

II

明 細 書

発明の名称 窒素ドーピングII-VI族化合物半導体の成膜方法

技術分野

本発明は、窒素ドーピングII-VI族化合物半導体の成膜方法に係わる。

背景技術

光学的に記録もしくは再生、あるいはその双方を行う光記録再生において、その記録密度、再生解像度等の向上を図る上でその光源の短波長化が要求される。この短波長半導体発光素子、例えば緑色ないしは青色レーザーダイオード、発光ダイオード等において、Zn, Mg, Cd, Hg, Be等のII族元素にうちの少なくとも1種と、S, Se, Te等のVI族元素にうちの少なくとも1種とからなるエネルギーバンドギャップの大きいII-VI族化合物半導体による半導体発光素子例えばその発光層にZnCdSeを用いた半導体発光素子が注目されている。

特に、Electronics Letters Vol.29 No.16 1993 には、GaAs基板上に、ZnMgSSeクラッド層、ZnSSeガイド層、ZnCdSe活性層によるSCH (Separate Confinement Heterostructure) 構成による半導体発光素子の波長523.5 nmでの室温連続発振についての報告がある。

また、Applied Physics Letters Vol.57 No.20 1990 には、ZnSe層のMBE (Molecular Beam Epitaxy: 分子線エビタキシー) 成長を窒素原子のフリーラジカルビームとともに行うことにより、 $Na-Nd$ が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (Na はアクセプタ濃度、 Nd はドナー濃度) のp型ZnSeが得られることが示されている。

また、Japanese Journal of Applied Physics Letters Vol.30 No.2A 1991には、窒素分子ラジカルにより上述と同様にp型ZnSeが形成されたが、このときのZnSe中の窒素原子の活性

化率は、僅か0.2%であったことが示されている。

このようにプラズマ化した窒素Nの照射によってp型II-VI族化合物半導体を成膜する成膜装置としては、例えば図17にその概略構成を示すMBE (Molecular Beam Epitaxy: 分子線エピタキシー) 装置がある。このMBE装置は、真空蒸着装置の1種であり、超高真空排気装置 (図示せず) を備えた真空 ($\sim 10^{-10}$ Torr) のチェンバー40を有し、このチェンバー40にII-VI族化合物半導体を成膜する被成膜の基板41が保持される基板ホルダー42が配置される。

そして、チェンバー40には、基板41に向かってそのII-VI族化合物半導体の材料源の複数の分子線源 (Kセル) 43が配置される。また、このチェンバー40に、基板41に対してプラズマ化した窒素を照射するプラズマ発生源44が設けられる。このプラズマ発生源44は、例えば図示のように、ECR (電子サイクロトロン共鳴) セル構成による。このECRセル構成によるプラズマ発生源44はマグネット45を有するプラズマ発生室44Rに、マイクロ波を供給するマイクロ波端子46が配置されるとともに、窒素ガスを供給する窒素ガス導入管47が設けられる。

このようにして、分子線源43からの基板41への分子線照射によって基板41上に、例えばII-VI族化合物半導体をエピタキシーするものであるが、窒素ドーピングによるp型のII-VI族化合物半導体をエピタキシーする場合、プラズマ発生源44において、磁界およびマイクロ波の印加によって電子サイクロトロン共鳴によって窒素ガスのプラズマ化を行い、このプラズマ化した窒素Nをプラズマ発生源44のプラズマ放出口48から導出して基板41に照射することによって上述の分子線照射とともに基板41上に窒素ドーピングII-VI族化合物半導体をエピタキシーすることができるようになされている。尚、チェンバー40には、このチェン

バー 40 に対して基板 41 を導入、導出するための基板配置のいわゆる予備室 49 が設けられている。

ところで、このプラズマ化した窒素には、イオン化した N_2 イオン、 N イオン、 N_2 ラジカル、 N ラジカルと、更に多量の電子が存在する。このうちのイオン化した窒素 N については、これが II-VI 族半導体中で活性化せず導電性に寄与しないものであることの報告がなされている (Journal of Crystal Growth 86 巻 (1988) 329 頁)。

上述した II-VI 族化合物半導体例えば $ZnMgSSe$ 、 ZnS 、 Se 、 $ZnCdSe$ による半導体発光素子例えば半導体レーザ、発光ダイオードにおいて信頼性、寿命を高めることが大きな問題であり、このためには欠陥密度を下げ、結晶性を上げることが重要である。

しかしながら、II-VI 族化合物半導体においてその成膜中に p 型不純物の窒素をプラズマ化して照射することによってドーピングする場合、その結晶性において充分ではなく、これが信頼性および寿命の向上の隘路となっている。

本発明者等は、鋭意研究、考察を行った結果、上述したように II-VI 族化合物半導体においてその成膜中に窒素をプラズマ化して照射する場合、このプラズマ化によって発生した電子の照射がむしろ結晶欠陥の発生に大きく影響していることを究明した。更に II-VI 族半導体層の導電性に寄与しないすなわち活性化しない N_2 イオン、 N イオンは、これらの存在は欠陥の発生を誘起するおそれがあり、さらにプラズマ化にともなって励起発生した中性の高速粒子は成長半導体膜への衝撃によって結晶に損傷 (ダメージ) を与えることになることを究明した。例えば、 $GaAs$ 基板上に、上述したように窒素のプラズマ励起によって窒素ドーピングして形成した p 型 $ZnSe$ 結晶の 77 K における発光スペクトルは

、図 1 8 に示すように、窒素がアクセプタとして取り込まれていることを示すバンド端発光のほかに、Y 線とよばれる結晶欠陥に由来する発光が観察される。ところが、単にプラズマ化しない窒素中で成長させた ZnSe 結晶の発光スペクトルは、図 1 9 に示すように Y 線が観測されない。つまり、この Y 線はプラズマによって励起した窒素によるものであることがわかる。

発明の開示

本発明は、p 型の II-VI 族化合物半導体膜の成長において、効果的に欠陥密度の減少をはかり、結晶性の向上、したがって例えば緑ないしは青の半導体発光素子例えば半導体ダイオード、発光ダイオードの作製に適用して、その信頼性の向上、長寿命化をはかることができるようにした窒素ドーブ II-VI 族化合物半導体の成膜方法とその成膜装置を提供するものである。

因みに、従来 III-V 族化合物半導体において、むしろその結晶成長中に電子を積極的に照射することによって結晶性を向上するという試みの報告がなされている。

第 1 の本発明は、基板上に、II 族元素のうちの少なくとも 1 種と、VI 族元素のうちの少なくとも 1 種とからなる II-VI 族化合物半導体膜を成膜するに際して、励起状態の窒素プラズマ中の、荷電粒子を偏向もしくは除去してプラズマ中の荷電粒子を排除しながら上記基板上に照射して目的とする化合物半導体膜を成膜する。

第 2 の本発明は、上記プラズマ中に存在する荷電粒子の排除とともに上記基板に直接向かう中性の高速粒子を排除する。

第 3 の本発明は、上記荷電粒子の偏向もしくは除去を電界印加手段によって行う。

第 4 の本発明は、上記電界印加を、 1 V/cm 以上、 1 kV/cm 以下とする。

第5の本発明は、上記電界印加を、上記窒素プラズマの照射方向に対して交叉する方向に印加する。

第6の本発明は、上記電界印加を、一対の電極により上記窒素プラズマの照射方向に対して交叉する方向に印加する。

5 第7の本発明は、上記電界印加を上記基板に対するプラズマ照射方向と交叉して配置されたメッシュ電極によって印加する。

第8の本発明は、上記化合物半導体が、少なくともII族元素のZnとVI族元素のSeとを含む。

10 第9の本発明は、上記荷電粒子の偏向もしくは除去を、磁界印加によって行う。

第10の本発明は、基板上に、少なくともZnとSeとを含むII-VI族化合物半導体膜を成膜するに際して、励起状態の窒素プラズマを上記基板上に照射し、上記化合物半導体膜中の活性化率を50%以上とする。

15 第11の本発明は、基板上に、少なくともZnとSeとを含むII-VI族化合物半導体膜を成膜するに際して、ECR (Electron Cyclotron Resonance) による励起状態の窒素プラズマを上記基板上に照射し、上記化合物半導体膜中の活性化率を50%以上とする。

20 第12の本発明は、基板上に、少なくともZnとSeとを含むII-VI族化合物半導体膜を成膜するに際して、励起状態の窒素プラズマを上記基板上に照射し、上記化合物半導体膜中の有効アクセプタ濃度が飽和濃度以下において活性化率を50%以上とする。

25 第13の本発明は、上記窒素プラズマは、プラズマ中の荷電粒子を偏向もしくは除去してプラズマ中の荷電粒子を排除しながら上記基板上に照射する。

第14の本発明は、上記化合物半導体はZnSeである。

上述の本発明による窒素ドーピングII-VI族化合物半導体の成膜方法よれば、窒素の活性化率を高めることができるとともに、結晶性にすぐれた窒素ドーブII-VI族化合物半導体の成膜を行うことができた。これは、プラズマ発生に伴って発生する導電性に
5 関与しない、すなわち活性化がなされない不要な窒素イオン、更に多量の電子が、被成膜基板もしくはこれの上の成膜化合物半導体膜に向かうことが排除されたことによって、これら基板もしくは成膜化合物半導体膜に対する衝撃、成膜化合物半導体膜への導入が回避されたことによって、窒素の活性化率の向上、さらに結
10 晶を構成する原子間に不要な異物の混入、破壊を回避できたことによるものと考えられる。

図面の簡単な説明

図1は本発明による窒素ドーピングII-VI族化合物半導体の成膜方法に用いられる成膜装置の一例の構成図である。

15 図2は本発明による窒素ドーピングII-VI族化合物半導体の成膜方法によって製造する半導体発光素子の一例の概略断面図である。

図3は本発明による窒素ドーピングII-VI族化合物半導体の成膜方法に用いられる成膜装置の要部の概略斜視図である。

20 図4は本発明による窒素ドーピングII-VI族化合物半導体の成膜方法の電界印加の説明に供する模式図である。

図5は本発明による窒素ドーピングII-VI族化合物半導体の成膜方法の電界印加の電界と電極の関係の測定結果を示すである。

25 図6はII-VI族化合物半導体成膜中の窒素濃度の分布図である。

図7はII-VI族化合物半導体成膜において電界印加がなされた場合と電界印加がなされない場合の特性を示す表図である。

図8は電界印加がなされた場合と、電界印加がなされない場合

の ZnSe の窒素濃度と有効アセプタ濃度の測定結果を示す図である。

図 9 は II-VI 族化合物半導体成膜において電界印加がなされた場合と電界印加がなされない場合の特性を示す表図である。

5 図 10 は II-VI 族化合物半導体成膜において電界印加がなされた場合と電界印加がなされない場合の活性化率の比較図である。

図 11 は II-VI 族化合物半導体成膜において電界印加がなされた場合と電界印加がなされない場合の特性を示す表図である。

10 図 12 は II-VI 族化合物半導体成膜において電界印加がなされた場合と電界印加がなされない場合のフォトルミネッセンス法によって測定した発光強度の測定結果を示す図である。

図 13 は本発明による窒素ドーピング II-VI 族化合物半導体の成膜方法に用いられる成膜装置の一例の要部の概略断面図である。

15 図 14 は本発明による窒素ドーピング II-VI 族化合物半導体の成膜方法に用いられる成膜装置の一例の要部の概略断面図である。

図 15 は本発明による窒素ドーピング II-VI 族化合物半導体の成膜方法に用いられる成膜装置の一例の要部の概略断面図である。

20 図 16 は本発明による窒素ドーピング II-VI 族化合物半導体の成膜方法に用いられる成膜装置の一例の要部の概略断面図である。

図 17 は従来方法で用いられる成膜装置の構成である。

25 図 18 は従来方法による場合の発光スペクトル図である。

図 19 は比較例方法による場合の発光スペクトル図である。

発明を実施するための最良の形態

図 1 は本発明による窒素ドーピング II-VI 族化合物半導体の成

膜方法を実施するMBE成膜装置の一例を示す構成図である。この場合においても窒素プラズマの発生源44をECRプラズマセル構成とした場合である。図1において、図17と対応する部分には同一符号を付す。

- 5 図2は、本発明による成膜方法によって製造するII-VI族化合物半導体発光素子の一例の概略断面図を示す。先ず、この半導体発光素子について説明する。この化合物半導体発光素子は、SCH (Separate Confinement Heterostructure)型とした場合であるが、この構成によらず各種構造および組成による窒素ドーピングII-VI族化合物半導体の成膜に本発明を適用できることはいうまでもない。

- 図2においては、基板41例えばn型のIII-V族のGaAs基板上に、順次例えばGaAs、ZnSeまたは(および)ZnSSeによるバッファ層2、n型不純物のClがドーピングされたZnMgSSeによるn型の第1のクラッド層3、ZnSSe例えばZnS_{0.06}Se_{0.94}による第1のガイド層4、ZnCdSe例えばZn_{0.85}Cd_{0.15}Seによる活性層(発光層)5、ZnSSe例えばZnS_{0.06}Se_{0.94}による第2のガイド層6、p型不純物の窒素NをドーピングしたZnMgSSeによるp型の第2のクラッド層7、同様にNをドーピングしたZnSeによるキャップ層8をMBE成長し、さらに続いてこれの上にZnSe薄膜層とZnTe薄膜層との繰り返し積層による超格子層9と、NドーピングのZnTeによる電極コンタクト層10とをMBE成長する。

- そして、ストライプ状に一部を残してその両側に、電極コンタクト層10からキャップ層8に至る深さにエッチングによって溝形成を行い、この溝内にポリイミド等の絶縁層11を充填する。絶縁層11には、ストライプ部の電極コンタクト層10を外部に露呈させる電極窓11Wが開口され、この電極窓11Wを通じて

電極コンタクト層 10 に、例えば Pd, Pt, Au の多層構造による p 側電極 12 をオーミックにコンタクトする。

また、基板 41 の裏面には、例えば In による n 側電極 13 がオーミックに被着される。

- 5 このようにして半導体発光素子、例えば緑ないし青色発光がなされる半導体レーザあるいは発光ダイオードを構成する。

本発明は、このような例えば窒素ドーピング II-VI 族化合物半導体の成膜を伴う半導体発光素子の製造に適用する。

- 10 本発明による窒素ドーピング II-VI 族化合物半導体の成膜方法を実施する成膜装置は図 1 に示すように、すなわち図 17 で説明したと同様に、超高真空排気装置（図示せず）を備え例えば 10^{-10} Torr 程度の高真空度とすることのできる真空のチェンバー 40 を有し、このチェンバー 40 内に、窒素ドーピング II-VI 族化合物半導体の成膜を行う被成膜基板 41、すなわち図 2 の化合物半導体発光素子を構成する場合においては、GaAs 基板が保持
15 される基板ホルダー 42 が配置される。このチェンバー 40 には、このチェンバー 40 に対して基板 41 を導入、導出するための基板配置のいわゆる予備室 49 が設けられている。

- そして、チェンバー 40 には、基板 41 に向かってその II-VI
20 族化合物半導体の材料源の複数の分子線源（Kセル）43 が配置される。図 2 で説明した半導体発光素子を作製する場合において分子線源 43 は、II 族および VI 族の各半導体材料源 Zn, Se, Mg, ZnS, Te, Cd の各分子線源とさらに n 型の不純物 Cl の分子線源 ZnCl₂ が用意される。基板 41 に対する上述したバッファ層 2、第 1 のクラッド層 3、第 1 のガイド層 4、活性
25 層 5、第 2 のガイド層 6、第 2 のクラッド層 7、キャップ層 8、超格子層 9、電極コンタクト層 10 の成膜、すなわち II-VI 族半導体層の成膜は、基板 41 に向かって照射する各分子線 43 の分

子線発生を切換えることによってそれぞれの組成のII-VI族化合物半導体のエピタキシャル成長を行う。

また、このチェンバー40にはプラズマ発生源44が設けられる。このプラズマ発生源44は、プラズマ発生室44Rを有し、
5 このプラズマ発生室44Rにはチャンバー40内に開口し、基板41に対してプラズマ化した窒素を照射するプラズマ放出口48が形成される。プラズマ発生源44は例えばECRセル構成を採る。このECRセル構成によるプラズマ発生源44は、マグネット45が配置されたプラズマ発生室44Rを有し、マイクロ波を
10 供給するマイクロ波端子46が配置されるとともに、窒素ガスを供給する窒素ガス導入管47が設けられる。

プラズマ発生室44R、チェンバー40、基板ホルダー42は例えば接地電位とされるとき、あるいは例えばプラズマ室44Rを他と絶縁してこれに接地電位に対して負の電位の例えば数十V
15 例えば-50Vを印加する。

プラズマ発生源44は、p型半導体層の成膜時、すなわち上述の図2の半導体発光素子においては、第2のガイド層6、第2のクラッド層7、キャップ層8、電極コンタクト層10等の窒素ドーピングII-VI族化合物半導体層のエピタキシャル成長時、磁界
20 およびマイクロ波の印加によって電子サイクロトロン共鳴によって窒素ガスのプラズマ化を行い、このプラズマ化した窒素Nをプラズマ放出口48から導出して、上述した選択された分子線源43からの分子線照射とともに基板41に照射し、基板41上に窒素ドーブのすなわちp型のII-VI族化合物半導体層をエピタキシ
25 ーする。

本発明による成膜方法においては、チャンバー40内のプラズマ放出口48付近の、プラズマ発生源44と基板41との間に荷電粒子を偏向もしくは除去する手段（以下荷電粒子排除手段とい

う) 50を配置してプラズマ発生源44によるプラズマで発生させた励起状態の窒素プラズマを、このプラズマ中の荷電粒子を除去しながら、基板41に照射する。すなわち、この荷電粒子排除手段50は、窒素プラズマの窒素Nラジカルを基板41に向かわせる途上、すなわちプラズマ放出口48と、基板41との間のプラズマの通路に対してこのプラズマ中の荷電粒子例えば N_2^+ イオン、 N^+ イオン、電子を偏向ないしは吸引による除去によってこの荷電粒子が基板41に向かうことを排除し、電荷を持たない励起された中性粒子のNラジカルのみが基板41に照射され、II-VI族化合物半導体の成膜中にドーピングされるようにする。

この荷電粒子排除手段50は、電界印加手段によって構成できる。

この電界印加手段は、図1と、その要部の斜視図を示す図3で示すように、上述の基板41に対するプラズマ照射方向に対して交叉する方向に、すなわちプラズマフラックスFLに対して交叉する方向例えば直交する方向に電界印加を行うように、プラズマの通路(プラズマフラックスFL)を挟んでプラズマ照射方向に平行に、互いに平行に対向する一対の板状電極51および52を配置し、これら電極51および52間に所要の電圧を印加してこれら間に所要の電界、具体的には $1V/cm \sim 1kV/cm$ の電界を印加する。ここで、この電界を $1V/cm \sim 1kV/cm$ とするのは、 $1V/cm$ 未満では、荷電粒子の偏向もしくは除去を充分行えないおそれが生じること、 $1kV/cm$ を越えると放電の問題が生じてくることによる。

これら電極51および52は、例えば図1に示すように、プラズマ発生源44すなわちECRセルに石英、アルミナ、窒化ホウ素等の絶縁体53を介して電氣的に絶縁されて固定される。

次に、本発明装置における荷電粒子排除手段としての電界印加

手段 50 の構成を、図 4 の模式図を参照して詳細に説明する。

この場合、簡単のために N_2^+ イオンは基板に対して垂直に飛着すると仮定し、分子の速度は Maxwell-Boltzmann (マックスウェル-ボルツマン) 分布の平均熱速度を用いる。また N_2 以外のイオン種は存在しないとする。いま、図 4 に示すように、プラズマ発生源 44 で生成された N_2 プラズマは先端のプラズマ放出口 48 から放出され、その中に含まれる N_2^+ イオンは電界印加手段 50 の長さ l 、間隔 d を有する平行電極 51 および 52 間を通過する際に、その電界 E によってクーロン力を受けてマイナス極へ曲げられる。いま電界 E が印加されている電極 51 および 52 間を一個の N_2^+ イオンが基板に対して垂直にアパーチャから放出された場合について考える。

プラズマセルから飛び出す水平速度を V_h 、電界によって加速される電極に垂直な方向の速度を V_n とすると、イオンの偏向角 θ は次式の式(1)で表わせる。

$$\tan \theta = V_n / V_h \quad (1)$$

一方、プラズマ発生源の電極先端から基板 41 までの距離を L 、基板 41 半径を r とすると、基板 41 の中心に向かって飛来するイオンを基板の円周外へ曲げるためにはその偏向角が次式(2)を満足すればよい。

$$\tan \theta > r / L \quad (2)$$

次に V_h 、 V_n を求める。ある熱平衡状態の下で Maxwell-Boltzmann 分布にしたがって熱運動している分子の平均熱速度 V_{th} は V_h と等しく次式(3)で与えられる。

$$V_{th} = (2 / \sqrt{\pi}) \sqrt{(2 k T / m)} \quad (3)$$

ここで、 k : ボルツマン定数、 T : 絶対温度、 m : 分子質量である。したがって m に N_2 の質量を入れれば異なる T に対して平均熱速度を求めることができる。

次に電界 E によって電極方向に加速される速度 V_n を求める。

電荷 q を持つイオンが電界 E から受ける力 F は、 $F = q E$ である。 N_2^+ イオンが電界の影響を受ける時間 Δt は、極板の端効果を無視するとその間を通過する時間だけである。したがって Δt 間の力積が N_2^+ イオンの V_n を決める。よってその関係は次式(4)となる。

$$V_n = (q E / m) \Delta t \quad (4)$$

ここで $q = 1.602 \times 10^{-19}$ [C] である。また印加する電圧を V とすると、 $E = V / d$, $\Delta t = l_0 / r_0$ であるから、(1)式、(3)式、(4)式と合わせて整理すると、(5)式となる。

$$\begin{aligned} \tan \theta &= (q l_0 V) / (m d V_n^2) \\ &= (q \pi l_0 V) / (8 k T d) \end{aligned} \quad (5)$$

上式においてイオン軌道を曲げる条件は、(2)式より次式(6)となる。

$$(q \pi l_0 V) / (8 k T d) > r / L \quad (6)$$

いま、例えば $l_0 = 2$ cm, $d = 1$ cm, $r = 2.54$ cm, $L = 20$ cm とすれば、 $k = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K として(7)式となる。

$$\tan \theta = 9.117 \times 10^3 \cdot V / T \quad (7)$$

一方、 $r / L = 9.127$ すなわち $\theta = 7.24^\circ$ である。仮にプラズマの温度が 10000 K (約 0.9 eV 程度) であれば、印加電圧 $V = 1$ [V] (電界 $E = 100$ [V/m]) で $\theta = 42.26^\circ$ となり条件を満足することが分かる。一般にグロー放電などの場合、その温度が数 eV 程度 (数万° K) と言われていることを考えると ECR プラズマ発生源を用いた場合の温度も同様なオーダーと考えられる。ここではオーダーを掴むために熱平均速度によって近似を行ったが、実際の速度は平均速度より数倍大きく分布していることを考えると、厳密には Maxwell-Boltzmann

分布について考察する必要がある。

実際にプラズマを生成し、電極 5 1 および 5 2 間に電界を発生させ、これら電極 5 1 および 5 2 間に流れる電流を測定した結果を図 5 に示す。この場合、 N_2 ガス流量 0. 1 0 s c c m、プラズマ放出口の開口径 ϕ が 0. 5 m m のものである。この電流は電極に捕獲されるイオン種に起因し、電流量は電極に捕獲されたイオン種の数に比例する。

図 5 より電極間の電界は 20 V/cm 程度で 60 % 程度の電荷粒子が電極に捕獲されると考えられるが、大部分を捕獲によって取り除くためには 100 V/cm 以上の電界が必要であることがわかる。しかしながら、電荷粒子を基板 4 1 に到達させないように、偏向させる効果は 100 V/cm 未満の 1 V/cm 以上好ましくは約 10 V/cm 以上で達成できる。そして、 1 kV/cm を越えると放電の問題が生じてくる。プラズマ放出口の開口径、 N_2 ガス流量、さらにプラズマ発生源のアノード電流 I_A により電極に捕獲されるイオンの数量は異なるが、図 5 に示された曲線 1 5 1, 1 5 2, 1 5 3, 1 5 4 は、それぞれ $I_A = 15\text{ mA}$, 20 mA , 30 mA , 35 mA とした場合で、これら曲線はほぼ同様のカーブを描くことが確認された。

実際に 100 V/cm 以上の電界を電極間に印加して M B E 成長法により $ZnSe$ を成長し、 N をドーピングした場合についてその結果を示す。

図 6 は、 $GaAs$ 基板上に N ドーピング $ZnSe$ 膜を $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 成長したとき $ZnSe$ 膜における N 原子濃度の S I M S (2 次イオン質量分析) の深さ方向のプロファイルを示したものである。

この場合、横軸に $ZnSe$ 成膜の表面を原点とする深さをとったものである。この場合の測定試料は $GaAs$ 基板に初期におい

てはすなわち下層領域では電界を印加せずに ZnSe の成膜を行い続いてこれの上に上層領域（厚さ $0.5 \mu\text{m}$ ）で 100 V/cm の電界を印加したものである。これら上層および下層領域の窒素濃度 $[\text{N}]$ と有効アクセプタ濃度 $[\text{Na} - \text{Nd}]$ （ Na はアクセプタ濃度、 Nd はドナー濃度）を図 7 の表 1 に示す。

この場合、窒素流量は 0.20 sccm 、プラズマ発生源 44 のプラズマ放出口 48 の開口径は 2.0 mm 、アノード電流 I A は 15 mA とした。

図 6 より、電界を印加することによって結晶中の窒素濃度 $[\text{N}]$ が減少することがわかり、窒素イオンが電界により除去されていることが確認できる。一方、有効アクセプタ濃度 $[\text{Na} - \text{Nd}]$ の値は電界をかけなかった場合の $2.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $3.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ へと上昇し、これにともない活性化率は表 1 に示すように 20% から 55% へと上昇した。

更に、図 1 の MBE 装置によって異なる成長条件で、 GaAs 基板上に ZnSe 成膜を行った場合の各試料 1～5 について、電界印加手段 50 において、上述したと同様にそれぞれ 100 V/cm の電界印加を行って成膜した上層領域と、電界印加を行うことなく成膜した下層領域とに関する SIMS による窒素濃度 $[\text{N}]$ と有効アクセプタ濃度 $[\text{Na} - \text{Nd}]$ との関係の測定結果を図 8 に示す。図 8 において直線 a は活性化率が 100% を示し、黒丸印 $a_1 \sim a_5$ はそれぞれ試料番号 1～5 における電界を印加しなかった下層領域における各測定結果をプロットしたものであり、白丸印 $a_1' \sim a_5'$ はそれぞれ試料番号 1～5 における電界を印加しなかった下層領域における各測定結果をプロットしたものである。

尚、MBE 法において、ECR プラズマ発生源を用いた窒素 N のドーピングでは、 $[\text{Na} - \text{Nd}]$ の値は、 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度で

飽和することが知られているものであり、図 8 においても $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度で飽和することが示されている。

また、上述の試料番号 1 ～ 5 の各上述の電圧印加を行った領域と、行わなかった領域におけるそれぞれの有効アクセプタ濃度 $[N_a - N_d]$ 、窒素濃度 $[N]$ と活性率の各値を図 9 の表 2 に示す。

また、図 10 に上述の電圧印加を行った領域と、行わなかった領域におけるそれぞれの各活性化率をそれぞれ図 10 中の白抜きグラフおよび斜線を付したグラフで示す。これら図 8 および図 10 より明らかなように、電圧印加の下で ZnSe の成膜を行った場合は、電圧印加を行わない場合に比し、格段に活性率の向上がはかられ、その活性化率は、60% 近くにも及んでいる。このことは、活性化されなかった窒素 N 原子による結晶中の点欠陥の減少を意味するものであり、後述するところから明らかなように、電気的特性（移動度）および光学的特性（半導体発光素子における発光強度）の向上、すなわち結晶性の向上がはかれる。

更に、図 1 の荷電粒子排除手段 50 によって 100 V/cm の電界印加のもとで p 型の ZnSe をエピタキシャル成長によって成膜した場合と、図 17 で示した従来の MBE 成膜法によって電界印加なしで同様の p 型の ZnSe をエピタキシャル成長によって成膜した場合の電子の移動度の測定結果を図 11 の表 3 に示す。この場合、ECR セルすなわちプラズマ発生源 44 への窒素 N ガスの供給量を 0.10 sccm とし、アノード電流 I_A を 35 mA 、膜厚を $1.2 \mu\text{m}$ とした。

これより明らかなように、本発明方法によって成膜した ZnSe 膜はその移動度が、従来のその約 2 倍に向上している。つまり、本発明成膜方法によって形成した ZnSe 膜は、その結晶性が向上していることがわかる。

また、本発明によるプラズマ発生装置を具備するすなわち荷電

粒子排除手段の電界印加手段 50 を有する MBE 装置によって 100 V/cm の電界印加のもとでエピタキシャル成長した p 型の ZnSe 層と、図 17 で示し従来の MBE 装置によって電界印加なしで同様のエピタキシャル成長によって成膜した p 型 ZnSe 層の光学的特性を、それぞれフォトルミネッセンス法により評価した結果をそれぞれ図 12 に丸印と三角印でプロットした。図 12 で横軸は、窒素濃度 $[N]$ をとり、縦軸にフォトルミネッセンスの発光強度 I_{PL} を相対的に示したものである。

図 12 から明らかなように電界印加によって成膜した場合、電界印加によらない場合に比し、窒素濃度 $[N] = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ で、約 4 倍の発光強度が得られる。尚、窒素濃度 $[N]$ があまり高くなると、活性化率が飽和することから、発光強度は低下してくる。

このように、本発明方法によるとき、結晶性にすぐれた窒素ドーピング II-VI 族化合物半導体の成膜を行うことができるのは、その成膜において基板 41 に向かう少なくとも荷電粒子を除去するので、プラズマ発生に伴って発生し、生成される成膜においてその導電性に関与しない、すなわち活性化がなされないなど不要な窒素イオン、更に多量の電子が基板 41 に向かい、成膜された半導体膜への導入ないしは衝撃を回避でき、これによって結晶を構成する原子間に不要な異物の混入、破壊を回避できたことによるものと考えられる。

電極 51 および 52 は例えば石英、アルミナ、窒化ホウ素等の高耐電圧の絶縁体 53 によって、所要の間隔例に支持される。例えばプラズマ放出口 48 の内径が 0.2 mm ~ 1 mm である場合 1 mm ~ 5 mm の間隔をもって対向させ、両者間に前述して 1 V/cm ~ 1 kV/cm の電界が生じる電圧を印加する。

上述の例では、荷電粒子排除手段 50 を構成する電界印加手段

が、プラズマ照射方向に沿って電極 5 1 および 5 2 を配置してプラズマ照射方向に交叉する方向の電界を印加する構成とした場合であるが、この電界印加方向をプラズマ照射方向と平行方向に電界を印加する構成とすることもできる。この場合は、例えば図 1 3 あるいは図 1 4 に示すように、プラズマ放出口 4 8 と基板 4 1 との間に、メッシュ電極 5 1 M をその面方向が、プラズマ放出口 4 8 と基板 4 1 とを結ぶ直線、すなわちプラズマ照射方向と交叉例えば直交するように、例えばプラズマ放出口 4 8 と対向して配置する。

10 このメッシュ電極 5 1 M は、例えば金属板をフォトリソグラフィによるエッチング等によって各辺が 0. 1 mm ~ 0. 3 mm 程度の方角透孔が配列された構成とすることができる。そして、このメッシュ電極 5 1 M に、上述したように負の電圧例えば - 5 0 V が印加されたプラズマ発生室 4 4 R に対し、更に負の深い電圧
15 例えば - 1 0 0 V を印加する。この構成によれば、荷電粒子、例えば電子はプラズマ発生室 4 4 からの導出が阻止され、窒素イオンはメッシュ電極 5 1 M に吸引されるか押し戻され、いずれも基板 4 1 に向かうことが回避される。

上述の各例は、荷電粒子排除手段 5 0 が、電界印加手段である
20 場合であるが、磁界印加手段による構成とし、プラズマ中の基板 4 1 に向かうすなわち運動する荷電粒子を磁界によって偏向して、基板 4 1 への照射を回避することもできる。

この磁界印加手段としては、例えば図 1 5 にその一例の要部の断面図を示すように、例えば相対向する対の永久磁石による磁石
25 9 1 および 9 2 を、プラズマ発生室 4 4 R のプラズマ放出口 4 8 と基板 4 1 とを結ぶプラズマ照射通路を挟んでその両側に配置して、このプラズマ照射通路にこのプラズマ照射方向と交叉例えば直交する方向の磁界を印加する構成とする。

このようにすると、この磁界内を移動する荷電粒子例えば窒素イオン、電子がこの磁界により力を受けこれが偏向される。この偏向方向は予め基板 4 1 に向かうことのない方向に、つまり磁界の向きおよび磁界強度の選定すなわち磁石の配置関係および強さの選定がなされる。

また、荷電粒子排除手段 5 0 の磁界印加手段は、上述した永久磁石による場合に限られるものではなく、電磁石構成例えば図 1 6 に示すように、それぞれ磁性コアにコイルが巻回され、これに通電することによって、磁界を発生する電磁石による対の磁石 9 1 および 9 2 をプラズマ発生室 4 4 R のプラズマ放出口 4 8 と基板 4 1 とを結ぶ本来のプラズマ照射通路を挟んでその両側に配置対向させ、前述したと同様に、プラズマ放出口 4 8 と基板 4 1 とを結ぶプラズマ照射方向と交叉例えば直交する方向の磁界を印加する構成とする。

この場合においても、この磁界内を移動する荷電粒子例えば窒素イオン、電子がこの磁界により力を受けこれが偏向される。また、この場合においても、その偏向方向は予め基板 4 1 に向かうことのない方向に、つまり磁界の向きおよび磁界強度の選定すなわち電磁石の配置関係および通電量等の発生磁界の強さの選定がなされる。

上述したように、荷電粒子排除手段 5 0 として、磁界印加手段を設ける場合、その磁界は中心部で例えば $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ T}$ 程度に選定し、このとき、電荷粒子を基板 4 1 に向うことを回避することができた。

上述したように、プラズマ発生室 4 4 R から導出され基板 4 1 に向かうプラズマ中の低速および高速の荷電粒子の排除を行うことができるが、更に荷電粒子のみならず、中性の高速粒子を排除する構成とすることが望ましい。

この構成は、例えば図 1 3 に示すように、プラズマ発生室 4 4 R のプラズマガス導出口 4 8 の開口方向を、基板 4 1 に対向する方向から他の方向に向けるように、例えばプラズマ発生室 4 4 R の断面図形状を基板 4 1 と対向する側において凹の字状とし、その凹部内の相対向する側壁にそれぞれプラズマ放出口 4 8 を形成して、開口方向（導出口の中心軸方向）を方向とほぼ直交する向きに選定する。

この場合、そのプラズマ放出口 4 8 の開口方向を基板 4 1 に向う方向とは異なる向きとしたことにより、プラズマ化とともに発生する高速の中性粒子は、これが通常殆どそのプラズマ放出口 4 8 の開口方向に勢い良く直進することから、これが直接的に基板 4 1 に向かうことが回避される。

そして、このようにプラズマ発生室 4 4 R のプラズマガス導出口 4 8 の開口方向を、基板 4 1 に対向する方向から他の方向に向ける構成においても、荷電粒子排除手段 5 0 を配設するものであり、図 1 3 に示した例では、メッシュ電極 5 1 M による電界印加手段とした場合であるが、この構成に限られるものではなく、図 1、図 1 5、図 1 6 で説明した電界もしくは磁界印加手段の構成を採ることもできる。

尚、図 1 3、図 1 4、図 1 5、および図 1 6 において図 1 対応する部分には同一符号を付して重複説明を省略する。

上述したように、本発明方法および本発明装置においては、磁界あるいは（および）電界によって窒素のプラズマから少なくとも荷電粒子の排除、特にプラズマ中に多量に生じる電子を確実に排除することによって結晶性にすぐれた窒素ドーブ II-VI 族化合物半導体を成膜することができた。

本発明による電界印加あるいは磁界印加によって荷電粒子を排除して GaAs 基板上に窒素ドーブによる p 型の ZnSe 結晶を

成長させ、その発光スペクトルを観測したところ、Y線の観測はなされるものの、その大きさは図18で示した従来の窒素プラズマをそのまま照射してエピタキシーした場合に比し、かなり抑制されていて本発明による場合結晶性が向上することが確かめられた。

尚、上述した例では、主として窒素ドーピングによるZnSe膜をエピタキシャル成長させる場合について説明したが、ZnSeのみならず、Zn, Mg, Cd, Hg, Be等のII族元素のうちの少なくとも1種と、S, Se, Te等のVI族元素のうちの少なくとも1種とからなるII-VI族化合物半導体層例えばZnTe, ZnSSe, ZnMgSSe等の成膜に関しても同様にすぐれた結晶性、すなわち電気的特性、光学的特性にすぐれた成膜を行うことができた。

したがって、本発明成膜法によって例えば図2で示した半導体発光素子の製造における各p型II-VI族化合物半導体層の成膜することにより、Nの活性化率の向上、結晶欠陥の改善がはかれることから、発光特性の向上、したがってしきい値電流の低減化、寿命の向上をはかることができ、歩留り良く、信頼性の高い短波長発光がなされるII-VI族化合物半導体による半導体発光素子を得ることができるものである。

尚、上述した例では、プラズマ発生源44がECR励起による構成とした場合であるが、高周波RF励起によってプラズマを発生させる構成とすることもできるなど、上述した例に限られるものではなく、種々の構成を採ることができる。

請 求 の 範 囲

1. 基板上に、II族元素のうちの少なくとも1種と、VI族元素のうちの少なくとも1種とからなるII-VI族化合物半導体膜を成膜するに際して、
- 5 励起状態の窒素プラズマ中の、荷電粒子を偏向もしくは除去してプラズマ中の荷電粒子を排除しながら上記基板上に照射し、上記化合物半導体膜を成膜することを特徴とする窒素ドーピングII-VI族化合物半導体の成膜方法。
2. 上記プラズマ中に存在する荷電粒子の排除とともに上記基板
10 に直接向かう中性の高速粒子を排除することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の窒素ドーピングII-VI族化合物半導体の成膜方法。
3. 上記荷電粒子の偏向もしくは除去を電界印加手段によって行うことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の窒素ドーピングII
15 -VI族化合物半導体の成膜方法。
4. 上記電界印加を、 1 V/cm 以上、 1 kV/cm 以下とすることを特徴とする請求の範囲第3項に記載の窒素ドーピングII-VI族化合物半導体の成膜方法。
5. 上記電界印加を、上記窒素プラズマの照射方向に対して交叉
20 する方向に印加することを特徴とする請求の範囲第3項に記載の窒素ドーピングII-VI族化合物半導体の成膜方法。
6. 上記電界印加を、一對の電極により上記窒素プラズマの照射方向に対して交叉する方向に印加することを特徴とする請求の範囲第5項に記載の窒素ドーピングII-VI族化合物半導体の成
25 膜方法。
7. 上記電界印加を上記基板に対するプラズマ照射方向と交叉して配置されたメッシュ電極によって印加することを特徴とする請求の範囲第3項に記載の窒素ドーピングII-VI族化合物半導体





の成膜方法。

8. 上記化合物半導体が、少なくともII族元素のZnとVI族元素のSeとを含むことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の窒素ドーピングII-VI族化合物半導体の成膜方法。
- 5 9. 上記荷電粒子の偏向もしくは除去を、磁界印加によって行うことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の窒素ドーピングII-VI族化合物半導体の成膜方法。
10. 基板上に、少なくともZnとSeとを含むII-VI族化合物半導体膜を成膜するに際して、
- 10 励起状態の窒素プラズマを上記基板上に照射し、上記化合物半導体膜中の活性化率を50%以上とすることを特徴とする窒素ドーピングII-VI族化合物半導体の成膜方法。
11. 上記励起状態の窒素プラズマが電子サイクロトロン共鳴によって励起された窒素プラズマであることを特徴とする請求の範囲第10項に記載の窒素ドーピングII-VI族化合物半導体の成膜方法。
- 15 12. 上記化合物半導体膜中の有効アクセプタ濃度が飽和濃度以下であることを特徴とする請求の範囲第10項に記載の窒素ドーピングII-VI族化合物半導体の成膜方法。
- 20 13. 上記窒素プラズマは、プラズマ中の荷電粒子を偏向もしくは除去してプラズマ中の荷電粒子を排除しながら上記基板上に照射することを特徴とする請求の範囲第10項に記載の窒素ドーピングII-VI族化合物半導体の成膜方法。
14. 上記化合物半導体はZnSeであることを特徴とする請求の範囲第10項に記載の窒素ドーピングII-VI族化合物半導体の成膜方法。
- 25

FIG. 1

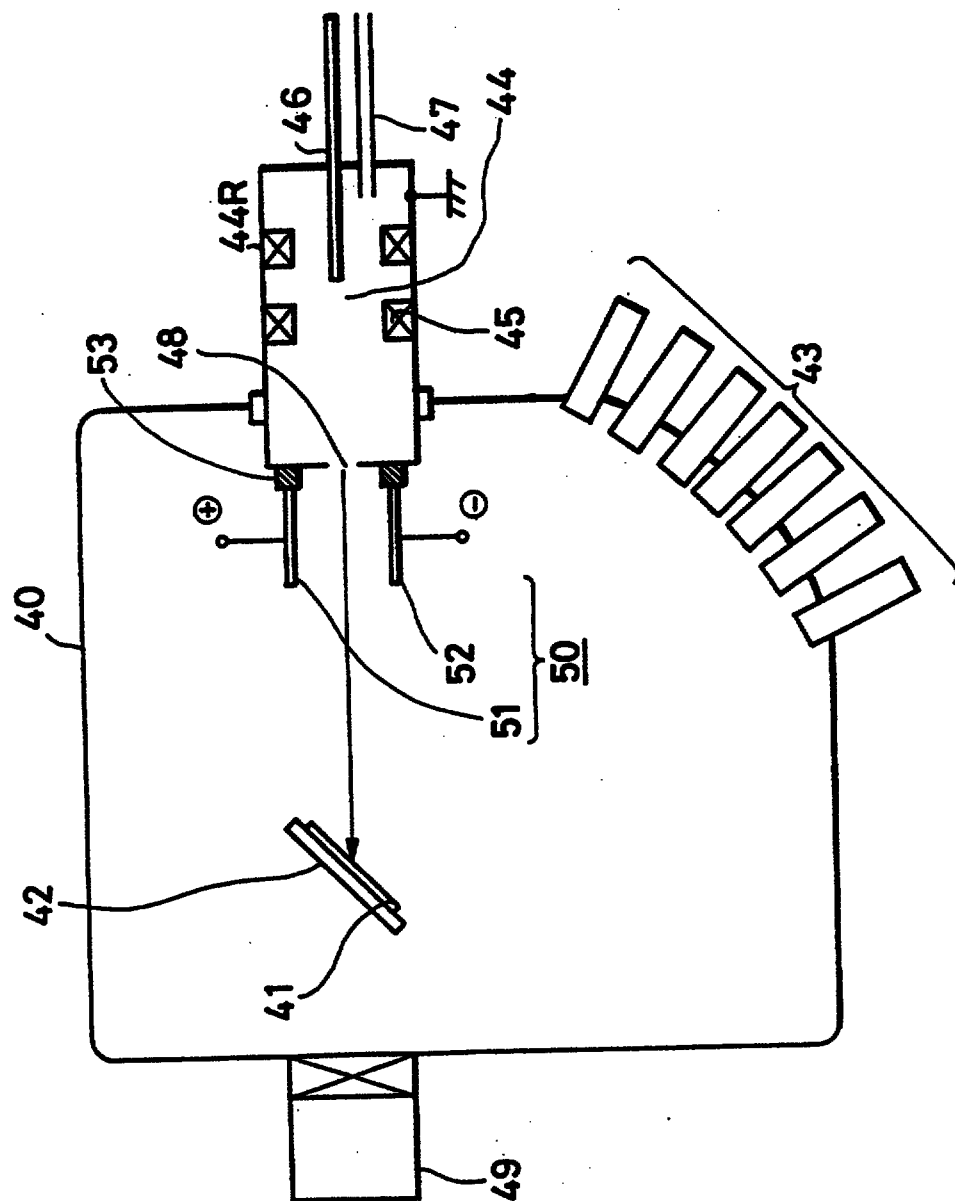


FIG. 2

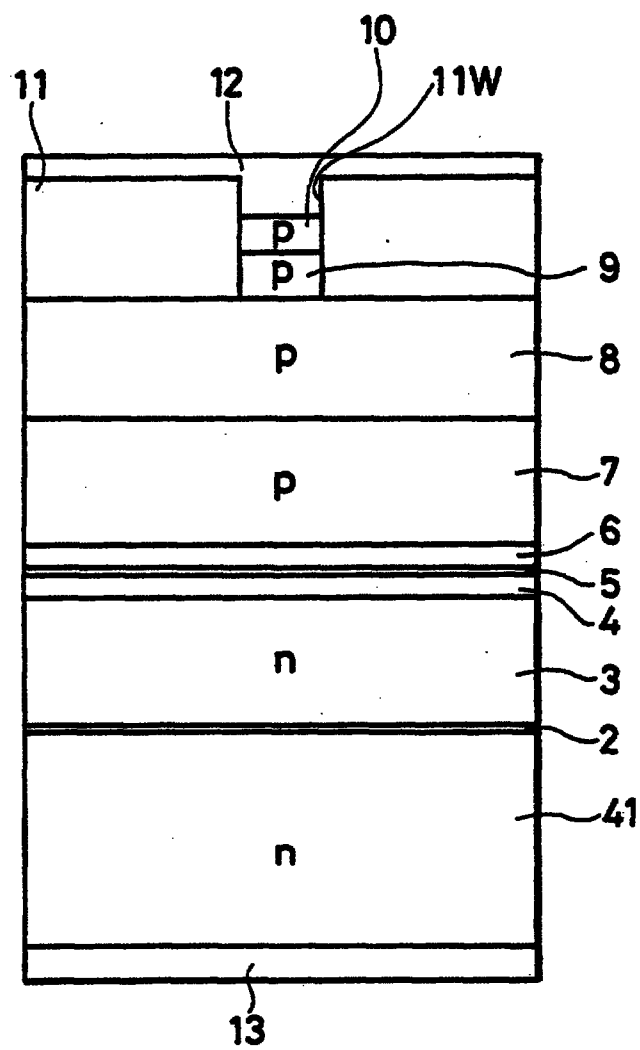


FIG. 3

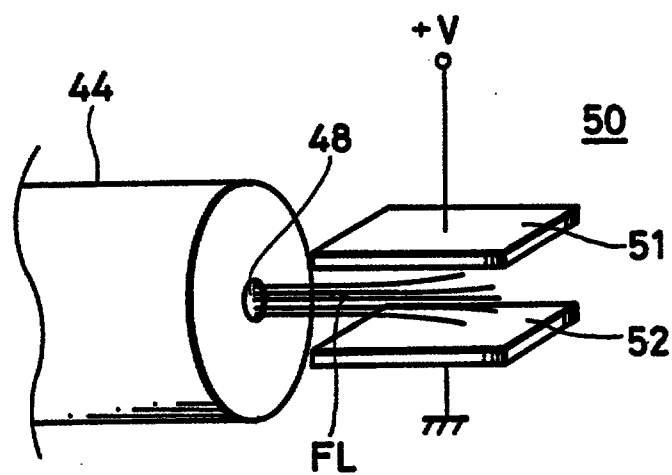


FIG. 4

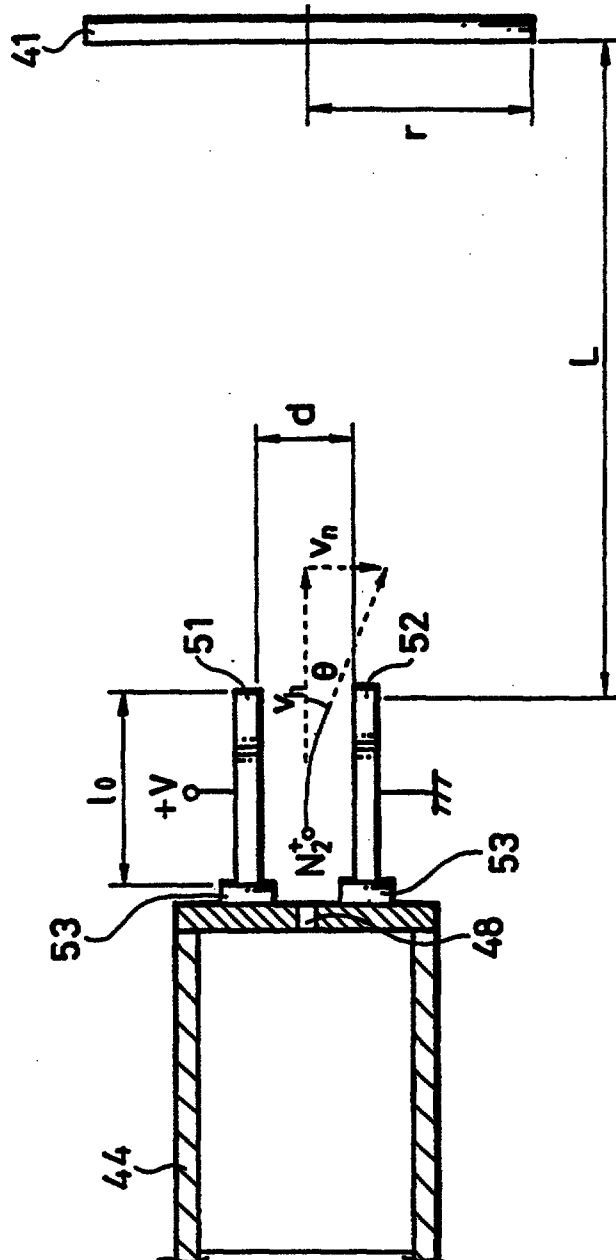


FIG. 5

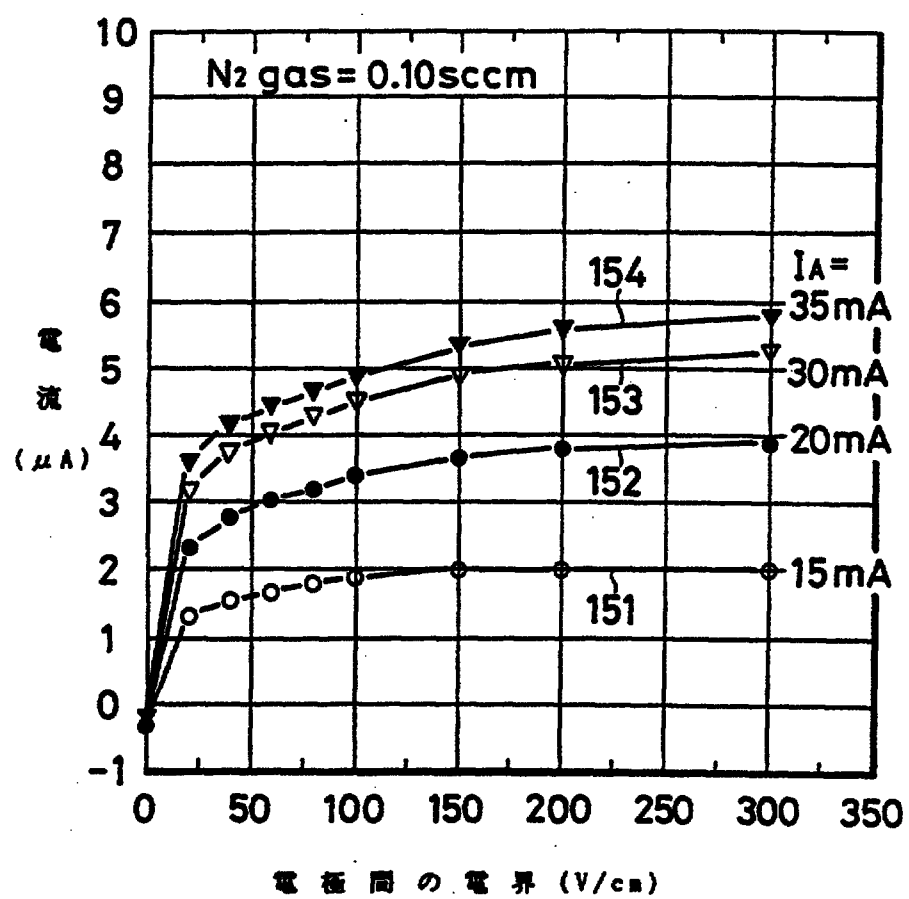


FIG. 6

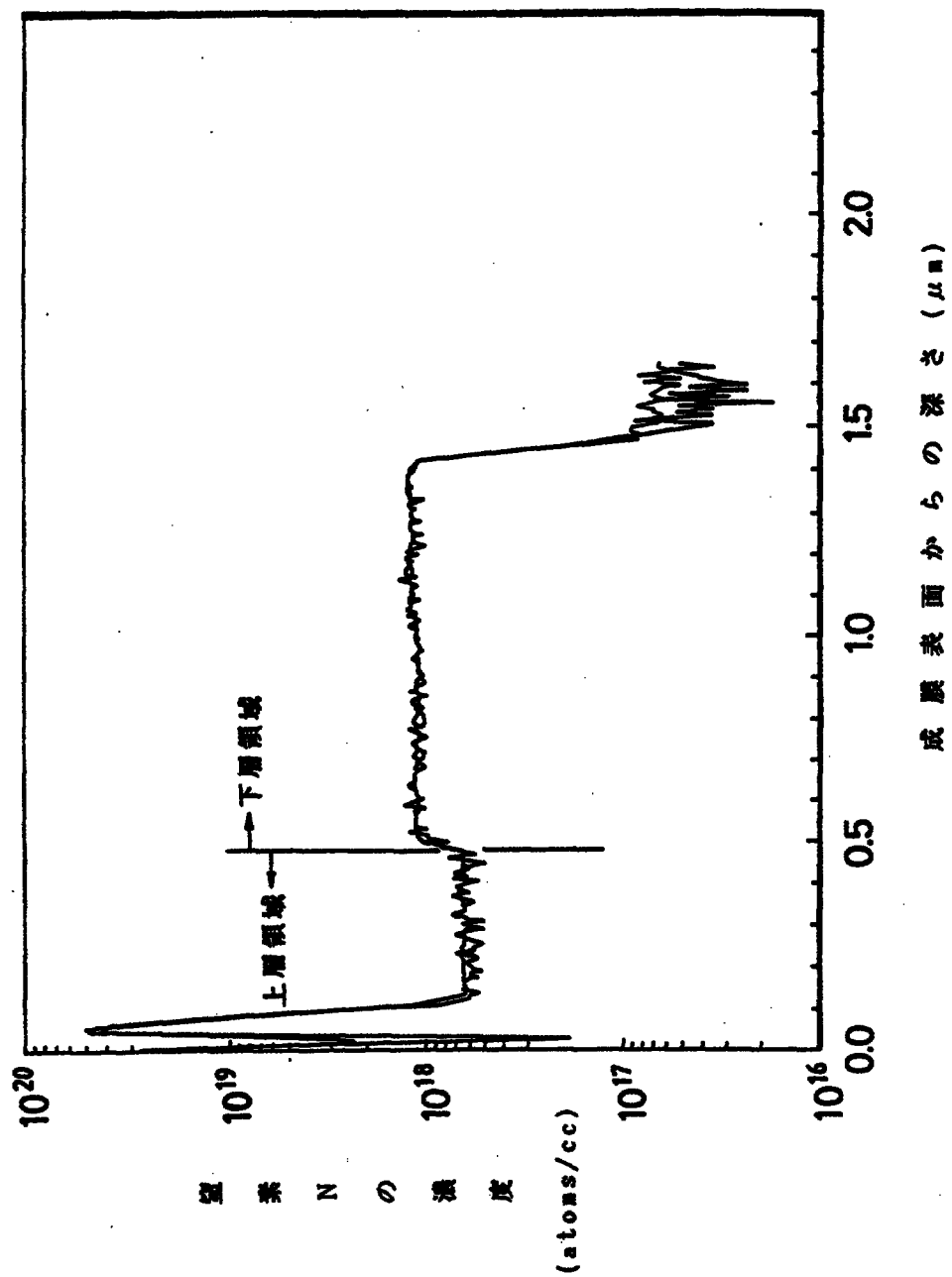


FIG. 7

	上 層 領 域	下 層 領 域
電 界	100V/cm	電界なし
Na-Nd	$3.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$2.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
窒素濃度 [N]	$6.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
活性化率 (Na-Nd / [N])	55%	20%

FIG. 8

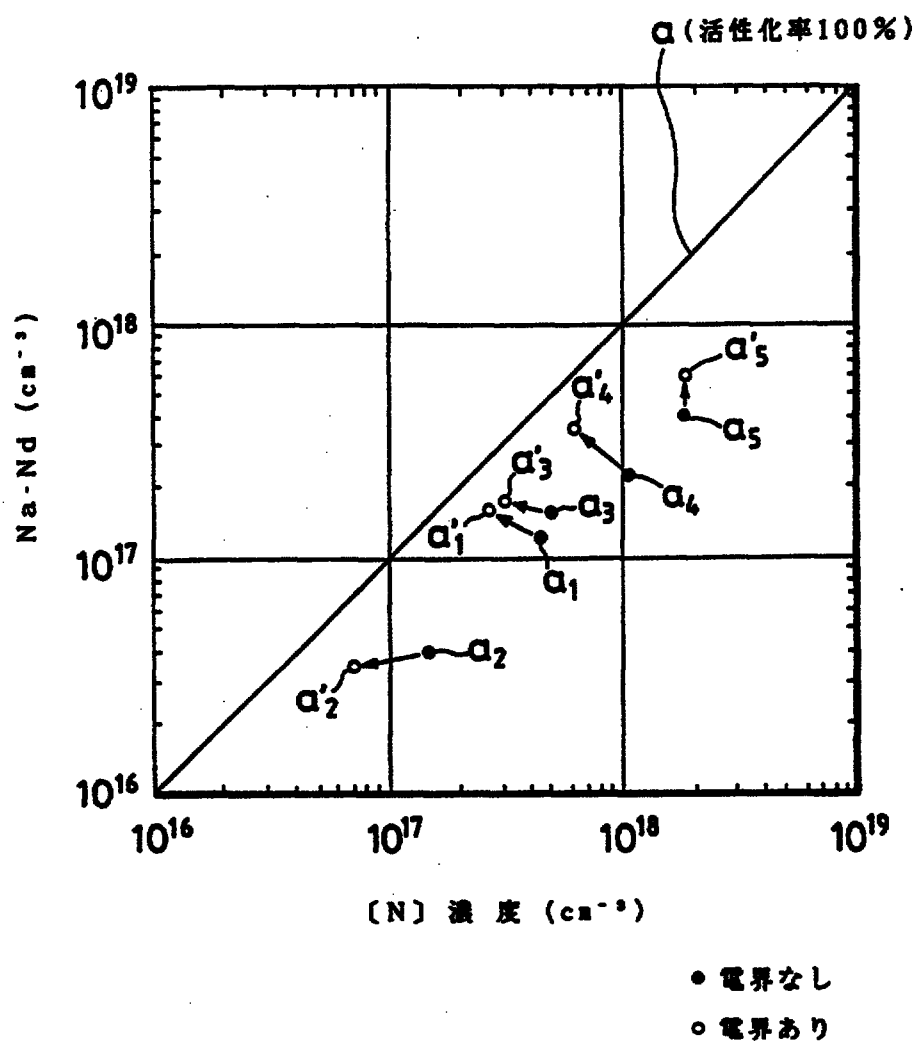


FIG. 9

試料番号	電 界 印 加 領 域			電 界 印 加 し な い 領 域		
	[Na-Nd] (cm^{-3})	[N] (cm^{-3})	活 性 化 率	[Na-Nd] (cm^{-3})	[N] (cm^{-3})	活 性 化 率
1	1.60×10^{17}	2.70×10^{17}	0.5925926	1.20×10^{17}	4.50×10^{17}	0.2666667
2	3.5×10^{16}	7.00×10^{16}	0.5	4.00×10^{16}	1.5×10^{17}	0.2666667
3	1.7×10^{17}	3.10×10^{17}	0.5483871	1.50×10^{17}	5.00×10^{17}	0.3
4	3.50×10^{17}	6.20×10^{17}	0.5645161	2.20×10^{17}	1.10×10^{18}	0.2
5	5.00×10^{17}	1.80×10^{18}	0.3333333	4.00×10^{17}	1.80×10^{18}	0.2222222

FIG. 10

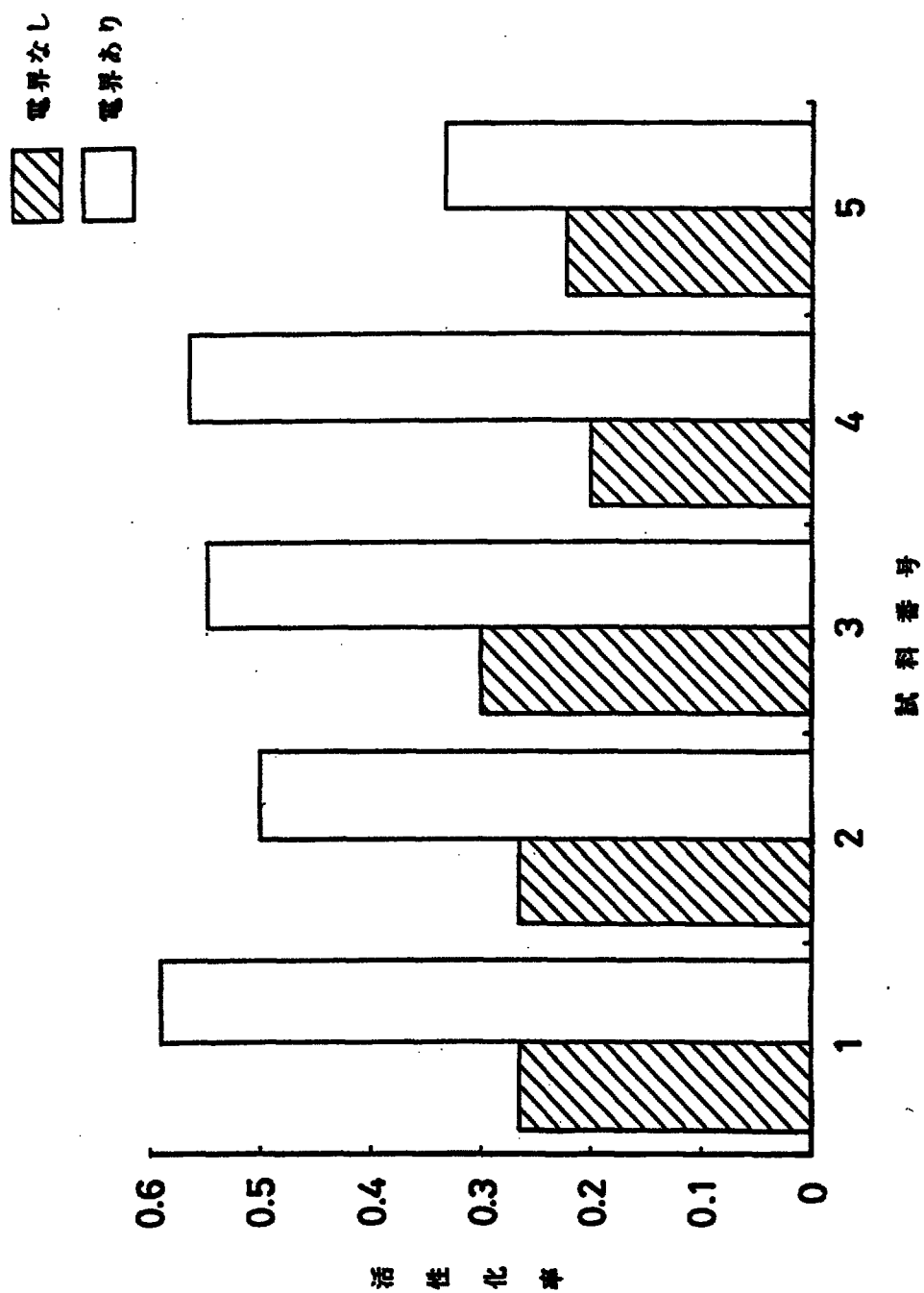


FIG. 11

	電界あり 100V/cm	電 界 な し
易動度	28.0 cm ² /V · s	15.6 cm ² /V · s
Na-Nd	3.1 × 10 ¹⁷ cm ⁻³	1.8 × 10 ¹⁷ cm ⁻³
[N]	1.8 × 10 ¹⁸ cm ⁻³	2.7 × 10 ¹⁸ cm ⁻³

FIG. 12

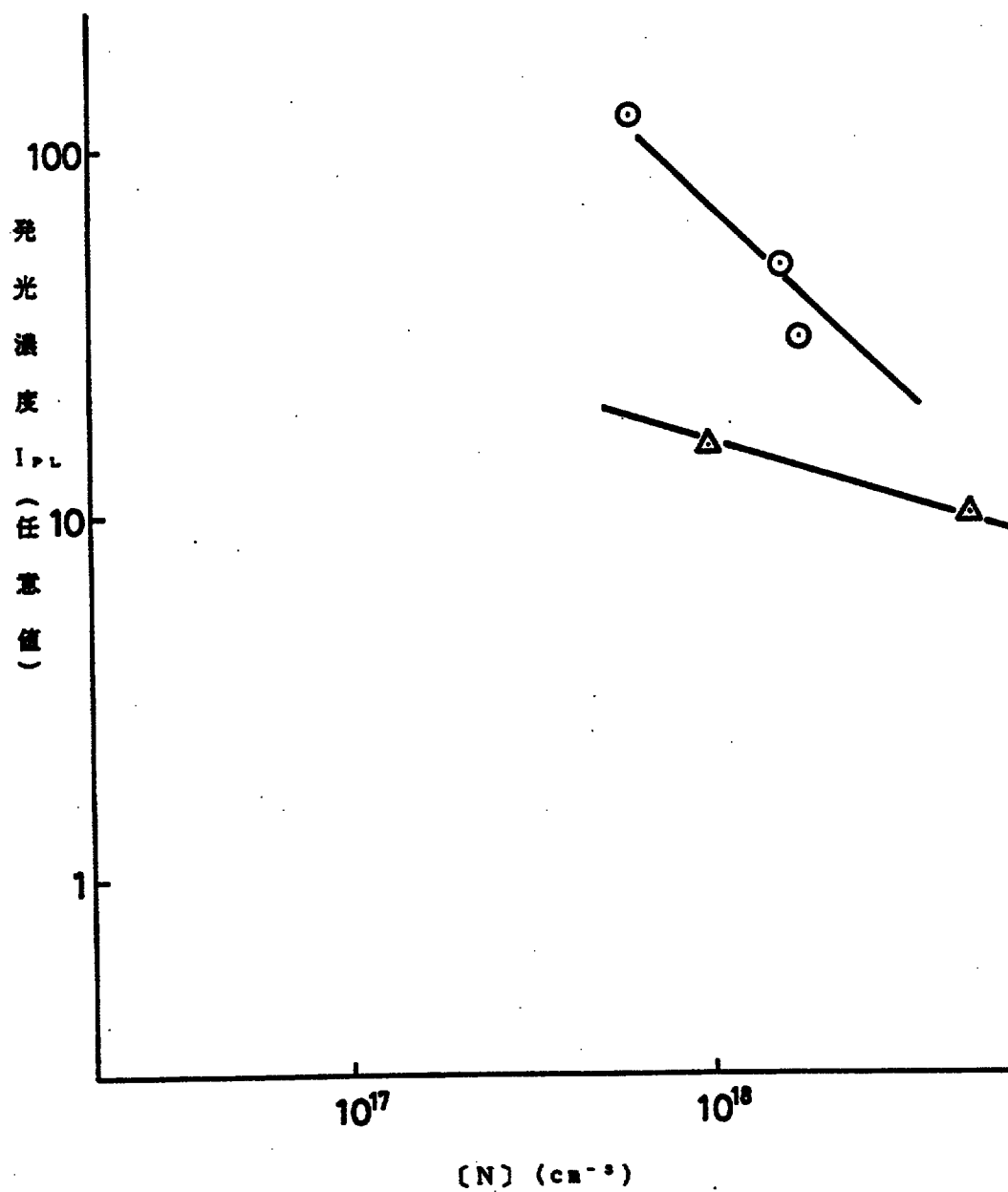


FIG.15

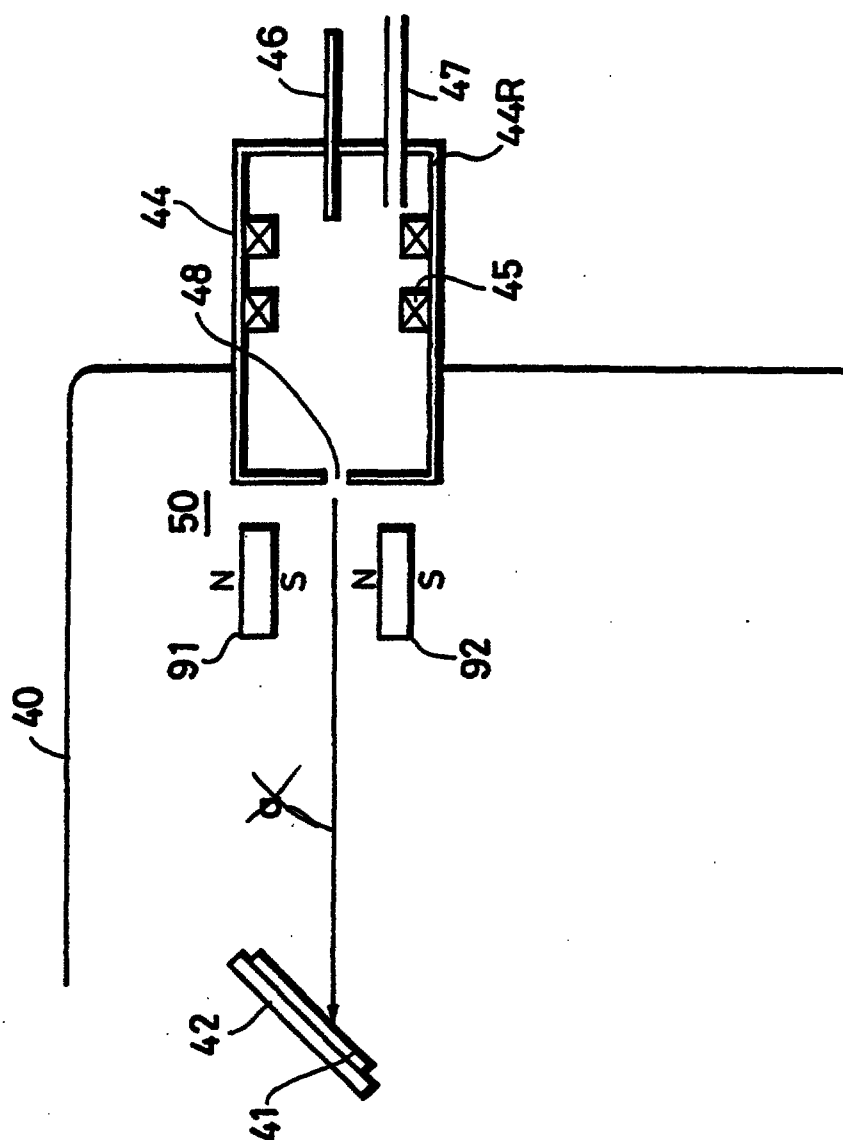


FIG.16

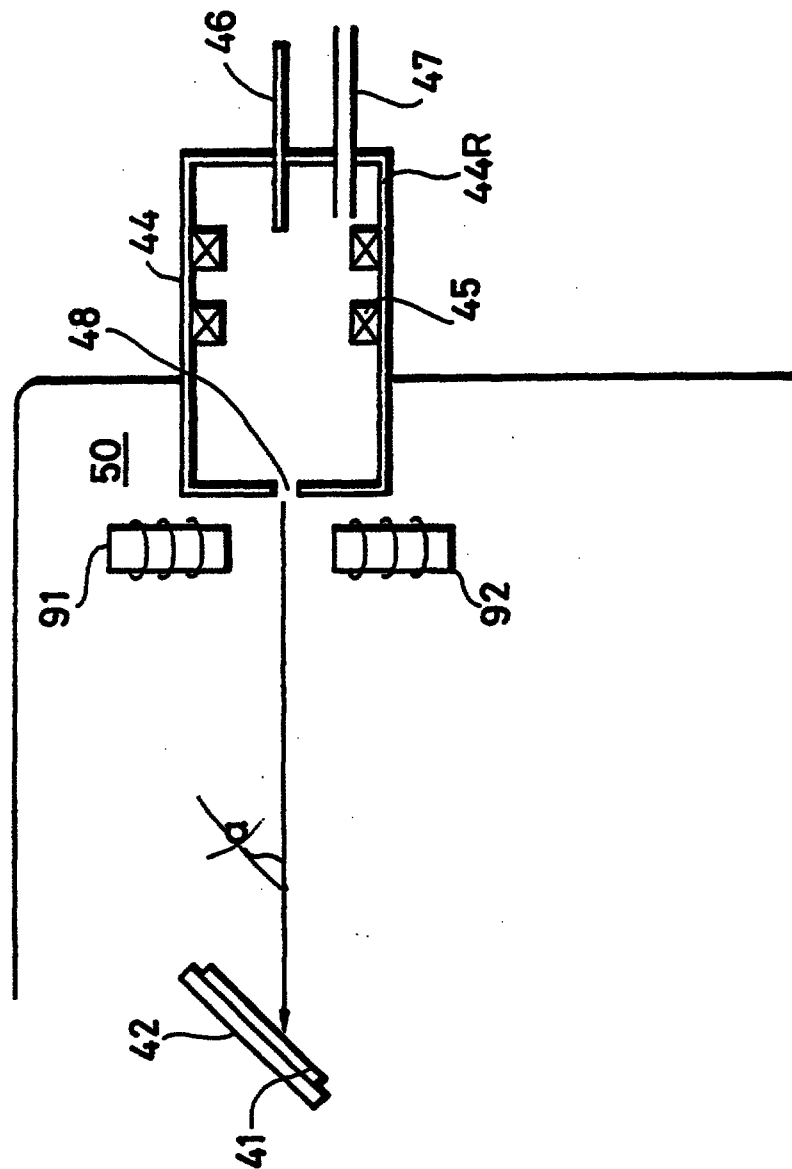


FIG. 17

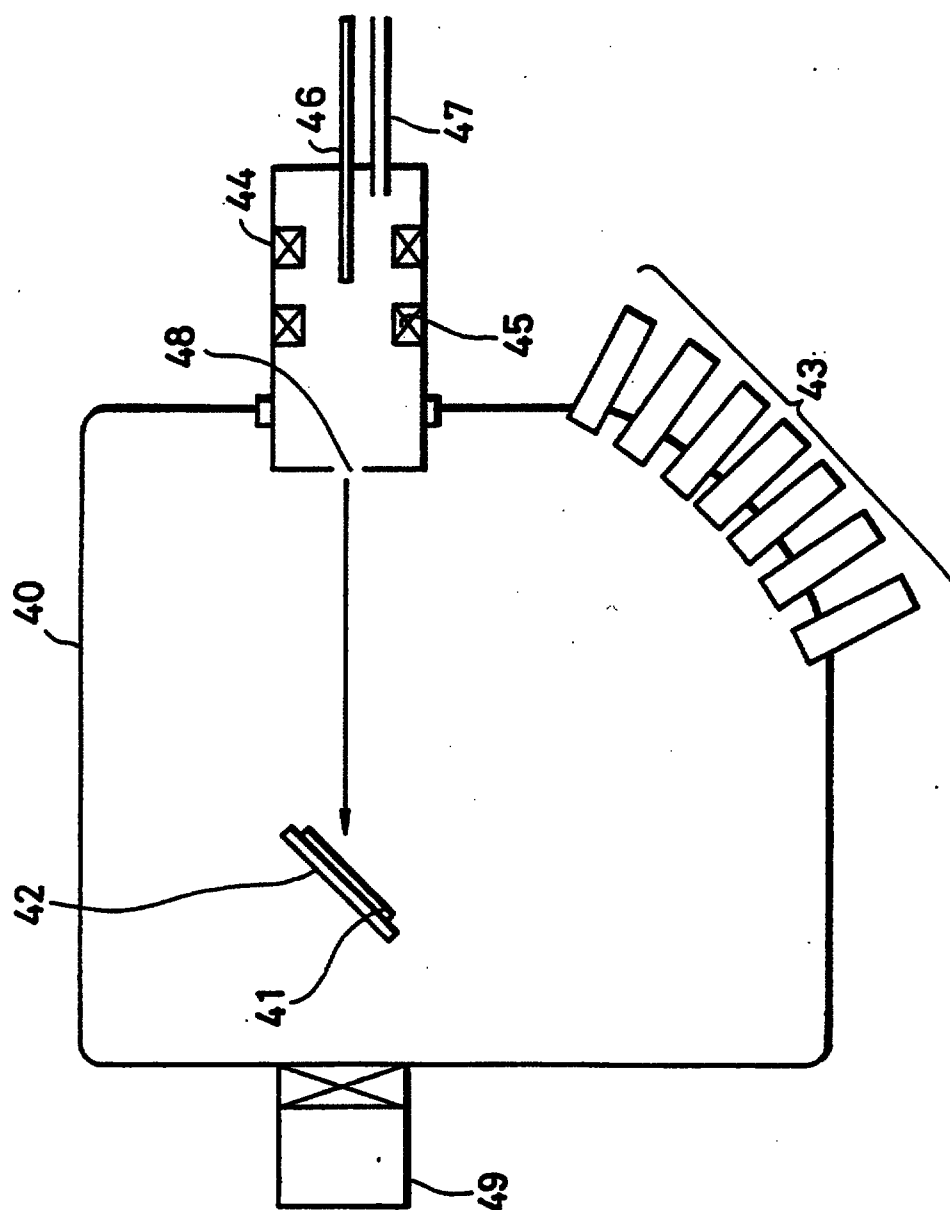


FIG. 18

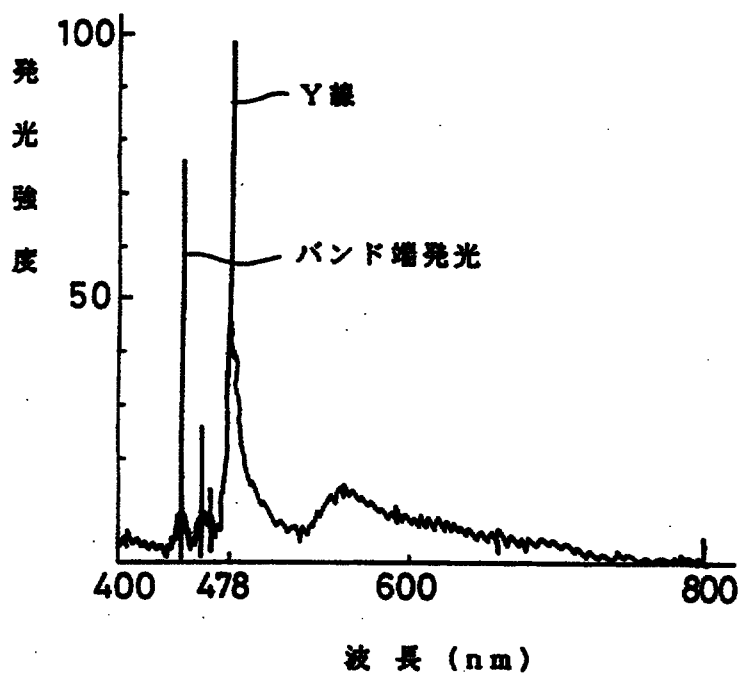
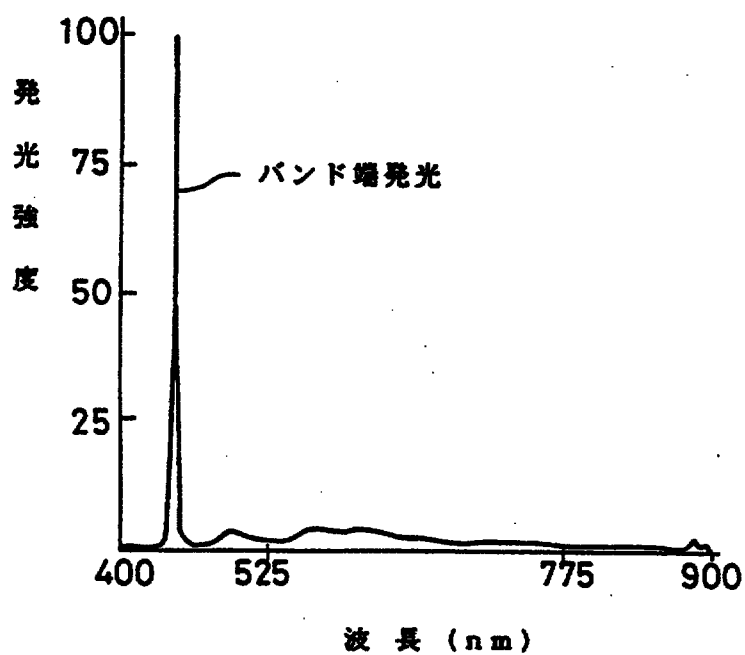


FIG. 19



参照符号・事項の一覧表

参照符号	事項
2	バッファ層
3	第1のクラッド層
4	第1のガイド層
5	活性層
6	第2のガイド層
7	第2のクラッド層
8	キャップ層
9	超格子層
1 0	電極コンタクト層
1 1	絶縁層
1 1 W	電極コンタクト窓
1 2	p 側電極
1 3	n 側電極
4 0	チェンバー
4 1	基板
4 2	基板ホルダー
4 3	分子線源
4 4	プラズマ発生源
4 4 R	プラズマ発生室
4 5	マグネット
4 6	マイクロ波端子
4 7	窒素ガス導入管
4 8	プラズマ放出口
4 9	予備室
5 0	電荷粒子排除手段

5 1	電極
5 1 M	メッシュ電極
5 2	電極
5 3	絶縁体
9 1, 9 2	磁石



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 H01L 21/363	A1	(11) 国際公開番号 WO95/34093 (43) 国際公開日 1995年12月14日(14.12.95)
(21) 国際出願番号 PCT/JP95/00854 (22) 国際出願日 1995年4月28日(28.04.95) (30) 優先権データ 特願平6/127634 1994年6月9日(09.06.94) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ソニー株式会社(SONY CORPORATION)[JP/JP] 〒141 東京都品川区北品川6丁目7番35号 Tokyo, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 伊藤 哲(ITO, Satoshi)[JP/JP] 谷口 理(TANIGUCHI, Satoshi)[JP/JP] 池田昌夫(IKEDA, Masao)[JP/JP] 奥山浩之(OKUYAMA, Hiroyuki)[JP/JP] 塚本弘範(TSUKAMOTO, Hironori)[JP/JP] 長井政春(NAGAI, Masaharu)[JP/JP] 玉村好司(TAMAMURA, Koshi)[JP/JP] 〒141 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo, (JP)		(74) 代理人 弁理士 松隈秀盛(MATSUKUMA, Hidemori) 〒160 東京都新宿区西新宿1丁目8番1号 新宿ビル Tokyo, (JP) (81) 指定国 BR, CN, JP, KR, MX, SG, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書 SG 9600453-6
(54) Title : METHOD FOR FORMING NITROGEN-DOPED GROUP II-VI COMPOUND SEMICONDUCTOR FILM (54) 発明の名称 窒素ドーピングII-VI族化合物半導体の成膜方法 (57) Abstract When forming a group II-VI compound semiconductor film made of at least one of group II elements and at least one of group VI elements on a substrate, the substrate is exposed to a nitrogen plasma while charged particles contained in the plasma are removed by means of a charged particle removing means so as to dope the film with nitrogen. The activating rate and crystallinity of the film are improved.		

基板上に、II族元素のうちの少なくとも1種と、VI族元素のうちの少なくとも1種とからなるII-VI族化合物半導体膜を成膜するに際して、励起状態の窒素プラズマを、荷電粒子排除手段によりプラズマ中の荷電粒子を除去しながら上記基板上に照射し、窒素ドーピングII-VI族化合物半導体の成膜を行って、活性化率の向上、結晶性の向上をはかる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AM	アルメニア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
AT	オーストリア	ES	スペイン	LR	リベリア	RD	ルドン
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	ベネズエラ	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BG	ブルガリア	GE	グルジア	MC	モナコ	SK	スロバキア
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MD	モルドバ	SN	セネガル
BR	ブラジル	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TD	チャド
CA	カナダ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MR	モーリタニア	TJ	タジキスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MW	マラウイ	TM	トルクメニスタン
CH	スイス	JP	日本	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボワール	KE	ケニア	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	UG	ウガンダ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド	US	米国
CD	コンゴ共和国	KR	大韓民国	PL	ポーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル	VN	ベトナム
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア		

(I)

DESCRIPTION

TITLE OF THE INVENTION

METHOD OF PRODUCING FILM OF NITROGEN-DOPED

II - VI GROUP COMPOUND SEMICONDUCTOR

TECHNICAL FIELD

The present invention relates to a method of producing a film of a nitrogen-doped II - VI group compound semiconductor.

BACKGROUND ART

Light sources for use in optical recording and/or reproduction of information are requested to generate light beams of shorter wavelengths for increased recording density and reproducing resolution. Semiconductor light-emitting devices for generating light beams of shorter wavelengths include green and blue laser diodes and light-emitting devices. Of particular interest among those semiconductor light-emitting devices is a semiconductor light-emitting device of a II - VI group compound semiconductor having a large energy band gap which is made of at least one of elements belonging to the group II such as Zn, Mg, Cs, Hg, Be, etc. and at least one of elements belonging to the group VI such as S, Se, Te, etc., e.g., a semiconductor light-emitting device having a light-emitting layer of ZnCdSe.

"Electronic Letters" Vol. 29, No. 16, 1993 discloses the continuous oscillation at room temperature with a wavelength of 523.5 nm of a semiconductor light-emitting device which comprises a GaAs substrate and an SCH (Separate Confinement Heterostructure) disposed therein that is comprised of a ZnNgSSc cladding layer, a ZnSSe guide layer and a ZnCdSe active layer.

"Applied Physics Letters" Vol. 57, No. 20, 1990

discloses the fabrication of p-type ZnSe in which Na-Nd is $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (where Na represents an acceptor concentration and Nd a donor concentration) by effecting an MBE (Molecular Beam Epitaxy: Molecular Beam Epitaxy) of a ZnSe layer with a beam of a beam of free radicals of nitrogen molecules.

"Japanese Journal of Applied Physics Letters" Vol. 30 No. 2A, 1991 shows that when p-type ZnSe was produced by nitrogen molecule radicals according to the above revealed process, the percentage of activated nitrogen atoms in ZnSe was only 0.2 %.

One film producing apparatus for producing a film of a p-type II - VI group compound semiconductor by applying a plasma of nitrogen is an MBE (Molecular Beam Epitaxy:: Molecular Beam Epitaxy) apparatus which is schematically shown in FIG. 17, for example. The MBE apparatus, which is of a type of vacuum evaporation apparatus, has a chamber 40 with a vacuum degree (evacuated down to 10^{-10} Torr) by an ultra-high vacuum evacuating device (not shown), the vacuum chamber 40 housing a substrate holder 42 for holding a substrate 41 on which a film of a II - VI group semiconductor is formed.

The vacuum chamber 40 supports a plurality of molecular beam sources (K cells) of such a II - VI group compound semiconductor which are directed toward the substrate 41. A plasma generation source 44 is also supported on the vacuum chamber 40 for applying a plasma of nitrogen to the substrate 41. The plasma generation source 44 is in the form of

an ECR (Electron Cyclotron Resonance) plasma cell as illustrated. The plasma generation source 44 comprises a plasma generation chamber 44R having magnets 45, a microwave terminal 46 disposed in the plasma generation chamber for supplying a microwave, and a nitrogen gas inlet pipe 47 disposed in the plasma generation chamber for supplying a nitrogen gas.

When molecular beams are applied from the molecular beam source 43 to the substrate 41, a film of a II - VI group compound semiconductor, for example, is epitaxially deposited on the substrate 41. For epitaxial growth of a nitrogen-doped p-type II - VI group compound semiconductor on the substrate 41, a nitrogen gas is converted into a plasma due to electron cyclotron resonance by applying a magnetic field and a microwave in the plasma generation source 44, and the plasma of nitrogen is applied from a plasma outlet 48 of the plasma generation source 44 to the substrate 41. In this manner, a nitrogen-doped II - VI group semiconductor is epitaxially grown on the substrate 41 upon application of the molecular beams from the molecular beam source to the substrate 41. A preliminary chamber 49 is connected to the vacuum chamber 40 for introducing the substrate 41 into and removing the substrate from the vacuum chamber 40.

The plasma of nitrogen contains ionized N_2 ions, N ions, N_2 radicals, N radicals and a large number of electrons. It has been reported that the ionized nitrogen N is not activated in a II - VI group semiconductor and does not contribute to electric conductivity ("Journal of Crystal Growth"

vol. 86 (1988), p. 329).

It is highly desirable to increase the reliability and service life of a semiconductor light-emitting device, e.g., a semiconductor laser or a light-emitting diodes, of a II - VI group semiconductor described above, e.g., ZnMgSSe, ZnSSe or ZnCdSe. To this end, it is important to lower the defect density and increase the crystallinity.

However, when a plasma of a p-type impurity of nitrogen is applied to dope a II - VI group semiconductor while a film thereof is being deposited, this compound semiconductor has no sufficient crystallinity, which is a bottleneck in increasing the reliability and life time thereof.

As a result of research activities, the inventors have found that when a plasma of nitrogen is applied to dope a II - VI group compound semiconductor while a film thereof is being deposited, the application of electrons produced by the generation of the plasma greatly affects the creation of crystal defects. The inventors have also revealed that the existence of N_2 ions and N ions which do not contribute to the electric conductivity of a II - VI group compound semiconductor, i.e., which are not activated, is likely to induce crystal defects, and high-speed neutral particles excited by the generation of the plasma cause damage (damage) to the crystal upon collision with a deposited semiconductor film. For example, the spectrum of light emitted at 77 K from a p-type ZnSe crystal that is deposited on a GaAs substrate and doped with nitrogen by a plasma of nitrogen includes a light emission, referred to as a

Y-line, due to a crystal defect, as well as a band-end emission which indicates nitrogen incorporated as an acceptor, as shown in FIG. 18. However, the spectrum of light emitted from a ZnSe crystal that is grown simply in nitrogen includes no Y-line as shown in FIG. 19. It can therefore be seen that the Y-line is produced by a plasma of nitrogen.

DISCLOSURE OF INVENTION

In forming a film of a p-type II - VI group compound semiconductor, it is an object of the present invention to provide a method of producing a film of a nitrogen-doped II - VI group compound semiconductor while effectively reducing crystal defects thereof to increase the crystallinity thereof, so that the method is applied to the fabrication of a green or blue semiconductor light-emitting device, i.e., a semiconductor laser or a light-emitting diode, the reliability and life time thereof can be increased.

It has heretofore been reported that the crystallinity of a II - VI group semiconductor can be increased by positively applying electrons while its crystal is being grown.

According to a first invention, when a film of a II - VI group compound semiconductor of at least one of elements belonging to the II group of the periodic table and at least one of elements belonging to the VI group of the periodic table is formed on a substrate, a plasma of nitrogen in an excited state is applied to the substrate while removing charged particles from the plasma by deflection or elimination, thereby a film of a desired compound semiconductor being formed.

According to a second invention, high-speed neutral particles directly oriented toward the substrate are removed at the same time the charged particles are removed from the plasma.

According to a third invention, the charged particles are deflected or eliminated by an electric field applying means.

According to a fourth invention, the electric field is applied in a range from 1 V/cm to 1 kV/cm.

According to a fifth invention, the electric field is applied in a direction across the direction in which the plasma of nitrogen is applied to the substrate.

According to a sixth invention, the electric field is applied by a pair of electrodes in a direction across the direction in which the plasma of nitrogen is applied to the substrate.

According to a seventh invention, the electric field is applied by a mesh electrode disposed across the direction in which the plasma is applied to the substrate.

According to an eighth invention, the compound semiconductor contains at least Zn of elements belonging to II group of the periodic table and Se of elements belonging to VI group of the periodic table.

According to a ninth invention, the charged particles are deflected or eliminated by applying a magnetic field.

According to a tenth invention, when a film of II - VI group compound semiconductor containing at least Zn and Se is formed on a substrate, a plasma of nitrogen in the excited state is applied to the substrate to activate nitrogen atoms in the

deposited film to a percentage of at least 50 %.

According to an eleventh invention, when a film of II - VI semiconductor containing at least Zn and Se is formed on a substrate, a plasma of nitrogen that is excited by ECR (Electron Cyclotron Resonance) is applied to the substrate to activate nitrogen atoms in the deposited film of the compound semiconductor to a percentage of at least 50 %.

According to a twelfth invention, when a film of II - VI semiconductor containing at least Zn and Se is formed on a substrate, a plasma of nitrogen in the excited state is applied to the substrate to activate nitrogen atoms to a percentage of at least 50 % while the film of the compound semiconductor has an effective acceptor concentration which is equal to at most a saturated concentration.

According to a thirteenth invention, the plasma of nitrogen is applied to the substrate while charged particles are being removed from the plasma by deflection or elimination.

According to a fourteenth invention, the compound semiconductor is ZnSe.

In the methods of forming a film of nitrogen-doped II - VI compound semiconductor according to the present invention, the percentage of activated nitrogen atoms in the deposited film is increased, and the nitrogen-doped II - VI compound semiconductor has excellent crystallinity. It appears that the percentage of activated nitrogen atoms can be increased and the crystallinity can be improved because the removal of at least charged particles directed toward the substrate is effective to

prevent unnecessary nitrogen ions and many electrons which are produced upon generation of the plasma and are not involved in the electric conductivity of the deposited film, i.e., are not activated, from being oriented toward the substrate and hence from being introduced into or colliding with the deposited film, thereby avoiding introduction of unnecessary foreign matters between the atoms of the crystal and hence breakage of the crystal.

BRIEF DESCRIPTION OF DRAWINGS

FIG. 1 is a schematic view of an apparatus for carrying out a method of producing a film of a nitrogen-doped II - VI group compound semiconductor according to the present invention;

FIG. 2 is a schematic cross-sectional view of a semiconductor light-emitting device which is fabricated by the method of forming a film of a nitrogen-doped II - VI group compound semiconductor according to the present invention;

FIG. 3 is a schematic perspective view of a portion of an apparatus for carrying out a method of producing a film of a nitrogen-doped II - VI group compound semiconductor according to the present invention;

FIG. 4 is a diagram illustrative of the manner in which an electric field is applied in the method of forming a film of a nitrogen-doped II - VI group compound semiconductor according to the present invention;

FIG. 5 is a graph showing the relationship between measured electric fields and electrodes in the method of forming

a film of a nitrogen-doped II - VI group compound semiconductor according to the present invention;

FIG. 6 is a diagram showing a distribution of nitrogen concentration in the deposited film of a nitrogen-doped II - VI group compound semiconductor;

FIG. 7 is a table of properties of deposited films of a nitrogen-doped II - VI group compound semiconductor with and without the application of an electric field;

FIG. 8 is a graph showing measured results of concentrations of nitrogen in ZnSe and concentrations of an effective acceptor which are measured with and without the application of an electric field;

FIG. 9 is a table of properties of deposited films of a nitrogen-doped II - VI group compound semiconductor with and without the application of an electric field;

FIG. 10 is a graph showing, for comparison, percentages of activated nitrogen atoms in deposited films of a nitrogen-doped II - VI group compound semiconductor with and without the application of an electric field;

FIG. 11 is a table of properties of deposited films of a nitrogen-doped II - VI group compound semiconductor with and without the application of an electric field;

FIG. 12 is a graph of emission intensities measured by a photoluminescence process of deposited films of a nitrogen-doped II - VI group compound semiconductor with and without the application of an electric field;

FIG. 13 is a schematic view showing a main portion of

another apparatus for carrying out a method of producing a film of a nitrogen-doped II - VI group compound semiconductor according to the present invention;

FIG. 14 is a schematic view showing a main portion of still another apparatus for carrying out a method of producing a film of a nitrogen-doped II - VI group compound semiconductor according to the present invention;

FIG. 15 is a schematic view showing a main portion of yet still another apparatus for carrying out a method of producing a film of a nitrogen-doped II - VI group compound semiconductor according to the present invention;

FIG. 16 is a schematic view showing a main portion of a further apparatus for carrying out a method of producing a film of a nitrogen-doped II - VI group compound semiconductor according to the present invention;

FIG. 17 is a schematic view of an apparatus for carrying out a conventional method of producing a film of a compound semiconductor;

FIG. 18 is a diagram showing the spectrum of light emitted according to the conventional method; and

FIG. 19 is a diagram showing the spectrum of light emitted according to a comparative method.

BEST MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION

FIG. 1 is a diagram showing an MBE apparatus for carrying out a method of producing a film of a nitrogen-doped II - VI group compound semiconductor according to the present invention. Also in this case, the above apparatus has a plasma

generation source 44 in the form of an ECR plasma cell. Those parts in FIG. 1 are denoted by identical reference numerals.

FIG. 2 is a schematic cross-sectional view illustrating a II - VI group compound semiconductor light-emitting device which is fabricated by the method according to the present invention. This compound semiconductor light-emitting device is of an SCH (Separate Confinement Heterostructure). However, the present invention is also applicable to the formation of a film of a nitrogen-doped II - VI group compound semiconductor which may be any of various structures and compositions.

In FIG. 2, there are formed, successively on a substrate 41, e.g., a GaAs substrate of an n-type III - V group compound, a buffer layer 2 of GaAs, ZnSe, or/and ZnSSe, an n-type first cladding layer 3 of ZnMgSSe doped with an n-type impurity of Cl, a first guide layer 4 of ZnSSe, e.g., $\text{Zn}_{0.06}\text{Se}_{0.94}$, an active layer (light-emitting layer) 5 of ZnCdSe, e.g., $\text{Zn}_{0.85}\text{Cd}_{0.15}\text{Se}$, a second guide layer 6 of ZnSSe, e.g., $\text{Zn}_{0.06}\text{Se}_{0.94}$, a p-type second cladding layer 7 of ZnMgSSe doped with a p-type impurity of nitrogen, a capping layer 8 of ZnSe doped with nitrogen, a superlattice layer 9 comprising a repetitive laminated structure composed of a thin-film layer of ZnSe and a thin-film layer of ZnTe, and an electrode contact layer 10 or ZnTe doped with nitrogen, by an MBE growth process.

The surface formed thus far is then selectively etched away to define grooves down to the surface of the capping layer 8, leaving a strip of the electrode contact layer 10 and the

superlattice layer between the grooves. The grooves are thereafter filled up with an insulating layer 11 of polyimide or the like. The insulating layer 11 has an electrode window 11W through which the strip-shaped electrode contact layer 10 is exposed outwardly. Through the electrode window 11W, the electrode contact layer 10 is held in ohmic contact with a p-side electrode 12 having a multilayer structure of Pd, Pt, and Au, for example.

An n-side electrode 13 of In, for example, is deposited on the reverse side of the substrate 41 in ohmic contact therewith.

In this manner, a semiconductor light-emitting device, e.g., a semiconductor laser for emitting green or blue light or a light-emitting diode, is fabricated.

The principles of the present invention are applied to the fabrication of a semiconductor light-emitting device through the formation of a film of such a nitrogen-doped II - VI group compound semiconductor.

As shown in FIG. 1, i.e., in the same manner as that of FIG. 17, the apparatus for carrying out the method of producing a film of a nitrogen-doped II - VI group compound semiconductor according to the present invention has a vacuum chamber 40 that can be evacuated to a pressure of down to 10^{-10} Torr by an ultra-high vacuum evacuating device (not shown), the vacuum chamber 40 housing a substrate holder 42 for holding a substrate 41 on which a film of a nitrogen-doped II - VI group compound semiconductor is to be formed, e.g., for holding a GaAs

substrate if the compound semiconductor light-emitting device shown in FIG. 2 is to be fabricated. A preliminary chamber 49 is connected to the vacuum chamber 40 for introducing the substrate 41 into and removing the substrate from the vacuum chamber 40.

The vacuum chamber 40 supports a plurality of molecular beam sources (K cells) 43 of such a II - VI group compound semiconductor which are directed toward the substrate 41. If the semiconductor light-emitting device shown in FIG. 2 is to be fabricated, then the molecular beam sources 43 include molecular beam sources of semiconductor materials in the II and VI groups, i.e., Zn, Se, Mg, ZnS, Te, and Cd, and a molecular beam source of an n-type impurity of Cl, i.e., ZnCl_2 . The buffer layer 2, the first cladding layer 3, the first guide layer 3, the first guide layer 4, the active layer 5, the second guide layer 6, the second cladding layer 7, the capping layer 8, the superlattice layer 9 and the electrode contact layer 10, i.e., the II - VI group semiconductor layers, are successively epitaxially deposited on the substrate 41 by selectively switching on and off molecular beams applied from the molecular beam sources 43 to the substrate 41.

A plasma generation source 44 is also supported on the vacuum chamber 40. The plasma generation source 44 comprises a plasma generation chamber 44R. The plasma generation chamber 44R has a plasma outlet 49 opening into the vacuum chamber 40 for applying a plasma of nitrogen to the substrate 41. The plasma generation source 44 is in the form of

an ECR cell, for example, and has magnets 45 disposed in the plasma generation chamber 44R, a microwave terminal 46 disposed in the plasma generation chamber for supplying a microwave, and a nitrogen gas inlet 47 disposed in the plasma generation chamber for supplying a nitrogen gas.

The plasma generation chamber 44R, the vacuum chamber 40 and the substrate holder 42 are maintained in the ground potential, or the plasma generation chamber 44R is insulated from the vacuum chamber and the substrate holder, and a negative potential of - several 10s of Volts, i.e., - 50 V, with respect to the ground potential is applied to the plasma generation chamber.

When p-type semiconductor layers are to be deposited, i.e., when nitrogen-doped II - VI group compound semiconductor layers including the second guide layer 6, the second cladding layer 7, the capping layer 8, the electrode contact layer 10 of the semiconductor light-emitting device shown in FIG. 2, are to be epitaxially deposited, the plasma generation source converts a nitrogen gas into a plasma due to electron cyclotron resonance by applying a magnetic field and a microwave in the plasma generation source. The plasma of nitrogen is then applied from the plasma generation source to the substrate 41 for epitaxially depositing nitrogen-doped, i.e., p-type group compound semiconductor layers on the substrate 41 upon application of the molecular beams from the molecular beam sources 43 to the substrate.

In the method according to the present invention, a

means for deflecting or eliminating charged particles (hereinafter referred to as a "charged particle removing means") 50 is disposed between the plasma generation source 44 and the substrate 41 in the vicinity of the plasma outlet 48. The excited plasma of nitrogen generated by the plasma generation source 44 is applied to the substrate 41 while charged particles in the plasma are being eliminated by the charged particle removing means. Specifically, while nitrogen radicals in the plasma of nitrogen are on their way toward the substrate 41, the charged particle removing means deflects or draws charged particles, e.g., N_2^+ ions, N^+ ions, and electrons to remove them out of the plasma passage between the plasma outlet 49 and the substrate 41, so that only the nitrogen radicals of excited neutral particles which have not electric charges are applied to the substrate 41 to dope a film of a II - VI group compound semiconductor while it is being deposited.

The charged particle removing means 50 may comprise a means for applying an electric field.

As shown in FIG. 1 and FIG. 3, which is a perspective view of a main portion of the electric field applying means, such an electric field applying means comprises a pair of planar electrodes 51, 52 disposed one each side of the plasma passage (plasma fluxes FL) parallel to each other and also to the direction in which the plasma is applied, for example, applying an electric field across the direction in which the plasma is applied to the substrate, i.e., across the plasma fluxes FL, e.g., perpendicularly to the plasma fluxes. A predetermined

voltage is applied between the electrodes 51 and 52 to generate an electric field in the range of from 1 V/cm to 1 kV/cm between the two electrodes. The above electric field range has been selected because if the electric field were lower than 1 V/cm, then charged particles would not sufficiently be deflected or eliminated, and if the electric field were in excess of 1 kV/cm, then the problem of an electric discharge would be posed.

As shown in FIG. 1, for example, the electrodes 51, 52 are fixed in an electrically insulated fashion to the plasma generation source 44, i.e., the ECR cell, by insulators 53 of quartz, alumina, boron nitride, or the like.

The electric field applying means 50 as the charged particles removing means in the apparatus according to the present invention will be described in detail with reference to a schematic view of FIG. 4.

For the sake of brevity, it is assumed that N_2^+ ions are deposited perpendicularly to the substrate, the velocity of molecule is represented by a mean thermal velocity according to the Maxwell-Boltzmann (Maxwell-Boltzmann) distribution, and no other ion types than the N_2^+ ions exist. As shown in FIG. 4, an N_2^+ plasma generated by the plasma generation source 44 is discharged from the plasma outlet 48, and when N_2^+ ions contained in the nitrogen plasma pass between the parallel electrodes 51, 52 with a length of l_0 that are spaced a distance "d" from each other, they are attracted toward the negative electrode under the Coulomb force produced by an electric field E developed by the two electrodes. Now, it is assumed that a

single N_2^+ ion is discharged from the plasma outlet and travels between the electrodes 51 and 52 where the electric field E is applied, toward the substrate.

If the horizontal speed at which the ion is discharged from the plasma cell is represented by V_h and the speed of the ion in the direction perpendicular to the electrode at the time it is accelerated by the electric field is represented by V_n , then the angle θ through which the ion is deflected is indicated by the following equation (1):

$$\tan\theta = V_n/V_h \quad \dots (1)$$

If the distance from the tip ends of the electrodes of the plasma generation source to the substrate 41 is represented by L and the radius of the substrate 41 is represented by r , then the angle through which the ion is deflected in order to bend the path of the ion from the center of the substrate outwardly off the outer circumferential edge of the substrate 41 should satisfy the following equation (2):

$$\tan\theta > r/L \quad \dots (2)$$

The speeds V_n , V_h will be determined as follows: The mean thermal velocity V_{th} of a molecule which is in thermal motion according to the Maxwell-Boltzmann distribution in a certain state of thermal equilibrium is equal to V_h , and given by the following equation (3):

$$V_{th} = (2/\sqrt{\pi}) \sqrt{(2kT/m)} \quad \dots (3)$$

where k is the Boltzmann constant, T is the absolute

temperature, and m is the mass of molecule. Therefore, if the mass of N_2 is put in " m " in the above equation, then a mean thermal velocity can be determined with respect to different absolute temperatures T .

The speed V_h of the molecule as it travels toward the electrode upon being accelerated by the electric field E will be described as follows:

The force F which an ion having an electric charge " q " receives from the electric field is $F = qE$. Ignoring the end effect of the electrode plates, the N_2^+ ion is affected by the electric field only for a time Δt in which the ion passes through the electric field. Therefore, the impulse over the time Δt determines the speed V_n of the N_2^+ ion. The speed is therefore given by the following equation (4):

$$V_n = (qE/m)\Delta t \quad \dots (4)$$

where $q = 1.602 \times 10^{-19} [C]$. Since $E = V/d$ and $\Delta t = l_0/r_0$ where V is the applied voltage, the equations (1), (3), and (4) are combined into the following equation (5):

$$\begin{aligned} \tan\theta &= (ql_0V)/(mdV_n^2) \\ &= (q\pi l_0V)/(8kTd) \quad \dots (5) \end{aligned}$$

From the equation (2), the condition to be met for bending the trajectory of the ion is given as the following equation (6):

$$(q\pi l_0V)/(8kTd) > r/L \quad \dots (6)$$

If $l_0 = 2\text{ cm}$, $d = 1\text{ cm}$, $r = 2.54\text{ cm}$ and $L = 20\text{ cm}$, and $k = 1.38 \times 10^{-23}\text{ J/K}$, then the angle of molecule is calculated as follows:

$$\tan\theta = 9.117 \times 10^3 \cdot V/T \quad \dots (7)$$

The ratio r/L is given as $r/L = 9.127$, and hence $\theta = 7.24^\circ$. If the temperature of the plasma is 10000 K (about 0.9 eV), then angle of deflection is $\theta = 42.26^\circ$ at the applied voltage $V = 1\text{ [V]}$ (the electric field $E = 100\text{ [V/m]}$), and the condition is satisfied. Glow discharge generally have a temperature of about several eV (several tens of thousands $^\circ\text{K}$), and the temperature of a plasma generated by the ECR plasma generation source is considered to be of the same order. The velocity of the molecule has been approximated above by the mean thermal velocity. However, considering the fact that the actual velocity is distributed several times greater than the mass velocity, the Maxwell-Boltzmann distribution should be studied for a strict analysis.

FIG. 5 shows measured currents flowing between the electrodes 51 and 52 when a plasma is actually generated and electric fields are produced between the electrodes 51 and 52. In this case, the flow rate of an N_2 gas is 0.10 sccm and the plasma outlet has a diameter of 0.5 mm . The current flowing between the two electrodes depends on the type of ions captured by the electrodes, and the magnitude of the current is proportional to the number of types of ions captured by the electrodes.

It can be seen from FIG. 5 that about 60 % of charged particles are captured by the electrodes when the electric field between the electrodes is about 20 V/cm, and an electric field of 100 V/cm or greater is required to remove most charged particles by capturing them. However, the capability to deflect charged particles so as not to reach the substrate 41 can be reached by an electric field of at least 1 kV/cm and less than 100 V/cm, preferably by about 10 v/cm or higher. If the electric field exceeded 1 kV/cm, the problem of electric discharge would be posed. While the number of ions captured by the electrodes varies depending on the diameter of the plasma outlet, the rate of flow of the N₂ gas, and the anode current I_A of the plasma generation source, it has been confirmed that substantially similar curves 151, 152, 153, 154 shown in FIG. 5 are plotted when the anode current I_A = 15 mA, 20 mA, 30 mA, 35 mA, respectively.

The results of an experiment in which an electric field of 100 v/cm or higher was applied between the electrodes to deposit a ZnSe film according to the MBE growth and it was doped with nitrogen will be described below.

FIG. 6 shows a SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) profile of nitrogen atom concentrations in the depth of a nitrogen-doped ZnSe film that was grown to a thickness of 1.5 μ m on a GaAs substrate.

In this case, the horizontal axis of the graph represents the depth of the ZnSe film from the surface thereof. The measured specimen was formed by depositing ZnSe initially in

a lower layer on a GaAs substrate without an electric field applied, and then depositing ZnSe in an upper layer (having a thickness of 0.5 μm) on the lower layer while an electric field of 100 v/cm was being applied. Nitrogen concentration [N] and effective acceptor concentrations [Na - Nd] (Na represents the acceptor concentration and Nd the donor concentration) in the upper and lower layers are shown in a table of FIG. 7.

In this case, the rate of flow of nitrogen was 0.20 sccm, the diameter of the plasma outlet 48 of the plasma generation source 44 was 2.0 mm, and the anode current I_A was 1.5 mA.

A review of FIG. 6 indicates that when an electric field is applied, the nitrogen concentration [N] in the crystal is reduced, and nitrogen ions are removed by the electric field. When the electric field was applied, the effective acceptor concentration [Na - Nd] increased from $2.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ which is a value at the time no electric field was applied to $3.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, and the percentage of activated nitrogen atoms increased from 20 % to 55 %, as shown on the table 1.

Specimens 1 to 5 were produced by depositing a ZnSe film on a GaAs substrate under different conditions on the MBE apparatus shown in FIG. 1. FIG. 8 shows the relationship measured according to SIMS between nitrogen concentration [N] and effective acceptor concentrations [Na - Nd] in upper layers that were deposited while an electric field of 100 v/cm was applied by the electric field applying means 50 and lower layers that were deposited while no electric field was applied by the

electric field applying means. In FIG. 8, a straight line "a" represents an activated percentage of 100 %, solid circles a_1 to a_5 represent measured data in the upper layers of the specimens 1 to 5 deposited while no electric field was applied, and open circles a_1' to a_5' represent measured data in the upper layers of the specimens 1 to 5 deposited while an electric field was applied.

It is known that the value of $[Na - Nd]$ is saturated at about $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ when doping nitrogen with an ECR plasma generation source according to the MBE process. FIG. 8 also indicates that the value of $[Na - Nd]$ is saturated at about $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

A table 2 of FIG. 2 illustrates the effective acceptor concentrations $[Na - Nd]$, the nitrogen concentrations $[N]$ and the activated percentages in the upper and lower layers of the specimens 1 to 5 deposited with and without the application of a voltage.

The activated percentages in the upper and lower layers of the specimens 1 to 5 deposited with and without the application of a voltage are shown by blank and hatched bars in FIG. 10. It can be seen from FIGS. 8 and 10 that the activated percentage is much greater when a ZnSe film is deposited with the application of a voltage than when a ZnSe film is deposited without the application of a voltage, and the activated percentage achieved at the time when a film is deposited with the application of a voltage reaches nearly 60 %. This indicates a reduction of point defects caused in the crystal by

nitrogen atoms that are not activated, and as described later on, improves an electric characteristic (mobility) and an optical characteristic (emission intensity in a semiconductor light-emitting device), i.e., improves crystallinity.

A table of FIG. 11 shows the measured mobility of electrons in a p-type ZnSe film that was epitaxially deposited while an electric field of 100 v/cm was being applied by the charged particle removing means 50 shown in FIG. 1 and a similar p-type ZnSe film that was epitaxially deposited while no electric field was being applied according to the conventional MBE process shown in FIG. 17. In the experiment, the nitrogen gas supplied to the ECR cell, i.e., the plasma generation source 44, at a rate of 0.10 sccm, the anode current I_A was 35 mA, and the film thickness was 1.2 μm .

It will be understood from this table that the mobility of electrons in the ZnSe film deposited by the method according to the present invention increased to about twice the mobility of electrons in the ZnSe film deposited by the conventional method, and hence the ZnSe film deposited by the method according to the present invention has improved crystallinity.

FIG. 12 shows optical characteristics of a p-type ZnSe film that was epitaxially deposited while an electric field of 100 v/cm was being applied by the plasma generating apparatus according to the present invention, i.e., the electric field applying means 50 of the charged particle removing means and a similar p-type ZnSe film that was epitaxially deposited while no

electric field was being applied according to the conventional MBE apparatus shown in FIG. 17. The optical characteristics were evaluated by a photoluminescence process and plotted as circular and triangular dots in FIG. 12. The horizontal axis in FIG. 12 represents the nitrogen concentration $[N]$ and the vertical axis represents the photoluminescence emission intensity I_{PL} .

A study of FIG. 12 shows that the nitrogen concentration $[N]$ in the film deposited while an electric field was being applied is $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, resulting in an emission intensity which is about four times that of the film deposited while no electric field was being applied. If the nitrogen concentration $[N]$ is excessively high, the emission intensity is lowered because the activated percentage is saturated.

It is believed that a nitrogen-doped II - VI group compound semiconductor of excellent crystallinity can be produced by the method according to the present invention because the removal of at least charged particles directed toward the substrate 41 is effective to prevent unnecessary nitrogen ions and many electrons which are produced upon generation of the plasma and are not involved in the electric conductivity of the deposited film, i.e., are not activated, from being oriented toward the substrate 41 and hence from being introduced into or colliding with the deposited film, thereby avoiding introduction of unnecessary foreign matter between atoms of the crystal and hence breakage of the crystal.

The electrodes 51, 52 are supported at a given spaced

interval from each other by the insulators 53 of quartz, alumina, boron nitride, or the like which can withstand high voltages. For example, if the plasma outlet 48 has an inner diameter in the range of from 0.2 mm to 1 mm, the electrodes are disposed in confronting relation to each other at a spaced interval ranging from 1 mm to 5 mm, and a voltage is applied between the two electrodes to produce an electric field ranging from 1 v/cm to 1 kv/cm.

In the above embodiments, the electric field applying means, which serves as the charged particle removing means 50, has the electrodes 51, 52 arranged parallel to the direction in which the plasma is applied, for applying an electric field in a direction across the direction in which the plasma is applied. However, an electric field may be applied in a direction parallel to the direction in which the plasma is applied. In this case, as shown in FIG. 1 or FIG. 14, for example, a mesh electrode 51M is disposed between the plasma outlet 48 and the substrate 41 so as to face the plasma outlet 48 such that the plane of the mesh electrode lies across, e.g., perpendicularly to a straight line interconnecting the plasma outlet 48 and the substrate 41, i.e., the direction in which the plasma is applied.

The mesh electrode 51M may be in the form of a metal sheet having a plurality of square holes, each having sides each 0.1 mm to 0.3 mm long, etched therein by photolithography. While a negative voltage of - 50 V, for example, is being applied to the plasma generation chamber 44R, a further negative

voltage of - 100 V, for example, is applied to the mesh electrode 51M. With this arrangement, charged particles, e.g., electrons, are prevented from being delivered out of the plasma generation chamber 44, and nitrogen ions are either attracted or drawn back to the mesh electrode 51M, so that the charged particles and nitrogen ions are prevented from being directed to the substrate 41.

In the above embodiments, the charged particle removing means 50 comprises the electric field applying means. However, the charged particle removing means may comprise a magnetic field applying means for magnetically deflecting charged particles moving in the plasma toward the substrate 41 away from the substrate.

As shown in FIG. 15 which is a cross-sectional view illustrating a main portion of the magnetic field applying means, the magnetic field applying means may comprise a pair of permanent magnets 91, 92 disposed in confronting relation to each other, one on each side of the path of the plasma between the plasma outlet 48 of the plasma generation chamber 44R and the substrate 41, for applying a magnetic field in a direction across, e.g., perpendicularly to, the direction in which the plasma is applied.

With such a modification, charged particles, i.e., nitrogen ions and electrons, that move in the magnetic field thus generated are deflected under forces produced by the magnetic field. The direction and intensity of the magnetic field and the positional relation of the permanent magnets and

their magnetic strength are selected such that these charged particles are deflected away from the substrate 41.

Alternatively, as shown in FIG. 16, for example, the magnetic field applying means of the charged particle removing means 50 may not always comprise the above permanent magnets and may comprise a pair of electromagnets 91, 92 each comprising a magnetic core and a coil wound therearound, the electromagnets disposed in confronting relation to each other, one on each side of the path of the plasma between the plasma outlet 48 of the plasma generation chamber 44R and the substrate 41. When the electromagnets are energized, similarly as described before, they produce a magnetic field in a direction across, e.g., perpendicularly to, to the direction in which the plasma is applied.

Also in this case, charged particles, i.e., nitrogen ions and electrons, that move in the magnetic field thus generated are deflected under forces produced by the magnetic field. Further, in this case, the direction and intensity of the magnetic field and the positional relation of the electromagnets and their magnetic strength determined in terms of electric currents supplied thereto are selected such that these charged particles are deflected away from the substrate 41.

As described above, if the charged particle removing means 50 comprises a magnetic field applying means, then the magnetic field produced thereby is selected to have an intensity ranging from 10^{-2} to 10^{-3} T, for example, in its central region

for effectively preventing charged particles from being directed toward the substrate 41.

As described above, low- and high-speed charged particles can be removed from the plasma that is discharged from the plasma generation chamber 44R toward the substrate 41. In addition, the plasma generation source should preferably be arranged to remove high-speed neutral particles as well as charged particles.

Specifically, as shown in FIG. 13, for example, the plasma generation chamber 44R has the plasma outlet 48 opening away from the substrate 41. For example, the plasma generation chamber 44R has a recess defined in its side facing the substrate 41 by a pair of confronting side walls each having a plasma outlet 49 which is open, i.e., which has its central axis extend, in a direction substantially perpendicularly to the direction toward the substrate 41.

In this case, since the plasma outlet 8 are open in a direction different from the direction toward the substrate 41, high-speed neutral particles that are generated when nitrogen is converted into a plasma normally move straight in the direction in which the plasma outlets 48 are open, and hence are prevented from being oriented directly toward the substrate 41.

In the arrangement in which the plasma generation chamber 44R has the plasma outlets 48 opening away from the substrate 41, the charged particle removing means 50 is also provided which is in the form of the mesh electrode 51M in the embodiment shown in FIG. 13. The charged particle removing

means in combination with the plasma generation chamber may be the electric or magnetic field applying means shown in FIGS. 1, 15, or 16.

Those parts shown in FIGS. 13, 14, 15, and 16 which are identical to those shown in FIG. 1 are denoted by identical reference numerals, and will not be described in detail below.

In the method and apparatus according to the present invention, as described above, charged particles, particularly many electrons, are reliably removed from a plasma of nitrogen by a magnetic field or an electric field for depositing a film of a nitrogen-doped II - VI group compound semiconductor having excellent crystallinity.

A nitrogen-doped p-type ZnSe crystal was deposited on a GaAs substrate while charged particles were being removed by the application of an electric or magnetic field, and the spectrum of light emitted from the deposited nitrogen-doped crystal was observed. Though the spectrum contains a Y-line, its magnitude is considerably smaller than that in the spectrum of light emitted from the crystal that is deposited according to the conventional method. Therefore, it was confirmed that the nitrogen-doped crystal deposited by the method according to the present invention had improved crystallinity.

In the above embodiments, a nitrogen-doped ZnSe film is epitaxially deposited. However, a film of a II - VI group compound semiconductor composed of at least one of II group elements including Zn, Mg, Cd, Hg, Be, etc., and at least one of VI group elements including S, Se, Te, etc., e.g., a film of

ZnTe, ZnSe, ZnMgSSe, or the like may be deposited, and the deposited film has excellent crystallinity, i.e., excellent electric and optical characteristics.

Therefore, since the percentage of activated nitrogen atoms is increased and crystal defects are reduced in a film of a p-type II - VI group compound semiconductor, which is shown in FIG. 2, deposited by the method according to the present invention for the fabrication of a semiconductor light-emitting device, the light emission characteristics of the deposited film are improved, the threshold current is reduced, and the service life is extended. According to the present invention, semiconductor light-emitting devices of II - VI group compound semiconductors which are highly reliable and capable of emitting light at short wavelengths can be fabricated with a high yield.

While the plasma generation source 44 generates a plasma by way of ECR excitation in the above embodiments, it may generate a plasma by way of a high-frequency RF excitation.



SCOPE OF CLAIMS

1. A method of producing a film of a nitrogen-doped II - VI group compound semiconductor, comprising the steps of:

depositing, on a substrate, a film of II - VI group compound semiconductor of at least one of elements belonging to the II group of the periodic table and at least one of elements belonging to the VI group of the periodic table; and

applying a plasma of nitrogen in an excited state to said substrate while removing charged particles from said plasma.

2. A method of producing a film of a nitrogen-doped II - VI group compound semiconductor according to claim 1, wherein high-speed neutral particles directly oriented toward said substrate are removed at the same time the charged particles are removed from said plasma.

3. A method of producing a film of a nitrogen-doped II - VI group compound semiconductor according to claim 1, wherein the charged particles are deflected or removed by an electric field applying means.

4. A method of producing a film of a nitrogen-doped II - VI group compound semiconductor according to claim 3, wherein said electric field is applied in a range from 1 V/cm to 1 kV/cm.



5. A method of producing a film of a nitrogen-doped II - VI group compound semiconductor according to claim 3, wherein said electric field is applied in a direction across the direction in which said plasma of nitrogen is applied to said substrate.

6. A method of producing a film of a nitrogen-doped II - VI group compound semiconductor according to claim 5, wherein said electric field is applied by a pair of electrodes in a direction across the direction in which said plasma of nitrogen is applied to said substrate.

7. A method of producing a film of a nitrogen-doped II - VI group compound semiconductor according to claim 3, wherein said electric field is applied by a mesh electrode disposed across the direction in which said plasma is applied to said substrate.

8. A method of producing a film of a nitrogen-doped II - VI group compound semiconductor according to claim 1, wherein said compound semiconductor contains at least Zn belonging to elements of the II group of the periodic table and Se belonging to elements of the VI group of the periodic table.

9. A method of producing a film of a nitrogen-doped II - VI group compound semiconductor according to claim 1, wherein the charged particles are deflected or removed by applying an



electric field.

10. A method of producing a film of a nitrogen-doped II - VI group compound semiconductor, comprising the steps of:
depositing, on a substrate, a film of a II - VI group compound semiconductor of at least Zn and Se; and

applying a plasma of nitrogen in an excited state to said substrate to activate nitrogen atoms in the deposited film of said compound semiconductor to a percentage of at least 50 %.

11. A method of producing a film of a nitrogen-doped II - VI group compound semiconductor according to claim 10, wherein said plasma of nitrogen in an excited state is a plasma of nitrogen excited by electron cyclotron resonance.

12. A method of producing a film of a nitrogen-doped II - VI group compound semiconductor according to claim 10, wherein said film of compound semiconductor has an effective acceptor concentration which is equal to at most a saturated concentration.

13. A method of producing a film of a nitrogen-doped II - VI group compound semiconductor according to claim 10, wherein said plasma of nitrogen is applied to said substrate while charged particles are being removed from said plasma by deflecting or eliminating charged particles in said plasma.



14. A method of producing a film of a nitrogen-doped
II - VI group compound semiconductor according to claim 10,
wherein said compound semiconductor is composed of ZnSe.

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

A film of a II - VI group compound semiconductor of at least one of elements belonging to the II group of the periodic table and at least one of elements belonging to the VI group of the periodic table is deposited on a substrate. When the film is deposited on the substrate, a plasma of nitrogen in an excited state is applied to the substrate while removing charged particles from said plasma by a charged particle removing means. The deposited film of a nitrogen-doped II - VI group compound semiconductor has an increased percentage of activated nitrogen atoms and improved crystallinity.

FIG. 1

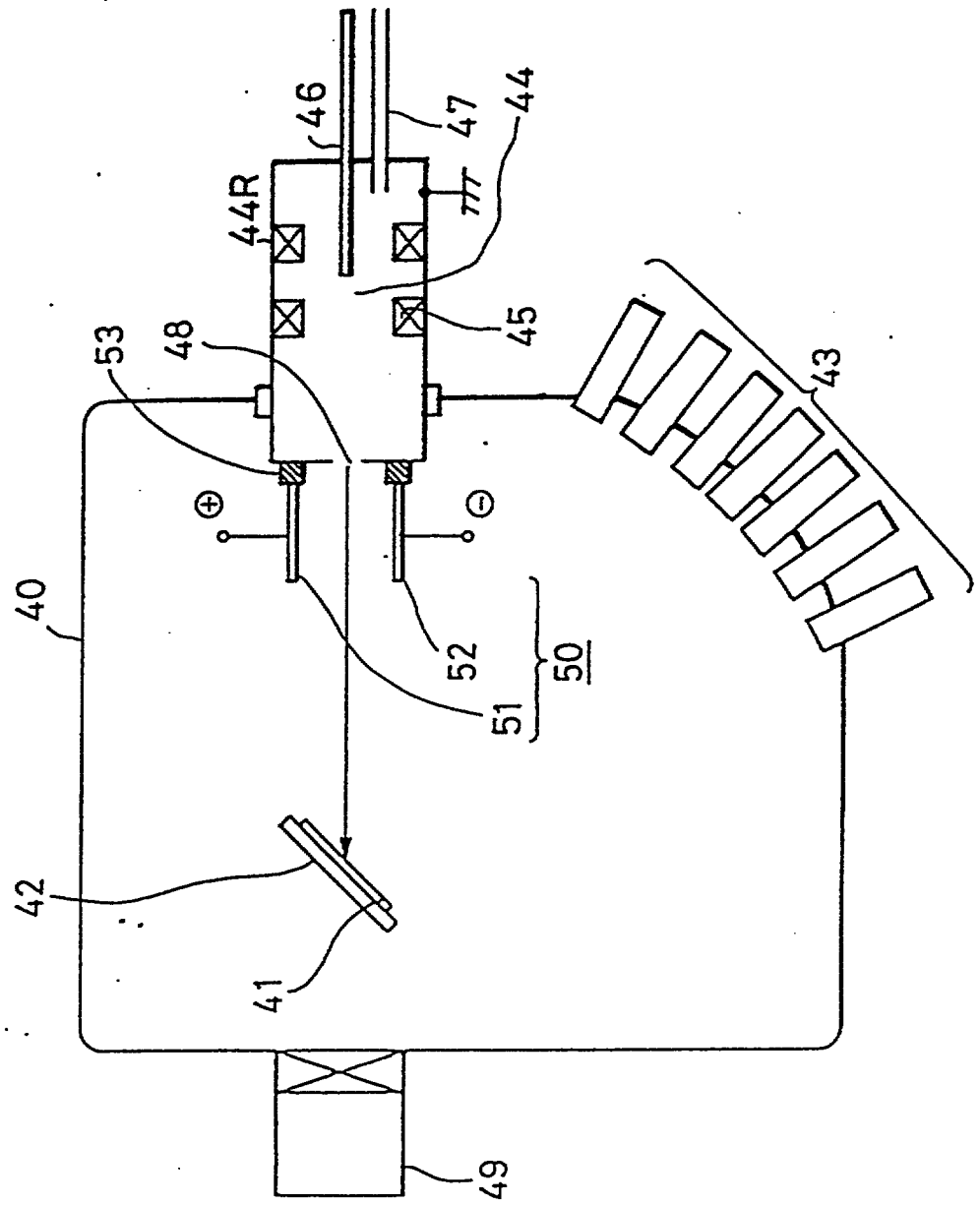


FIG. 2

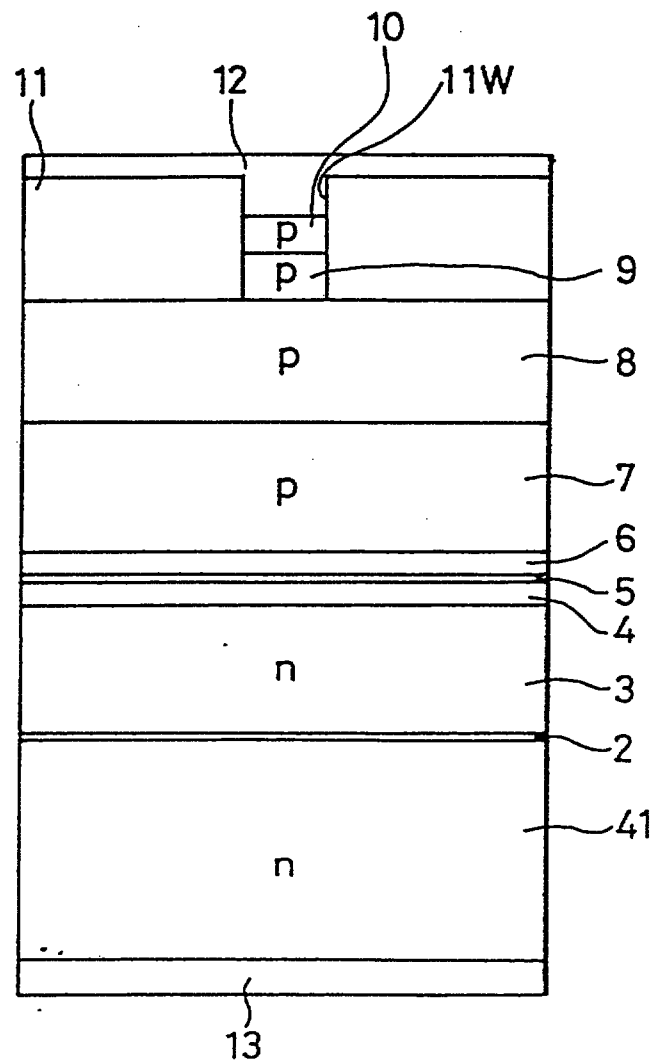


FIG. 3

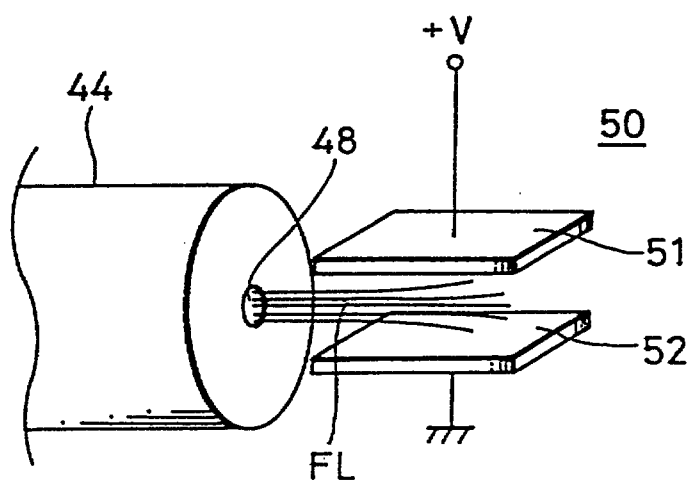


FIG. 4

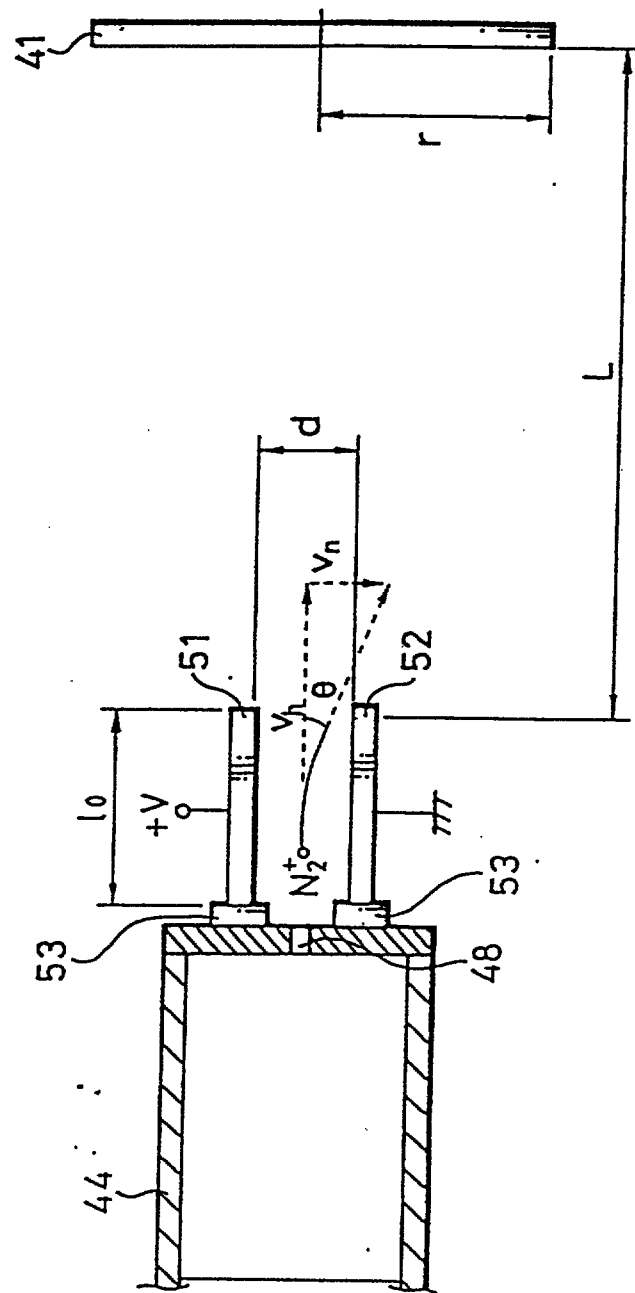


FIG. 5

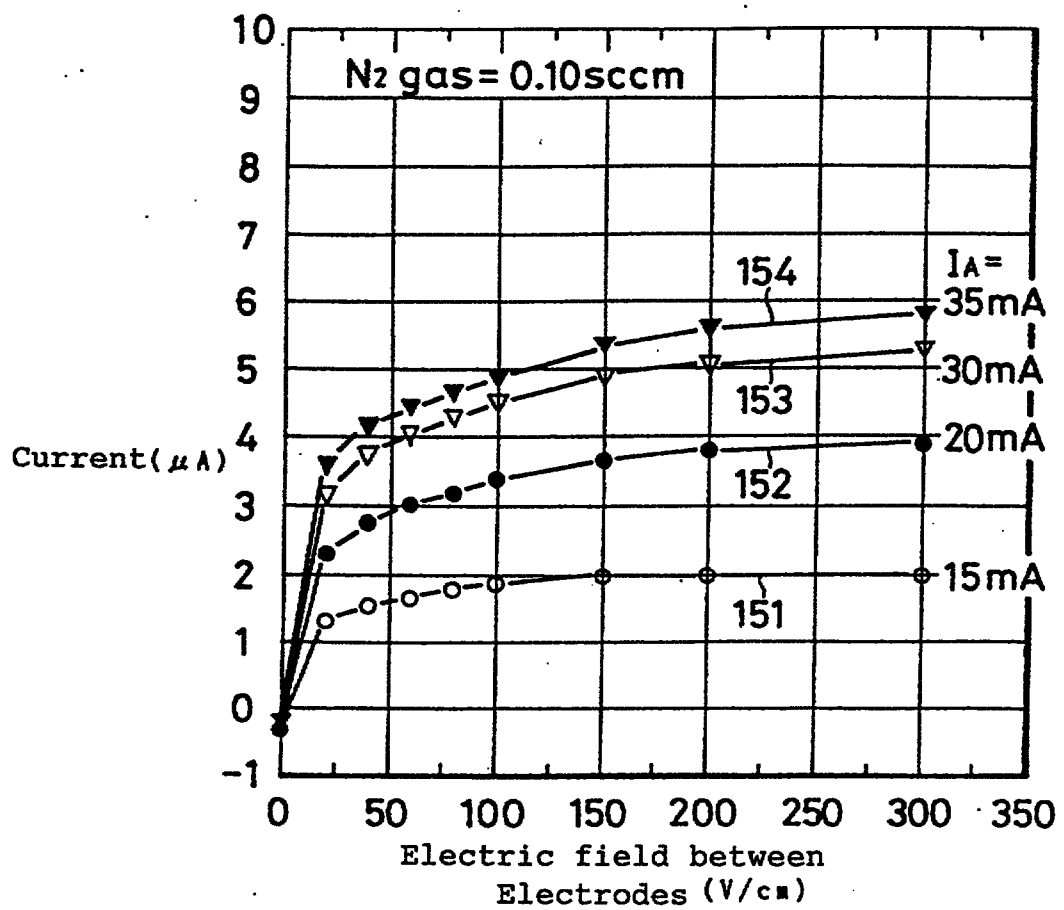


FIG. 6

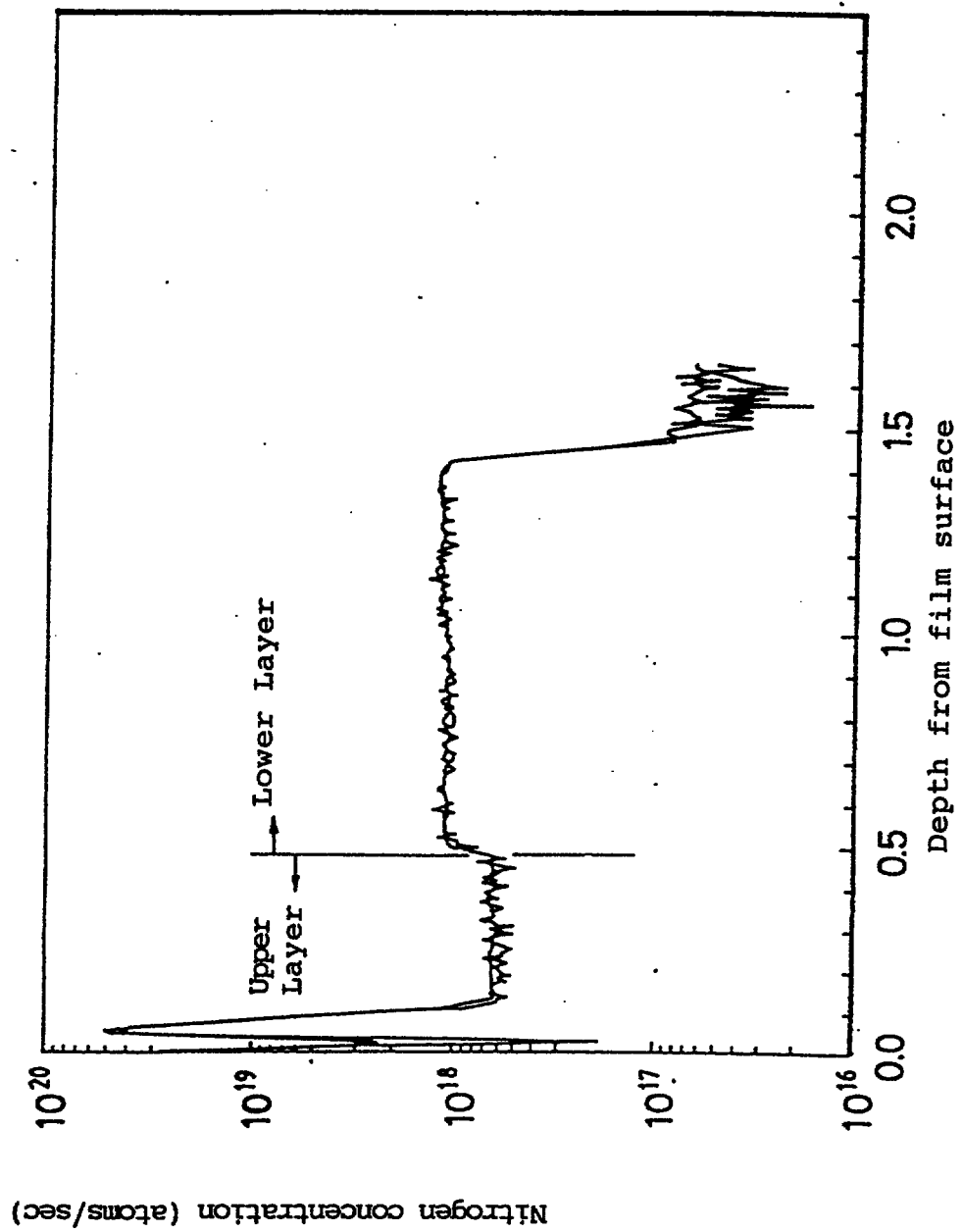


FIG. 7

	Upper layer	Lower layer
Electric field	100 V/cm	With No. Electric field
Na-Nd	$3.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$2.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
Nitrogen Concentration [N]	$6.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Activated Percentage (Na-Nd / [N])	55%	20%

FIG. 8

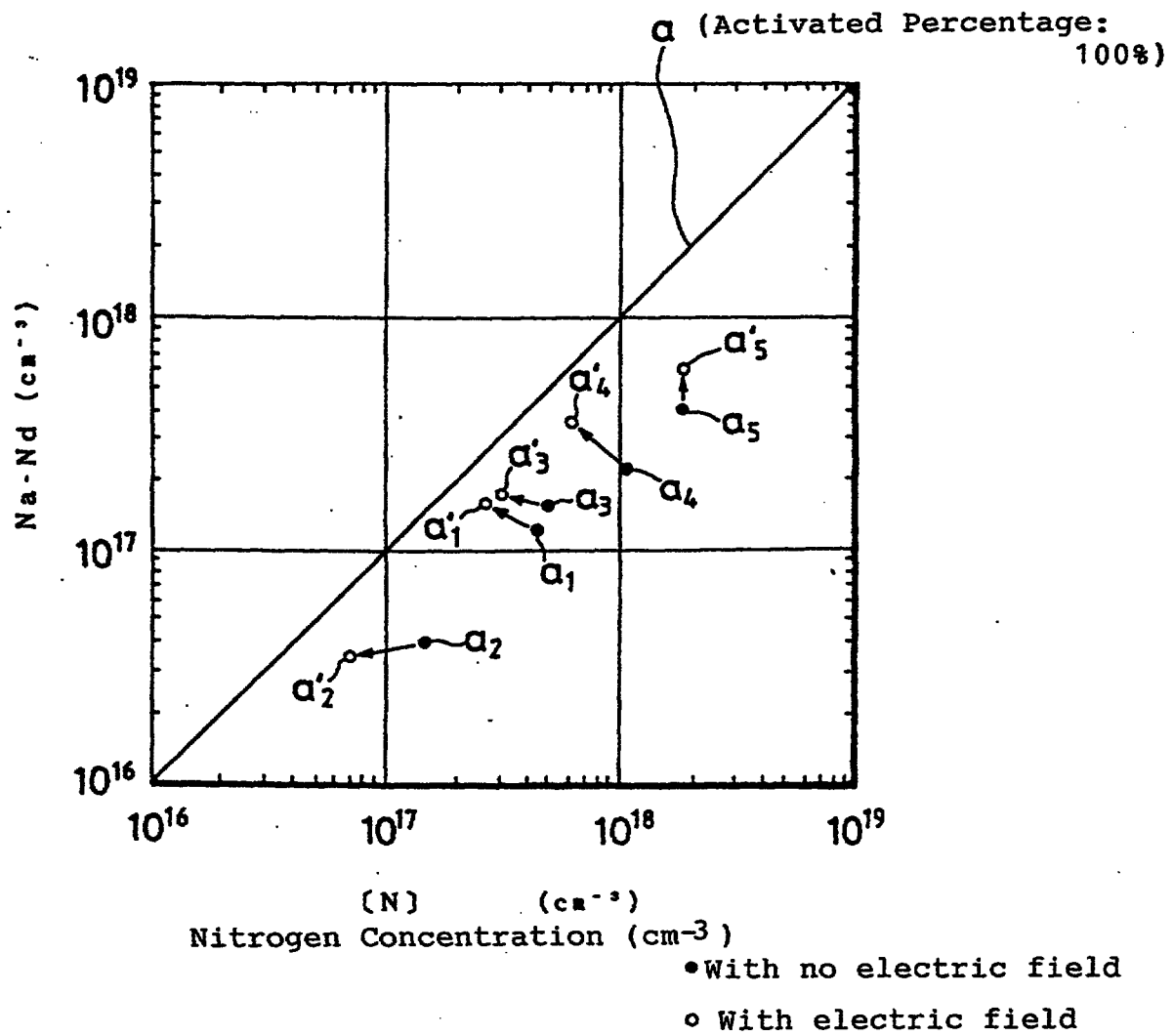


FIG. 9

Specimen No.	Layer deposited with electric field				Layer deposited with no electric field			
	[Na-Nd] (cm^{-3})	[N] (cm^{-3})	Activated percentage		[Na-Nd] (cm^{-3})	[N] (cm^{-3})	Activated percentage	
1	1.60×10^{17}	2.70×10^{17}	0.5925926		1.20×10^{17}	4.50×10^{17}	0.2666667	
2	3.5×10^{16}	7.00×10^{16}	0.5		4.00×10^{16}	1.5×10^{17}	0.2666667	
3	1.7×10^{17}	3.10×10^{17}	0.5483871		1.50×10^{17}	5.00×10^{17}	0.3	
4	3.50×10^{17}	6.20×10^{17}	0.5645161		2.20×10^{17}	1.10×10^{18}	0.2	
5	6.00×10^{17}	1.80×10^{18}	0.3333333		4.00×10^{17}	1.80×10^{18}	0.2222222	

FIG. 10

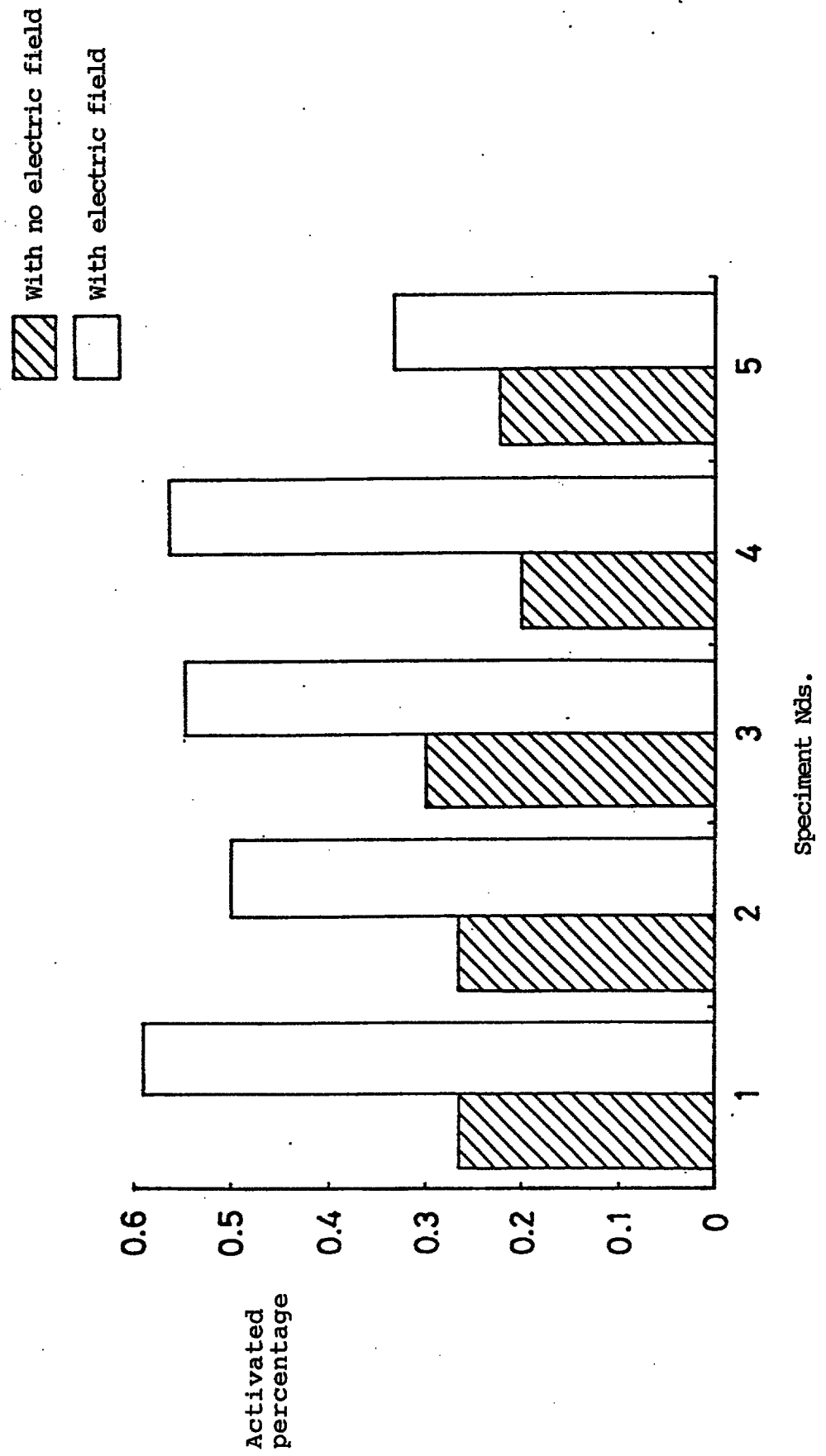


FIG. 11

	100 V/cm	With no electric field
Mobility	28.0 cm ² / V · s	15.6 cm ² / V · s
Na-Nd	$3.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$1.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
[N]	$1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$2.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

FIG. 12

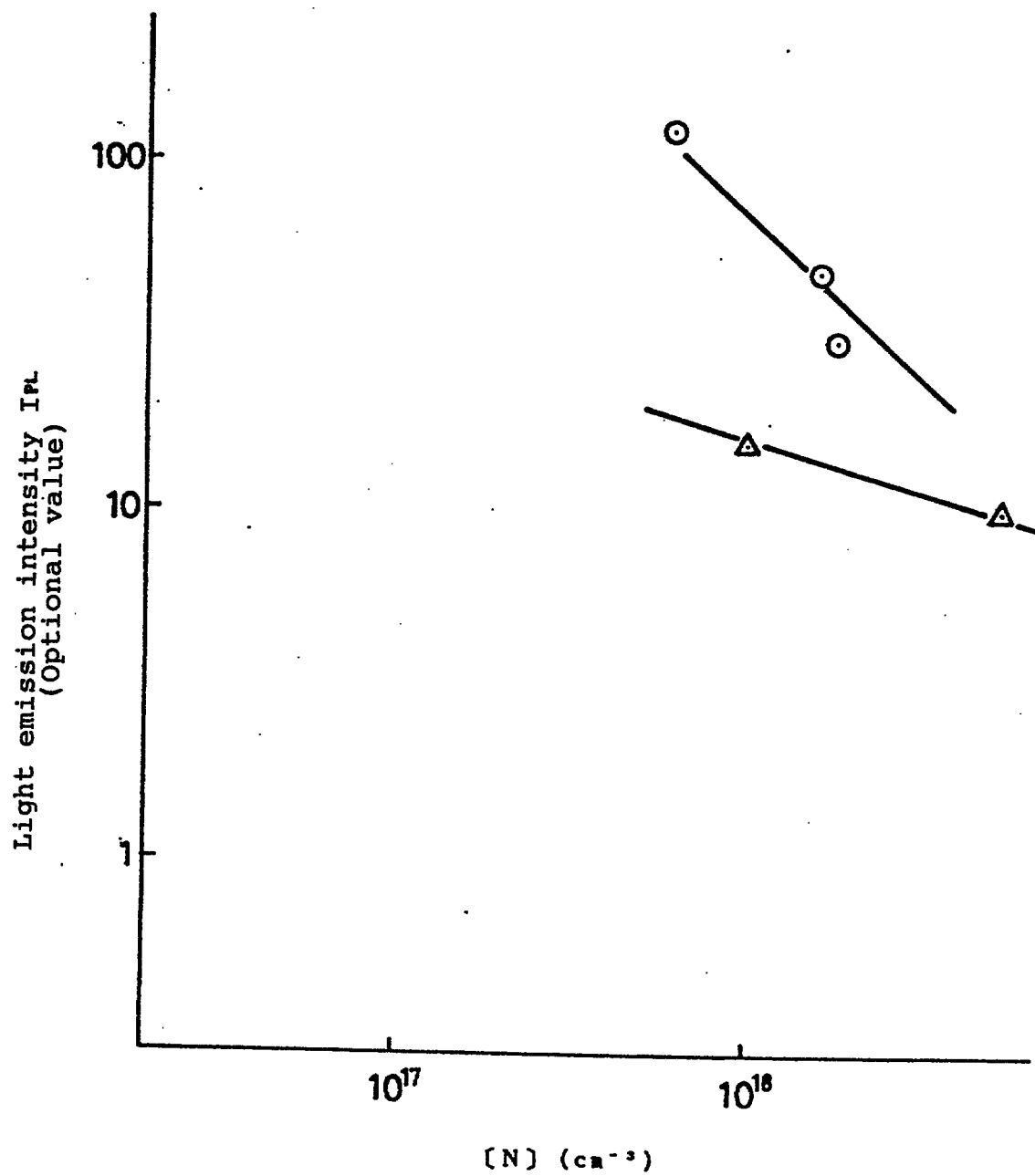


FIG. 13

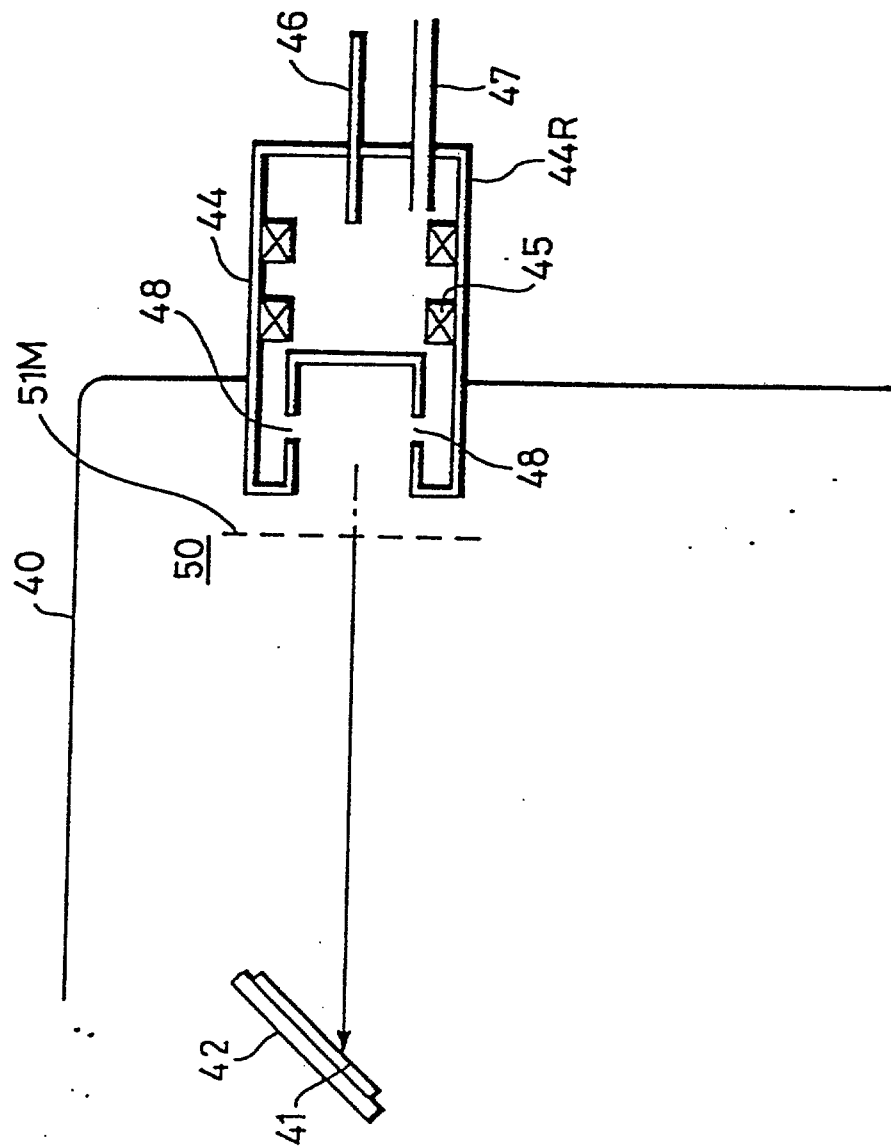


FIG. 14

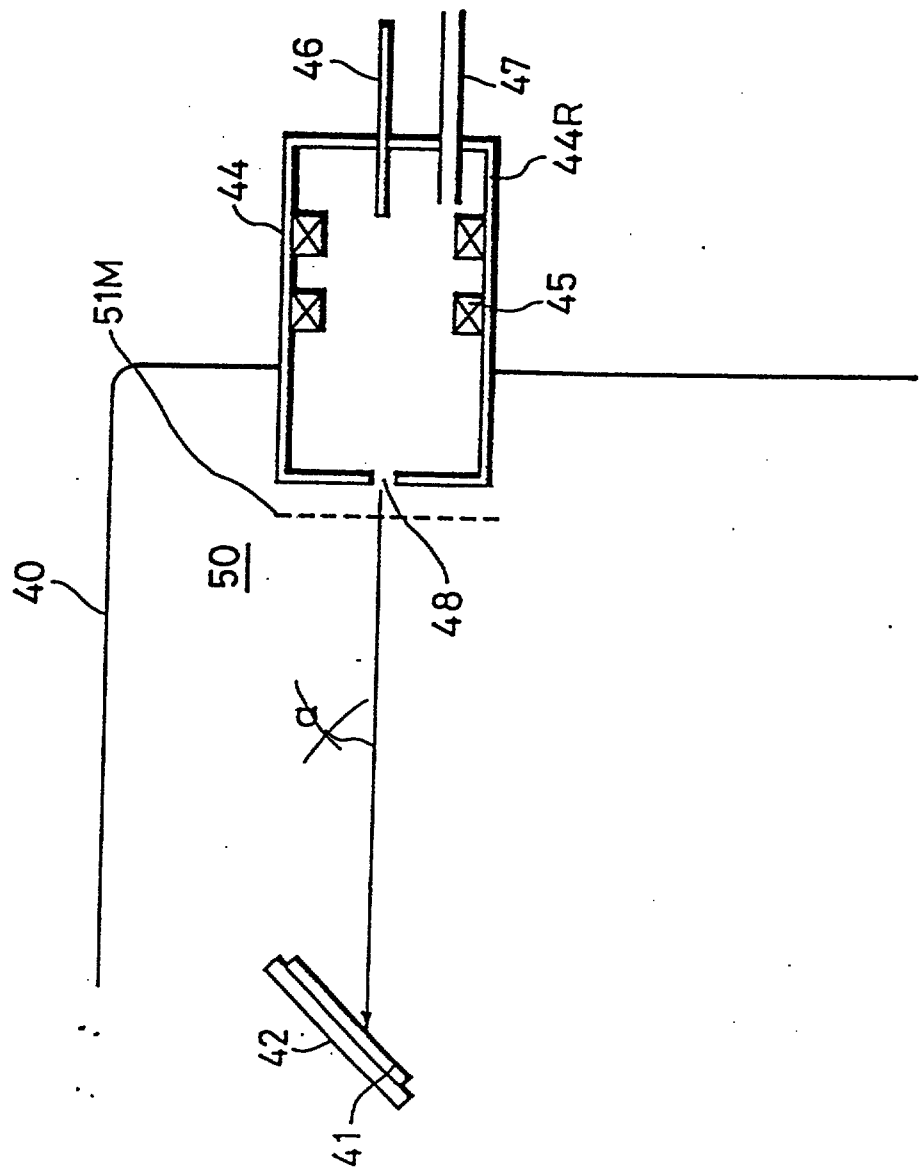


FIG. 15

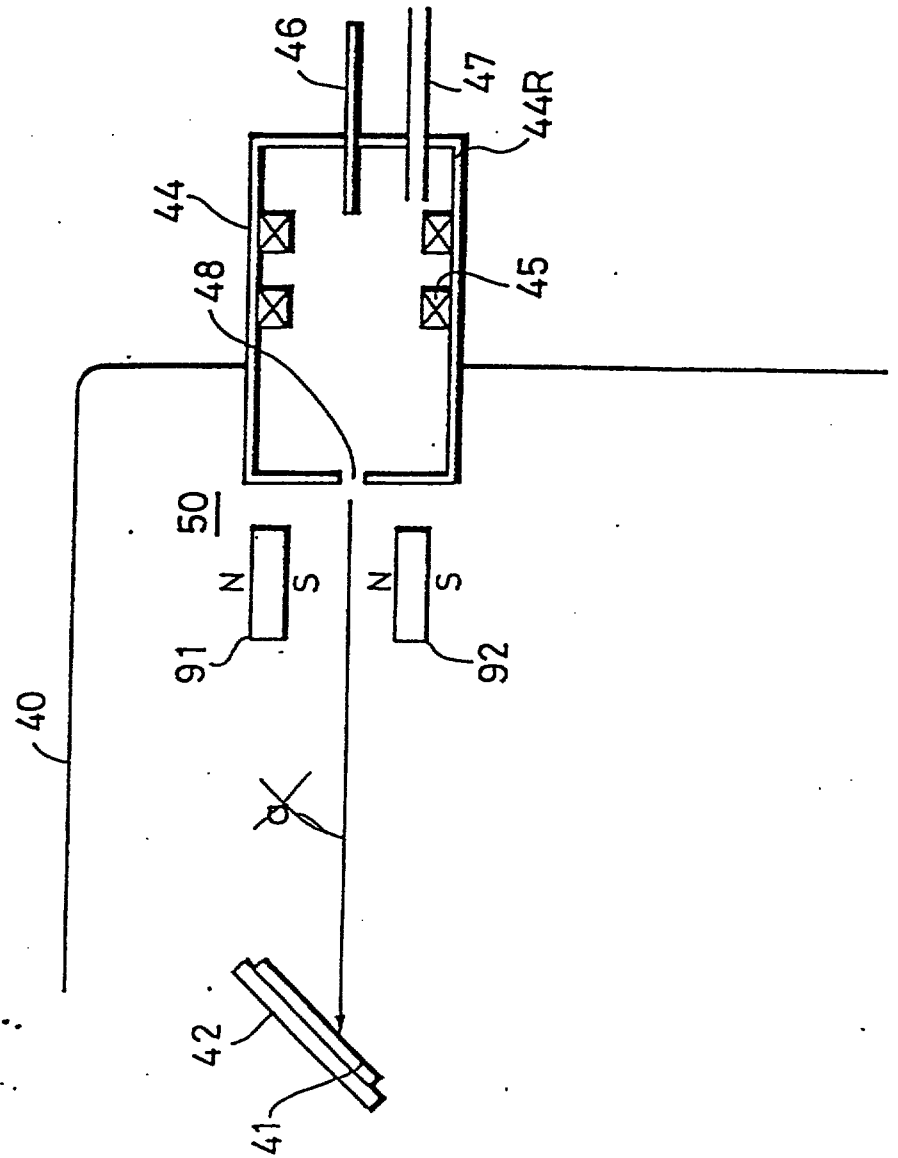


FIG. 16

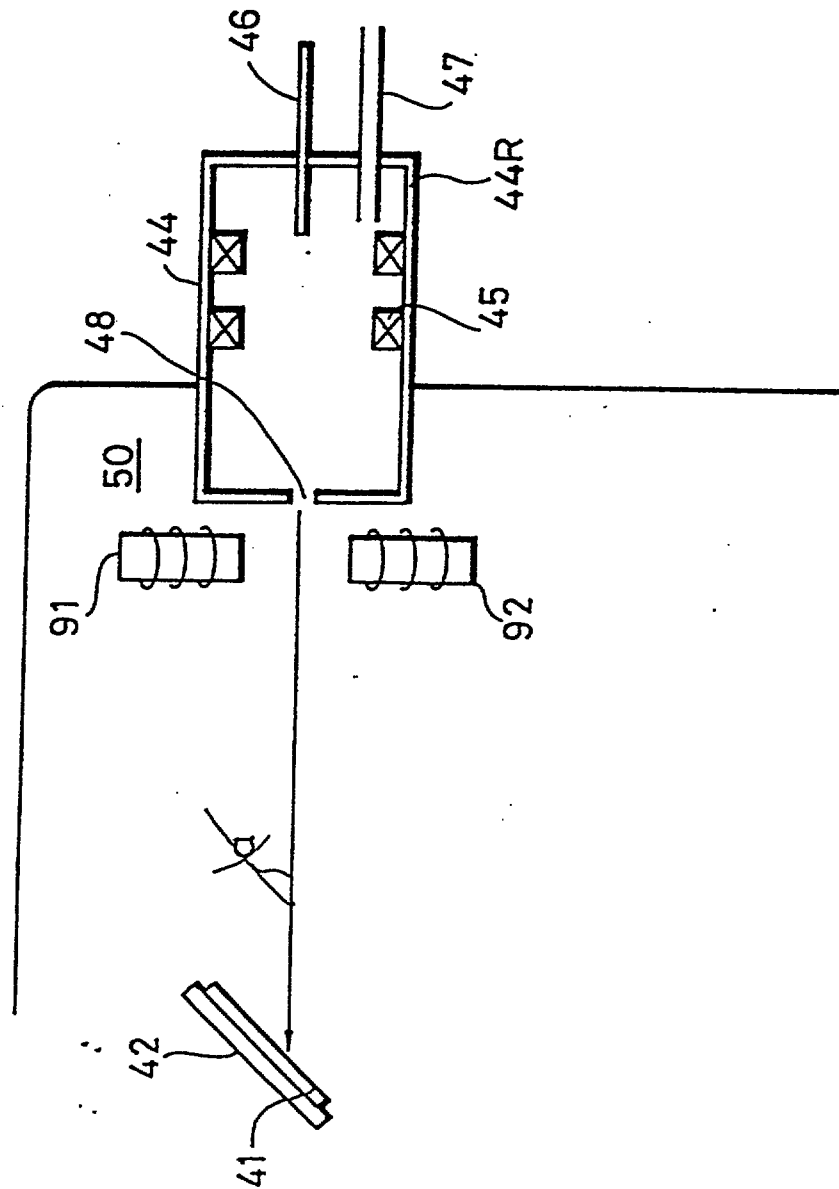


FIG. 17

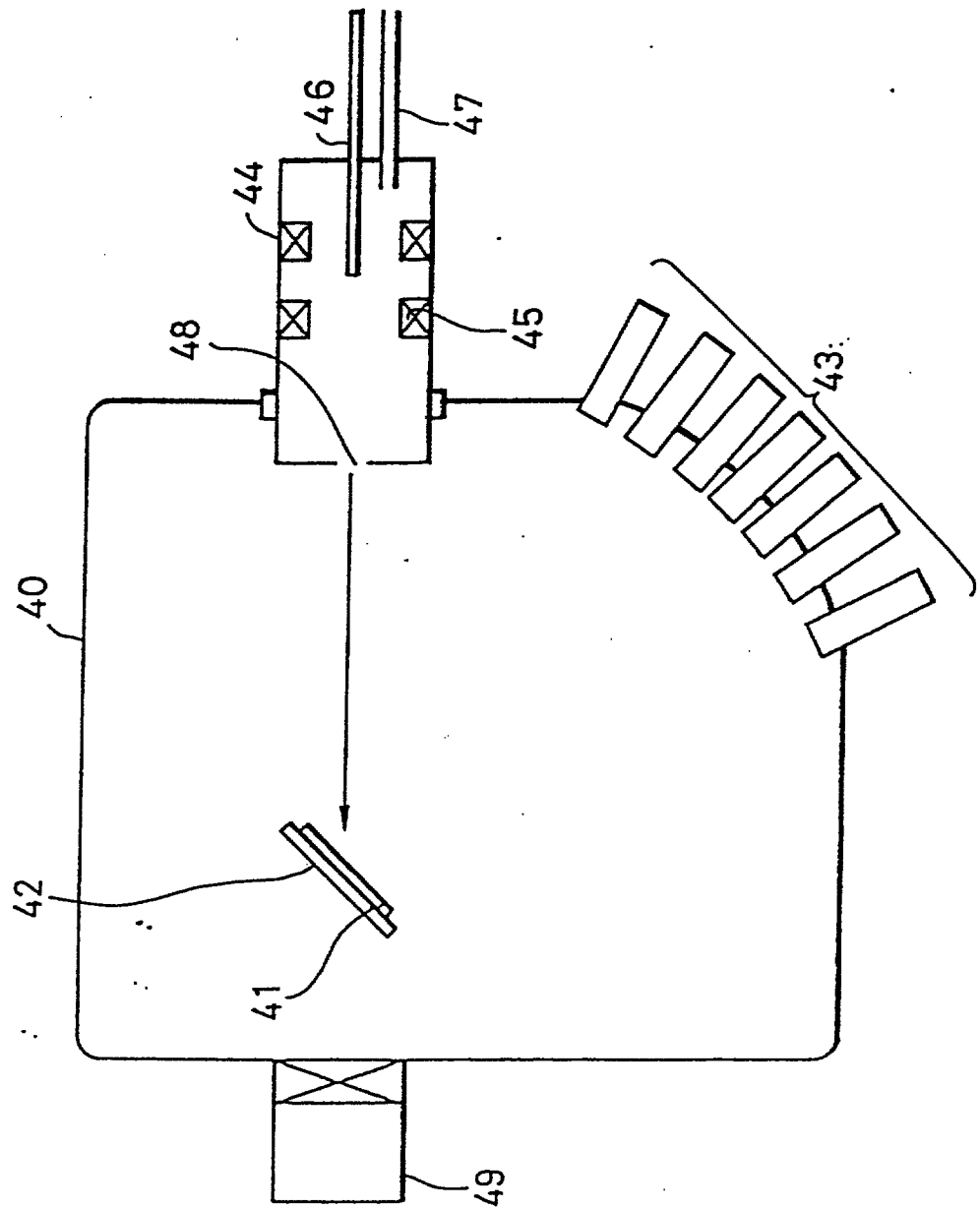
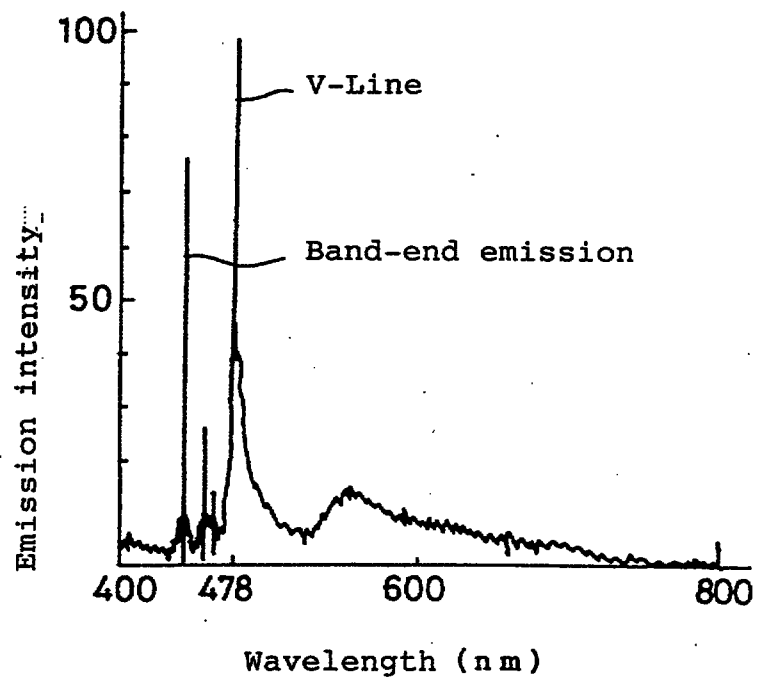
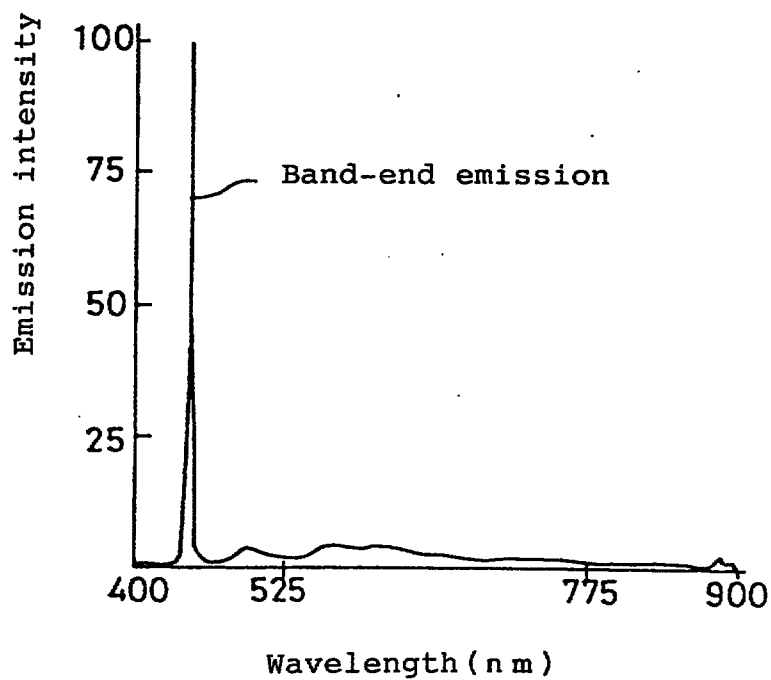


FIG. 18*FIG. 19*

LIST OF REFERENCE NUMERALS AND ITEMS

REFERENCE NUMERALS	ITEMS
2	Buffer layer
3	First cladding layer
4	First guide layer
5	Active layer
6	Second guide layer
7	Second cladding layer
8	Capping layer
9	Superlattice layer
10	Electrode contact layer
11	Insulating layer
11W	Electrode contact layer
12	p-side electrode
13	n-side electrode
40	Chamber
41	Substrate
42	Substrate holder
43	Molecule beam sources
44	Plasma generation source
44R	Plasma generation chamber
45	Magnets
46	Microwave terminal
47	Nitrogen gas inlet pipe
48	Plasma discharge outlet
49	Preliminary chamber
50	Charged particle removing means

51 Electrode
 51M Mesh electrode
 52 Electrode
 53 Insulator
 91, 92 Magnets