

# ZnSe薄膜の気相エピタキシャル成長

村野井徹夫\*, 古越光雄\*

(昭和57年9月8日受理)

## Vapor Phase Epitaxial Growth of ZnSe Films

TETSUO MURANOI and MITSUO FURUKOSHI

*Abstract* — Epitaxial layers of ZnSe have been grown on GaAs substrate using metallic Zn and metallic Se as the sources. The epitaxial growth was successful at temperatures  $T_{\text{sub}}$ : 370 — 800°C. The thermal etching of the substrate in  $\text{H}_2$  flow was necessary when the growth temperatures were in the range 370 — 450°C. When the substrate temperature and one of the source temperatures were fixed, the growth rate increased with the other source temperature and then saturated. Below the saturation point, the growth rate is proportional to the flow rate of each source material. Low resistivity films (of the order of  $1 \Omega \cdot \text{cm}$ ) were obtained at temperatures above 450°C. An electron probe microanalyser was used to determine the impurity profiles on the cleaved surfaces. Gallium and arsenic atoms were distributed exponentially throughout the films grown at 650 — 800°C with the concentration of  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . The gallium concentration was higher than the arsenic concentration. The resistivity of ZnSe on GaAs grown at temperatures: 650 — 800°C became low because of Ga auto-doping.

### 1. 緒 言

ZnSeは禁制帯幅が室温で約2.7 eVの直接遷移半導体であるから、青色発光ダイオード(LED)として有望な材料の一つである。しかし、これは通常n形伝導のみを示し、低抵抗率のp型伝導のものは得られていない。

II—IV族化合物であるZnSeは、Siなどの元素半導体やGaAsのようなIII—V族化合物半導体に比べ、不純物ドーピングによって導電率を制御したり、伝導形を変換することは困難である。この理由は、自己補償効果が動きドーピング量によってキャリア濃度が制御されないためである。自己補償効果は熱平衡に近い状態で結晶成長させたり、不純物を拡散させたりするときは避けがたいことである。最近、分子線エピタキシャル法(MBE)や有機金属化学蒸着法(MO—CVD)が新しいデバイス作成法として注目されているが、MBE法やMO—CVD法による成長は非平衡状態での成長とみなすことができる。しかも低温の

基板を用いることにより、自己補償効果が避けられるほかに不純物汚染も受けにくいと考えられる。ZnSeのエピタキシャル成長に対しても、Yao<sup>(1)</sup>らはMBE法によりn形で約 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ という低抵抗率のZnSeをGaAs基板上に成長させた。またStutius<sup>(2)(3)</sup>は減圧MO—CVD法により、GaAs基板上に $0.05 \Omega \cdot \text{cm}$ のn形ZnSeをAlをドーピングしてエピタキシャル成長させている。YaoらのMBE法によるZnSeは、室温で青色のフォトルミネッセンス(PL)を示している。これらのエピタキシャル膜は、従来の気相成長法と異なってきたり低温で成長させていることは注目すべきことである。通常の気相成長法では、500—890°Cの基板上に成長させているが<sup>(4)(5)(6)</sup>、YaoらのMBE法では350—400°C、StutiusのMO—CVD法では340—350°Cで成長させている。

\* 茨城大学工学部電子工学科(日立市中成沢町)

MBE法やMO-CVD法によりn形の低抵抗率のZnSeが低温で成長できたことは、p形の低抵抗率を得ることに対しても期待をいだかせる。われわれは、ZnSeの低温での成長が、MBE法やMO-CVD法のみでなく、従来の気相成長法によっても可能であると考えて、実験、検討を試みた。

ZnSeの気相成長に対し、開管法および閉管法が知られている。開管法は基板の温度を変えて成長させることが容易であるので開管法を用いることにした。ZnSeの蒸気圧に比べ構成元素であるZnおよびSeの蒸気圧が高いことから、ZnおよびSeを原料として用い、キャリアガスにより基板近くまで独立に輸送し基板近傍で反応させた。このようにすることにより、それぞれの供給量やその割合を容易に制御することができた。

## 2. 実験方法

ZnSeのエピタキシャル成長条件を知るために、ZnSeと格子定数の近いGaAs(ミスフィット:約0.2%)を基板に用いた。成長温度および原料供給量が膜の結晶性

と電気的特性にどのように影響するかを知るために、成長温度( $T_{Sub}$ )、Zn温度( $T_{Zn}$ )、およびSe温度( $T_{Se}$ )を種々変化させて膜成長を行い、得られた膜について反射電子線回折と顕微鏡観察を行った。電気的特性をホール効果およびサンドイッチ構造のV-I特性により調べ、膜中の不純物分析を電子線マイクロプローブ分析器(EPMA)により行った。

Fig. 1は、製造装置の概略図および反応管内の温度分布の例を示している。電気炉は発熱体にカンタルA1を用いた抵抗加熱炉で5ゾーンからなり、各ゾーンを独立に温度制御している。反応管として内径27mm、長さ150cmの透明石英管を用い、基板を石英支持台にのせ反応管内に水平に置いた。ZnおよびSeはFig. 1のような石英製の容器に入れ、反応管内の所定の温度となる位置に設置した。Seを外径8mm、内径6mmの石英ノズルで基板の近くまで導いた。ノズルの先端は基板の端から1cmの位置にある。

膜成長は、反応管および配管系を十分に排気した後キャリアガスを流し、基板を所定の温度まで昇温してから原料を供給した。成長温度が450℃以下の時は、基板を

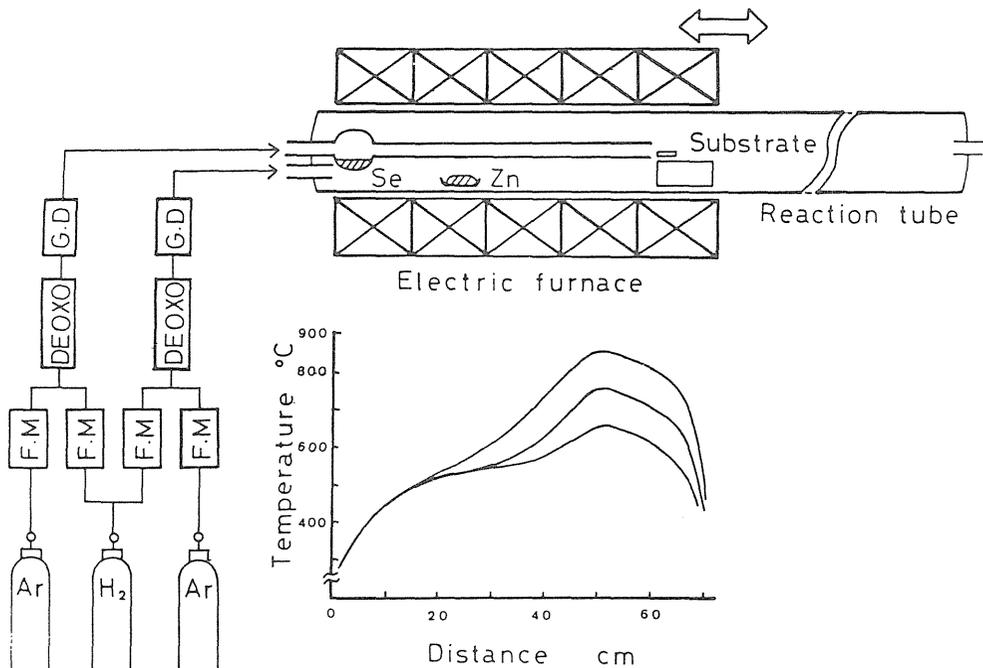


Fig. 1 Experimental apparatus for the film deposition and typical temperature profiles. The flow meters and zeolite gas dryers are denoted by F.M. and G.D.

600°C に加熱し水素気流中で 1 時間 処理してから所定の温度まで下げて成長させた。

Zn のキャリアガスには,  $T_{\text{Sub}} = 650^\circ\text{C}$  以上では Ar (800 cc/min) と  $\text{H}_2$  (100 cc/min) の混合気を用い,  $T_{\text{Sub}} : 370 - 500^\circ\text{C}$  では Ar (100 cc/min) と  $\text{H}_2$  (800 cc/min) の混合気を用いた。Se のキャリアガスはいずれの場合も Ar (100 cc/min) と  $\text{H}_2$  (10 cc/min) の混合気を用いた。原料の減少量と温度の関係から原料の供給速度を求め, 便宜的に Zn については反応管の単位断面積を単位時間に通過する原子数, Se については Se ノズルの単位断面積を単位時間に通過する原子数で表わした。

Zn は K.K. 高純度化学研究所製の純度 6 ナインのものを濃塩酸でエッチングして使用し, Se は三井金属鉱業 K.K. 製の 6 ナインのものを特別な処理をせずを用いた。エピタキシャル条件を調べるために日立電線 K.K. 製の p 形 (100) 面  $0.0033 \Omega \cdot \text{cm}$  および n 形 (100) 面  $0.0015 \Omega \cdot \text{cm}$  の GaAs を基板とした。電気的特性を比較するために, 一部の基板は高圧溶融法で育成したアズグロンの ZnSe 単結晶を用いた。GaAs 基板は 4 mm 角の大きさで, トリクロロエチレン中で超音波洗浄

後, 反応炉に挿入する直前に  $3 \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $1 \text{H}_2\text{O}_2$ ,  $1 \text{H}_2\text{O}$  混液をエッチング液とし,  $70 - 80^\circ\text{C}$  で 1 分間エッチングした。ZnSe 基板は (111) 面に沿って切り出し, FO# 4000 で研磨後, 0.2% の  $\text{Br}_2$ -メタノール溶液で 30 分間程度エッチングした。

膜厚は, GaAs 基板を用いた時は基板に垂直に劈開して顕微鏡により直接測定し, ZnSe 基板を用いた時は成長前後の重量差から換算した。電気的特性は抵抗率の低いものは Van der Pauw の方法によるホール効果を測定し, 抵抗率の高いものはサンドイッチ構造により V-I 特性から求めた。オーム性接触は ZnSe および GaAs いずれに対しても濃塩酸でエッチングした In を圧着し,  $\text{N}_2$  または Ar 気流中  $300^\circ\text{C}$  で 5 - 10 分間熱処理して得た。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 膜の成長条件の検討

Fig. 2 は, GaAs 基板を用いて  $T_{\text{Sub}} = 700^\circ\text{C}$  と  $400^\circ\text{C}$  で成長させた膜の顕微鏡写真と反射電子線回折像の例である。回折像はいずれも網目模様を示し,

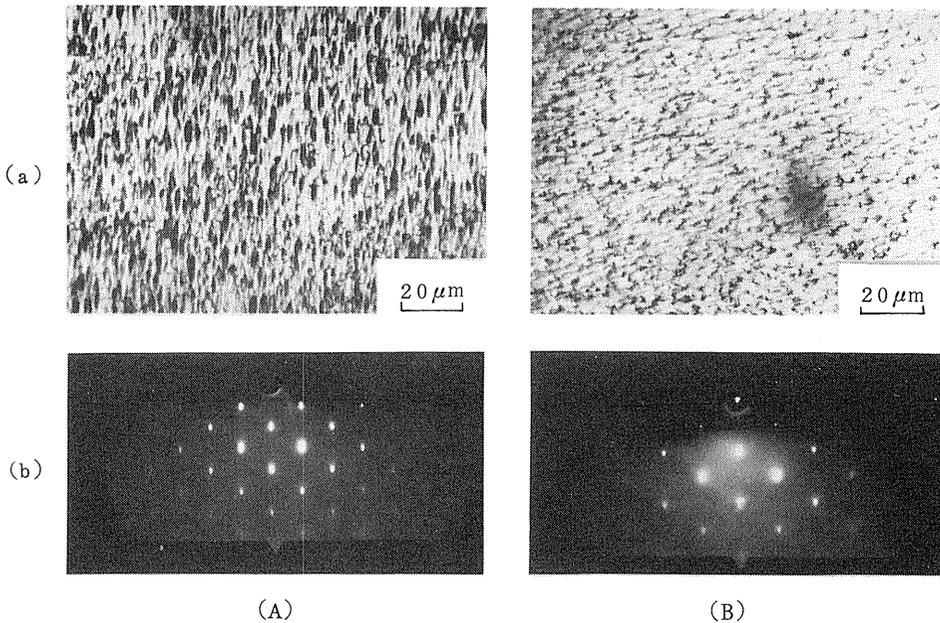


Fig. 2 (a) Photomicrographs and (b) reflection electron diffraction patterns of ZnSe layers on (100) GaAs.  
 (A) ( $T_{\text{sub}}, T_{\text{Zn}}, T_{\text{Se}}$ ) = ( $700^\circ\text{C}, 558^\circ\text{C}, 342^\circ\text{C}$ ) and  
 (B) ( $T_{\text{sub}}, T_{\text{Zn}}, T_{\text{Se}}$ ) = ( $400^\circ\text{C}, 470^\circ\text{C}, 295^\circ\text{C}$ ).

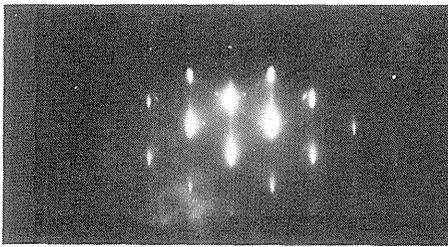
(100)面が成長していることがわかる。

$T_{\text{Sub}}$  : 650 - 800°C では,  $T_{\text{Zn}}$  : 540 - 660°C,  $T_{\text{Se}}$  : 300 - 380°C と比較的原料供給量の多い温度領域でエピタキシャル成長が可能であるが,  $T_{\text{Sub}}$  : 370 - 500°C では  $T_{\text{Zn}}$  : 390 - 470°C,  $T_{\text{Se}}$  : 250 - 320°C と供給量を少なくしなければ, 粉末状に付着してエピタキシャル膜が得られない。さらに  $T_{\text{Sub}} = 450^\circ\text{C}$  以下の場合には, 成長前に水素気流中で基板を加熱処理しなければ多結晶となりエピタキシャル膜は得られなかった。

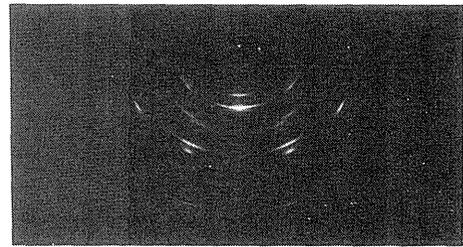
Fig. 3は, 水素処理の効果を明らかにするために, 膜成長前に水素気流中 600°C で1時間処理してから 400°C で15分間成長させたものと, 水素処理せずに 400°C で15分間成長させた膜の反射電子線回折像を示している。前者はサテライトスポットとストリーク状

の回折パターンがみられ, エピタキシャル成長していることを示している。これに対し, 後者は回折環が観測され多結晶膜であることを示している。また, GaAs 表面が水素処理によってどのように変化するかを調べるためにレプリカ法によって GaAs 表面の電子顕微鏡観察をした。Fig. 4(A)は化学エッチングのあと水素気流中 600°C で1時間処理したものの電子顕微鏡写真であり, Fig. 4(B)は化学エッチングを施しただけのものである。水素処理したものは, 表面が気相エッチされて規則的な模様が現れている。このようにエピタキシャル成長は基板の表面状態に依存していることがわかる。

原料の供給速度が膜の成長にどのような影響をもつかを調べるために一定の成長温度での膜成長速度とエピタキシャル成長条件を調べた。Fig. 5は,  $T_{\text{Zn}}$  を変えた

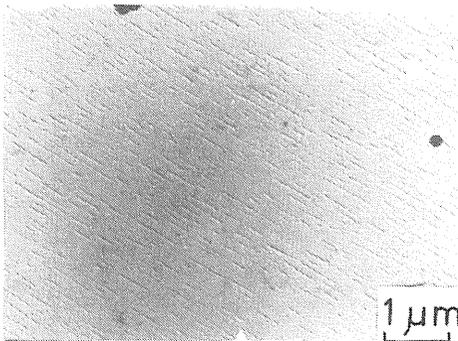


(A)

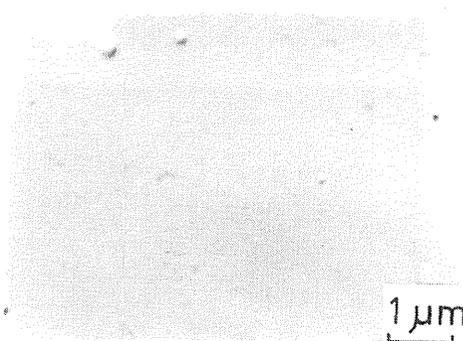


(B)

Fig. 3 Reflection electron diffraction patterns of initial growth layers (A) with and (B) without pre-heat treatment at 600°C for 1 h in  $\text{H}_2$  flow. ( $T_{\text{sub}}$ ,  $T_{\text{Zn}}$ ,  $T_{\text{Se}}$ ) = (400°C, 470°C, 295°C).



(A)



(B)

Fig. 4 Electron micrographs of GaAs surfaces (A) with and (B) without heat treatment at 600°C for 1 h in  $\text{H}_2$  flow.

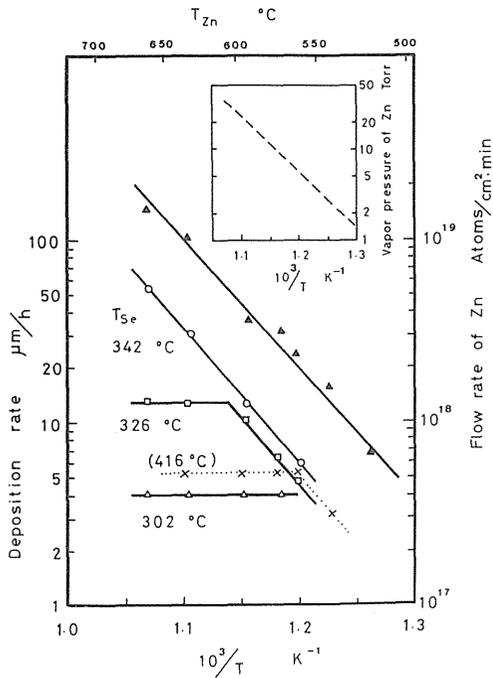


Fig. 5 Deposition rate at  $T_{\text{sub}}=800^{\circ}\text{C}$  (open symbols and crosses), flow rate of Zn (closed symbols), and equilibrium vapor pressure of Zn (broken line) as a function of Zn temperature. Cross symbols (X) denote deposition rate at  $T_{\text{Se}} = 416^{\circ}\text{C}$  when the substrate and the nozzle were placed 10 cm apart.

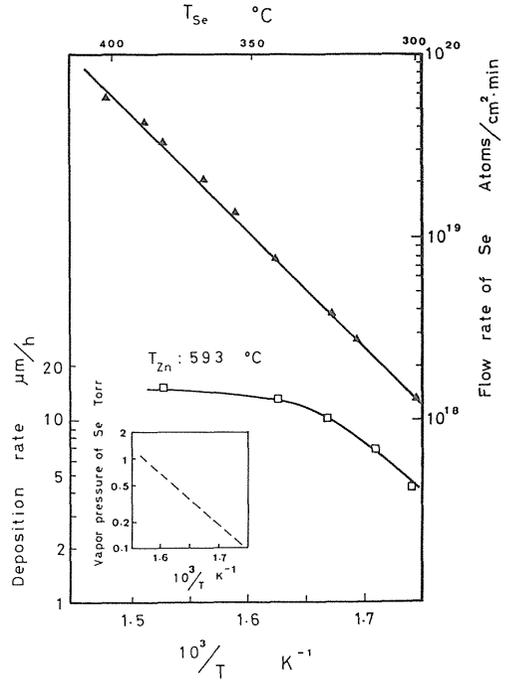


Fig. 6 Deposition rate at  $T_{\text{sub}} = 800^{\circ}\text{C}$  (open symbols), flow rate of Se (closed symbols), and equilibrium vapor pressure of Se (broken line) as a function of Se temperature.

時の,  $T_{\text{sub}} = 800^{\circ}\text{C}$ における成長速度, Znの供給量, およびZnの平衡蒸気圧を示しており, Fig. 6は $T_{\text{Se}}$ を変えたときの特性を示している。これらの実験では, 成長速度が $30\mu\text{m/h}$ 以下の時エピタキシャル成長した。また, エピタキシャル成長はSeノズルの先端から5 cm以内の範囲で起きたが, 基板とSeノズルを10 cm離れた場合, 原料供給速度を大きくすればやはりエピタキシャル成長は可能であった。しかし, 原料が基板に到達する前に堆積するために, Fig. 5の点線で示したように成長速度は小さい。Fig. 5において,  $T_{\text{Se}}$ が一定のとき成長速度は $T_{\text{Zn}}$ と共に増加し, やがて飽和している。原料供給速度および飽和点以下の成長速度の温度依存性は同程度の活性化エネルギーをもつことから, 飽和点以下の成長速度はZnの供給速度に比例していることがわかる。飽和点では, ZnおよびSeの供給量がほぼ等しい。Fig. 7は,  $T_{\text{sub}} : 370 - 400^{\circ}\text{C}$ のときの $T_{\text{Zn}}$ および $T_{\text{Se}}$ による成長膜をエピタキシャル

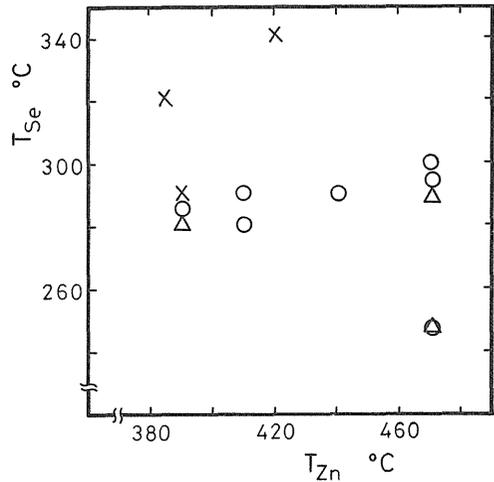


Fig. 7 Film quality at  $T_{\text{sub}}: 370 - 400^{\circ}\text{C}$  as a function of  $T_{\text{Zn}}$  and  $T_{\text{Se}}$ . Circles (○), triangles (△), and crosses (X) denote single crystals, polycrystals, and powder, respectively.

Table I Electrical properties (at room temperature)

Substrate	$T_{\text{Sub}}$ (°C)	$T_{\text{Zn}}$ (°C)	$T_{\text{Se}}$ (°C)	Resistivity ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Free electron concentration ( $\text{cm}^{-3}$ )	Mobility ( $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ )	Comments
GaAs(100)	400	390	280	$(3.5-6.3) \times 10^5$			
	400	410	290	$(5.2-15) \times 10^3$			
	400	470	300	$(4.7-22) \times 10^6$			
	450	470	290	0.9	$1.9 \times 10^{16}$	370	
	500	470	290	2.4	$1.8 \times 10^{16}$	150	
	650	558	326	3.4	$2.2 \times 10^{16}$	85	
	700	558	326	0.75	$5.3 \times 10^{16}$	160	
	750	558	326	2.2	$2.6 \times 10^{16}$	110	
	800	558	326	1.0	$4.4 \times 10^{16}$	145	
	800	595	326	4.2	$2.3 \times 10^{16}$	60	
	800	622	326	3.6	$1.2 \times 10^{16}$	150	
	800	634	326	0.56	$7.4 \times 10^{16}$	150	
ZnSe(111)	800	558	326	$> 10^6$			*
	800	632	326	0.46	$3.0 \times 10^{16}$	150	*
	800	660	326	0.83	$3.2 \times 10^{16}$	230	*
	650	632	326	3.5	$2.6 \times 10^{16}$	70	*

\*The electrical properties of the samples in this group could not be separated from those of the substrate.

膜, 多結晶膜および粉末状の付着とに分類して示している。この図からエピタキシャル膜は,  $T_{\text{Zn}}$ : 390 - 470°C,  $T_{\text{Se}}$ : 250-320°Cの範囲で得られ, ZnのSeに対する供給量比が10以上でも, エピタキシャル成長しているが, 1未満のときは粉末状に付着しエピタキシャル成長しなかった。これに対し,  $T_{\text{Sub}}=800^\circ\text{C}$ のときはZnおよびSeのいずれかが過剰であってもエピタキシャル成長した。

### 3.2 電気的特性

Table Iは,  $T_{\text{Sub}}$ ,  $T_{\text{Zn}}$  および  $T_{\text{Se}}$  を変えて成長させたエピタキシャル膜の室温の抵抗率, キャリア濃度, および移動度を示す。膜厚は  $T_{\text{Sub}}$ : 400 - 500°Cでは2-3  $\mu\text{m}$ ,  $T_{\text{Sub}}$ : 650 - 800°Cでは15-20  $\mu\text{m}$ である。 $T_{\text{Sub}}$ : 450 - 800°Cで成長した膜は抵抗率が数 $\Omega \cdot \text{cm}$ , キャリア濃度が  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 程度, 移動度が  $150 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 程度の値を示し, 成長条件による違いはみられない。 $T_{\text{Sub}}=400^\circ\text{C}$ の時は抵抗率が高くてホール効果の測定ができなかったため, n形GaAs基板を用いてサンドイッチ構造のV-I特性を測定した。抵抗率はオーム性電流領域から算出し,  $10^3-10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ の値を得た。なお, GaAs基板の裏面は成長後も低

抵抗であった。また,  $T_{\text{Sub}}: 650-800^\circ\text{C}$ の場合, 2-3  $\mu\text{m}$ の膜厚の時はホール効果は測定できなかった。このような高温基板の場合は基板との界面近傍では欠陥が生成されている<sup>(6)(10)</sup>。Table Iには比較のために高圧熔融法で育成したアズグロ-ーンのZnSe単結晶(約  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ )を基板に用いた場合も示している。しかし, 膜成長と共に基板の抵抗率が変化しているため測定されたものは成長膜のほかバルクを含めた特性を表わしている。ZnSe基板を用いた場合, Znを過剰に供給して成長させた膜は低抵抗率を示したのに対し, Seを過剰に供給して成長させた膜は高抵抗率を示した。高抵抗率のバルクの単結晶をZn蒸気または熔融Zn中で熱処理すると<sup>(11)</sup>, 亜鉛空孔が減少して抵抗率が低くなることがよく知られている。このことから, ZnSe基板を用いてZnを過剰に供給して成長させた時は亜鉛空孔の生成が抑制されているものと考えられる。一方, GaAs基板上に成長させた膜は  $T_{\text{Sub}}: 650-800^\circ\text{C}$ ではZnおよびSeのいずれを過剰に供給して成長させても抵抗率が低くなった。これは, 亜鉛空孔とは別の原因で抵抗率が低くなったことを暗示している。

この原因として基板GaAsからのオートドープが考

えられたため, EPMAによって膜中の不純物を分析した。Fig. 8は,  $T_{\text{Sub}} = 800^\circ\text{C}$  で成長させた膜(厚さ  $20\ \mu\text{m}$ ) の表面で測定した定性分析結果であり, Ga および As が表面で検出されているのがわかる。 $T_{\text{Sub}}$ :  $650 - 800^\circ\text{C}$  で成長させたものを成長面に垂直に劈

開した面上で分析した Ga と As の分布を Fig. 9 に示す。分布は距離の指数関数で変化しており, Ga の方が As よりも濃度が高いことがわかった。

このことから,  $T_{\text{Sub}}$ :  $650 - 800^\circ\text{C}$  で GaAs 基板に ZnSe を成長させた場合は Ga 濃度が高く, Zn の効

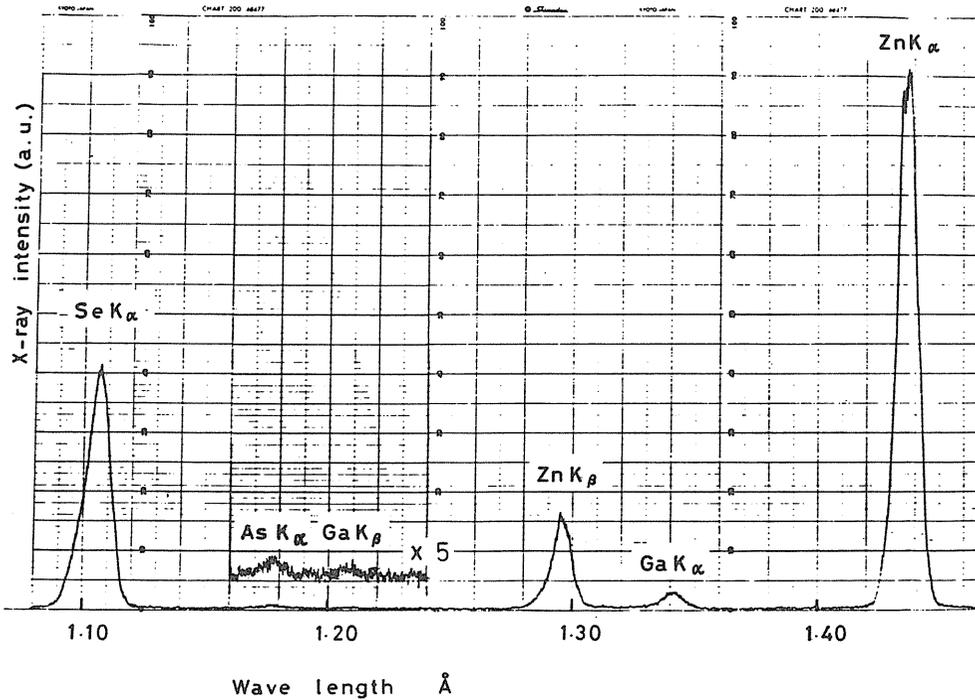


Fig. 8 An example of EPMA scans on a ZnSe film  $20\ \mu\text{m}$  thick for the ZnSe/GaAs couple. ( $T_{\text{sub}}, T_{\text{Zn}}, T_{\text{Se}}$ ) = ( $750^\circ\text{C}, 558^\circ\text{C}, 326^\circ\text{C}$ )

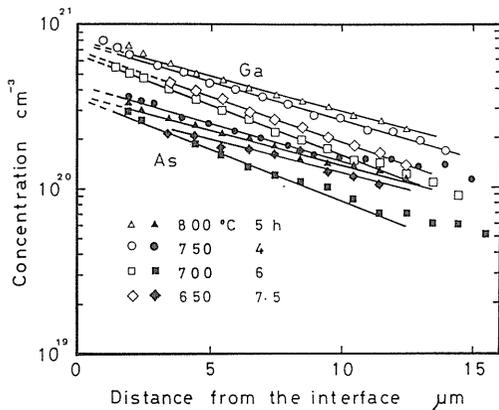


Fig. 9 Gallium ( $\triangle, \circ, \square, \diamond$ ) and arsenic ( $\blacktriangle, \bullet, \blacksquare, \blacklozenge$ ) concentration profiles obtained in ZnSe films deposited on GaAs at various temperatures.

果以上に基板からオートドーピングされた Ga によって抵抗率が低くなったということが結論づけられる。 $T_{\text{Sub}}$ :  $450 - 500^\circ\text{C}$  の場合は Zn が過剰の時に低抵抗率の ZnSe がエピタキシャル成長した。この場合も Fig. 8 と同様に ZnSe 面の EPMA から Ga および As が検出された。膜厚が  $2 - 3\ \mu\text{m}$  で薄いため, 成長膜と基板からの信号は区別できないが, やはりオートドーピングがあったと思われる。しかし, 低抵抗率の原因が過剰 Zn とオートドーピングされた Ga のいずれが支配的であるかは明らかでない。

#### 4. 結 言

ZnSe の気相エピタキシャル条件および電気的特性

を GaAs 基板を用いて調べ、以下の知見を得た。

1. 単体の Zn および Se を原料として、これらの供給量およびその比率を適当に選ぶことにより、 $T_{\text{Sub}}$  : 370 - 800°C でエピタキシャル成長した。しかし、 $T_{\text{Sub}}$  : 370 - 450°C でエピタキシャル成長させるには、成長前に GaAs 基板を水素で気相エッチングする必要がある。
2. 一定の基板温度に対してエピタキシャル膜の成長速度は一方の原料供給速度を一定にすると他方の原料供給速度に比例した後、飽和特性を示す。
3.  $T_{\text{Sub}}$  : 450 - 800°C のエピタキシャル膜について抵抗率数  $\Omega \cdot \text{cm}$  , キャリア濃度約  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  , 移動度約  $150 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  が得られた。EPMA により分析した結果、 $T_{\text{Sub}}$  : 650 - 800°C の膜は Ga および As が約  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  検出され、Ga 濃度の方が As 濃度より高い。
4.  $T_{\text{Sub}}$  : 650 - 800°C で低抵抗率になった原因は、Zn の効果以上に高濃度の Ga が基板からオートドーブされたことによる。

#### 謝 辞

浦尾亮一助教授および小椋山守氏には電子顕微鏡を、久保田護教授には EPMA を使わせていただいた。菊間勲氏には高圧溶融法によって育成した ZnSe 単結晶を提供していただいた。これらの方々に厚く感謝の意を表します。

#### 参 考 文 献

- (1) T. Yao, Y. Makita and S. Maekawa, *Appl. Phys. Lett.* **35** (1979) 97.
- (2) W. Stutius, *Appl. Phys. Lett.* **38** (1981) 352.
- (3) W. Stutius, *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 53.
- (4) W. M. Yim and E. J. Stofko, *J. Electrochem. Soc.* **119** (1972) 381.
- (5) S. G. Parker, *J. Cryst. Growth* **9** (1971) 177.
- (6) T. Muranoi and M. Furukoshi, *J. Electrochem. Soc.* **127** (1980) 2295.
- (7) L. J. van der Pauw, *Philips Res. Rep.* **13** (1958) 1.
- (8) J. H. Perry, "Chemical Engineers' Handbook," 4th ed. p. 3-46, McGraw-Hill Book Co. New York (1963).
- (9) L. J. Massel and R. Gland, "Handbook of Thin Film Technology," p. 1-16, McGraw-Hill Book Co. New York (1970).
- (10) T. Muranoi and M. Furukoshi, *Thin Solid Films* **86** (1981) 307.
- (11) M. Aven and H. H. Woodbury, *Appl. Phys. Lett.* **3** (1962) 53.