第 5 章

TCA による表面モフォロジーの改善

5-1. はじめに

熱サイクルアニール(TCA ; Thermal Cycle Annealing)は Si 基板上に GaAs を成長する際、転位密度を減少させる有効な手段として以前から用いられてきた。TCA による転位密度減少の効果は高温側の温度とサイクルの回数に依存するといわれており、多くの報告があった。また、TCA を導入して GaAs を成長することによりその表面モフォロジーを改善でき、またその後の成長機構が変化することにより成長を継続しても良好な表面モフォロジーが得られることが報告されている[1]。第 2 章で述べたように、面発光レーザの特性はその反射鏡の反射率に大きく依存するため、平坦な膜上に反射鏡(ここでは基板側反射鏡として用いられる半導体多層膜反射鏡)を形成し、多層膜界面における散乱損失を減少させることにより良好な反射率特性を得ることが、面発光レーザの特性改善において重要となる(6-3-1 節において詳しく述べる)。この節では Si 基板上 GaAs の表面モフォロジーの改善について述べる。

5-2. TCA による転位密度低減[2],[3]

半導体レーザにおいて転位は非発光再結合中心となり、閾値電流密度の増加を引き起こす。Si 基板上 GaAs 系レーザでは $10^6 cm^{-2}$ 台以上という高密度転位が解決すべき大きな課題となっている。

TCA による転位密度低減モデルとしては熱処理を行うことによって転位の移動度を高め、転位の合体による消滅やエッジ界面への転位の逃れによる消滅が促進されるということが考えられる。以下にその過程を示す。

1. TCA を導入しない状態(as-grown)では、GaAs/Si 界面から表面に伸長した貫通転位が存在する。
2. 高温 TCA 処理を行うことにより、温度上昇に伴う内部応力の増加、及び空格子濃度の増加により転位の運動が促進される。
3. アニール中に Si 原子は GaAs 層内部に界面と表面から拡散される。
4. GaAs 層中の転位の移動度は不純物を添加すると遅くなるため、Si 原子の多く拡散した領域では転位の運動が妨げられ、拡散の少ない領域では転位の運動が熱アニールによって促進される。
5. 転位は運動してエッジに到達したものは消滅し、他の転位が閉ループを形成する。

図 5.1 に TCA による転位密度低減モデルを示す。転位の移動速度、及び空格子濃度は温度の上昇とともに指数関数的に増加する[4]。そのため TCA の高温側温度を高くすることで転位密度を大幅に減少させられることが期待できる。

本研究室において TCA の低温側温度を 300℃一定とし、高温側温度を 900, 950, 1000℃と変化させ、電子ビーム誘導電流(EBIC ; Electron Beam Induced Current)法により転位密度の変化を観察する実験が行われた。EBIC 法とは電子ビームによって半導体内に誘起された電流を用いて半導体の電気的性質や半導体中の欠陥を評価する方法である。TCA の高温側温度と転位密度の関係を図 5.2 に示す。この図から、TCA の温度が 300～1000℃の場合に最も転位密度が減少していることがわかる。また、時間分解フォトルミネッセンス法による観察から求められた小数キャリアライフタイムとの関係を図 5.1 に併せて示す。小数キャリアライフタイムは活性層中の欠陥や不純物、界面などの深い準位に影響されるため、転位密度が減少するにつれて増加する。図 5.2 より、TCA の高温側温度が高くなるほど少数キャリアライフタイムが増加していることが確認できる。このことからも、TCA の高温側温度を高くするほど転位密度が減少することがわかる。

5-3. TCAによる表面モフォロジーの改善

Si基板上GaAsの表面モフォロジー改善の方法としては、Siエピ基板を用いる方法[5]や、歪短周期超格子を用いる方法[6]が報告されている。また 5-1 節で述べたように、TCAの高温側温度を変化させることによりSi基板上GaAsの表面モフォロジーが改善されることが報告されている。本研究ではTCAの温度シーケンスを最適化することにより、さらなる表面モフォロジーの改善を目指した。

従来本研究室において用いられていたTCAの温度シーケンスを図5.3(a)に示す。高温側温度は850℃、低温側温度は350℃であり、TCAの昇温終了時に10分間高温側温度を保持して AsH_3 雰囲気中でアニールを行った(以下高温保持アニールと呼ぶ)。その際の AsH_3 流量は19.9 scamであった。また本研究室において、MOCVD法を用いて作製されたSi基板上GaAsにおいて、最も良好な表面粗さが得られたTCAの温度シーケンスを図 5.3(b)に示す。高温側温度は 1000℃、低温側温度は 300℃であり、AsH_3 流量は25.0 sccmであった。TCAのサイクル回数については転位低減の観点から詳しく調べられており、十分な効果を得るために 5 回とした。この温度シーケンスを用いて図 5.4 のような Si 基板上 GaAs を作製した。この試料の原子間力顕微鏡(AFM ; Atomic Force Microscope)像を図5.5に示す。このAFM像から求められた、表面粗さを表すパラメータである自乗平均面粗さ R_{ms} は2.7 nmとなった。図5.3(a)に示される、350～850℃のTCAを導入して作製した試料の R_{ms} は5.3 nmであり、TCAの温度シーケンスを変化させることにより R_{ms} をおよそ半分の値にまで減少させることに成功している。

5-3-1. 表面モフォロジー改善モデル

TCAによるSi基板上GaAsの表面モフォロジー改善モデルを以下に示す。MOCVD法によりSi基板上にGaAsを成長する際、その成長過程はSiとGaAsの格子定数差から三次元島状成長となり、試料表面に島状の凹凸が形成される。高温の TCA を導入することには三次元成長した表面をなだらかにし、かつ島の統合を促進させる効果がある。これは高温にすることにより試料表面からの As 抜けが起こりやすくなり、平衡状態でのAsの出入りが激しくなるため、ボンドの切れたGa原子が動きやすくなっている(マイ

グレーション)ためであると考えられる。島のサイズは大きいほどエネルギー的に安定となるため、マイグレーションが激しくなるほど島は大きくなると考えられる。また、Ga 原子が島の頂上付近から谷状の部分に集まることによって島を統合させることにより、サイズが大きく、高さの低い島を作り出していると考えられる。これは島の頂上付近にはボンドが少ないが、谷側では側面にボンドが存在するため、強い結合によって原子が捕らえられるためと考えられる。TCA による Si 基板上 GaAs の表面モフォロジー改善モデルを図 5.6 に示す。

5-3-2. 高温保持アニールの影響

TCA による表面モフォロジー改善のモデルが高温にすることによる As 抜けと Ga 原子のマイグレーションによるものであるならば、従来 10 分間で行ってきた TCA 中の高温保持アニール時間を長くしてさらにエネルギーを与えることにより、Ga 原子のマイグレーションが促進され原子再配列が起こり、さらなる表面モフォロジーの改善を期待することができる。また、従来 25.0 sccm として行ってきた高温保持アニール中の AsH_3 流量を増やすことにより、As 抜けによる表面モフォロジーの悪化を抑制することができると考えられる。そこで、図 5.7 に示す TCA を 3 回導入した後結晶成長を行わない試料において、TCA の高温保持アニール時間及び AsH_3 流量を変化させた試料を作製した。第 3 章で述べたように、結晶成長は高周波加熱方式常圧横型 MOCVD 装置により行った。Ⅲ族原料には TMG を、V 族原料には AsH_3 を用いた。キャリアガスは H_2 とした。基板には[011]方向に 2° オフした(100)面 n 型 Si を用いた。二段階成長法により GaAs 層を 12 nm 成長し、その後 GaAs 層を 1.0 μm 成長した。成長終了後 TCA を 3 回導入し、その後の成長を行わずに試料を反応管から取り出した。その表面モフォロジーを AFM により観察し、その R_{ms} を評価した。図 5.8 に高温保持アニール時間、AsH_3 流量と R_{ms} の関係を示す。図 5.8 より、温度 300～1000℃、高温保持アニール時間 10 分間、AsH_3 流量 25.0 sccm という、従来の TCA 条件で作製した試料の R_{ms} が 6.9 nm であったのに対し、温度 300～1000℃、高温保持アニール時間 15 分間、AsH_3 流量 30.0 sccm という TCA 条件で作製した試料において R_{ms} は 3.0 nm となり、半分以下の値にまで改善することができた。また、図 5.8 より原子再配列による表面モフォロジーの改善は 15 分程度で飽和しているものと考えられる。AsH_3 流量を 25.0 sccm として作製した試料においては、高温保

持アニール時間を30分以上とすることにより試料表面に斑点が多数観察されるようになった。これはAsの脱離によりGaが試料表面に析出したものであると思われる。この斑点はR_{ms}を悪化させる原因となるが、AsH_3流量を30.0 sccmとして作製した試料においてはR_{ms}の悪化が抑制されている。これはAsの脱離が抑えられていることによるものであると考えられる。このことからAsH_3流量を増やすことの効果が確認できる。また、AsH_3流量を50.0 sccmとし、高温保持アニール時間を30分とした試料において、表面モフォロジーの改善はなされなかった。このことから、高温保持アニール中のAsH_3流量にも最適値があるということがわかる。図5.9に最適化されたTCAシーケンスを示す。

次に、TCA導入後に結晶成長を行わない試料において、最良のR_{ms}が得られたTCA条件を用い、図5.4と同じ構造の試料を作製し、AFMにより表面モフォロジーの評価を行った。温度300～1000℃、高温保持アニール時間10分間、AsH_3流量25.0 sccmという、従来のTCA条件で作製した試料の平均面粗さR_aが2.2 nm、R_{ms}が2.7 nmであったのに対し、温度300～1000℃、高温保持アニール時間15分間、AsH_3流量30.0 sccmという、TCA導入後に結晶成長を行わない試料において最良の表面モフォロジーが得られた試料における条件を用いて作製した試料のR_aは2.0 nm、R_{ms}は2.4 nmとなり、従来のTCA条件で作製した試料と比較して大きな改善は観察されなかった。これは、成長する膜厚が厚いほどTCAによる表面モフォロジー改善の効果が累積され顕著に現れるためであり、また、TCAによる表面モフォロジーの平坦化には限界があり、作製した試料においても既にTCAによる表面モフォロジー改善の効果が飽和してしまっているためではないかと考えられる。図5.10にそれぞれの試料のAFM像を示す。

5-4. まとめ

本章では、Si基板上GaAs系面発光レーザの基板側反射鏡の特性改善に向け、TCAによるSi基板上GaAsの表面粗さの改善について述べた。Si基板上にGaAsを1.0μm成長した後TCAを3回導入した試料を作製し、その表面モフォロジーを評価することによりTCAにおける高温保持アニール時間とアニール中のAsH_3流量の最適化を行った。その結果、Si基板上にGaAsを1.0μm成長しTCAを3回導入した試料においては表面粗さの大幅な改善が確認されたが、Si基板上にGaAsを2.1μm成長しTCAを5回導入した試料においては微少な改善にとどまった。これは、TCAによる表面

モフォロジーの改善がある程度のところで飽和してしまうためであると考えられる。

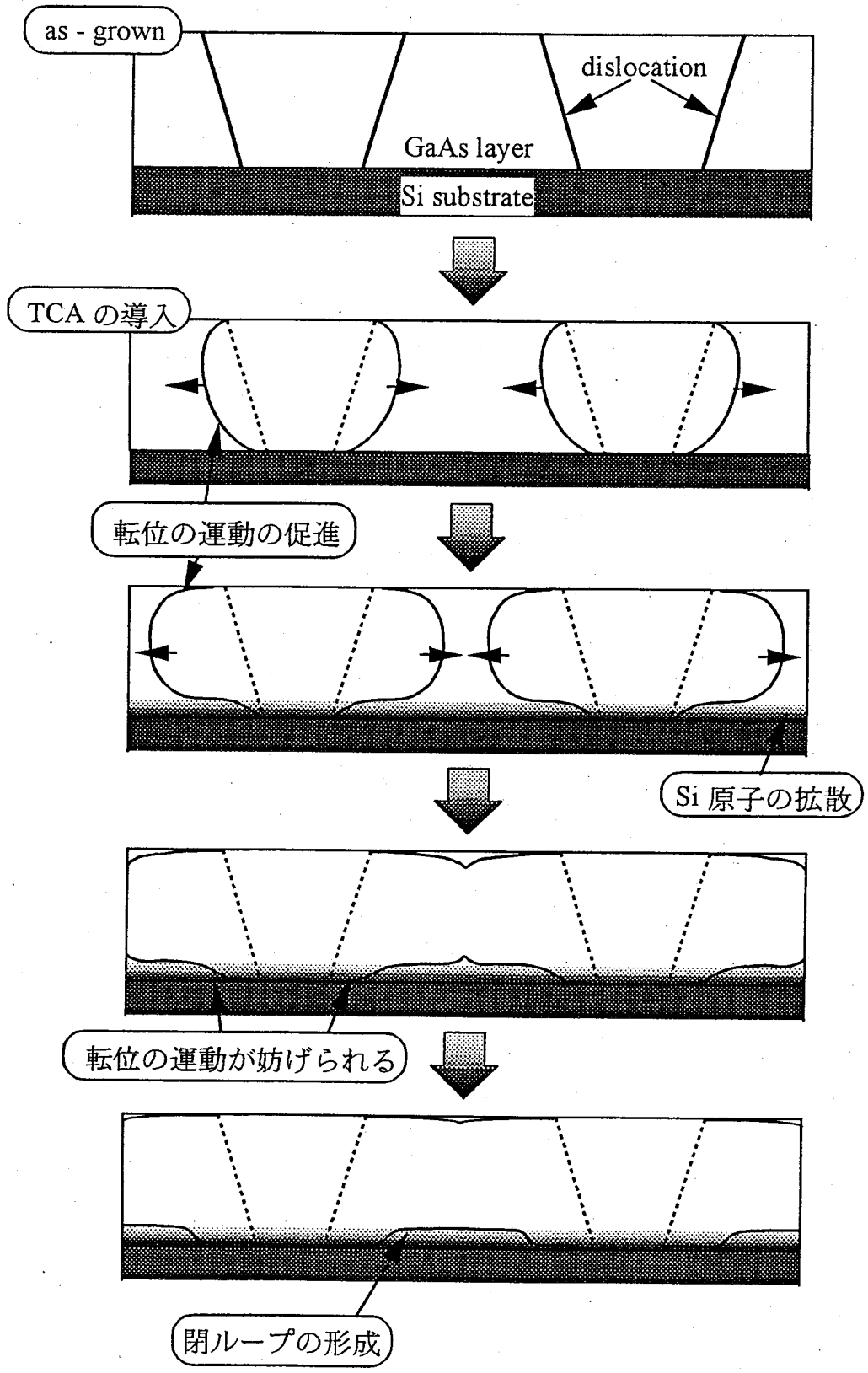


図5.1　TCA による転位密度低減モデル

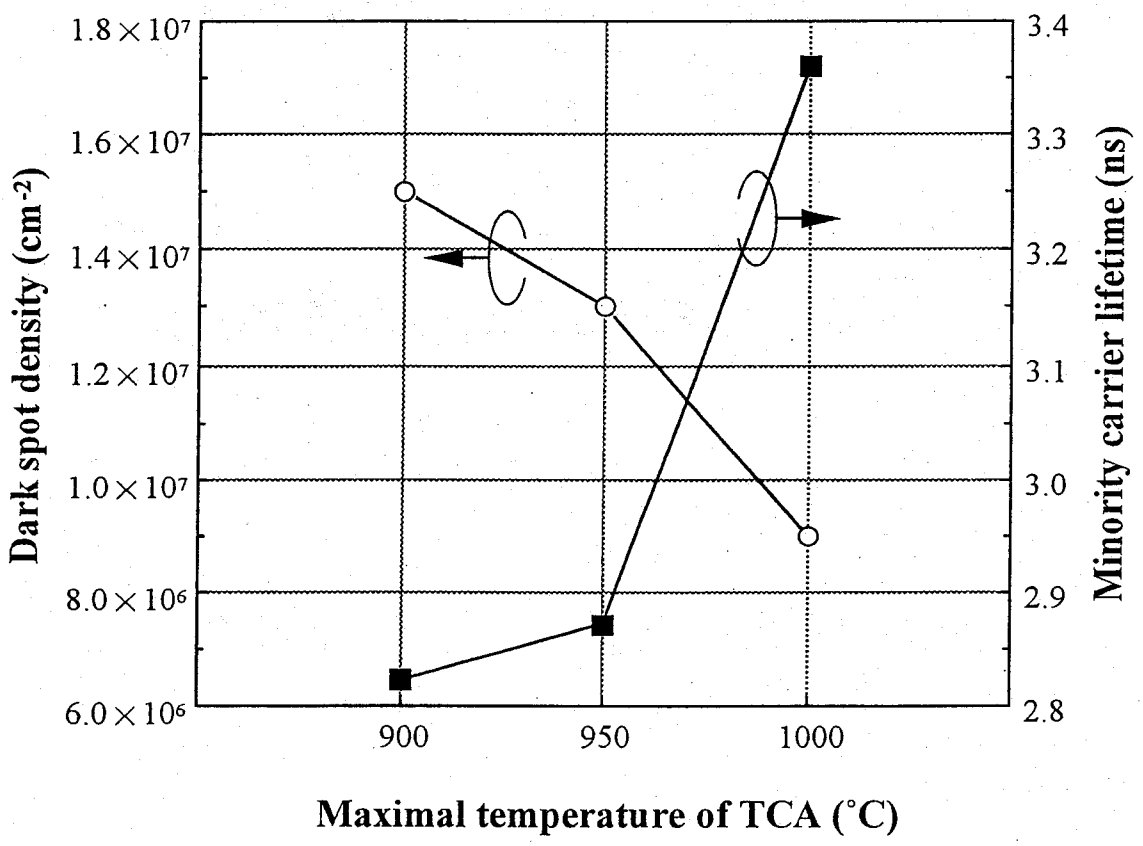
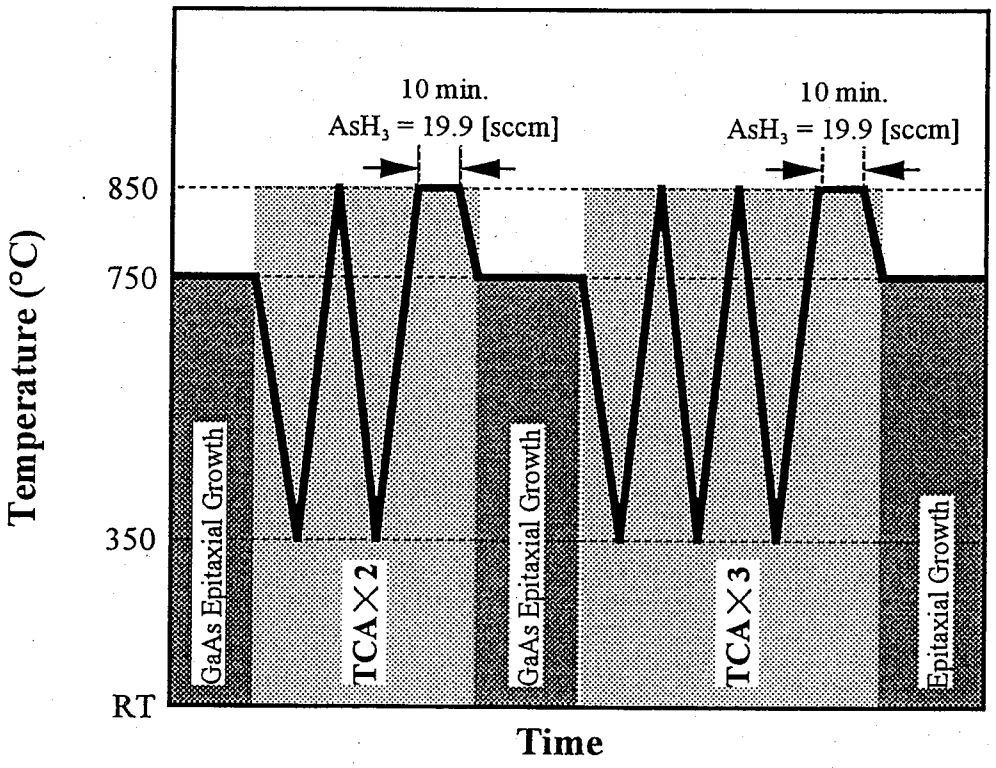
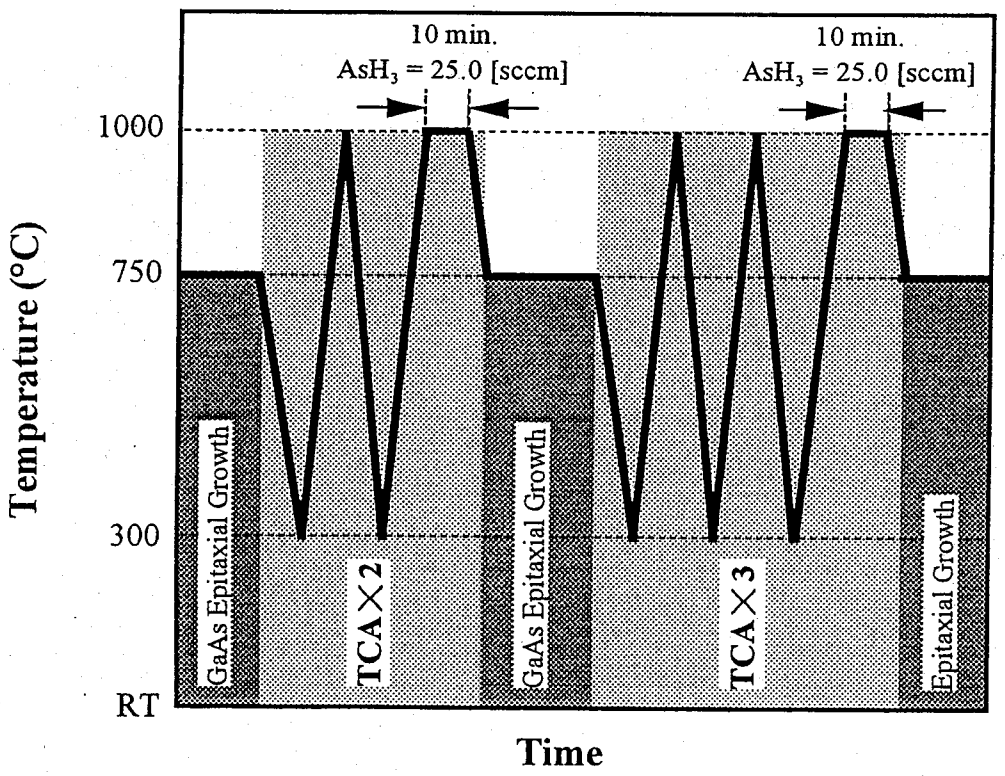


図5.2　転位密度及び少数キャリアライフタイムのTCA 高温側温度依存性



(a)　350～850℃



(b)　300～1000℃

図5.3　TCA シーケンス

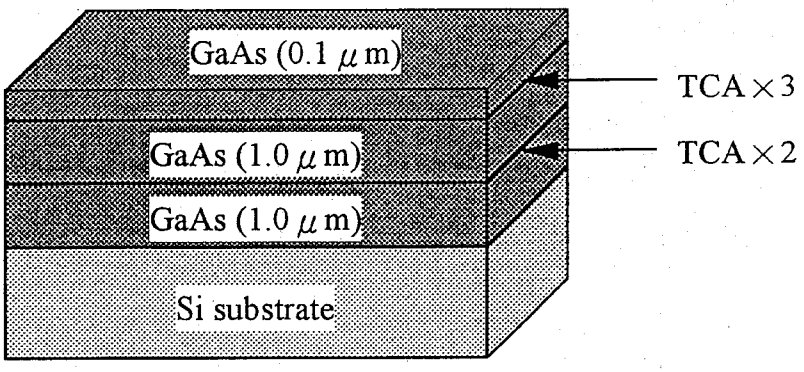


図 5.4　表面モフォロジーの観察に用いた試料の構造図

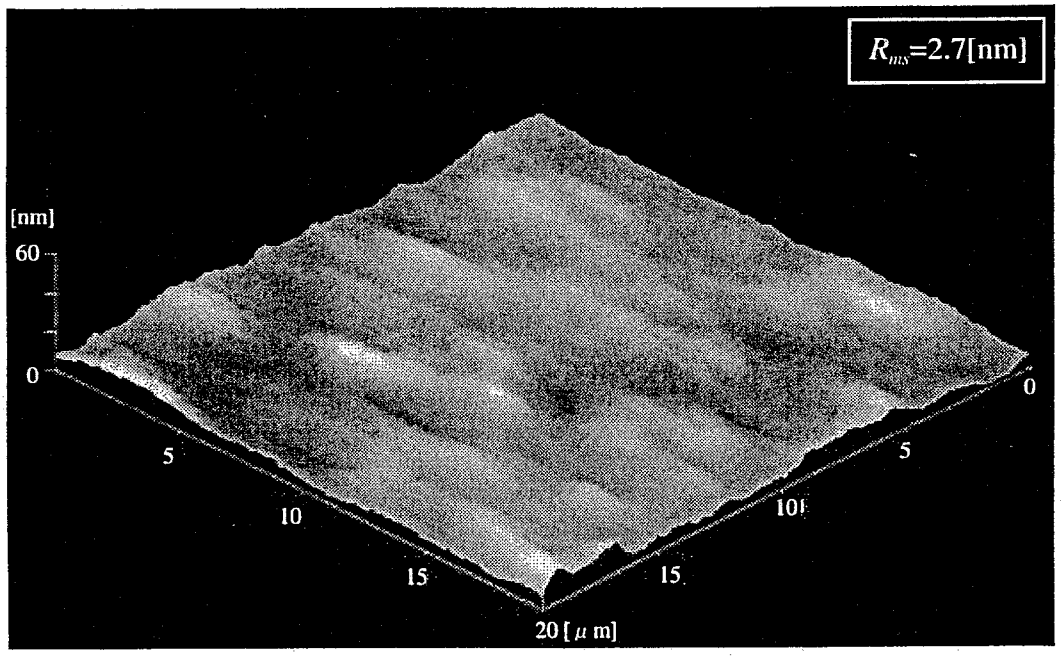


図 5.5　Si 基板上 GaAs の AFM 像

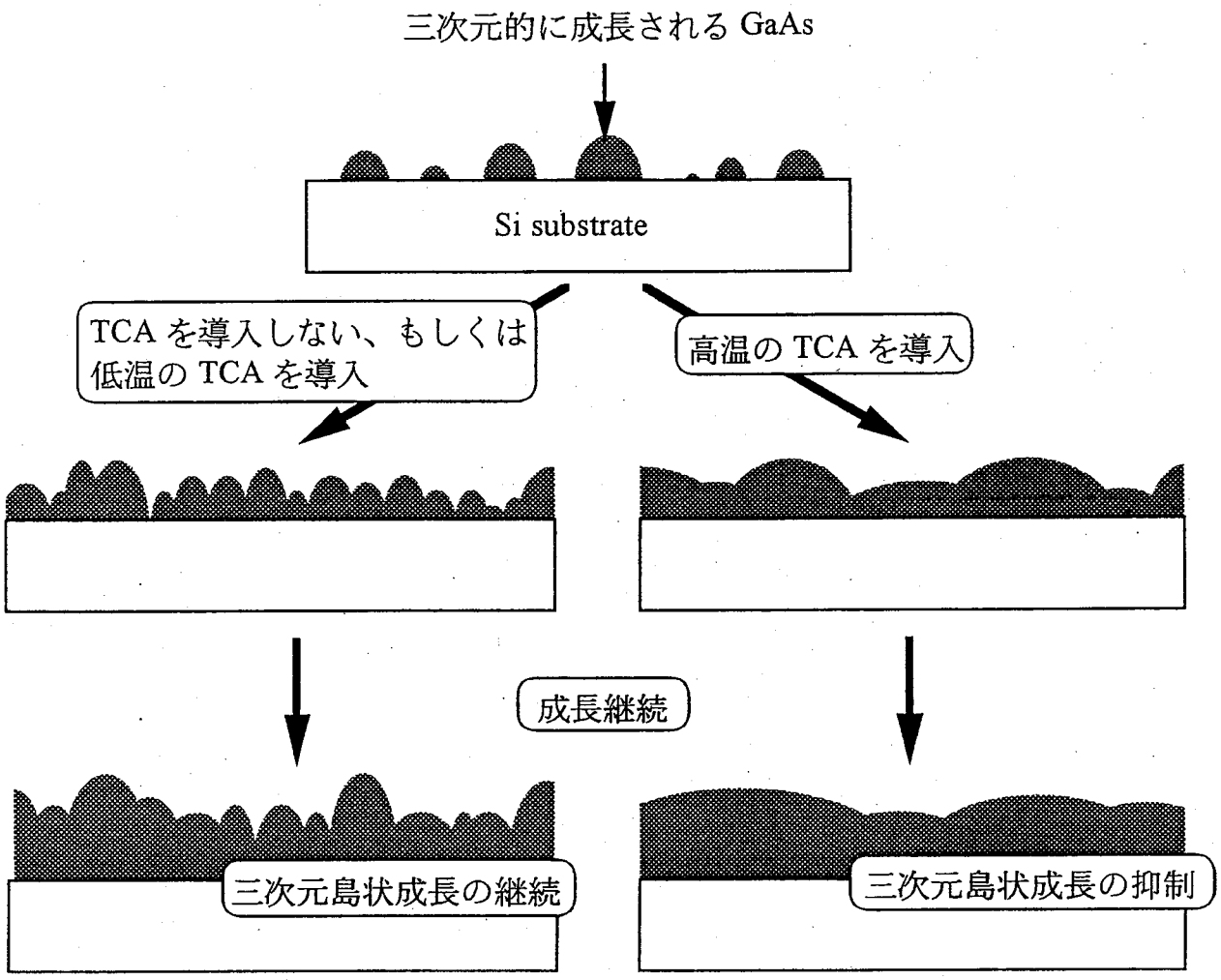


図5.6　TCA による表面モフォロジー改善モデル

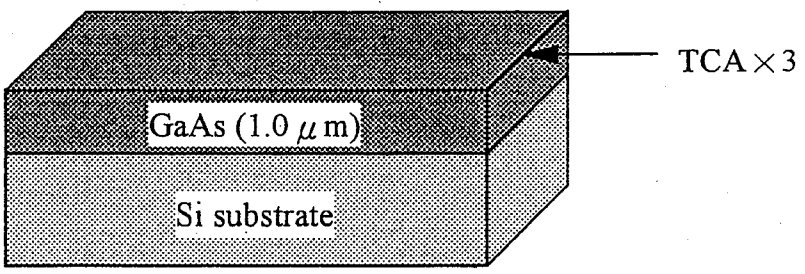


図5.7　表面モフォロジーの観察に用いた試料の構造図

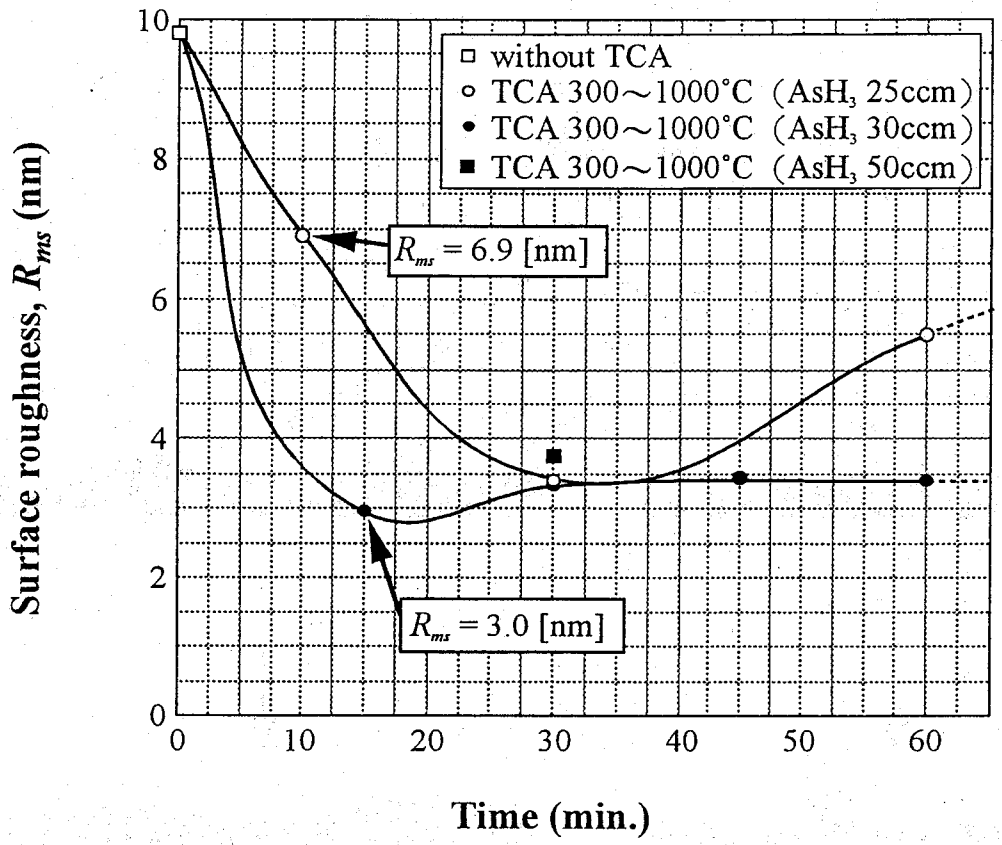


図5.8　表面粗さの高温保持アニール時間及び AsH_3 流量依存性

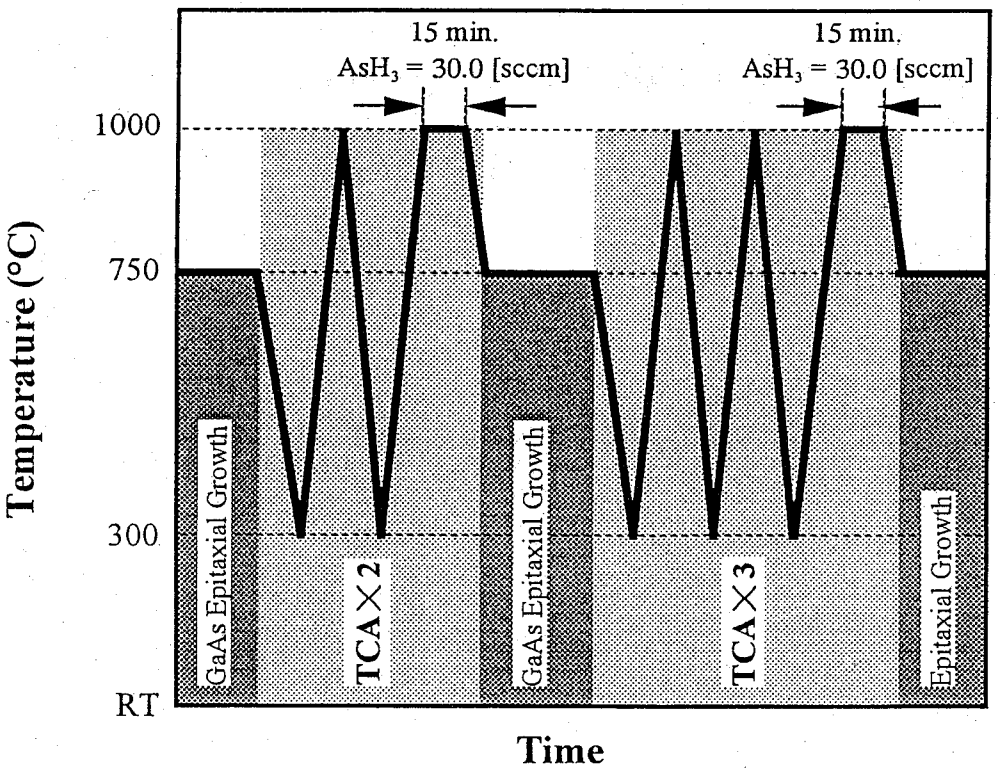
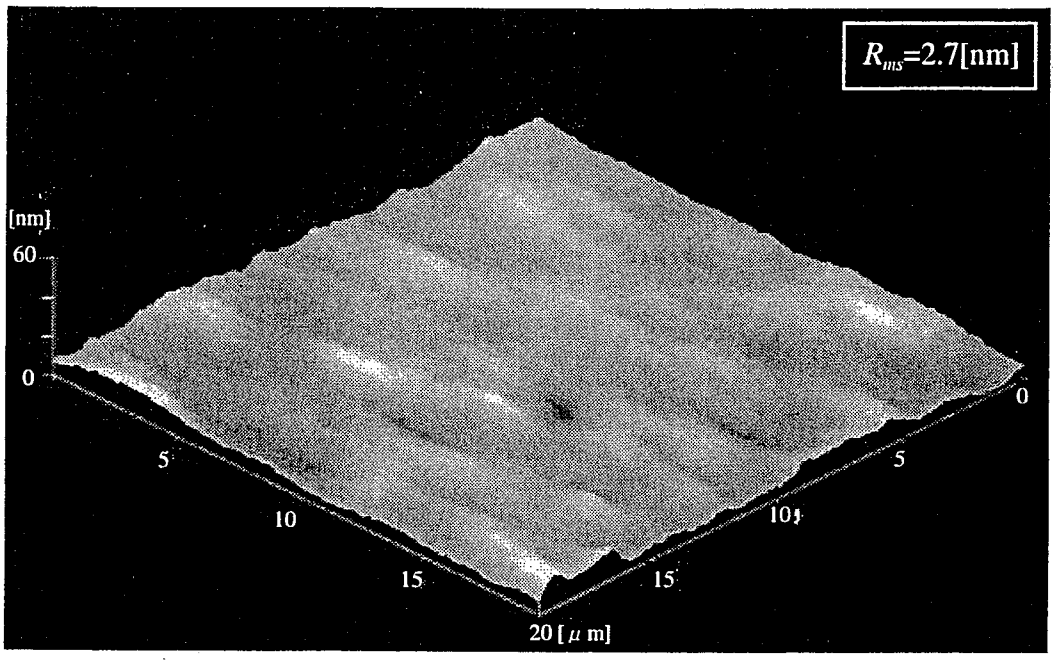
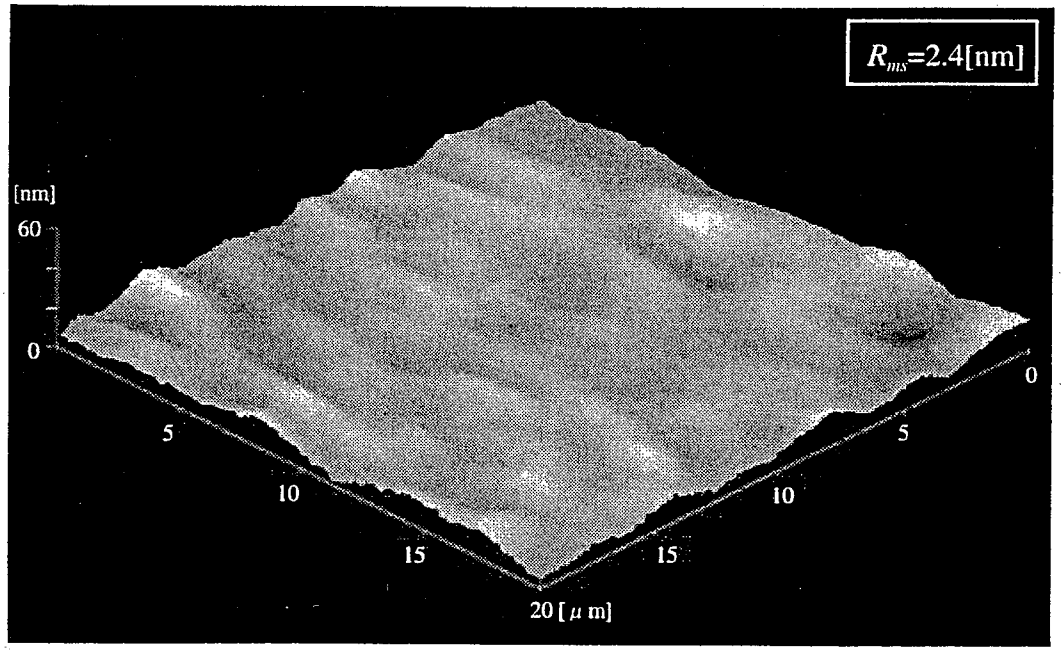


図5.9　最適化された TCA シーケンス



(a) 従来の TCA 条件で成長した Si 基板上 GaAs



(b) 最適化された TCA 条件で成長した Si 基板上 GaAs

図 5.10 Si 基板上 GaAs の AFM

参考文献

[1] 根萩 隆智 : 修士論文 (1999)

[2] 白石 卓也 : 修士論文 (1997)

[3] 大町 督郎 : 博士論文 (1992)

[4] N. Hamaguchi et. al. : *Journal of Crystal Growth*, **93**, 449 (1988)

[5] 太刀川 正美, 森 英氏 : 応用物理学会結晶光学分科会第 10 回結晶光学シンポジウム, 9 (1994)

[6] 高木 康文, 米津 宏夫, 林田 圭司, 左文字 克哉, 大島 直樹, 朴 康司 : 応用物理学会結晶光学分科会第 10 回結晶光学シンポジウム, 21 (1994)

第 6 章

CMP による表面モフォロジーの改善

6-1. はじめに

既に述べたように、面発光レーザの閾値電流を減少させるためには反射鏡の反射率特性を向上させることが重要である。第 4 章では誘電体多層膜反射鏡を用いることによる光出射側反射鏡の反射率特性の向上について述べた。この章では基板側反射鏡である半導体多層膜反射鏡(以下 DBR (Distributed Bragg Reflector : 分布反射型反射鏡)とする)の反射率改善を目的とした、化学機械研磨(CMP ; Chemical Mechanical Polishing)による Si 基板上 GaAs の表面モフォロジーの改善について述べる。

6-2. CMP の原理[1]

CMP とは化学的作用と機械的作用の複合作用で試料表面を研磨する技術であり、水和膜の生成とその機械的除去で加工が進むことを特徴としている。GaAs の表面研磨加工においては、研磨剤として次亜塩素酸ナトリウムや亜臭酸ナトリウムの水溶液が用いられる。試料表面に水和膜に相当する化合物皮膜が生成され、それを研磨剤及びパッドにより除去することにより鏡面を得ることができる[2],[3]。

原理的に平坦化加工をするということは、試料の凸部を優先的に除去するということである。試料の凸部と凹部がともに同じ速度でエッチングされる等方性の湿式科学エッチ

ングプロセスと異なり、CMP は本質的に非等方性のプロセスである。この非等方性は、主にCMPにおける複合作用のうちの機械的作用により達成され、パッドの特性によってそのレベルが大きく左右される。基本的に CMP は微細な粒子(砥粒)を混合したスラリーと、弾性パッドを相対運動させることにより試料表面を加工する。パッドが試料表面上を移動するとき、接触点で粒子が試料表面上に押しつけられる。従って、試料表面と粒子の間の滑り摩擦的なふるまいによって研磨が進行する。

一般的研磨と同様に、CMP の動力学は Preston の式によって表すことができる。

$$\frac{\delta H}{\delta t} = K_p \cdot \frac{L}{A} \cdot \frac{\delta s}{\delta t} \tag{6.1}$$

ここで、H:ラフネス凸部の高さ、t:加工時間、L:荷重、A:面積、s:移動量、そして K_p は Preston 係数であり、系の機能を示す定数である。除去速度は主に部分的圧力に依存しており、荷重、接触面積、試料表面上を通過するパッドの移動速度により決定される。すなわち試料表面ラフネスの凸部には高い加工圧がかかり、相対的に高い速度で除去されることになる。その部位が加工されていくと接触面積は増えていくことになり、実質的に加工圧が減少し加工速度も減少していく。この状態において、マクロ的には試料表面全体での加工速度は一定状態になる。

図 6.1 にパッドを用いた基本的な平坦化機構モデルを模式的に示す。パッドの柔軟性、硬度、粗さなど様々な物性がそこに存在するスラリー粒子との相互作用も重畳されながら、水平方向及び垂直方向で不規則な挙動を示す。負荷された荷重下でパッドの水平方向に及ぶ広がりは、平坦化加工における重要な要素となる。

試料の凸部付近ではパッドはある程度の弾性変形を起こすが、その変形が及ぶ領域内で凹部との直接接触は起こりにくく、その凹部が凸部と同様に加工される可能性は少ない。凸部がパッドとスラリーの作用によってその段差分だけ除去された後は、凸部に加えて凹部が同時に加工され始める。試料全体としての平坦化速度は、凹部の膜が加工され始めるときから低下していく。ウェハレベルのような比較的大きな領域で起こる加工速度の不均一性も同様の機構によって生じると考えられる。従って、剛性が高く広い水平領域で変形の少ない硬いパッドは、細部の平坦度に関しては非常によく仕上がる反面、ウェハ全面で見た均一性については劣る傾向にある。一方、柔軟な研磨パッド

は水平方向での変形領域が狭くなるので、逆に細部の平坦度はあまり良くないが、ウェハ全面での均一性は向上するのが一般的特性である。

6-3. CMP 導入による高反射率 DBR の作製

試料表面のラフネスが大きい状態(R_{ms} の値が大きい状態)に DBR を成長させると DBR 各層の膜厚の不均一により多層膜にうねりが発生する。このうねりによる界面散乱損失により反射率が低下するものと考えられる。よって、Si 基板上面発光レーザにおける GaAs バッファ層を成長した時点で試料を反応管から取り出し、CMP を施した後試料を反応管内に戻し DBR を再成長することにより、DBR 界面及び表面におけるモフォロジーを改善することができれば、良好な反射率特性を有する DBR が作製できると考えられる。図 6.2 に CMP を導入した面発光レーザ作製のフローチャートを示す。

6-3-1. 試料表面ラフネスの反射率への影響[4],[5]

凹凸の存在する試料表面からの電磁波の反射や透過については、古くから理論的取り扱いがなされているが[6]、ランダムな凹凸に対しては統計的取り扱いが用いられてきた[7]。ただし、ここで取り扱う表面は、以下のような Kirchhoff の境界条件を満たすものとする[8]。

(1) 試料表面の凹凸のスロープは十分小さく、局所振動に起因した分極の効果が無視できる
(2) 表面粗さの曲率半径が波長よりも大きい
(3) 表面での多重反射や凹凸のために光が入射しない陰の部分が生じる効果は考慮しない
(4) 媒質中の散乱はない

Beckmann は Helmholtz-Kirchhoff の回折理論に基づいて表面粗さの反射率、透過率への影響を見積もった。屈折率が n_1 と n_2 の媒質の境界における垂直入射光に対する振幅反射率(Fresnel 係数)は、平均面からのずれ $f(x)$の二乗平均 σ (root mean

sauare)を用いて以下のように与えられる。

$$\langle r_1 \rangle = \exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{4\pi n_1 \sigma}{\lambda}\right)^2\right\} \tag{6.2}$$

同様にして透過率は

$$\langle t_{s1} \rangle = t_1 \exp\left[-\frac{1}{2}\left\{\frac{2\pi}{\lambda}(n_1 - n_2)\sigma\right\}^2\right] \tag{6.3}$$

ここで、r_1, t_1 は表面粗さがない場合の Fresnel 係数である。以上よりエネルギー反射率はそれぞれ以下のように表される。

$$R_s = R\exp\left\{-\left(\frac{4\pi n_1 \sigma}{\lambda}\right)^2\right\} \tag{6.4}$$

$$T_s = T\exp\left[-\left\{\frac{2\pi}{\lambda}(n_1 - n_2)\sigma\right\}^2\right] \tag{6.5}$$

ここで、R, T はそれぞれ表面粗さがない場合の反射率、透過率である。表面粗さによる反射率、透過率の低下は表面粗さの平均高さ σ と波長 λ の比によって決定されることがわかる。

また、薄膜の場合には膜の両面の粗さを考慮しなければならない。一般に薄膜表面の凹凸は下地面、すなわち基板の凹凸とほぼ等しくなる。このような膜(identical thin film)の反射率、透過率は(6.4), (6.5)式と同様の式で与えられる。これは多層膜の場合も同様である。結晶成長により形成される薄膜は下地面の凹凸を正確に受け継ぐわけではないが、上面と下面の凹凸が独立である場合の一般式は複雑となるため、ここでは結晶成長による薄膜を identical thin film として取り扱う。

(6.4)式を用いて、AlAs/$Al_{0.1}Ga_{0.9}As$ 23 ペア DBR の理論反射率の表面粗さ依存性を求めた。その計算結果を図 6.3 に示す。(6.4)式中の表面粗さの自乗平均高さ σ は

二次元関数であるが、実験結果との比較のため AFM 観察より求められる自乗平均面粗さ(R_{ms})を適用して計算を行った。R_{ms} は断面曲線に対する σ を測定面に対して適用できるよう拡張された三次元関数であり、

$$R_{ms} = \left[\frac{1}{S} \iint \{f(x,y)\}^2 dxdy \right]^{\frac{1}{2}} \tag{6.6}$$

のように表される。ここで S はその表面の面積である。図 6.3 より、99.9%程度の反射率特性を得るためには R_{ms} を 2 nm 以下にまで抑える必要があることがわかる。

6-3-2. Si 基板上 GaAs への CMP の導入方法

本研究で用いた Si 基板上 GaAs への CMP の導入方法について述べる。図 6.4 に本研究で用いた CMP 装置の概略図を示す。

試料裏面にアセトンとワックスの混合液を塗布し、ヒータによってワックスを溶かすことにより試料を台に密着させる(ワックスマウント方式)。試料を純水中で超音波洗浄し、CMP 装置に図のようにセットした後、毎分 30 回転の速度で研磨パッドを回転させ 1 分間表面研磨を行う。その際、純水に溶かした研磨剤(次亜塩素酸ナトリウム)を随時滴下する。研磨パッドには比較的柔軟性の高いポリウレタン発泡層付スウェードタイプを用いた。表面研磨が終了した後に研磨剤が試料表面に付着していると再成長後試料表面の曇りの原因となり、また図 6.5 の AFM 像に示すように、Si 基板上 GaAs に CMP を導入し、その後 GaAs 再成長を行った試料において、研磨剤の残留箇所に成長が行われないことから表面に窪みが発生し、表面状態を悪化させることにつながる。よって 1 分間の表面研磨が終了した後、研磨パッドを回転させた状態で純水により試料表面に付着している研磨剤を取り除いた。試料を純水中で超音波洗浄した後、再度研磨パッドを毎分 30 回転の速度で回転させ、2 分間純水により試料表面における残留研磨剤の除去を行った。再度純水中で超音波洗浄を行い、試料が固定された台をヒータで熱してワックスを溶かし、試料を台から取り外す。その後アセトン・メチルにより有機洗浄を行う。

6-3-3. CMP 導入後の表面モフォロジー

Si 基板上に MOCVD 法により GaAs を 2.1 μm 成長し、CMP により試料表面の研磨を行い、その表面モフォロジーを AFM により観察した。図 6.6 に AFM により観察した CMP 導入前と CMP 導入後の Si 基板上 GaAs の表面モフォロジーを示す。図 6.6 より大幅に表面ラフネスが平坦化されていることが確認できる。R_{ms} は 9.0 nm から 0.3 nm に、最大高低差 (P-V) は 65 nm から 4 nm へと改善された。GaAs 基板の R_{ms} は 0.3 nm 程度、P-V は 3 nm 程度であり、GaAs 基板に近い表面粗さが得られている。また、CMP を導入した試料の断面 SEM 像より研磨深さはおよそ 1 μm 程度であることが確認できた。

6-3-4. GaAs 再成長

Si 基板上 GaAs (2.1 μm) に CMP を導入し、その試料を反応管内に戻し GaAs を 1.0 μm 成長した。作製した試料の構造図を図 6.7 に示す。作製した試料の AFM 像を、Si 基板上に GaAs を 2.1 μm 成長した試料において最良の R_{ms} が得られた AFM 像とともに図 6.8 に示す。Si 基板上に GaAs を 2.1 μm 成長した試料と比較して、表面モフォロジーが改善されていることが確認できる。R_{ms} は 2.4 nm から 0.8 nm に、P-V は 18.5 nm から 12.3 nm へと改善された。この結果から再成長を行っても、CMP を導入することにより表面の平坦性を改善できることがわかる。

6-3-5. DBR 再成長

Si 基板上 GaAs (2.1 μm) に CMP を導入した後、その試料を反応管内に戻し $AlAs/Al_{0.1}Ga_{0.9}As$ DBR を成長した。結晶成長は高周波加熱方式常圧横型 MOCVD 装置を用いて行い、Ⅲ族原料には TMG 及び TMA を、Ⅴ族原料には AsH_3 を用い、ドーパントとして n 型には H_2Se を用い、キャリアガスには H_2 を用いた。基板には[011]方向に 2° オフした (100) 面 n 型 Si を用いた。二段階成長法と TCA を用いて Si 基板上に GaAs を 2.1 μm 成長した後、試料を反応管から取り出し、CMP を導入して GaAs 表面の研磨を行った後、試料を反応管内に戻し GaAs を 500 nm 成長した。平坦性を向上させるため、第 5 章で述べたように Si 基板上 GaAs の表面平坦化に効果のある 300～

1000℃のTCAを3回導入し、n^+-AlAs(73 nm)/n^+-$Al_{0.1}Ga_{0.9}As$(61 nm)を22ペア成長した。現在本研究室で用いているSi基板上面発光レーザのDBRはAlAsと$Al_{0.1}Ga_{0.9}As$を23ペア積層したものであり、同じ構造を用いて比較検討を行うべきではあるが、試料表面にAlを含んだ層が存在するとAlが酸化されてしまうため、設計波長における光吸収が存在するが最後の1ペアにはn^+-AlAs(73 nm)/n^+-GaAs(48 nm)を成長した。作製した試料の構造図を図6.9に示す。

作製した試料の反射率特性を図6.10に示す。CMP導入後再成長を行ったDBRにおいて、最高反射率99.1%を得ることができた。しかし、この値は通常の方法で成長したDBRの最高反射率99.2%と大差ない値となった。作製したDBRの表面モフォロジーをAFMにより観察した。そのAFM像を、従来本研究室において作製されたDBRで最高の反射率が得られた試料のAFM像とともに図6.11に示す。R_{ms}は5.5 nmから1.4 nmへと大幅に改善され、また図からも表面のラフネスが改善されていることが確認できる。作製したDBRの断面SEM像を、本研究室において作製されたDBRで最高の反射率が得られた試料の断面SEM像とともに図6.12に示す。図6.12より、各層の膜厚の均一性が増したことにより多層膜界面におけるうねりが改善されていることが確認できる。界面における散乱損失は減少していると考えられることから、反射率の改善が達成できなかった理由として図6.5に示すような、研磨剤の残留による表面状態の悪化があるのではないかと考えられる。

6-4. CMP導入による結晶特性の変化

CMP導入後にGaAsの再成長を行った試料において、その結晶特性をフォトルミネッセンス(PL ; Photoluminescence)測定、二結晶X線回折法により評価した。

6-4-1. PL法

ルミネッセンスは、系から熱放射以上に過剰に放出される放射と定義される。ルミネッセンス過程は、系の励起による非平衡状態の実現→準安定状態へのエネルギーの移動→光の放出という3つの過程に分けて考えることができる。電子を励起する手段としてバンドギャップよりも大きいエネルギーの光を照射して過剰の電子－正孔対を生成する

方法をPLという。PL測定を用い結晶評価を行う際、そのスペクトルから以下のような値を用い評価を行った[9],[10]。

[ピーク位置]

半導体に静水圧がかかるとそのバンドギャップは大きくなり、逆に引っ張り応力がかかると小さくなる。そのため、PL 測定により求めたピークエネルギーからその応力を求めることができる。

[FWHM]

PL の帯間遷移もしくは励起子による発光ピークの FWHM を用いて評価される。その値は一般に小さいほど、すなわちピークがシャープなほど結晶の品質が良いとされている。Si 基板上 GaAs の励起子発光ピークの FWHM が広がる要因として以下のことが考えられる。

(1) 結晶品質の劣化による励起子寿命の低下

結晶品質が悪い試料ではキャリア寿命が短い。この原因が支配的な場合、PL スペクトルの FWHM は寿命に反比例して増加することになる。

(2) 結晶中の応力分布によるバンドギャップの分布

Si 基板上 GaAs 層には二軸性の引っ張り応力がかかっており、その値は結晶中で決して均一ではない。これは応力による転位の発生に起因するものである。バンドギャップは応力がかかることにより変化するので、応力分布に対応したバンドギャップの揺らぎにより実効的な FWHM の増加をもたらす。

(3) 不純物の増加に伴う束縛励起子発光強度の増加

Si 基板上に成長した GaAs の PL スペクトルでは一般に自由励起子発光と束縛励起子発光との分離が見られない。このため不純物の種類、密度等が増加すると自由励起子発光よりもエネルギーの小さい束縛励起子発光の強度が強くなり、その結果として励起子発光の FWHM が広がることになる。また、結晶品質の悪いGaAs層ではその不純物の活性化率が低く、キャリア濃度が減少する。そのため、結晶品質の悪い GaAs 層の方が逆に FWHM が減少するといった傾向が見られる場合もある。

このように Si 基板上 GaAs の PL スペクトルの FWHM は多くの要因が重なって決まっており、FWHM で一概に評価できない場合もあるため注意する必要がある。

[ピーク強度]

帯間遷移もしくは励起子による発光の強度を用いる。この値が大きいほど結晶品質が良いとされている。Si 基板上 GaAs の PL スペクトル強度は GaAs 基板上に成長したものに比べ一桁程度低い。この原因として GaAs 層中に存在する転位と二軸性の引っ張り応力が考えられる。転位などの格子欠陥は非発光中心となるため PL スペクトル強度を低下させる。

6-4-2. PL 法による結晶特性の評価

Si 基板上 GaAs(2.1 μm)に CMP を導入し、GaAs を 1.0 μm 再成長した試料(以下試料[A]とする)、及び従来の手法で Si 基板上に GaAs を 2.1 μm 成長した試料(以下試料[B]とする)について、PL 法により結晶特性の評価を行った。図 6.13 に測定結果を示す。測定雰囲気温度は 77 K とした。比較のために GaAs 基板上に成長した GaAs 層の PL スペクトルを併せて示す。ここでは Si 基板の PL スペクトルのピークと GaAs 層の PL スペクトルのピーク波長を比較することにより、GaAs 層にかかっている応力の状態を評価した。Si 基板上に GaAs を成長すると、その熱膨張係数の差より GaAs 層には残留引っ張り応力が存在している状態となる。GaAs 基板上に成長した GaAs の PL スペクトルピーク波長から GaAs のエネルギーギャップの大きさを計算により求めると 1.507 eV となる。GaAs 基板上に成長した GaAs は無応力であるため、Si 基板上に成長した GaAs において、エネルギーギャップの大きさがこの値に近いほど応力が緩和されている状態であるといえる。試料[A]の GaAs 層のエネルギーギャップは計算より 1.499 eV となり、試料[B]の GaAs 層のエネルギーギャップは 1.493 eV となる。よって CMP を導入することにより、Si 基板上 GaAs の残留応力が緩和されるということができる。その原因についての考察は 6-4-5 節において述べる。

PL スペクトルの FWHM は、試料[A]については 35.4 meV、試料[B]については 37.0 meV となり、PL スペクトルの FWHM が改善されていることがわかる。CMP を導入することにより結晶品質の良い GaAs が得られていると考えられる。

6-4-3. 二結晶 X 線回折法

X 線法は半導体に対しては、バルク結晶の格子定数やエピタキシャル結晶の格子整合及び格子変形、機械的損傷による結晶の乱れ、結晶欠陥などが主な評価対象となる。

X 線の結晶による回折条件は、

$$2d\sin\theta = \lambda \tag{6.7}$$

で表される。ここで、λは入射 X 線波長、d は格子面間隔、θは回折角である。回折 X 線の回折速度、FWHM、回折強度のそれぞれから結晶特性に関する情報を得ることができる。回折角は格子面間隔(格子定数)や面方位を、FWHM は格子面の配列の完全性(結晶の乱れ、そり)を、回折強度は原子の種類や結晶の厚さを反映している。FWHM により結晶の配列を評価する際、乱れの内容を判断することは難しいが、基本的には格子位置からの原子の変位や配列の乱れが FWHM に反映している。エピタキシャル薄膜を FHWM で評価する場合、薄膜が薄くなるに従い完全結晶固有の FWHM が広くなるため、バルク結晶と比較するには 1 μm 以上の膜厚が必要であることに注意する必要がある。

結晶固有の半値幅を正確に評価するには、特性 X 線の単色性と平行性では不十分であり、分光結晶が必要となる。単色性と平行性は結晶の回折を繰り返すことにより向上するが、強度は減少する。入射 X 線強度の減少は回折信号強度の減少をもたらし、測定に悪影響を及ぼす。従って、目的に合わせた分光結晶の配置を考慮することが必要となる。本研究で用いた装置では二結晶配置を採用している。

6-4-4. 二結晶 X 線回折法による結晶特性の評価

6-4-3 節で述べた試料[A][B]を用い、二結晶 X 線回折法により結晶特性の評価を行った。図 6.14 に測定結果を示す。ここでは Si のスペクトルを基準とし、Si のピーク波長と GaAs 層のピーク波長の回折角度差を比較することにより格子定数の変化を評価した。試料[A]のスペクトルにおいて、Si と GaAs のスペクトルピーク間の回折角度差は 5335”

となり、試料[B]においては 5292"となった。式(6.2)を用いて、回折角度差からそれぞれの試料におけるGaAsの格子定数を計算すると、試料[A]におけるGaAsの格子定数は5.645Åとなり、試料[B]における GaAs の格子定数は 5.643Åとなった。ここで、測定に用いた二結晶 X 線回折装置の特性 X 線は Cu の $K_{\alpha 2}$であり、その波長は 1.5405Åである。GaAs の格子定数は 5.653Åであり、試料[A]の GaAs の格子定数が試料[B]の GaAs の格子定数と比較して本来の値に近づいていることがわかる。その原因についての考察は 6-4-5 節において述べる。

GaAs スペクトルの FWHM は試料[A]について 178"、試料[B]について 141"となった。二結晶 X 線回折における FWHM は格子配列の完全性を表しているため、CMP を導入することによりGaAs表面に与えられる機械的圧力が、再成長 GaAs 層の原子配列に影響を及ぼしているものと考えられる。

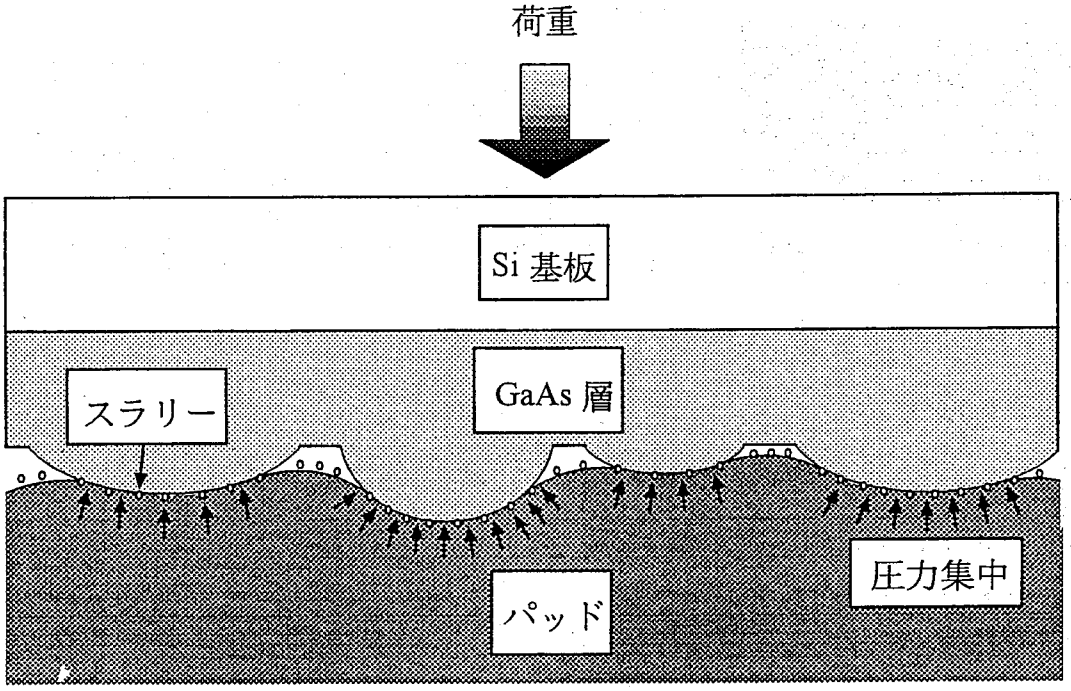
6-4-5. Si 基板上 GaAs の成長過程の変化

Si と GaAs の間に存在する約 4%の格子定数差により、GaAs を Si 基板上にヘテロエピタキシャル成長する際、その初期における成長過程は三次元島状成長となる。よって、GaAs基板上にGaAsを成長する際のようなホモエピタキシャル成長において観察される、二次元的に平坦な成長モードを保つことが難しい。

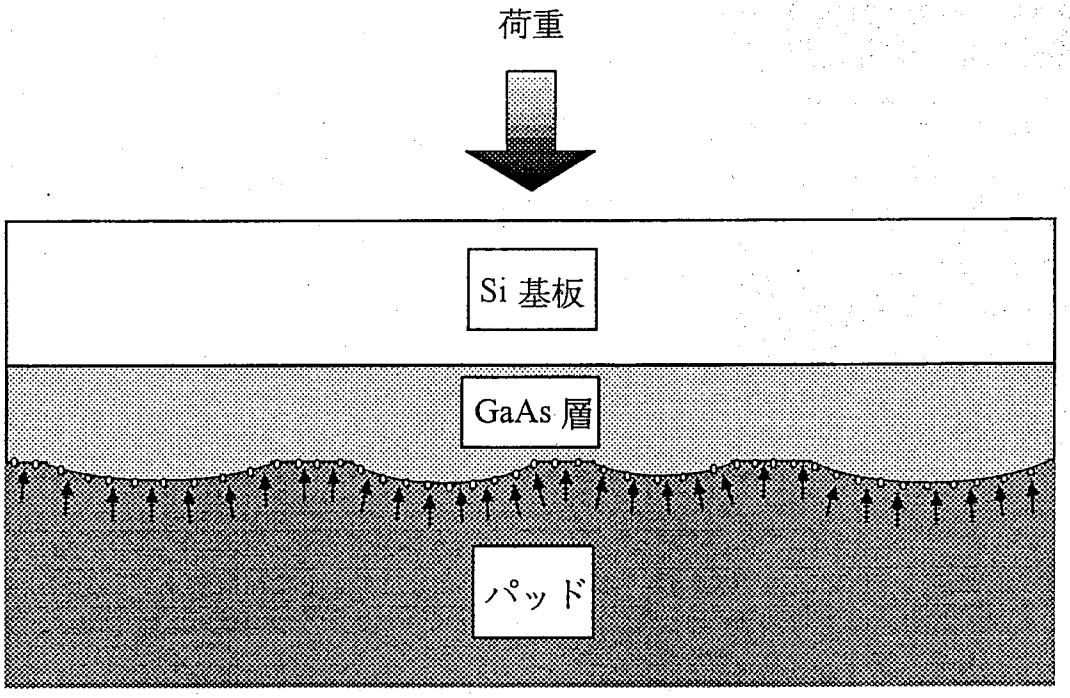
従来の方法で Si 基板上に GaAs の成長を行った試料、CMP 導入後に GaAs 再成長を行った試料、及びGaAs基板上にGaAsを成長した試料のAFM像を図 6.15 に示す。CMP を導入しないで成長した試料には表面に三次元島が形成されていることが確認できる。CMP を導入した後再成長を行った試料においては三次元島は観察されず、ホモエピタキシャル成長のような二次元成長機構に近い成長機構になっていると思われる。CMP を導入することにより Si 基板上 GaAs の表面粗さは GaAs 基板に近い値となり、再成長層は平坦な GaAs 層の上に成長される。よって CMP 導入後に再成長を行う GaAs 層においては、Si と GaAs の物性定数差の影響を受けにくくなり、通常の Si 基板上 GaAs と比較して残留応力が緩和され、格子定数が変化しているものと考えられる。

6-5. まとめ

本章では基板側高反射率 DBR の作製に向け、Si 基板上 GaAs の CMP による表面平坦化について述べた。Si 基板上 GaAs に CMP を導入することにより、Si 基板上 GaAs の表面モフォロジーを大幅に改善することに成功した。また、CMP 導入後に試料を MOCVD 装置反応管内に戻し GaAs 再成長を行っても、試料表面の平坦性は維持されることがわかった。CMP を導入した Si 基板上 GaAs に DBR の再成長を行い、DBR 表面における表面モフォロジーの改善、及び多層膜界面における散乱損失の原因となる膜厚の不均一性は改善されたものの、反射率については従来の方法で作製した Si 基板上 DBR と大差ない特性となった。CMP 導入後に GaAs 再成長を行った Si 基板上 GaAs において、PL 法・二結晶 X 線回折法により結晶特性の評価を行った結果、再成長 GaAs 層において Si 基板上 GaAs に特有の残留応力が緩和されていることがわかった。Si 基板上に GaAs をヘテロエピタキシャル成長する際の三次元島状成長が観察されないことから、CMP を導入することにより成長機構がホモエピタキシャル成長に近くなっているものと考えられる。



(a)　研磨初期



(b)　研磨終期

図6.1　研磨による表面平坦化モデル

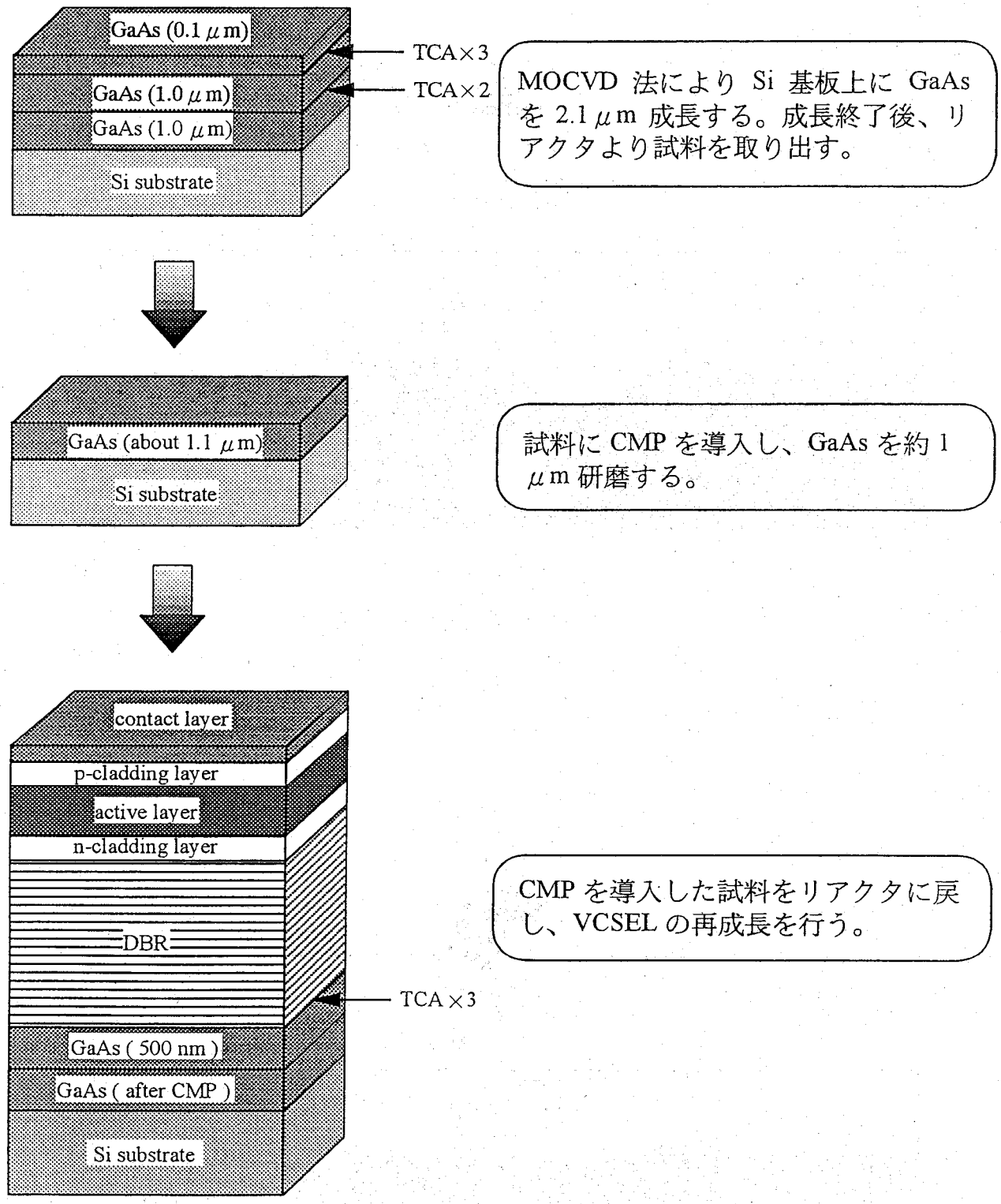


図6.2　CMP を導入して作製する面発光レーザの成長過程

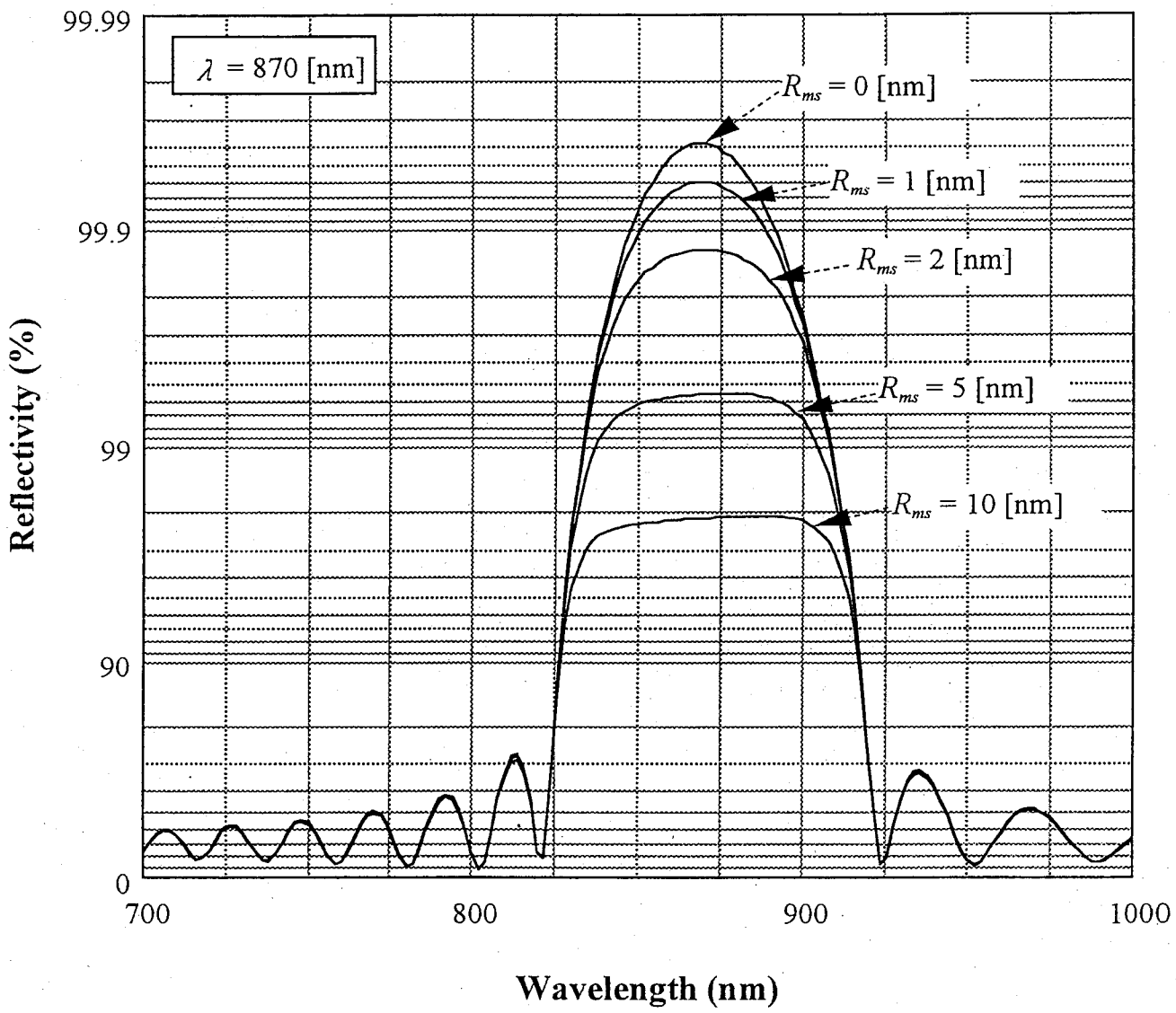


図 6.3　AlAs/$Al_{0.1}Ga_{0.9}As$ 23ペア DBR の R_{ms} を考慮した理論反射率

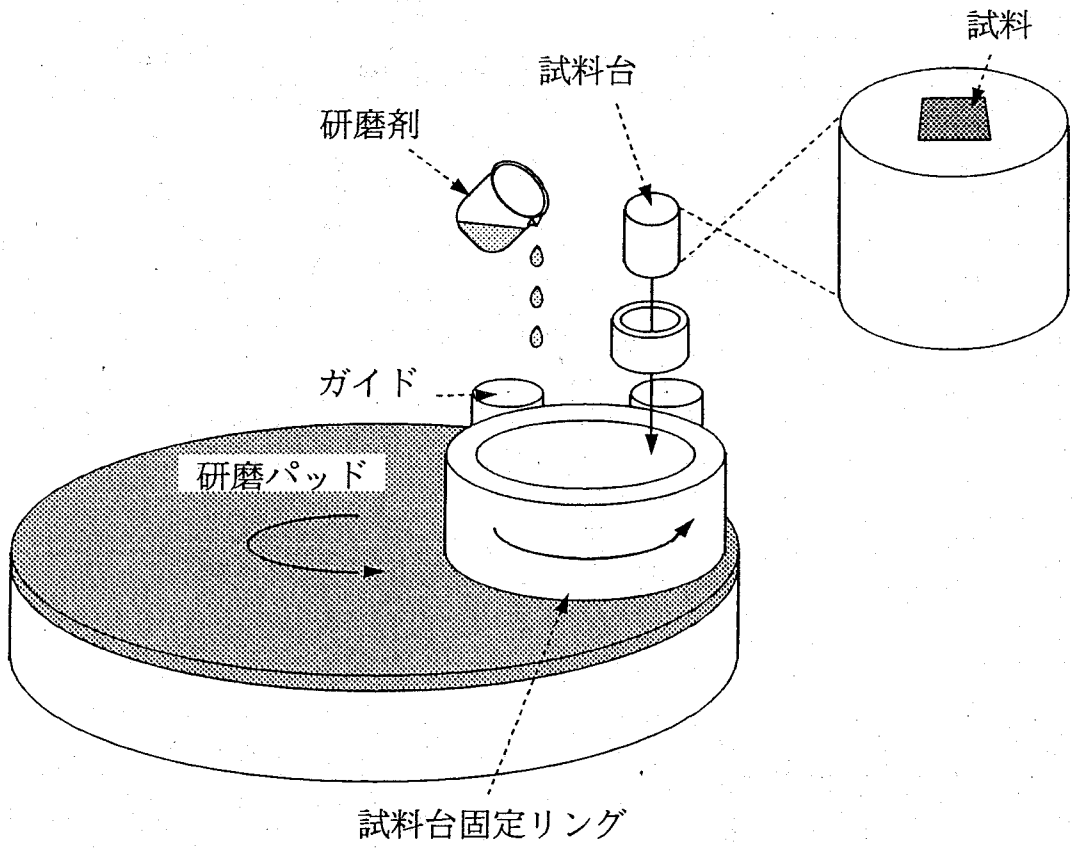


図6.4　研磨装置の概略図

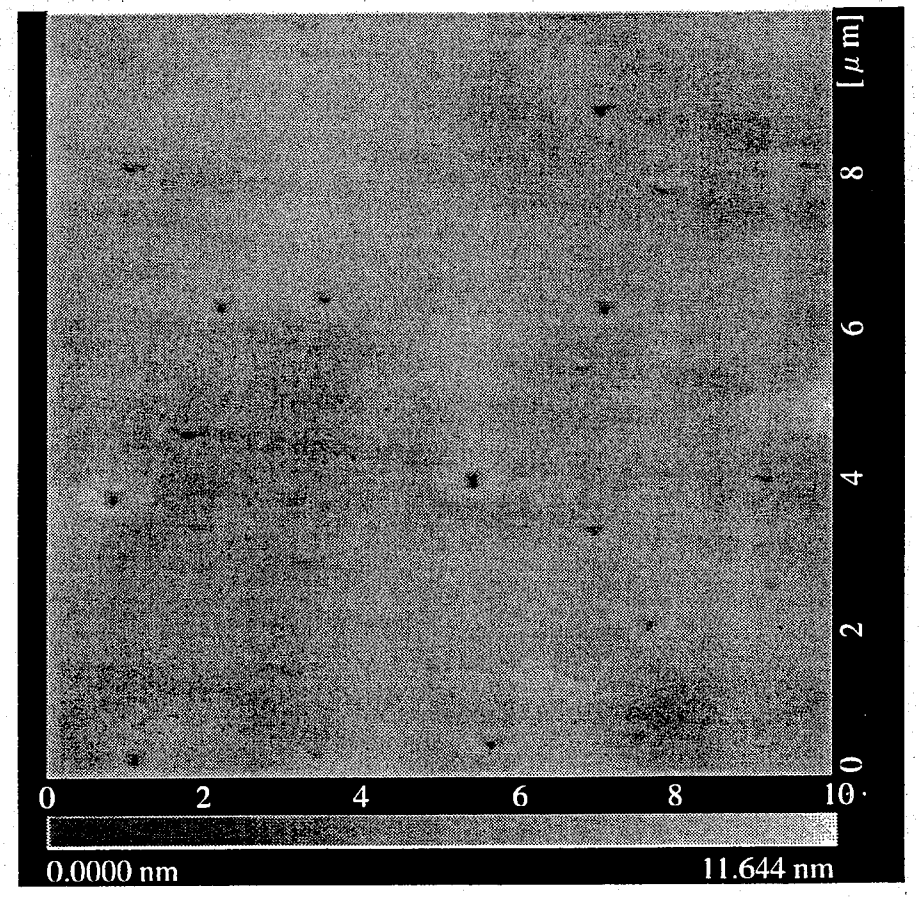
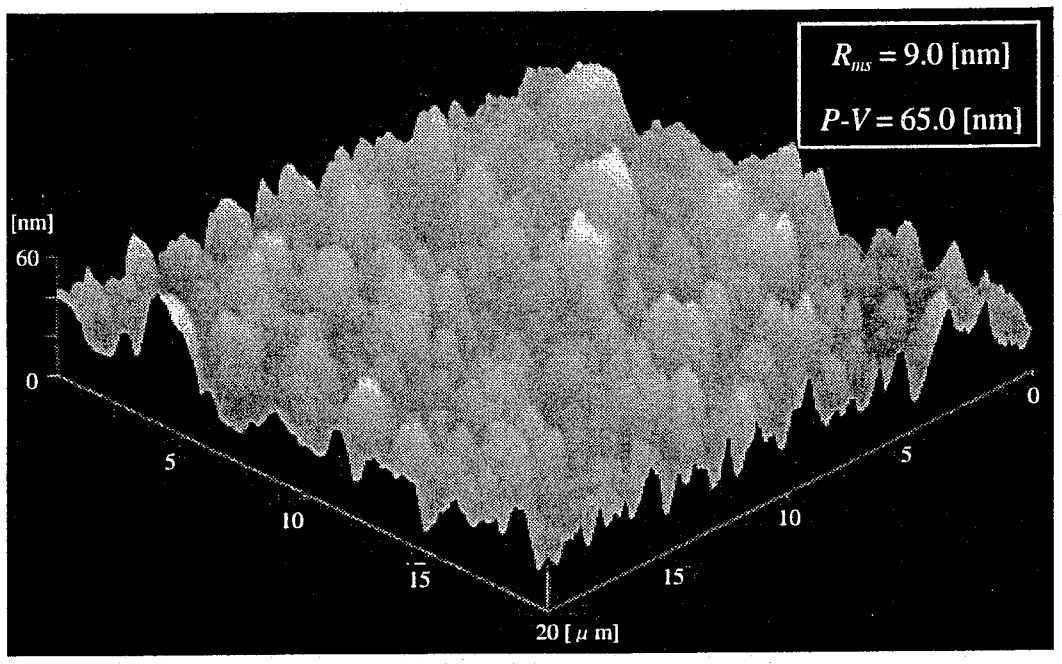
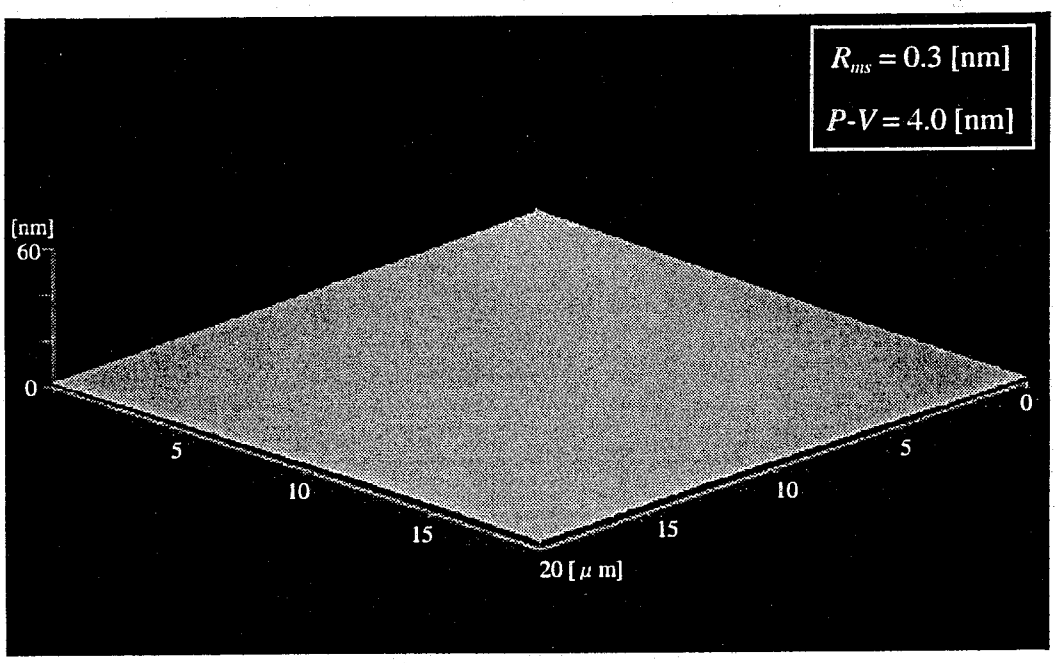


図 6.5 CMP 導入後 GaAs 再成長を行った試料の AFM 像



(a) CMP 導入前の Si 基板上 GaAs



(b) CMP 導入後の Si 基板上 GaAs

図 6.6 CMP 導入前後の Si 基板上 GaAs の AFM 像

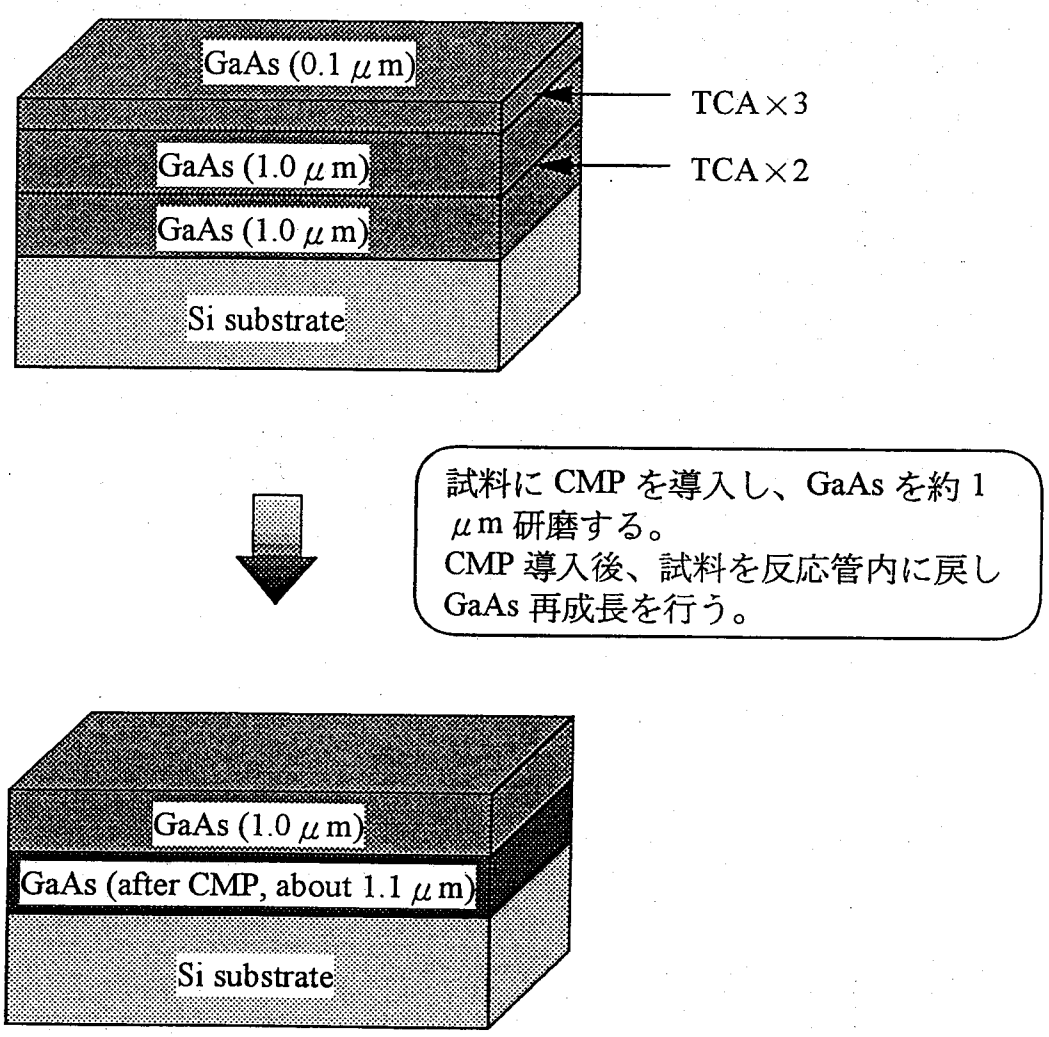
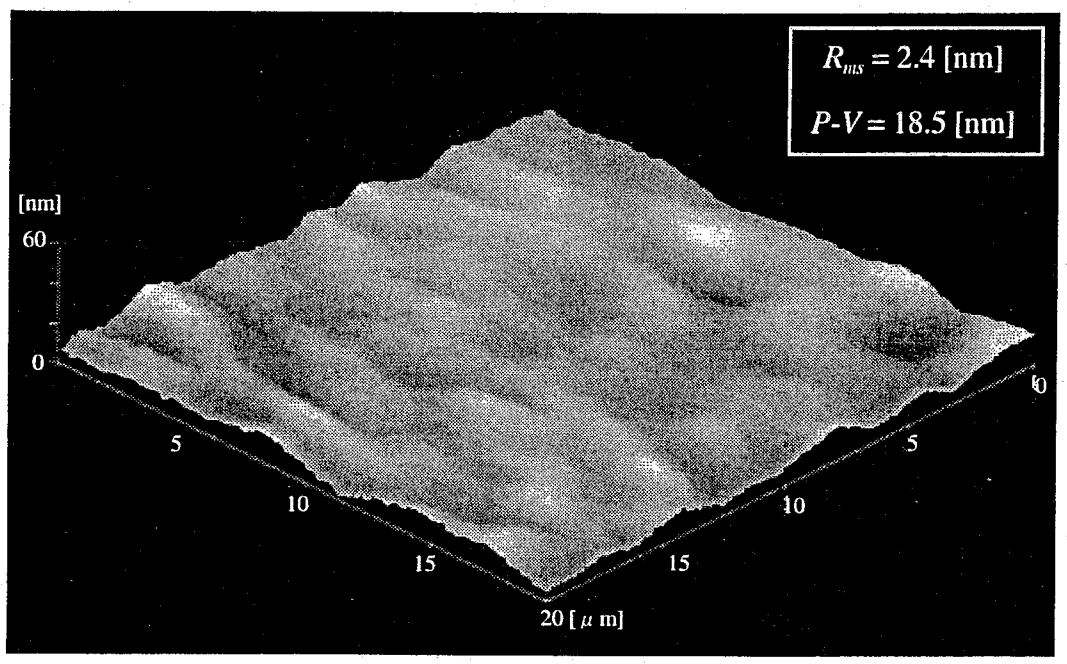
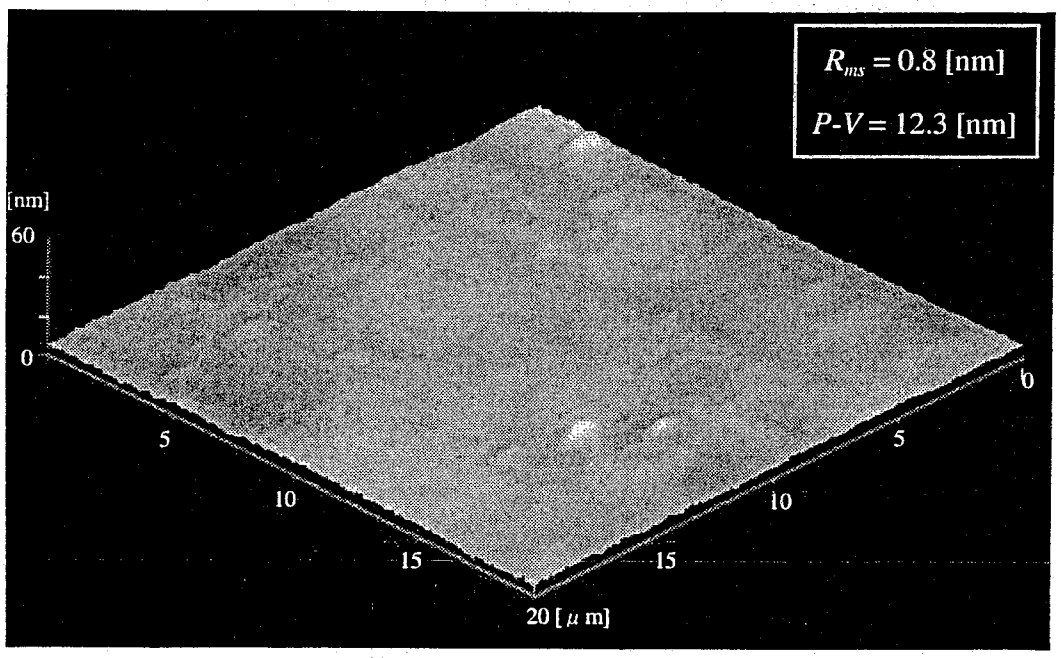


図6.7　表面モフォロジーの観察に用いた試料の構造図



(a) 従来の方法で成長した Si 基板上 GaAs



(b) CMP 導入後再成長した Si 基板上 GaAs

図 6.8 Si 基板上 GaAs の AFM 像

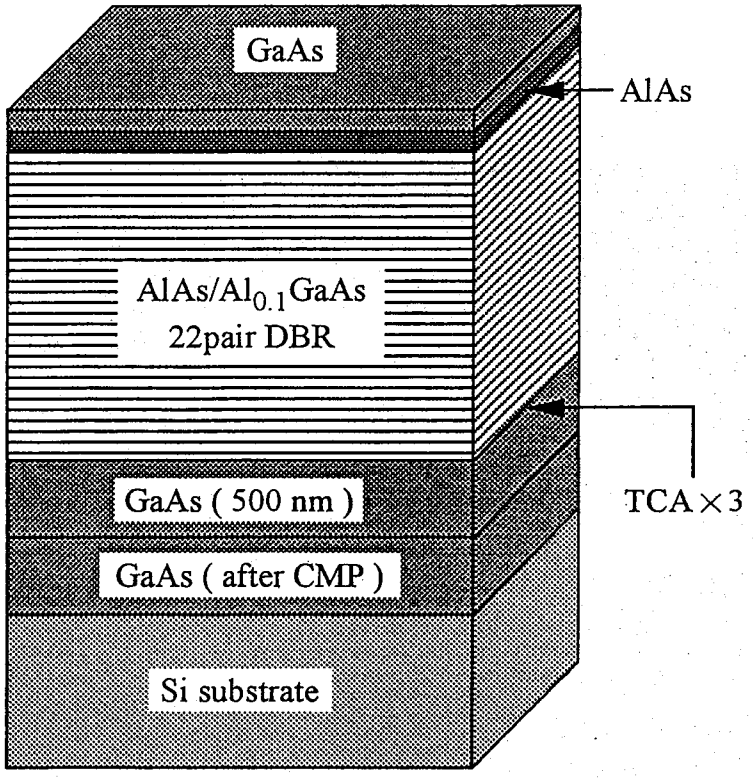


図6.9　CMP を導入して作製した DBR の構造図

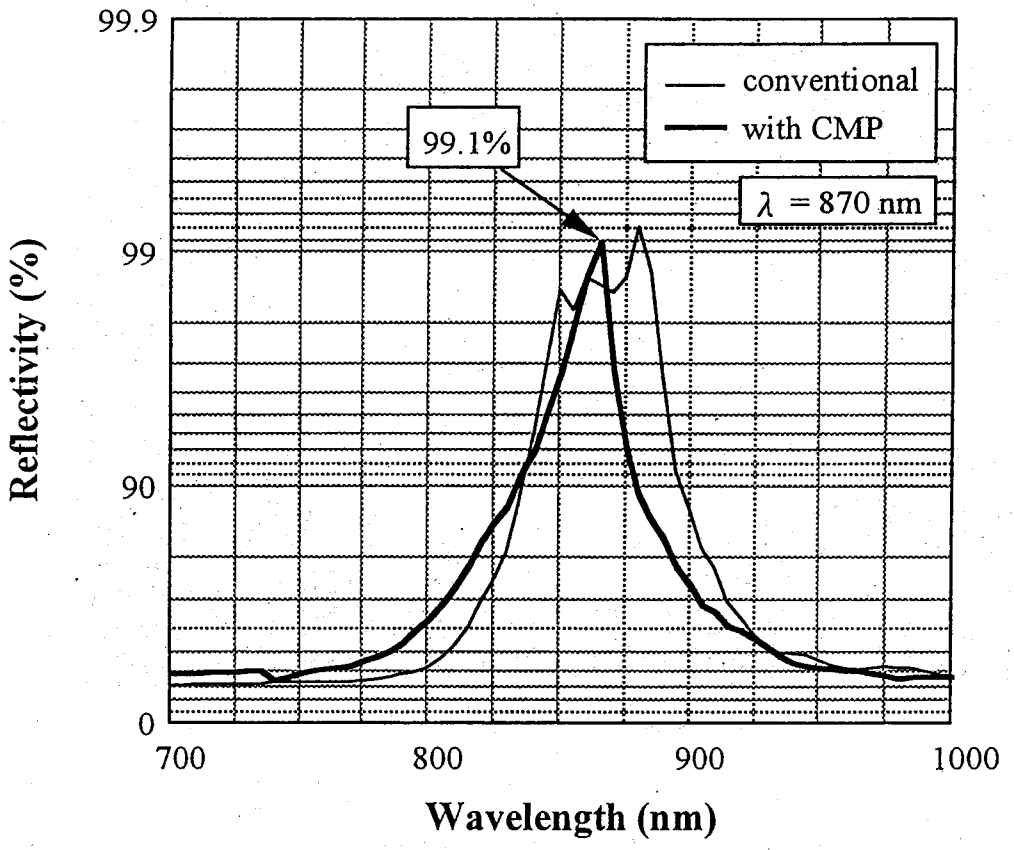
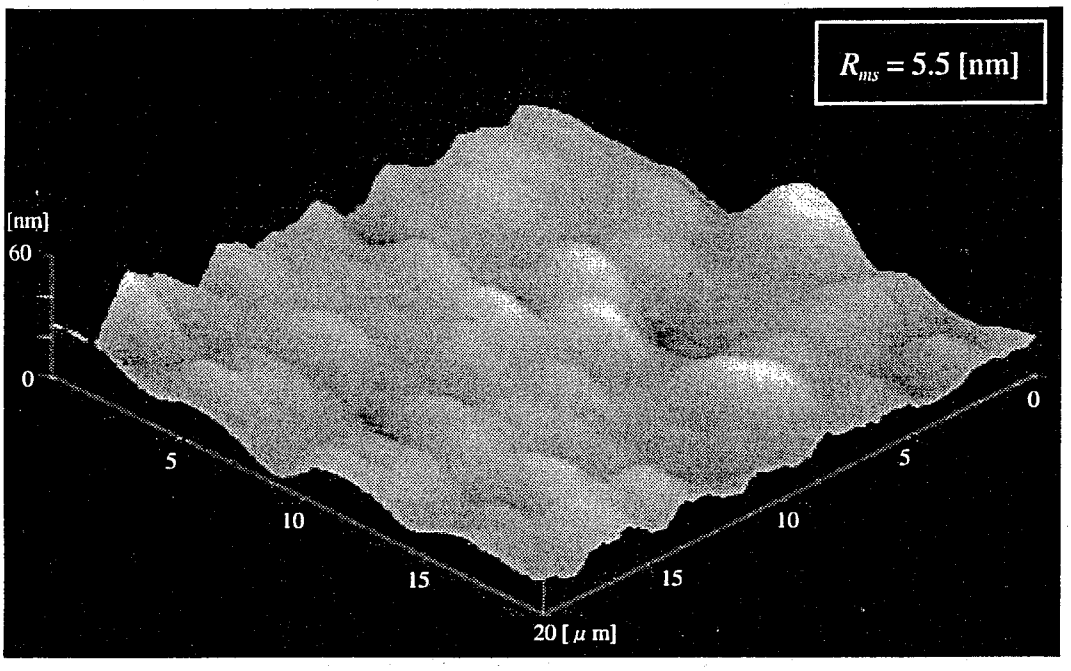
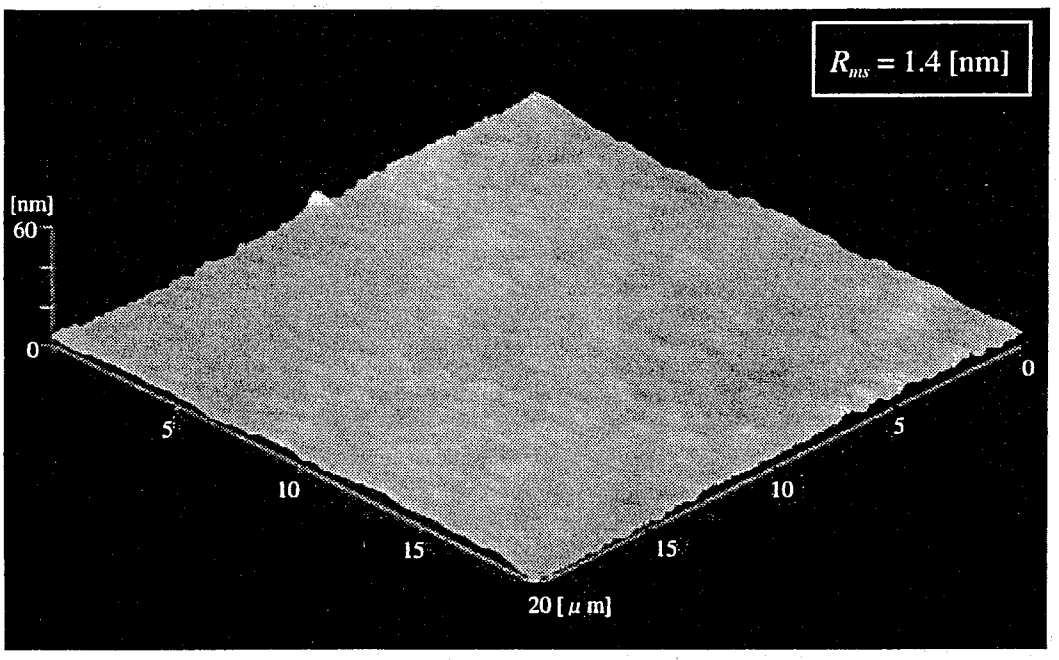


図6.10　CMP を導入して作製した DBR の反射率特性

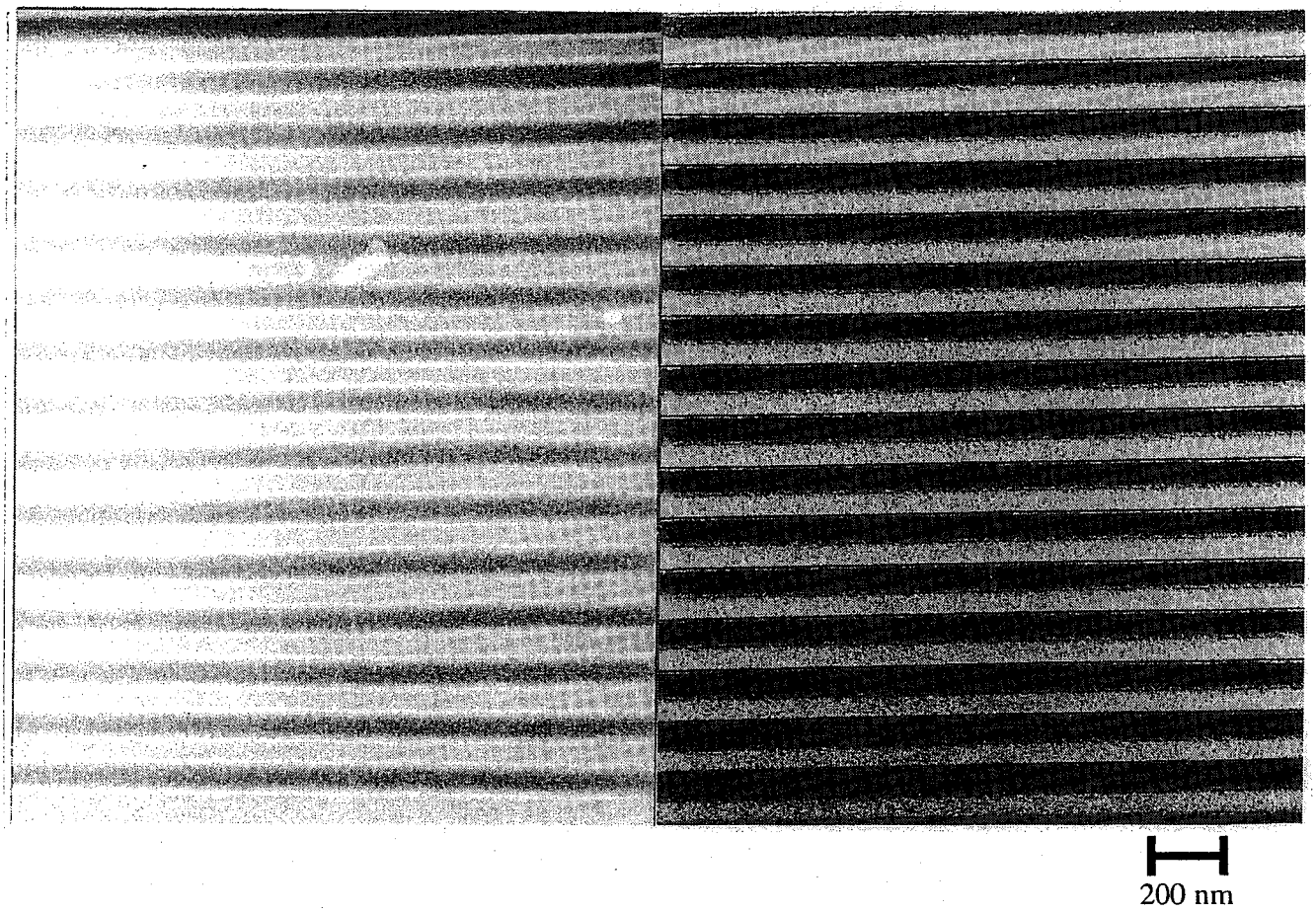


(a) 従来の方法で成長した DBR



(b) CMP を導入して成長した DBR

図 6.11 Si 基板上 DBR の AFM 像



(a) 従来の方法で作成　　(b) CMP を導入して作製

図 6.12 作製した DBR の断面 SEM 像

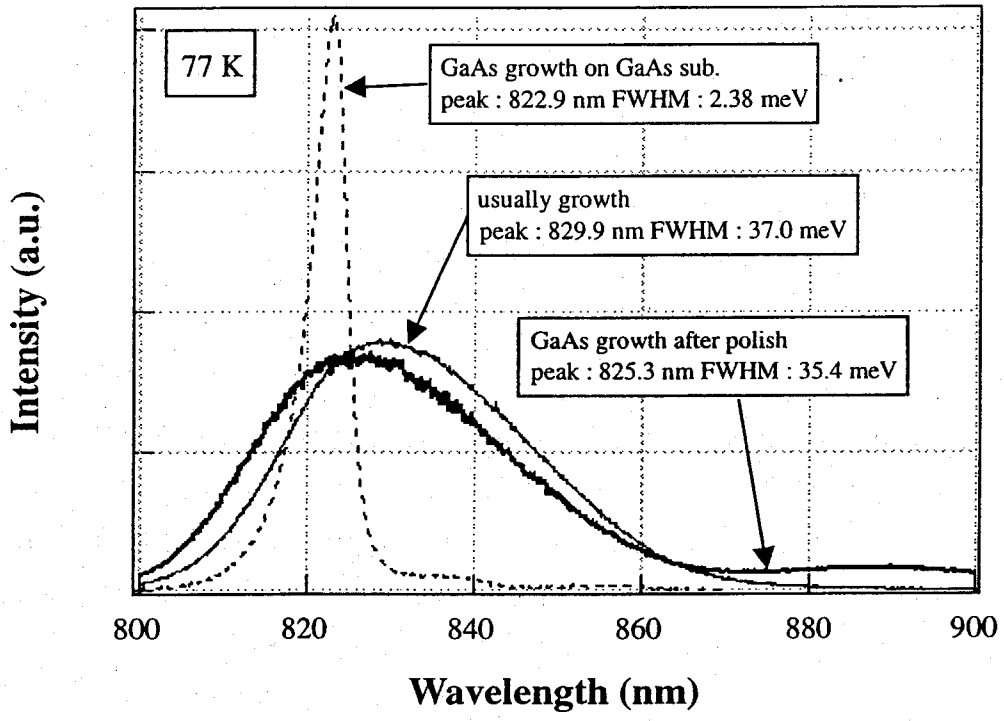


図 6.13 Si 基板上 GaAs の PL スペクトル

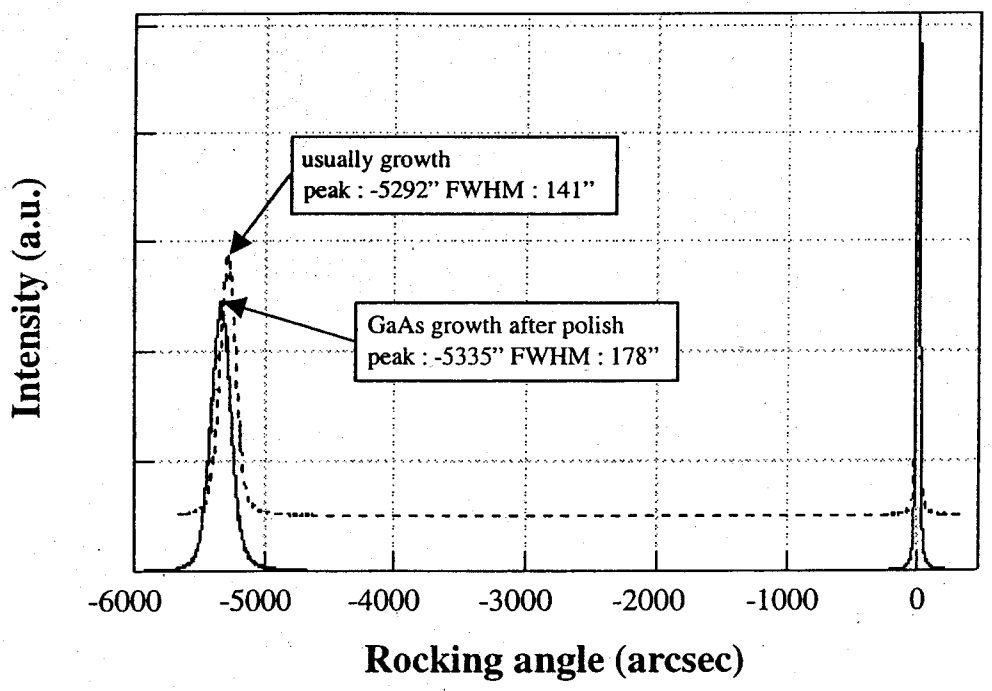
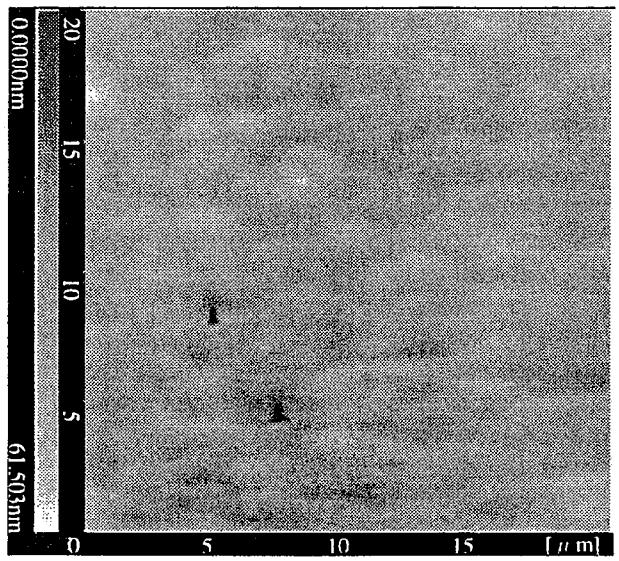
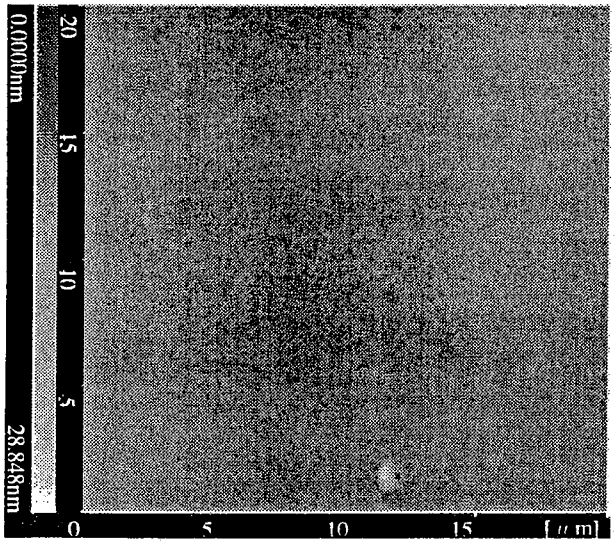


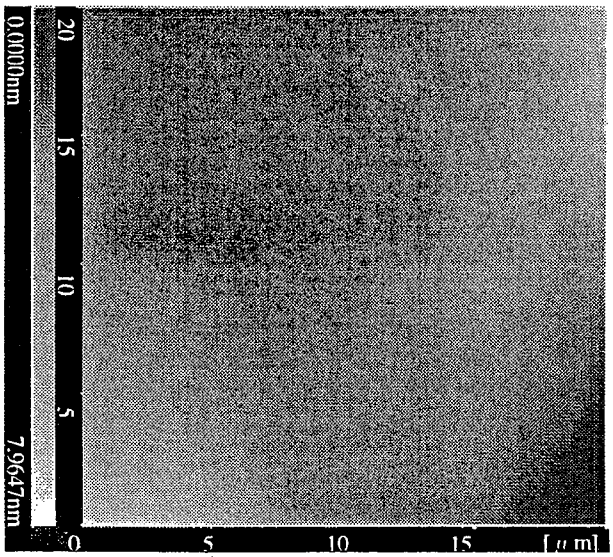
図 6.14 Si 基板上 GaAs の X 線スペクトル



(a)　従来の方法で成長した Si 基板上 GaAs



(b)　CMP を導入して成長した Si 基板上 GaAs



(c)　GaAs 基板上 GaAs

図 6.15　Si 基板上及び GaAs 基板上 GaAs の AFM 像

参考文献

[1] 土肥 俊郎, 河西 敏雄, 中川 威雄 : 半導体平坦化CMP技術（工業調査会）

[2] 吉武 奉文 : 機械振興協会技術研究所加工技術データファイル 9（1985）

[3] 土肥 俊郎 他 : 1989年度精密工学会春季大学学術講演論文集, **G21**, 207（1989）

[4] 吉田 貞史, 矢嶋 弘義 : 薄膜・光デバイス（東京大学出版会）

[5] 根萩 隆智 : 修士論文（1999）

[6] L. Rayleigh : *Proc. Roy. Soc.*, **A79**, 399（1907）

[7] H. Davis : *Proc. Inst. Elec. Engrs.*, **101**, 209（1954）

[8] M. Born and E. Wolf : Pergamon Press, Oxford（1965）

[9] 田岡 峰樹 : 修士論文（1991）

[10] Jacsques I. Pankove : 半導体中における光過程（近代科学社）

第 7 章

総括

本研究は、従来の端面発光型レーザを凌駕する特性を持ち、大規模集積化、生産性の向上、Si 固有の高熱伝導率、機械的堅牢さ及び低価格であるなどの多数の利点を享受することができ、将来の OEIC 実現のキーデバイスとなることが期待される Si 基板上 GaAs 系垂直共振器型面発光レーザの特性改善に向けた研究を行った。

以下に各章の要点、並びに本研究で得られた結果について述べる。

[光出射側高反射率反射鏡の作製]

第 4 章では、面発光レーザの特性を大きく左右する反射鏡の反射率に着目し、光出射側反射鏡の高反射率化に向け設計から作製までを行った。従来本研究室で用いられてきた SiO_2/Au 誘電体薄膜+金属薄膜複合反射鏡では、その作製プロセスの問題から高反射率特性を得ることが困難であるため、光吸収がなく、屈折率差が大きい 2 媒質を選択できることから、少ないペア数で高反射率特性が得られる誘電体多層膜反射鏡を用いることを検討し、その作製を行った。用いた誘電体材料は、本研究室の蒸着装置でも損失のない膜を形成できる MgF_2/ZnS を選択し、7 ペアの多層膜を形成することにより最高反射率 99.8%を得ることができた。これは SiO_2/Au 反射鏡と比較して大幅な反射率特性の改善となり、光出射側反射鏡として用いるのに十分な値であると思われる。

[Si 基板上 GaAs の表面モフォロジーの改善]

第 5 章では、基板側反射鏡の反射率特性改善に向けて Si 基板上 GaAs の TCA による表面モフォロジー改善に関する研究を行った。本研究室において、Si 基板上面発光レーザにおける GaAs バッファ層を成長する際に導入している TCA を改善することにより、表面モフォロジーを改善することに成功している。本研究では TCA の条件を最適化することにより、さらなる表面モフォロジーの改善を図ることができると考えた。TCA の導入後に行う高温保持アニール時間、及びアニール中の AsH_3 流量を最適化することにより Si 基板上 GaAs(1.0 μm)の R_{ms} を 6.9 nm から 3.0 nm へと大幅に改善することができた。しかし、Si 基板上 GaAs(2.1 μm)における R_{ms} は 2.4 nm から 2.0 nm と微少な改善にとどまった。

[CMP による表面モフォロジーの改善]

第 6 章では、Si 基板上 GaAs の表面モフォロジー改善、及び基板側反射鏡の反射率特性改善に向けて CMP に関する研究を行った。Si 基板上 GaAs に CMP を導入して GaAs 表面を研磨することにより、Si 基板上 GaAs の R_{ms} を 3～4 nm 程度から 0.5 nm 程度へと、CMP 導入後に GaAs を 1 μm 再成長した試料においても R_{ms} を 1 nm 以下へと改善することができた。CMP 導入後に面発光レーザの基板側反射鏡となる $AlAs/Al_{0.1}Ga_{0.9}As$ 23 ペア DBR を再成長した試料において、その最高反射率は 99.1% となり、これは従来の方法で作製した DBR の反射率特性と大差ない値となった。しかし、DBR 界面における平坦性は改善されていることが確認できた。

PL 法、二結晶 X 線回折法により CMP を導入して作製した Si 基板上 GaAs の結晶特性を評価したところ、GaAs 層の残留応力が緩和されていることがわかった。また、Si と GaAs の格子定数差に起因する三次元島状成長過程が改善され、ホモエピタキシャル成長のような二次元成長過程に近づいていることが確認できた。

今後の課題

本研究では Si 基板上面発光レーザの実現に向け、その特性に大きな影響を及ぼす反射鏡の反射率特性の改善に重点を置いた研究を行った。しかし、Si 基板上面発光レーザを実現させるためには、反射率特性の改善に加え、急速劣化を防ぐために閾値

電流密度及び転位密度を低減させる必要がある。以下にSi基板上面発光レーザの解決すべき問題点及びその解決法の一例を記す。

[閾値電流密度の低減]

注入電流密度が大きくなるほど転位の成長も速くなるため、閾値電流密度を低減させることができればレーザの寿命を増大させることができると考えられる。その方法の一つとして、活性領域を円柱型に加工することによりレーザ発振に寄与しない領域への電流の拡散を抑制し、無効電流を削減するということが挙げられる。またAlAs層の選択酸化による電流狭窄構造を併用することにより、大幅な閾値電流密度の低減が期待できる。また、現在本研究室では歪み多重量子井戸構造を用いている活性領域の層数及び組成の最適化を行うことにより得られる利得を増大させ、閾値電流密度を低下させることが考えられる。

[転位密度の低減]

活性領域における転位密度の低減は、素子の信頼性の向上において不可欠である。転位密度の低減方法としては、成長後熱処理が挙げられる。本研究室において、成長層を 10μmφ程度の円柱状に加工し、その後熱処理を加えることにより、転位密度の低減さらに残留応力の緩和が確認されている。これを活性領域の微少化のために研究が進められている円柱状構造面発光レーザに応用することにより、特性の改善が期待される。また、ドット状活性領域を用いることにより転位の影響を受けにくい活性領域を形成することが可能である。さらに 3 次元の量子化が可能となり、閾値電流の低減も期待できる。その他の方法として水素パシベーションによる転位の不活性化がある。

[新構造の面発光レーザの作製]

本研究室における面発光レーザは基板の裏側にn型電極、成長層上部にp型電極を形成する構造を採用しているが、基板の裏面を研磨してから電極を形成しているため、研磨加工層の存在により電気的抵抗が大きくなっていることが考えられる。基板表面側に両電極を形成することができれば、そのような問題は回避することができる。また、本研究室において現在は Si 基板と成長層の接着界面における直列抵抗が大きいことが確認されているために用いられていないが、GaAs 基板上の成長層を GaAs 基板からエ

ッチングによって切り離し(ELO ; Epitaxial Lift Off)、Si 基板と直接接着する構造を用いて面発光レーザを作製することも可能になる。この方法では成長層はGaAs基板上に作製されるため転位密度を低減させることができ、高価な GaAs 基板を再利用することができるという利点がある。また、光出射側反射鏡に半導体多層膜反射鏡を用いた構造を採用することも可能となる。これらの方法を用いるには、基板上部に電極を形成するためのプロセス法の確立が必要である。

このように Si 基板上面発光レーザの実現に向け解決すべき問題は多いが、特に高転位密度・急速劣化に関するこれらの問題を解決することができれば、Si 基板上面発光レーザの実用化、さらにその先の OEIC の実現も視野に入ってくるものと思われる。そのために本研究の成果が一助となれば幸いである。