する必要がある。比較のため、ECR放電させず、250°Cで熱分解反応のみによりエピタキシャル成長させたZnSe薄膜のPLスペクトルの測定を行った結果、深い準位からの発光は非常に弱く、バンド端発光が主である事から、原料ガスからの不純物混入は考えにくい。したがって、ECRプラズマCVD法では、イオン

衝撃により放出されたチャンバ内壁の金属原子や吸着原子等が不純物として ZnSe 膜中に取り込まれることが深い準位の起源となっている可能性がある。ZnSe を青色として発光させるにはバンド端発光を支配的にする必要があり、深い準位の形成要因のより詳細な解明と抑制が実用化に向けた重要検討課題となっている。

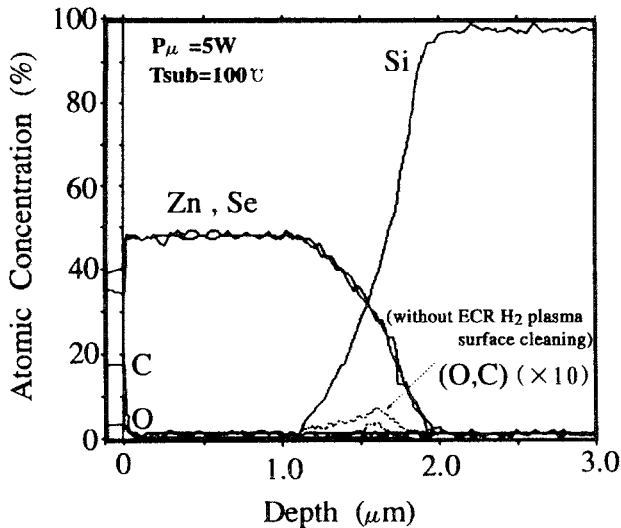


図8 Si基板上 ZnSe 膜の AES プロファイル

図8は Si 基板上に成長させた ZnSe 膜の AES プロファイルである。Zn および Se 元素含有率を求めるための感度校正には99.9999%の ZnSe 標準試料を用いた。AES 分析で見える限り Zn と Se 以外の元素は検出されず、それらは1対1で存在し、深さ方向に渡って均一な膜が形成できている。多くの場合、半導体中に存在する ppm オーダーの不純物はその発光特性等に大きく影響し、PL 特性において深い準位からの発光を生じさせる大きな要因の1つとなる。したがって、SIMS (secondary ion mass spectroscopy: 2次イオン質量分析) 等の高感度測定・分析の導入による極微量元素の同定と作製プロセスにおけるその制御が重要である。

ZnSe 成長前に ECR 水素プラズマ照射による基板洗浄を行わなかった場合、ZnSe/Si (GaAs) 界面近傍に炭素および酸素の蓄積が見られる。この基板洗浄無しの GaAs 基板上に成長させた ZnSe は全くエピタキシャル成長しなかった。これより ECR 水素プラズマ照射が GaAs 基板に対し、イオンダメージを与えずに表面汚染物の除去を行うクリーニング方法¹⁰⁾として非常に有効であることがわかった。

IV まとめ

本研究では ECR プラズマ CVD 法の有する特徴を生かし、GaAs 基板上に ZnSe 薄膜のエピタキシャル成長を試み、以下のことを明らかにした。

- ① マイクロ波電力を 5~50W 程度に制御することにより、エピタキシャル温度を100℃まで低下できた。この温度は従来の MBE、MOCVD 法によるエピタキシャル成長に比べ、100~200℃低い。また X 線回折半値幅は70秒と充分小さい。
- ② 成長速度は、熱分解反応による成膜 (MOCVD) に比べ10倍大きく、高速度成長が可能である。
- ③ ECR 水素プラズマ成長膜はバンド端近傍の強い発光を、ECR 窒素プラズマ成長膜は窒素ラジカルドーブによる強い DAP 発光を示した。
- ④ ECR 水素プラズマ照射は GaAs 基板表面の清浄法として非常に有効である。

現段階では深い準位からの長波長発光が最大の問題となっている。この問題点を克服できれば ECR プラズマ CVD 法が青色発光素子作製法の1つとして非常に大きなインパクトを与える。

この成膜法は室温での成膜も可能であることから、高温に弱いプラスチックフィルム上への薄膜堆積等、大きな成膜速度を維持しつつ低温化を要求するプロセスに最適である。したがって、半導体に限らず他の材料やデバイス開発・応用に非常に有効で、今後の重要な基本技術の1つになると考えられる。

参考文献]

- (1) A. Kuroyanagi, M. Nishino: Bull. Polytechnic University No27-a(1998)
- (2) W. Stutius: J. Appl. Phys. 53,284(1982)
- (3) K. Ohkawa, T. Mitsuyu, and O. Yamazaki: J. Appl. Phys. 62,3216(1987)
- (4) S. Matsuo and M. Kiuchi: Jpn. J. Appl. Phys. 22, L210(1983)
- (5) S. Ito, M. Ikeda, and K. Akimoto: Jpn. J. Appl. Phys. 31, L1316(1992)
- (6) A. Yoshikawa, S. Yamada, and K. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. 23, L388(1984)
- (7) H. Ando, H. Inuzuka, M. Konagai, and K. Takahashi: J. Appl. Phys. 58,8021(1985)
- (8) Sg. Fujita, A. Tanabe, T. Sakamoto, M. Isemura, and Sz. Fujita: Jpn. J. Appl. Phys. 26, L2000(1987)
- (9) 西野、黒柳: 能開大紀要 第28号 A (1999)
- (10) A. Takamori, S. Sugata, K. Asakawa, E. Miyauchi, and H. Hashimoto: Jpn. J. Appl. Phys. 26, L142(1987)