

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 28 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600111

研究課題名(和文)半導体光デバイスの光と電流の微細構造形成技術

研究課題名(英文)Formation technology on light and current fine structures in semiconductor photonic devices

研究代表者

宮本 智之(Miyamoto, Tomoyuki)

東京工業大学・精密工学研究所・准教授

研究者番号：70282861

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：GaAs系光デバイス製作技術として混晶化を用いたAlAs選択酸化形状手法を提案した。既存のAlAs選択酸化技術では、同一基板上で同一選択酸化速度となる。本研究では、混晶化によるAlAs層厚の実効的な減少を用いて、任意領域の選択酸化速度の低減に成功した。これにより、提案手法が複雑形状形成のための有用な手法となる可能性を示した。また、これら一連のプロセスに基づく非酸化部形状の数値シミュレーションを可能とする基礎的ツールを構築した。

研究成果の概要(英文)：An AlAs selective oxidation shape control technology by intermixing-method was proposed as a fabrication technology of GaAs based photonic devices. The conventional AlAs selective oxidation technology showed the same oxidation rate in a same wafer. By applying intermixing technology, the effective reduction of the AlAs layer thickness could be achieved, and the reduction of the oxidation rate in specific area was succeeded. This means that the proposed technology is useful as a complex shape formation technique. In addition, a basic numerical simulation tool for estimating the oxidation shape was built.

研究分野：光エレクトロニクス

キーワード：面発光レーザー 混晶化 選択酸化 光閉じ込め 電流閉じ込め 半導体加工プロセス

1. 研究開始当初の背景

半導体レーザーなどの光デバイスは、高効率、高速化などの特性向上と同時に、微細化や集積化などの構造の高度化が求められており、その製作技術にはより高度・高精度に、かつ容易に形成する手法が求められている。特に能動光デバイスには、光の閉じ込め制御、電流経路の制御が可能な製作手法が必要だが、既存技術には課題が多い。主な既存技術として、半導体の再成長埋め込み手法は、光と電流の制御が可能で半導体レーザーに用いられる優れた技術だが、複数回の結晶成長などプロセスが非常に複雑で、材料や構造も制限されるという課題がある。しかしその特徴から、フォトニック結晶 InP 系レーザーにより、全レーザーの中の最小しきい値が達成されている。一方、エッチングのみの手法は、製作が容易であるが、光の制御のみで電流の制御に課題がある。導波路やフォトニック結晶などの受動デバイス、また、GaAs 系や GaN 系レーザーの主要な手法であるが電流駆動デバイスの性能向上に課題が多い。3つ目として、AlAs 選択酸化手法[1]は、光と電流の制御が可能であり、面発光レーザーで実用されている。しかし重要な課題として、等方的な酸化進行で非酸化部の形状を形成するため、形成可能な形状・構造の自由度が非常に小さいことがある。このため他デバイスでは実用されていない。

2. 研究の目的

本研究では、AlAs 選択酸化手法の形状・構造制御の自由度を高めれば、多様な微小デバイス・集積デバイスなどの容易な製作手法として応用が大きく広がると考えている。

そこで、半導体界面を混晶化する手法と AlAs 選択酸化手法を組み合わせ、非酸化部の形状・構造の自由度を高める製作手法の確立を目標に、(1) 光デバイスに適用するための数値解析モデルの構築、(2) AlAs 界面の混晶化と酸化特性の実験的制御条件の解明、を目的とした。

3. 研究の方法

AlAs 選択酸化手法とは、結晶成長した AlAs 層を含む半導体多層構造を、設定したパターンで表面から垂直方向にエッチングしてメサ形状を形成し、高温水蒸気中でメサ側面に露出した AlAs 層端部からメサ内側に向かって酸化する。目的構造は酸化停止した時の非酸化部形状であり、その形状はメサ形状および等方的な酸化特性で決まるため、形状自由度が低くなる。また、酸化進行を見ながら酸化停止する in-situ 制御が困難で、形状精度が低下しやすいという課題がある。

この AlAs 選択酸化の特性はこれまでに詳細に検討されており、AlAs 膜厚および

AlGaAs 混晶の Al 組成のわずかな違いで酸化速度が大きく変化する。そこで本研究では、任意領域の AlAs 膜厚や Al 組成を減少できれば、その場所の選択酸化速度が大きく低下し、酸化の実効的な自己停止が可能と考えた。

一方、混晶化とは、ヘテロ界面の原子相互拡散による界面の組成変化を行う手法である。この手法は量子井戸混晶化に実用されている。まず混晶化を促進したい領域に点欠陥を導入し、熱処理により混晶化を促進する。これを AlAs 選択酸化へ適用し、AlAs 層を挟む GaAs 層との界面を混晶化することで AlAs の実効膜厚を減少することで、その領域の酸化速度を低減可能と考えた。

研究の詳細な方法としては、目的 (1)、(2) に対して、以下となる。

(1) については、実際の混晶化選択酸化は、複数現象のプロセスを多段階あるいは同時に行うこと、また、非酸化部への熱処理影響も配慮するため、完全な自己停止は困難である。そこで混晶化選択酸化の条件の影響と光デバイスの主たる構造となる非酸化部形状を予測するとともに、本手法の適用限界の評価を行うために、基礎的な数値解析モデルを構築した。本モデルは主に次の3段階で構築した。

- ① AlAs 混晶化による実効膜厚解析
- ② AlAs 膜厚依存の選択酸化速度解析
- ③ 以上を統合し、水蒸気輸送を考慮した選択酸化形状シミュレーション

(2) については、AlAs 層を含む半導体多層膜結晶成長ウェハを準備し、スパッタによる欠陥導入用 SiO₂ 膜の形成と SiO₂ のパターン形成、半導体エッチングによるメサ形成、混晶化のための熱処理用高速加熱 (RTA)、および水蒸気酸化装置による混晶化選択酸化を行った。評価手法としては、赤外顕微鏡を利用した酸化形状の測定と酸化速度の抽出、また、透過電子顕微鏡 (STEM) による混晶化選択酸化の微細構造評価を行った。

主な実験条件は、AlAs 単層の厚さは面発光レーザーに用いられる 30nm を基本とし、メサ構造は 50 μ m 幅のストライプ状、欠陥導入量に関わる SiO₂ 膜厚 30-500nm、RTA 温度 820-880 $^{\circ}$ C、RTA 時間は最大 3 時間、選択酸化 450 $^{\circ}$ C の条件とした。

4. 研究成果

(1) の数値解析モデルの成果を示す。

① AlAs 混晶化による実効膜厚解析について示す。混晶化により、AlAs 層の Al 原子が AlAs 層を挟む GaAs 層の Ga 原子と相互拡散する。この相互拡散を、GaAs 中の Al 原子の拡散により生じるとし、混晶化 (RTA) 温度または時間により拡散長を変化させた時の構造変化の数値解析を行った。解析例を図

1(a)に示す．混晶化時間が長いほど界面の混晶化が進むことが分かる．ここで，選択酸化との関係を考える．選択酸化では Al 組成比が 1 からわずかに下がると酸化速度が大きく低下する[2]．組成が徐々に変化する場合の酸化特性は不明なため，本解析モデルでは，ある Al 組成のしきい値 Al_{th} を考えた実効膜厚を導入した．この実効膜厚の範囲では Al 組成比 1 と考える．図 1(b)には，拡散長に対する実効膜厚の変化の計算結果を示す．混晶化により実効膜厚が大きく減少することが分かる．なお，しきい値 Al_{th} は，最終的に実験的に決める必要があると考えているが，後述のようにその決定には至っていない．

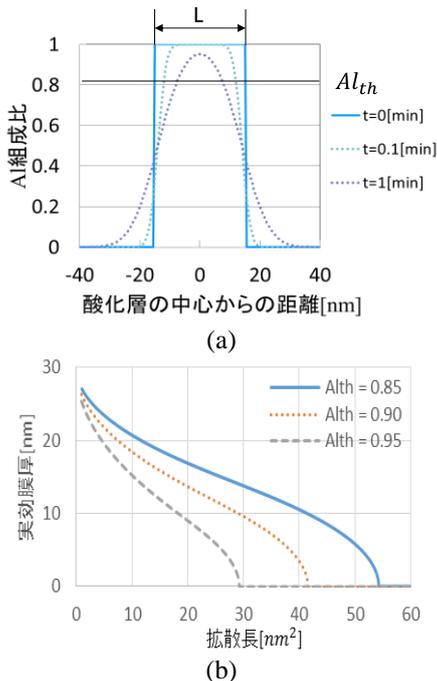
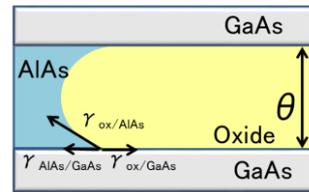


図 1 (a)混晶化による AlAs 層の構造変化, (b) 拡散長と実効膜厚の関係．

②AlAs 膜厚依存の選択酸化速度解析について示す．酸化速度は反応理論モデルが報告されているため[3]，本研究ではこれを使用した．このモデルは，図 2 に示すように，AlAs 層と GaAs 層との界面および非酸化部 AlAs と酸化部 Al_xO_y の表面張力差が影響するというもの（図中の理論式）である．酸化温度や酸化層膜厚もこの理論式で考慮される．

このモデルを基に AlAs 膜厚に対する酸化速度を計算した結果を図 3 に示す．膜厚が減少すると酸化速度が低減し，特に膜厚 20nm 以下で急減し，これは実験報告例[2]に近い結果である．既に述べたようにこのモデルでは Al 組成依存性を考慮できないため，先に求めた実効膜厚を利用して解析する．



$$k_1 = k_0 \exp\left(-\frac{E_\infty + 2\Delta\gamma_{GaAs}V_{ox}/\theta}{k_B T}\right)$$

図 2 AlAs 層の酸化速度解析モデル．

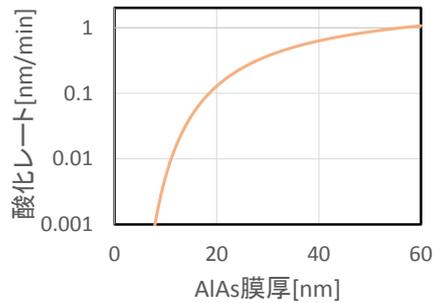


図 3 酸化速度の AlAs 膜厚依存性解析結果．

③として，以上の混晶化①と酸化反応モデル②を利用し，また水蒸気輸送を考慮した選択酸化全体の基礎的なシミュレーションツールを構築した．酸化における水蒸気の輸送は Deal Grove Model を用いた．水蒸気輸送と酸化の過程は，F1：半導体表面への水蒸気供給，F2：酸化部における水蒸気輸送，F3：未酸化部分への酸化反応のための水蒸気供給で解析される．混晶化による実効膜厚変化や酸化速度変化は，F2，F3 に適用される．図 4 のように空間を離散化して，時間ステップごとのそれぞれの空間の水蒸気量の変化により計算を進める．本研究では，この選択酸化シミュレーションを 2 次元モデルとして構築した．

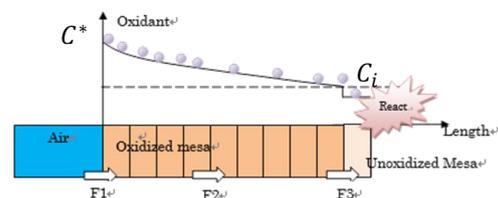


図 4 選択酸化シミュレーションのモデル．

構築したツールによる複雑な構造の選択酸化シミュレーションの例を図 5 に示す．左の図の黒色領域は酸化速度が抑制された混晶化領域，白色領域は通常の酸化領域，グレーはメサ周囲の水蒸気である．右の図は，順に時間が進行したときの酸化形状を示す．黒は非酸化部分，グレーは酸化された部分で，含まれる水蒸気量が多いほど明るくなっている．水蒸気は，主に通常酸化領域に侵入していくことが分かる．

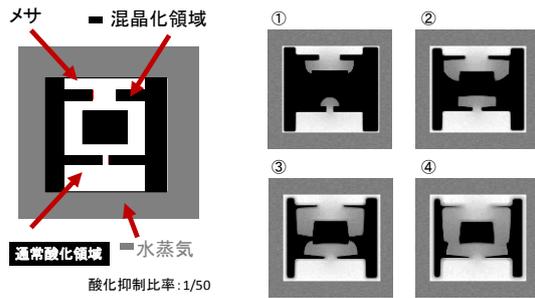


図5 選択酸化シミュレーションの例.

この例では、混晶化領域の酸化速度を通常の50分の1と設定した。このような完全な酸化停止でない場合には、混晶化領域も少し酸化が進む様子が分かる。このシミュレーションツールを利用することで、デバイス単体および集積化デバイスなどにおける、複雑な形状を必要とする場合の最終構造の予測や必要なパターン設計が可能となった。なお、酸化速度の制御が実際にどの程度可能となるかは、実効膜厚を決める Al 組成のしきい値、また、混晶化における熱処理などが相互拡散以外にどのような影響を与えるかという実験的な評価結果を取り入れる必要がある。このため、本研究で構築したツールでは、一部をフィッティングパラメータとした形状予測までを可能とした。

次に実験的な取り組みの、(2) AlAs 界面の混晶化と酸化特性の実験的制御条件の解明に関する成果を示す。

実験的に測定した、酸化速度の混晶化時間依存に関する結果を図6に示す。縦軸は酸化距離で、ストライプ側面からの酸化が進んだ距離を示している。このグラフには、混晶化 (RTA) を、0 時間から 3 時間までの異なる時間で行った結果を示している。

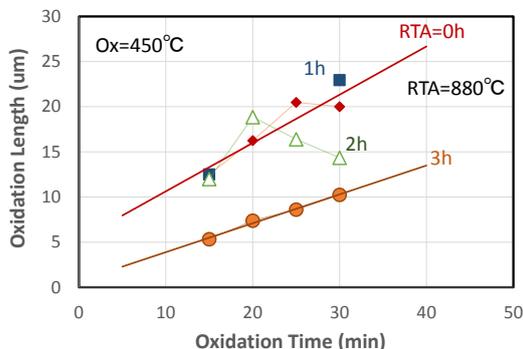


図6 RTA 時間と酸化距離の関係。RTA 温度は 880°C.

混晶化 3 時間のサンプルは、通常の酸化である混晶化 0 時間のサンプルに比べ、酸化速度がおおよそ半減程度になっていることが分かる。これより、混晶化選択酸化で酸化速

度を低減できることを明らかにした。

一方で、混晶化 2 時間のサンプルでは酸化距離が時間に対して線形ではなかった。このような酸化時間に対する不安定な特性は、酸化部分の STEM 測定結果から原因を推察している。関連する内容と合わせて後述する。なお、図6の実験では、各プロット点は全て異なるサンプルであり、同一サンプルの酸化時間を順次変化させたわけではない。

本研究で提案する酸化形状制御には、混晶化促進領域と混晶化抑制領域を区分けする手法が必要である。そこで、2つの検討を行った。混晶化促進には AlAs 層近傍への欠陥導入が必要だが、その欠陥導入量制御として、まず、SiO₂ 層と AlAs 層の間の GaAs cap 層厚を変化した。図7は酸化速度の GaAs cap 層厚依存性である。混晶化していないサンプルに対して、100nm 厚では半分、20nm 厚では 1/3 まで酸化速度が低減することを確認した。これは、薄い GaAs では、SiO₂ から AlAs 層への欠陥の拡散量が多くなるためである。

もう1つの方法として、SiO₂ 膜厚により混晶化特性を制御することを検討した。これは、欠陥導入量が SiO₂ 膜厚に依存することが知られているためである。SiO₂ を、スパッタで 30nm, 250nm, 500nm の厚さで成膜し、880°C, 3 時間の混晶化熱処理の後、メサを形成して酸化した。結果を図8に示す。この結果より、薄い SiO₂ より厚い SiO₂ の方が酸化速度が低減し、SiO₂ 膜厚による混晶化制御が可能であることを明らかにした。なお、SiO₂ 膜厚を過剰に厚くしても酸化速度は低減しなかった。これは、適用した RTA 条件では拡散量が制限されたためと考えている。

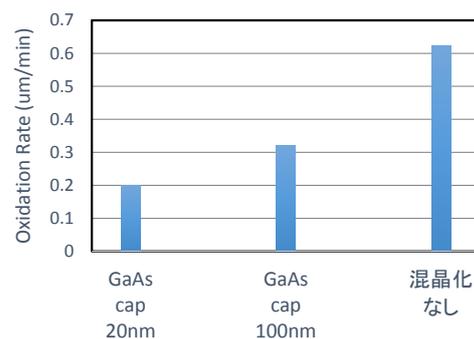


図7 SiO₂ と AlAs 層間の GaAs cap 膜厚による混晶化選択酸化の酸化速度。

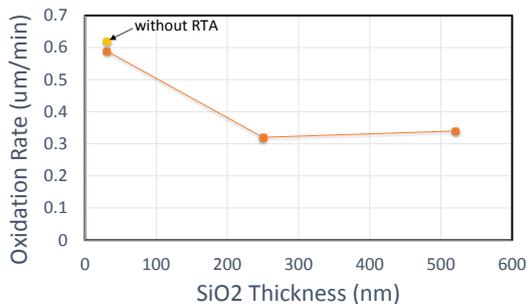


図 8 酸化速度の SiO₂ 厚依存性.

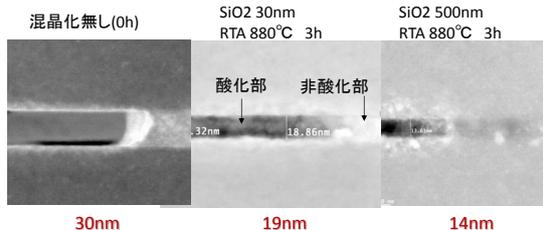


図 9 混晶化選択酸化における酸化/非酸化部境界の STEM 像. 左から混晶化なし, 薄い SiO₂ 膜, 厚い SiO₂ 膜.

混晶化選択酸化したサンプルの断面 STEM 像を図 9 に示す. 各 STEM 像の左が酸化部分, 右が非酸化部分である. 明らかに混晶化により酸化層が薄くなっていることが確認できる. また, STEM 組成分析からも非酸化部の厚さ減少を確認した. これらより, 混晶化による実効膜厚変化が酸化速度低下の要因であることを確認した. ただし, SiO₂ 膜厚が 30nm の場合にも酸化層厚が薄くなっている. 通常, この厚さの AlAs 層であれば, 酸化速度が急減すると考えられるが, 実際には酸化速度低下がほぼ得られなかった. STEM 像には組成のクラスタに起因する不均質な構造が観測されている. 混晶化による相互拡散が組成を均質に変化させるのではなく, 組成不均一を生じさせ, その微細構造により実効膜厚の低減が十分とならず, 酸化速度への影響が小さかったと考えている. この影響は, 図 6 の結果で 2 時間程度までの混晶化において, 酸化の不安定性が生じた要因でもあったと考えている.

さらにこのことは, 次の課題にも関係していると考えている. 一般的な量子井戸の混晶化では, 同等の混晶化温度のもと数分の熱処理で有意な混晶化が生じる. 膜厚や組成の違いもあるが, 明確な酸化速度抑制の効果のために 3 時間もの時間を要しており, これも, 相互拡散の不均質が影響していると考えられる. 本研究においては詳細な検討は行えず, 今後の解明すべき課題である.

最後に形状制御のデモンストレーションとして, 薄い SiO₂ のストライプの一部に厚い SiO₂ を成膜した構造で, 混晶化選択酸化を行

った. 図 10 は, 左が構築したシミュレーションツールによる形状予測であり, 右は実験結果である. 実験結果がシミュレーション結果によく一致する形状となっており, 同一基板上の面内で, 酸化特性制御による形状制御を達成できた.

なお, 本研究において, 混晶化選択酸化における混晶化に, 数時間も熱処理が必要であるという, 当初想定していない条件および特性が明らかとなった. このため, その特性を考慮した混晶化選択酸化条件を検討する必要が出たため, 当初予定していた本手法の実デバイスへの適用を行うには至らなかった.

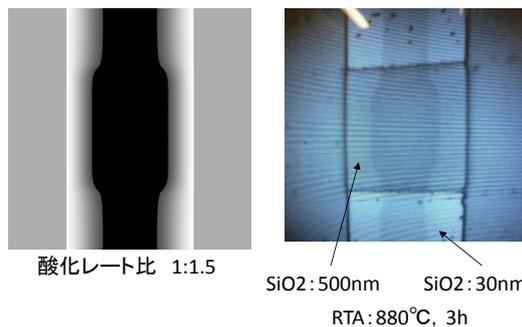


図 10 混晶化選択酸化の, (左) シミュレーション結果, (右) 実験結果. サンプルは, 中央のみ厚い SiO₂, 以外は薄い SiO₂ を持つ.

結論として, 本研究では, 混晶化選択酸化手法を提案し, まず, 混晶化選択酸化形状を予測するシミュレーションツールを構築し, 複雑なメサ形状のシミュレーションを可能にした. また, 酸化速度制御に必要な混晶化条件の解明を行った. 具体的には, 880°C, 3 時間の熱処理により酸化速度が半減し, 厚い SiO₂ 膜や, SiO₂ と AlAs 層との距離が短い場合は混晶化促進効果が強いことを明らかにした. また, STEM による混晶化状況の詳細分析を行い, 混晶化後に組成不均一が生じることで酸化特性に大きな影響を与えている可能性を指摘した. 最終的に, 混晶化選択制御による面内の形状制御を実証した. 以上の結果より, 本研究により, 光デバイスの高度化を支える新しい製作技術となる混晶化選択酸化の基礎を構築したと考えている.

主な参考文献

- [1] D. L. Huffaker, D. G. Deppe, K. Kumar, and T. J. Rogers, Appl. Phys. Lett., vol. 65, no. 1, p. 97, 1994.
- [2] K. D. Choquette, K. M. Geib, C. I. H. Ashby, R. D. Twisten, O. Blum, H. Q. Hou, D. M. Follstaedt, B. E. Hammons, D. Mathes, and R. Hull, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron., vol. 3, no. 3, pp. 916–925, 1997.
- [3] R. L. Naone and L. A. Coldren, J. Appl. Phys.,

vol. 82, no. 1997, p. 2277, 1997.

研究者番号：

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 2 件)

[1] 魏徹, 宮本智之, "混晶化法を用いた AlAs 選択酸化特性の数値解析," 第 75 回応用物理学学会学術講演会, 北海道大学, 札幌, 18p-C6-4, 2014 年 9 月 18 日.

[2] 魏徹, 宮本智之, "混晶化法を用いた AlAs 選択酸化特性制御に関する基礎実験," 第 62 回応用物理学関係連合講演会, 東海大学湘南キャンパス, 神奈川, 12a-A17-10, 2015 年 3 月 12 日.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮本 智之 (MIYAMOTO, Tomoyuki)

東京工業大学・精密工学研究所・准教授

研究者番号：70282861

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()