NF₃ 添加有機金属気相堆積法による ZnSe 薄膜の作製

石川 哲也[†] 山部 光治^{††}
原 義徳[†] 野田 泰稔

東北大学工学部材料物性学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 60, No. 10 (1996), pp. 988-992

Preparation of ZnSe Thin Films by Metalorganic Chemical Vapor Deposition Using NF₃

Tetsuya Ishikawa, Mitsuharu Yamabe,
Yoshinori Hara and Yasutoshi Noda

Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai

The growth of ZnSe films was performed at 672~723 K by metalorganic chemical vapor deposition using an atmospheric-pressure, rf-heated and horizontal reactor. Diethylzinc (DEZn) and diethylselenide (DESe) as source materials were fed by H₂ gas with the [VI]/[II] ratio on a semi-insulation GaAs(100) substrate. Nitrogen trifluoride (NF₃) was used as co-reactant. The growth rate estimated by the profile meter indicates that NF₃ drastically enhanced the growth rate at the flux (f_{NF_3}) of about 0.3 $\mu\text{mol/s}$. The increased growth rate might be due to some chain reaction of dealkylation from DESe with NF₃. Photoluminescence of the ZnSe films was measured at 77 K by using a He-Cd laser for excitation. For all the films grown at $f_{\text{NF}_3} < 0.3 \mu\text{mol/s}$, the donor-acceptor (D-A) pair emission was observed in the spectra, which corresponds to that reported on the nitrogen-doped p-type ZnSe. The result indicates that the nitrogen atoms from NF₃ might be incorporated into the grown films. At $f_{\text{NF}_3} > 0.3 \mu\text{mol/s}$, the emission peak broadened in the region of 2.4-2.6 eV.

(Received May 7, 1996)

Keywords: metalorganic chemical vapor deposition, zinc selenide, co-reactant, nitrogen trifluoride, growth rate, photoluminescence, donor-acceptor pair emission

I. 緒 言

II-VI族化合物半導体セレン化亜鉛(ZnSe)は、直接遷移型のバンド構造を有し、そのバンドギャップ(E_g)は室温において約 2.7 eV であり、波長 460 nm の青色光の領域にある。そのため ZnSe は、青色発光ダイオードや半導体青色レーザー等の青色発光半導体デバイス用材料として研究されてきた。1991年に Haase ら⁽¹⁾により世界で初めて ZnSe を用いた量子井戸レーザーダイオードの作製が成功し、それ以降 ZnSe を基本とするデバイス作成の成功が相次いで報告されている⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。これらの多くは、プラズマ支援分子線エピタキシー(MBE)による成長温度の低下、および、ラジカル化した原子状窒素の添加による p 型伝導薄膜作製の成功などである。今後さらに実用化のためには有機金属気相堆積法(MOCVD)など、各種のプロセスによる p 型薄膜作製の研究が重要となる。

MOCVD による ZnSe 薄膜作製の問題点は、原料である有機金属ガス、なかでも、セレン原料ガスにある⁽⁵⁾。初期に用いられたセレン化水素(H₂Se)⁽⁶⁾は分解温度が室温近傍と低いため、薄膜の成長の制御が困難であり、また、その分解により生じた多量の水素が膜中に取り込まれて格子欠陥の原因となる。一方、有機セレンを使用した場合、多くは分解温度 723 K 以上の高温を必要とし、自己補償の原因となる欠陥の生成や基板からの不純物の拡散等により薄膜の品質低下につながる、とされてきた。

MOCVD における有機金属の熱分解においては、分解の際に生じたラジカルが分解反応を促進することが知られている⁽⁷⁾。このような点を考慮して、有機セレンの分解を促進し、成長速度を高めるため、三フッ化窒素(NF₃)などラジカル発生剤の添加が試みられている⁽⁸⁾。また、NF₃ 添加では、その成分に窒素原子を含むことから、反応時に窒素ラジカルが発生し、成長膜中に取り込まれてアクセプタとなることが期待されるので、p 型 ZnSe 薄膜作製に有効な手段となると考えられる。

本研究では、常圧において MOCVD において NF₃ 添加し

[†] 東北大学大学院生

^{††} 東北大学大学院生、現在：(株)東芝 生産技術研究所

て ZnSe 薄膜の作製を行った。得られた薄膜について成長条件と成長速度の関係を求めるとともに、フォトルミネッセンス(PL)測定による評価を行い、窒素ドーピングの可能性を検討した。

II. 実 験

本実験で使用した MOCVD 装置の概略図を Fig. 1 に示す。成長室には、グラファイトのサセプターを取り付け、高周波誘導加熱発振器(株式会社トーキン製 RF-14K)により加熱した。原料の有機金属ガスにはジエチル亜鉛(DEZn)、ジエチルセレン(DESe)(共にトリケミカル研究所(株)製公称純度 99.999%)を用いた。これらの原料ガスを搬送ガスの水素により成長室へ導入した。Table 1 に ZnSe 薄膜の成長条件を示す。

GaAs(100) 基板はアセトン中での超音波洗浄により脱脂し、メタノールで置換した後イオン交換水で洗浄した。これをエッチング液(H₂SO₄:H₂O₂:H₂O=5:1:1)により室温で 2 min 間エッチングし、イオン交換水で置換して洗浄した。これを乾燥後、サセプターに取り付けて、成長室内に挿入した。その後、成長室内を真空に引き、窒素と高純度水素で数回置換したのち、高純度水素を 1 気圧で成長時の流量に設定した。成長開始前に基板はこの水素気流中で 853 K において 300 s 間加熱した後、成長温度に保持した。成長温度へ移行の際には成長室に DESe を流した。NF₃ 添加 MOCVD においては、NF₃(流束, f_{NF_3})も同時に流し、DEZn (f_{DEZn})に対する DESe (f_{DESe})の流束の割合([VI]/[II])

Fig. 1 Schematic diagram of the MOCVD apparatus.

Table 1 Growth conditions of ZnSe films.

Growth temperature (T_{growth})	648~748 K
Growth pressure	1 atm
Carrier gas	H ₂
Total flow rate (f_{total})	$1.67 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$
Source gas fluxes	$f_{\text{DEZn}}: 1.67 \times 10^{-7} \text{ mol/s}$ $f_{\text{DESe}}: 1.67 \times 10^{-7} \text{ mol/s} \times (1 \sim 3)$
[VI]/[II]	1~3
NF ₃ flux (f_{NF_3}) (Ar+1%NF ₃)	0 or $1.67 \sim 6.67 \times 10^{-7} \text{ mol/s}$
Substrate	Semi-insulating GaAs(100)
Growth period	1 h
Film thickness	1~5 μm

比)を 1 および 2 とした。成長は DEZn の導入により開始し、 $3.6 \times 10^3 \text{ s}$ 後の停止により終了した。冷却時、473 K において DESe を停止し、室温において水素を停止した。

作製した薄膜の厚さは表面形状測定装置(Dektak 3030)により測定した。フォトルミネッセンス測定は励起光源として He-Cd レーザー(波長 325 nm, 13 mW)を、分光器には焦点距離 1 m のダブルモノクロメーター(JASCO, CT1000D)を用い、液体窒素温度(77 K)において測定を行った。表面の形態は走査電子顕微鏡(SEM)により観察した。

III. 結果と議論

1. 成長速度

測定した薄膜の厚さから成長速度を見積り成長条件との関係を求めた。Fig. 2 に成長速度と成長温度の逆数との関係を示す。成長温度が上昇するに伴って成長速度が上昇していることがわかる。図中の破線はこれまでに報告された活性化エネルギーは 86.1 kJ/mol·K⁽⁹⁾ に対応する関係を示す。DMSe や DESe を原料ガスとする ZnSe の MOCVD は原料ガスの分解と薄膜の品質を考慮すると、通常 723 K 以上が適当されている。本研究では主として 723 K において成長を行ったが、予備実験で行った 723 K 以下での成長では、成長速度が破線で示す関係から低下する傾向にあることが知られた。

有機金属の分解と ZnSe の形成は以下の(1)-(4)の反応で表される。

ここで、原料ガスは反応式(1)および(2)における分解の際にアルキル基(C₂H₅[·])を生成し、これらが原料有機金属の

Fig. 2 Plots of growth rate vs. reciprocal temperature ([VI]/[II]=2). The dashed line corresponds to the literature data of the activation energy of 86.1 kJ/mol K⁽⁹⁾.

分解を促進すると考えられている⁽⁷⁾. 成長における活性化過程は DESe の分解過程である反応式(2)と考えられている. Fig. 3 に成長速度と $[VI]/[II]$ 比の関係を示す. $[VI]/[II] = 2$ 付近までは成長速度は $[VI]/[II]$ 比の増加に伴い増大する傾向が認められた. 反応(1)-(4)において, ZnSe は DEZn および DESe の分解後に形成され, DESe の分解が DEZn にくらべて遅れることから, $[VI]/[II]$ 比が 2 以下では Se の量が少く反応が原料ガスの供給律速となる. そのため, $[VI]/[II]$ 比の増大とともに成長速度が増加する.

2. ラジカル支援 MOCVD

Fig. 4 に 673 K における成長速度と NF_3 の添加量の関係を, $[VI]/[II]$ 比が 1 および 2 の場合について示す. $[VI]/[II] = 1$ の場合, $f_{NF_3} = 3.0 \times 10^{-7} \text{ mol/s}$ 以下において, 添加に伴う成長速度の変化はわずかであるが, $3.0 \times 10^{-7} \text{ mol/s}$ において成長速度は急激に増大し, その後は f_{NF_3} が増大してもほとんど変化しない. NF_3 添加における DESe の分解反応は次式(5)-(7)で表されると考えられている⁽⁸⁾.

Fig. 3 Plots of growth rate vs. $[VI]/[II]$ ratio ($T_{\text{growth}} = 723 \text{ K}$).

Fig. 4 Plots of growth rate vs. flux of NF_3 ($T_{\text{growth}} = 723 \text{ K}$).

ここで NF_3 が成長速度に及ぼす影響について, f_{NF_3} が小さい領域では原料ガス特に DESe の分解はあまり促進されず, また分解と成長は基板上で起こり, 成長速度に与える影響は小さいと考えられる. さらに f_{NF_3} が増大すると原料ガスの分解が(5)-(7)の反応により連鎖的に進行し, 成長速度が急激に増加する. その後成長速度がほぼ一定になるのは, 急激な反応が基板表面以外の成長管内壁においても起こり, 基板上への堆積は増加しないためと思われる. このように考えると, NF_3 添加により DESe の分解後の成長機構に変化が生じている可能性を示唆される.

3. フォトルミネッセンススペクトル

Fig. 5 は NF_3 無添加の場合の PL スペクトルと成長温度との関係を示す. 673 K 以下における成長では, 2.0 eV 近傍にピークをもつ幅の広い発光が支配的であり, このピークエネルギーは, 成長温度が上昇するに伴って高エネルギー側に移行した. 698 K において成長した薄膜では 2.7 eV 近傍にも発光ピークがみられた. 723 K 以上での成長した薄膜では, 2.8 eV 近傍の鋭いピークが支配的であった. これらの発光の起源は文献から⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾, それぞれ, 基板から拡散した Ga によるドナーに束縛された励起子 (I_2 , 2.788 eV), ドナー・アクセプター対 (D-A, 2.692 eV), Zn および Se の空孔による SA (Self Activated, $\sim 2.0 \text{ eV}$) 発光と同定された.

従来バンド端近傍の発光, 特に励起子発光のエネルギーは膜厚に依存することが報告されており⁽¹³⁾, 膜厚 2 $\sim$ 22 μm の ZnSe 薄膜において, 4.2 K における自由励起子による発光のエネルギーは 2.8000 $\sim$ 2.8007 eV の範囲で変化し, 一方バルク結晶では 2.802 eV とされている. 本研究における I_2 発光の起源については, 77 K のほか 4.2 K においても PL 測定を行い, 4.2 K での発光ピークが 2.798 eV にあること

Fig. 5 Photoluminescence spectra of ZnSe films in terms of growth temperature ($[VI]/[II] = 2$).

より同定した。

これらの結果から、723 K 以上の高温で成長させた薄膜は膜厚が大きく、非発光性再結合中心の少なく発光性再結合遷移過程の寄与が大きい高品質の結晶であることが判明した。これは、DMSe や DESe を原料ガスとする ZnSe の MOCVD による高品質薄膜の作成には 723 K 以上での成長が不可欠とする従来の報告と対応する結果である。723 K 以下の低温における成長により非発光性再結合中心が生ずる理由は、分解生成物の基板表面上での拡散が十分ではないため 2 次元成長が困難となり、膜中に格子欠陥が導入されるためと考えられる。

Fig. 6 に f_{NF_3} と PL スペクトルの関係を示す。図には比較のため無添加の場合のスペクトルを合わせて示す。 $f_{\text{NF}_3} = 3.0 \times 10^{-7} \text{ mol/s}$ 以下において作製した試料は 2.70 eV 近傍にピークをもつ D-A 対発光が支配的であった。 f_{NF_3} がさらに増大すると、この D-A ピークが消失し、2.58 eV にあったピークが強度を増しながら低エネルギー側に移行した。このピークは Y バンドと称せられ、結晶中の転位が起源とされている⁽¹⁴⁾。さらに、2.0 eV 近傍に観測される SA 発光は、 f_{NF_3} の増大に伴ってピーク強度が徐々に増加した。この結果は、 f_{NF_3} が $3.0 \times 10^{-7} \text{ mol/s}$ を越えると、急激な成長の増大に伴い Y バンドや SA 発光の起源となる欠陥が増大することを示している。

NF₃ 添加においては、(5)-(7)の反応式において成長時に原子状窒素の発生が考えられ、結晶中に取り込まれてアクセプターとなる可能性がある。77 K における D-A 対発光エネルギーは、 $f_{\text{NF}_3} = 0.3\text{-}0.8 \times 10^{-7} \text{ mol/s}$ において 2.697 eV であり、無添加の場合に比較して 5 meV 高エネルギー側に位置している。さらに $f_{\text{NF}_3} = 1.7 \times 10^{-7} \text{ mol/s}$ では発光のピ

Fig. 6 Photoluminescence spectra of ZnSe films grown using NF₃ at $T_{\text{growth}} = 723 \text{ K}$. Flux of NF₃ is indicated in the figure ($[\text{VI}]/[\text{II}] = 1$).

Fig. 7 SEM photographs of ZnSe films grown at $T_{\text{growth}} = 723 \text{ K}$ with $f_{\text{NF}_3} =$ (a) 0.033 and (b) 0.5 $\mu\text{mol/s}$.

ークが低エネルギー側の 2.690 eV で観測された。

このような D-A 対発光の存在と NF₃ 添加量の増加に伴う D-A 発光ピークの低エネルギー側への移動は、N 添加に伴うドナーレベルの変化に伴う現象に対応し⁽¹⁴⁾、NF₃ 添加による N 添加を示唆するものである。今後さらに伝導型やキャリア濃度に対する評価を行う必要がある。

4. 表面形態

無添加の場合には、表面形態は全ガス流束に依存することが知られ、その制御により鏡面に近い表面が得られることが知られた。一方、NF₃ 添加の場合には、平坦な表面は得られなかった。特に成長速度が急激に増大する $f_{\text{NF}_3} > 3.0 \times 10^{-7} \text{ mol/s}$ の領域では大きな表面の起伏が観測された。Fig. 7 は NF₃ 添加量に依存する表面 SEM 写真を示す。

IV. 結 言

常圧 MOCVD 法により GaAs(100) 基板上に ZnSe 薄膜をエピタキシャル成長させた。

(1) 無添加の場合について、成長温度および $[\text{VI}]/[\text{II}]$ 比

と成長速度との関係を求め、従来の報告に対応する結果を得た。

(2) NF_3 添加において、 $f_{\text{NF}_3} < 3.0 \times 10^{-7} \text{ mol/s}$ においては成長速度の増大はわずかであった。この領域において得られた薄膜の PL スペクトルにおいて、D-A 対発光が支配的であった。この D-A 対発光の存在は、これまで報告された窒素添加 ZnSe に対するスペクトルに対応することから、 NF_3 添加による N 添加を示唆する。

(3) $f_{\text{NF}_3} > 3.0 \times 10^{-7} \text{ mol/s}$ においては、成長速度が急激に増大し、無添加の場合の約 5 倍に達した。この急激な立上りは $[\text{V}]/[\text{II}]$ 比などの成長条件に依存する可能性がある。

この領域において得られた薄膜の PL スペクトルでは、深い準位のピークが支配的となった。

(4) 成長速度の増加に伴い、表面の形態が劣化する傾向が見られた。 NF_3 を添加した試料はその傾向が特に大きかった。

(5) 今後の課題として、 NF_3 添加において f_{NF_3} 値のさらに詳細な制御や、減圧系での MOCVD によって表面の改善を試みる必要がある。成長温度が MBE 法に比べて高温であることから GaAs 基板からの拡散による深い準位の発生に伴うキャリアの補償の可能性があるので、ホモエピタキシャル成長の研究が必要である。

本研究を進めるに当たり東北大学工学部の須藤 建教授に有益な議論を賜りました。Dektak3030の使用に際しては財団法人半導体研究所のお世話になりました。PL 測定では同

大学工学部の奥貫雄一郎氏に、膜厚測定では長井基将氏にご支援を頂きました。SEM 観察では久保田二郎氏にお世話になりました。以上記して謝意を表します。

文 献

- (1) M. A. Haase, J. Qiu, J. M. DePuydt and H. Cheng: Appl. Phys. Lett., **59**(1991), 1272.
- (2) N. Nakayama, S. Itoh, T. Ohta, K. Nakano, H. Okuyama, M. Ozawa, A. Ishibashi, M. Ikeda and Y. Mori: Electron. Lett., **29**(1993), 1488.
- (3) S. Itoh, N. Nakayama, S. Matsumoto, M. Nagai, K. Nakano, M. Ozawa, H. Okuyama, S. Tomiya, T. Ohata, M. Ikeda, A. Ishibashi and Y. Mori: Jpn. J. Appl. Phys., **33**(Pt.2) (1994), L938.
- (4) 石橋 晃: 応用物理, **63**(1994), 596.
- (5) M. A. Ruetter and J. M. Vohs: J. Cryst. Growth, **131**(1993), 49.
- (6) H. Manasevit and W. I. Simpson: J. Electrochem. Soc., **118**(1971), 644.
- (7) S. H. Li, C. H. Chen, D. H. Jaw and G. B. Stringfellow: Appl. Phys. Lett., **59**(1991), 2124.
- (8) M. Mikami, K.-S. Park, Y. Noda and Y. Furukawa: J. Cryst. Growth, **140**(1994), 429.
- (9) H. Mitsuhashi, I. Mitsuhashi and H. Kukimoto: J. Cryst. Growth, **77**(1986), 219.
- (10) S. Fujita, H. Mimoto and T. Noguchi: J. Appl. Phys., **50**(1979), 1079.
- (11) M. Isshiki, T. Yoshida, K. Igaki, W. Uchida and S. Sato: J. Cryst. Growth, **72**(1985), 162.
- (12) J. L. Merz, K. Nassau and J. W. Shiever: Phys. Rev., **B8**(1973), 1444.
- (13) P. J. Dean: Phys. Stat. Sol., (a) **81**(1984), 625.
- (14) J. Qiu, J. M. DePuydt, H. Cheng and M. A. Haase: Appl. Phys. Lett., **59**(1991), 2992.