

第3章 InGaAsP/InP 系選択成長の気層拡散モデル

3.1. InGaAsP/InP 系 MOVPE 選択成長のモデル化

通常、MOVPE による InGaAsP の成長は TMGa (Tri-Methyl Gallium) や TMIIn (Tri-Methyl Indium) といった III 族原料と比べて TBAs (tertiary-butyl Arsine) や TBP (tertiary-butyl Phosphine) といった V 族原料が大過剰に供給される環境で行われるために、結晶の成長速度は III 族原料の量で決定される。MOVPE ではそれぞれの原料が気相中で分解され、それが基板に吸着されて結晶が成長していくために、III 族原料の熱分解反応で生じた MMGa (Mono-Methyl Gallium: $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$) などの中間生成物(製膜種)の基板直上における濃度が結晶の速度を決定することになる。

MOVPE 選択成長の場合はマスクの無い領域(成長領域)でのみ製膜種が結晶に吸着され、結晶と反応して結晶に取り込まれるために、基板直上で製膜種の濃度分布が生じ、それが成長領域での成長速度の分布を生み、膜厚にも分布が生じることになる。さらに InGaAsP の場合は III 族原料が TMGa, TMIIn の 2 種類あるため、Ga と In の組成の比率にも分布が生じ、バンドギャップも結晶内で均一でない分布を持つようになる。

製膜種の濃度分布は、マスク上の空間で高濃度、成長領域の上の空間で低濃度となり、マスク上の空間から成長領域の上の空間へと製膜種が拡散することになるが、この拡散の仕組みは大きく 2 つあると考えられている。1 つは表面拡散、もしくは表面マイグレーションと呼ばれるもので、マスクの吸着された製膜種がそのままマスク表面を移動して成長領域へと拡散していくという仕組みである。表面拡散の効果があると考えられているのは一般的にはマスク端から数 μm 程度の距離までであり、製膜種がマスク端から成長領域表面を数 μm 以上移動していると、その間に製膜種が結晶と反応して取り込まれたり、結晶から離脱して気相へ戻ったりしてしまうからだと考えられる。もう 1 つは気相拡散と呼ばれるもので、それについて以下に詳しく述べる。マスク端から数 μm 以上はなれた領域における製膜種の拡散は、この気相拡散が支配的であるとされており、本研究でも、この気相拡散の観点から考察を進める。

A. モデルにおける想定事項

上にも述べたように MOVPE 選択成長法では III 族製膜種が膜厚をほぼ決定する要因であり、また III 族製膜種が一般的に拡散律速であるのに対し、V 族製膜種は反応律速と言われている。これら 2 つを考えると、V 族製膜種の濃度分布は無いと想定できる。そこで、MOVPE 選択成長の振る舞いを考えるにあたって、III 族製膜種の振る舞いについてのみ考える。

また、表面拡散の効果があると考えられているのは一般的にはマスク端から数 μm 程度の距離までである。製膜種がマスク端から成長領域表面を数 μm 以上移動していると、その間に製膜種が結晶と反応して取り込まれたり、結晶から脱着して気相へ戻ったりしてしまうからだと考えられる。本研究ではまず気相拡散に着目し、主にマスク端から 10 μm 以上離れたところについて解析を行う。

この距離は十分に表面拡散が無視でき、解析の第 1 歩として気相拡散に焦点を絞ったものである。実際の応用用途としても、曲がり導波路や複雑な形状の素子を作製するために、選択成長後にパター

ニング、エッチングプロセスが通常存在し、本研究では通常選択成長領域幅は 20 μm 以上である。

従って、まず選択成長領域幅が十分広い選択成長を行い、選択成長を欲したバンドギャップを得るための手段として用いる。

以上をまとめると、気相拡散モデルでは

- ・ 幅広領域に注目し、気相拡散に基づいたモデルを用いる。
- ・ III 族製膜種(Ga, In)が選択成長の特性を決めている。
- ・ V 族製膜種には濃度勾配がないと想定する。

を前提としたモデルを行う。

B. 気相拡散モデル

気相拡散に基づいた製膜種の振る舞いを示すモデルを Fig. 3-1 に示す。各項を説明すると、まず製膜種の濃度 C の気相中での分布は拡散方程式

$$\nabla^2 C = 0 \quad (2.1)$$

に従う。基板上の成長領域においては C の濃度勾配が表面反応速度定数 k_s [m/s] と表面近くでの製膜種濃度 C_s の積に比例することから、

$$-(D\nabla C) \cdot \vec{n} = k_s C_s \quad (2.2)$$

で表されるフラックスが生じる。ここで D [m^2/s] は製膜種の気相の拡散係数である。この D と k_s の値が Ga 製膜種と In 製膜種と異なることが Ga 製膜種と In 製膜種に異なる空間分布を持たせ、成長された結晶にバンドギャップの分布をもたらすことになる。本モデルの最も特徴的なのはここで、拡散(D) と反応(k_s)の比(D/k_s)によって、MOVPE 選択成長における製膜種の振る舞いが決定されるというものである。

式(2.2)から、製膜種濃度の空間分布は D/k_s に依存することが分かる。 D/k_s が大きい時は拡散係数が大きく、また製膜種が吸着されにくいことから、マスク形状による製膜種濃度の分布は一様に近い状態になり、逆に D/k_s が小さい時は製膜種濃度に偏りの大きい分布が生じると考えられる。また、境界条件として、マスク上では製膜種が吸着されないこと、扱う空間の側壁部分では対称性から製膜種が側壁を越えて移動しないことから、マスク側壁部分では、

$$-(D\nabla C) \cdot \vec{n} = 0 \quad (2.3)$$

であり、また、基板から十分離れた所では、製膜種の濃度は一定値 C_0 であるとして、

$$C = C_0 \quad (2.4)$$

とした。

これらの境界条件の下で拡散方程式を解くことで製膜種の濃度分布が得られる。マスクが無い場合の成長領域表面近傍での製膜種濃度 C_{sp} は解析的に得られ、

$$C_{sp} = \frac{C_0}{1 + \frac{Hk_s}{D}} \quad (2.5)$$

となる。この方程式は、Ghandi と Field による水平 CVD リアクターにおける基板表面への反応種のフラックスのものと同様である[1]。Fig. 3-1(a)に示されるモデルを数値的に解き、表面での任意の場所の製膜種濃度とこの C_{sp} を比較する事により、どれだけ製膜種が選択成長によって増えているかがわかる。

また、Ujihara らは Fig. 3-1 の境界条件が選択成長領域しかない場合は理論的に解け

$$v_g = \frac{vD_g \pi (C_\infty - C_c)}{wr_s \left\{ \ln \left[\sinh \left(\frac{\pi d}{y_0} \right) \right] - \ln \left[\sinh \left(\frac{r_s}{y_0} \right) \right] \right\}} \cong \frac{vD_g (C_\infty - C_c) y_0}{wr_s d} \quad (2.6)$$

で表されることを示している[2]. 式展開の場合, 定性的に挙動がわかり, 式(2.6)によれば選択成長領域は選択成長マスク幅と選択成長領域幅の比で決まることが示されている. 実際, 本研究でもそのようになっている.

InP, GaAs といった 2 元系では In, Ga 製膜種の供給量によって膜厚が決定するので, どれだけ成長が促進されたかを示す値となる. 平坦領域での膜厚と, 選択成長によって促進された膜厚の比を Growth Rate Enhancement (GRE)と呼ぶ.

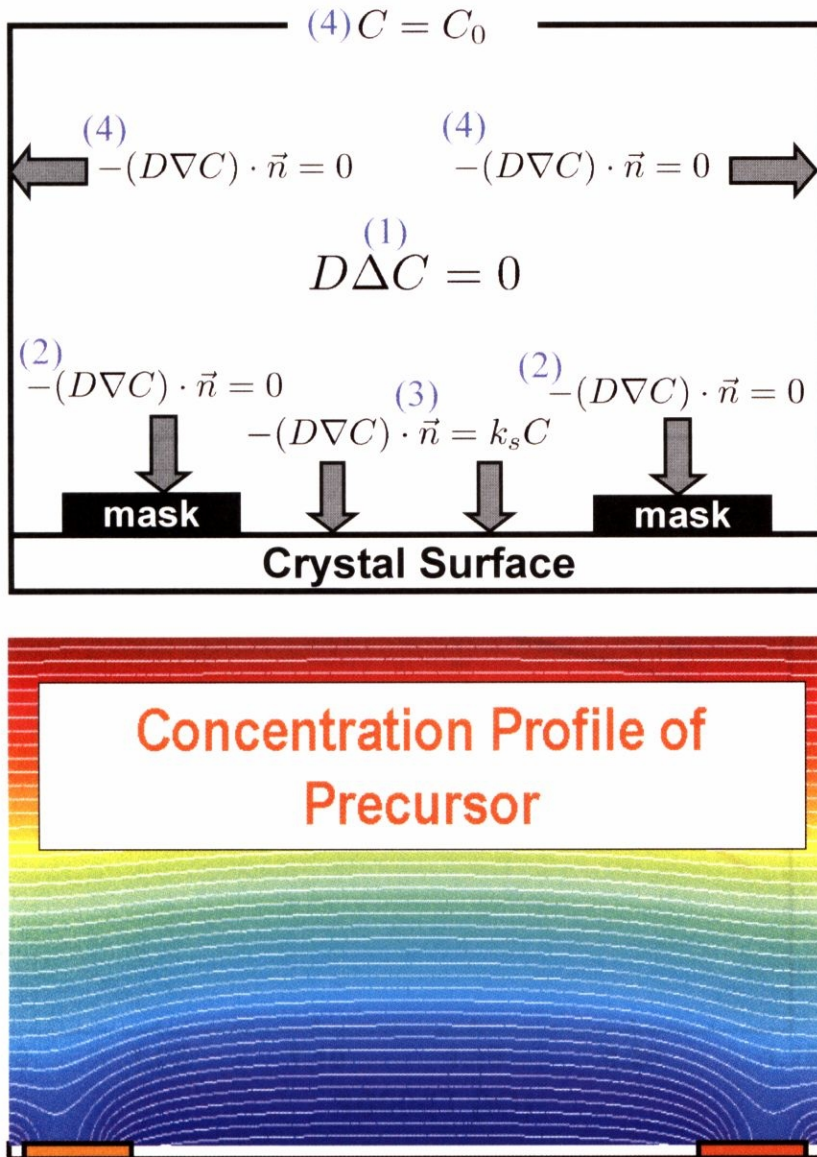


Figure 3-1: 選択成長の気相拡散の(a)モデルと, (b)実際に製膜種濃度の空間分布を計算した例.

C. D , k_s について

k_s は表面反応定数で、単位は[m/s]である。 D はマクロスケールシミュレーションで、 k_s はミクロスケールシミュレーションで求めることができる。ここでは GaAs, InP での選択成長の膜厚によって、 D/k_s の値を求めたものを用いる。 k_s は製膜種の種類や、温度に依存する。気相拡散定数 D は Chapman-Enskog の式から理論的に求められる。Chapman-Enskog の式は Moffat らによると、 H_2 ガス下での TMGa の拡散定数は、

$$D = \frac{2.23 \times 10^{-5} T^{1.73}}{P} \quad (2.6)$$

で示される[3]。 k_s は付着確率 γ を用いて

$$k_s = \gamma \sqrt{\frac{RT}{2\pi W}} \quad (2.7)$$

と表される。但し、 R はガス定数、 T は温度(K)、 W は製膜種の分子量である[4]。 k_s は MOVPE 成長では通常測定し得ない値であるが、選択成長を行うことにより D/k_s の値を得て、式(2.7)から k_s を逆算することができる。

その k_s のアレニウスプロットを Fig. 3-2 に示す。この図の通り、普段 InGaAsP を成長する 610°C ($100/(610+273)=1.13$)では Ga に関しては安定しているが、In に関してはまだ反応律速領域であるといえ、値に揺らぎの大きいことがわかる。

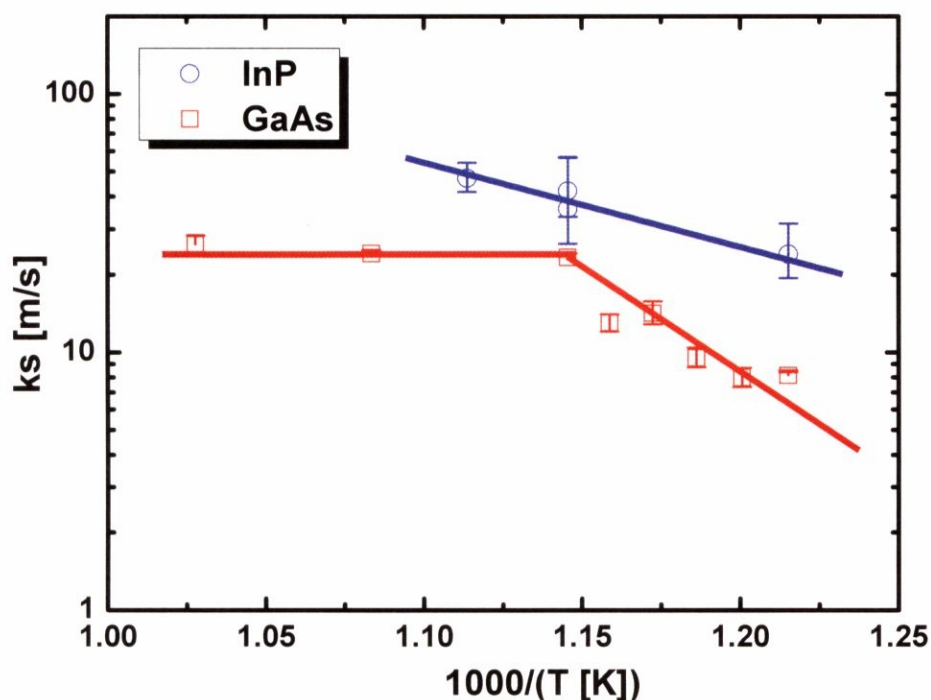


Figure 3-2: GaAs, InP の反応速度定数 k_s のアレニウスプロット (Oh らによる) .

3.2. 気相拡散モデルパラメータ D/k_s の導出

モデルを用いる下準備として、モデルにおける各製膜種のパラメータを求める。気相拡散モデルにおけるパラメータは D/k_s の1つである。従って D/k_s に適当な値を代入すれば、製膜種濃度は一意に決定する。GaAs, InP といった2元系製膜種ではそれぞれ Ga, In の振る舞いによって膜厚が決定されるから、選択成長の膜厚分布に合うような D/k_s を求めることによって、Ga, In の D/k_s を求めることができる。

そこで表面拡散の効果を十分に無視できるように、マスク間隔を $360\mu\text{m}$ と広幅にしたマスクパターンを用い、GaAs, InP といった2元系の選択成長を行った。平坦成長領域での膜厚で正規化し、GRE とした分布を Fig. 3-3 に示す。

温度・圧力といった成長条件による D/k_s の値の挙動を我々のグループでは Oh らが詳細に調べている[5]。Fig. 3-3 では実測値を点、計算値を実線で示している。InP に対しては D/k_s の値が $20\mu\text{m}$ とした時にはほぼ実測値と一致する膜厚プロファイルを得ている。従って、In の D/k_s の値 $20\mu\text{m}$ を得た。同様に、GaAs の場合は D/k_s の値を $190\mu\text{m}$ とすることによって実験結果とよく一致する。これにより、Ga の D/k_s の値 $190\mu\text{m}$ を得た。

特に InP の場合はマスク近傍で誤差が目立つ。これは In 製膜種のマスク近傍からの表面拡散を示していると考えられる。今回求めた In の D/k_s の値はある程度表面拡散の効果を含めており、ある程度の過大評価が見込まれる。

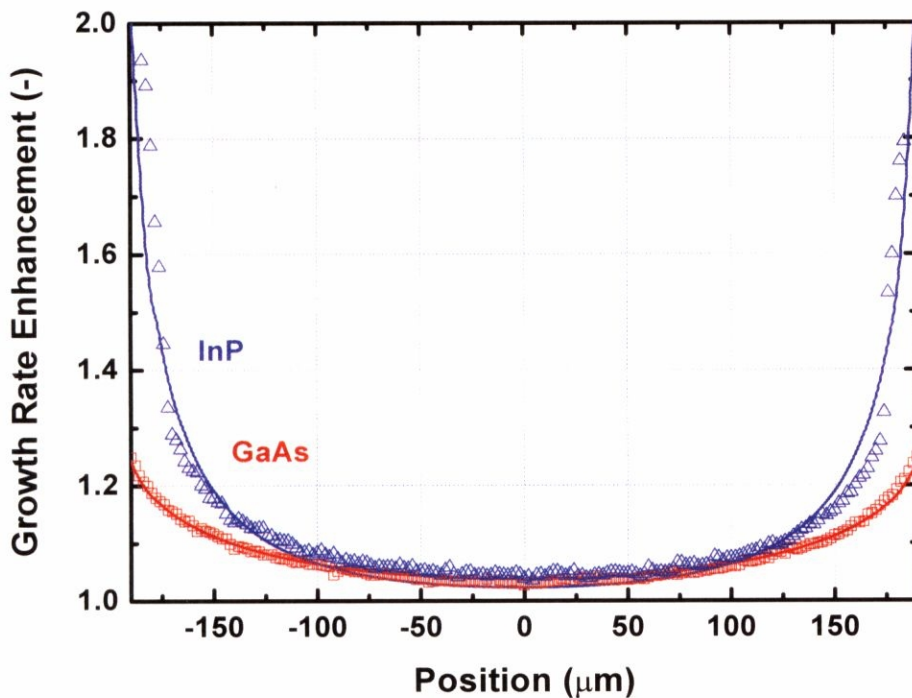


Figure 3-3: D/k_s 評価用の膜厚プロファイル。選択成長領域は $360\mu\text{m}$ で、選択成長マスクは $50\mu\text{m}$ である。

3.3. 気相拡散モデルによる InGaAsP 膜厚計算

前節で得た In, Ga それぞれの D/k_s の値を用いて本節では実際に InGaAsP の膜厚計算を行う。そのために InGaAsP の GRE を求める。

GRE は In 製膜種, Ga のそれぞれに対して計算することが出来て, それらを E_{In}, E_{Ga} とする。結晶中の III 族原子中の Ga の比率を x とする。マスクから十分はなれた場所での Ga の比率を x_0 とすれば, 選択成長領域における Ga の組成比 x の分布は E_{In}, E_{Ga} の分布から,

$$x = \frac{E_{Ga}x_0}{E_{Ga}x_0 + E_{In}(1-x_0)} \quad (2.8)$$

と表せる。また, これにより InGaAsP の GRE が

$$E_{InGaAsP} = xE_{Ga} + (1-x)E_{In} \quad (2.9)$$

と表され, これにより InGaAsP 膜厚分布を得ることが出来る。

V 族原料は想定により, マスク上と選択成長領域で V 族製膜種の分布が大きく変わらない。従って, 成長される結晶中の V 族原子の組成の分布も均一に近いものとなる。それ故, ここでは V 族原子中の As の組成 y はマスクからの十分はなれたところでの As の組成比 y_0 に等しいと仮定する。

テスト用のマスクパターンを Fig. 3-4 に示す。選択成長領域が $60\mu\text{m}$ あり, 選択成長マスクが $30\mu\text{m}$ ずつ増加していく階段状のマスクパターンである。

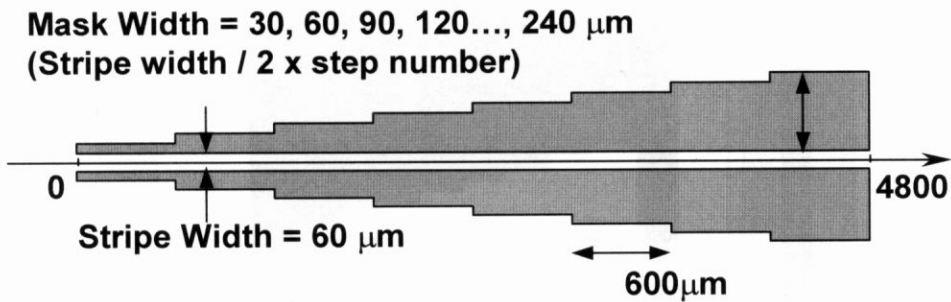


Figure 3-4: 本節で用いる選択成長マスクパターン。

本研究において, 基本的にはこのマスク形状を用いる。選択成長領域は $60\mu\text{m}, 40\mu\text{m}, 20\mu\text{m}$ のものがあり, マスク幅は選択成長領域幅との比が一定になるようにしている。例えば, 選択成長領域幅が $60\mu\text{m}$ の場合のマスク幅はその半分の $30\mu\text{m}$ ずつ増加していく ($30, 60, 90, 120 \dots 240\mu\text{m}$) のに対して, 選択成長領域幅が $20\mu\text{m}$ の場合のマスク幅はその半分の $10\mu\text{m}$ ずつ増加していく ($10, 20, 30, 40, \dots, 80\mu\text{m}$)。

従来の選択成長の研究では通常, 選択成長領域幅とマスク幅のパラメータを持ち, その情報が奥行き方向に無限に続くものを想定したものが普通である。この様な 2 次元構造をもつマスクパターンは珍しく, 2 次元マスク構造を上記述べた境界条件で拡散方程式を解くためには数値計算が必要となる。

本研究では COMSOL 社の FEMLAB® を使用し, 拡散方程式を解いた。実際にマスクを設計し, 境界条件を入力した後の製膜種濃度プロファイルを計算した例を Fig. 3-5 に示す。2 次元マスクパターンを計算できるのは数値計算ならではの手法である。この際, マスクの高さは考慮しない。

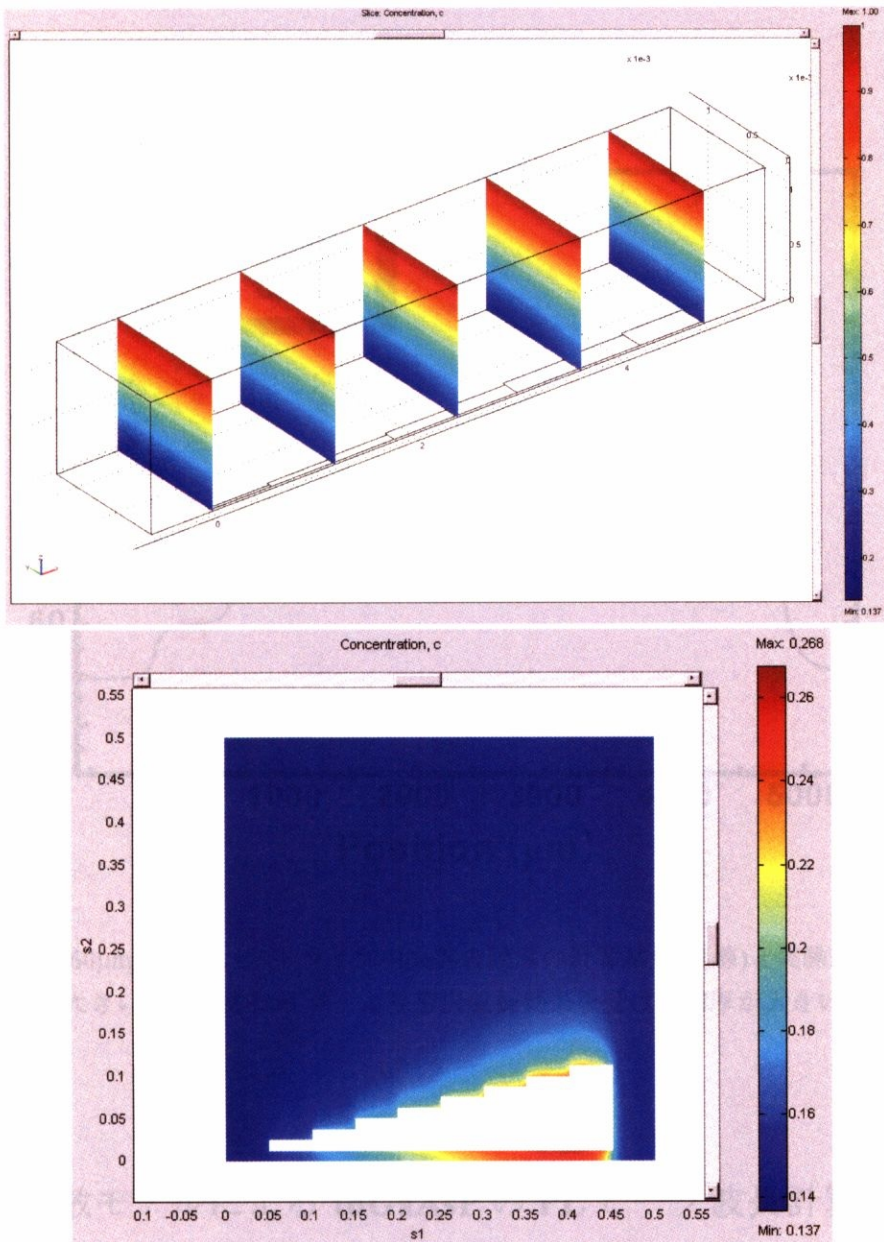


Figure 3-5: 数值計算パッケージ FEMLAB で計算した例. (a)2次元マスクパターンと高さ方向の製膜種濃度分布の俯瞰図. (b)マスク面での製膜種濃度分布.

このようにして、製膜種濃度分布を In, Ga それぞれに対して計算する. そこで、本節冒頭で述べた InGaAsP の GRE を計算し、GRE の分布を求める. 実際の膜厚分布は、マスクの影響の無いところ(プレーナ部)での膜厚を求め、GRE を掛けたものとなる.

プレーナ部での膜厚は成長レートから導いた. 実際に計算した結果を Fig. 3-6 に示す. 各段の中央部をそれぞれ段差系にて膜厚を測定し、選択成長領域中央部の膜厚を点で示している.

計算結果と実験結果は非常によい一致を示しており、選択成長マスク幅の広いところほど大きな選択成長効果を受け、膜厚が増大していることが示されている.

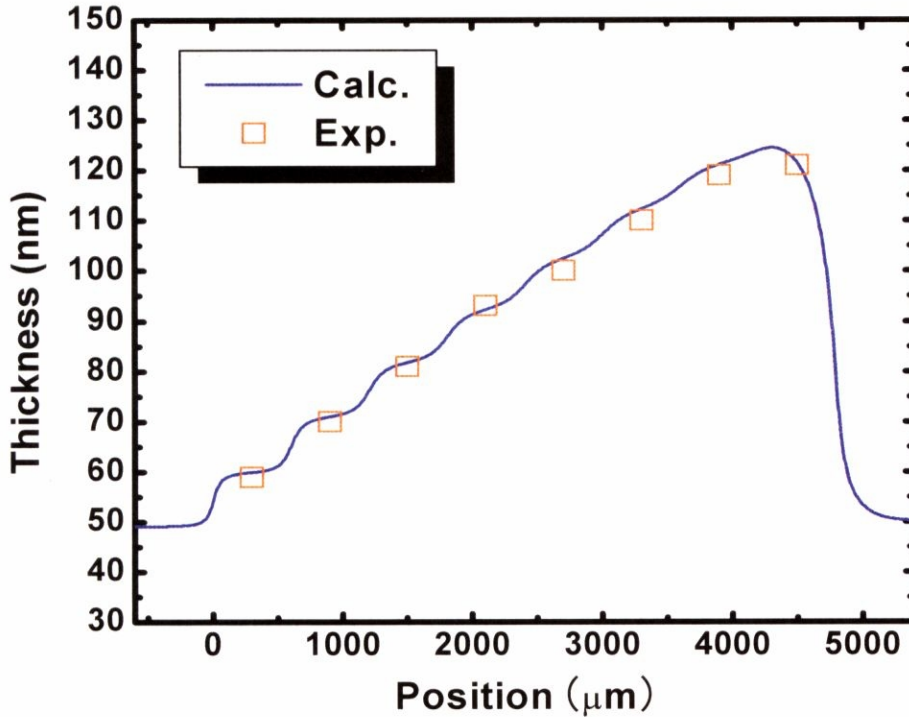


Figure 3-6: gap 幅 60 μm の時の、ストライプ中央部の膜厚の計算結果(実線)と実験結果(点)の比較. 選択成長マスク幅の大きいところのほうが、より選択成長効果を受けて膜厚が大きいことが計算からもよく示されている.

3.4. 気相拡散モデルによる InGaAsP の PL ピーク波長計算

そして、デバイス特性として重要な InGaAsP の PL ピーク波長を計算する. 従来の研究において PL 波長は $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ の組成比から導出しているが、本研究ではより精度よく計算するために、歪みによる発光波長のシフトを考慮する. 本節ではまず(a)歪みの影響を受けた PL 波長計算方法を示し、(b) 発光波長の分布を計算する.

A. 歪みを受けた発光波長の計算方法

本研究においては特に、InP 基板の上に InGaAsP を主に成長させているが、格子定数の異なる材料を成長させると、成長層ともとの格子定数(基板層と呼ぶことにする)の差によって、成長層は基板層に対して歪みを受ける. 成長層の格子定数が基板層のものより大きい時を圧縮歪み(compressive strain)、小さい時を引っ張り歪み(tensile strain)という. InP, InGaAsP といった材料系は 2 軸性応力を持ち、ヘテロ界面に平行の格子定数が変化し、同時に界面に垂直な方向の格子定数も変化し、成長層は応力エネルギーが蓄えられる. 格子不整合度は pseudomorphic に結晶が成長されている場合、面方向には基板の格子定数を保っているのだから、

$$\Delta a \triangleq \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{a_{\text{InP}} - a_{\text{epi}}}{a_{\text{epi}}} \quad (2.10)$$

と表される。普段我々が XRD を用いて測定できる格子定数差は e_{zz} であり、そこで言う歪み量とは正負が逆、また分母が異なることに注意する。一方、弾性スティフネステンソルは

$$\begin{bmatrix} \tau_{xx} \\ \tau_{yy} \\ \tau_{zz} \\ \tau_{xy} \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.11)$$

であり、ここでは $\tau_{xy} = \tau_{yz} = \tau_{zx} = 0$ で表される。 C_{11} , C_{12} , C_{44} はそれぞれ弾性スティフネス定数である。尚、弾性スティフネス定数において正四面体結晶構造では $C_{11} \cong C_{12}$ の関係が成り立っている。 z 方向の歪み ε_{zz} はないはずなので、

$$0 = \tau_{zz} = C_{12}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) + C_{11}\varepsilon_{zz} \quad (2.12)$$

であり、

$$\varepsilon_{zz} = -\frac{2C_{12}}{C_{11}}\varepsilon_{xx} \quad (2.13)$$

である。2 軸性応力より、面に平行な方向と垂直な方向の両方に歪みが発生する。これは、(1)体積変化(静水圧変形)と、(2)純粋な軸方向変形の合成として考えられる。静水圧変形ポテンシャルにより短波化・長波化の挙動がわかり、剪断歪みポテンシャルによって LH か HH どちらに結合するかがわかる。それぞれは次のように表される。

(1) 静水圧変形エネルギー hydrostatic deformation energy :

体積変形歪みは伝導帯と価電子帯のバンド端を線形的にシフトさせる。その比例量を A とし、静水圧変形ポテンシャルといい、

$$\delta E_{\text{h}} = -A(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) = -2A \frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} \Delta a \quad (2.14)$$

と表される。

(2) 剪断変形エネルギー shear deformation energy :

軸性変形歪みは価電子帯構造を変形する。この歪み量は重い正孔(heavy hole:hh)と軽い正孔(light hole:lh)の縮退を解き、ひずみ量子井戸によるレーザ特性改善の主要因となっている。その2つの分離量は軸性変形ポテンシャル B を用いて、

$$\delta E_{\text{sh}} = -B(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} - 2\varepsilon_{zz}) = -2B \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \Delta a \quad (2.15)$$

と表される。

以上2つの歪み効果を考えると、バンド構造は Fig. 3-1 のようになる。軸性変形エネルギーはヘビーホール/ライトホールのバンドギャップエネルギーに対しそれぞれ、

$$\begin{aligned} E_{c-hh} &= E_g - \delta E_{\text{hy}} + \frac{1}{2} \delta E_{\text{sh}} \\ E_{c-lh} &= E_g - \delta E_{\text{hy}} - \frac{1}{2} \delta E_{\text{sh}} \end{aligned} \quad (2.16)$$

と表される。ここで、式(2.14)、(2.15)を代入することによって、

$$E_{c-hh} = E_g + 2A \frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} \Delta a - B \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \Delta a \quad (2.16)$$

$$E_{c-lh} = E_g + 2A \frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} \Delta a + B \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \Delta a$$

となる。ここで、PL ピークとしてはより長波側、即ち E_g の低いほうが表れるから、

$$E_{g, strain} = E_{g, bulk} + 2A \frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} \Delta a + B \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} |\Delta a| \quad (2.17)$$

とまとめて差し支えない。この式について吟味すると、まず第2項 (A を含む項) は歪み量に対する大まかな短波化、長波化の挙動を表しており、 A は常に負の値を取る事に注意すると、 $\Delta a > 0$ (tensile strain) の時は、第2項は負、即ち長波化となる。一方、 $\Delta a < 0$ (compressive strain) の場合は、第2項は正、即ち短波化する事を表しており、これらは事実と一致する。次に第3項について考える。第3項では B は常に負の値を取る事に注意して考え、 $\Delta a > 0$ (tensile strain) の時は(9)下式が用いられ、ライトホールと結合している事がわかる。その逆も同様に、 $\Delta a < 0$ (compressive strain) の時は式(9)上式で表され、ヘビーホールと主に結合していると考えられ、これらは事実と一致する。

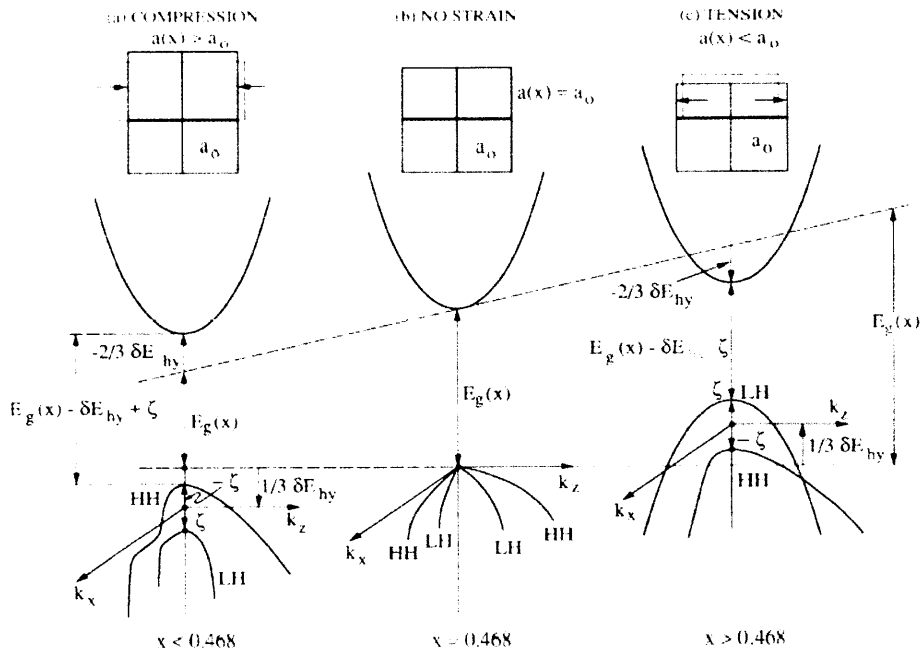


Figure 3-7: 歪の影響を描いたバンド図[6]. InGaAs では Ga 組成が増えたとき短波長化(高エネルギー化)するが、InP 上での歪みとして引っ張り歪を受け、いくらか長波長化する。その際、価電子帯の重い正孔と軽い正孔の準位の縮退が解ける。

これらの式に用いる物性パラメータとして特に $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ の場合、格子定数はベガード則にボーイングパラメータを考慮し、

$$a_{\text{epi}} = 5.8687 - 0.4175x + 0.1896y + 0.0124xy \quad (\text{\AA}) \quad (2.18)$$

で表される。InP 基板の格子定数は上式で $x = 0, y = 0$ とした、

$$a_{\text{sub}} = 5.8687 \quad (\text{\AA}) \quad (2.19)$$

同様に、弾性定数スティフネス定数は、

$$C_{11} = 10.22 + 3.9x - (1.891 + 0.349x)y \quad (2.20)$$

$$C_{12} = 5.76 + 0.493x - (1.234 - 0.361x)y \quad (2.21)$$

静水圧変形ポテンシャル A 、剪断変形ポテンシャル B はそれぞれ、

$$A = -6.35 - 3.25x + 0.35y - 0.52xy \quad (2.22)$$

$$B = -2.0 + 0.35x + 0.2y - 0.25xy \quad (2.23)$$

である。

B. バルク発光波長の計算

前節によって InGaAsP の任意の場所での組成比が得られ、組成比を用いることにより格子定数の分布、歪みの分布を得ることができる。それらと上記の式を用いることによって、歪の影響を受けた PL 波長を計算することができる。最終的に MQW からの発光波長の推測を得ることを目的として、ここでは MQW のバリア、井戸層それぞれのバルクのサンプルを作成し、Fig. 3-8 に計算結果と実験結果を比較した。

計算結果と実験結果は非常によい一致を示した。プレーナ部に比較して選択成長領域ではそれぞれ、In の影響を強く受け、In 組成があがり、発光波長は長波長化している。

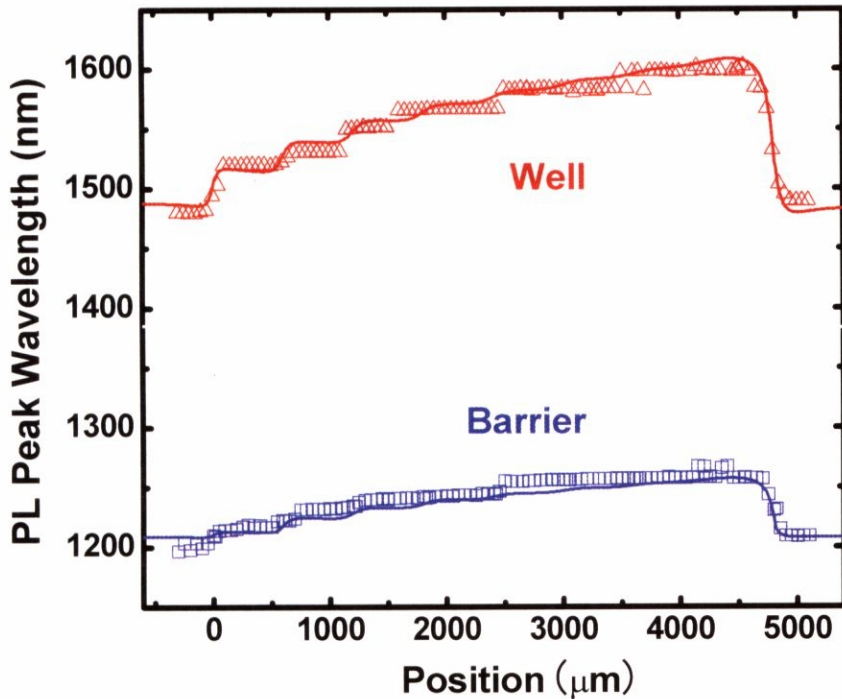


Figure 3-8: バリア層、井戸層の組成を持つバルクの PL 発光波長分布の計算(実線)と実測(点)の比較。両者とも制度良く計算できている。

3.5. 気相拡散モデルによる InGaAsP/InGaAsP MQW の PL 波長計算

膜厚, バルク PL 波長ピークに引き続き, デバイス特性として最も重要といえる多重量子井戸層からの発光波長の分布を計算する. ここでもまず, (a)量子計算の方法について述べ, (b)実際に計算を行う.

A. 量子井戸準位の計算

量子井戸の計算には, 最も簡単とも言える有効質量近似を用い, 矩形井戸型ポテンシャルのシュレディンガー方程式を, 伝導帯, 価電子帯それぞれに解き, 量子準位を求めた. それぞれの第1準位の間の遷移を PL 発光波長としてのピークと考えた. また, barrier と well のオフセット値は InGaAsP 系で代表的な値, 伝導帯に $0.31E_g$, 価電子帯に $0.69E_g$ を用いた.

まず, 井戸層と障壁層における電子のシュレディンガー方程式を考える. 井戸層, 障壁層でのポテンシャル, 電子の有効質量をそれぞれ E_c^W , E_c^B , m_w , m_b とおけば, 井戸層と障壁層でのシュレディンガー方程式はそれぞれ,

$$\left[E_c^W - \frac{\hbar^2}{2m_w} \nabla^2 \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (\text{井戸層}) \quad (2.24)$$

$$\left[E_c^B - \frac{\hbar^2}{2m_b} \nabla^2 \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (\text{障壁層}) \quad (2.25)$$

となる. ポテンシャル E_c^W , E_c^B が井戸層に垂直な方向(この方向を z 軸とする)にしか変化しないとすると, 波動関数 $\psi(\vec{r})$ は次のような形に書き換えられる.

$$\psi_{\vec{k},n}(\vec{r},z) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) u_n(z) \quad (2.26)$$

式(2.26)を式(2.24)と式(2.25)に代入して整理し, また, バンドギャップの値に関係する InGaAsP の伝導帯の底と価電子帯の頂上においては $\vec{k}=0$ であることに着目すると, 以下のような1次元の方程式が得られる.

$$\left[E_c^W - \frac{\hbar^2}{2m_w} \frac{d^2}{dz^2} + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_w} \right] u(z) = Eu(z) \quad (\text{井戸層}) \quad (2.27)$$

$$\left[E_c^B - \frac{\hbar^2}{2m_b} \frac{d^2}{dz^2} + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_b} \right] u(z) = Eu(z) \quad (\text{障壁層}) \quad (2.28)$$

井戸層の膜厚を a とすれば, 式(2.27), (2.28)の解はそれぞれ以下のように書くことができる.

$$u(z) = C \begin{Bmatrix} \cos \\ \sin \end{Bmatrix} kz, \quad k = \frac{\sqrt{2m_w(E - E_c^W)}}{\hbar} \quad \left(-\frac{a}{2} \leq z \leq \frac{a}{2} \right) \quad (2.29)$$

$$u(z) = D \exp(\pm \kappa z), \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m_b(E_c^B - E)}}{\hbar} \quad \left(z \leq -\frac{a}{2}, \frac{a}{2} \leq z \right) \quad (2.30)$$

井戸層と障壁層の境界での波動関数の境界条件は

$$\frac{1}{m_W} \frac{du}{dz} \Big|_{z=\frac{a}{2}} = \frac{1}{m_B} \frac{du}{dz} \Big|_{z=\frac{a}{2}} \quad (2.31)$$

である。式(4.8), (4.9)に式(4.6), (4.7)を代入すると,

$$\frac{Ck}{m_W} \left\{ \begin{array}{l} -\sin \\ \cos \end{array} \right\} \left(\frac{ka}{2} \right) = -\frac{D\kappa}{m_B} \exp \left(\frac{\kappa a}{2} \right) \quad (2.32)$$

$$Ck \left\{ \begin{array}{l} \cos \\ \sin \end{array} \right\} \left(\frac{ka}{2} \right) = -D\kappa \exp \left(\frac{\kappa a}{2} \right) \quad (2.33)$$

となる。式(2.33)を式(2.34)で割って、式(2.29), (2.30)を用いて κ を消去すると,

$$\left\{ \begin{array}{l} \tan \\ -\cot \end{array} \right\} \left(\frac{ka}{2} \right) = \frac{m_W \kappa}{m_B k} = \sqrt{\frac{m_W}{m_B} \left(\frac{2m_0 m_W (E_C^B - E_C^W)}{\hbar^2 k^2} - 1 \right)} \quad (2.34)$$

が得られる。この式を k について解き、式(2.29)から得られる

$$E = E_C^W + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_W} \quad (2.35)$$

に代入すれば、量子井戸における電子や正孔の準位が求められる。通常は第1準位の電子と第1準位の正孔の再結合による発光が発光スペクトルのピークとして観察されるので、第1準位のエネルギーの大きさを計算し、それをバルク状態でのバンドギャップエネルギーに足し合わせ、それを波長に変換すれば、量子井戸層からの発光波長は求められる。

B. MQW からの発光波長の計算

上記に述べたように、シュレディンガー方程式を解く際に必要なパラメータは、barrier, well のバンドギャップ値と、井戸層厚である。これら3つのパラメータは、精度良く得られることが前節などによって既に示されている。それらの計算方法を用いて、実際に計算し、測定結果と比較したものを Fig. 3-9 に示す。Fig. 3-9(a)はストライプ幅が 60 μm のものである。Barrier 層, well 層, MQW からの発光、それぞれ精度良く一致しており、これは十分に設計応用にも用いる事ができることが示された。選択成長 MQW からの発光の場合、バルクのものと比較して、膜厚変化による量子効果の変化が加わった分発光波長のシフトの幅が大きいことがよくわかる。

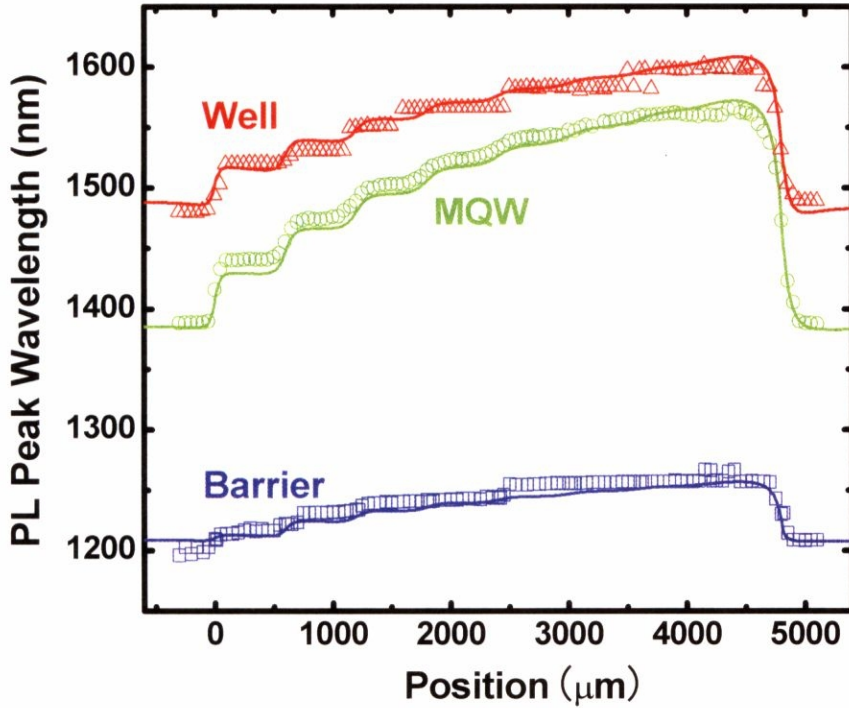


Figure 3-9: gap 幅 $60\mu\text{m}$ の階段状マスクを用いたときの MQW からの PL 発光波長の計算(実線)と実測(点線)の比較. バリア層・井戸層と共に, 非常によい一致を見せている.

3.6. 気相拡散モデルの選択成長領域幅依存性

選択成長領域幅を $60\mu\text{m}$ から $40\mu\text{m}$, $20\mu\text{m}$ とし, マスク幅/選択成長領域幅の比が一定になるようにマスク幅も狭めたマスクパターンを用い, 同様の発光波長分布の計算を行い, それぞれの測定結果と比較したものを Fig. 3-10, 3-11 にそれぞれ示す.

μPL の測定限界である 1600nm より長波長側を無視すれば選択成長領域幅が $40\mu\text{m}$ の時は, $60\mu\text{m}$ のものと同様に一致している. 一方, 選択成長領域幅 $20\mu\text{m}$ の時(Fig. 3-11)では, MQW の部分でずれが生じ始めている. MQW の発光波長がずれはじめているということは, 計算上 well の PL ピーク波長か, 膜厚に誤差を含んでいることを示している. PL ピーク波長のずれは well の系列を見る限り, 丁度 MQW の波長がずれ始める所で測定限界を超えるので評価が難しいところである.

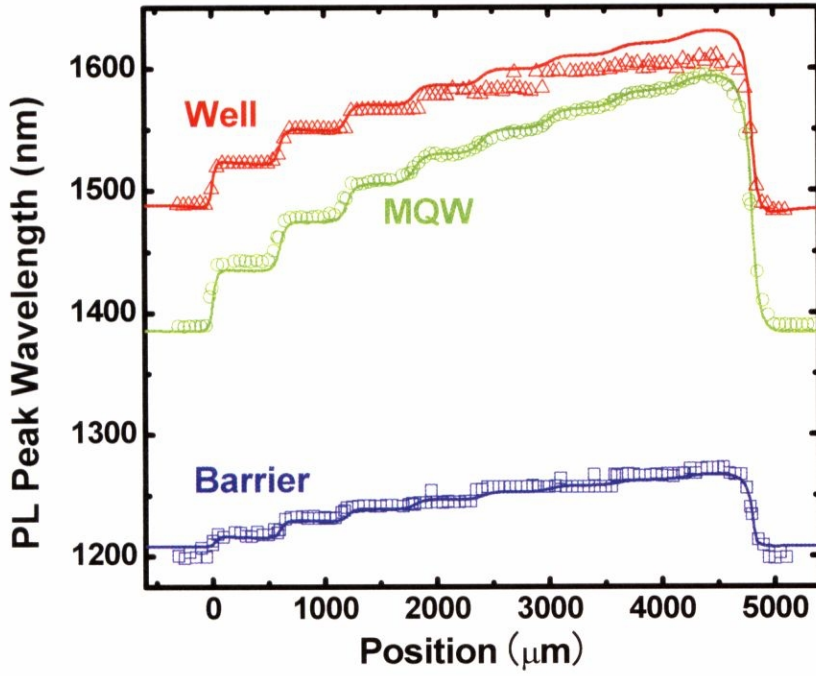


Figure 3-10: Gap 幅を 40 μm にした時の階段状マスクの選択成長領域中央部の発光波長分布の計算と実測値の比較.

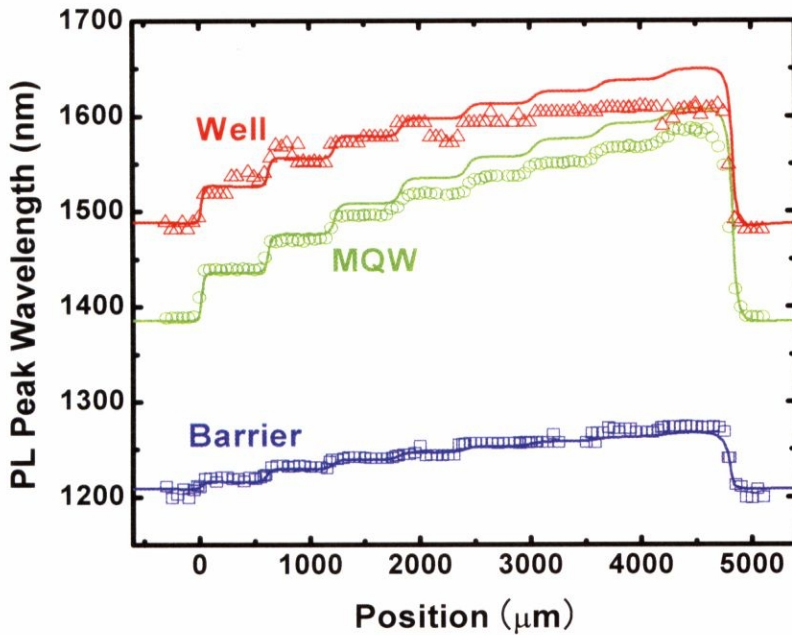


Figure 3-11: Gap 幅を 20 μm にした時の階段状マスクの選択成長領域中央部の発光波長分布の計算と実測値の比較.

3.7. 気相拡散モデルによる InGaAsP 膜厚依存性

膜厚を変化させた時には臨界膜厚を越え、歪が緩和する場合がある。膜厚を十分に増大した時の影響を調べた。一方、臨界膜厚の理論計算として Matthew&Blakeslee, People&Beans 等の理論が存在するが、Kitatani らによると InGaAsP の場合最も厳しい基準として Matthew&Blakeslee の理論が適用できるとしている[7]。本節では(a)Matthew&Blakeslee 理論による臨界膜厚の計算方法を説明し、(b)InGaAsP 厚膜を成長したときの PL 波長、モフォロジについて測定・観察する。臨界膜厚を超えること自体は予測できることより、制御すべきである。そこで、(c)Matthew&Blakeslee 理論による臨界膜厚を考慮した歪み・膜厚計算を行う。

A. Matthew&Blakeslee 理論による臨界膜厚の計算方法

臨界膜厚の計算では、Matthew と Blakeslee による Force Balance Model によって実験事実とよく説明されると言われている[8]。その内容を InGaAs(P)/InP 混晶に即して述べると、次の通りである。成長温度での界面ミスフィット転移の発生は、格子不整合と成長総膜厚の関数であり、ある格子不整合の層を成長させていくと、臨界膜厚に達したところで起こる。この臨界膜厚 h_c と格子不整合

$$f_c = \left| \frac{a_{\text{sub}} - a_{\text{epi}}}{a_{\text{epi}}} \right| \quad (2.36)$$

の関係は、

$$h_c = \frac{b(1 - \nu \cos^2 \alpha)}{8\pi f(1 + \nu) \cos \lambda} \left(\ln \left(\frac{h_c}{b} \right) + 1 \right) \quad (2.37)$$

与えられる。ここで ν はポアソン比で、弾性スティフネスとの関係は、

$$\nu = \frac{C_{11}}{C_{11} + C_{12}} \quad (2.38)$$

である。また、 α は界面でのバーガースベクトル \mathbf{b} と転移線の線分とのなす角、 λ は滑り面と界面の交差線に垂直な界面内での方向と \mathbf{b} のなす角であり、

$$\cos \alpha = \frac{1}{2}, \quad \cos \lambda = \frac{1}{2} \quad (2.39)$$

である。上式を用いて式(2.36)を簡単にすれば、

$$h_c = \frac{a_e}{\sqrt{2\pi f}} \frac{1 - \nu}{1 + \nu} \frac{1}{4} \left(\ln \frac{h_c \sqrt{2}}{a_e} + 1 \right) \quad (2.40)$$

但し、

$$f = \frac{a_{\text{sub}} - a_{\text{epi}}}{a_{\text{epi}}} \quad (2.41)$$

$$\nu = \frac{C_{11}}{C_{11} + C_{12}} \quad (2.42)$$

である。である。式(2.40)を InGaAsP 系 4 元混晶に即した条件を用い(格子定数、弾性スティフネス定数は(式で 2.18 – 2.23 を参照)、ニュートン法等によって数値的に解く事により、臨界膜厚が求まる。式(2.40)より、臨界膜厚に関係するのは歪み量だけではなく、弾性スティフネス定数なども関係することがわかり、歪み量によってのみで臨界膜厚が決まっているわけではない。

B. 実験結果・計算結果の議論

一方、成長時間を 5 – 45 分まで変化させ、InP 基板上に InGaAsP バルクを成長させた。選択成長マスクパターンは選択成長領域幅 $60\mu\text{m}$ のものを用いた。それぞれの PL ピーク波長の分布を Fig. 3-12 に示す。また光学顕微鏡でそれぞれの階段の中央部を観察したものを Fig. 3-13 に示す。

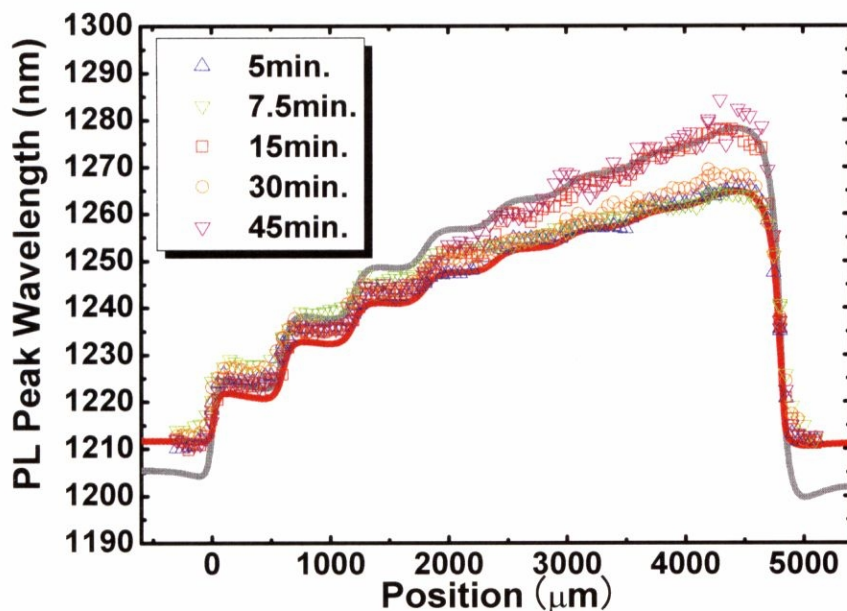


Figure 3-12: Gap 幅が $60\mu\text{m}$ の時に、成長時間を 5, 7.5, 15, 30, 45 分と時間を変えたもの。実線は計算結果で、InP 基板上に歪みを保っている場合(Pseudomorphic)と、歪みが緩和している場合について計算した。

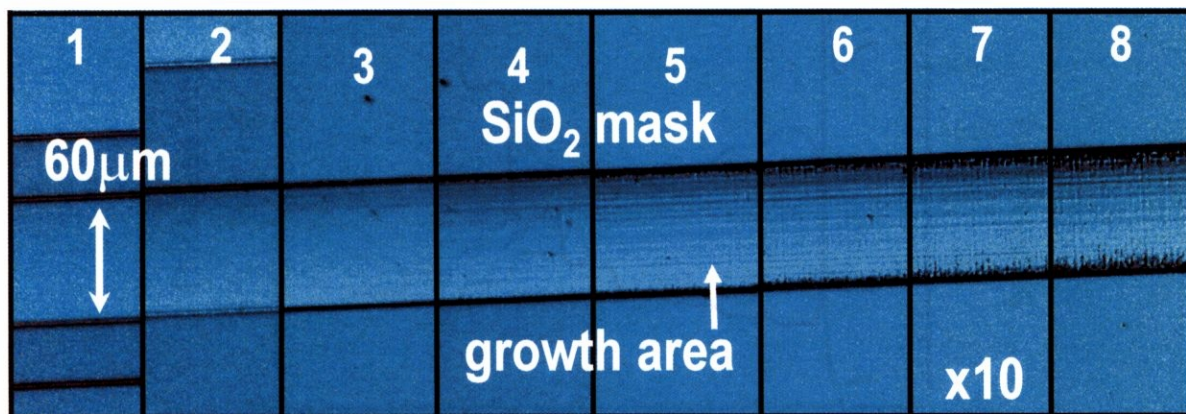


Figure 3-13: Gap 幅が $60\mu\text{m}$ 、成長時間 45 分のサンプルの表面モフォロジをノマルスキ顕微鏡で観察したもの。

Fig. 3-12 の結果では、選択成長マスク左から4段目あたりから、成長時間の短いもの(5-15分)と、長いもの(30, 45分)で発光波長の分布が2分化していることがわかる。それに対応するように、Fig. 3-13の光学顕微鏡写真でも左から4段目あたりから表面にクロスハッチが見え始めている。

そこで、Fig. 3-12には歪みが緩和したことを想定した計算結果を灰色の実線で示している。成長時間の長い系列では赤線(Pseudomorphic)から灰色の線(Relaxed)に遷移していることがうまく説明できている。

C. 臨界膜厚 vs. 膜厚計算

歪みが緩和した場合、計算においても歪みを考慮しないことにより、発光波長は計算と実験結果が精度良く一致することがわかった。しかし、実用上は歪みが緩和しないように制御すべきであり、これまでの歪みと組成から計算された臨界膜厚と膜厚分布と比較し、どのように臨界膜厚を超えているのかを計算した。その結果を Fig. 3-14 に示す。

選択成長領域効果の大きいところほど、歪量は大きくなり、それに対応するように臨界膜厚は小さくなる。プレーナ部では引張歪みであり、選択成長効果が大きくなる際に格子整合になる場所があり、その個所には臨界膜厚は存在しない(無限大になっている)。

一方、選択成長効果の大きいところでは、GREが2以上あり、臨界膜厚が小さくなっているにも関わらず膜厚が増加してしまうという問題点があることがわかる。この様に、プレーナ部で圧縮ひずみに近い歪みを持つ場合、選択成長領域ではより強い圧縮ひずみがかかり、実用上は選択成長効果を大きくする場合、臨界膜厚によって制限を受けることがわかる。Fig. 3-14でもFig. 3-13同様に左から4段目付近で臨界膜厚を越えている。

選択成長効果を用いて発光波長を長波長化しようとする時、同時に膜厚は増大し、歪みは圧縮歪み側に大きくなってしまいうという制御性の問題があるが、この手法を用いて臨界膜厚の制限を知ることができることを示した。

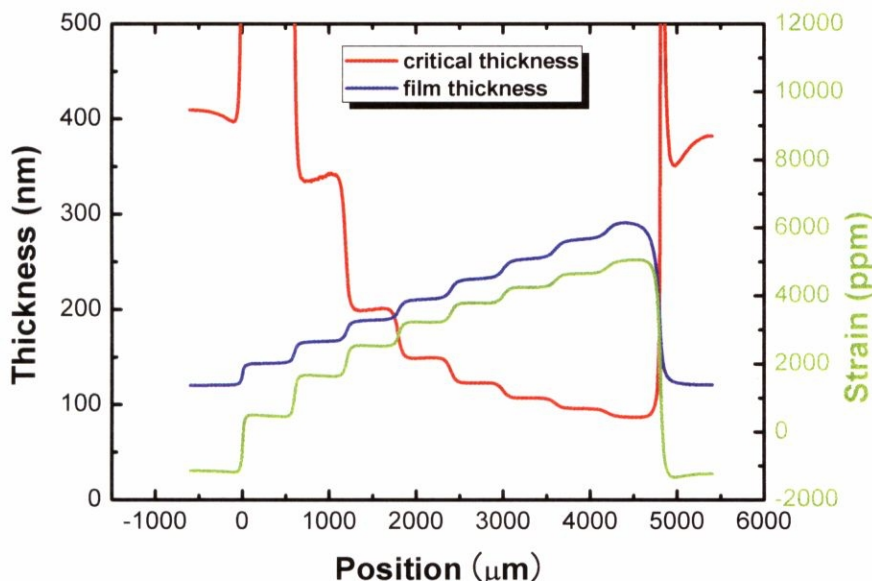


Figure 3-14: 臨界膜厚と計算された膜厚. ストライプ幅 60um の選択成長で、井戸層の組成をバルク成長させたものを題材にした。

3.8. マスクの干渉効果について

有限要素法を用いて数値解析的に解を得る場合、特に複雑な構造を持つ場合に有利である。選択成長マスク幅と選択成長領域幅の2つのパラメータの場合、実験的に最適化することもそこまでは難しい。しかしながら、本節で述べるようなマスクが多数ある場合、そしてそれらが干渉しあっている場合は最適化するパラメータが多くなりすぎて、最適化が圧倒的に難しくなる。

本研究の場合、数値解を求めることができるので、どのようなマスクパターンであっても表面拡散の影響を受けていなければ計算できると考えられる。実際にここでは16個の選択成長領域がアレイ状に並んだマスクパターン(Fig. 3-15)に対して計算と測定を行い、その結果を Fig. 3-16 に示す。

選択成長マスクの最も大きいところの近傍の選択成長領域では誤差が若干あるが、ほぼ全域において計算と実験結果は一致している。

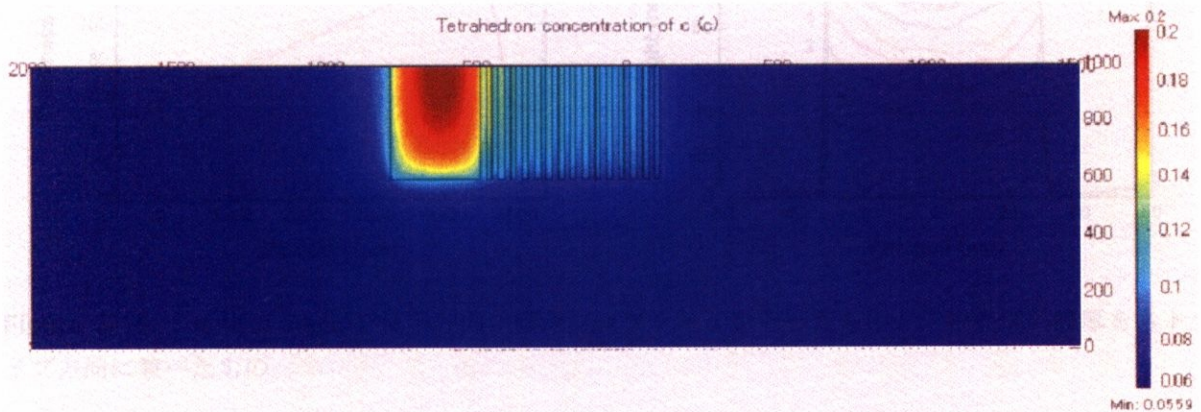


Figure 3-15: 16 アレイ導波路の選択成長マスクパターンと製膜種濃度分布の計算例.

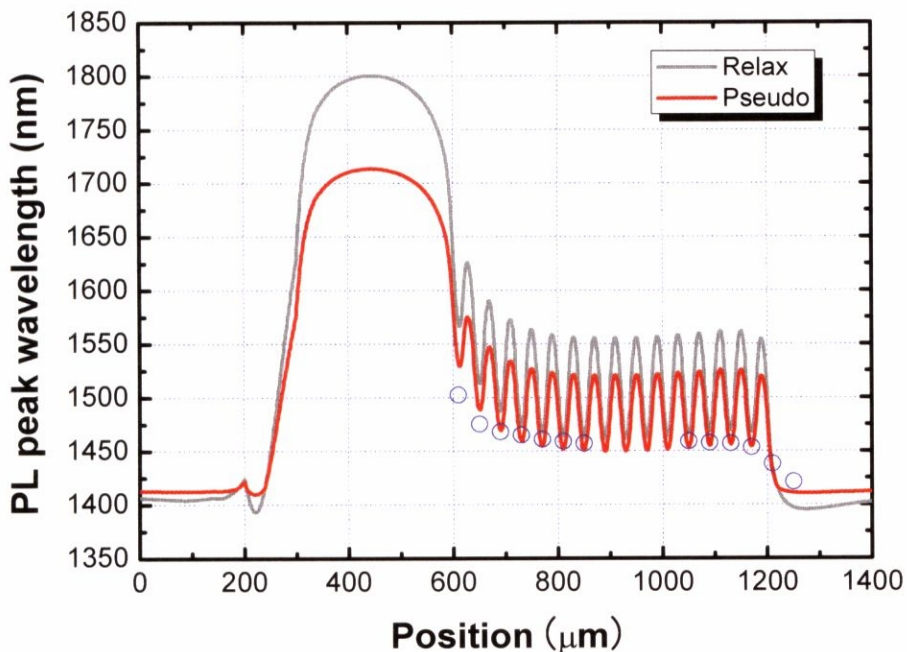


Figure 3-16: Gap 幅が 60 μm の時に、成長時間を 5, 7.5, 15, 30, 45 分と時間を変えたもの.

3.9. 膜厚プロファイルの成長領域幅依存性

選択成長領域幅が $20\mu\text{m}$ と狭まった場合にMQWからの発光波長の計算と実験結果にズレが生じた。その際の評価方法は中央部のPLであったが、より多くの情報を得るために、断面方向の膜厚プロファイル測定した。選択成長領域幅が $60, 40, 20\mu\text{m}$ のマスクパターンそれぞれに対して、階段部の中央部を測定した。その結果をFig. 3-16-3.18に示す。

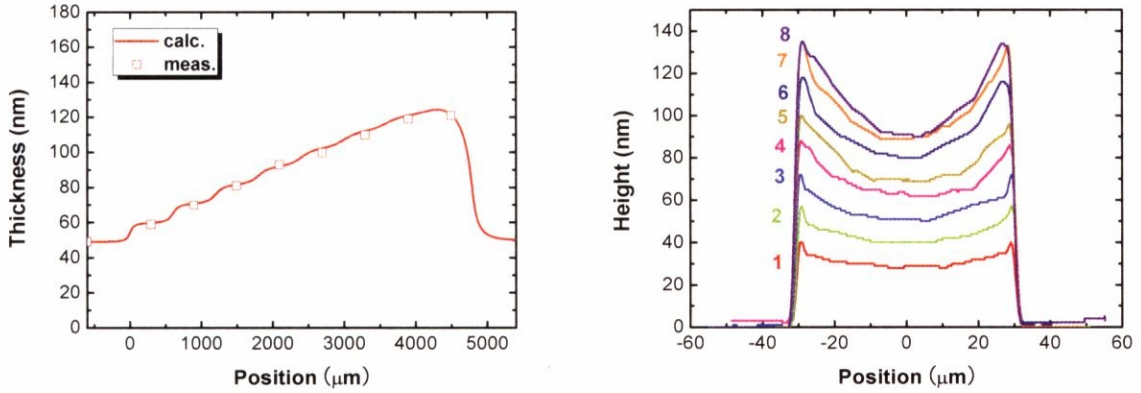


Figure 3-16: Gap幅が $60\mu\text{m}$ で長手方向に膜厚プロファイルをとったものと、中央部の膜厚をストライプ方向に並べたもの。

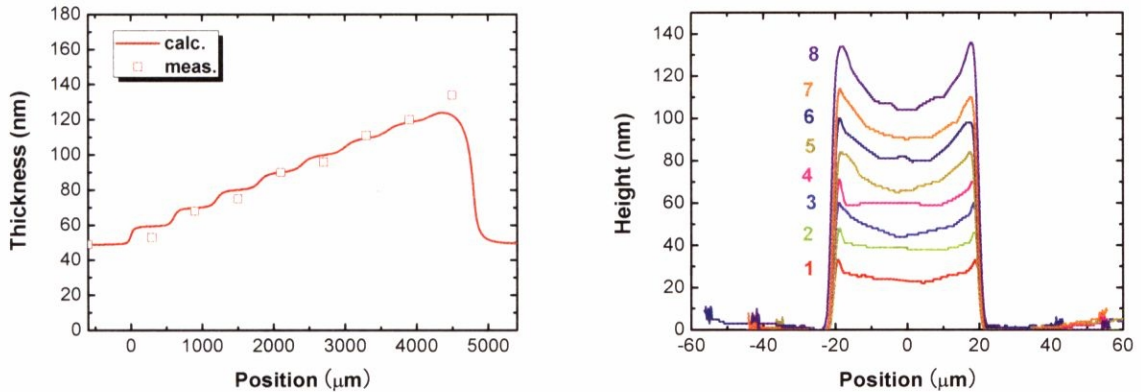


Figure 3-17: Gap幅が $40\mu\text{m}$ で長手方向に膜厚プロファイルをとったものと、中央部の膜厚をストライプ方向に並べたもの。

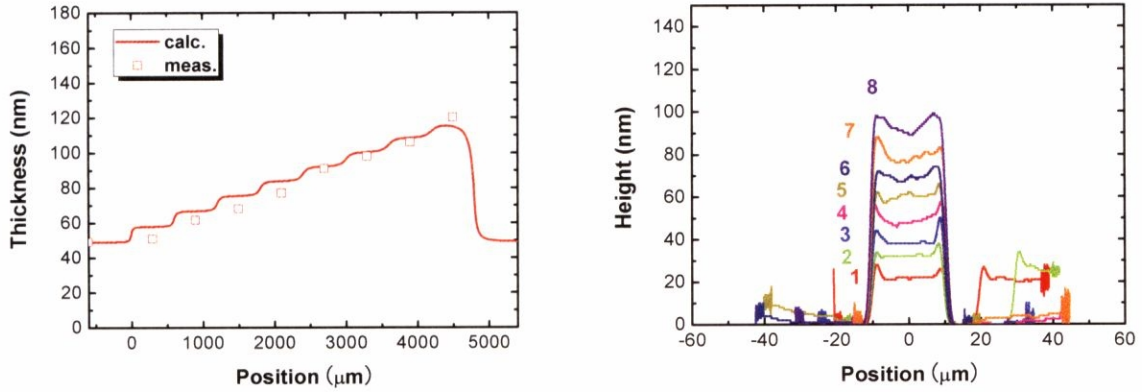


Figure 3-18: Gap 幅が 20 μm で長手方向に膜厚プロファイルをとったものと、中央部の膜厚をストライプ方向に並べたもの。

気相拡散に基づいたモデルは、表面拡散の影響を無視していることから、ストライプ幅が狭くなってくると、表面拡散の影響が現れるはずである。その意味で、Fig. 3-17 ではストライプ幅を 40 μm 、Fig. 3-18 ではストライプ幅を 20 μm としたものを示している。長手方向の膜厚プロファイルを見ると、選択成長領域が 20 μm の時に左から数段目までに計算結果と測定結果に差異が生じている。その際の断面方向の膜厚プロファイルを見ると、通常気相拡散では断面膜厚プロファイルは懸垂線のようなプロファイルを持つが、平坦になっていることがわかる。

そこで特に、断面プロファイルの選択成長領域幅依存性を調べたものを Fig. 3-19 に示す。

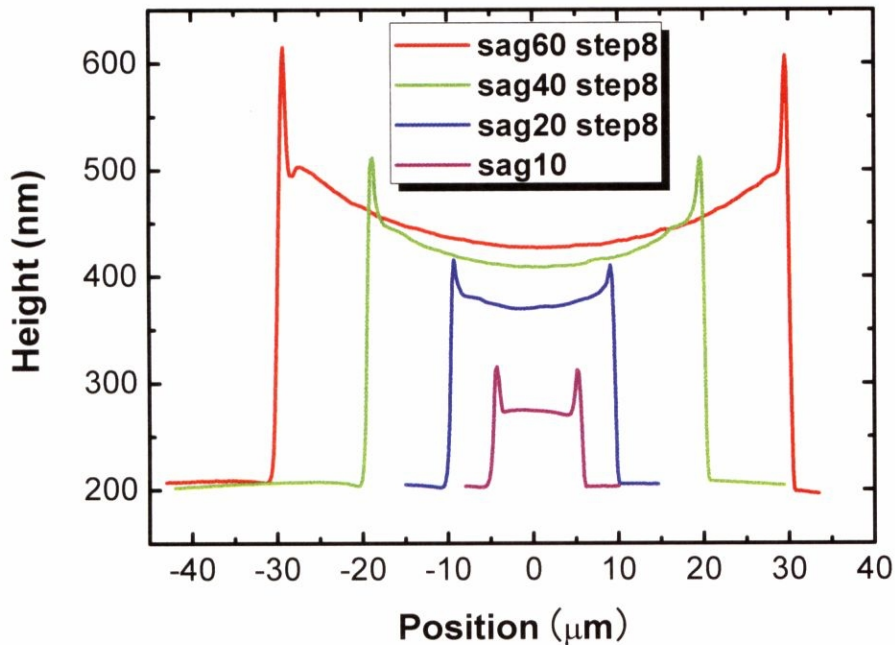


Figure 3-19: gap 幅 20 μm 階段状マスクの各点での膜厚. (a)各階段の中心部で段差計によって測定した膜厚分布. (b)AFM 像. (100)面が全くの平坦面になっており、これは気相拡散では説明することができない。200nm はマスク厚さ。

選択成長領域が 60, 40, 20 μm では確かに懸垂線的プロファイルを持っているが、選択成長領域が 10 μm の時、断面膜厚プロファイルは全くの平坦なものになっている。選択成長領域が 10 μm の場合は膜厚が小さい場合とも言える。この現象は気相拡散では説明することができない。

本章では気相拡散を中心として考えたが、製膜種が表面をマイグレーションする機構は確かにある。選択成長領域が狭くなるにつれ選択性長端からの効果を受け始め、中央領域にも影響がではじめると考えられる。また、表面拡散を考えたとき、表面でのマイグレーション長が選択成長領域幅に近づくにつれいわゆる閉じ込め効果のような現象が起こり、表面拡散の効果が強くなることにより平坦になることが予測される。

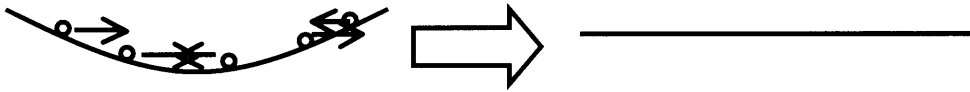


Figure 3-20: 表面拡散イメージ図

3.10. 議論とまとめ

本章では、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した。その結果、選択成長幅が 60 μm ないし 40 μm と広いときの中央部の発光波長、膜厚の計算結果と実測値が非常に精度良いことがわかった。一方、選択成長領域幅が 20 μm の時は MQW の発光波長の一部が異なった。断面方向の膜厚プロファイルを測定し、20 μm より広幅な時は懸垂線的膜厚プロファイルを持つものに対して、狭幅の時は平坦になるという現象が見られた。この現象は気相拡散で推測することの限界を示す 1 つの手がかりである。

一方歪みの影響についても調べ、歪みが緩和した場合での発光波長のシフトは計算通り示すことができ、更に Matthew&Blakeslee の理論から臨界膜厚を計算し、臨界膜厚という制限を設けた膜厚設計手段として有効活用できることを示した。

Reference

- [1] S.K. Ghandi, R.J. Field, "A Re-Examination of Boundary Layer Theory for a Horizontal CVD Reactor", *J. Crystal Growth*, **69** (1984), pp. 619-622.
- [2] T. Ujihara, Y. Yoshida, W.S. Lee, Y. Takeda, "Pattern size effect on source supply process for sub-micrometer scale selective area growth by organometallic vapor phase Epitaxy", *J. Crystal Growth* (In Press, available online).
- [3] H.K. Moffat, K. F. Jensen, "Complex Flow Phenomena in MOCVD Reactors : I. Horizontal reactors", *J.*

Crystal Growth, vol. 77 (1986) pp. 108-119.

[4] M.E. Coltrin, C.C. Mitchell, "Mass Transport and Kinetic Limitations in MOCVD Selective-Area Growth", *J. Crystal Growth*, vol. 254 (2003), pp. 35-45.

[5] H.-J. Oh, M. Sugiyama, Y. Nakano, Y. Shimogaki, "Surface Reaction Kinetics in Metalorganic Vapor Phase Epitaxy of GaAs through Analyses of Growth Rate Profile in Wide-Gap Selective-Area Growth", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 42 (2003), pp. 6284-6291.

[6] Shun Lien Chuang, "Physics of Optoelectronic Devices", John Wiley & Song, Inc. (1995)

[7] T. Kitatani, A. Taïke, M. Aoki, "Strain relaxation in InGaAsP/InP grown by metal-organic vapor phase epitaxy", *J. Crystal Growth*, Vol. 273 (2004), pp. 19-25.

[8] J.W. Matthews and A.E. Blakeslee, "Defects in Epitaxial Multilayers", *J. Crystal Growth*, Vol. 27 (1974), pp. 118-125.