



2005 年度 修士論文

電 子 1225

Modeling of Selective Area Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy and
its Application for the Design of Photonic Devices

InGaAsP/InP 系 MOVPE 選択成長のモデリングと
光デバイス設計応用に関する研究

2006 年 2 月 3 日

指導教官 中野義昭 教授

東京大学大学院 工学系研究科 電子工学専攻

提出者 46394 塩田 倫也

概要 Abstract

本研究は、光ファイバ通信波長帯 $1.55\mu\text{m}$ における光デバイスのモノリシック集積方法の 1 つである有機金属気相成長(MOVPE: Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy)選択成長(SAG: Selective Area Growth)に対して反応工学的解釈を用いてモデル化し、光デバイスの設計手段として応用することを試みたものである。

まず第 1 章で研究の背景と目的を述べた後に、第 2 章では MOVPE 選択成長の既往の研究を紹介し、本研究の目的と、達成するための方法論を明確にする。具体的には、世間的には MOVPE 選択成長では気相拡散が支配的であり、マスク近傍のみに表面拡散が影響すると言われていたことを受け、モデル化を第 1 に気相拡散について行い(第 3 章)、第 2 に表面拡散について行う(第 4 章)ことを決める。

第 3 章では、MOVPE 選択成長の気相拡散が最も支配的であろうとの想定の下、InGaAsP の III 族側製膜種それぞれに対して気相拡散モデルを用い、任意の形状のマスクに対する製膜種の濃度分布を計算することによって、選択成長領域の各地点での組成(即ち、発光波長、歪み)・膜厚を計算する。そしてマスク端から $10\mu\text{m}$ 以内の領域を除く領域においては気相拡散モデルによる特性の計算と精度良く一致することを示し、気相拡散が支配的である想定の妥当性を示すとともにマスク近傍部以外での設計手段となりうることを示す。

第 4 章では表面拡散についてモデル化することを目的とし、第 3 章で残されたマスク近傍での InP 成長の振る舞いをモデル化し、設計可能な範囲をマスク近傍も含めた全域に広げようとした。マスク近傍では異常成長とも呼ばれる特徴ある形状を持つことが知られているが、今回特に異常成長部形成の時間発展を調べることにより、結晶成長初期には表面拡散成分がほとんどないことを示す。そして従来考案されていた選択成長マスクからのマイグレーション成分は全て気相拡散に含めることができ、真に表面マイグレーションとして(100)結晶面に異常成長として寄与するのは(111)B 面からの表面マイグレーションであることを示す。一方 InGaAsP の場合は表面拡散効果がほとんどみられないことを受け、端面部でのファセット形成について考察する。

第 5 章では、第 3, 4 章で行ってきた気相拡散・表面拡散以外の効果について(1)V 族組成の分布(InAsP 成長)、(2)歪み効果の計算の適用範囲(InGaAs 成長)について調べる。気相拡散における V 族一定の想定に限界があり、発光波長 10nm 程度の分布を持たせることを示す。一方高歪み InGaAs の場合に組成比から計算される発光波長と歪み量に矛盾が生じてしまうことを示し、計算方法によっても適用制限を受けることを示す。

第 6 章では、これまでのモデル確立の目的であった、光デバイス設計応用に対して行う。具体的な対象として偏波無依存半導体光増幅器を選び、選択成長領域で偏波無依存特性が得られるような平坦領域の組成(発光波長・歪み)を計算する。実際のデバイス特性を比較し、実験による条件だしと比較した時の本手法の優位性を示す。

最後に第 7 章では本研究を総括し、現状における達成と課題を把握し、今後の展開について述べる。

目次 Contents

| | |
|---|----|
| 第1章 序論 | 1 |
| 1.1. 研究背景 | 1 |
| 1.2. モノリシック集積光通信デバイスの作製手法と応用状況 | 2 |
| A. Etching & Regrowth (エッチング&再成長)..... | 2 |
| B. Quantum Well Intermixing (量子井戸無秩序化) | 2 |
| C. Selective Area Growth (選択成長)..... | 2 |
| 1.3. 本研究の必要性和目的..... | 4 |
| 1.4. 本論文の構成..... | 4 |
| 第2章 MOVPE と選択成長の基本原理..... | 6 |
| 2.1. 有機金属気相成長 (MOVPE: METAL-ORGANIC VAPOR PHASE EPITAXY)..... | 6 |
| 2.2. MOVPE 選択成長に用いる基板作製プロセス手順 | 8 |
| 2.3. 選択成長のメカニズムに対する理論的研究動向 | 8 |
| 2.4. 当研究室における MOVPE 選択成長に関連した取り組み | 11 |
| 2.5. 本章のまとめ..... | 11 |
| 第3章 INGAASP/INP 系選択成長の気相拡散モデル | 14 |
| 3.1. INGAASP/INP 系 MOVPE 選択成長のモデル化 | 14 |
| A. モデルにおける想定事項 | 14 |
| B. 気相拡散モデル | 15 |
| C. D , k_s について | 17 |
| 3.2. 気相拡散モデルパラメータ D/k_s の導出 | 18 |
| 3.3. 気相拡散モデルによる INGAASP 膜厚計算 | 19 |
| 3.4. 気相拡散モデルによる INGAASP の PL ピーク波長計算..... | 21 |
| A. 歪みを受けた発光波長の計算方法 | 21 |
| B. バルク発光波長の計算..... | 24 |
| 3.5. 気相拡散モデルによる INGAASP/INGAASPMQW の PL 波長計算 | 25 |
| A. 量子井戸準位の計算 | 25 |
| B. MQW からの発光波長の計算 | 26 |
| 3.6. 気相拡散モデルの選択成長領域幅依存性 | 27 |
| 3.7. 気相拡散モデルによる INGAASP 膜厚依存性 | 29 |
| A. Matthew&Blakeslee 理論による臨界膜厚の計算方法..... | 29 |
| B. 実験結果・計算結果の議論..... | 30 |
| C. 臨界膜厚 vs. 膜厚計算..... | 31 |
| 3.8. マスクの干渉効果について | 32 |

| | | |
|-------|--|----|
| 3.9. | 膜厚プロファイルの成長領域幅依存性 | 33 |
| 3.10. | 議論とまとめ | 35 |
| 第4章 | 表面拡散を考慮した MOVPE 選択成長モデル | 37 |
| 4.1. | INP 膜厚の時間発展変化 | 37 |
| 4.2. | 表面マイグレーションのモデル化 | 39 |
| 4.3. | 表面マイグレーションの INP 膜厚への適用 | 41 |
| 4.4. | 表面マイグレーションの INGaAsP 膜厚への適用 | 43 |
| | A. 膜厚に対するモデル計算と実験値との比較 | 43 |
| | B. PL ピーク波長 | 44 |
| 4.5. | 表面マイグレーションの供給源に対する議論 | 46 |
| 4.6. | まとめと本章の結論 | 47 |
| 第5章 | 気相拡散・表面拡散の適用範囲 | 48 |
| 5.1. | 選択成長領域幅の狭い場合 | 48 |
| 5.2. | V 族影響 (InAsP 選択成長) | 50 |
| 5.3. | 歪の分布 (InGaAs 選択成長) | 51 |
| 5.4. | まとめ | 52 |
| 第6章 | 選択成長偏波無依存半導体光増幅器の設計 | 54 |
| 6.1. | 偏波無依存 SOA 作製に必要とされる特性 | 54 |
| 6.2. | 偏波無依存型半導体光増幅器の設計 | 55 |
| | A. 引張歪み選択成長の問題提起 | 55 |
| | B. 気相拡散モデルを用いた偏波無依存半導体光増幅器の設計 | 55 |
| | C. 歪み補償構造 | 56 |
| 6.3. | 設計に基づくデバイスの作製 | 58 |
| 6.4. | 設計に基づくデバイスの ASE 測定 | 61 |
| 6.5. | まとめと結論 | 62 |
| 第7章 | 本研究のまとめと結論 | 64 |
| | 本研究に関する発表等 RELATED PUBLICATIONS | 65 |
| | 謝辞 ACKNOWLEDGEMENT | 67 |

第1章 序論

1.1. 研究背景

近年, 社会の情報化は著しく, “ブロードバンド”, “ユビキタス” といった言葉に象徴されるように, 至る所, 様々な形態で, 大容量の情報電子端末を通じて利用されるようになった. それに伴い, ネットワークには幹線系, 支線系からエンドユーザ問わず大容量で強固な通信インフラ環境が必要とされる. またこれらの要求には単なるレーザの特性改善ではなく, Dense Wavelength Division Multiplexing (DWDM)や全光スイッチをはじめとするシステム的アプローチが存在し, 言わばデバイスの多機能化が求められていると言える.

光デバイスの多機能化にはいくつかのアプローチがあり, 個々の機能を持つ複数の光デバイスをハイブリッド集積するのが一番早い解決案である. しかしながら今後, より高密度に集積する事を考えれば, ハイブリッド集積においては個々の歩留まりに加え, 更にアライメントやパッケージングの面, そして価格の面で不利である. ここで, 発光素子・光制御素子を同一基板上に作成するというモノリシック集積することが解決策として挙げられる.

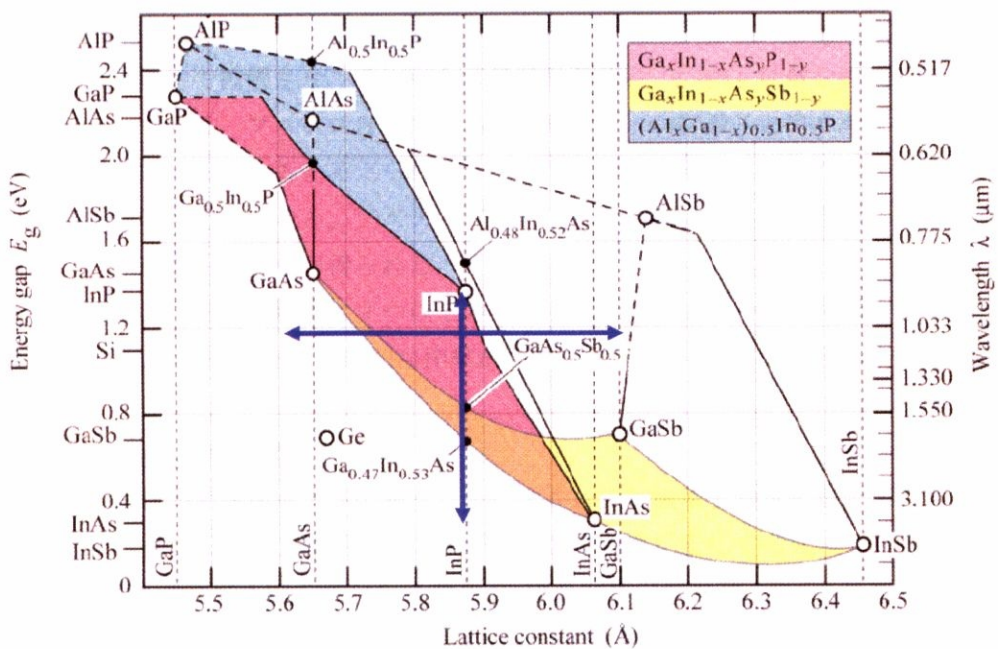


Figure 1-1: III-V 族化合物半導体の格子定数とバンドギャップエネルギー. (Tien et. al., 1985)

特に化合物半導体光デバイスは InP 基板上に InGaAsP, InGaAlAs 系の結晶成長を行うことにより, InP 基板に格子整合しながら, 光ファイバ通信に用いられる 1.55 μm , 1.3 μm といった波長帯を広域に利用することができる. また Fig. 1-1 の通り, InGaAsP, InGaAlAs 4 元混晶では欲した波長を持ちながら,

格子定数を変えることができ、InP 基板に対する任意の歪みを持たせることができ、自由度の大きい結晶成長が可能である。光ファイバの損失の最小損失帯である 1.55 μm 付近で幅広く成長できることから、光デバイスに適した化合物半導体であると言え、これまでに盛んに研究が行われている。

1.2. モノリシック集積光通信デバイスの作製手法と応用状況

モノリシック集積手段の代表的なものとして、エッチング&再成長(Etching & Regrowth)、選択成長(Selective Area Growth)、量子井戸無秩序化(QWI: Quantum Well Intermixing)の3つがあげられる。ここではそれらの特徴を応用用途の立場から述べ、本研究で用いる MOVPE 選択成長の有用性及び欠点を述べる。

A. Etching & Regrowth (エッチング&再成長)

モノリシック集積化の代表的な手法として用いられているのがエッチング&再成長である。エッチング&再成長では、あるバンドギャップを持つ組成の層を通常通り平坦面に成長し、その後バンドギャップを変えたい部分をエッチングにより除去し、その部分にそのもう一つのバンドギャップを持つ組成の層を再成長する方法である。この方法では、各素子をそれぞれ最適な構造で成長できるが、再成長界面(バットジョイント部)ができ、その部分での損失が大きくなってしまう問題がある。また、プロセス工程が多く、必要なバンドギャップの数の分だけ成長が必要になってしまうという問題点がある。

B. Quantum Well Intermixing (量子井戸無秩序化)

QWI はスパッタリング等で SiO_2 を代表とする膜を形成する際に界面にできる点欠陥をアニール処理する事で量子井戸層まで拡散させ、それにより量子井戸の原子の相互拡散を促進してバンドギャップを変化させる方法である。プロセス自体は容易であり、パッシブ素子とアクティブ素子のみの作製では最も手っ取り早い手法であると考えられる。また Fig. 1-3 に示される通り、作製された素子の断面形状を他の集積方法と比較すると、アクティブ部とパッシブ部の境界にできがちな不必要な膜厚不均一性がないという理想的な形状が得られる。

一方問題点としては、同一基板上に3つ以上のバンドギャップ組成の結晶を形成する場合には、保護膜の厚さを領域ごとに変えるなど、特別な作業が必要となり、汎用性に劣るという欠点が見られる。

C. Selective Area Growth (選択成長)

選択成長では、基板の一部をマスクで覆うことにより、成長領域を限定する方法である。これにより、マスク形状に依存してマスク周囲のバンドギャップや膜厚が変化するものである。選択成長の最も特徴的なのが、成長回数が1回で済むことである。成長回数の減少は、デバイス作製コストの低減、歩留まりの向上が見込まれ、数多くの選択成長デバイスが考案されてきた[1]。逆に選択成長の欠点は、欲したデバイス特性を得るために、多くの条件出しを必要とすることである。要は、どのようなマスク形状を用いれば、どのような特性が得られるのかが不明確なのである。

もう一つの欠点は、例えばアクティブ部とパッシブ部の集積を行うためにはバンドギャップエネルギーの差を与えなければならないが、選択成長では主に III 族原料の濃度によって面内集積を行うため

に、バンドギャップ特性の変化を与えると同時に膜厚や歪みも変化してしまうという制御性の悪さである。

但し、バンドギャップ波長を平面内に集積するという点からは最もフレキシブルな手法である。その特徴を生かし、1つの基板から1.52-1.59 μm 波長で40チャンネルのDFBレーザを作製した例や[2]、半導体光増幅器内にバンドギャップエネルギーを変化させることによりクロストークの小さい半導体光増幅器を作製した例があげられる[3]。また窒化物半導体による可視領域での発光も選択成長によって得られており[4]、今後は特に他波長集積方法として特徴が活きてくると考えられる。

更に、選択成長はその根本である結晶成長に選択肢を持たせるものでもある。量子ドットの場合は[5]。ピラー構造によるフォトリック結晶作成[6]などにも用いられており、今後の期待を予想させる。

この他にも、Twin waveguide, Offset Quantum Well 等といったモノリシック集積化手段が提案されている(Fig. 1-4)。それぞれの手法に長所と短所があり、目的に応じた手段が選ばれている。

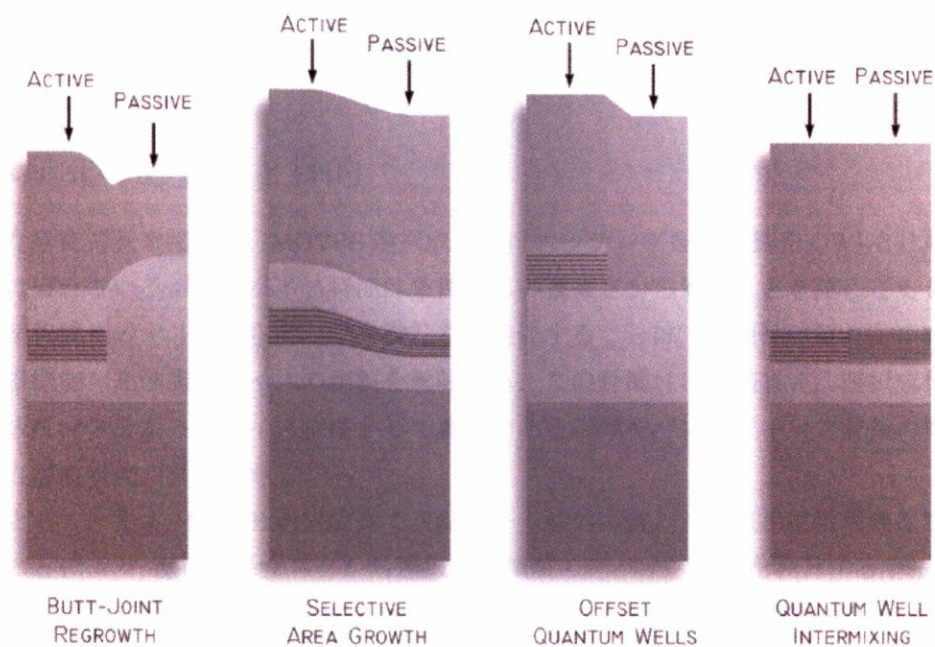


Figure. 1-3: 代表的なモノリシック集積化方法で典型的なアクティブ部・パッシブ部を集積した際の断面図 (Skogen らによる[7])。

| | Gain Elements | Low/High Overlap | Efficient Pumping | Low Loss | Efficient Abs/Tuning | Compactness | Reflections | Complexity/cost |
|--------------------------|---------------|------------------|-------------------|----------|----------------------|-------------|-------------|-----------------|
| Offset Quantum Well | ✓ | ✗ | ✓ | ✗ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| Butt Joint Growth | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✗ | ✗ |
| Selective Area Growth | ✓ | ✗ | ✓ | ✗ | ✓ | ✓ | ✗ | ✗ |
| Twin Waveguide | ✓ | ✓ | ✗ | ✓ | ✓ | ✗ | ✓ | ✓ |
| Quantum Well Intermixing | ✓ | ✗ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |

Figure. 1-4: 代表的なモノリシック集積化方法と、その長所、短所一覧. (ECOC'05 改)

1.3. 本研究の必要性と目的

このような研究背景を踏まえ、MOVPE 選択成長ではエッチング&再成長や QWI と比較して、汎用性に対しては優れているが、デバイス特性は条件出しの複雑さから劣ることを認めざるを得ない。逆に言えば、選択成長のマスクからデバイス設計を可能にすることは、汎用性に優れかつ特性の良いモノリシック多機能・高性能デバイスの創製を意味する。この動機付けを踏まえ、選択成長の原理を踏まえ、選択成長マスクからデバイス特性として重要である膜厚やバンドギャップ波長の推定方法の確立を行うことが本研究の目的である。

その手順として、まず MOVPE 選択成長で支配的と一般的に言われる気相拡散現象に注目したモデルを用いることにより、選択成長マスクから選択成長領域のデバイス特性を設計する手法を確立する。その上で、気相拡散現象によって推定できる範囲を調べ、できるならばその範囲を拡大し、設計範囲を広げていくことを目指す。

1.4. 本論文の構成

本論文では第2章で MOVPE 選択成長の既往の研究を紹介し、本研究の目的と、達成するための方法論を明確にする。

第3章では、MOVPE 選択成長の気相拡散が最も支配的であろうとの想定の下、InGaAsP の III 族側製膜種それぞれに対して気相拡散モデルを用い、任意の形状のマスクに対する製膜種の濃度分布を計算することによって、選択成長領域の各地点での組成（即ち、発光波長、歪み）、また膜厚を計算する。またその適用範囲について調べる。

第4章では表面拡散についてモデル化することを目的とし、第3章で残されたマスク近傍での InP 成長の振る舞いをモデル化し、設計可能な範囲をマスク近傍も含めた全域に広げることを試る。また InGaAsP への適用を試みる。第5章では、第3,4章で行ってきた気相拡散・表面拡散以外の効果について(1)V 族組成の分布(InAsP 成長)、(2)歪み効果の計算の適用範囲(InGaAs 成長)について調べる。第6

章では、これまでのモデル確立の目的であった、光デバイス設計応用に対して行う。具体的な対象として偏波無依存半導体光増幅器を選び、選択成長領域で偏波無依存特性が得られるような平坦領域の組成（発光波長・歪み）を計算する。最後に第7章では本研究を総括し、現状における達成と課題を把握し、今後の展開について述べる。

Reference

- [1] J.J. Coleman, R.M. Lammert, M.L. Osowski, A.M. Jones, “Progress in InGaAs-GaAs Selective-Area MOCVD Toward Photonic Integrated Circuits”, *IEEE J. Select. Topics in Quantum Electron.*, vol. **3**, no. 3 (1997), pp. 874-884.
- [2] K. Kudo, H. Yamazaki, T. Sasaki, M. Yamaguchi, “Wide-Wavelength Range Detuning-Adjusted DFB-LD’s of Different Wavelengths Fabricated on a Wafer”, *IEEE Photon. Technol. Lett.*, vol. **9**, no. 10 (1997) pp. 1313-1315.
- [3] J. Lin, J. Zhang, F.-S. Choa, X. Zhao, J. Khurgin, “A Low-Crosstalk Semiconductor Optical Amplifier”, *IEEE Photon. Technol. Lett.*, vol. **16**, no. 2 (2004), pp. 392-394.
- [4] D. Kapolnek, S. Keller, R.D. Underwood, S.P. DenbBaars, U.K. Mishra, “Spatial control of InGaN luminescence by MOCVD selective epitaxy”, *J. Crystal Growth*, vol. **189/190** (1998), pp. 83-86.
- [5] V.C. Elarde, T.S. Yeoh, R. Rangarajan, J.J. Coleman, “Controlled fabrication of InGaAs quantum dots by selective area epitaxy MOCVD growth”, *J. Crystal Growth*, vol. **272** (2004), pp. 148-153.
- [6] M. Inari, J. Takeda, J. Motohisa, T. Fukui, “Selective area MOVPE growth of InP and InGaAs pillar structures for InP-based two-dimensional photonic crystals”, *Physica E*, vol. **21** (2004), pp. 620-624.
- [7] E. J. Skogen, J.W. Raring, G.B. Morrison, C.S. Wang, V. Lal, M.L. Masanovic, L.A. Coldren, “Monolithically Integrated Active Components: A Quantum-Well Intermixing Approach”, *IEEE Select. Topics in Quantum Electron.*, vol. **11**, no. 2 (2005), pp. 343-355.

第2章 MOVPE と選択成長の基本原則

本章では研究を行うに当たって重要な装置原理として有機金属気相成長装置(MOVPE: Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy)について述べる。今後の実験の共通条件となる選択成長マスクの作成方法についても述べる。また本研究の立場を明確にするために MOVPE 選択成長のモデル化に関する研究状況を調査した。

2.1. 有機金属気相成長 (MOVPE: Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy)

MOVPE (Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy: 有機金属気相成長)は III 族元素 In の原料として TMIn (tri-methyl-indium) や、Ga の原料として TMGa (tri-methyl-gallium), Al の原料として TMAI (trimethylaluminum)等の有機金属原料を用いることから有機金属気相成長と呼ばれている。

有機金属原料は、常温では液体、または固体であるが、飽和蒸気圧が比較的高いため、 H_2 や N_2 をキャリアガスとして用いれば、結晶成長に十分な量の成鳥用原料をガスとして安定して供給することが出来る。この成長法は、原料にガスソースを用い、化学反応や熱分解等によりガスソースの分解或いは他の反応種を生成して結晶成長を行うものである。

このように MOVPE 法では、MBE 法等の他の結晶成長方法とは異なり、結晶成長用の III 族、及び V 族元素の原料を共に室温において気体として取り扱うことが可能である。そのために大面積に渡る薄膜均一性や、薄膜制御性、ガス流量比の制御による組成比の制御・結晶組成の均一性、そしてガス切り替えによる膜厚の制御性や急峻なヘテロ界面の形成を可能にしており、ガス系を操作することで複雑な多層構造にも対応できる。また、原料ガスの混合により多元系材料の形成が容易である。特に MOVPE は MBE と比較して面内均一性に優れ、Light Emitting Diode(LED)、Laser Diode(LD)を始めとする光デバイスの大量生産方法の主力として用いられている。文献としては 1969 年に Masasevit らが GaAs 単結晶を作製したのが始めだと思われる[1]。

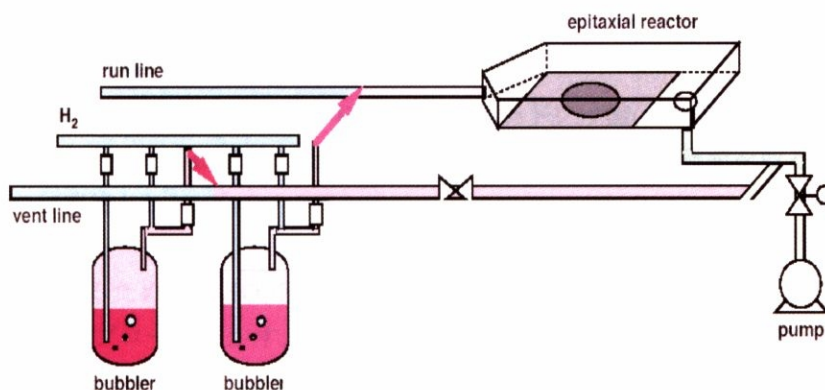
Fig. 2-1 に MOVPE 装置の概念図を示す。有機金属材料はバブラーと呼ばれるスチール容器に密封されており、挿入されたチューブから輸送ガスである水素(純化装置によって水分・酸素等の不純物は取り除かれている)を送り込むことでバブラ管内に飽和蒸気圧を作り、ステンレス配管を経由して(反応管)に送られる。ここで同じく送られた V 族原料は、n ドーパント(H_2S)や p ドーパント(DMZn)と混合され、高温になると熱分解される。そのため高温のサセプタ上での熱分解過程を経て、基板上に化合物半導体の単結晶薄膜が成長される。

実際に使用したのは、当研究室に 1995 年に導入された有機金属気層成長装置 (MOVPE: Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy / MOCVD: Metal-Organic Chemical Vapor Deposition)である。AIXTRON 社製の汎用 MOVPE 装置、AIX200/4 である。AIX200/4 はサセプタ回転式の減圧横型 MOVPE 装置である。基板回転を H_2 ガス流のみによって行い、機械的な部分がないところが特徴的な点である。水平型のリアクター構造を採用し減圧(100mbar)でキャリアガス(本研究では H_2)と原料ガスを基板に吹き付けても熱対流ができにくくなっている。III 族・V 族の各原料はリアクター直前まで混ざらないよ

うになっている。また基板面内の均一性をよくするために基板回転数 79.2 (rpm)で回転している。

原料ガス供給ラインはそれぞれダミーラインを持ち、常に原料ガス供給ラインと同等の流量のキャリアガスを流している。この為に片方を Reactor Line, 他方を Vent(排気)ラインに供給することでリアクタ内の圧力変動を防ぎ、ヘテロ接合など急峻な結晶組成の切り替えを行っている。今回の実験においての使用ガス原料には III 族原料として TMGa, TMIn を用いた。一方 V 族原料としては多くは PH₃ (Phosphine), AsH₃ (Arsine) が用いられるが、本装置では主に安全上の要求から、P の原料として TBP (tertiary-butyl-phosphine), As の原料として TBAs (tertiary-butyl-arsenic)等を用いている。また、ドーパント材料としては DEZn (Diethylzinc), H₂S 等を用いた。

(a)



(b)

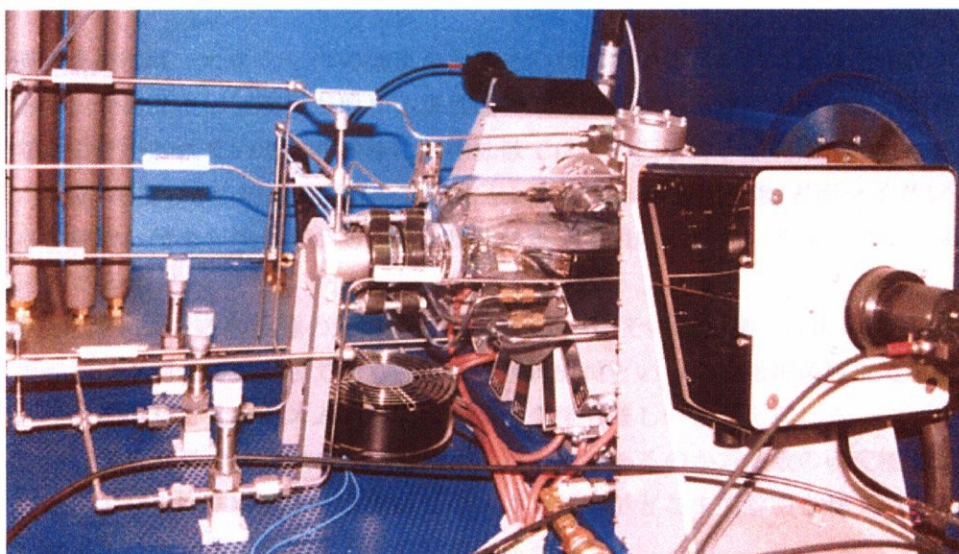


Figure 2-1: (a)水平型リアクタ MOVPE の概念図, (b)本研究で実際用いた AIXTRON 社製汎用 MOVPE 装置 AIX200/4 (Project 1409)の写真.

2. 2. MOVPE 選択成長に用いる基板作製プロセス手順

本節では本論文で全般的に用いる選択成長基板のプロセス手順について述べる。

1. SiO₂ 堆積過程

スパッタ装置(ANELVA 社製, もしくは ULVAC 社製 3 元ミニスパッタ)を用いて, 選択成長マスクとなる SiO₂ を 2inch 基板まるごと 200nm 積む. スパッタレートは(200nm/15min.)であるが, 実験時期・場合によって 20%程度の誤差がある. また基板の中央部と端っこでは 25%程度膜厚が薄い. その後, 必要があれば基板を劈開してサイズを小さくする.

2. パターニング

スピンコータを用いて Primer (OAP), レジスト S1805 をそれぞれ 500rpm 5 秒, 6000rpm 40 秒で塗布し, 90°Cのオープンにて 30 分プリベークする. その後, マスクアライナ装置を用いて選択成長マスクパターンを転写する. 露光時間は 3.8 秒. その後, 現像液(NMD-3)を用いて約 15 秒程現像する. その後に, 110°Cのオープンにて 30 分ポストベークする.

3. 選択成長マスク形成過程

選択成長パターンの SiO₂ を除去するために, バッファードフッ酸(63BHF)に 2 分間つける. その後レジストを完全に除去するために加熱した剥離液(はくり 106)に 5 分, 剥離液を取るためにイソプロピルアルコール(IPA)で置換し, N₂ ブローで乾かす.

4. 成長前基板洗浄手順

表面の酸化膜を除去するために H₂SO₄:H₂O₂:H₂O=7:1:1(SBW)に 5-30 秒つけ, 軽くエッチングする. 次に, 水で洗浄し, N₂ ブローで乾かす. その後なるべく早く MOVPE 装置のグローブボックス内(N₂ 雰囲気)に移し, 成長前まで待機させる.

2. 3. 選択成長のメカニズムに対する理論的研究動向

MOVPE 選択成長には, 大きく 2 つの効果があるといわれている. 一つは基板全体に効果を及ぼす気相拡散であり, マスク上に製膜種が取り込まれないことから生じる濃度勾配によって膜厚や組成にばらつきを与えるとされている. この様に気相拡散ではその振る舞いが明確に示されている. もう一つはマスクの端から数μm の範囲で影響を及ぼすといわれている表面拡散(表面マイグレーション)である. これらの解釈には未だ揺らぎがあるが, 世間の多くで用いられている選択成長のメカニズムの概念図を Fig. 1 に示す.

MOVPE の反応炉における製膜種の反応過程は複雑である. その場観測の技術も進展しつつあるが, 詳細な反応過程等は不明なのが現状である. 更には選択成長といった, 微細領域までを観測することを考えると, その場観測でメカニズムを解明する事は今後も難しいと考えられる.

そこで MOVPE 選択成長のメカニズムがどのようなものであるのか, 多数の研究機関が精力的に解明を行っている. 本章では, MOVPE 選択成長のメカニズムがどこまで解明されているのか, 世間での研究動向を踏まえつつ, 我々の研究方針の特徴を述べる.

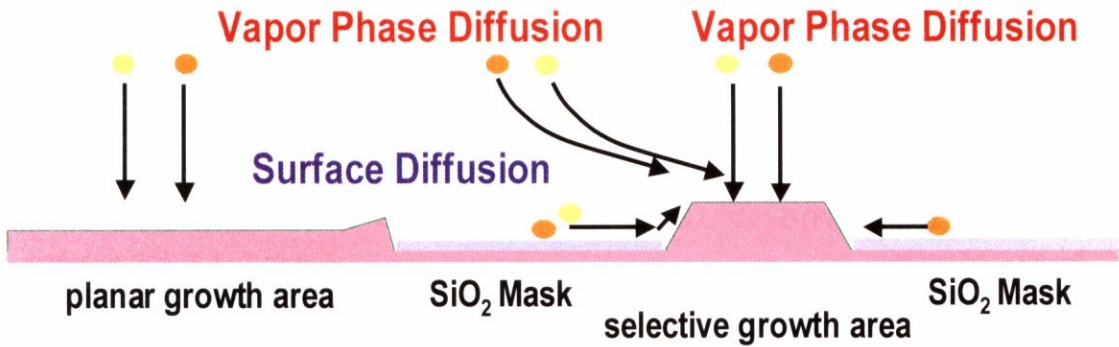


Figure 2-2: MOVPE 選択成長の従来のモデル図。

初期の研究において、選択成長のメカニズムは、表面マイグレーションと気相拡散という2つの構成要素が存在する事が確認された[2]。表面マイグレーションはマスクの極近傍である、選択成長領域の側面部に強く影響すると考えられ、選択成長領域は一般的にリッジ型に形成される事が知られた。一方気相拡散はウェハ表面の淀み層におけるマスク上に付着しなかった製膜種の蓄積による濃度の勾配により、選択成長領域に向けたフラックスが生じることに起因すると考えられている。

Coronell らは、質量バランスを考慮した表面拡散を合わせたモデルを考案した[3]。モデルは製膜種の付着確率、滞留時間、マスク上の表面拡散長をパラメータとしている。Yamaguchi らは[4]、SiO₂マスクによって選択成長端 1 μ m 程度の拡散長を持つ製膜種の作用があり、その後脱着することを示した。脱着の際に、気相拡散のメカニズムにより、気相拡散の拡散長により選択成長領域に製膜種が運ばれるとしている。

一方、Gibbon らは幅広い領域では表面マイグレーションは無視できることを示し、2次元のラプラス方程式に基づいたモデルを考案した[5]。そのモデルは III 族製膜種それぞれに対する気相拡散パラメータを用い、均一なマスクを題材に計算を行った。Alam らは、それを3次元に拡張し、不均一な幅のマスクでのシミュレーションを InGaAsP バルクについて行った[6]。ラプラス方程式は有限要素法 (FEM: Finite Element Method) を用いて解かれ、組成比のシフトと膜厚の推定に成功している。この手法は本研究でも用いる。

Fujii らは気相拡散と表面拡散両方を含めたモデル (Fig. 2-3(a)) を発表し、結晶表面での原料の拡散長、マスク上での原料の拡散長と、マスク上と結晶表面上における固層への取り込みと脱着の時定数の比という3つのパラメータで InP 膜厚の推測を行っている[7]。論文で用いられている3つのパラメータ値はそれぞれ、 $\tilde{L}^E = 70\mu\text{m}$ 、 $\tilde{L}^M = 130\mu\text{m}$ 、 $\tilde{t}_E^M = 8.2$ である。結晶表面上と気相の間に表面拡散層という中間層を導入し、原料濃度の主体的なものとみなしているのが特徴的である。更に、基板に溝を製作しても膜厚分布ができることから表面拡散の影響が小さいことを示すと共に、選択成長の効果には成長時の圧力が重要であることも示している[8]。

一方、Greenspan は Gibbon のモデルにおいて唯一のパラメータである D/k_s の値が混晶の場合は InGaAsP の組成比によって異なることを示した[9]。これは、2元系の場合と異なり、In や Ga の製膜種が様々な反応プロセスを経て結晶に取り込まれている事を予想させる。特に、As 濃度に依存して In が取り込まれやすいなどの触媒的効果が考えられている。また同様に Oh らは、 D/k_s の値が、V 族が PH₃ や AsH₃ といった Hydride 化合物を用いた場合と、TBP, TBAs といった有機金属化合物を用いた場合で異なることを示している[10]。

Greenspan らは、選択成長領域端でできる異常成長の時間発展性に注目し、表面拡散が選択成長時に形成される(111)B面からの表面マイグレーションと想定して計算した。その場合、特にマスク近傍

での GRE の膜厚依存性をよく説明できることを素過程の反応から導いている[11]. この手法は本研究で用いる.

Rondanini らは, リアクタスケール, 選択成長領域上の表面拡散, ファセットによる表面マイグレーションについて, それぞれシミュレーションしマルチスケールシミュレーションを総合的に行っている[12]. 特に, 表面マイグレーション成分が(111)B 面からのものと想定すると, 実験事実と精度良く一致することをモンテカルロシミュレーションによって示している(Fig. 2-3(b)). これは上の Greenspan らの説を肯定するものである.

また, これらを補足する実験として, Oh らは, マスク幅が大きすぎる時に, マスク上にドロップレットが出来る条件について, マスク上に一定の原料濃度を越えた時に多結晶が形成されることを示している[13].

Tsuchiya らは, InGaAsP/InP の選択成長において In 組成の減少と共にエッジでの異常成長が小さくなっていくことを系統的に調べた[14]. また InGaAlAs/InP 系の選択成長を行い, Al 系の典型的な成長温度の 700°C 付近という高温成長においては, 表面マイグレーション長が長いことと脱着までの時間が短いことに起因し, 異常成長が小さくなることを示している.

NEC のグループでは選択成長領域が 2 μm 以下という狭幅選択成長を用いて特にデバイス応用の点から目覚ましい活躍を見せている. 1993 年頃から InGaAsP 系 MQW 構造での発光波長の制御法を考案しているが[15], 狭幅選択成長の場合は, 実験的な試行錯誤を繰り返さないといけない状況ではある. Sudo らは[16], 試行錯誤の中でも, マスクの干渉効果を重ね合わせでうまく説明できることを示し, 設計方法に工夫を行っている. III 族 In, Ga に対してマスクの干渉効果を調べ組成比を求めることから膜厚, 発光波長を精度よく推測する方法を確立し, その成長圧力依存性を調べている[17].

モデル化に関する研究のほとんどは, GaAs, InP といった 2 元系の膜厚について再現している. これらは製膜種の供給過程を知る上で重要である. 一方, 実際にデバイス応用となりうる InGaAsP の膜厚や発光波長を再現したものは Alam らの例が挙げられるが, その範囲はまだまだ広いとは言えず, 発光波長の例では 1145-1195nm といった範囲である. 一方, 応用上重要な狭幅選択成長での発光波長は Sudo らの例にみられるように, 試行錯誤的に求めるのが現状である. 素過程・モデルからの計算と応用上における試行錯誤的な試みといった, 両者の間に隔たりが存在していることがわかる.

本論文ではマスク形状から選択成長領域の組成, 膜厚及びバンドギャップ分布を計算する方法を示し, さらに, 光集積素子に必要なバンドギャップを作るためにどのようなマスク形状を設計すればよいのかを考えていく.

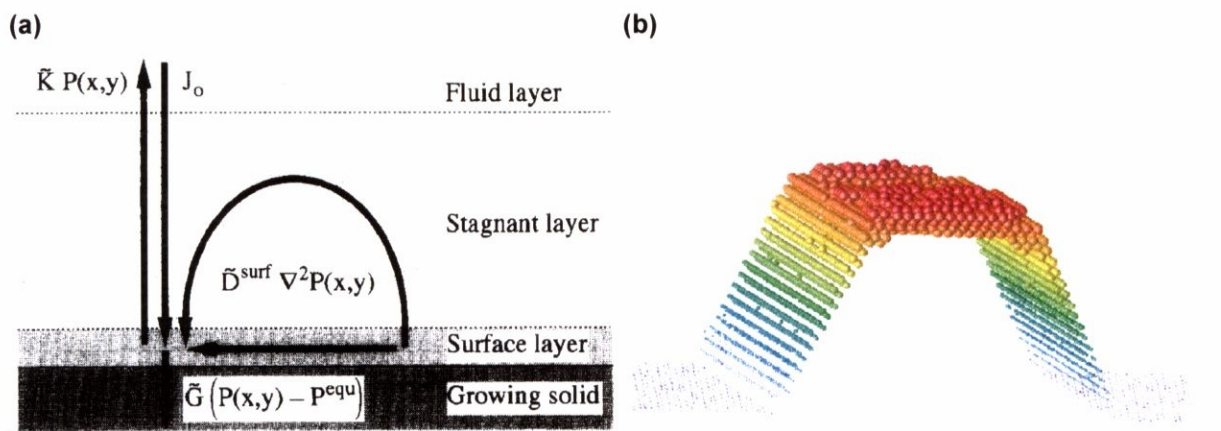


Figure 2-3: 選択成長モデル図. (a) Fujii らによる気相拡散効果を含めた表面拡散モデル. (b) Rondanini らによる Kinetic モンテカルロ法を用いた GaAs の膜厚プロファイル.

2.4. 当研究室における MOVPE 選択成長に関連した取り組み

前節で述べた世間での MOVPE 選択成長への各取り組みの中、中野研究室、杉山研究室、マテリアル工学専攻霜垣研究室では共同研究として選択成長を用いたデバイスから、MOVPE 選択成長の原理をモデル化しデバイス応用に役立てる研究、選択成長を利用して結晶成長を解析する更なる基礎過程の研究が行われている。特に、本研究に関連した MOVPE 選択成長のモデリングという点では、Oh が先進的に行っていた。Oh らは MOVPE 成長をリアクタースケールでナビエ・ストークスの式などが支配的であることに注目したマクロスケールシミュレーションと、結晶表面上での淀み層では拡散方程式が支配していることに注目したミクロスケールシミュレーションとに分けている。このように、ある領域に注目し、そこで支配している方程式（支配方程式）を用いるのが、マルチスケールシミュレーションである。

本研究は、基板表面上での拡散方程式に着目したミクロスケールでの計算を引き継ぎ、前任者の土居氏によって InGaAsP 用に向けたものを引き継いだものである。

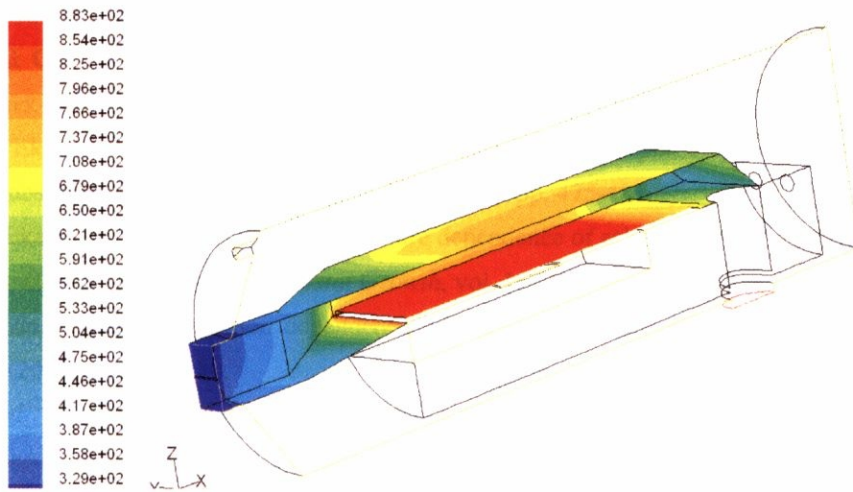


Figure 2-4: MOVPE 成長マクロスケールシミュレーション (Im et al., [18])

2.5. 本章のまとめ

本章では本研究の実験の中心となる、MOVPE 成長の原理と、選択成長基板の作成方法を述べた。これらは本研究にて一貫して用いるものである。また MOVPE 選択成長モデルの研究状況を調べ、モデルからのアプローチを推測方法として捉えた場合は、まだ推測できる領域が狭いことがわかり、一方応用用途として重要な InGaAsP 狭幅選択成長では試行錯誤的な手法が用いられていることがわかった。

本研究ではこの隔たりを埋めるべく、MOVPE 選択成長モデルを設計用途として積極的に展開する。世間的な研究状況から、MOVPE 選択成長では気相拡散現象がマスクから離れた広域に渡り支配的であり、表面拡散現象がマスクの近傍で支配的に影響していることがわかりつつある。そこで本論分では第 1 に、気相拡散に注目したモデルを用いて設計用途として用いることを試みる。その後、第 2 に表面拡散に注目したモデルを用いて設計範囲を広めるという手法を用いることにする。

Reference

- [1] H. M. Manasevit, "Single-crystal gallium arsenide on insulating substrates", *Appl. Phys. Lett.*, vol. **12**, no. 4 (1968), pp. 156-159.
- [2] O. Kayser, R. Westphalen, B. Opitz, P. Balk, "Control of Selective Area Growth of InP", *J. Crystal Growth*, Vol. **112** (1991), pp. 111-122.
- [3] D.G. Coronell, K. F. Jensen, "Analysis of MOCVD of GaAs on Patterned Substrates", *J. Crystal Growth*, vol. **114** (1991), pp. 581-592.
- [4] K. Yamaguchi, K. Okamoto, "Lateral Supply Mechanism in Selective Metalorganic Chemical Vapor Deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. **32** (1993), pp. 1523-1527.
- [5] M. Gibbon, J. P. Stagg, C.C. Cureton, E.J. Thrush, C.J. Jones, R.E. Mallard, R.E. Pritchard, N. Collis, A. Chew, "Selective-Area Low-Pressure MOCVD of GaInAsP and Related Materials on Planar InP Substrates", *Semicond. Sci. Technol.* Vol. **8** (1993), pp. 998-1010.
- [6] M.A. Alam, R. People, E. Isaacs, C.Y. Kim, K. Evans-Lutterodt, T. Siegrist, T.L. Pernell, J. Vandenberg, S.K. Spta, S.N.G. Chu, D.V. Lag, L. Smith, "Simulation and Characterization of the Selective Area Growth Process", *Appl Phys. Lett.*, Vol. **74** (1999), pp. 2617-2619.
- [7] T. Fujii, M. Ekawa, S. Yamazaki, "A theory for metalorganic vapor phase epitaxial selective growth on planar patterned substrates", *J. Crystal Growth*, vol. **146** (1995), pp. 475-481.
- [8] T. Fujii, M. Ekawa, S. Yamazaki, "Growth pressure dependence of selective area metalorganic vapor phase epitaxy on planar patterned substrates", *J. Crystal Growth*, vol. **156** (1995), pp. 59-66.
- [9] J.E. Greenspan, "Alloy composition dependence in selective area epitaxy on InP substrates", *J. Crystal Growth*, Vol. **236** (2006), pp. 273-280.
- [10] H.-J. Oh, M. Sugiyama, Y. Nakano, Y. Shimogaki, "The effect of group V precursor on selective area MOVPE of InP/GaAs-related materials", *J. Crystal Growth*, vol. **261** (2004), pp. 419-426.
- [11] J.E. Greenspan, C. Blaauw, B. Emmerstorfer, R.W. Glew, I. Shih, "Analysis of a time-dependent supply mechanism in selective area growth by MOCVD", *J. Crystal Growth*, Vol. **248** (2003), pp. 405-410.
- [12] M. Rondanini, C. Cavallotti, D. Moscatelli, M. Masi, S. Carrà, "A combined fluid dynamic and 3D kinetic Monte Carlo investigation of the selective deposition of GaAs and InP", *J. Crystal Growth*, Vol. **272** (2004), pp. 52-58.
- [13] H.J. Oh, M. Sugiyama, Y. Nakano, Y. Shimogaki, "The Effect of Group V Precursor on Selective Area MOVPE of InP/GaAs-Related Materials", *J. Crystal Growth*, vol. **261**, no. 2-3 (2004), pp. 419-426.
- [14] T. Tsuchiya, J. Shimizu, M. Shirai, M. Aoki, "InGaAlAs selective-area growth on an InP substrate by metalorganic vapor-phase epitaxy", *J. Crystal Growth*, Vol. **276** (2005), pp. 1252-.
- [15] T. Sasaki, M. Kitamura, I. Mito, "Selective metalorganic vapor phase epitaxial growth of InGaAsP/InP layers with bandgap energy control in InGaAs/InGaAsP multiple-quantum well structures", *J. Crystal Growth*, vol. **132** (1993), pp. 435-443.
- [16] S. Sudo, K. Mori, T. Sasaki, "Mask interference effect in a densely arrayed waveguide fabricated by using narrow-stripe selective MOVPE", *J. Crystal Growth*, Vol. **261** (2004), pp. 404-410.
- [17] S. Sudo, Y. Yokoyama, T. Nakazaki, K. Mori, K. Kudo, M. Yamaguchi, T. Sasaki, "Growth pressure dependence of neighboring mask interference in densely arrayed narrow-stripe selective MOVPE for integrated photonic devices", *J. Crystal Growth*, vol. **221** (2000), pp. 189-195.

[18] I.T. Im, H.J. Oh, M. Sugiyama, Y. Nakano, Y. Shimogaki, "Fundamental Kinetics Determining Growthrate Profiles of InP and GaAs in MOCVD with Horizontal Reactor", *J. Crystal Growth*, vol. **261**, no. 2-3 (2004), pp. 214-224.