特 集

高抵抗層埋め込み半導体レーザー

—MOVPE法による高抵抗層埋め込み技術—

山 腰 茂 伸*・中 井 建 弥*

(1988年10月19日 受理)

Semiconductor Laser Embedded with Highly Resistive Layers

—The Embedding Growth of Highly Resistive Epitaxial Layers by MOVPE—

Shigenobu YAMAKOSHI* and Kenya NAKAI*

(Received October 19, 1988)

The epitaxial growth and the selective growth technologies of Fe doped highly resistive InP layers by MOVPE are discussed. As an application, a planner-embedded InGaAsP/InP heterostructure laser with a semi-insulating InP current-blocking layer is demonstrated.

Key Words: Highly resistive layer, Planar selective growth, MOVPE, high speed laser, Semi-insulating layer

1. ま え が き

活性領域を高抵抗層で埋め込んだ半導体レーザーは、従来のpn接合埋め込みレーザーと異なり寄生容量の大幅な低減化が図れることから、今後の高速変調用レーザー構造として期待されている。さらに、波長可変レーザーやレーザーと変調器等をモノリシックに集積した光集積デバイスでも、各領域間は光学的に結合し電気的には十分に分離する必要があることから、高抵抗層埋め込み成長技術の適用が望まれている。このような背景から、近年InP材料で液相成長¹⁾、ハライド系気相成長^{2~4)}、有機金属気相成長法(MOVPE)法^{5~8)}による高抵抗層成長の検討が進められており、現在のところ主として半導

体レーザーの電流阻止層として応用されている。本稿では今後ますます重要になると考えられているMOVPE法による高抵抗層エピタキシャル成長、選択埋め込み成長、及びデバイス応用として高抵抗層を電流阻止層に用いた半導体レーザーについて述べる。

2. 高抵抗層エピタキシャル成長

2.1 電気的特性

高抵抗層を実現するには深い準位によりキャリアを補償する方法が有効である。深い準位を形成するものとして結晶欠陥や遷移金属等があるが、制御性や信頼性等の実用的な見地からは遷移金属をドーピングする方が多い。InP結晶ではFeが伝導帯の底より0.63 eV深い位置に電

* 富士通厚木研究所 (〒243-01 厚木市森の里若宮10番1号)

* Fujitsu Atsugi Laboratories (10-1, Morinosato-Wakamiya, Atsugi, 243-01)

子捕獲準位を形成することが知られている。

一方、電子捕獲ではなく正孔を捕獲する不純物としてInP中ではTiが知られており、禁制帯の中央付近に深い正孔捕獲準位を形成する。但しこの場合高抵抗化するにはバックグラウンドをp形にする必要があるため、通常はFeが良く用いられている。

一般に深い不純物準位で補償させた高抵抗結晶の電気的特性は、まず低電界領域ではオーム則に従った電流が流れ、次に印加電圧の二乗に比例した電流の流れる空間電荷制限領域に移行した後、急速に電流が増加する。このように急速に電流の増加しはじめる電圧は臨界電圧と定義される。デバイスに高抵抗層として応用する場合は、この臨界電圧をデバイスに印加する電圧より大きく設定することが不可欠である。臨界電圧 V_{cr} は近似的に次式で与えられる⁹⁾。

$$V_{cr} = eN_t L^2 / (2\epsilon)$$

ここで e , ϵ , N_t , L はそれぞれ電子の電荷, InPの誘電率, 未捕獲の深い準位の濃度, 高抵抗層の長さ(厚さ)である。従って、この臨界電圧を大きく取るためには、バックグラウンドのキャリア濃度より十分多く深い不純物をドーピングし未捕獲の深い不純物の濃度を大きくすること、さらに電圧の印加される高抵抗層の領域を長くとり低電界にすることが重要となる。一方抵抗率の値では、例えばFeの場合ではバックグラウンドの電子濃度の4倍程度のFeをドーピングすることで $10^8 \Omega \text{ cm}$ の高比抵抗率が達成される。

2.2 FeドーブInPの成長法¹⁰⁾

まずMOVPE法によるFeドーブInPの成長系の例をFig.1に示す。図に示されているのは $\text{PH}_3/\text{TMI}/\text{H}_2$ 系の常圧型のMOVPEでありMFCはガス流量を制御するマスフローコントローラである。基板結晶の温度はRFコイルによる高周波加熱法で制御される。Feのドーピング用のソースとしては通常フェロセン $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ が用いられる。またバックグラウンドの電子濃度を制御するためn形不純物としてのSi添加が可

MOCVD growth apparatus

Fig.1 MOVPE growth apparatus of Fe-doped InP.

能のように SiH_4 のドーピングラインが設けられている。ドーピングされるFeの濃度はフェロセンのラインの流量で制御されるので、Fe濃度の流量依存性を調べる必要がある。特にMOVPE法は非平衡系の成長法なのでドーピングされたFeの活性化率、即ち結晶中にドーピングされたFeの総濃度と電氣的に活性なFeの濃度を分離して評価することが重要となる。結晶中に取り込まれるFeの総濃度はSIMS分析で測定することができる。一方電氣的に活性化されているFeの濃度はDLTS法によっても求められるが、ここでは主に以下に述べる方法で見積もった。まず成長時のバックグラウンドの電子濃度をSiをドーブして一定の値に設定しておき、成長途中のある時間のみFeを同時にドーブし、その時の電子濃度の減少分からFeの濃度を見積もった。Fig.2にこのような方法で成長した結晶のキャリアプロファイルの一例を示す。測定はC-V法で行った。InP中のFeは Fe^{3+} から Fe^{2+} に変化することで電子を一個捕獲してキャリアを補償する。従って図中に示されている電子濃度の減少分 ΔN が電氣的に活性なFe濃度と対応すると考えることができる。この方法は非常に簡便でしかもバックグラウンドの電子濃度を変えることで広範囲に電氣的に活性なFeの濃度を評価することができる。Fig.3にこのようにして求められたFeの総濃度と電氣的に活性なFeの濃度のドーピングガス流量依存性を示す。用いられた成長温度は650℃である。図にはDLTSで求め

Fig. 2 An example of carrier profile of Fe- and Si-doped InP.

Fig. 3 Total Fe concentration and electrically active Fe concentration as a function of flow rate of Fe-doping gas.

た結果も示してあり電子濃度の減少分から評価した値とDLTSの結果が良く一致していることが判る。まず結晶中に取り込まれるFeの総濃度は、実験した全範囲に渡ってドーピングガスの流量に比例して増加し $10^{18}/\text{cm}^3$ 台にも達していることが判る。しかし電氣的に活性化されているFeの濃度は、低いドーピング領域ではFeの総濃度と一致しているが、 5 ml/min を超えると一定の値（この場合は $7 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ ）で飽和することが明らかになった。即ち、流量の高い領域ではFeはInP中に取り込まれるものの電氣的には不活性な形になっていることになる。この時Feは結晶中でどうなっているのかを調べるため試料を薄片化し透過電子顕微鏡（TEM）により評価した。Fig. 4に 100 ml/min の高濃度条件の試料（a）と 5 ml/min の低濃度条件の試料（b）の結果を示す。高濃度の試料では黒い点状の欠陥が観察される。この欠陥は析出物であり、EDXによる分析からFeとPからなる析出物であることが判った。低濃度の試料ではこのような析出物は見られなかった。Table IにTEMで評価した結果を纏めて示す。ドーピングガス流量と比例関係にある領域（ 5 ml/min 以下）では全く析出物は観測されていない。一方飽和領域では全ての試料で析出物が観測されている。析出物の大きさはほぼ一定でありドーピング量が高い程その濃度が増加していることが判る。このような析出物は局所的に結晶を歪ませ、信頼性の観点からも望ましくないので、デバイス応用で

Fig. 4 TEM photographs of Fe-doped layers, (a) 100 ml/min , (b) 5 ml/min .

Table I Summary of TEM observation of Fe-doped InP.

Sample No.	Flow rate of doping gas (ml/min)	Precipitates	
		Size (nm)	Density (cm ⁻³)
1	100	4 - 11	1×10^{14}
2	30	4 - 12	3×10^{13}
3	20	6 - 18	8×10^{12}
4	5	not observed	
5	1	not observed	
6	0.5	not observed

Fig. 5 Growth temperature dependence of saturation concentration of electrically active Fe.

はFeの濃度を飽和値以下にすることが重要となる。

さて、電氣的に活性なFe濃度の飽和は一体何で決定されるのであろうか。このことを検討するため結晶成長温度を変えて、飽和濃度を調べてみた。Fig. 5に得られた結果を示す。図中の●はShishiyauらによってInPへのFe拡散の実験から得られたFeの固溶限界の値である¹¹⁾。図より電氣的に活性なFeの濃度は、InP中のFeの固溶限界に良く一致することが明らかになった。非平衡成長系であるMOVPE法でも結局は平衡系で定義された固溶限界を超えることがで

Fig. 6 Resistivity of Fe-doped InP as a function of flow rate of Fe-doping gas.

きなかったことになる。

Feの固溶限界の濃度 N_{Fe} はFig. 5の結果より次式で与えられる。

$$N_{Fe} = 3 \times 10^{21} \cdot \exp(-0.8eV/kT)$$

ここで k , T はそれぞれボルツマン定数, 成長温度である。

以上述べてきた結果より、析出物等の結晶欠陥が無く、臨界電圧も大きい高抵抗層を得る最適な成長条件は、電氣的に活性な濃度が飽和しはじめる固溶限界ぎりぎりのドーピングガス流量であることが判る。バックグラウンドの電子濃度を 2×10^{15} , $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ とした時の、抵抗率とドーピングガス流量との関係をFig. 6に示す。固溶限界近傍でそれぞれ $10^8 \Omega \text{ cm}$, $10^8 \Omega \text{ cm}$ の抵抗率が得られている。

3. 選択埋め込み成長¹²⁾

半導体レーザーの電流阻止層や光集積デバイスの電氣的な分離に高抵抗層を利用する場合、所定の部分を選択的に埋め込んで平坦な表面とする選択平坦埋め込み成長技術が重要となる。その平坦埋め込み成長技術は液相成長法では容易であり、この特徴を駆使して様々なレーザー構造が提案・実現されてきたのは御存知の通りである。また、ハライド系気相成長法では数

μm から数十 μm 幅の溝の内部を平坦に埋め込むことは比較的容易であるため、その特徴を生かしたレーザ構造が実現している^{2~4)}。しかしながらMOVPE法のように成長物質の供給で成長するような成長法では、一般に基板の形状を保ったままで成長が進むとされており、選択平坦埋め込みは困難とされている。そこで様々なメサ形状に加工した基板を用いて成長の様子を検討した結果以下のことが明らかになった。①メサ近傍の成長速度の分布は気相中の成長物質(In)の拡散過程で律則される。②成長途上で(111)B面のファセットが形成されやすい。③InP上や選択成長マスク(SiO_2)上に沿った成長物質のマイグレーションの影響は小さい。従って選択平坦埋め込みを目指すには、①よりメサ下部の成長速度はメサ上部より遅くなるため、選択成長用のマスクに庇を設けてメサ上部の成長速度を抑制することが重要となる。もし庇が無い短い時は、メサ上部の成長が早いことからマスク端を超えて成長が進み、上方向に突起状の成長が起きることになり平坦な表面は得られない。また②より全りメサの高さが大きいと、成長途上で(111)B面が現れやすく、やはり平坦な表面が得られにくくなる。③はメサの幅を変えてもメサ近傍の成長速度は余り影響されないことを示している。そこで半導体レーザを想定して、矩形ストライプを形成して選択成長を試みた例をFig. 7, 8に示す。選択成長用のマスクにはメサエッチングに用いた SiO_2 マスクをそのまま利用した。メサエッチングによりマスクに庇が自動的に形成されるので都合が良い。Fig. 7はメサ高さの大きい場合であり、Fig. 8はメサの浅い場合の例である。選択成長の進み方が判るようにInGaAsの薄い膜をマーカーとして周期的に成長させてある。図で黒く見える層がInGaAs層に対応している。メサ高さが大きい場合は、メサ下部に未成長の溝が取り残されており、しかも(111)B面が顕著に現れている。一方メサ高さが低い場合には、溝が取り残されることなく埋め込まれていることが判る。図より成長時間を制御することにより、

Fig. 7 SEM photograph of high-mesa structure after selective growth.

Fig. 8 SEM photograph of low-mesa structure after selective growth.

ほぼ平坦に選択埋め込み成長できることが明らかである。

以上述べたようにMOVPE法でもマスクの庇の長さやメサ高さを最適化することで、 $3\mu\text{m}$ 程度の高さのメサ構造を平坦に埋め込むことが可能であり、半導体レーザや光集積デバイスを埋め込むのに十分な技術である。

4. 高抵抗InP埋め込み半導体レーザ⁸⁾

前節迄に述べた高抵抗層成長技術と選択平坦埋め込み成長技術を用いて、InP高抵抗層を電流阻止層に応用した半導体レーザを作製した。作製したレーザの構造模式図をFig. 9に示す。作製手順は以下の通りである。まずn-InP基板上に液相成長法によりn-InPバッファ層($1.5\mu\text{m}$ 厚さ、 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$)、アンドープInGaAsP

Fig.9 Schematic structure of laser embedded with highly resistive layers.

Fig.10 SEM photograph of laser cross section.

活性層 ($0.13\mu\text{m}$ 厚さ, $1.3\mu\text{m}$ 組成), p-InP クラッド層 ($1.3\mu\text{m}$ 厚さ, $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$), p-InGaAsPコンタクト層 ($0.4\mu\text{m}$ 厚さ, $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$)を順次成長し, DH構造を作製した。次にストライプ形成のため, SiO_2 膜により[110]方向に深さ約 $2.5\mu\text{m}$ のエッチングを行った。使用した SiO_2 のマスク幅は約 $5\mu\text{m}$, エッチング後の活性層の幅は約 $2\mu\text{m}$ 以下となっている。この後MOVPE法によりFeドープ高抵抗 InP層で平坦に埋め込んだ。Fig.10に埋め込み成長後の断面のSEM写真を示す。ほぼ平坦に埋め込まれていることが判る。高抵抗InP層の抵抗率はほぼ $10^8\Omega\text{cm}$ である。p側電極としてTi/Pt/Auをn側電極としてAuGe/Auを用いた。レーザーのキャビティ長は $300\mu\text{m}$ である。しきい値電流と外部微分量子効率の活性層幅依存性をFig.11に示す, しきい値電流は活性層幅が

Fig.11 Threshold current and external differential quantum efficiency as a function of active layer width.

狭くなるにつれて小さくなり, $1.5\mu\text{m}$ の時に最小のしきい値電流として 17mA が得られた。活性層幅 $3\mu\text{m}$ 付近でのしきい値電流密度は約 $2.7\text{kA}/\text{cm}^2$ であった。外部微分量子効率は活性層幅 $3\mu\text{m}$ 付近で $32\sim 42\%$ である。Fig.12にCW時の電流—光出力特性の温度特性を示す。しきい

Fig.12 Temperature dependence of current-light output characteristics at cw operation.

Fig. 13 Small signal frequency response.

値電流の温度特性を表す特性温度は室温付近で59Kであった。CW発振は90℃まで得られている。

この構造は電流阻止層に高抵抗層を用いているので大きな接合容量は無い。寄生容量の大部分は活性層部分ではなくSiO₂層を挟んだ電極—半導体層部分の容量で占められている。13 MHzで測定した容量は3.5 pFであり、拡散電位近傍までバイアスしてもほぼ一定の値を示す。小信号時の周波数応答特性をFig. 13に示す。寄生容量が小さいため低周波数領域でCRによるロールオフ特性が観測されていない。12 mW時の3 dB低下の周波数帯域は10 GHzである。このように高抵抗層埋め込み構造により、従来のようにメサ構造の導入による低寄生容量化を施さなくてもプレーナ型のままで高速変調が可能なレーザーが得られることが明らかになった。

この高抵抗層埋め込み構造の問題点としては高電流注入時の光出力の飽和が挙げられる。現在のところ、pn接合による埋め込み構造レーザーを上回る光出力は得られていない。この原因の一つとして、埋め込み成長時のp側クラッド層からの不純物拡散がある。現在の高抵抗層はFeによる深いアクセプタ準位を利用しているためp形不純物に対して補償することができない。従って活性層の近傍はp領域に反転している可能性があり、高注入時のリークの原因となっていると考えられる。最近、深いドナー不純物であるTiを用いた高抵抗層で埋め込むことも考えられており、今後の展開が楽しみである。

5. むすび

MOVPE法によるFeドープInPの高抵抗層成長技術、選択埋め込み成長技術及びそれらの半導体レーザーへの応用について述べた。MOVPE法によるFeドープの最適条件はInP中のFeの固溶限界近傍であることを明らかにし、その場合に $10^8 \sim 10^9 \Omega \text{ cm}$ という抵抗率が得られることを示した。また、デバイスへの応用の際に重要となる選択平坦埋め込み成長について検討を行い、メサ高さと選択成長用マスクの底の長さを制御することで平坦埋め込みが可能であることを明らかにした。以上の技術を利用して実際に半導体レーザーの活性層を高抵抗層で埋め込み、良好なしきい値電流と外部微分量子効率を得た。このように高抵抗層を電流阻止層として利用することで寄生容量が大幅に低減でき、プレーナ構造のままで高速変調が可能なレーザーが得られることを明らかにした。この技術は単に半導体レーザーの電流阻止層としてだけでなく、今後は波長可変レーザーや双安定レーザー等の多電極を持つ光デバイスや光（電子）集積デバイスの素子間分離層としても利用されていくものと期待される。

参考文献

- 1) S. L. Shi and P. K. L. Yu: Jpn. J. Appl. Phys. **25** (1986) L435.
- 2) K. Tanaka, M. Hoshino, K. Wakao, J. Komeno, H. Ishikawa, S. Yamakoshi and H. Imai: Appl. Phys. Lett. **47** (1985) 1127.
- 3) S. Yamakoshi, K. Tanaka, K. Wakao, O. Aoki and K. Nakai: ECOC '86 (1986) 41.
- 4) S. Sugou, Y. Kato, H. Nishimoto and K. Kasahara: Electron. Lett. **22** (1986) 1214.
- 5) N. K. Dutta, J. L. Zilko, T. Cella, D. A. Ackerman, T. M. Shen and S. G. Napholtz: Appl. Phys. Lett. **48** (1986) 1572.
- 6) B. I. Miller, U. Koren and R. J. Capik: IGWO PDP-9-1 (1986) 37.
- 7) W. H. Cheng, C. B. Su, K. D. Buehring, C. P. Chien, J. W. Ure, D. Perrachione, D. Renner, K. L. Hess and S. W. Zehr: Appl. Phys. Lett. **45** (1986) 1415.
- 8) T. Sanada, K. Nakai, K. Wakao, M. Kuno and S. Yamakoshi: Appl. Phys. Lett. **51** (1987) 1054.

- 9) M. A. Lampert and P. Mark: *Current Injection in Solids* (Academic Press, New York 1970).
- 10) K. Nakai, O. Ueda, T. Odagawa, T. Takanohashi and S. Yamakoshi: Inst. Phys. Conf. Ser. **91** (1987) 199.
- 11) F. S. Shishiyanu, V. Gh. Gheorghiu and S. K. Palazov: Phys. Stat. Sol. (a) **40** (1977) 29.
- 12) K. Nakai, T. Sanada and S. Yamakoshi: ICMOVPE IV **P1-11** (1988) 102.