

学 位 論 文 題 名

In Situ Processing of AlGaAs Surfaces within
Metalorganic Vapor Phase Epitaxy Reactor

(アルミニウムガリウムヒソ表面の有機金属気相
成長反応炉内におけるその場プロセスの研究)

学位論文内容の要旨

選択成長技術は、微細化・複雑化の一途をたどる化合物半導体デバイス開発に対応するための必須要素技術として、半導体レーザの製造から量子効果デバイスの基礎検討にいたるまで幅広く応用されている。しかし、選択成長は絶縁膜形成、ウェットエッチングなどのウエハプロセスを施した半導体層上への再成長プロセスとなるため、通常のエピタキシャル成長とは異なる問題点を抱えている。特にAlGaAs系デバイスではAlが非常に反応活性な材料であることから、ウエハプロセス中にAlGaAs表面は容易に酸化され、不純物に汚染される。一度酸化したAlGaAs表面の酸化物の除去は困難であり、再成長界面には多量の不純物（酸素、炭素、珪素など）が蓄積し、AlGaAs上選択再成長層の結晶品質は著しく低下する結果となる。

近年、エッチングとエピタキシャル成長とを同一チャンバー内、あるいは高真空中で搬送できるシステムにより大気にさらすことなく一貫して行なう*in situ* プロセスの研究が活発化してきた。*in situ* プロセスの研究は、主に量子効果デバイスに適用可能な微細加工を高度に制御された環境下で行なうことを目的として進められているが、加工表面における不純物汚染排除の有力な手段であることからAlGaAs系デバイスの製造プロセスとして大きな発展性を有している。しかし、再成長界面の清浄度、結晶品質の検証は緒についたばかりであり、特にAlGaAs上再成長に関する系統的な報告は少ないのが現状である。本論文では、有機金属気相成長反応炉（MOVPEリアクター）を用いた *in situ* HCl ガスエッチングの研究を行い、AlGaAsの再成長界面、再成長結晶層の品質、およびエッチング形状など、種々の視点から議論した。

第1章 (INTRODUCTION) では、*in situ* プロセス の研究動向を概観し、本論文の目的と位置付けを明確化した。

第2章 (STUDIES ON RESIDUAL IMPURITIES AND DISLOCATION DENSITY) では、*in situ* HCl ガスエッチングを施したAlGaAs上の再成長界面の清浄度と再成長GaAs層の転位密度を評価した結果をもとに AlGaAsの *in situ* プロセスにおける課題を抽出し、解決策の提案（二段階HClガスエッチング法の開発）を行った。得られた知見は以下の通りである。(1) AlGaAsに対する *in situ* プロセスでは、GaAsに対する場合と異なり、単にエッチングと再成長とを同一リアクター内で連続して行うだけでは清浄な再成長界面は得られないことが明らかになった。AlGaAs表面に形成された酸化物は非常に安定

であり、ガスエッチングによって気相中に脱離していくのではなく、エッチング後も表面に残留することを示した。(2) AlGaAs上にあらかじめGaAsキャップ層を付加しておき、GaAsキャップ層からガスエッチングを開始することによりAlGaAs上再成長界面への不純物の残留は低レベルに抑制できることを示した。また、エッチング条件の最適化が不純物低減に対して重要な要素であることを見いだした。(3) GaAsキャップ層に対して、低温 (350℃) でのHCl処理を施し、引き続いて高温 (750℃) でのガスエッチングを施す2段階HClガスエッチング法を新たに開発し、再成長界面の残留不純物をさらに抑制できることを示した。Al_{0.48}Ga_{0.52}As再成長サンプルにおいて、再成長界面への炭素不純物の残留はSIMSの検出限界以下に、また、酸素不純物の残留も $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (ピーク値) 以下に抑制できた。また、再成長層の転位密度は通常の連続成長と同程度 (1000 cm^{-2} 以下) まで低減できた。

第3章 (OPTICAL PROPERTIES AND INTERFACE RECOMBINATION VELOCITY) では、時間分解フォトルミネッセンス(PL)の手法を用いて再成長界面のより厳密な評価を試みた。*In situ* プロセスにより作製した再成長DH構造では通常の再成長DHと比較してPL発光強度の顕著な増大が認められた。また、界面再結合速度は $6.8 \times 10^3 \text{ cm/s}$ であった。この値はこれまでに各研究機関から報告された GaAs および InGaAs の *in situ* プロセス界面における界面再結合速度のトップデータと同レベルであり、2段階HClガスエッチング法が高Al組成のAlGaAsに対しても優れた *in situ* プロセス手法であることを示した。再成長サンプルの界面再結合速度が連続成長サンプルのそれと比較して未だ速い理由は、界面に残留したわずかな酸素による影響と考えられる。

第4章 (ETCHING BEHAVIOR AND MORPHOLOGY) では*in situ* エッチングしたGaAsのエッチング形状と表面モホロジーについて詳細に調べた。GaAs(100)面上に、[011]方向を長手方向とするストライプ状SiN_xマスクを施した場合、選択エッチング側面には極めて平坦性の高い (111)B 面が現れることがわかった。これは、HClガスエッチングにおいては、As面でエッチングが停止する機構が働いていることを示唆している。次に、微傾斜 (110) GaAs 基板に対しHClガスエッチングを施し、表面モホロジーをAFM観察した。エッチング表面にはマルチステップが形成されること、斜面にはやはりAs面が選択的に発現しやすいことを明らかにした。この結果は、エッチングはステップエッジから選択的に生じ、As面を選択面とするメカニズムが働いていることを示している。

第5章 (DEVICE FABRICATION USING IN SITU HCl GAS ETCHING PROCESS) では、*in situ* プロセスの埋め込みリッジ導波路型の $0.78 \mu\text{m}$ 帯高出力半導体レーザーへの応用例をとりあげ、本手法の有用性を示した。試作したレーザーのしきい値電流は室温CW発振時で73mAであり、100mW以上の安定な高出力動作を確認した。

第6章 (CHLORIDE ASSISTED MOVPE) では、*in situ* プロセスの一形態としてHCl添加MOVPE法を取り上げ、従来は困難であった高Al組成のAlGaAsの選択成長を実現した。選択成長領域の形状を分析した結果、HClガスの添加が表面上での成長種のマイグレーション長、および気相中での横方向拡散長の双方に影響を与え、選択性を向上させていることが明らかになった。また、本手法を実屈折率ガイド型AlGaAs高出力レーザーの製造プロセスに初めて適用し、従来のロスガイド型高出力レーザーと比較してしきい値電流の40%以上の低減を実現した。

以上、本研究ではMOVPEリアクターを用いた*in situ* プロセスについて様々な面から検討し、高性能デバイス開発の基本要素技術として発展させた。*In situ* HClガスエッチング法は高Al組成のAlGaAsに対しても優れた選択再成長手法であると結論できる。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	長谷川 英 機
副 査	教 授	武 笠 幸 一
副 査	教 授	酒 井 洋 輔
副 査	教 授	福 井 孝 志
副 査	助教授	橋 詰 保

学 位 論 文 題 名

In Situ Processing of AlGaAs Surfaces within Metalorganic Vapor Phase Epitaxy Reactor

(アルミニウムガリウムヒソ表面の有機金属気相
成長反応炉内におけるその場プロセスの研究)

21世紀のマルチメディア高度情報化社会においては、光ネットワーク、移動通信および衛星を介するグローバルなネットワーク等の核となる光通信およびマイクロ波・ミリ波通信技術により一層の高度化・高速化が求められる。このため、これらの技術の中核をになう化合物半導体光デバイスおよび高周波電子デバイスにおいては、今後さらにデバイスの微細化・複雑化が進展していくものと考えられる。このデバイスの微細化・複雑化に対応するための必須要素技術として、近年、選択成長技術が注目されており、実際に半導体レーザの製造から量子効果デバイスの基礎検討にいたるまで幅広く応用されている。しかしながらデバイス応用上重要な、AlGaAs上へのAlGaAsの選択成長に関しては、ウエハプロセス中に形成されるAlGaAsの自然酸化膜の除去が非常に困難であることが、再成長界面および成長層自身の品質を著しく低下する原因となるため、実際のデバイスプロセスへ導入可能な段階には至っていない。

このような背景のもとで、本論文は、高品質なAlGaAs再成長層界面および再成長結晶層を得るための新たな手法として、有機金属気相成長反応炉（MOVPEリアクター）内において、AlGaAsのHClガスエッチングとエピタキシャル再成長とを大気にさらすことなく一貫して行うin situプロセスを提案し、さらに、本プロセスによる再成長界面の清浄度、結晶品質ならびにデバイスへの適用可能性に関する一連の研究成果をまとめたものである。本論文は7章から構成されている。以下に各章の概要を示す。

第1章では、in situプロセスの研究動向を概観し、本論文の目的と位置付けを述べている。

第2章では、in situ HCl ガスエッチングを施したAlGaAs上の再成長界面の清浄度と再成長GaAs層の転位密度を評価した結果をもとに、AlGaAsのin situプロセスにおける課題を抽出し、その解決策として2段階HClガスエッチング法が提案されている。AlGaAsに対するin situプロセスではGaAsに対する場合と異なり、単にエッチングと再成長とを同一リアクター内で連続して行うだ

けでは清浄な再成長界面は得られないことが明らかになった。これはAlGaAs表面に形成された酸化物は非常に安定であり、ガスエッチングによって気相中に脱離していくのではなく、エッチング後も表面に残留するためである。AlGaAs上にあらかじめGaAsキャップ層を付加しておき、GaAsキャップ層からガスエッチングを開始することによりAlGaAs上再成長界面への不純物の残留は低レベルに抑制できることを示した。また、エッチング条件の最適化が不純物低減に対して重要な要素であることを見いだした。特に、GaAsキャップ層に対して、低温（350℃）でのHCl処理を施し、引き続いて高温（750℃）でのガスエッチングを施す2段階HClガスエッチング法により再成長界面の残留不純物をさらに抑制できることを示した。Al_{0.48}Ga_{0.52}As再成長サンプルにおいて、再成長界面への炭素不純物の残留はSIMSの検出限界以下に、また、酸素不純物の残留も $3 \times 10^{17} \text{cm}^3$ 以下に抑制できた。また、再成長層の転位密度は通常の連続成長と同程度（ 1000cm^2 以下）まで低減できた。

第3章では、時間分解フォトルミネッセンス（PL）の手法を用いた再成長界面のより厳密な評価について述べられている。In situプロセスにより作製した再成長ダブルヘテロ（DH）構造では通常の再成長DH構造と比較してPL発光強度の顕著な増大が認められた。また、界面再結合速度は $6.8 \times 10^3 \text{cm/s}$ であった。この値はこれまでに各研究機関から報告されたGaAs およびInGaAsのin situプロセス界面における界面再結合速度のトップデータと同レベルであり、2段階HClガスエッチング法が高Al組成のAlGaAsに対しても優れたin situプロセス手法であることを示した。

第4章では、in situエッチングしたGaAsのエッチング形状と表面モホロジーについて詳細に調べた結果について述べられている。GaAs(100)面上に、[011]方向を長手方向とするストライプ状SiN_xマスク施した場合、選択エッチング側面には極めて平坦性の高い(111)B面が現れることが明らかとなった。これは、HClガスエッチングにおいては、As面でエッチングが停止する機構が働いていることを示唆している。次に、微傾斜(110)GaAs基板に対しHClガスエッチングを施し、表面モホロジーをAFM観察した。エッチング表面にはマルチステップが形成されること、斜面にはやはりAs面が選択的に発現しやすいことを明らかにした。この結果は、エッチングはステップエッジから選択的に生じ、As面を選択面とするメカニズムが働いていることを示している。

第5章では、in situプロセスの埋め込みリッジ導波路型の $0.78 \mu\text{m}$ 帯高出力半導体レーザーへの応用について述べられている。試作したレーザーのしきい値電流は室温連続発振時73mAであり、100mW以上の安定な高出力動作が得られ、本手法が実際のデバイスプロセスとして有効であることが示された。

第6章では、in situプロセスの一形態としてHCl添加MOVPE法について記述されている。HCl添加MOVPE法により、従来は困難であった高Al組成のAlGaAsの選択成長を実現した。選択成長領域の形状を分析した結果、HClガスの添加が表面上での成長種のマイグレーション長、および気相中での横方向拡散長の双方に影響を与え、選択性を向上させていることが明らかになった。また、本手法を実屈折率ガイド型AlGaAs高出力レーザーの製造プロセスに初めて適用し、従来のロスガイド型高出力レーザーと比較してしきい値電流を40%以上低減した。

第7章では、本研究の成果を総括している。

これを要するに、著者は、将来の化合物半導体デバイスの更なる微細化・複雑化に対応する新たなin situ HClガスエッチング・エピタキシャル成長プロセスを提案し、さらに本プロセスのデバイスへの適用可能性を実験的に示したものであり、半導体工学の進歩に寄与するところ大である。

よって、著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。