
第6章 InP系埋込型レーザにおける再成長界面の評価と高品質化

本章では、炭化水素系 (CH_4/H_2) RIEプロセスを用いて作製されるInP系埋込型レーザにおける埋込み再成長界面の高品質化について検討する。第6.1節において、新しい再成長前処理法ACE (Ammonium sulfide Combined Etching) を提案した。ACEは硫化アンモニウム (NH_4S_x) 処理と引き続き施される硫酸エッチングからなる処理法である。ACEの効果について検討した結果、加工形状を変形させずに効率よく再成長界面における残留不純物を低減できることがわかった。さらに、6.2節以降で、ACEをデバイス作製プロセスに適用した際のデバイス特性の改善に関する効果について検討した。第6.2節では、光通信用埋込み型 (BH) レーザダイオード (LD) の作製プロセスに適用した結果、再成長界面の高品質化によりBH-LD特性が改善されることを見出した。第6.3節では、BH-LDに比べて微細な構造を有する狭ストライプ幅BH-LDに適用した結果、その特性が改善されることを見出した。この結果は、ACEが狭ストライプ幅を有する偏波無依存埋込型光半導体増幅器の特性の向上に有効であることを示す。

6.1 新しいドライエッチング加工／再成長前処理法とその効果

光通信用のInP系レーザダイオード (LD) において主に用いられている埋込型 (BH) 構造は、加工されたメサストライプ構造を電流狭窄層の成長で埋め込むことにより形成される。最近、このメサストライプ構造の加工にドライエッチング、特に炭化水素系反応性イオンエッチング (Reactive Ion Etching, RIE) が用いられるようになってきた[1-6]。しかし、RIEにより加工表面に誘起されるダメージ層や混入する不純物が、LD動作時に埋込再成長界面に流れるリーク電流を増加させることに加えて、Znの異常拡散を促進させてBH-LD特性を劣化させるので問題であった。

このダメージ層や残留不純物の除去に前章で用いた酸溶液 (H_2SO_4 、 H_2O_2 、 H_2O の混合液) を用いた場合、InPと混晶InGaAsPに対する酸溶液によるエッチング速度の違い (選択性) が活性層側壁の形状を変形させるので、実際のBH-LD作製プロセスに用いることはできなかった。そこで、一般的にドライエッチングを用いたBH-LDの作製においては、ダメージを完全に除去するために選択性のない酸溶液を用いて

エッチング量を増加させて再成長前処理を施している。その結果、上述のリーク電流やZnの異常拡散が抑制され、BH-LD特性が向上している [5]。しかしながら、加工したメサ形状の酸エッチングによる変形が大きいことがLD特性の歩留まりや再現性に影響を与えるので、メサ加工形状の変形を抑制できる再成長前処理法が望まれていた。さらに、このようなエッチング量が多い処理法は、サブミクロン程度の微細構造を有するデバイスの作製に適用できないという問題点もあった。そこで、加工形状を維持しながらZnの異常拡散を抑制するために、再成長前の酸溶液エッチングに硫酸エッチングのみを用いて埋込再成長界面にバッファ層（Zn拡散抑制層）を挿入する埋込構造（Buffer-layer-inserted BH, Bi-BH）が試みられた。その結果、LD特性が改善され面内の均一性も向上した[5]。しかしながら、再成長界面のダメージ層や残留不純物が完全に除去されないため、これらのダメージ層や残留不純物がLD特性に影響を与えるので、さらなる改善が望まれていた。サブミクロン構造を有するデバイスにおいては、この影響はさらに大きいと考えられた。したがって、再成長前処理には、(1)エッチングにおける選択性が少ないこと、(2)酸溶液によるエッチング量が少ないこと、かつ、(3)デバイス特性に影響を与えるダメージ層（不純物、欠陥）を除去することが要求されていた。

再成長前のInP結晶表面清浄化のための再成長前処理法に関してはいくつかの報告がある。Miyamoto らは硫化アンモニウム（ NH_4S_x ）処理[7]により再成長界面の電気的性質を改善してデバイス特性を向上させた[8]。また、Kurth らは硫酸と $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ の混合溶液を用いて再成長界面の品質を改善した[9]。しかし、これらの手法は酸溶液エッチングによるメサ加工後の再成長で効果を見出したことにとどまり、再成長前の試料表面の劣化が著しいドライエッチング加工後の再成長界面の高品質化に関しては十分研究がなされていなかった。

本節では、加工形状を変形させずに効率よくダメージ層や残留不純物を低減するための新しい再成長前処理法ACE（Ammonium sulfide Combined Etching）を提案する。そして、炭化水素系 RIE プロセス後の(100)InP/InP 再成長界面における残留不純物の低減について、ACEの効果の基本的な検討を行なう。

6.1.1 実験

基本的な検討に用いられた表面処理プロセスは、BH-LD 作製プロセス[5,6]に基づくものである。この BH-LD 作製プロセスは、 CH_4/H_2 -RIE によるメサストライプ加工、RIE 時に付着するポリマー除去のためのアッシングと硫酸エッチング、埋込

(BH)再成長からなる。本研究では MOVPE 成長アンドープ(100)InP 試料表面について以下の処理を施した。

(a)前処理：初めに自然酸化膜を除去するために硫酸により室温で 30 秒間エッチング (7.5nm 深さ程度) した後、水洗、乾燥を行った。

(b)RIE：(a)前処理を施した試料表面全面を CH_4/H_2 (10%) ガスを用いた RIE により 10Pa、100W で $0.5\mu\text{m}$ 厚をエッチングした。

(c)RIE→アッシング：(b)RIE 処理を施した後にアッシングを 400W、270Pa、10 分間 行った。

(d) RIE→アッシング→硫酸エッチング：(c)RIE→アッシングを施した試料表面に硫酸により室温、1 分間エッチング (15nm 深さ程度) を施した後、水洗、乾燥を行った。

さらに再成長界面の清浄化つまり再成長前加工表面の清浄化のために、(d) RIE→アッシング→硫酸エッチングに引き続き、以下に述べる 2 段階 [(e)、(f)] の処理からなる新しい表面処理を試みた。この 2 段階の処理を併せて ACE (Ammonium sulfide Combined Etching) 処理とよぶことにする。

(e) RIE→アッシング→硫酸エッチング→硫化アンモニウム (NH_4S_x) 処理 (ACE-1)：

(d) RIE→アッシング→硫酸エッチングを施した試料を、過硫化アンモニウム溶液[黄色] (NH_4S_x 、 $[\text{S}]=6.0\text{--}7.5\%$) に室温、10 分間浸した後、水洗、乾燥を行った[7]。 NH_4S_x 処理によって試料表面はほとんどエッチングされなかった。

(f) RIE→アッシング→硫酸エッチング→硫化アンモニウム (NH_4S_x) 処理→硫酸エッチング (ACE-2)：(e) RIE→アッシング→硫酸エッチング→ NH_4S_x 処理を施した試料表面に再度硫酸エッチング (室温、1 分間) を施した後、水洗、乾燥を行った。このとき、試料表面は上述のように NH_4S_x 処理によりエッチングされないが、硫酸によりエッチングされる (硫酸エッチングが 2 回施されるので計 30nm 深さ程度)。また、硫酸エッチング深さの影響を検討するために、(d)RIE→アッシング→硫酸エッチングを施した試料表面に NH_4S_x 処理を施さずに再度硫酸エッチング (室温、1 分間) のみを施した後、水洗、乾燥を行った試料も用意した。

RIE プロセス後の再成長界面における残留不純物について評価するために、上記処理 (a、b、c、d、e、f) を施したアンドープ InP 各表面にアンドープ InP ($0.5\mu\text{m}$ 厚) を有機金属気相成長法 (Metalorganic Vapor Phase Epitaxy, MOVPE) により再成長した。各試料を(A)未加工試料、(B) RIE 試料、(C) RIE→アッシング試料、(D) RIE→アッシング→硫酸試料、(E) RIE→アッシング→硫酸→ NH_4S_x 試料 (ACE-1 試

料)、(F) RIE→アッシング→硫酸→ NH_4S_x →硫酸試料 (ACE-2 試料) とした。成長条件を以下に示す。

成長温度 : 630°C

V/III 比 : 180

圧力 : 50Torr

III 族原料 : トリメチルインジウム (TMI)

V 族原料 : フォスフィン (PH_3)

再成長界面における残留不純物を評価するために、2 次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectroscopy, SIMS) 測定を用いた。さらに、詳細な処理表面状態を評価するために、X 線光電子分光法 (X-ray Photon Spectroscopy, XPS) を用いた。XPS に用いた X 線源は $\text{Al K}\alpha$ 、入射角度は 30° である。

6.1.2 結果と考察

(a) ACE による残留不純物の低減

CH_4/H_2 -RIE 後の再成長界面における残留不純物の低減に関する ACE の効果を、SIMS により評価した。試料には、上述した再成長試料(A)未加工試料、(B) RIE 試料、(C) RIE→アッシング試料、(D) RIE→アッシング→硫酸試料、(E) RIE→アッシング→硫酸→ NH_4S_x 試料 (ACE-1 試料)、(F) RIE→アッシング→硫酸→ NH_4S_x →硫酸試料 (ACE-2 試料) を用意した。図 6.1 に各試料の再成長界面における残留不純物 [酸素、カーボン (C)、シリコン (Si)、硫黄 (S)] の濃度を示す。

(A)未加工試料の再成長界面では、酸素 ($5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$)、C ($2.5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$)、Si ($2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$) が検出された。次に(B) RIE 試料について測定した結果、酸素 ($9 \times 10^{19}/\text{cm}^3$)、C ($1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$)、Si ($5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$) が高濃度で検出された。この結果は、 CH_4/H_2 -RIE プロセスにおける再成長界面での残留不純物が RIE によって混入することを示す。これらの不純物は、エッチングガス (CH_4/H_2) や RIE 装置内に残留していたものが混入したものと考えられる。特に C はエッチングガスの CH_4 がプラズマ中で分解して混入したものと考えられる。(C) RIE→アッシング試料においても、残留不純物は高濃度で検出される。これらの不純物は、RIE→アッシングの後に硫酸エッチングを施した(D)試料においても高濃度で検出される。残留不純物濃度は、酸素が $6 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 、C が $5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 、Si が $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ である。このことは、硫酸エッチングのみを施しても上述の残留不純物をほとんど低減できないことを示す。

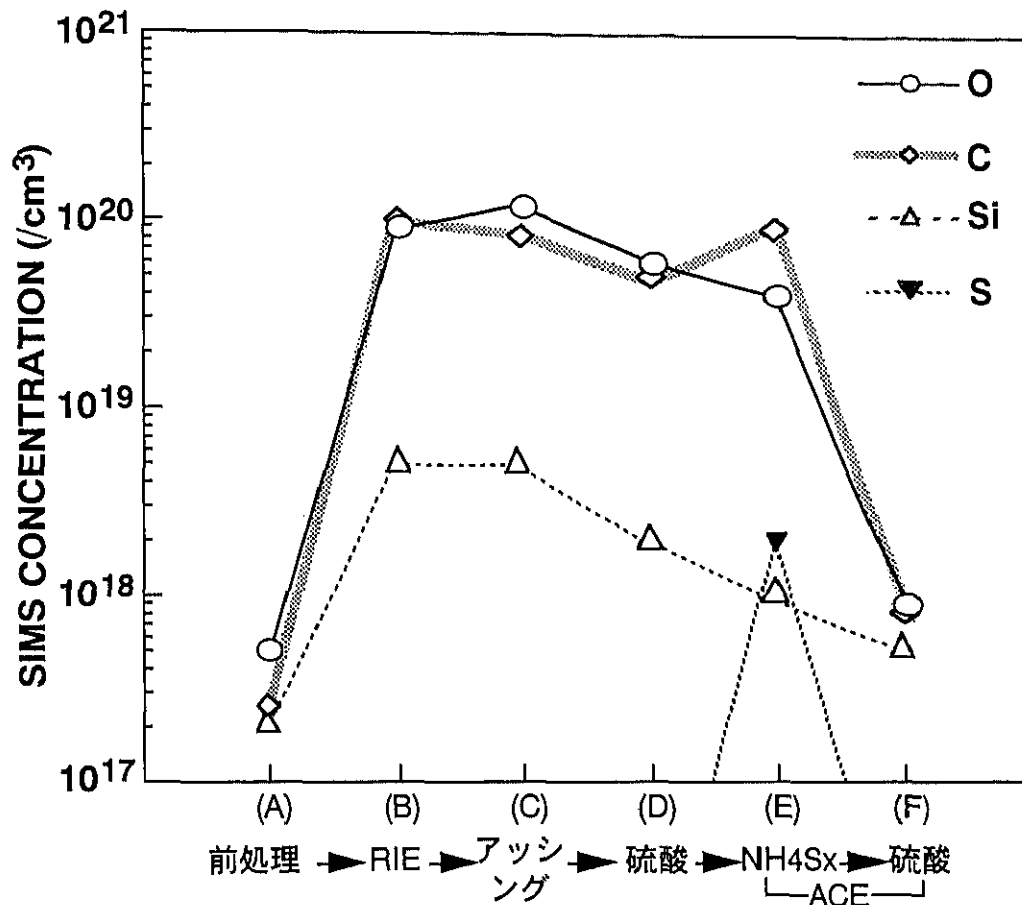


図6. 1 (A)-(F)各試料の再成長界面における残留不純物の濃度。
[酸素 (O)、カーボン (C)、シリコン (Si)、硫黄 (S)]

次に、新たに提案する再成長前処理法 ACE (NH_4S_x 処理→硫酸エッチング) の効果について検討した。まず、ACE の第一ステップとなる NH_4S_x 処理の効果について、RIE→アッシング→硫酸エッチングの後に NH_4S_x 処理を施した(E)試料 (ACE-1 試料) を用いて検討した。 NH_4S_x 処理において S が試料表面の酸素と置換して表面に吸着することが報告されている[10]。その表面上に再成長を行う前の昇温過程において、表面に吸着した S を成長炉内で脱離させることができれば、清浄化された表面上への再成長が可能になる。つまり、 NH_4S_x 処理による再成長界面の高品質化が期待される。そこで、 NH_4S_x 処理による再成長界面における残留不純物の低減を試みた。しかしながら、RIE→アッシング→硫酸エッチング後に NH_4S_x 処理を施した(E)試料 (ACE-1 試料) において再成長界面における酸素の低減は観測されず、高濃度で残留していることがわかった。他の不純物 (C、Si) も同様に低減できなかった。このことは、RIE やアッシングにおいてイオンやラジカルの状態で混入した不純物は、自然酸化膜に比べて高濃度あるいは強い結合で加工表面に吸着 (混入) するので S と

の置換が充分になされなかったためと考えられる。また、同時に S が新たに高濃度 ($2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$) で観測された。これは、 NH_4S_x 処理時に表面吸着した S が、再成長前の昇温条件 (PH_3 雰囲気中、 630°C) では表面から脱離しなかったためと考えられる。

さらに、上述の NH_4S_x 処理の後に再度硫酸エッチングを施して再成長を行った(F) 試料 (ACE-2 試料) において、酸素と C が 1 桁以上低減され ($10^{18}/\text{cm}^3$ 以下)、S i も低減されることがわかった。また、S も検出限界以下に低減されることがわかった。硫酸エッチング深さの影響を検討するために、(d)RIE→アッシング→硫酸エッチングを施した試料表面に NH_4S_x 処理を施さずに再度硫酸エッチング (室温、1 分間) のみを施した後、再成長をした試料について評価した。その結果、残留不純物の著しい低減は観測されなかった。詳細は 6.1.2(c)節に後述する。

このように、ACE (NH_4S_x 処理→硫酸エッチング) によって、硫酸エッチングだけでは除去できなかった残留不純物が除去できることがわかった。この効果は、 NH_4S_x 処理が加工表面に吸着する不純物の結合状態を変化させることに起因するものと考えられる。詳細は 6.1.2(b)節に後述する。以上の結果は、ACE が、 CH_4/H_2 -RIE プロセスにより混入する不純物の低減、つまり再成長界面の高品質化に有効であることを示す。

(b) ACE のメカニズム

ACE が不純物を低減するメカニズムを検討するために XPS 測定を行った。測定は、(a)前処理 (未加工) 表面、(b) RIE 表面、(c) RIE→アッシング表面、(d) RIE→アッシング→硫酸表面、(e) RIE→アッシング→硫酸→ NH_4S_x 表面 (ACE-1 表面)、(f) RIE→アッシング→硫酸→ NH_4S_x →硫酸表面 (ACE-2 表面) について行った。図 6.2 に各表面における酸素 (O_{1s}) スペクトルを示す。(a)前処理 (未加工) 表面においては、1 つのピークが観測された (以降、ピーク X と呼ぶ。)。このピークは InPO_4 や $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ などの InP の酸化物 (InP_xO_y) によるものと報告されている[11]。これは、試料を XPS 測定装置に挿入する際の数分間の大気露出により、InP 表面が自然酸化して生成したものと考えられる。(b) RIE 表面においては、上述のピーク X に加えて、その低エネルギー側に新たなピークが観測される (以降、ピーク Y と呼ぶ。)。このピークは In_2O_3 表面や金属 In 表面において観測され、In の酸化物 (In_2O_3) によるものと報告されている[11, 12]。これは、RIE 時の P の離脱により生じる In 過剰層が、エッチングガス (CH_4/H_2) 内の混入酸素あるいは RIE 装置内残留酸素のプ

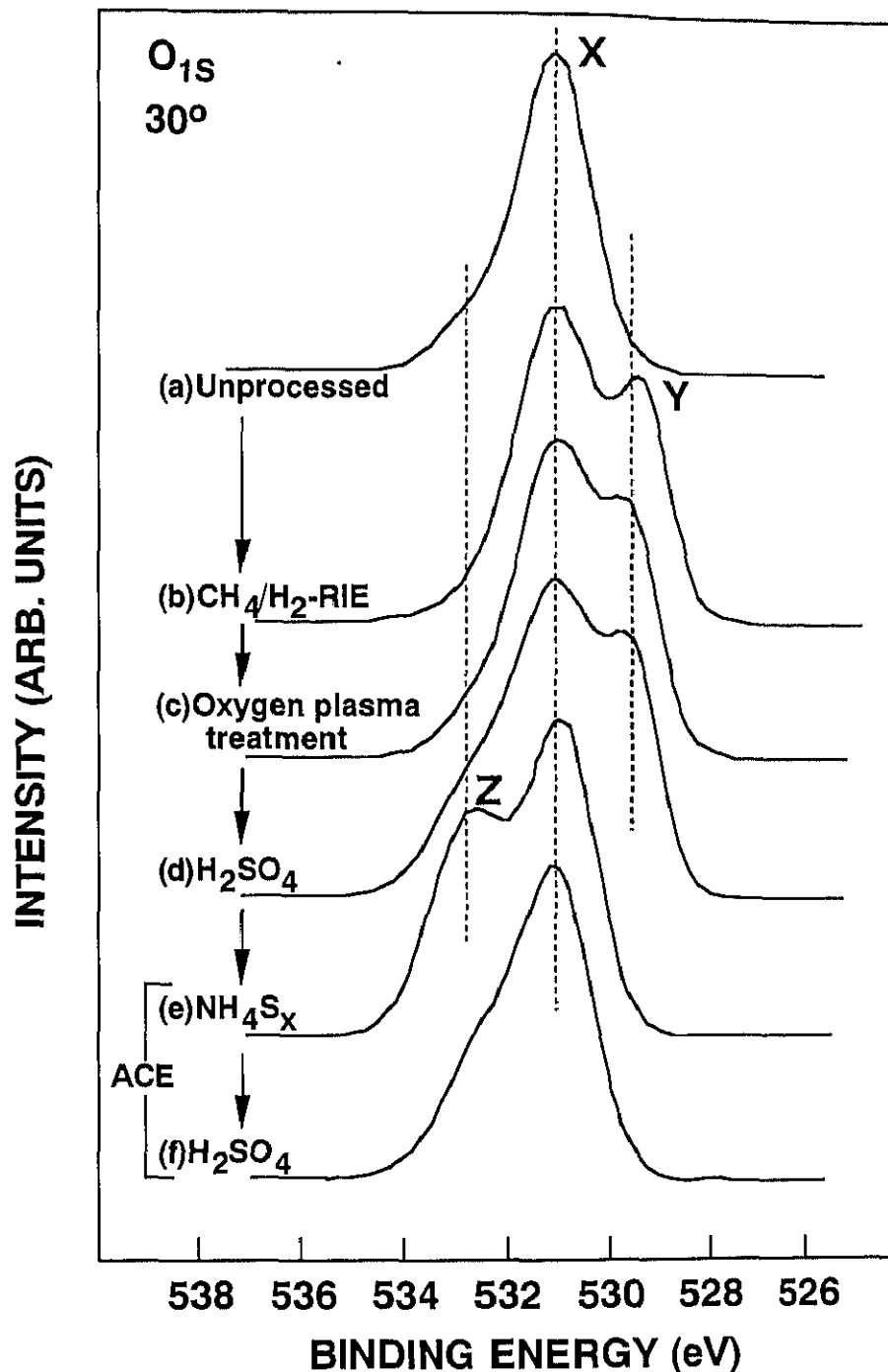


図 6. 2 各プロセス処理表面 (a)-(f)について観測される XPS (O_{1s}) スペクトル

ラズマにより酸化されて生成したものと考えられる。(c) RIE→アッシング表面においても、ピーク Y がピーク X とともに観測される。さらにこの(c)表面に硫酸エッチングを施した(d)表面においても、ピーク Y がピーク X とともに観測され、表面酸化状態の変化は観測されなかった。このように、RIE により生成されたピーク Y に相当する酸化状態は硫酸エッチングによって除去されないことがわかった。この結果は、

6.1.2(a)節で述べた、RIE により再成長界面に混入した不純物が硫酸エッチングによって低減できないという結果と一致する。

この表面に NH_4S_x 処理を施した(e)表面 (ACE-1 表面) について測定すると、ピーク Y が消失して、X の高エネルギー側に新たにピーク Z が観測された。このことは、 NH_4S_x 処理により、酸化状態がピーク Y に相当する状態からピーク Z に相当する状態に遷移することを示す。

さらにこの NH_4S_x 処理を施した(e)表面に再度硫酸エッチング (ACE) を施した(f)表面 (ACE-2 表面) においては、ピーク Z が減少して(a)前処理 (未加工) 表面において観測されたピーク X が支配的になることが観測された。以上の結果は、硫酸エッチングのみによって除去できなかった酸化状態 Y が、 NH_4S_x 処理により酸化状態 Z に遷移して硫酸エッチングによって除去できるようになることを示している。

上述の結果から、ACE における不純物除去メカニズムについて、不純物として酸素を例として考察する。図 6.3 に各プロセス段階における試料表面状態の模式図を示す。(c) RIE→アッシング表面には酸化状態 Y が形成される。酸化状態 Y は XPS の結果から In 酸化物に相当するものと考えられる。この酸化状態 Y は硫酸エッチングを施しても完全に除去されない [(d) RIE→アッシング→硫酸]。しかし、この酸化状態 Y は ACE における第 1 ステップとなる NH_4S_x 処理により酸化状態 Z に遷移する [(e) RIE→アッシング→硫酸→ NH_4S_x (ACE-1 表面)]。この酸化状態 Z について、以下のように考察する。

酸化状態 Z はリンの酸化状態 (P_2O_5) によるもの、あるいは、他の原子の混入の影響を受けたものと報告されている[11,12]。しかしながら、図 6.4 に示すように、この表面(e)について測定された P_{2p} スペクトルにおいて P の酸化状態 (P_2O_5) に相当するピークは観測されなかった。この結果は、ピーク Z の成因が P の酸化状態 (P_2O_5) によるものでないことを示す。また、6.1.2(a)節で述べたように、SIMS 測定により(e) RIE→アッシング→硫酸エッチング→ NH_4S_x 処理を施した再成長界面において高濃度の酸素と S が観測された。この結果は、この処理によって酸素と S が十分に置換されずに、処理後の試料表面には酸素と S がともに高濃度で残留することを示す。このことは、ピーク Z が他の原子の混入の影響を受けたものとするを否定しない。つまり、S が表面の酸化状態 Y に吸着あるいは混入することにより、表面の酸化 (結合) 状態 Y が S の影響を受けて酸化状態 Z に遷移したものと考えられる。したがって、酸化状態 Z は S が表面の酸化状態 Y に吸着あるいは酸化状態 Y の中に混入している状態であると考えられる。

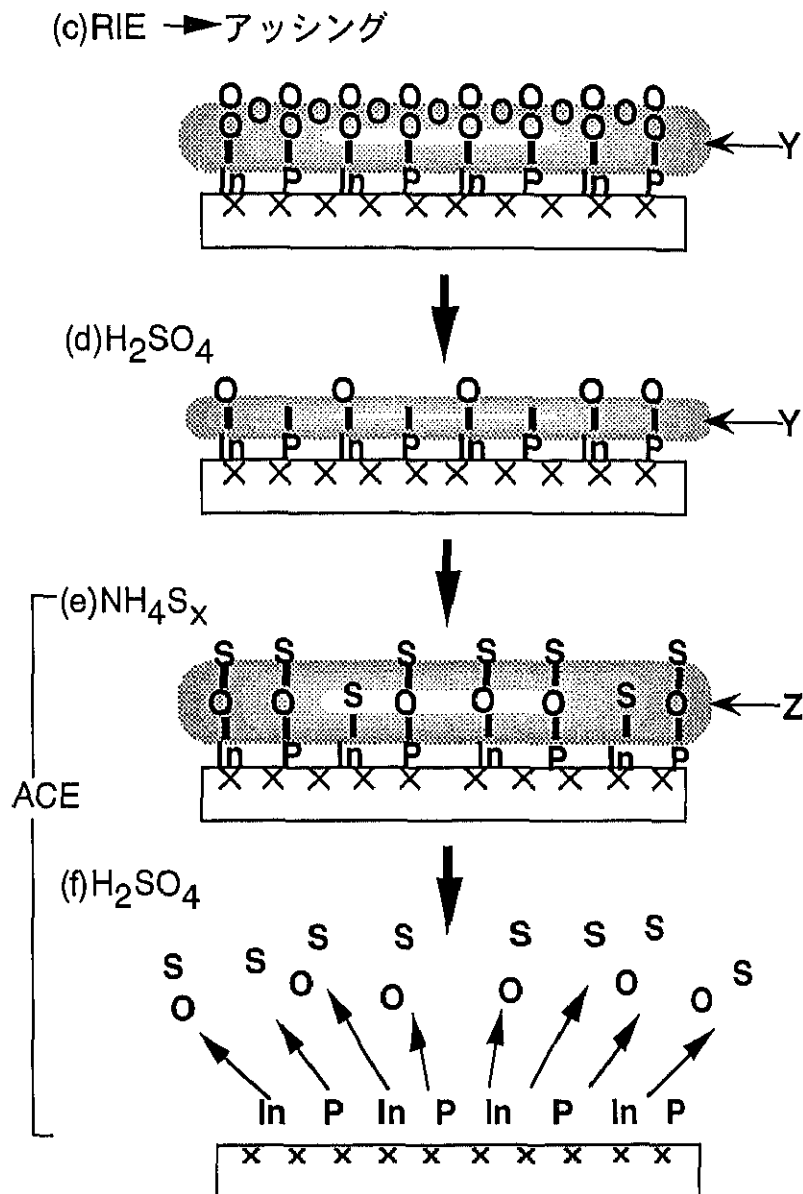


図 6. 3 各プロセス段階での試料表面状態の模式図（残留不純物として酸素を例にとる）。

最後に、硫酸エッチング（ACE の第 2 ステップ）を施すと S が吸着／混入した酸化状態 Z が除去される [(f) RIE→アッシング→硫酸エッチング→ NH_4S_x 処理→硫酸エッチング（ACE-2）表面]。これは吸着性の強い S が酸化層に吸着／混入することにより酸化層／試料表面の結合状態に変化が生じて、酸化状態が硫酸エッチングにより除去される状態に変化したためと考えられる。

以上のことから、ACE メカニズムにおいて NH_4S_x 処理が、硫酸エッチングによる除去が困難な酸化状態 Y を、硫酸エッチングによる除去が可能な酸化状態 Z に変化させることが重要な要因であると考えられる。

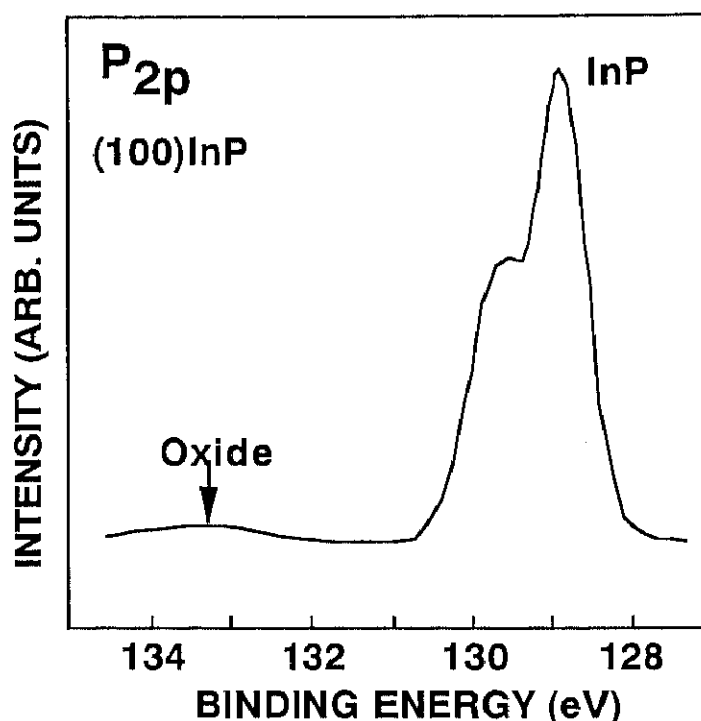


図 6. 4 (e) RIE→アッシング→硫酸→ NH_4S_x (ACE-1) 表面について観測される XPS (P_{2p}) スペクトル

(c) ACE 条件依存性

ACE 条件を最適化するために、再成長界面における残留不純物濃度の処理条件依存性を評価した。まず、ACE [NH_4S_x 処理 (ACE-1) → 硫酸エッチング (ACE-2)] における硫酸エッチング (ACE-2) 時間の依存性について検討した。再成長前に、処理(f) RIE→アッシング→硫酸→ NH_4S_x (ACE-1) → 硫酸 (ACE-2) における NH_4S_x 処理 (ACE-1) を一定条件 (室温、10 分間)、硫酸エッチング (ACE-2) を室温で時間を 0-2 分間変化させて施した。各表面にアンドープ InP を再成長してその再成長界面における不純物濃度を SIMS 測定した。図 6.5 に残留不純物 (酸素、C、S i) の硫酸エッチング (ACE-2) 時間依存性を示す。硫酸エッチングを施さないとき、すなわち、 NH_4S_x 処理のみを施したときには、6.1.2 節に述べたように酸素や C の不純物は高濃度で観測された。このとき、 NH_4S_x 処理時に吸着する S も新たに観測された。その後硫酸エッチングを 1 分間施すと、酸素と C が 1 桁以上減少して S i も減少した。また、S も検出限界以下に減少した。さらに硫酸エッチング時間を 2 分間に増加させても、不純物濃度に大きな変化は見られなかった。以上より、ACE における硫酸エッチング時間は 1 分間で充分であると考えられる。

比較のために、 NH_4S_x 処理を施さない(D) RIE→アッシング→硫酸試料における硫酸エッチング時間依存性について検討した。図 6.6 に残留不純物 (酸素、C、S i)

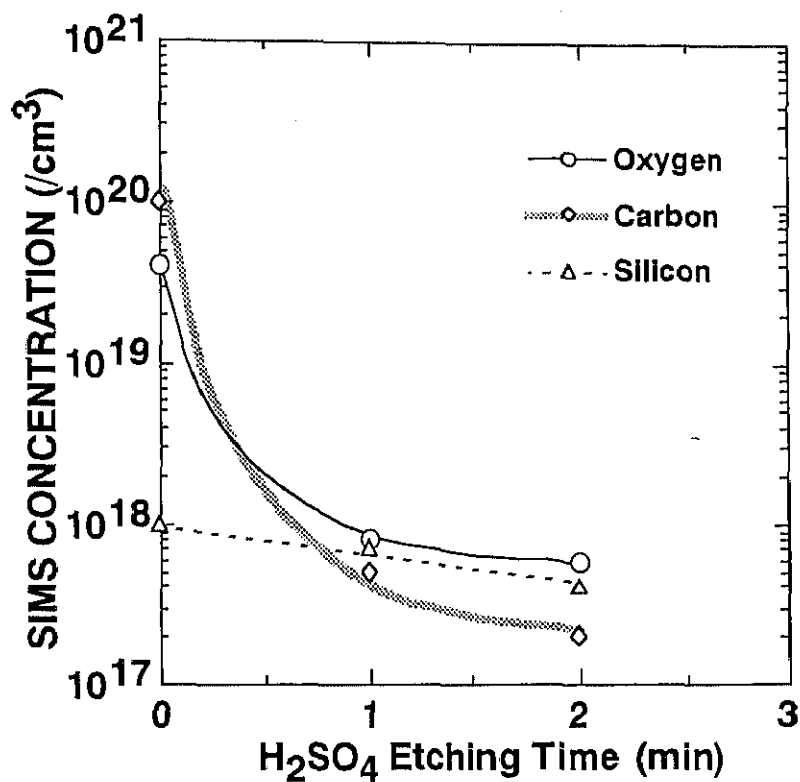


図 6. 5 (F) RIE→アッシング→硫酸→NH₄Sx (ACE-1) →硫酸 (ACE-2) 試料における残留不純物 (酸素、C、S i) の硫酸エッチング (ACE-2) 時間依存性

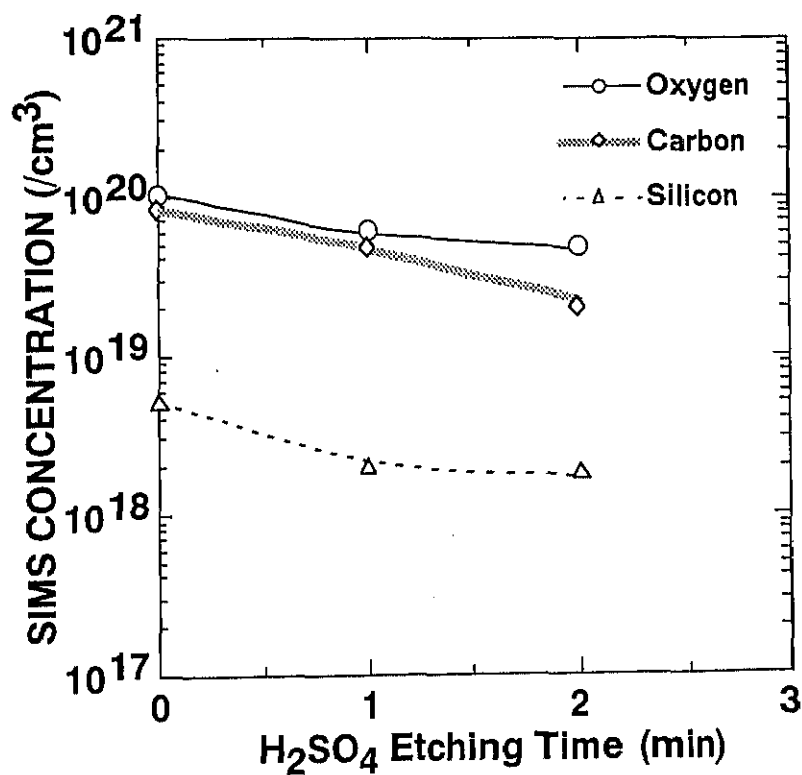


図 6. 6 (D) RIE→アッシング→硫酸試料における残留不純物 (酸素、C、S i) の硫酸エッチング時間依存性

の硫酸エッチング時間依存性を示す。硫酸エッチング時間を増加させても、残留不純物の著しい低減は観測されなかった。特に、酸素とCは $10^{19}/\text{cm}^3$ 以上の高濃度を示した。この結果は、ACE による残留不純物の低減において NH_4S_x 処理が重要な要因であることを示す。

次に、ACE [NH_4S_x 処理 (ACE-1) → 硫酸エッチング (ACE-2)] における NH_4S_x 処理 (ACE-1) 時間の依存性について検討した。再成長前に、処理(f) RIE→アッシング→硫酸→ACE [NH_4S_x (ACE-1) → 硫酸 (ACE-2)] において NH_4S_x 処理 (ACE-1) を室温で時間を 1-60 分間変化させて施した後、硫酸エッチング (ACE-2) を一定条件 (室温、1 分間) で施した。各表面にアンドープ InP を再成長してその再成長界面における不純物濃度を SIMS 測定した。図 6.7 に残留不純物 (酸素、C、Si) の NH_4S_x 処理 (ACE-1) 時間依存性を示す。 NH_4S_x 処理を 1 分間施したときには、酸素やCの不純物は高濃度 ($2 \times 10^{19}/\text{cm}^3$) で残留した。 NH_4S_x 処理を 10 分間施すと、酸素とCは1桁以上減少してSiも $7 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ に減少した。さらに硫酸エッチング時間を 60 分間に増加させても、酸素、Cには大きな変化は見られず Si も $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ に減少するにとどまった。以上より、実際のプロセスにおける所用時間

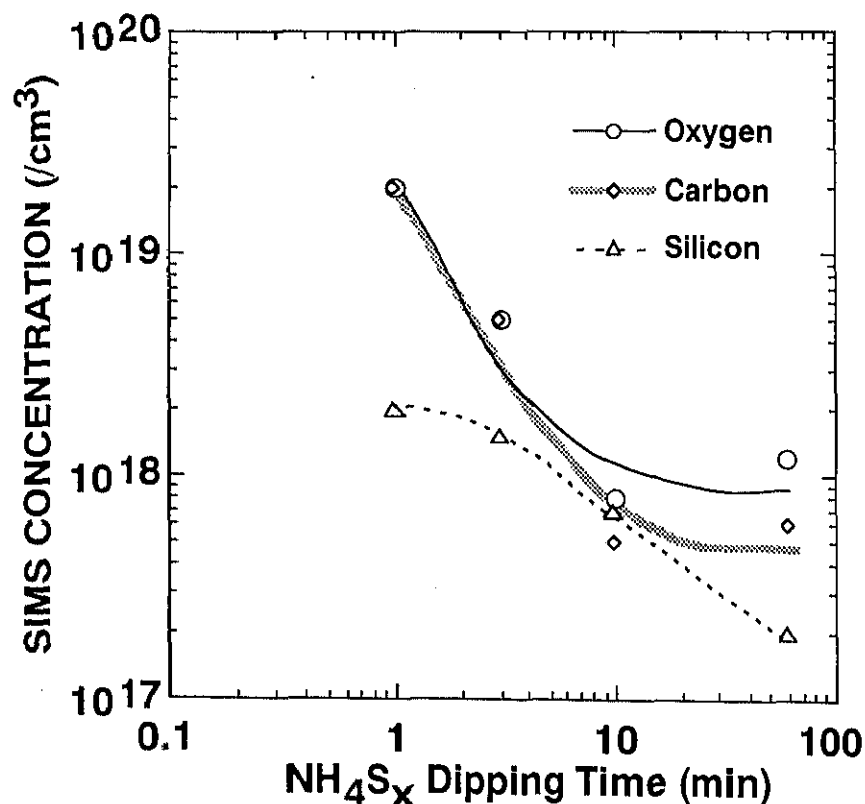


図 6. 7 (F) RIE→アッシング→硫酸→ NH_4S_x (ACE-1) →硫酸 (ACE-2) 試料における残留不純物 (酸素、C、Si) の NH_4S_x 処理 (ACE-1) 時間依存性

を考慮すれば、ACE における NH_4S_x 処理時間は 10 分間で充分であると考えられる。以上のように、ACE 条件（時間）において、 NH_4S_x 処理時間は 10 分間、硫酸エッチング時間は 1 分間で充分であることがわかった。

最後に、加工されたメサ形状の ACE による変形について検討した。図 6.8(a)、(b) 各々に、メサストライプ加工 [(c)RIE→アッシング] 後と ACE [(f) RIE→アッシング→硫酸エッチング→ACE] 後におけるメサストライプ構造の断面 SEM 写真を示す。メサストライプ構造における活性層は実際の BH-LD に用いられる MQW である（6.2.1 節に後述）。ACE の処理条件には上述した最適化された条件（ NH_4S_x 処理；10 分間、硫酸エッチング；1 分間）を用いた。この結果、ACE によって加工形状がほとんど変形しないことがわかった。以上の結果から、再成長前処理法 ACE はメサ加工形状を最低限に抑え、かつ、残留不純物を除去できることがわかった。

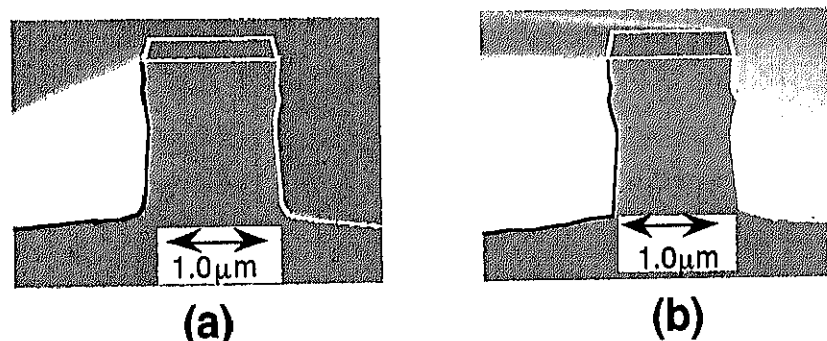


図 6. 8 (a)メサストライプ加工 [(c)RIE→アッシング] 後と (b)ACE [(f)RIE→アッシング→硫酸エッチング→ACE] 後のメサストライプ構造の断面 SEM 写真

6. 2 埋込み型レーザへの応用とその効果

従来からドライエッチングを用いた埋込型 (BH) レーザ (LD) の作製における埋込み再成長前処理は、ダメージを完全に除去するために選択性のない酸溶液エッチングを用いてエッチング量を増加させて行っている。しかしながら、加工したメサ形状の酸溶液エッチングによる変形が大きいことが、LD 特性の歩留まりや再現性に影響を与えるので、メサ加工形状の変形を抑制できる前処理法が望まれていた。さらに、このようなエッチング量が多い処理法は、サブミクロン程度の微細構造を有するデバイス作製プロセスに適用できないという問題点もある。そこで、加工形状を維持しながら Zn の異常拡散を抑制するために、再成長前の酸溶液エッチングに硫酸エッチングのみを用いて埋込再成長界面にバッファ層 (Zn 拡散抑制層) を挿入する埋込構造 (Buffer-layer-inserted BH, Bi-BH) が試みられた。その結果、LD 特性が改善され面内の均一性も向上した[5]。しかしながら、再成長界面のダメージ層や残留不純物が完全に除去されないため、これらのダメージ層や残留不純物が LD 特性に影響を与えるので、さらなる改善が望まれていた。一方、6.1 節に示したように、再成長前処理法 ACE はメサ加工形状の変形を最低限に抑え、かつ、残留不純物を除去できる。

本節では、この再成長前処理法 ACE を Bi-BH 構造レーザ作製プロセスに適用して、その効果を検討する。6.2.1 節で Bi-BH レーザの作製について述べた後、6.2.2 節で ACE の Bi-BH レーザ特性への効果を検討する。

6.2.1 実験

ACE のデバイス特性への効果を検討するために、埋込型 (Buffer-layer-inserted BH, Bi-BH) レーザダイオード (LD) を作製した。LD 構造は MOVPE 法により n-InP 基板上に成長された。活性層に用いた MQW (発光波長: $1.3\mu\text{m}$) は 8 層の 6nm 厚の歪 InGaAsP 井戸層 (歪量 $\epsilon=1.2\%$) と 7 層の 8nm 厚の InGaAsP 障壁層 ($\lambda_g=1.1\mu\text{m}$) からなる。メサストライプ構造は CH_4/H_2 -RIE により形成された後、アッシング→硫酸エッチング→ACE [NH_4S_x 処理 (室温、10 分間) →硫酸エッチング (室温、1 分間)] が施された [6.1.1 節における処理(f)に相当する]。その後、メサ構造を pn 接合 Bi-BH 層により MOVPE 再成長して埋め込んだ。成長条件を以下に示す。

成長温度: 630°C

V/III 比: 180

圧力: 50Torr

III 族原料：トリメチルインジウム (TMI)、トリエチルガリウム (TEG)

V 族原料：フォスフィン (PH_3)、アルシン (AsH_3)

p 型ドーピング原料：ジエチルジンク (DEZn)

n 型ドーピング原料 (活性層)：ジシラン (Si_2H_6)

n 型ドーピング原料 (埋込層)：セレン化水素 (H_2Se)

ここで、埋込成長後の試料表面の平坦性を向上させるために、埋込層の成長における n 型ドーピング原料には H_2Se を用いた。比較のために、ACE を施さない試料 [(d) RIE → アッシング → 硫酸エッチングに相当] も作製した。作製された LD 素子のキャビティ長は $300\mu\text{m}$ 、端面は両面とも劈開面 (cleaved/cleaved, CL/CL) である。

6.2.2 結果と考察

Bi-BH-LD 特性における ACE の効果を検討した。図 6.9 に ACE を施した場合 (実線) と施さなかった場合 (点線) の 25°C から 85°C までの測定温度における Bi-BH-LD の I-L (CW) 特性を示す。ACE を施さなかった場合、室温でのしきい値電流 (I_{th}) は 6.2mA 、スロープ効率 (η) は 0.29W/A である。また、 85°C での I_{th} は 30.7mA 、 η は 0.13W/A である。一方、ACE を施した場合、室温での I_{th} は 5.2mA 、 η は 0.33W/A である。また、 85°C での I_{th} は 20.3mA 、 η は 0.22W/A である。このように、 25°C か

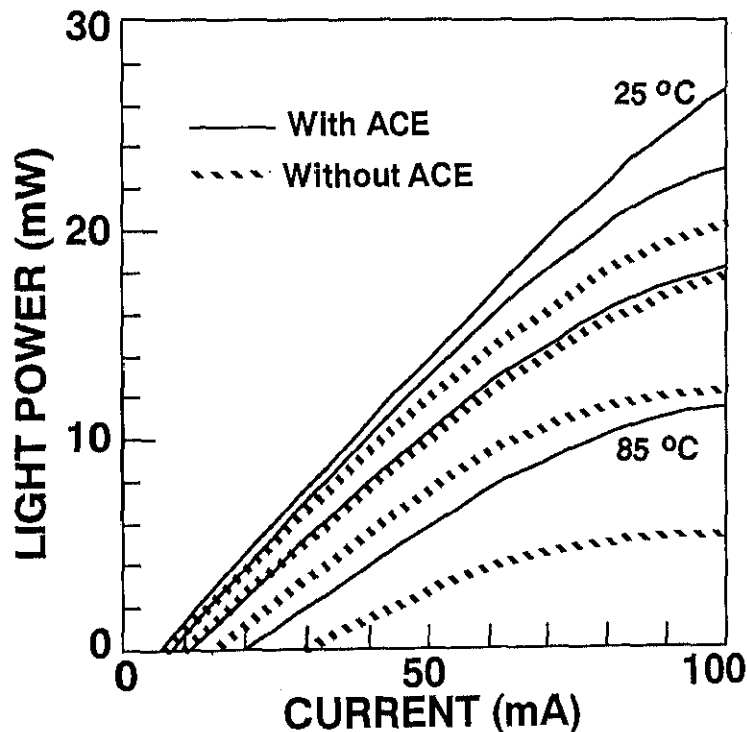


図 6. 9 ACE を施した場合 (実線) と施さなかった場合 (点線) の Bi-BH-LD の I-L (CW) 特性。測定温度は 25°C から 85°C までである。

ら 85℃までの測定温度において、ACE による I_{th} の低減、 η の増加が観測された。この結果は、ACE により Bi-BH-LD 特性を改善できることを示す。

上述した Bi-BH-LD 特性の改善と埋込再成長界面の品質の関係を検討する。そのために、実際に作製した Bi-BH-LD における埋込再成長界面を電氣的に評価した。図 6.10 に ACE を施した場合と施さなかった場合の Bi-BH-LD の順方向 I-V 特性を示す。ACE を施さなかった場合には、順方向 I-V 特性はバイアス 0.8V まで指数関数的に変化せずに線型的に変化する。このことは、この電流が活性層の pn 接合を流れずに、結晶品質が劣化して低抵抗になった埋込再成長界面（メサ側壁）を流れることを示唆する。すなわち、この電流成分が再成長界面を流れるリーク電流に相当すると考えられる。順方向バイアスを 0.8V 以上印加すると、順方向電流は指数関数的に変化する。これは順方向印加バイアスの増加により活性層における pn 接合のポテンシャルが低くなって pn 接合（活性層）に電流が流れるようになったことを示す。このように、ACE を施さなかった場合には、順方向印加バイアスが 0.8V 以下でリーク電流が支配的であり、0.8V 以上で活性層を流れる電流が支配的になる。

一方、ACE を施した場合には、順方向 I-V 特性はバイアス 0.5V まで線型的に変化して、0.5V 以上で指数関数的に変化する。このように、順方向印加バイアスが 0.5V 以下でリーク電流が支配的であり、0.5V 以上で活性層を流れる電流が支配的になる。

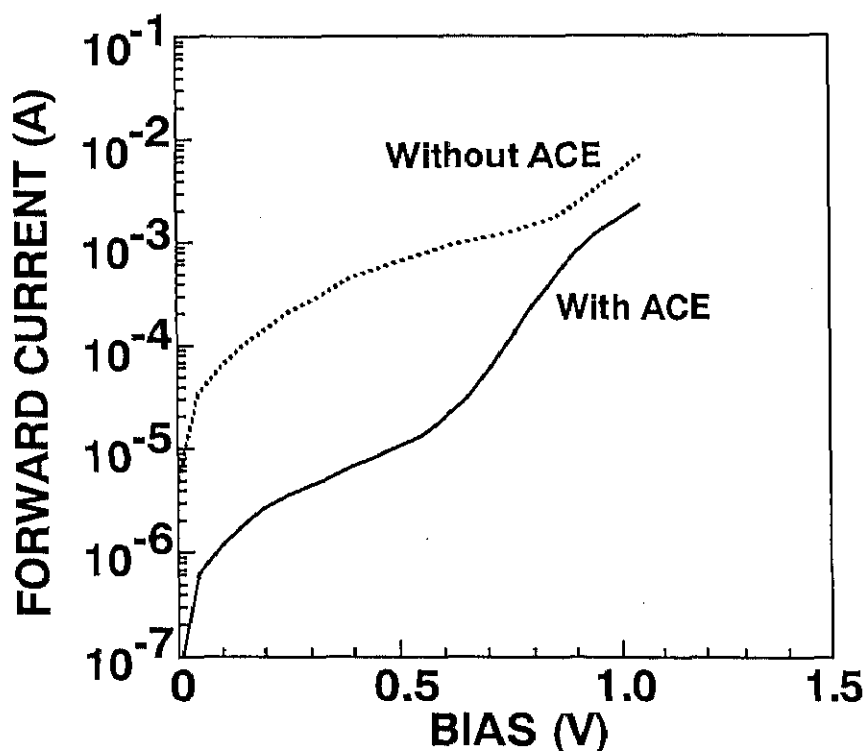


図 6. 10 ACE を施した場合（実線）と施さなかった場合（点線）の Bi-BH-LD の順方向 I-V 特性

また、印加バイアス 0.5V の時のリーク電流は ACE を施すことにより 1 桁以上減少 ($0.7 \rightarrow 0.01 \text{mA}$) することがわかる。このように、ACE により埋込再成長界面の電氣的性質が改善されることがわかった。以上の結果から、ACE により埋込再成長界面を高品質化することにより、Bi-BH-LD 特性が改善されることがわかった。

6. 3 狭ストライプ幅埋込み型レーザへの応用とその効果

光通信に用いられる光半導体増幅器 (Semiconductor Optical Amplifier, SOA) に要求される特性の 1 つが、増幅利得に偏波依存性がないこと (偏波無依存性) である。偏波無依存の増幅特性を実現するには、光の増幅に寄与する活性層の断面形状を等方化して、TE モードの閉じ込め係数と TM モードの光の閉じ込め係数を等しくすることが有効な方法の 1 つである。しかしながら、半導体レーザ構造における活性層幅 (1-2 μm 程度) と同一サイズに活性層厚を構成した方形の道波路では、導波モードが複数生じるマルチモードになりやすい。したがって、単一モード条件を満たしながら、現状の技術により得られる活性層の幅と厚さを同等にすることが必要となる。つまり、0.5 μm 程度の厚さの活性層を、0.5 μm 程度の幅に狭く加工した等方的な活性層を用いれば偏波無依存の増幅特性を実現できる。実際に等方的な活性層を有する SOA を作製して偏波無依存の増幅特性は確認された[13,14]。しかし、サブミクロン幅の活性層 (メサ構造) の加工に酸溶液エッチングを用いたため、均一性や再現性に乏しく工業的な実用化は困難とされていた。

最近、サブミクロン幅の活性層を有する (狭ストライプ幅) 偏波無依存埋込型 SOA の作製にドライエッチングを用いる試みが注目されている。特に、6.2 節で述べたように CH_4/H_2 -RIE プロセスを用いて形成された埋込再成長界面にバッファ層 (Zn 拡散抑制層) を挿入する BI-BH (Buffer-layer-inserted BH) 構造[5]は、加工形状の変形と RIE ダメージに起因する Zn の異常拡散を抑制できるので、狭ストライプ幅埋込型 SOA の制御性の良い作製を可能にする[15]。しかしながら、再成長前処理に硫酸エッチングしか施さないため、RIE ダメージや不純物が完全に除去されていない。これらのダメージや不純物はデバイス特性に影響を与える。さらに、この狭ストライプ幅埋込型 SOA においては、活性層の幅が従来の半導体 LD 構造に比べて狭いために、その動作特性は埋込再成長界面の結晶品質の影響を受けやすい。そこで、デバイス特性の向上のためにさらなる再成長界面の品質の改善が望まれている。

本節では、この狭ストライプ幅偏波無依存埋込型 SOA の特性を向上させるために、ACE の適用について基本検討を行った。埋込型 SOA の素子構造は、端面に反射防止膜を有すること以外は埋込型 LD の構造と同じなので、埋込型 SOA の特性向上は狭ストライプ幅埋込型 LD の特性向上に相応する。したがって、上述の基本検討は、狭ストライプ幅構造の埋込型 LD の特性を検討することにより行った。6.3.1 節で狭ストライプ幅埋込型 LD の作製について述べた後、6.3.2 節で ACE の LD 特性への効

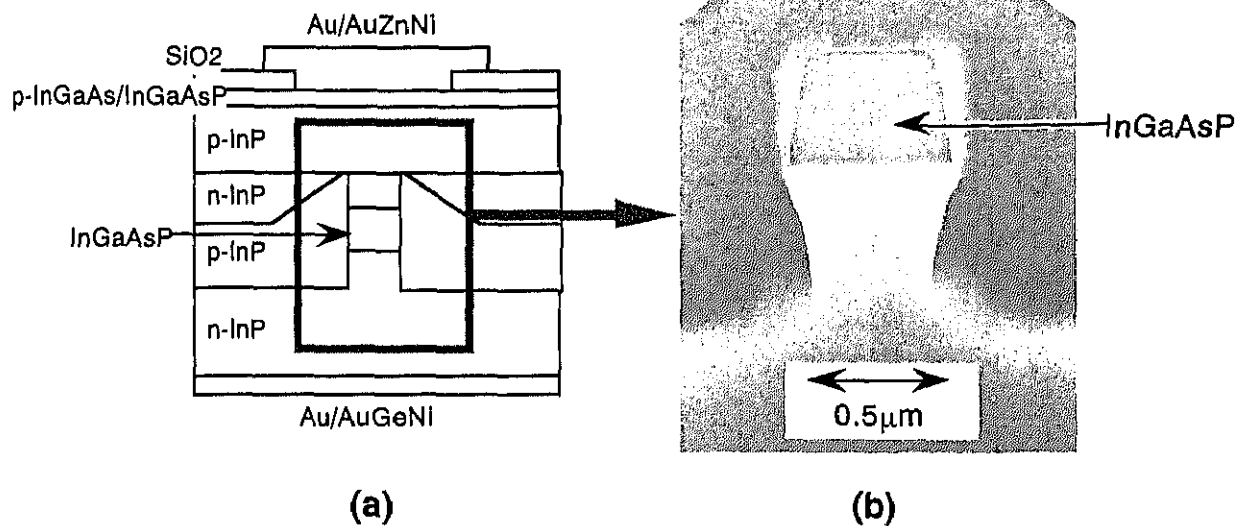


図6. 1 1 狭ストライプ幅 Bi-BH-LD の(a)構造と(b)活性層周辺の断面 SEM 写真

果を検討する。

6.3.1 実験

ACE のデバイス特性への効果を検討するために、狭ストライプ幅埋込型 (Bi-BH) LD を作製した。LD 構造は MOVPE 法により n-InP 基板上に成長された。活性層には $1.55\mu\text{m}$ 波長組成バルク InGaAsP ($0.4\mu\text{m}$ 層厚) を用いた。 $0.5\mu\text{m}$ 幅の狭メサストライプ構造を CH_4/H_2 -RIE により形成した後、アッシング→硫酸エッチング→ACE [NH_4S_x 処理 (室温、10 分間) →硫酸エッチング (室温、1 分間)] を施した [6.1.1 節における処理(f)に相当する。]。その後、メサ構造を Bi-BH-MOVPE 再成長法により埋め込んだ。成長条件は 6.2.1 節と同様である。比較のために ACE を施さない試料 [(d) RIE→アッシング→硫酸エッチングに相当] も作製した。図 6.11 に作製された狭ストライプ幅 Bi-BH-LD の構造と活性層周辺の断面 SEM 写真を示す。等方形の InGaAsP 活性層が良好に埋め込まれていることがわかる。作製された LD 素子のキャビティ長は $300\mu\text{m}$ 、端面は両面とも劈開面 (CL/CL) である。

6.3.2 結果と考察

図 6.12 に ACE を施した場合と施さなかった場合の狭ストライプ幅 Bi-BH-LD の I-L (CW) 特性を示す。ACE を施さなかった場合の I_{th} は 10mA 、ACE を施した場合の I_{th} は 8.5mA であった。このように ACE を施すことによって I_{th} が低減できるこ

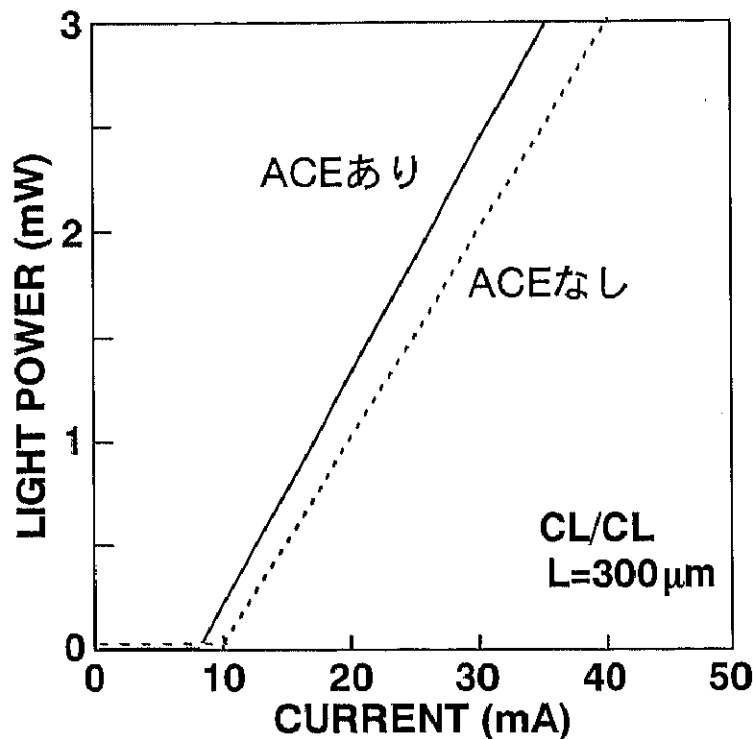


図6. 1 2 ACEを施した場合（実線）と施さなかった場合（点線）の狭ストライプ幅 Bi-BH-LD の I-L 特性。

とがわかった。

LD 特性の面内均一性に関する ACE の効果についても検討した。図 6.13 に I-L (パルス) 測定より得られる ACE を施した場合と施さなかった場合の狭ストライプ幅 Bi-BH-LD (80 素子) の I_{th} のヒストグラムを示す。ACE を施さなかった場合の I_{th} の平均値は 11.7mA、ACE を施した場合の I_{th} の平均値は 9.4mA であった。このように、ACE を施すことにより、試料面内全域において均一に I_{th} が低減することがわかった。

最後に、作製された狭ストライプ幅 Bi-BH-LD の偏波無依存性を測定した。測定には上述の狭ストライプ幅 Bi-BH-LD の両端面に反射防止膜 (antireflection coating/antireflection coating, AR/AR) を形成して用いた。図 6.14 に狭ストライプ幅 Bi-BH-LD における TM モードと TE モードについての光出力の電流依存性を示す。TM モードと TE モードの間に光出力の相違は観測されなかった。このように、作製された狭ストライプ幅 Bi-BH-LD は偏波無依存性を有することが確認された。以上の結果は、ACE が狭ストライプ幅を有する偏波無依存光半導体増幅器の特性の向上に有効であることを示唆する。

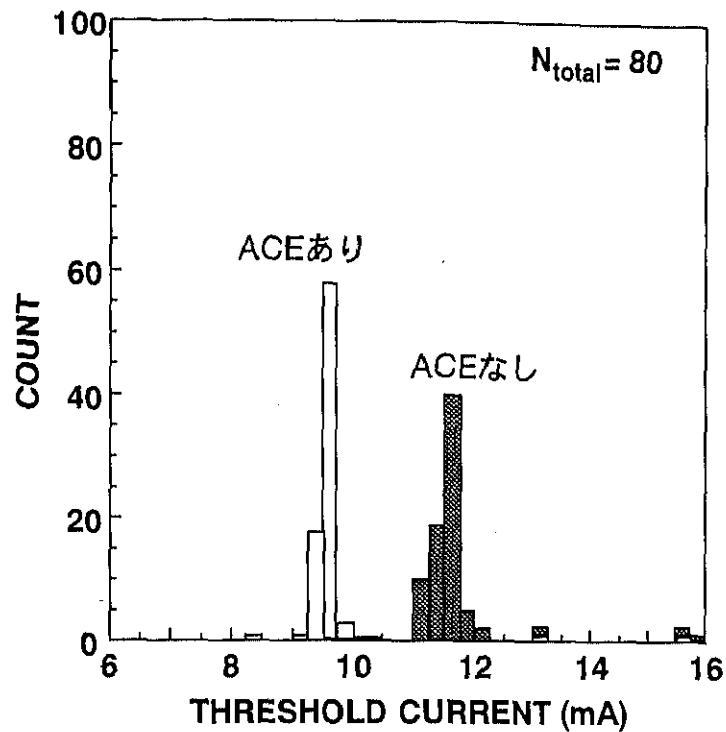


図 6. 1 3 ACE を施した場合と施さなかった場合の狭ストライプ幅 Bi-BH-LD のしきい値電流 (I_{th}) のヒストグラム

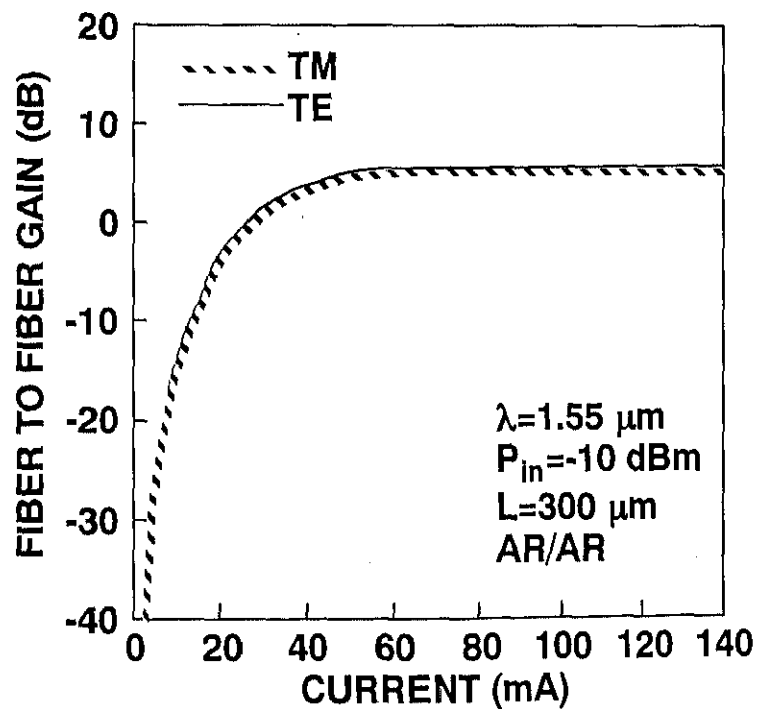


図 6. 1 4 狭ストライプ幅 Bi-BH-LD における光出力特性。
実線が TE モード、点線が TM モードを示す。

6. 4 まとめ

CH_4/H_2 -RIE プロセスを用いて作製される InP 系埋込型レーザにおける、埋込み再成長界面の高品質化について検討した。はじめに新しい再成長前処理法 ACE (Ammonium sulfide Combined Etching) を提案した。ACE は NH_4S_x 処理と引き続き施される硫酸エッチングからなる処理法である。はじめに、 CH_4/H_2 -RIE プロセス後の (100)InP/InP 再成長界面における残留不純物の低減に関する ACE の効果を検討した。その結果、ACE により RIE プロセス後の再成長界面に混入する不純物が低減されることがわかった。とくに、酸素やCは ACE により 1 桁以上低減されることがわかった。この ACE が残留不純物を低減するメカニズムにおいて、 NH_4S_x 処理により表面酸化状態が硫酸エッチングによる除去が困難な状態から硫酸エッチングにより除去できる状態に遷移することが重要な要因であることも見出した。さらに ACE の処理条件を検討した結果、室温において NH_4S_x 処理時間が 10 分以上と硫酸エッチング時間が 1 分以上であればよいことがわかった。また、実際に LD に用いるメサストライプ構造の形状が ACE により変形しないことも確認した。このように、再成長前処理法 ACE はメサ加工形状の変形を最低限に抑え、かつ、残留不純物を除去できることがわかった。

さらに、ACE を CH_4/H_2 -RIE プロセスを用いた埋込型光デバイス作製プロセスに適用して、そのデバイス特性への効果を検討した。その結果、ACE により埋込型レーザ (Bi-BH-LD) 特性を改善できることがわかった。この Bi-BH-LD について I-V 測定を行った結果、LD 特性の改善が埋込再成長界面の高品質化によるものであることがわかった。さらに、ACE が加工形状をほとんど変形させないことを利用して、狭 (サブミクロン) ストライプ幅埋込型レーザの作製に適用した。その結果、ACE によりしきい値電流を低減できることがわかった。この結果は、ACE が狭ストライプ幅を有する偏波無依存埋込型光半導体増幅器の特性の向上に有効であることを示した。

以上の結果から、新たに提案した再成長前処理法 ACE が、 CH_4/H_2 -RIE プロセス後の埋込み再成長界面の高品質化、さらに InP 系埋込型レーザの特性向上に有効であることがわかった。

参考文献

- [1] T. Matsui, K. Ohtsuka, H. Sugimoto, Y. Abe, and T. Ohishi: Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 1641.
- [2] O. Kjebon, S. Lourdudoss, B. Hammarlund, S. Lindgren, M. Rask, P. Ojala, G. Landgren, and B. Broberg: Appl. Phys. Lett. **59** (1991) 253.
- [3] S. Matsumoto, M. Fukuda, K. Sato, Y. Itaya, and M. Yamamoto: Electron. Lett. **30** (1994) 1305.
- [4] M. Yamamoto, Y. Itaya, and T. Sugie: *Proc. 8th Int. Conf. InP and Related Materials, Schwabisch-Gmund, 1996* (Inst. Electrical and Electronics Engineers, New York, 1996) p. 376.
- [5] Y. Kondo, K. Kishi, M. Ito, H. Oohashi, Y. Itaya, and M. Yamamoto: *Proc. 8th Int. Conf. InP and Related Materials, Schwabisch-Gmund, 1996* (Inst. Electrical and Electronics Engineers, New York, 1996) p. 384.
- [6] N. Yamamoto, K. Kishi, S. Matsumoto, Y. Kadota, R. Iga, H. Okamoto, and H. Mawatari: J. Vac. Sci. Technol. **B15** (1997) 103.
- [7] J. F. Fan, H. Oigawa and Y. Nannichi: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) L1331.
- [8] Y. Miyamoto, H. Hirayama, T. Suemasu, Y. Miyake, and S. Arai: Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) L672.
- [9] E. Kurth, A. Reif, V. Gottschalch, J. Finster, and E. Butter: Cryst. Res. Technol. **23** (1988) 117.
- [10] F. Maeda, Y. Watanabe, and M. Oshima: Appl. Phys. Lett. **62** (1993) 297.
- [11] M. Losurdo, P. Capezzutto, and G. Bruno: J. Vac. Sci. Technol. **B14** (1996) 691.
- [12] D.T. Clark, T. Fok, G. G. Roberts, and R. W. Sykes: Thin Solid Films **70** (1980) 261.
- [13] B. Mersali, G. Gelly, A. Accard, J.-L. Lafragette, P. doussiere, M. Lambert, B. Fernier: Electron Lett. **26** (1990) 124.
- [14] G. Glastre, D. Rondi, A. Enard, and R. Blondeau: Electron Lett. **27** (1991) 899.
- [15] T. Takeshita, K. Yoshino, T. Ito, W. W. Lui, M. Okamoto, Y. Kondo, K. Kishi, T. Tamamura, Y. Suzuki, K. Magari, M. Yamamoto, and M. Naganuma: IEEE J. Quantum Electron. **34** (1998) 269.