

## 特集：放射光利用の広がり(1)

高分解能マイクロビーム X 線回折法による InGaAsP 選択成長層の評価  
—第3世代放射光の産業利用の例として—

木村滋

NEC 基礎研究所\*

Characterization of InGaAsP Selective-Growth Layers  
Using High-Resolution Microbeam X-ray Diffraction

—As an Example of Industrial Application of 3rd Generation Synchrotron Radiation—

Shigeru KIMURA

Fundamental Research Laboratories, NEC Corporation

## Abstract

We developed the high-resolution microbeam x-ray diffraction method to define optical devices for a typical example of industrial application of 3rd generation synchrotron radiation. Using the method, the lattice constants of quaternary alloy (InGaAsP) compound semiconductors selectively grown in microscopic regions measuring  $1.7 \mu\text{m}$  in width were accurately measured. It is now possible to define the composition of the selectively grown InGaAsP layers with roughly 100 times more accuracy compared with the traditional technologies.

## 1. はじめに

波長 $1.3\sim 1.6 \mu\text{m}$ で発振する半導体レーザは、現代社会において必要不可欠な半導体素子の一つとなっている。何故ならば、この半導体レーザは光通信において光信号を発生させる光源であり、これなしでは社会インフラが成り立たないといっても過言ではない。音声電話に始まり、各種データ通信ネットワークも今や光通信なしでは存在できない。また、近年世界中で爆発的に拡大しつつあるインターネットは、急激なペースで通信容量の拡大を要求し続けている。この要求に対し基幹回線網では、波長分割多重 (wavelength division multiplexing: WDM) による高速化が急速に進展してきており、すでにサブ T/s のスループットに達しつつある。一方、加入者系に対しても、各加入者端までの配線を既存の銅配線から光ファイバーへ置き換えるファイバー・トゥー・ザ・ホーム (fiber-to-the-home: FTTH) が急速に立ち上がっている。このように加入者端にまで光通信網を張り巡らせるためには、いかに低コストでネットワークを構築できるかが大きな課題であり、光通信用の半導体レーザに対しても低コスト化の要求が大きくなっている。このような高機能・高性能化と低コスト化を両立する1つの解として、InGaAsP系材料の狭幅選択 MOVPE (Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy) 法を用いた素子作成方法が注目されている。狭幅選択 MOVPE 法とは、InP(100)基板上的[011]方向に成膜された一対の SiO<sub>2</sub> ストライプマスクに挟まれた  $2 \mu\text{m}$  以下の狭い領域に選択的に MOVPE 成長する方法である (Fig. 1)<sup>1,2)</sup>。この方法の長所は、SiO<sub>2</sub> ストライプマスク幅を変化させるこ

とにより、同一成長条件でも、選択成長層の膜厚、結晶組成を変化させることが可能であることと、(100)面と(111)B面に囲まれた理想的な光導波路がエッチングを行うことなく自動的に形成できることである (Fig. 2)。この長所を活かすと、これまで選択エッチングと再成長を繰り返して作製していた光集積素子を選択成長マスク形成と1回の MOVPE 成長で実現可能になる。それにより、比較的安価に各種の光集積素子<sup>3,4)</sup>や高性能レーザーダイオード<sup>5)</sup>等を作製できる可能性が大きいことが示された。

このような特長を持つ狭幅選択 MOVPE 法により素子を作製する場合、狭い領域の InGaAsP 選択成長層の膜厚、結晶組成 (バンドギャップ、格子歪量) をデバイス設計通りに制御して、その結晶性を良好なものにすることが非常に重要となる。そのためには、選択成長において SiO<sub>2</sub> マスク幅によって変化する InGaAsP 組成を定量的に把握することが必須である。基板全面にエピタキシャル成長された InGaAsP 層の場合には、フォトルミネッセンス (Photo-Luminescence: PL) と高分解能 X 線回折 (High-Resolution X-Ray Diffraction: HRXRD) 法により、バンドギャップと格子歪量を求め、それらから組成を決定することが定常的に行われている。しかし、選択成長層に対しては、これまでは顕微フォトルミネッセンス ( $\mu$ -PL) によるバンドギャップの測定しかできておらず、正確に組成を判断するのは困難な状況であった。その理由は、マイクロメートルオーダーの領域で HRXRD 法を行えなかったためである。

最近、米国にある第三世代放射光施設 APS (Advan-

\* NEC 基礎研究所 〒305-8501 つくば市御幸が丘34番地  
TEL: 0298-50-1144 FAX: 0298-56-6137 E-mail: s-kimura@bl.jp.nec.com

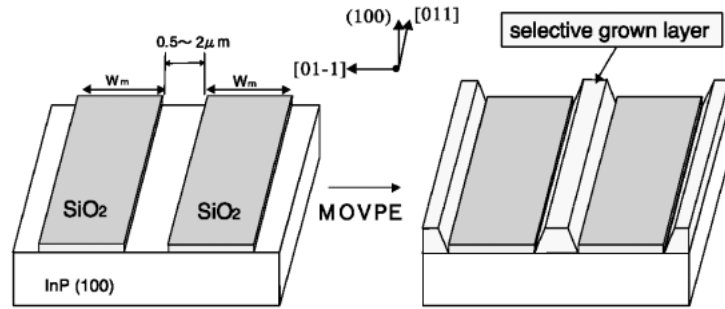


Figure 1. Schematic figure of narrow-stripe selective-MOVPE growth.

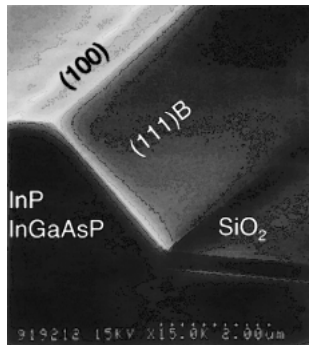


Figure 2. A cross-sectional SEM photograph of selectively grown InP/InGaAsP layers.

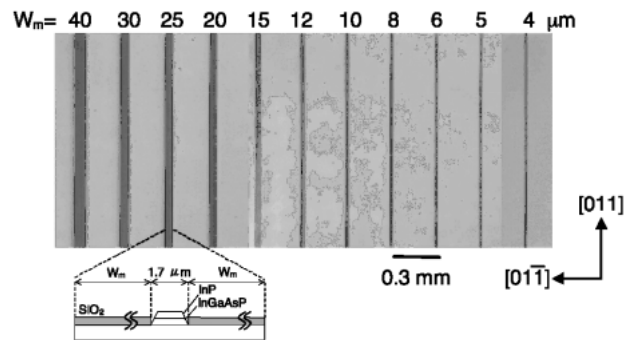


Figure 3. An optical micrograph of the sample structure.

ced Photon Source) の Cai らが高輝度放射光を利用して、小さなピンホールやフレネル・ゾーン・プレートと呼ばれる集光素子で形成したマイクロメートルオーダーの X 線ビームを使い選択成長 InGaAsP 多重量子井戸構造の超格子衛星反射が測定できることを示した<sup>6)</sup>。しかし、上記の X 線マイクロビームは $10^{-4}$  ラジアン程度の角度広がりを持つため、超格子の衛星反射のように基板ピークから離れた位置に現れる反射を測定する場合には有効であるが、基板ピークの極めて近い位置に現れる歪の小さい選択成長層からの回折ピークを測定するには使い難いものであった。

そこで、我々は、マイクロメートルオーダーの領域で HRXRD 法を実現するために、SPring-8 の兵庫県ビームライン (BL24XU) において、シリコンの非対称反射を利用した角度広がり、および、エネルギー広がり小さい X 線マイクロビームによる HRXRD 法を開発してきた。これまでに、エネルギー 15 keV の硬 X 線で、試料位置でのビームサイズ  $7.1 \mu\text{m}$  (水平方向)  $\times$   $4.8 \mu\text{m}$  (垂直方向)、発散角  $7.7 \mu\text{rad}$ 、エネルギー幅 66 meV の X 線マイクロビームを作製することに成功し、 $\Delta d/d \sim 10^{-6}$  の微小な歪を局所的に測定できることを示した<sup>7)</sup>。このマイクロビームは HRXRD 測定に十分な性能を持っているため、我々は InP 基板上的幅  $1.7 \mu\text{m}$  の狭いストライプ領域に選択成長された InGaAsP の HRXRD 測定を行った。その結果、ビームサイズは選択成長領域の幅より大きいものの、両端に SiO<sub>2</sub> マスクが存在するので選択成長層のみからの回折

ピークを明瞭に捕えることができ、格子歪量の定量的測定に成功した<sup>8)</sup>。これにより、これまで不可能であった In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As<sub>y</sub>P<sub>1-y</sub> の In 組成 ( $x$ ) と As 組成 ( $y$ ) を一義的に決定することが可能になり、マスク幅によって変化しないと思われていた As の組成が変化することが明らかになった。

本報では、第三世代放射光の産業利用の例として、InGaAsP 選択成長層の歪測定技術を紹介し、得られた結果が半導体光デバイス製品の特性向上に直接貢献できたことを示す。

## 2. 実験

### 2.1 試料

今回測定した試料は、n 型 InP (100) 基板上 [011] 方向に一对の SiO<sub>2</sub> ストライプマスク (マスク幅  $W_m = 4 \sim 40 \mu\text{m}$ , 開口幅  $W_o = 1.7 \mu\text{m}$ ) が形成されたパターン基板を用いて選択成長した InGaAsP 層である。基板上的ストライプマスクが形成されていない領域に常圧 MOVPE 法により InGaAsP 層と InP キャップ層を選択成長した (Fig. 3)。III 族ソースにはトリメチルインジウム (TMIn) とトリメチルガリウム (TMGa) を、V 族ソースにはアルシン (AsH<sub>3</sub>) とフォスフィン (PH<sub>3</sub>) を使用した。非選択成長領域 ( $W_m = 0 \mu\text{m}$ ) に形成された In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As<sub>y</sub>P<sub>1-y</sub> の組成は、 $x = 0.56$ ,  $y = 0.61$  であった。また、非選択成長領域での InGaAsP 層と InP キャップ層の厚さは、両方とも約 20 nm であった。

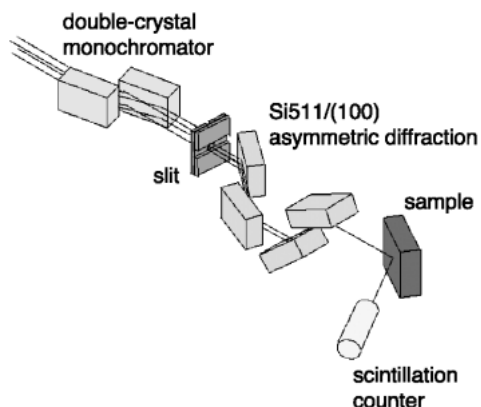
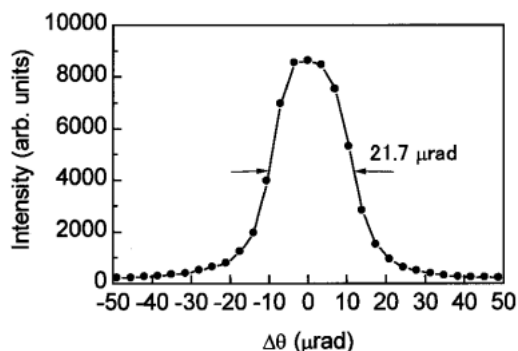


Figure 4. The experimental arrangement setup at BL24XU.

## 2.2 実験方法

今回の実験で使用した X 線光学系の配置図を Fig. 4 に示す。実験は SPring-8 BL24XU の C ハッチで行なった。このビームラインは 8 の字アンジュレータからの高輝度 X 線が利用できるビームラインである<sup>9)</sup>。今回の実験では、アンジュレータ光から垂直軸型 Si 111 二結晶分光器により 1.5 次光である 15 keV の X 線を取り出して利用した。その X 線をソースポイントから 65 m の位置に設置された 4 象限スリットで、 $100\ \mu\text{m}$  (水平)  $\times$   $50\ \mu\text{m}$  (垂直) に整形した後、水平方向と垂直方向にそれぞれ 2 回ずつ FZ-Si(100) の 511 非対称反射を行なうことにより、ビームサイズの圧縮を行なった。非対称反射によるビームの圧縮は、非対称因子  $b = \sin(\theta_B + \alpha) / \sin(\theta_B - \alpha)$  の逆数倍になる。ここで、 $\theta_B$  はブラッグ角、 $\alpha$  は表面と回折面とのなす角であり、今回の場合、 $\theta_B = 23.29^\circ$ 、 $\alpha = 15.79^\circ$  であるため、 $b = 4.83$  となり、ビーム幅は水平方向、垂直方向ともに  $1/b^2 = 1/23.3 = 0.043$  倍に圧縮される。ビームに発散角がなければ  $100 \times 50\ \mu\text{m}^2$  のビームを圧縮しているのが、 $4.3 \times 2.2\ \mu\text{m}^2$  のビームが得られることになるが、実際には 511 非対称反射のビーム発散によって 4–5  $\mu\text{m}$  ビームサイズは大きくなる。試料位置でのビームサイズを測定するために、試料位置でナイフエッジを水平方向、及び垂直方向にステップ幅  $1\ \mu\text{m}$  で移動させ透過 X 線強度を測定した。その結果、試料に入射する X 線のビームサイズの実測値は  $7.3\ \mu\text{m}$  (水平方向)  $\times$   $6.4\ \mu\text{m}$  (垂直方向) であった。また、光学系の幾何学配置を考慮して見積もられたビームの角度発散は、水平方向で  $7.7\ \mu\text{rad}$ 、垂直方向で  $5.3\ \mu\text{rad}$  であり、エネルギー幅は  $66\ \text{meV}$  である。なお、ビームフラックスはこの非対称反射光学系により約  $1/15000$  に減少したが、HRXRD 測定には充分な量であった。

このマイクロビームを入射 X 線として、サブミクロンの精度で試料の位置決めができる XYZ 移動ステージを備えた垂直軸型高精度 2 軸回折計により HRXRD 測定を行った。試料は、 $[011]$  方向が水平線と平行になるようにセットした。試料中の目的とする微小領域にマイクロビーム

Figure 5. A measured InP 400 peak profile at the non-selective growth region ( $W_m = 0\ \mu\text{m}$ ) of the sample.

X 線を入射させる方法は、以下 6 段階の手順で行なった。まず、1) 試料を取り付けるゴニオヘッドに円錐形のピンを取り付け、2) そのピンの先がマイクロビームの中心にくるように透過光強度をモニターしながら調整する。その後、3) 焦点距離  $300\ \text{mm}$  で約 200 倍の拡大像が得られる望遠レンズを取り付けた CCD カメラ 2 台で 2 方向からピンの先端を観察し、4) モニター画面上に記録する。さらに、5) ピンを外して、試料をゴニオヘッドに取り付け、最後に、6) 目的とする微小領域が 2 台のモニター上のビームを記録した位置にくるように調整する。ロッキング曲線の測定は、InP 400 回折ピーク周りを  $0.0004^\circ$  ステップで微小回転させながらシンチレーション検出器により回折強度を計測することにより行った。計測時間は 1 点 10 秒で行った。また、この測定に先立って、正確な InP 400 のピーク角度位置と半値幅を求めるために、非選択成長領域において InP 400 基板ピークを  $0.0002^\circ$  ステップで測定した。この時、シンチレーション検出器の数え落としを防ぐために検出器の前に  $1\ \text{mm}$  厚の Al 吸収板を設置して測定した。

## 3. 結果と考察

Figure 5 に非選択成長領域で測定した InP 400 のロッキング曲線を示す。この曲線の半値幅は  $21.7\ \mu\text{rad}$  であった。この値は、理想的な InP 400 の半値幅  $18.8\ \mu\text{rad}$  と非常に近く、本測定光学系が HRXRD 測定に有効であることを証明している。Figure 6 には狭幅選択成長層と非選択成長領域で測定した一連のロッキング曲線を示す。Figure 6 で、横軸は、 $\Delta q/q = \Delta\theta \cot \theta_B$  でプロットしている。ここで、 $\Delta\theta$  は InGaAsP 層ピーク位置と InP 基板ピーク位置との差 (単位はラジアン)、 $\theta_B$  は InP 基板のブラッグ角である。 $W_m = 30\ \mu\text{m}$  を除くすべての曲線で、 $\Delta q/q = 0$  に見られる InP 基板ピークの他に InGaAsP 選択成長層のピークが測定できていることが分かる。選択成長層からのピークは、 $W_m$  が増加するにつれて、強度が増加するとともに高角側から低角側にシフトしている。狭幅選択成長の成長速度増加現象と組成変動現象を反映している。これらの現象は Fig. 7 に示すように、新たに 2 つの原料

供給経路, 「SiO<sub>2</sub> マスク上からの表面マイグレーション」と「横方向気相拡散」, が狭幅選択成長では加わることにより起こると考えられている<sup>10)</sup>.

$\Delta q/q = -\Delta d/d$  であることは, ブラッグの法則から導けるため, 基板表面に垂直な方向の InGaAsP 選択成長層の歪は Fig. 6 のピーク位置から直接求めることができる. Figure 8 には, マスク幅に対してプロットした基板表面に垂直方向の歪を示す. 今回測定した InGaAsP 選択成長層は InP 基板にエピタキシャル成長しているため, ポアソン変形が起こっている. InGaAsP 層が完全にエピタキシャル成長している (ミスフィット転位の発生がない) 場合, 歪のない立方晶の InGaAsP の格子定数  $a_0$  を求めるためには, 以下の式により求めることができる<sup>11)</sup>.

$$\left(\frac{a_0 - a_{\text{InP}}}{a_{\text{InP}}}\right) = \left(\frac{C_{11}}{C_{11} + 2C_{12}}\right) \left(\frac{\Delta d}{d}\right), \quad (1)$$

ここで,  $a_{\text{InP}}$  は InP 基板の格子定数で 5.8686 Å である. また,  $C_{ij}$  は InGaAsP の弾性定数であるが,  $C_{11}/(C_{11} + 2C_{12}) = 0.502$  を使用した. この値は, InP, InAs, GaP, GaAs の弾性定数を使い In<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>As<sub>0.5</sub>P<sub>0.5</sub> に対して内挿したものである<sup>12)</sup>. (1) 式により計算した  $a_0$  も同時に Fig. 8 の右縦軸に示している.  $a_0$  に注目すると, マスク幅の増加に伴い, 増加しながら飽和値に近づくように変化してい

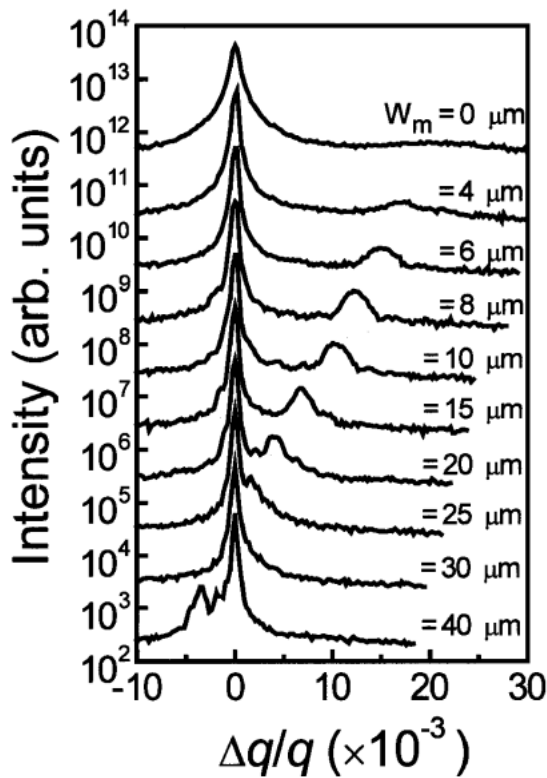


Figure 6. A series of the rocking curves from the narrow-stripe selective MOVPE grown regions and the non-selective growth region of the sample. The log of the diffraction intensity was plotted against  $\Delta q/q$ .

ることが分かる. InGaAsP の格子定数はベガード則に良く従うことが知られており, InP, InAs, GaP, GaAs の格子定数を使い次の式で表される<sup>12)</sup>.

$$a_0 = 0.4174x + 0.2021y - 0.0123xy + 5.4512 \quad (2)$$

(2) 式から, In 組成 ( $x$ ), もしくは, As 組成 ( $y$ ) が増加すると InGaAsP の格子定数が大きくなるのが分かる. したがって, 狭幅選択成長ではマスク幅の変化に伴い, In, もしくは, As が選択成長層に取り込まれ易くなることを示している. また, (2) 式から, InGaAsP のような 4 元混晶では, 格子定数の測定のみからでは組成を決定できないことも分かる.

Figure 9 に  $\mu$ -PL により測定された PL ピーク波長を示す. この PL 波長データと Fig. 8 の格子定数のデータから, InGaAsP 組成を一義的に導出できる. その結果を Fig. 10 に示す. ● が III 族 (In) 組成を, ○ が V 族 (As) 組成を表している. この結果, これまでオージェ電子分光法による測定で観測されず変化しないとされていた V 族組成がマスク幅の増加とともに変化していることが初めて観測された. さらに, As 組成  $y$  は単調に増加するのではなく, 狭いマスク幅領域 ( $W_m < 10 \mu\text{m}$ ) では逆に減少する領域が見られる. このことは, V 族組成の変動要因に複数のメカニズムがあり, しかもそれらが As 原料と P 原料で

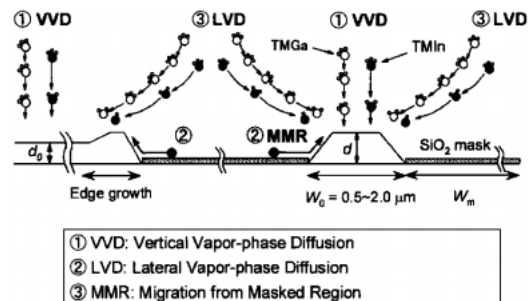


Figure 7. Schematic drawing of the narrow-stripe selective MOVPE growth mechanism.

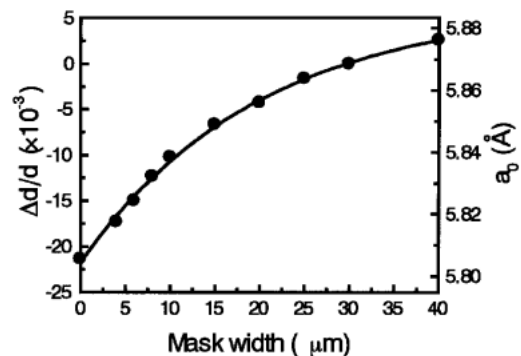


Figure 8. Mask width dependence of the perpendicular strain  $\Delta d/d$  and the unstrained lattice parameter  $a_0$  for narrow-stripe selective MOVPE grown InGaAsP layers.

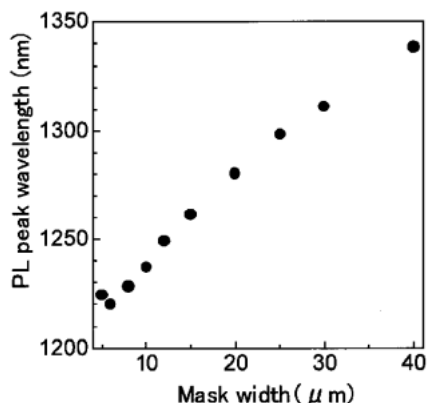


Figure 9. Mask width dependence of photoluminescence peak wavelength for narrow-stripe selective MOVPE grown InGaAsP layers.

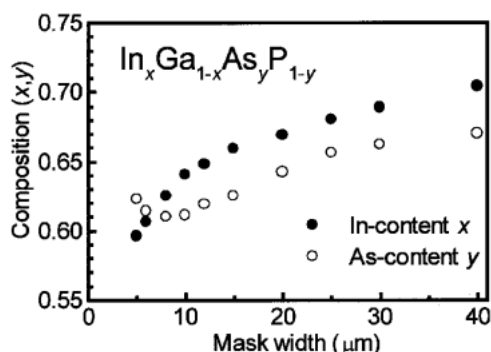


Figure 10. Mask width dependence of the composition change for narrow-stripe selective MOVPE grown InGaAsP layers.

各々逆方向の効果をもたらしている可能性があると考えられる結果である。

#### 4. まとめ

SPring-8 兵庫県ビームラインを利用した高分解能マイクロビーム X 線回折法により、狭幅選択 MOVPE 法で InP 基板上的幅  $1.7 \mu\text{m}$  の狭いストライプ領域に選択成長された InGaAsP 層からの回折ピークを測定することに成功した。その結果、選択成長された InGaAsP 層の格子歪量、および、格子定数を定量することが可能になった。InGaAsP のような 4 元混晶の組成を同定するためには、バンドギャップと格子歪量の両方を測定する必要があるが、これまでは  $\mu\text{-PL}$  によるバンドギャップの測定しかできていなかった。今回、SPring-8 を利用したマイクロビーム X 線回折により初めて、格子歪量の定量に成功した。この結果、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  の In 組成 ( $x$ ) と As 組成 ( $y$ ) を一義的に決定することが可能になり、これまでマスク幅によって変化しないと仮定されていた As の組成が変化することも明らかになった。これらの結果をデバイス作製にフィードバックすることにより、結晶組成と格子定数をデバイス設計通りに制御することが可能になり、素子の発光特性が約 40% も向上した。この結果は、WDM

光通信ネットワーク用光集積素子の製品開発に活かされている。

最後に、放射光の産業利用に関する筆者の感想を述べさせていただきます。現状で放射光の産業利用を考えると、時間がかかり過ぎることが最大のネックであろう。企業とすれば、問題が解決できるのであれば手段は何でも良く、測定するまでに時間のかかる放射光利用はどうしても敬遠されがちである。産業利用を活性化するためには、スピーディに対応ができるような新しい仕組み作りが必要であろう。他方、放射光以外ではできない手法により産業応用上重要な知見が得られることを数多く示し、少々時間がかかっても放射光を利用することは有効だと企業に認知させることも重要であると考えられる。企業の研究所で 10 年以上も放射光研究に携わっている者として、これからも放射光の特長を活かしたユニークな測定法を開発し、製品開発に有効であることを示していくことにより、少しでも産業利用の活性化に貢献していきたいと思っている。

#### 謝辞

本報で紹介した研究は、NEC 基礎研の木村英和氏、小林憲司氏、泉弘一氏、および、姫路工業大学の松井純爾教授をはじめとする X 線光学講座の皆様との共同研究であり、SPring-8 兵庫県ビームラインで行われたものである (課題 No. C99B24XU-545N)。研究遂行に関してお世話になった方々に感謝致します。

#### 参考文献

- 1) T. Sasaki, M. Kitamura and I. Mito: *J. Cryst. Growth* **132**, 435 (1993).
- 2) Y. Sakata, T. Nakamura, S. Ae, T. Terakado, Y. Inomoto, T. Torikai and H. Hasumi: *J. Electron. Mat.* **25**, 401 (1996).
- 3) H. Yamazaki, Y. Sakata, M. Yamaguchi, Y. Inomoto and K. Komatsu: *Electron. Lett.* **32**, 109 (1996).
- 4) T. Takeuchi, T. Sasaki, M. Hayashi, K. Hamamoto, K. Kakita, K. Taguchi and K. Komatsu: *IEEE Photon Tech. Lett.* **8**, 361 (1996).
- 5) Y. Sakata, T. Hosoda, Y. Sasaki, S. Kitamura, M. Yamamoto, Y. Inomoto and K. Komatsu: *IEEE J. Quantum. Electron.* **35**, 368 (1999).
- 6) Z. Cai, W. Rodrigues, P. Legnini, B. Lai, W. Yun, E. D. Isaacs, K. E. Lutterodt, J. Glew, S. Sputz, J. Vandenberg, R. People, M. A. Alam, M. Hybertsen and L. J. P. Ketelsen: *Appl. Phys. Lett.* **75**, 100 (1999).
- 7) Y. Tsusaka, K. Yokoyama, S. Takeda, M. Urakawa, Y. Kagoshima, J. Matsui, S. Kimura, H. Kimura, K. Kobayashi and K. Izumi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L635 (2000).
- 8) S. Kimura, H. Kimura, K. Kobayashi, T. Oohira, K. Izumi, Y. Sakata, Y. Tsusaka, K. Yokoyama, S. Takeda, M. Urakawa, Y. Kagoshima and J. Matsui: *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1286 (2000).
- 9) <http://www.spring8.or.jp/JAPANESE/facility/bl/>
- 10) Y. Sakata, Y. Inomoto and K. Komatsu: *J. Cryst. Growth* **208**, 130 (2000).
- 11) J. Honstra and W. J. Bartels: *J. Cryst. Growth* **44**, 513 (1978).
- 12) J. R. Flemish, H. Shen, K. A. Jones, M. Dutta and V. S. Ban: *J. Appl. Phys.* **70**, 2152 (1991).