

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
5 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
10 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
15 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
20 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
25 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

パー 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
5 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
10 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
15 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
20 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
25 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ブして形成した p 型 $ZnSe$ 結晶の 77 K における発光スペクトルは

、図18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19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ピング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。

20 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。

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ブ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がドーブされた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をドーブしたZnMgSSeによるp型の第2のクラッド層7、同様にNをドーブした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ドーブの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ブ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。

- 20 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。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
- 25

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上に窒素ドーピングのすなわち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_v とすると、イオンの偏向角 θ は次式の式(1)で表わせる。

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

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_v 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 $[N]$ と有効アクセプタ濃度 $[Na - Nd]$ （ 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 $[N]$
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 $[Na - Nd]$
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 $[N]$
と有効アクセプタ濃度 $[Na - Nd]$ 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、 $[Na - Nd]$ 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プ 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 に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パ 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 基板上に窒素ドーパによる 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。

25

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。

10 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。

15 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-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。

20 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。

25 6. 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