

II-VI族化合物半導体の低温エピタキシャル成長に関する研究

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学大学院電子科学研究科 公開日: 2008-04-11 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 野田, 大二 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10297/1495

氏名・(本籍)	野 田 大 二 (愛知県)
学位の種類	博 士 (工 学)
学位記番号	工博甲第 204 号
学位授与の日付	平成 12 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻の名称	電子科学研究科 電子応用工学
学位論文題目	Ⅱ－Ⅵ族化合物半導体の低温エピタキシャル成長に関する 研究

論文審査委員	(委員長)		
	教授	中 西 洋 一 郎	教授 畑 中 義 式
	教授	福 家 俊 郎	
	助教授	石 田 明 広	

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、リモートプラズマ励起有機金属化学気相堆積(RPE-MOCVD)法を用いた、放射線検出器用Ⅱ－Ⅵ族化合物半導体の低温エピタキシャル成長、及びその評価に関する研究である。主として、検出器用デバイスに必要な良質結晶の成長と不純物添加による伝導性の制御についての研究を行った。

ZnSe薄膜の成長では、DEZnとH₂Seを原料とし、成長時に水素ラジカルを照射することにより低温・低圧下で良好なエピタキシャル成長が可能であることが確認できた。有極性であるGaAs基板上への成長は、どの温度領域においても良好なエピタキシャル膜が得られたのに対し、無極性であるGe基板上への成長では、低温領域で多結晶になり、このことは極性を持たないと成長初期条件が定まりにくいと考えられる。また格子不整合による違いを同じ無極性基板であるGeとSiで比べてみたところ、格子不整合が大きいSi基板では基板温度による表面での前駆体のマイグレーションと水素ラジカルによる弱い結合の脱離反応がエピタキシャル成長させるための必要条件であると考えられる。

不純物添加として、n型、p型それぞれについてZnSeへのドーピングを試みた。n-BuIを用いたヨウ素ドーピングにより、抵抗率が $7.3 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 、キャリアー電子濃度が $8.2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ の値の低抵抗n型ZnSeを得ることが出来た。この抵抗率は十分小さい値であり、デバイス作製にも十分応用できる値である。しかし窒素ラジカルドーピングでは、抵抗率は最小でおよそ $100 \Omega \text{cm}$ と高い値を示しており、十分なキャリアーが膜中に取り込まれたとは言えない。一方で、エキシマレーザーを用いた高濃

度p型ドーピングの取り組みを行っている。この方法により表面層に低抵抗p型ZnSe層の形成が確認できており、今後の応用が期待できるものである。

ZnTe薄膜の成長は、共に有機原料であるDEZnとDETeを用い、150℃以上の基板温度で、かつ成長時に水素ラジカルを照射したときにのみエピタキシャル成長が可能であった。これは、水素ラジカルが特に成長初期段階において、基板のクリーニングと弱い結合の脱離をもたらし、ZnTe膜形成に必要な要素であることがわかった。

ZnTeへの窒素ラジカルドーピングは、Au電極とのコンタクトがオーミックであるp型ZnTe薄膜が得られた。最小で約10Ωcmの値までしか得られず、成長後熱処理を行うことで、抵抗率の飛躍的な減少が見られた。抵抗率が $5.9 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 、キャリアー正孔濃度が $3.2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ の低抵抗p型ZnTeを得ることが出来た。この抵抗率は十分に小さく、実用に足る値である。一方n型ドーピングにおいては、n-BuIを用いてヨウ素ドーピングを試みたが、高抵抗のZnTe膜しか得られず低抵抗のZnTeを得るには至らなかった。

三元混晶であるCdZnTe及びCdSeTeにおいても、本RPE-MOCVD装置により、水素ラジカルを成長反応過程に導入することで、GaAs基板との格子不整合が大きいにも関わらず、200℃以下の低い基板温度領域でも良好なエピタキシャル薄膜を得ることが出来た。CdZnTeでは、II族原料の導入量を変化させることで組成の制御が可能であり、全組成範囲での薄膜形成が確認できた。窒素ラジカルドーピングによって、p型CdZnTe膜が得られた。DEZnの導入割合が0.96のZnTeに近い組成において、抵抗率が $3.7 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ 、キャリアー正孔濃度が $1.2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ の値を示した。このときのホール移動度は約 $13 \text{cm}^2/\text{V-s}$ であった。ZnTe組成に近いところでのみ低抵抗化が実現したが、今後のデバイス作製を考えると高温プロセスは適さない。別のアプローチとして、低抵抗化を試みたが、現在のところ約10Ωcmの抵抗率を示し、まだ十分な値とは言えない。

一方でCdSeTeは、原料に反応性の高いH₂Seを使用したため、導入量R₂の変化に伴い、得られた薄膜の組成も変化した。またn型伝導性を得るために、Se組成が約10%のCdSe_{0.1}Te_{0.9}にヨウ素ドーピングを試みた。基板温度、ヨウ素の導入量、水素ラジカルの高周波出力を変化させることにより抵抗率は変化した、十分低抵抗n型CdSeTe膜が得られた。ホール効果の測定結果から、キャリアー電子濃度は $2.0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の値を示し、この時の抵抗率は $3.7 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ であり、電子移動度は約 $90 \text{cm}^2/\text{V-s}$ であった。

RPE-MOCVD法は水素ラジカルにより有機金属原料の分解を促進し、低温において良質な結晶成長薄膜が得られ、p型、n型ドーピング共に可能とする方法である。これらは、最近注目を集めているCdZnTe系のp-i-n構造を持つ放射線検出デバイスを作製する技術として有用なものである。

論文審査結果の要旨

本論文は、リモートプラズマ励起有機金属化学気相堆積(RPE-MOCVD)法を用いた、II-VI族化合物半導体の低温エピタキシャル成長、及びその評価に関する研究である。主として、放射線検出器用デバイスに有用なII-VI族化合物半導体結晶の成長と不純物添加による伝導性の制御について研究を行ったものである。

第1章序論において、この研究の背景と目的が述べられ、第2章で本研究で用いられたRPE-MOCVDの装置及び実験装置について述べられている。第3章において、II-VI族半導体として基本的なZnSeの結晶成長と不純物添加制御の実験が行われた。ジエチル亜鉛(DEZn)とセレン化水素(H₂Se)の同時供給と、リモートプラズマによる中性水素原子ラジカルの介在により、低圧力、低基板温度で結晶成長出来ることを示した。GaAsを基板としてX線回折ピーク半値幅200秒程度のZnSeのエピタキシャル成長を得ている。不純物添加技術ではn-ブチル沃素(n-BU:I)を用いた沃素添加により電子濃度 $8 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ の高濃度添加が得られた。窒素ラジカルを用いた不純物添加においては抵抗値の減少はみられたが高濃度のp型化には至らなかった。

第4章においてVI族原料としてH₂Seの代わりにジエチルテルル(DETe)を用いることでZnTeの結晶成長が行われた。基板温度150°Cで水素ラジカル介在下でエピタキシャル成長したが、窒素添加によってもほとんど抵抗率変化はみられず、600°Cのアニーリングによって正孔濃度 $3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ を得た。これは、窒素の水素による不活性化のためとの判断が示された。

第5章において、ジメチルカドニウム(DMCd)、DEZn、DETe、H₂Seを用いて、高エネルギー放射線検出器用の化合物半導体CdZnTe、及びCdSeTeの三元混晶のエピタキシャル成長と不純物添加制御の実験結果を示している。これは、格子整合系において高抵抗CdZnTeにp-i-n接合ダイオード構造を作製しようと意図された。CdZnTeに窒素添加によりp型化が可能であったが、十分な高濃度化は出来なかった。CdSeTeは沃素添加によって $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の高電子濃度のn型化が出来た。

第6章において、CdZnTe系のダイオードを製作しその評価をした。期待されたp-n接合が得られたことにより不純物制御の確認がされ、またCdTeをi層とし、p型CdZnTeとn型CdSeTeによりp-i-n接合を作製し、高逆耐圧のダイオード構造の検出器の得られることを示した。第7章は纏めと結論である。

以上要するに、本研究は、従来になかった低基板温度でのII-VI族化合物半導体の結晶成長、不純物添加法を実証し放射線検出器の開発に新しい可能性を提供したものであり、博士(工学)の学位を授与するに十分なものであることを認める。