四臭化炭素を用いたMOCVD結晶成長技術の開発

Improvement of MOCVD Growth Technique Using CBr₄

荒川智志* 井藤光正* 中崎竜介* 粕川秋彦* Satoshi Arakawa Mitsumasa Ito Ryuusuke Nakasaki Akihiko Kasukawa

概 要 半導体結晶成長装置である MOCVD 法において,エッチング効果を有する四臭化炭素 (CBr4)を供給することで, *in-situ*エッチングとAI系材料の選択成長を実現した。エッチングでは, 膜の材料により特性が大きく異なり, InPの供給律速の良好なエッチングから, AIを含むことによる 完全なエッチング停止まで得られた。更に,続けて行った成長では,界面不純物の低減等, *in-situ*エ ッチングの効果が確認できた。また,選択成長では,マスク上のポリの析出が完全に抑えられたとと もに,良好な発光特性も得られ,デバイス応用への可能性を得た。

1. はじめに

近年,光通信の進展により,そこで用いられる半導体光デバ イスの様々な特性向上が求められている。例えば,非冷却素子 レーザ実現のためのデバイスの温度特性向上や,10 Gb/sや40 Gb/sといったレーザの変調速度の大幅な増大等があげられる。 それらに対応するため,従来用いられてきたGaInAsP/InP以 外の新しい材料,例えば,AlGaInAs/InPやGaInNAs/GaAs等 のデバイスへの適用や,また,様々な集積化デバイス,例えば, EA 変調器集積型 DFB レーザや,多波長アレーLDを集積した 波長選択光源等が,開発,商品化されている。これらの高機能 デバイス作製のためには,従来より用いられている結晶成長法 であるMOCVD法(有機金属気相成長法)に対しても,その 技術の向上が求められている。それは,成長条件の最適化とと もに,それのみでは達成し得ない課題の克服が必要となってい る。今回,我々は,温度特性に優れ,また,変調特性にも有利 な長波長帯光デバイス材料である AlGaInAs 系を開発するにあ たり, MOCVD法においてもそれに適した技術の開発を試み た。

AlGaInAs材料は活性が大きいAlを含んでいるため,大気中 で容易に酸化され、その表面上に結晶成長を行おうとした場合, 高密度の欠陥が形成されてしまう。また,SiN等の誘電体膜を マスクとして用いた選択成長においては,AI原子とマスクと 強く結合してしまうため,選択性が低下し,マスク上に多結晶 (ポリ)として析出してしまう。そのため,これらの材料を用 いた場合,デバイス作製に制約が生じてしまう。これらの問題 を回避するための一つの手法として,エッチング能力を有する 材料をMOCVDリアクター内に導入することがあげられる。 この手法は,選択成長中の選択性の向上¹⁾⁻³⁾,リアクター内で の*in-situ*(その場)エッチング⁴⁾⁻⁷⁾,また,表面クリーニング⁸⁾ 等に関して報告がなされている。これらのエッチングガスとし ては、塩素を含んだHCIやAsCl₃、塩化炭素系化合物等の材料 が用いられている。そのメカニズムは高温のリアクター内で塩 化物から分解して形成された塩素ラジカルが、Al,In等の 族 原子と反応して、揮発性の -CI化合物を形成、それが表面か ら気相中に脱離するとして、説明されている。これらの塩化物 は、AIを含む材料のマスク基板上への成長においては、マス ク上のポリを選択性高くエッチングするため、良好な選択性を 実現することが可能となる。

ただし,塩素系材料は,腐食による装置へのダメージや環境 への影響が危ぐされている。例えば,四塩化炭素は,フロン規 制のため,日本国内では製造することが出来ない。それに対し, 臭素系の材料は様々な特性が塩化物に類似しているとともに, 装置等へのダメージが小さい利点を持っている。その中でも, 四臭化炭素(CBr₄)は,カーボンドーパントとして,電子デ バイスの世界では広く使われており^{9,10)},高純度の材料を容易 に入手することが出来る。

本論文では, 臭素系材料であるCBr₄をエッチング材料とし て初めて適用し,(1)成長前の*in-situ*エッチング, 及びそれを 適用することでAlInAs上への再成長の実現,(2)AlGaInAs系 量子井戸構造の選択成長の実現に関して,良好な結果^{11),12)}を得 たので報告する。

2. 実験

実験は,すべて縦型減圧MOCVDリアクターを用いて行った。CBr₄は水素ガスを用いてリアクターに供給した。その濃度は0.08%であり,その供給量は0~6.4 μmol/minとした。また,エッチング実験の際の基板温度は,540から660 まで振った。

基板表面に形成したエッチング/成長防止マスクには,SiN 膜を用いた。エッチング及び成長後の評価には,光学顕微鏡, 触針式段差計,フォトルミネッセンス,走査型電子顕微鏡 (SEM),二次イオン質量分析法(SIMS)等を用いて,表面モフォロジー,光学的特性,膜厚,組成等を評価した。また,プロードコンタクト型のLDを作製し,レーザ特性を評価した。

3. 結果と考察

3.1 CBr₄による *in-situ*エッチング

3.1.1 InP, AlGaInAsのエッチング

はじめに, InP ウエ八を MOCVD リアクター内で CBr₄を用 いてエッチングした。InP 基板の一部を SiN でマスクし, PH₃ 雰囲気下の高温のリアクター内で, CBr₄を供給した。エッチ ングの後の表面は鏡面であり, ピット等の欠陥は見られなかっ た。図1に示すように, InP のエッチングレートは CBr₄の流量 に比例していた。一方,基板温度は 540 から 660 までの範囲 で,また, PH₃流量も 250 と 500 cc/min とではエッチング特性 に影響を与えなかった。

図2に,エッチング後のSiNマスクの周辺部の表面段差を示 す。マスクから200 µm以上離れたマスクの影響のない領域に 比べ,周辺領域はエッチングレートの増大が見られる。これは, マスクパターンのある基板上への結晶成長の際,マスク周辺の 成長レートが他の領域に比べ大きくなるというマスク効果と同 様の現象であると考えられる。選択成長の場合,マスク上に供 給された主に 族原料が,マスク上で消費されずに,横方向に 拡散することに起因している。エッチングの場合,マスク上の CBr4及びその分解生成物がマスク上から横方向に拡散したた め,マスク近傍のエッチングレートが増大していると推測され る。







図2 マスク周辺のエッチング深さプロファイル Depth profile of etched sample around mask

MOCVDによる結晶成長は,通常の条件下では,成長レート が 族の供給量に対して比例し,成長温度やV族供給量にはほ とんど影響を受けないという 族供給律速である。CBr4によ るInPのエッチングも,上記結果から,今回のエッチング条件 の範囲では,CBr4供給律速であると言える。すなわち,CBr4 は熱的に分解し臭素ラジカルを生成し,それがInPと反応して 揮発性を有しているIn-Br化合物を形成,そして,サンプル表 面から気相中に脱着,さらには,残されたP原子も熱的に基板 表面から脱着しているという一連の過程が,容易に進行してい るということが推測できる。

3.1.2 DH 構造のエッチング

つぎに,図3に示されるような,SiNストライプパターンを 形成したGaInAsP系及びAlGaInAs系DHエピウエハをCBr4で エッチングした。p-InP上部クラッドの膜厚は500 nmとした。 基板温度とCBr4流量はそれぞれ600 と3.2 μmol/minである。 エッチング時間は30分とした。これは,InP上部クラッド層の エッチングに十分な時間であり,GaInAsP,若しくは AlGaInAs層は約8分間,CBr4雰囲気に露出している。

図4にエッチング後のサンプルのSEM写真を示す。 GaInAsPサンプルでは,多くの残さ物が表面上残っているのが 確認でき,GaInAsP層がほとんどエッチングされていなかった。 InPが容易にエッチングされるのに対し,GaInAsP層の場合, Ga-Br化合物か,As原子が表面から効率的に脱離できないこと が推測された。このうち,GaAsのエッチングにおいて,Asの 脱離がGaの脱離よりも遅いとの報告[®]があることから,この プロセスはAsの脱離が支配していると考えられる。



— 74 —





図4 エッチング後のSEM写真 (a)GaInAsP,(b)AlGaInAs DH構造 SEM pictures of samples after etching



図5 再成長後のSEM写真 (a) *in-situ*エッチング, (b) 大気暴露サンプル SEM pictures of samples after regrowth

一方,AlGaInAs DHサンプルの場合,図4(b)に示すように, エッチング後,鏡面が得られ,またInP上部クラッドのサイド エッチングが見られた。Al-Br化合物は,今回の条件下では表 面から脱離できず,AlGaInAs層はCBr4に対してのエッチング 停止層として機能している。これに伴い,AlGaInAs層露出後 に供給されたCBr4は,表面上を横方向に拡散し,InP上部クラ ッド層のサイドエッチングに用いられたと考えられる。

今回の結果から, 臭素の 族原子へのエッチング効果は, In Ga > Al であると結論付けられる。このエッチングは, ハイ ドライド VPE 法の逆反応に似ているが, この反応の平衡定数 は, InP < InAs < GaAs AlAs であり¹³⁾, 今回の結果と同じ傾 向となっている。

3.1.3 in-situエッチング表面への再成長

CBr₄による *in-situ*エッチングの効果を確認するため, AlGaInAs DHサンプルをエッチング後,そのままMOCVDリ アクター内で,AlInAs層を成長した。比較のため,AlGaInAs 層を大気にさらした後,再成長したサンプルも作製した。

図5に,再成長後の表面SEM写真を示す。in-situエッチング を行ったサンプルは,再成長後,平滑な鏡面が得られ(図5 (a)),良好な結晶膜が得られた。それに対し,AlGaInAs層を 大気にさらした場合,非常に荒れた表面となり,それは,再成 長界面から欠陥が生じていることが観察された(図5(b))。こ れは,Alを含む層が空気中で容易に酸化され,再成長界面や エピ質の劣化を引き起こすためであり,in-situエッチングがAl を含んだ層の上への再成長を容易にしていることが確認でき た。

また, *in-situ*エッチングによる再成長界面における不純物の 量を評価するために, InP基板上に, *in-situ*エッチング有り及 び無しでAlInAs層を成長した。CBr₄流量とエッチング時間は, それぞれ3.2 μmol/minと3分であり, InP層が60 nm程度エッ チングされている。*in-situ*エッチング無しのサンプルは,成長 前に硫酸系で表面クリーニングを行った。

図6に酸素と炭素の深さ方向のSIMSプロファイルを示す。 実線及び点線は,それぞれ,エッチング有り及び無しの結果を 示している。再成長界面における酸素濃度は,*in-situ*エッチン グにより明らかに低減していた。それに対し,炭素は,両方で ほぼ同じレベルであった。空気中でInP表面に吸着した酸素は, 成長前にCBr4により効果的に除去できた。これは,通常行っ ている硫酸系の処理に比べても,十分有意な差が見られた。一 方,表面上の炭素は,AlInAs層中の炭素濃度と同レベルであ るため,今回の測定からは明確な効果は見られなかった。しか し,炭素供給元でもあるCBr4によるエッチング中の炭素の混 入は,今回の条件下では,明らかに起きていなかった。これら の結果から,CBr4を用いた*in-situ*エッチングは,高品質の再 成長界面を得るのに,非常に効果的であることが分かった。

3.1.4 エッチング特性向上の試み

CBr4により, InP は良好にエッチングでき, AlGaInAs は完 全に停止した。それに対し, GaInAsP では表面の大幅な荒れが 見られた。また,同様にAlGaInAsの表面酸化膜のクリーニン グに関しても 酸化膜の除去が困難であるという問題が生じた。 これらは,CBr4供給量や基板温度等のエッチング条件の変更 によっても,大きな改善は見られなかった。これは,CBr4に







図7 AlInAs 上へ成長した MQWのPL 強度の *in-situ* エッチン グ条件依存性 PL intensity of MQW grown on *in-situ* etched sample

よるエッチングレートが, In Ga > Alとなっているため, 混 晶の場合, その差によることが原因の一つと考えられる。これ を改善するために, エッチング中にレートの早いInの原料で あるTMInを供給することを試みた。実験としては, 空気中で 表面を酸化させた AlInAs 層をリアクター内でCBr4によりエッ チングし,続けて, MQW構造を成長し, その発光特性を評価 することで, 再成長界面を評価した。TMIn供給量は3.8 µmol/minで, CBr4は1.6 µmol/minである。比較のための TMIn無しサンプルの場合は, CBr4 は0.3 µmol/minとした。

図7に,その結果を示す。PL強度は,InP基板上に成長した 量子井戸の強度で規格化している。TMIn無しのエッチングの 場合,10 secで25%程度のPL強度で,それ以上の場合,著し く発光特性が劣化するという,表面クリーニングの効果はほと んど見られない。それに対し,TMIn有りの場合,最大で75% の強度が見られ,発光特性の大幅な改善が見られた。混晶系の エッチングの場合,エッチングレートの早い原子を供給することで,良好な再成長ができる可能性があることが確認できた。

3.2 AlGaInAsの選択成長

3.2.1 成長中のCBr₄供給の影響

CBr₄を結晶成長中に供給することによる影響を確認するために, InP及びAlGaInAs層の成長中に, CBr₄を供給した。

図8にCBr4の供給量とInPの成長レートの相関を示す。 CBr4の供給により,成長の抑制が見られた。CBr4無しの場合 との差がエッチングを意味しており,これはCBr4の流量に比 例しており,その相関は,図1で示したエッチング実験の結果 と同一である。また,そのエッチングレート,成長温度に依存 しないこと,また,TMIn供給量,すなわち成長レートにも依 存していなかった。これらのことから,成長中にCBr4を供給 することで,供給された 族の一部が,基板表面で臭素ラジカ ルと反応し,表面から脱離している反応が,成長反応と同時に 起きていると推測される。そのエッチング反応は,今回の実験 条件下ではCBr4の供給量律速領域である。

図9は、AlInAs 三元混晶の場合の結果を示す。エッチングレートはCBr₄供給量に比例し、その傾きもInPの場合と同じであった。AlInAs中のAl組成は、徐々に増大しており、Inのエッチングが大きいことが分かった。レートと組成からInとAlのそれぞれ原子量を見積もった結果、Alはほとんどエッチングされていないのに対し、Inのみが大きく減少していることがわかった。GaInAs成長の場合も同様の結果が得られており、Inを含む3元系の場合、CBr₄のエッチングでは、AlとGaはほ



図8 CBr₄供給によるInP成長レートの変化 Dependence of growth rate of InP on CBr₄ flow rate



図9 CBr₄供給による AlInAsの成長レートと Al組成の変化 Dependence of growth rate and Al content of AlInAs on CBr₄ flow rate

とんど影響を受けないで, Inのみがエッチングされているこ とがわかった。これは, *in-situ*エッチングの結果と同様で,エ ッチングにより形成される各元素の臭化物のうち, In-Br化合 物のみの揮発エネルギーが小さいため,選択的にエッチングさ れるためであると考えられる。

3.2.2 AlGaInAsの選択成長

AlGaInAsの選択成長を検討した。図10に示す選択領域用の マスクパターンを用い,マスク幅は80 µm,マスク間のギャッ プは20 µmである。成長した構造は,図4に示したDH構造で ある。成長中の原料供給量は,3.2.1項の結果から,CBr4によ るエッチングの影響分を補正した。また,量子井戸成長時は, 障壁層のみにCBr4を供給し,井戸層成長の際は供給を停止し た。

成長後のマスク上の表面写真を図11に示す。CBr₄を供給し ない通常の成長条件の場合,(a)のように,マスク上に大量の ポリが見られるのに対し,供給によりポリの量の減少が見られ, 3.2 µmol/minにおいて完全に無くなった(図11(c))。これは, 成長中にマスク上に供給された原料が,マスク上にたい積して しまったために形成されたものである。CBr₄を供給せず,成 長条件の最適化による選択性の向上も報告^{14).15)}されているが, 今回,成長レートの半減や成長温度の80 低下を試みて,ポ リ低減の効果は見られたものの,無くすことはできなかった。 このことを考えると,CBr₄供給の効果は非常に大きいことが





分かる。更に,この手法では,原料供給量の調整は必要である ものの,成長温度等の条件を変更する必要が無いため,最適な 条件で行うことができる利点を有していると言える。

また、マスクエッジ近傍における異常成長(マスクからの原 料のマイグレーションにより形成されている)の大きさは、 CBr4供給量依存性が無かった。したがって、CBr4は、マスク 上をマイグレーションしている原子や拡散している原料のエッ チングはほとんどしておらず、SiNと結合してポリ形成の核と なる原子のみをエッチングしていると考えられる。すなわち、 マスク上に供給されたAI原子は、その強い活性によりSiNと 結合し、それが核となって後から供給される原料をトラップす ることでポリを形成するが、CBr4供給により、核となるAIを エッチングするため、ポリを減少させることができる。AI原 子は、半導体表面ではほとんどエッチングされないが、マスク 上のAIが非常に少ないため、さらに、マスクとAIの結合力は 比較的小さいため、AI-Br化合物が表面から脱着できることが 推測される。このメカニズムにより、CBr4を用いることで、 AI系材料の選択成長の選択性を向上させることができる。

3.2.3 CBr4の発光特性への影響

CBr₄の成長層の結晶性や発光特性に対する影響を確認する ため、平坦領域でPLとブロードLD特性のCBr₄供給量依存性 を評価した。発光波長は、すべてのサンプルで1300 nmにあわ せた。図12にCBr₄流量依存性を示す。CBr₄の増加とともに、 PL強度はわずかに弱くなったが、発振しきい値の低減が見ら れた。これは、変調ドーピングも考えられるが、今回の成長条 件やCBr₄の供給量では、Cのドーピングは1×10¹⁷cm⁻³以下で あることから、その効果はほとんど無いと考えられる。今回の 結果からは、成長中のCBr₄供給は、レーザ特性等、半導体の 発光特性に対し、悪い影響を与えないことが確認できた。

4. 結論

MOCVDリアクターにCBr₄を供給することで,*in-situ*エッ チングとAI系材料の選択成長を実現した。エッチングでは, InPの場合,CBr₄の供給律速で良好に行えるとともに,AIを含



図11 AlGaInAs 選択成長後のマスク付近の表面写真 (a) CBr₄ = 0, (b) 1.6, (c) 3.2 µmol/min Top views around mask area of as-grown sample



図12 DH構造のPL強度としきい値電流密度のCBr₄供給量依 存性 Dependence of PL intensity and threshold current density on CBr₄ flow rate

んだ層の場合,完全なエッチング停止が得られた。選択成長では,マスク上のポリの析出が完全に抑えられたとともに,発光 特性の劣化も見られず,デバイス応用への可能性を得た。

参考文献

- K. Fujii, K. Shimoyama, H. Miyata, Y. Inoue, N. Hosoi and H. Gotoh, J. Crystal Growth, 145 (1994)277
- 2) T. Tsuchiya, in: Proc. 10th Int. Conf. Indium Phosphide and Related Material, Tsukuba, Japan, 1998, p325
- 3) M. Yokoyama, Y. Matsukura and H. Tanaka, J. Crystal Growth, 203(1999)464
- 4) Y. Inoue, K. Shimokawa, K. Fujii, N. Hosoi, H. Gotoh: J. Cryst. Growth 145(1994)881.
- 5) S. Ikawa and M. Ogura: IEEE Photon. Technol. Lett. 9(1997) 719.
- 6) D. Bertone, R. Campi, G. Morello: J. Cryst. Growth 195(1998) 624.
- 7) P. Wolfram, W. Ebert, J. Kreissl, N. Grote: J. Cryst. Growth 221 (2000)177
- 8) H. Q. Hou, B. E. Hammons, W. G. Breiland: J. Crys. Growth 195 (2000)199
- 9) K. Tateno, Y. Kohama and C. Amano, J. Crystal Growth, 172 (1997)5
- 10) D. Keiper, R. Westphalen and G. Langren, J. Crystal Growth, 197 (1999)25
- 11) S. Arakawa, M. Itoh and A. Kasukawa, Jap. J. Appl. Phys., 41 (2002)1076
- 12) S. Arakawa, M. Itoh and A. Kasukawa, J. Crystal Growth, 221 (2000)183
- 13) H. Seki and A. Koukitsu: J. Cryst. Growth, 98(1989)118.
- 14) M. Tsuji, K. Makita, T. Takeuchi and K. Taguchi, J. Crystal Growth, 162(1996)25.
- 15) K. Takemasa, H. Wada and T. Kamijoh, in: Proc. 11th Int. Conf. Indium Phosphide and Related Material, Davos, Switzerland, 1999, p393