



Title	AlGaAs-GaAs 超格子の無秩序化とその光素子プロセスへの応用の研究
Author(s)	石田, 宏司
Citation	大阪大学, 1989, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/500
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

AlGaAs – GaAs超格子の無秩序化と その光素子プロセスへの応用の研究

石 田 宏 司

目

次

第1章	緒論	1
1.1	研究の背景と目的	1
1.2	本論文の構成	7
第2章	SiによるAlGaAs-GaAs超格子の無秩序化現象	9
2.1	序	9
2.2	実験法	10
2.3	Siイオン打ち込みと、その後の熱処理によるAlGaAs-GaAs超格子の無秩序化	14
2.4	SiとBeを同時にドーピングした超格子の無秩序化抑制現象	23
2.5	Beイオン打ち込みによるSiドーピングAlGaAs-GaAs超格子の無秩序化の抑制	27
2.6	AlGaAs-GaAs超格子の無秩序化機構	31
2.7	まとめ	34
第3章	集束イオンビーム打ち込みを用いたAlGaAs-GaAs超格子の無秩序化の制御	36
3.1	序	36
3.2	実験法	37
3.2.1	集束イオンビーム打ち込み	37
3.2.2	オージェ電子分光分析(AES)およびラザフォード後方散乱(RBS)	41
3.3	集束Siイオンビーム打ち込みによるAlGaAs-GaAs超格子の無秩序化	47

3.3.1	集束Siイオンビーム打ち込み条件と超格子の無秩序化	47
3.3.2	微小領域の無秩序化 (SEMによる評価)	58
3.3.3	走査速度依存性	62
3.4	集束イオンビーム打ち込みを用いたAlGaAs-GaAs超格子の 無秩序化の抑制	69
3.4.1	集束Beイオンビーム打ち込みによる超格子の無秩序化の抑制	70
3.4.2	集束Bイオンビーム打ち込みによる超格子の無秩序化の抑制	77
3.5	ま と め	83
第4章	SiによるAlGaAs-GaAs超格子の無秩序化を用いた光素子の試作	85
4.1	序	85
4.2	Siイオン打ち込みを用いた屈折率導波形AlGaAs-GaAs 多重量子井戸レーザの試作	89
4.2.1	レーザ構造および作製プロセス	89
4.2.2	素 子 特 性	98
4.2.3	ま と め	111
4.3	集束Beイオンビーム打ち込みを用いたマスクレスプロセスによる屈折率導 波形AlGaAs-GaAs多重量子井戸レーザの試作	113
4.3.1	レーザ構造および作製プロセス	113
4.3.2	素 子 特 性	119
4.3.3	ま と め	123
4.4	サブミクロングレーティングパターンの試作	124
4.4.1	は じ め に	124
4.4.2	実 験 法	125
4.4.3	サブミクロングレーティングパターンの作製	127
4.4.4	集束Siイオンビーム打ち込みによるAlGaAs-GaAs 多重量子井戸分布帰還型レーザの提案	134
4.4.5	ま と め	136

4.5 ま と め	138
第5章 結 論	141
謝 辞	146
本研究に関する発表	147
参 考 文 献	151

1. 1 研究の背景と目的

最近の分子線エピタキシ法 (Molecular Beam Epitaxy, 略して MBE と呼ぶ) および有機金属気相エピタキシ法 (Metal Organic Chemical Vapor Deposition, 略して MOCVD と呼ぶ) 等の薄膜単結晶技術の急速な発展によって、単分子層の厚さ程度の範囲で急激な組成の変化を示し、電気的にも光学的にも極めて良質なヘテロ界面を作ることが可能になってきた。2 種類以上の組成の異なる半導体界面を単分子層単位の厚さで層状に積み重ねたものを半導体超格子と呼ぶ。このような超格子のうち、極めて薄い GaAs ポテンシャル井戸層を薄い AlGaAs 障壁層 (バリア層) を介して多層積層することにより形成される AlGaAs-GaAs 超格子は、3 次元的な広がりをもつバルク結晶では得ることのできない新しい光学現象、電気現象を示すために、新しい構造を持った光および電気デバイスへの応用の期待が持たれている¹⁾。このため、AlGaAs-GaAs 超格子に関する研究が近年急速に盛んになってきている。

AlGaAs-GaAs のヘテロ界面は非常に安定で、900℃、数時間の熱処理では壊れないことがよく知られていたが²⁻⁴⁾、1981年にイリノイ大学の Laidigらは、AlGaAs-GaAs 超格子に Zn を約 600℃で拡散させると超格子の中の Al と Ga の相互拡散が起こり、平均組成の AlGaAs 混晶となることを見出した⁵⁾。この現象は超格子の無秩序化と呼ばれている。引き続き、同じグループの Colemanらは、Si イオンを AlGaAs-GaAs 超格子に打ち込み、その後熱処理を行っても同じように超格子の無秩序化が生じることを報告した⁶⁾。AlGaAs-GaAs 超格子と、その平均組成が同じ AlGaAs 混晶では、そのバンドギャップあるいは屈折率が異なるので、超格子中に選択的に無秩序化領域を形成することによって、新しい構造のデバイスを作ることが期待できる⁷⁾。そのため、超格子の無秩序化現象は多くの研究者の注目を集め、各所で研究が行われてきた。これらの研究を通じて、超格子の無秩序化は Zn や Si のみならず他の様々な不純物元素によっても生じること⁹⁻¹⁷⁾、また不純物の導入方法も、拡散

やイオン打ち込みのほかに、結晶成長時のSiのドーピングによっても可能なことなどが明らかとなってきた⁸⁾。表1. 1に、種々の不純物の拡散によるIII-V族化合物半導体の超格子の無秩序化の報告例をまとめて示す。この中で注目すべきことは、AlGaAs-GaAs超格子におけるIII族原子の、Al-Ga相互拡散による無秩序化のみならず、GaP-GaAsPあるいはInP-GaInAsP超格子の無秩序化にみられるように、V族の原子間にも相互拡散が起こることである。このことは、不純物の拡散によって、結晶の特定の格子位置の原子のみならず、すべての格子位置にある原子の再配列が生じていることを示唆している。

超格子の無秩序化は、上述の不純物の拡散以外に、イオン打ち込みとその後の熱処理によっても起こることが、種々報告されている^{6, 18-23)}。イオン打ち込みは拡散に比べ、不純物濃度分布の制御性および再現性に優れており、また打ち込むことのできるイオンの種類も多いので、デバイスの作製にはより好適な手法である。表1. 2にイオン打ち込みとその後の熱処理によって起こるAlGaAs-GaAs超格子の無秩序化の最初の報告例を、イオン種別にまとめて示す。この表からわかるように、無秩序化はSi, Zn, Sなどの通常のドーパントばかりではなく、Ga, Alなどの構成元素のイオン打ち込みによっても起こるし、さらに電氣的に活性でないKrなどのイオン打ち込みによっても引き起こされる。イオン打ち込みの場合には、打ち込まれたイオンが結晶内を通過して停止するまでの間に、周囲の原子と直接あるいは玉突（ノックオン）現象によって、結晶内に損傷を生じる。したがって、イオン打ち込みによる超格子の無秩序化の機構は、拡散の場合に比べ、損傷が関与する分だけ複雑になるものと予想される。しかしながら、イオン打ち込みによって結晶内に生じる損傷が、超格子の無秩序化にどのような影響を与えるかについては、まだ報告が無い。

AlGaAs-GaAs超格子の成長中にSiをドーブし、その後熱処理すると無秩序化が起こることはすでに述べた。Siに加えて、これと同程度以上の濃度のBeをドーブすると、その後熱処理を行っても無秩序化は生じないこと、すなわち無秩序化の抑制現象が起こることが報告されている²⁴⁾。このことは、超格子に加える不純物の種類を適当に選択することによって、超格子を無秩序化するばかりでなく、その抑制をも任意に制御

表 1. 1 不純物の拡散による超格子の無秩序化が報告されている III-V 族化合物
半導体結晶

III-V Materials	Impurity Species	T (°C)	Firstly Reported
AlGaAs/GaAs	Zn	500-600	Laidig et al 5)
	Si	850	Meehan et al 9)
	Ge	750	Kaliski et al 10)
	S	850	Rao et al 11)
	Cu	700	Simizu et al 12)
	V	825-875	Deppe et al 13)
GaP/GaAsP	Zn	825	Camras et al 14)
GaAs/In _x Ga _{1-x} As X=0.15	Zn	615-680	Laidig et al 15)
InGaAs/InAlAs	Zn	550	Kawamura et al 16)
InP/GaInAsP	Zn	450-700	Razeghi 17)

表 1. 2 不純物のイオン打ち込みと、その後の熱処理による AlGaAs-GaAs 超格子の
無秩序化が報告されているイオン種

III-V Materials	Ion Species	T (°C)	Firstly Reported
AlGaAs/GaAs	Si ⁺	675	Coleman et al 6)
	Zn ⁺	575	Camras et al 18)
	S ⁺	850	Gavrilovic et al 19)
	Al ⁺	850	
	Kr ⁺	850	
	Ga ⁺	750	Hirayama et al 20)
	B ⁺	750-800	Hirayama et al 21)
	F ⁺	750-800	
	Ar ⁺	750-800	
	As ⁺	750-800	
	Be ⁺ (1)	660	Ralston et al 22)
	Mg ⁺	660	
	Se ⁺	660	
	Be ⁺	850	Venkatesan et al 23)
	Ge ⁺	850	
	Be ⁺ , Ge ⁺	850	

出来る可能性を示唆している。したがってこの現象はその機構の解明およびデバイス応用の両面から興味をもたれる。

以上述べてきたように、超格子の無秩序化現象に関する報告は数多くあるが、拡散、あるいはイオン打ち込みなどの手段によって超格子に加えられた不純物が、無秩序化現象にどのような役割を果たすのかについて論じた報告は、まだそれほど多くは無い^{5, 25-27)}。特に、SiによるAlGaAs-GaAs超格子の無秩序化機構については、SiがGaAs結晶のn型不純物として重要であるにもかかわらず、まだ十分に解明されていない。無秩序化現象の機構を明らかにし、これを実際のデバイスの作製に応用していくためには、不純物の振舞と無秩序化の間の関係を明確にすることが必要である。

近年、新しいイオン打ち込み技術として、非常に細く絞られた種々のイオン源を、結晶の任意の場所に打ち込むことの出来る集束イオンビーム (Focused Ion Beam、FIBと呼ぶ) 打ち込み技術が注目を集めている。この技術は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 程度の微細なパターンを、従来のリソグラフ技術を使わずに、マスクなしで形成できることから、将来の光電気集積回路 (Opto-Electronic Integrated Circuit) 作製技術として期待されている²⁸⁾。

この手法を、これまでに述べてきた超格子の無秩序化現象と組合せると、従来のリソグラフ技術をまったく使わずに、結晶中の任意の場所に、超格子構造の領域と、その平均組成が同じAlGaAs混晶とを形成出来る可能性がある。すでに述べたように、超格子と、その平均組成が同じAlGaAs混晶とでは、バンドギャップ、あるいは屈折率が異なる。それ故、集束イオンビーム打ち込みによる超格子の無秩序化が可能であるならば、マスクプロセスをまったく用いずに光あるいは電子デバイスを結晶中の任意の場所に作ることが出来ることになる。この手法は、光電気集積回路を作る上で非常に有力な手段となると期待できる。しかしながら集束イオンビーム打ち込みを用いた超格子の無秩序化については、これまでほとんど報告が無い。したがって、集束イオンビーム打ち込みによる超格子の無秩序化現象を、デバイス作製へと応用するためには、先ず集束イオンビーム打ち込みを用いた超格子の無秩序化の可能性を確かめることが必要である。さらに、集束イオンビーム打ち込みが従来の非集束イオン打ち込みと異なる点である、ビームの微細性、高電流密度などが、無秩序化現象にどのような影響を与えるのかについて詳細に調べる必要がある。

化合物半導体超格子を応用したデバイスの中で、活性層に $\text{AlGaAs}-\text{GaAs}$ 超格子を用いた半導体レーザが注目されてきている。なかでも活性層中に複数の GaAs 井戸層を持つ多重量子井戸 (Multi-Quantum-Well, 略して MQW と呼ぶ) レーザは、1) 閾電流密度が低い、2) 閾電流値の温度依存性が小さい、3) 高速変調時のスペクトル拡がり小さい、4) レーザ発振波長の吸収係数が小さい、5) 高い周波数まで変調がかけられる、などの数々の長所を持っていることから、将来の半導体レーザとして期待されている⁶⁸⁻⁷⁰⁾。一方、半導体レーザにおいては、特性向上のために、活性層に平行な方向の横モードを単一化することが重要である。単一横モード発振を可能とする構造として、これまで数多くの構造が提案されているが、その中で埋め込みヘテロ構造 (Buried Hetero Structure, 略して BH 構造と呼ぶ) は、導波光とともに注入されたキャリアもストライプの中に閉じ込められるので、低い閾電流値と高い量子効率を得ることが出来る優れた構造である⁷¹⁾。したがって MQW レーザにおいても BH 構造のような単一横モード構造とすることが望まれる。しかしながら BH 構造を作製するためには、非常に高精度のエッチング技術、および結晶の埋め込み成長技術が必要とされるため、BH 型レーザの作製は歩留まりなどの問題も含めて一般に難しい技術である。また、多重量子井戸構造は 100 Å 以下の非常に薄い層から構成されているため、通常 MBE あるいは MOCVD 法を用いて結晶成長が行われる。しかしこれらの結晶成長法は従来の液相成長法 (Liquid Phase Epitaxy, 略して LPE と呼ぶ) と異なり、埋め込み成長が難しい。これらの理由から MQW レーザはこれまで単一横モード構造とすることが困難であった。以上述べたような技術的困難性を、Zn の拡散による超格子の無秩序化現象を用いることによって解消した例がいくつか報告されている²⁹⁻³⁵⁾。

不純物の拡散に比べ、イオン打ち込み法は、不純物濃度の制御性、再現性に優れているので、デバイスの作製により適していると考えられるが、これまでイオン打ち込みによる超格子の無秩序化を用いた本格的なデバイスの作製例は見当たらない。

さらに、通常のイオン打ち込み法に代えて先に述べた集束イオン打ち込み法による超格子の無秩序化を用いると、従来のフォトリソグラフ技術をまったく使わずにデバイスを作製することが可能となる。また、集束イオン打ち込みは極めて微細なパターンを形成する

ことが可能であるから、この手法は、たとえば多数のストライプレーザを集積した半導体レーザアレイなどの作製に極めて有力なものとなることが期待できる。しかしながら、これまで集束イオンビーム打ち込みによる超格子の無秩序化を実際のデバイス作製に応用した例は、まだほとんど報告されていない。

本研究は、以上のような背景のもとに、Si による AlGaAs-GaAs 超格子の無秩序化現象を対象とし、集束イオンビーム打ち込みも含めた、イオン打ち込みによる超格子の無秩序化現象、およびその抑制現象における不純物イオンの振舞を明らかにして、無秩序化の機構を解明するとともに、この現象が将来の光デバイスの作製に極めて有用な技術と成り得ることを実証することを目的とする。

1. 2 本論文の構成

第2章「Si による AlGaAs-GaAs 超格子の無秩序化現象」では、先ず Si による超格子の無秩序化現象における Si の挙動を、微量の不純物に対しても十分な分析感度を持つ2次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry, 略して SIMS と呼ぶ) を用いて調べた実験結果について述べ、Si が無秩序化現象において果たす役割について明らかにし、無秩序化現象の機構について議論する。次に結晶成長中に Si を添加した AlGaAs-GaAs 超格子に Be イオンを打ち込むと、イオンを打ち込まれた領域の無秩序化は抑制されることを、同様に SIMS 分析によって示す。

第3章「集束イオンビーム打ち込みを用いた AlGaAs-GaAs 超格子の無秩序化の制御」では集束イオンビーム打ち込みによる無秩序化現象について述べる。先ず集束 Si イオンビーム打ち込みによって、サブミクロンの微小領域の無秩序化が可能であることを示し、次いで、従来の非集束イオン打ち込みを用いた場合との比較を行う。また集束 Be および B イオンビーム打ち込みによる超格子の無秩序化の抑制現象について述べる。

第4章「Si による AlGaAs-GaAs 超格子の無秩序化を用いた光素子の試作」では超格子の無秩序化現象が、将来の光集積回路などの作製に極めて有用な技術であることを示すために、第3章までの結果を実際のデバイスの作製に応用した例について述べる。

最初に従来の非集束 Si イオン打ち込みによる超格子の無秩序化を用いた屈折率導波形 AlGaAs-GaAs 多重量子井戸レーザの試作結果について述べる。次に集束 Be イオンビーム打ち込みによる無秩序化の抑制現象を用いて、完全なマスクレスプロセスで同種の屈折率導波形 AlGaAs-GaAs 多重量子井戸レーザを試作した例について述べる。最後に集束 Si イオンビーム打ち込みを用いることによって、非常に簡単な方法でサブミクロンの周期を持つ光学的グレーティングパターンを作製した結果について述べる。

第5章「結論」では本研究の成果の要約を述べる。

第2章 Si による AlGaAs — GaAs 超格子の無秩序化現象

2.1 序

AlGaAs-GaAs 超格子に、Zn などの不純物を拡散するか、あるいは Si などの不純物をイオン打ち込みによって注入したのち熱処理を行うと、Al と Ga の相互拡散がおきて超格子構造がこわれ、平均組成の AlGaAs 混晶となることが報告されている^{5,6)}。この現象は超格子の無秩序化と呼ばれている。超格子の結晶成長中に Si をドーパントとして加え、その後熱処理を行っても、同様の現象が起こる⁹⁾。また、結晶成長中に Si と Be を一緒にドーピングすると、超格子の無秩序化は抑制される²⁴⁾。超格子の無秩序化現象はこれまで主として、フォトルミネッセンス法、透過電子顕微鏡法

(Transmission Electron Microscope、略して TEM と呼ぶ)、オーグジュ電子分光法 (Auger Electron Spectrometry、略して AES と呼ぶ) などによって観測されてきた。しかしながら、これらの分析法では、その検出感度に限界があるため、構成元素である Al と Ga などの相互拡散についての情報は得られるが、極微量の Si や Be などの不純物の挙動についての情報は得ることができない。したがって、超格子の無秩序化現象と不純物の挙動との関係については、これまでのところほとんど報告が無かった。

本章は、AlGaAs-GaAs 超格子のなかの、Si と Be の熱処理前後の振舞と、超格子の無秩序化との間の関係を求め、無秩序化の機構についての知見を得ることを目的とする。このため、分析手段として、構成元素に比べ非常に微量な濃度の不純物にたいしても十分な検出感度をもつ 2 次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry、略して SIMS と呼ぶ) を用い、超格子に打ち込まれた Si, Be の熱処理前後における深さ方向濃度分布の分析を行った結果、および超格子の成長中に Si, Be を選択的にドーピングした試料についての同様の分析結果について述べる。そしてこれらの結果をもとに、超格子の無秩序化の機構について考察する。

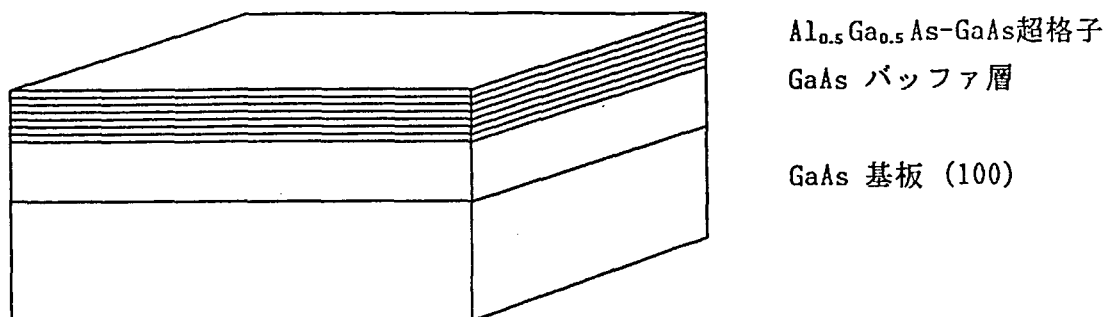
2. 2 実 験 法

本研究では、水平ブリッジマン (Horizontal Bridgmann、略してHBと呼ぶ) 法で作られた厚さ約400 μm の市販のGaAs基板(100)上に、MBE法で0.5 μm のバッファ層を介して成長した $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}-\text{GaAs}$ 超格子を、試料として用いた。使用したMBE装置はRIBER社製のMBE2300-Pで、試料交換室、試料準備室、および成長室の3室で構成されている。試料準備室に導入された基板は加熱洗浄などの前処理を行なった後、成長室に導入される。試料交換室を超高真空のバッファ領域として用いることにより、外界からの成長室への汚染物の混入を軽減している。各室の排気はイオンポンプおよびTiサブリメーションポンプの組み合わせにより独立に行なわれる。成長室における到達真空度は $\sim 10^{-10}\text{ Torr}$ であった。GaAs基板結晶はMoのブロックにInを用いて貼付けた。Alの混晶比 x は0.5、成長温度は600 $^{\circ}\text{C}$ 、またAs₄/Gaのフラックス比は4であった。Alのモル分率比は、成長した超格子結晶のフォトルミネッセンスのピーク波長から求めた。成長速度は、500 nm/hであった。図2.1に本実験に用いた超格子試料の構造および成長条件を示す。超格子全体の厚さは1.2 μm とし、各層(GaAs井戸層/AlGaAs障壁層)の厚さは、10 nm/10 nmのものと30 nm/30 nmのものと2種類の試料を用いた。従って厚さ10 nm/10 nmの試料では60対、30 nm/30 nmの試料では20対のAlGaAs-GaAs構造を有している。

SiおよびBeイオン打ち込みによる超格子の無秩序化と、これらの不純物を結晶成長時にドーピングしたときの無秩序化とを比較するために、上記と同様の構造を持つ超格子の結晶成長時にSiおよびBeを選択的にドーピングした試料を2種類作製した。第1の試料には、表面から0.3~0.6 μm の領域にSiを $1.5 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ ドーピングし、第2の試料には、同じ領域にSi($1.5 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$)およびBe($1.5 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$)を同時にドーピングした。また参照試料としてMBE法で成長したGaAs, AlGaAsエピタキシャル結晶を用いた。

SiあるいはBeのイオン注入は、チャネリングの効果を避けるために、イオンビーム

測定に用いた超格子試料の構造および超格子の周期



試料 A $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}(30\text{nm})/\text{GaAs}(30\text{nm})$

試料 B $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}(10\text{nm})/\text{GaAs}(10\text{nm})$

超格子試料成長条件

結晶成長装置	MBE (MBE 2300-P, RIBER 社)
成長室到達真空度	$\sim 10^{-10} \text{ Torr}$
成長温度	600°C
As_4/Ga フラックス比	4

図 2. 1 測定に用いた超格子試料の構造および成長条件

に対し、基板を垂直方向から7°傾けて行った。BeおよびSiの打ち込み条件は次の通りである。

イオン種	加速エネルギー	ドーズ量
Si	80 keV	3×10^{14} , 1×10^{15} , $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$
Be	25 keV	$1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$
	80 keV	$9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$

イオン打ち込み後の試料を、As₄とともに石英アンブル内に入れて約 10^{-4} Paまで真空に引いて封じた後、850℃、1 hの熱処理を行った。また熱処理条件による無秩序化現象の差異を調べるため、表面にSiO₂膜を保護膜として被覆した試料と、単に試料表面に他のGaAs結晶を置いて(face to face contact)不活性ガス(N₂)雰囲気下で熱処理を行った試料についても同様の分析を行った。

SIMS法は、1~10 keVの1次イオンで試料表面をスパッタし、放出される2次イオンを質量分析することにより、固体の組成分析を行う分析法である。この分析法は検出感度が高いとともに、プローブビーム自体にエッチング作用があるため、深さ方向の濃度分布を容易に分析できる特徴をもっている。

測定にはCAMECA社のIMF3Fを用いた。SIMS測定の条件を表2.1に示す。Siを検出するときは1次イオンとしてCs⁺をもちい、Beを検出するときにはO₂⁺を用いた。加速エネルギーは、14.5 keVおよび8.0 keVの2種の条件で実験を行った。1次イオンの電流値は、約500 nAであった。2次イオンは250 μm × 250 μmの1次イオンビーム走査領域の中心部60 μm φから検出した。測定イオン種は²⁸Si, ⁹Be, ²⁷Alの3種である。²⁸Siの質量数が²⁸COおよび²⁸AlHに非常に近いので、M/ΔM=2200の高分解能測定を行った。深さ方向濃度分布の測定におけるスパッタ深さは、超格子の測定するときには、非スパッタ領域の超格子の周期を基準として用い、GaAs, AlGaAsエピタキシャル結晶の場合にはタリステップの測定から求めた。Si、Beの絶対濃度は、各々の信号積分強度が、イオン打ち込み時の設定ドーズ量に等しいと仮定して算出した。超格子の無秩序化の状態は²⁷Alによってモニ

表 2 . 1 S I M S 測定条件

S I M S 装置： I M S - 3 F (C A M E C A)

1 次イオン	$Cs^+(Si), \quad O_2^+(Be)$
加速エネルギー	8 k V, 14.5 k V
イオン電流	500 n A
1 次イオンビーム走査領域	$250 \times 250 \mu m^2$
信号検出領域	$60 \mu m \phi$
測定イオン種	$^{28}Si, \quad ^9Be, \quad ^{27}Al$
$M/\Delta M$	~ 2200
Si 検出限界	$\sim 5 \times 10^{15} / cm^3$
深さ分解能	$\sim 60 \text{ \AA}$

タした。これは ^{69}Ga よりも ^{27}Al のほうが負イオン収率が高いので、より明瞭な濃度分布が得られるからである。超格子結晶内での Al の濃度は、 AlGaAs 層では一定の値、また GaAs 層では 0 となることは明らかである。したがって、 $\text{AlGaAs}-\text{GaAs}$ 超格子構造が保たれているときには、 Al の深さ方向濃度分布は、超格子の周期に対応した周期が観測されるのにたいし、無秩序化が生じると Al の濃度は深さに依らずに一定となる。それ故、 Al の濃度分布を測定することによって超格子の無秩序化の状態を知ることができる。

2. 3 Si イオン打ち込みと、その後の熱処理による $\text{AlGaAs}-\text{GaAs}$ 超格子の無秩序化

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}-\text{GaAs}$ 超格子に Si イオンを加速電圧 80keV で $1 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$ 打ち込み、その後石英アンプルに封入して、 As 圧下で 850°C 、 1h の熱処理を行った試料の ^{27}Al および ^{28}Si の深さ方向濃度分布を、 SIMS を用いて分析した。結果を図 2. 2 に示す。図中の実線および破線は、各々熱処理前及び熱処理後の試料についての測定結果を示す。 Si の濃度は前節で述べた方法によって求めた絶対濃度を、 Al の濃度は任意尺度で示してある。図からわかるように、熱処理前の試料の Si のピーク濃度 (N_p) は、 10^{21}cm^{-3} 、その時の深さ (R_p) は $0.07\mu\text{m}$ であった。これらの値は、 GaAs 結晶の場合について、Lindhart Scarff- Schiott 等の理論 (LSS 理論) を用いて計算した値 ($N_p = 9 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ および $R_p = 0.069\mu\text{m}$) に非常に近い⁴⁶⁾。すなわち超格子構造であるにもかかわらず、 Si イオンの濃度分布は、 GaAs 結晶の場合とほとんど変わらないという結果が得られた。また、 Al の濃度分布の分析結果は、熱処理前においては超格子の周期性がそのまま保たれていることを示している。 Si 濃度分布の測定結果に超格子の周期に対応した凹凸が見られるのは、その検出感度が GaAs 層と AlGaAs 層とで異なるため (母材効果) である。以上の結果から打ち込まれた Si イオンのノックオン効果による超格子の組成変動、すなわち無秩序化は、 Si イオンのドーズ量が 10^{16}cm^{-2} という高濃度であるにもかかわらず、まったく生じ

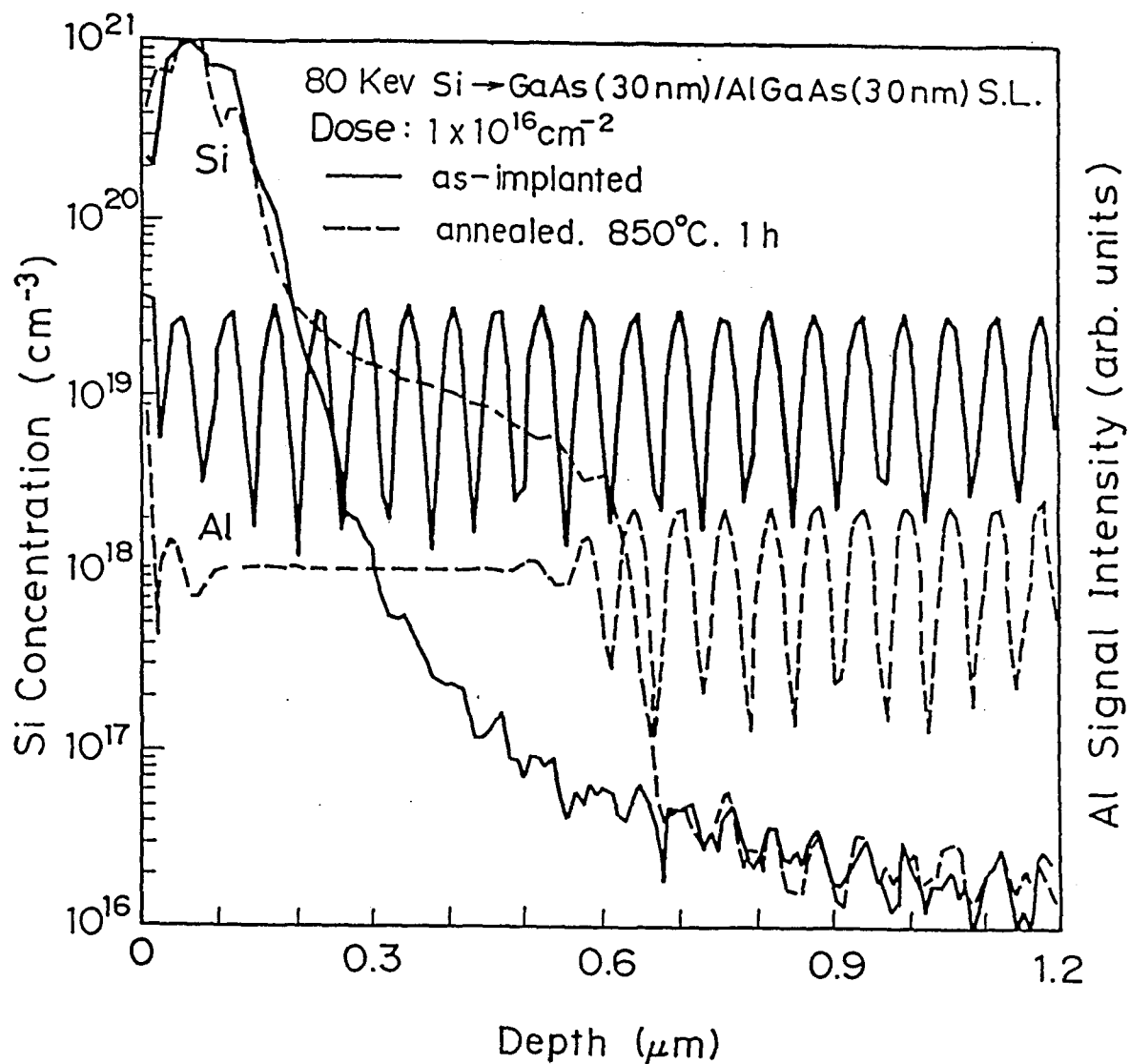


図2. 2 Siイオンを加速エネルギー80 keVで $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 打ち込んだ
AlGaAs (30 nm) - GaAs (30 nm) 超格子のSiおよび
Alの深さ方向濃度分布

ていないことがわかる。

しかしながら、850℃、1hの熱処理を行うと、Siは超格子の深さ方向に顕著な拡散を示し、その濃度がおよそ $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の領域で急激な減少を示す。この領域を拡散前面と呼ぶことにする。この結果は、Siの濃度が $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上となる領域で、Siが異常に速く拡散することを意味している。またAlの濃度分布は表面から11番目のGaAs層まで一定となっており、熱処理によって超格子の無秩序化が生じたことがわかる。ここで注目すべきことは、Siの拡散前面と、無秩序化の生じた領域の前面とが完全に一致していることである。

図2.3に、Siを80keVで $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 打ち込んだ試料についてのAlおよびSiの濃度分布の測定結果を示す。熱処理後のSiの拡散前面は、 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 打ち込んだ試料に比べ、試料表面に近い位置にある。しかし図2.2のときと同様に、その濃度は $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の領域で急激に減少しており、これにともなってGaAsの6層目まで超格子の無秩序化が生じている。これらの結果から、高濃度のSiイオン打ち込みの場合には、熱処理後のSiの濃度は $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のところで急激に減少するという特徴的な分布をもっており、これより高い濃度でSiの異常に速い拡散が起きている事がわかる。そして無秩序化領域と超格子が保存されている領域との境界は、Siの拡散前面と1対1に対応している。

図2.4は打ち込んだSiのドーズ量が $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ と少ない試料についての同様の分析結果である。このように打ち込んだイオンのドーズ量が少ない場合には、熱処理前のSi濃度の最高値が 10^{19} cm^{-3} と上に述べた閾値以上であるにもかかわらず、熱処理後の無秩序化は不完全である。川辺等は、MBE法による結晶成長時にSiを $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ドーピングしたAlGaAs-GaAs超格子を熱処理すると、完全な無秩序化が生じることを報告している⁸⁾。図2.4の結果から分かるように、この条件で打ち込んだときのSiの濃度の最高値は川辺等の報告しているドーピング量よりも一桁近く多い。したがって同じSi不純物であっても、成長時にドーピングした場合と、イオン打ち込みによって導入した場合とでは、その後の熱拡散時の拡散速度に差があることを示している。この原因としては、イオン打ち込みによって結晶中に形成される結晶欠陥のためにSiの速い拡散が抑制されることが考えられる。

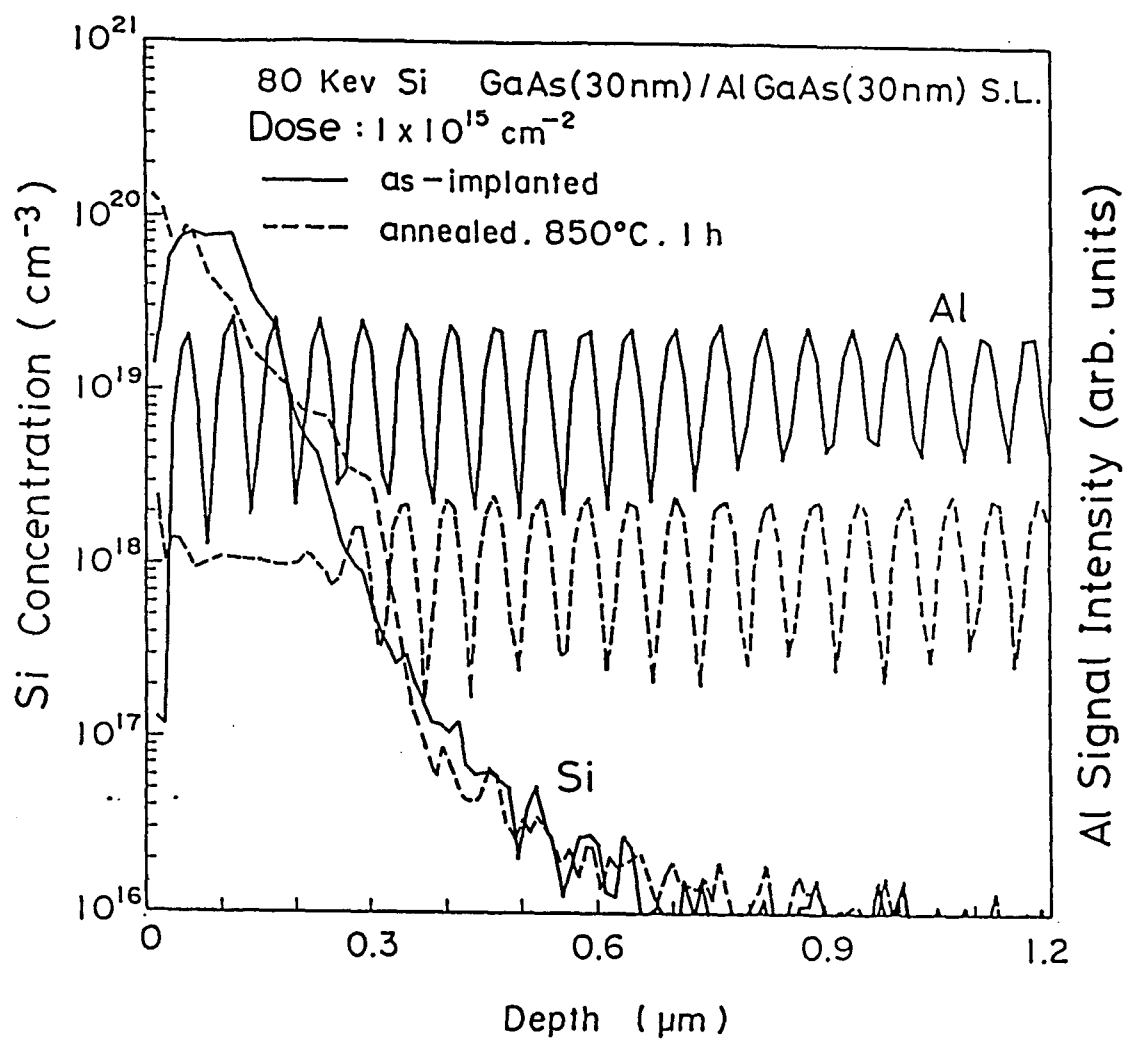


図2. 3 Siイオンを加速エネルギー80 keVで $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 打ち込んだAlGaAs(30nm)-GaAs(30nm)超格子のSiおよびAlの深さ方向濃度分布

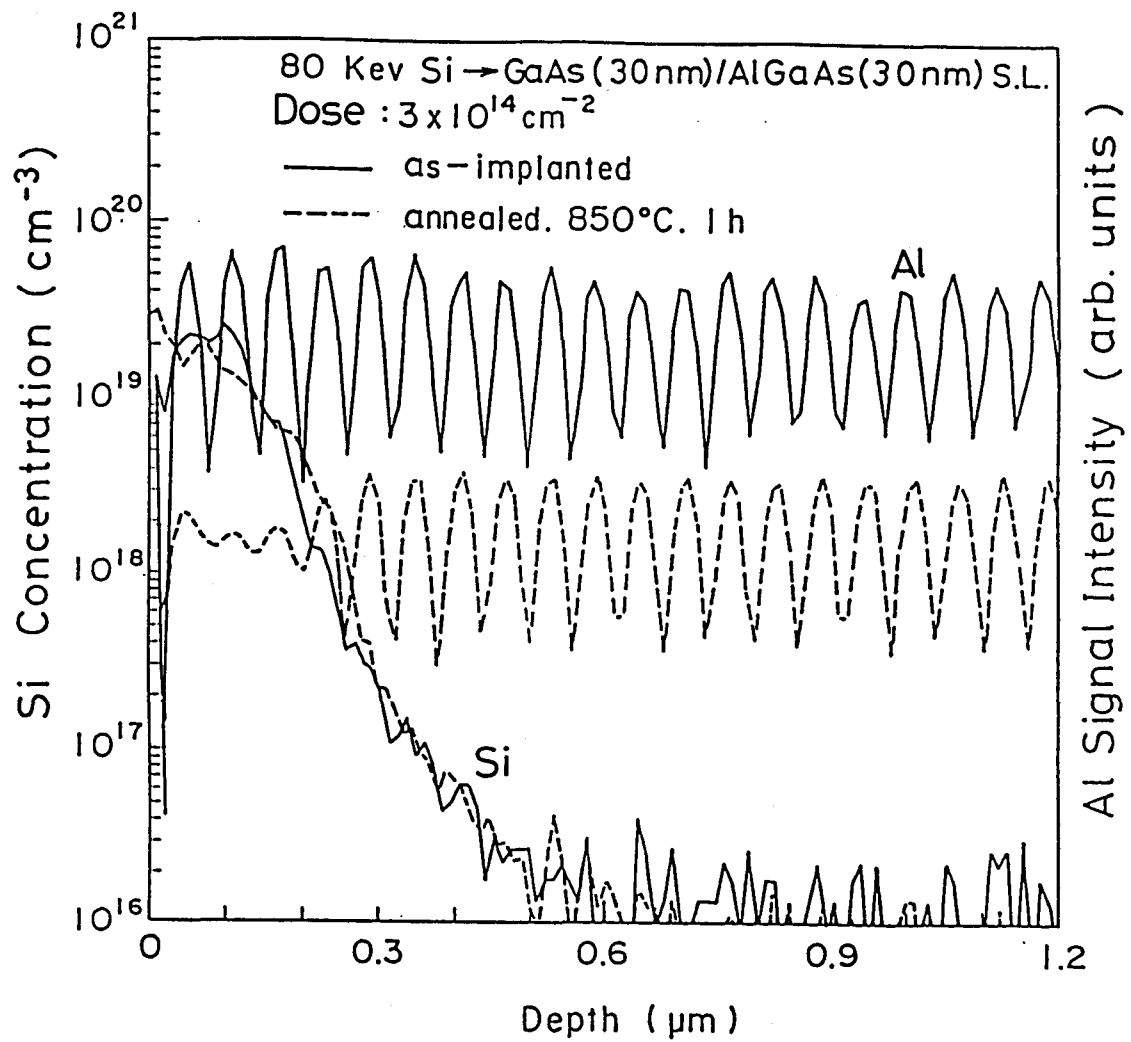


図2.4 Siイオンを加速エネルギー80keVで $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 打ち込んだ
AlGaAs(30nm)-GaAs(30nm)超格子のSiおよび
Alの深さ方向濃度分布

次に、無秩序化現象の超格子の周期に対する依存性を調べるために、各層の厚さが $10\text{ nm}/10\text{ nm}$ の超格子に、Si イオンを 80 keV で、 $1 \times 10^{15}\text{ cm}^{-2}$ 打ち込んだ試料についての測定結果を図 2. 5 に示す。熱処理後の Si の濃度分布は、先の図 2. 3 に示した $30\text{ nm}/30\text{ nm}$ の試料に同じドーズ量を打ち込んだときの結果とほとんど変わらない。また Si の拡散前面と超格子の無秩序化の遷移領域とが完全に対応していることも同様である。以上の結果は、Si の速い拡散および超格子の無秩序化現象は、超格子の周期に依存しないことを示している。

Si の濃度が急激に減少する深さ（拡散前面）が、打ち込む Si のドーズ量とともにどのように変化するかをまとめて図 2. 6 に示す。比較のために $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ および GaAs 結晶について、上に述べたのと同様の測定を行った結果も同時に示した。ここで例えばドーズ量が $1 \times 10^{15}\text{ cm}^{-2}$ の場合に注目すると、超格子での Si の拡散前面は、ちょうど GaAs と $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ の中間付近の組成に対応している。ここで用いた超格子の AlGaAs 層の Al の組成比は 0.5 であり、 AlGaAs 層と GaAs 層の厚さは等しいので、超格子が完全に無秩序化すると、 $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$ 混晶となる。したがって図 2. 6 の結果は、Si の拡散の振舞は超格子構造にほとんど依存せず、Al の組成比にのみ依存することを意味している。また、Si の拡散が、超格子の周期に依存しないことは、超格子の界面の存在が Si の拡散に影響をおよぼしていない事を意味している。もし Si の拡散の素過程で電子 (e^-) あるいは正孔 (h^+) の放出が存在していれば、超格子の界面にそれらが蓄積し、拡散の速度を変化させるはずである。従って、Si の拡散が超格子の周期に依存しないという実験結果は、その素過程では電荷のやり取りを伴っていないことを意味していると考えられる。

これまで述べてきた実験結果は、熱処理をすべて As 圧下で行った試料についてのものであった。Si の打ち込み量が $3 \times 10^{14}\text{ cm}^{-2}$ とやや低い場合には、超格子の無秩序化は熱処理条件に大きく依存する。図 2. 7 に、種々の条件下で熱処理を行った試料の、熱処理後の Al および Si の深さ方向濃度分布の測定結果を示す。(a) の試料は H_2/N_2 雰囲気下でその表面を他の GaAs 基板の表面と密着させて (face to face contact) 熱

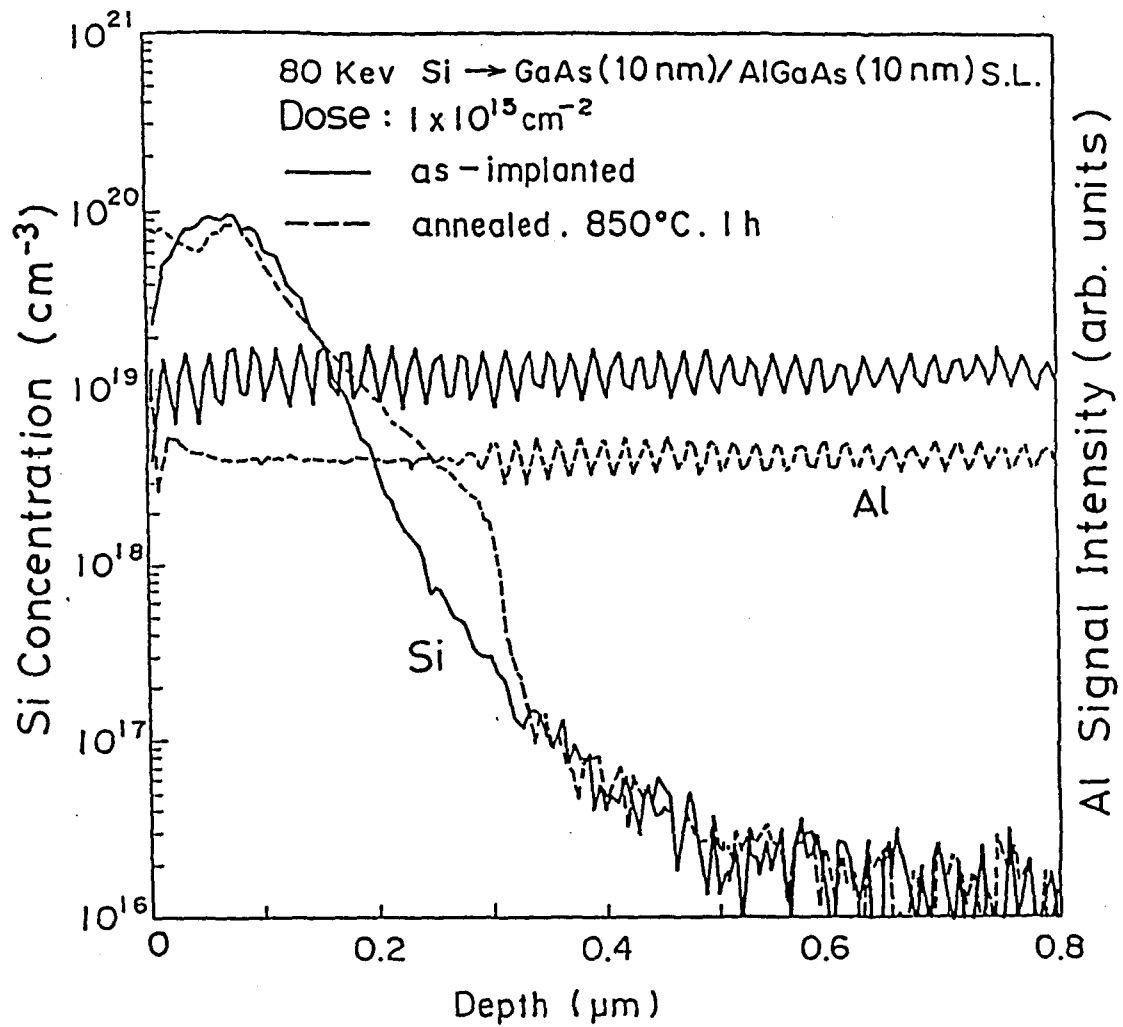


図 2. 5 Si イオンを加速エネルギー 80 keV で $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 打ち込んだ
AlGaAs (10 nm) - GaAs (10 nm) 超格子の Si および
Al の深さ方向濃度分布

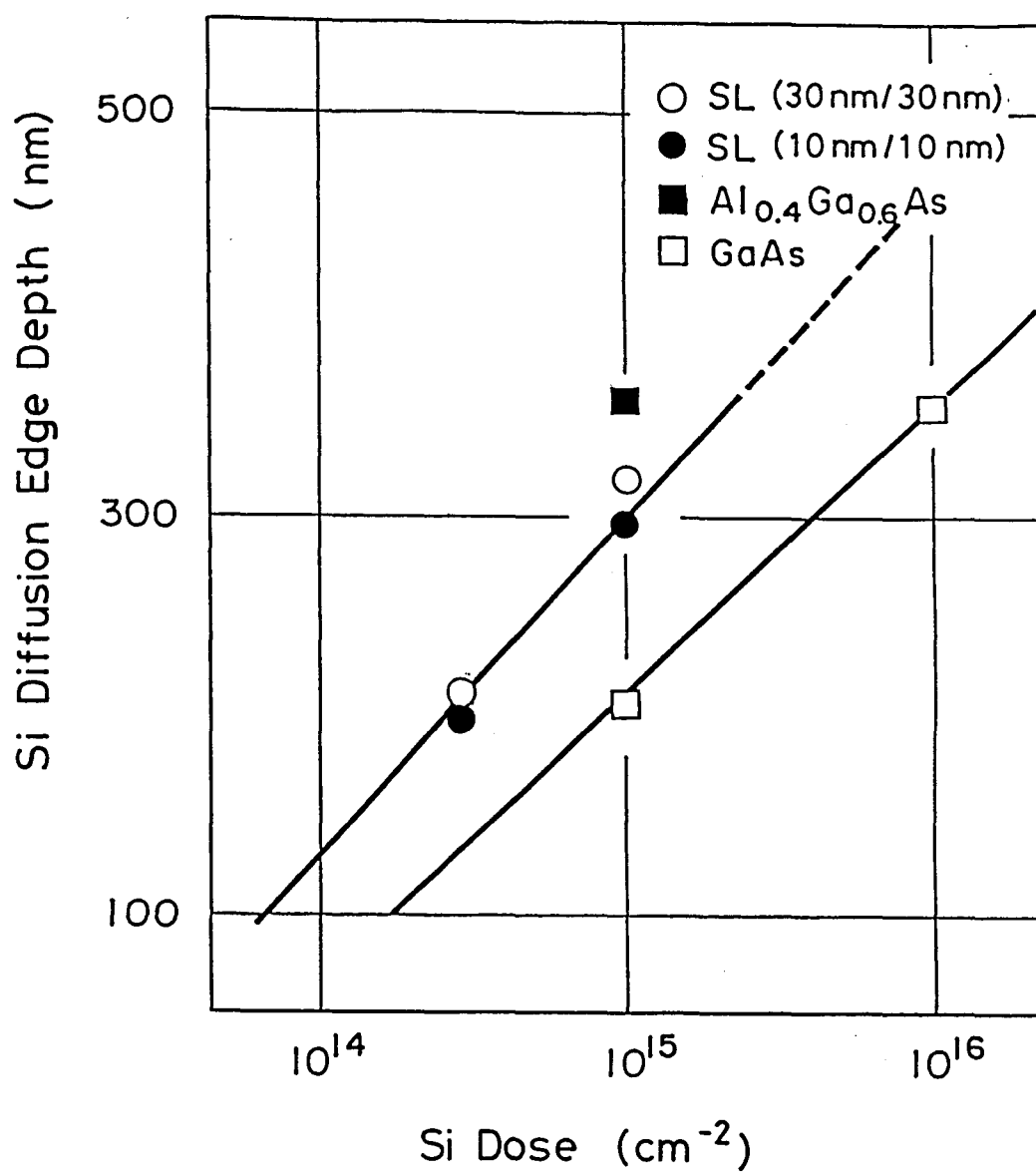


図2.6 Siイオン打ち込み量とSi拡散前面との関係

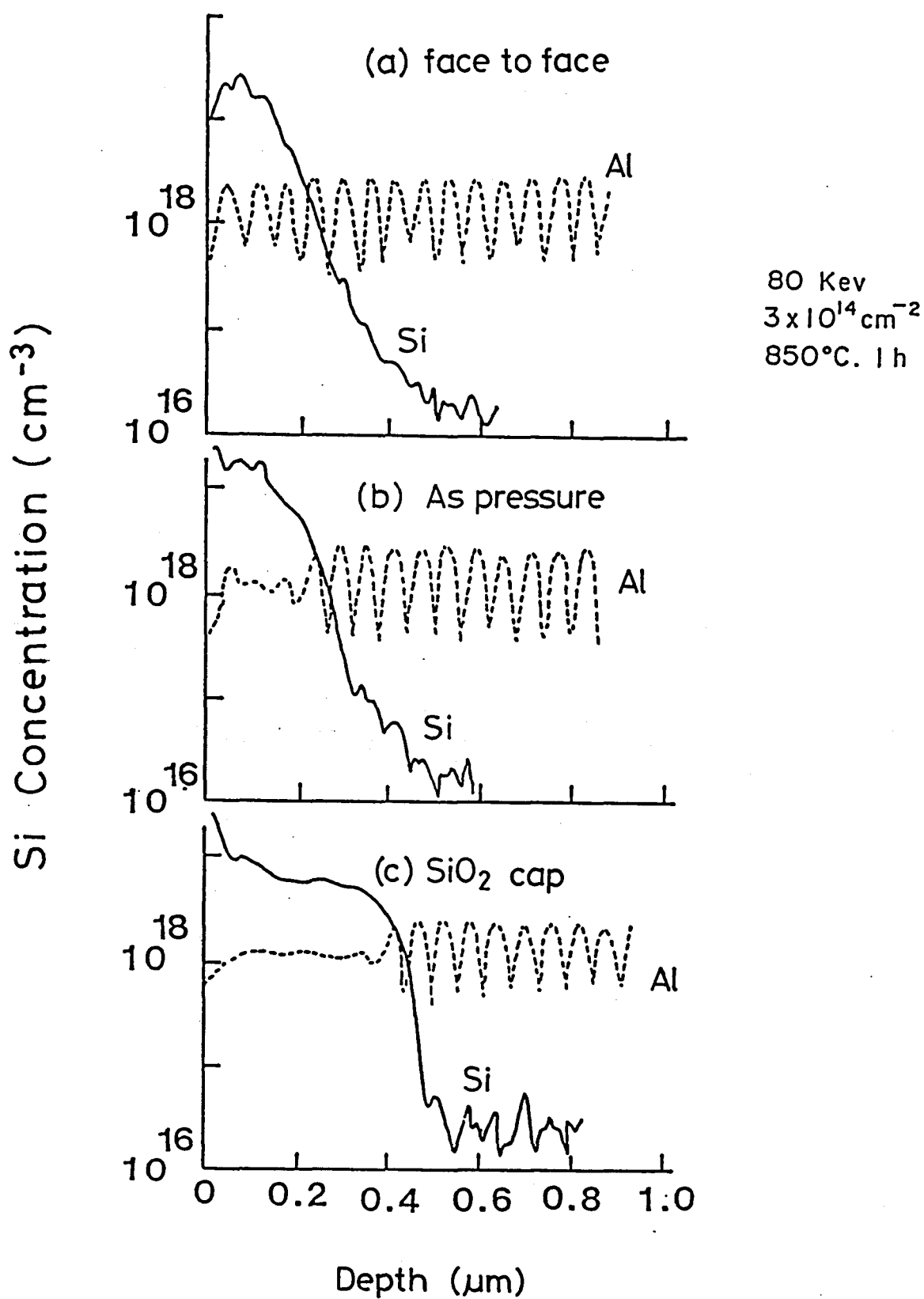


図2. 7 Siイオンを打ち込んだAlGaAs-GaAs超格子無秩序化の
 熱処理条件依存性

処理を行い、(b)の試料は石英アンプル内に As_4 とともに封入して約 10^{-4}Torr まで真空に引いて封じた後熱処理を行い、(c)の試料は、試料表面に保護膜としてプラズマCVD法で SiO_2 膜を約 100nm 堆積した後(SiO_2 キャップ)に熱処理を行った。熱処理の温度および時間はすべて 850°C 、 1h と同じである。試料表面を他のGaAs基板結晶の表面と密着させて(face to face contact)熱処理を行ったばあい(a)には、Siはほとんど拡散せず、無秩序化も起こっていない。As圧下で熱処理を行った場合(b)には、浅い領域でSiの速い拡散がみられ、不完全ながら無秩序化が進行している。これらにたいし試料表面に保護膜として SiO_2 膜を形成して熱処理を行った試料(c)では、Siは $0.5\mu\text{m}$ 程度の深さまで拡散し、超格子に完全な無秩序化が生じている。

一般に結晶を熱処理すると、結晶表面から構成元素が分解するために、結晶内部に空格子(vacancy)が発生することが知られている。熱処理によって生じるGaAs結晶内の空格子の状態は、処理条件の違いに大きく依存する^{47,48)}。したがって、図2.7の、無秩序化の様子が熱処理条件によって大きく変わるという結果は、超格子の無秩序化現象に結晶内の空格子の存在が大きな役割を果たしていることを示唆している。

2.4 SiとBeを同時にドーピングした超格子の無秩序化抑制現象

結晶成長中にSiを $4 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ ドーピングしたAlAs-GaAs超格子を熱処理すると無秩序化が生じる事が川辺等によって報告されている⁸⁾。彼等はまた、Siの濃度と同程度以上のBeを同時にドーピングすると、熱処理を行っても超格子の無秩序化は生じないことを報告している²⁴⁾。このことは、SiとBeの異なる2種類の不純物を適当に用いることによって、超格子の無秩序化を任意に制御できる可能性があることを期待させる。しかしながら、結晶中にSiとBeが同時に存在するとき、これらの不純物が熱処理によってどのような挙動を示すかについては、まだ不明である。

本節では、イオン打ち込みによる無秩序化の抑制現象を調べるための基礎データとして、まず、SiとBeを結晶成長時に同時にドーピングしたAlGaAs-GaAs超格子の無秩

序化現象において、これらの不純物がどのような挙動を示すかをSIMSを用いて分析した結果について述べる。

Si, Beを同時にドーピングした超格子の無秩序化現象を調べるために、2種類の試料をMBEで作成した。ともにGaAs基板上に0.5 μmのバッファ層を介して、GaAs層(30 nm), Al_{0.5}Ga_{0.5}As層(30 nm)を各々20層ずつ成長した。第1の試料には、0.3~0.6 μmの領域にSiを $1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ドーピングし、第2の試料には、同じ領域にSi ($1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) およびBe ($1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) を同時にドーピングした。これらの試料を前節と同様にAs圧下で850℃, 1 hの熱処理を行い、²⁷Alおよび²⁸Siの濃度分布をSIMS法によって求めた⁴⁹⁾。

図2. 8にSiを単独でドーピングした試料の、また図2. 9にSiとBeを同時にドーピングした試料についての結果を示す。熱処理を行う前(as grown, 図中の実線)は、どちらの試料もSiの拡散はみられず、超格子の無秩序化も生じていない。しかし熱処理を行うと、Siを単独ドーピングした試料では、Siがドーピングした領域から両側に大きく拡散し、その先端の濃度は、約 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ となっている。この拡散前面のSiの濃度は、前節で述べたイオン打ち込みの場合の値と一致している。この結果は前節で述べたSiイオン打ち込みによる超格子の無秩序化は、打ち込みによって生じた欠陥によって生じたのではないこと、またSiの速い拡散もイオン打ち込みのために生じたのではないことを示している。すなわち超格子結晶中のSiによって引き起こされる超格子の無秩序化は、ドーピングとイオン打ち込みのどちらにおいても、定性的に同じであるといえる。しかしながら、図2. 4の結果と図2. 8の結果を比較すると、たとえ結晶中のSi濃度が同程度であったとしても、Siイオン打ち込みの場合の方がドーピングの場合よりも無秩序化しにくい傾向にあることが分かる。このことは、イオン打ち込みによって結晶中に形成される欠陥が、その後の熱処理によっても完全に回復されずに残り、それがSiの速い拡散を阻害していることを示唆していると思われる。

一方、図2. 9に示したSiとBeを同時にドーピングした試料の場合には熱処理を行った後でもSiはまったく拡散せず、無秩序化も生じていない。これらの結果は、SiとBeを同時にドーピングするとSiの速い拡散が妨げられ、そのために超格子の無秩序化が抑制されることを明確に示している。

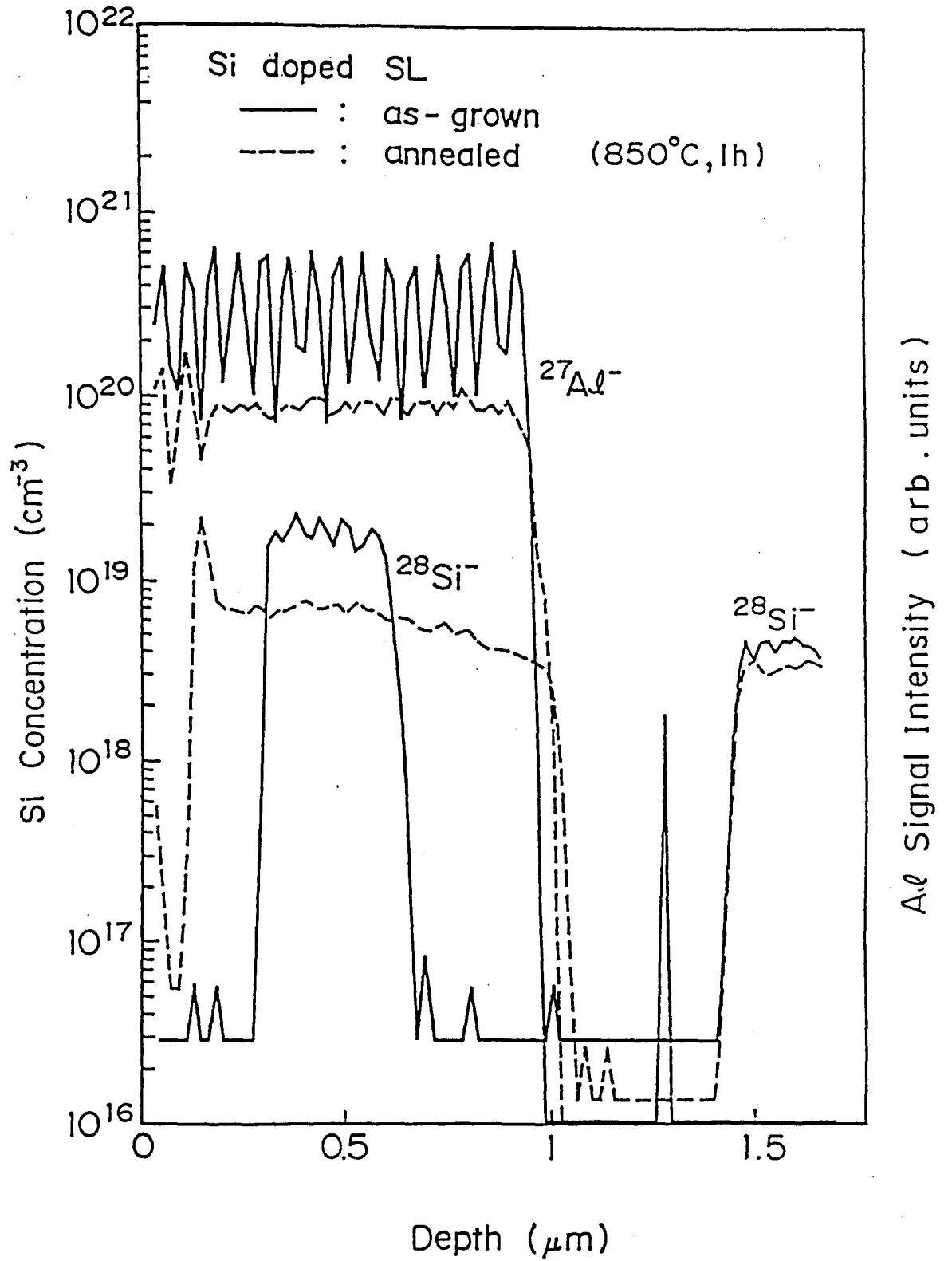


図2.8 Siを深さ0.3から0.6 μm の部分にドーピングしたAlGaAs-GaAs超格子の熱処理前後におけるSiおよびAlの深さ方向濃度分布

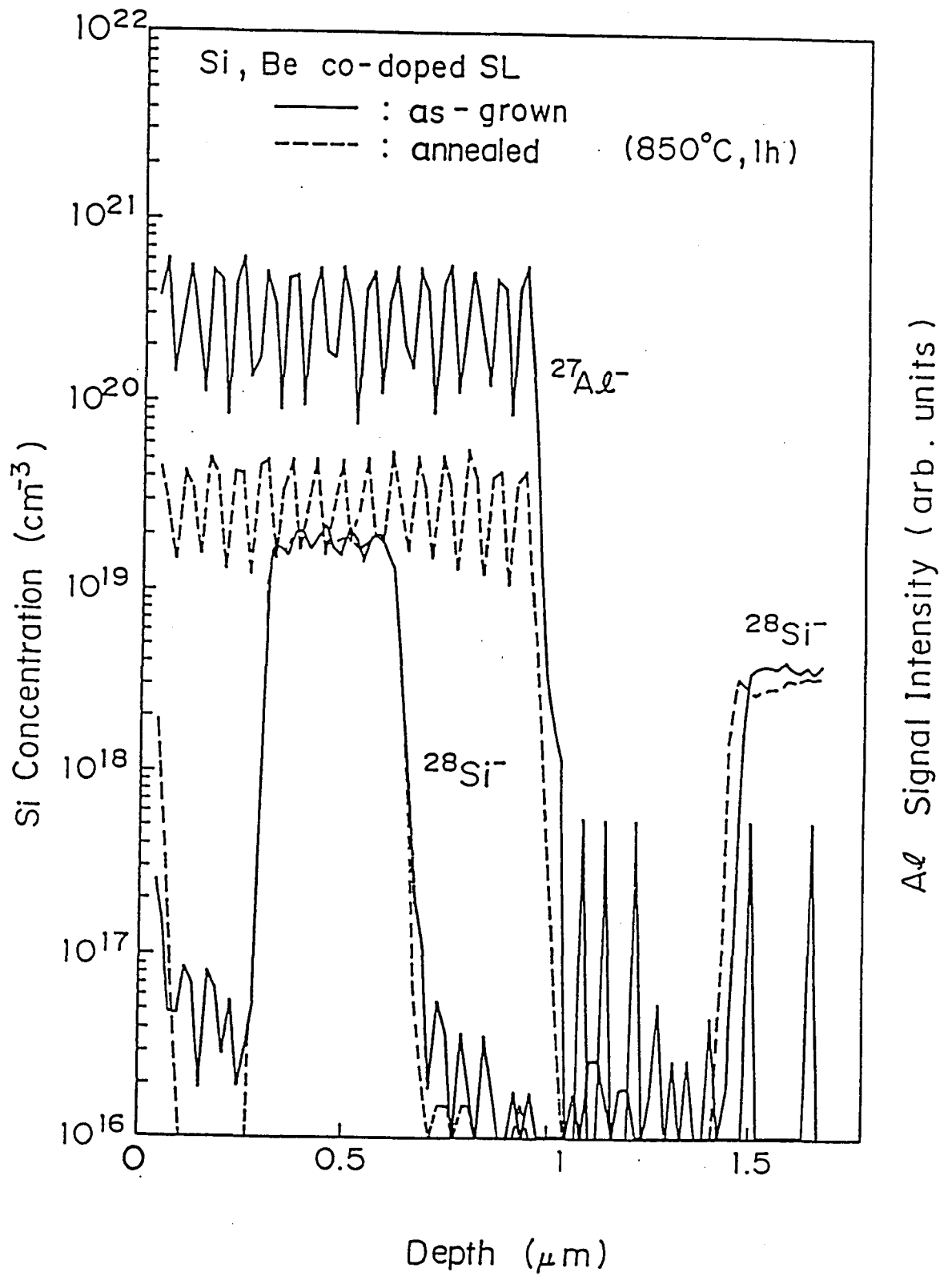


図2.9 SiとBeを同時にドーピングしたAlGaAs-GaAs超格子の
 熱処理前後におけるSiおよびAlの深さ方向濃度分布

2.5 Beイオン打ち込みによるSiドープAlGaAs-GaAs超格子の 無秩序化の抑制

本節では、結晶成長中にSiを一様に $1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ドープした $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ (30 nm) - GaAs (30 nm) の超格子にBeを打ち込んだ試料の、無秩序化の状態を調べた結果について述べる。結晶成長は、前と同様にMBEを用いて行った。但し、試料表面に最も近いAlGaAs, GaAsの各1層ずつにはSiはドープされていない。

図2.10に、この試料にBeを25 keV, $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 打ち込んだ試料の、熱処理前（実線）および熱処理後（破線）のAlおよびBeの深さ方向濃度分布を示す。同図でBeの濃度分布が超格子と同じ周期で変調されているのは、図2.2のSiイオン打ち込みの場合と同様、1次イオンに O_2^+ を用いたために生じた母材効果のためである。Beの濃度分布は、熱処理を行うと表面側には顕著な拡散を示すが、深さ方向にはあまり拡散しない。そしてその濃度が約 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の部分（約 $0.35 \mu\text{m}$ ）付近で急激な減少を示し、これよりも深い領域では超格子の無秩序化が起きているのに対し、表面側では超格子構造がそのまま保たれている。

Beを80 keV, $9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 打ち込んだときの同様の結果を図2.11に示す。この場合には表面に近い領域においても、不完全ながら無秩序化が起きている。これはBeの打ち込み量が $9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ とやや少ないために、超格子内部におけるBe濃度の最高値が図2.10の場合に比べて低い（約 $2.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ）ためであると考えられる。図2.10および2.11の結果から、Siのドープ量が $1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の場合には、打ち込まれたBe濃度が約 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ になると、Si, Beの同時ドーピングのときと同じように、熱処理によっても無秩序化は生じなくなる、すなわち超格子の無秩序化が抑制されることが明らかとなった。

図2.12は、結晶成長中にSiを $1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ドープした超格子と、Siをドープしない超格子にBeを25 keV, $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 打ち込んだ試料のBeの濃度分布の比較を示したものである。結晶中にSiが存在しない時は、打ち込まれたBeは熱処理によって $0.8 \mu\text{m}$ 付近まで深く拡散する。これに対し、結晶中にSiがドープされ

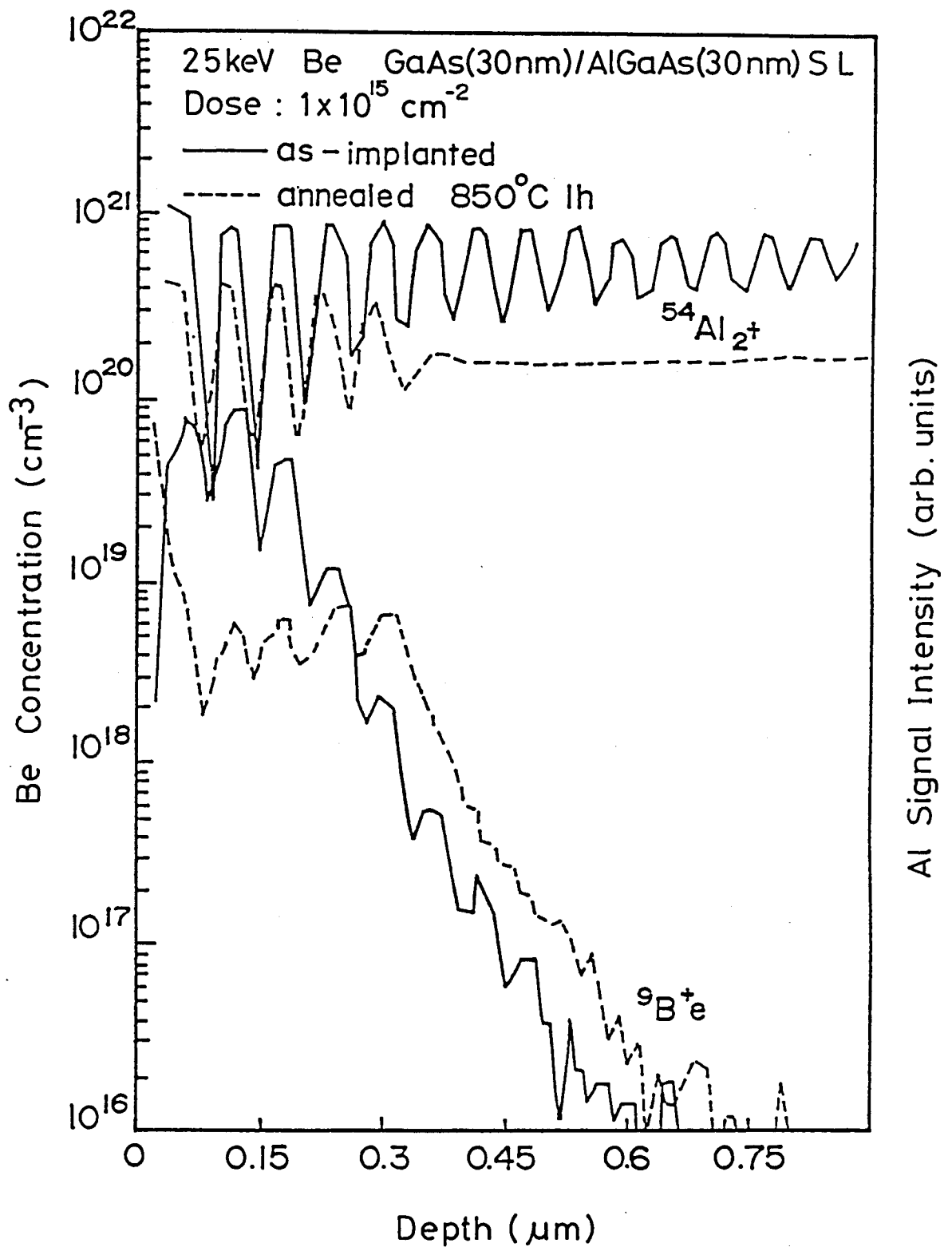


図2. 10 Beイオンを加速エネルギー25keVで $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 打ち込んだ
AlGaAs(30nm)-GaAs(30nm)超格子のSiおよび
Alの深さ方向濃度分布

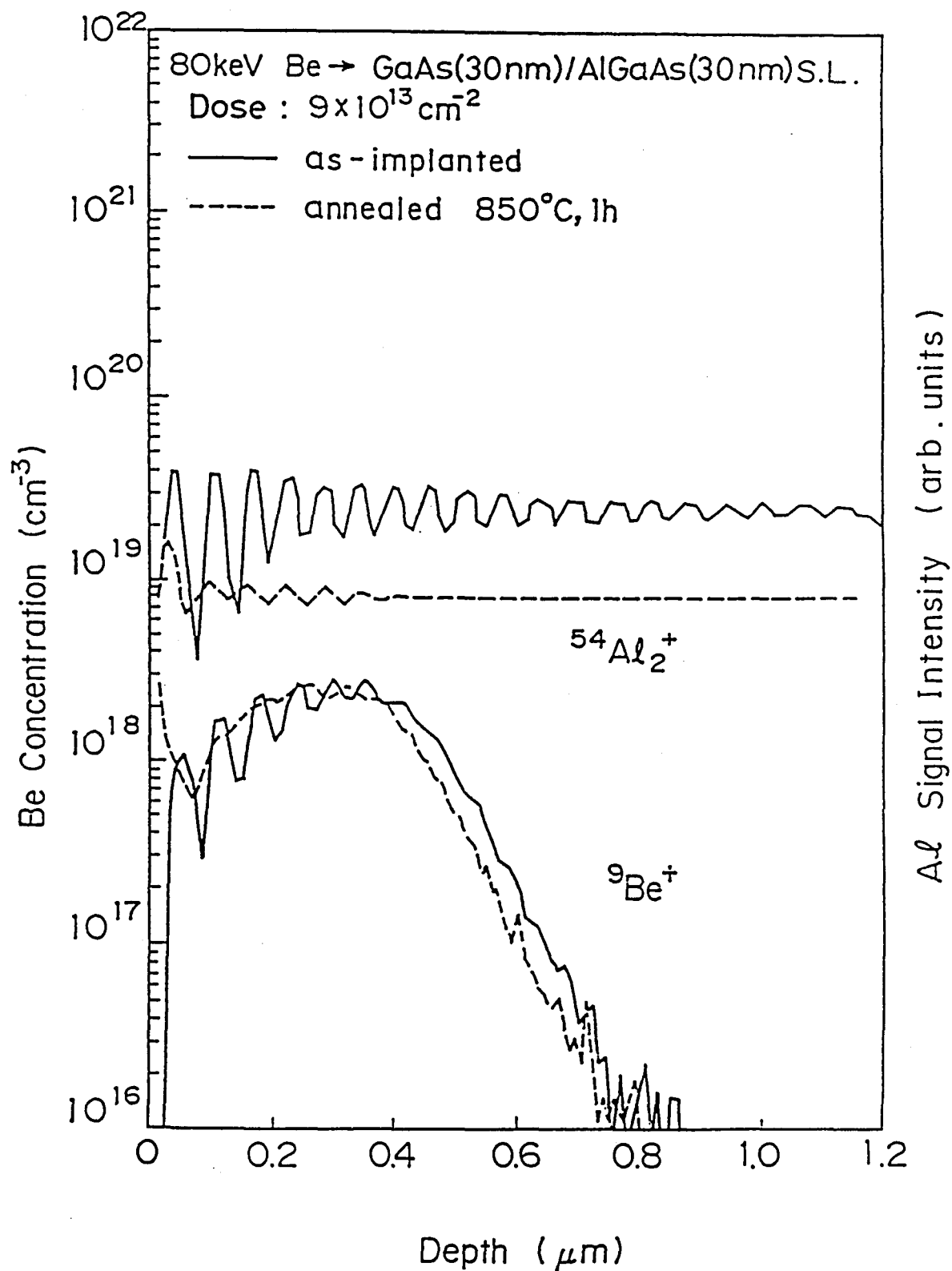


図2. 11 Beイオンを加速エネルギー80keVで $9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 打ち込んだ
AlGaAs(30nm)-GaAs(30nm)超格子のSiおよび
Alの深さ方向濃度分布

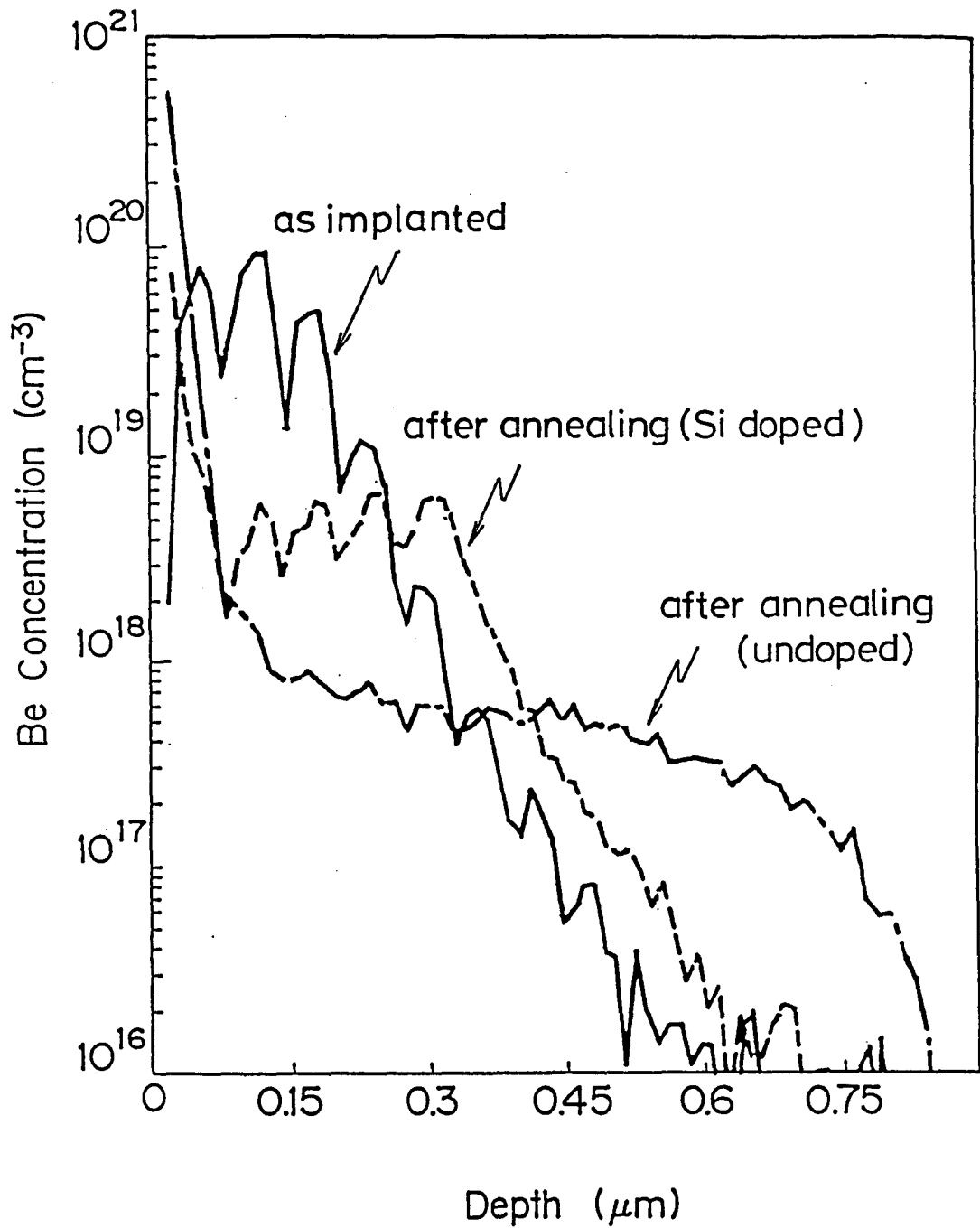


図 2. 12 Si がドーピングされた結晶とドーピングされていない結晶に Be イオンを加速エネルギー 80 keV で $9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 打ち込み、熱処理を行ったときの Be 濃度分布の比較

ているときには、打ち込まれたBeの濃度分布は熱処理の前後でほとんど変化しない。

以上の結果は、結晶内にSiと同程度の濃度のBeが存在する場合には、Siの速い拡散が妨げられるのみならず、Beの拡散も同時に抑制されることを示している。従って、SiとBeとの間に、相関が有ることを示唆している。

2.6 AlGaAs-GaAs超格子の無秩序化機構

2.3および2.4節において、Siの関与するAlGaAs-GaAs超格子の無秩序化現象についての幾つかの実験結果について述べてきた。これらは以下のように要約できる。

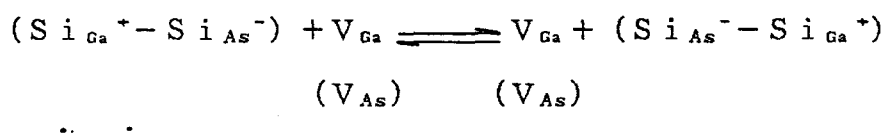
- (1) 結晶内のSiの濃度が約 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ よりも高い領域では、Siは異常に速く拡散する。
- (2) 超格子の無秩序化領域は、Siの速い拡散を示す領域と、常に1対1に対応する。
- (3) 超格子の無秩序化は熱処理条件に大きく依存する。このことは超格子の無秩序化現象に結晶内の空格子の存在が大きな役割を果たしていることを示唆している。
- (4) 結晶内にSiとBeが同程度の濃度で存在するときには、Siの速い拡散は抑えられ、同時にBeの拡散も抑制される。
- (5) したがって、SiとBeが結晶内に同時に存在する時には、超格子の無秩序化は抑制される。
- (6) Siイオン打ち込みとその後の熱処理によって引き起こされる超格子の無秩序化は、結晶中のSi濃度が同じであっても、成長時にドーピングした場合に比べて起りにくい。

本節では、以上の実験結果をもとにして超格子の無秩序化の機構に付いて議論を行う。

MBEでSiドーピングGaAs結晶を成長するとき、Siの濃度が $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上になると、Siの濃度を増してもキャリア濃度は増加しないことが成沢等によって報告されている⁵⁰⁾。これはSiがGaAs結晶中で両性不純物として振舞うためと考えられる。すなわち、SiはGa格子位置に入ってドナーとなり、As格子位置に入ってアクセプタ

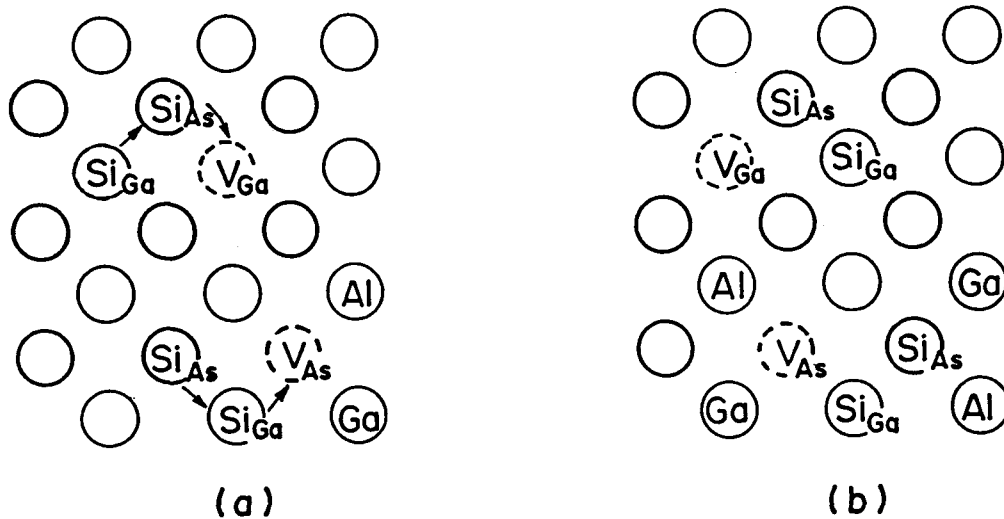
となる。彼らはまたラザフォード後方散乱 (Rutherford Backscattering, 略してRBSと呼ぶ) におけるチャネリングと粒子線励起 (Particle Induced X-ray Emission, 略してPIXIEと呼ぶ) を用いて、Siを高濃度にドーブしたGaAs結晶中のSiの位置を同定した⁵⁰⁾。その結果によるとGaAs結晶中のSiの濃度が $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ よりも高くなると、Ga位置のSi (Si_{Ga}) とAs位置のSi (Si_{As}) の対ができる。これは、Ga格子面にのみSiが入るとこの面が歪むので、As格子面にも入ってこの歪を緩和しようとする事と、 Si_{Ga} と Si_{As} のクーロン相互作用によるものと思われる。

また Greiner と Gibbons らは、GaAs基板表面に高真空中 ($2 \times 10^{-8} \text{ Torr}$) で100ÅのSi膜を蒸着し、これを急速に熱処理したときのSiの拡散の様子を調べている⁵¹⁾。彼らの結果によると、Siの拡散は低濃度のときに比べ、 10^2 程度速くなり、この速い拡散は $\text{Si}_{\text{Ga}} - \text{Si}_{\text{As}}$ 対の拡散によるとしている。 $\text{Si}_{\text{Ga}} - \text{Si}_{\text{As}}$ 対は、次の式に示すように、Ga空格子 (V_{Ga}) あるいはAs空格子 (V_{As}) と荷電状態およびを空格子の種類を変えることなくその位置を交換することができる。



一方、Siイオンが単独でGaおよびAs空格子と位置を交換しながら拡散するためには、空格子の荷電状態及びその種類が変わらなければならないので、余分なエネルギーが必要となる。このため $\text{Si}_{\text{Ga}} - \text{Si}_{\text{As}}$ 対の拡散に比べその速度は遅くなると考えられる。Si-Si対と空格子との位置交換の様子を、図2.13に模式的に示す。

これ等の2つの報告と我々の実験結果とは、良く対応している。それ故、Siの濃度が約 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ よりも高い領域では、Siは異常に速く拡散する、という我々の結果は、Si-Siの対ができるためと考えられる。そしてこのSi-Siの対が形成され始めるときのSiの濃度以上で超格子の無秩序化が生じていることから、超格子の無秩序化はSi-Si対の拡散によって引き起こされていると推論される。上の式によるとSi-Siの対の拡散と逆の方向に V_{Ga} あるいは V_{As} が拡散する。この V_{Ga} あるいは V_{As} によって無秩序化が起こると考えることができる。これらの空格子の最近接のGaあるいはAl原子は、結合が一つ切れているので、それだけ動きやすくなっている。



FORMATION OF $(\text{Si}_{\text{Ga}} - \text{Si}_{\text{As}})$ PAIRS

WHEN Si CONCENTRATION $> 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

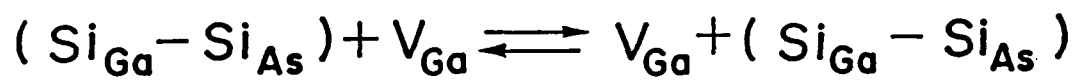


図 2. 13 Si 対の拡散による超格子の無秩序化現象概念図

図2.6に示した無秩序化の熱処理条件依存性の実験結果も上のモデルで説明できる。上式によれば、Siの速い拡散が起こるためには、 V_{Ga} と V_{As} の両方の種類の空格子が十分な濃度以上存在することが必要である。 V_{As} が V_{Ga} よりも非常に多い場合には、 $Si_{Ga}-Si_{As}$ 対は遠くまで拡散することができず、 Si_{Ga} の周りを回転するだけになる。これはface to face contactで熱処理した場合(a)に対応する。一方、試料表面に SiO_2 保護膜を施して熱処理を行うと、GaAs結晶表面からGaが SiO_2 膜を通して外部に拡散し、結晶内部に V_{Ga} が形成されるとともにAs原子はこの界面で捕獲されるために、高濃度の V_{As} あるいは V_{Ga} が表面付近に形成される^{39,47)}。試料表面に SiO_2 保護膜キャップを形成して熱処理を行った場合(c)は、このようにして形成された高濃度の V_{Ga} と V_{As} のために、 $Si-Si$ の対の速い拡散が生じ、その結果、顕著な超格子の無秩序化が観測されると考えられる。As圧下で熱処理を行った場合(b)は、As原子の外部拡散が抑制されるため、 V_{As} の濃度が低くなるので、無秩序化状態は(a)と(c)の中間状態になると考えられる。

BeをSiの濃度以上に添加すると、無秩序化が抑制されることも、上述の機構から説明する事ができる。すなわち、Beの添加によって $Si_{Ga}-Be_{Ga}$ のドナー・アクセプタ対ができ、 $Si_{Ga}-Si_{As}$ 対の生成が妨げられ、そのために $Si_{Ga}-Si_{As}$ の速い拡散が起こりにくくなっているためと解釈できる。SiあるいはBeをイオン打ち込みによって添加した場合には、このような機構に加え、イオン打ち込みによって結晶内に誘起される欠陥がSiを捕獲してしまうためにSiの速い拡散が抑えられ、その結果無秩序化が抑制されている可能性がある⁸⁶⁾。イオン打ち込みによってできる結晶欠陥が無秩序化現象に与える影響については、次章(3.3)で詳しく述べる。

2.7 ま と め

本章では、SiによるAlGaAs-GaAs超格子の無秩序化現象およびSiとBeが同時に存在するときに超格子の無秩序化が抑制される現象を、2次イオン質量分析法(SIMS)を用いて調べ、以下の結果を得た。

- (1) Si の濃度が約 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ よりも高い領域では、Si は異常に速い拡散を示す。
- (2) 超格子の無秩序化領域は、Si の速い拡散を示す領域と常に 1 対 1 に対応する。
- (3) 結晶内に Si と Be が同時に存在するときには、Si および Be の拡散は抑制され、したがって超格子の無秩序化も抑制される。
- (4) Si の速い拡散は Ga 位置の Si (Si_{Ga}) と As 位置の Si (Si_{As}) の対 ($\text{Si}_{\text{Ga}}^+ - \text{Si}_{\text{As}}^-$) が Ga あるいは As 位置の空格子と位置を交換することによって起こり、この空格子の拡散が Al と Ga の相互拡散を誘起することによって、超格子の無秩序化が起こると考えられる。

第3章 集束イオンビーム打ち込みを用いた AlGaAs-GaAs超格子の無 秩序化の制御

3.1 序

前章で、AlGaAs-GaAs超格子にSiイオンを打ち込んで熱処理を行うと、Siを打ち込んだ領域の超格子は無秩序化されて均一な組成のAlGaAs混晶となること、およびSiをドーピングした超格子にBeイオンを打ち込むと、熱処理を行っても超格子の無秩序化は起こらないこと、すなわち無秩序化は抑制されることを示した。したがって、超格子にSi、Beなどの不純物イオンを選択的に打ち込むことによって、結晶中の任意の場所に超格子領域と、これと平均組成が同じAlGaAs混晶領域とを形成することが出来る。第1章「緒論」で述べたように、AlGaAs-GaAs超格子と、これと平均組成が同じAlGaAs混晶とでは、電気的あるいは光学的な性質が異なるので、このような現象を用いて、種々のデバイスを作製することができる。この方法は、不純物イオンの選択打ち込みによって、電気的、光学的性質の異なる領域を、従来のようにエッチングを用いずに、同一平面上にプレーナプロセスで形成できるので、種々の素子を同一基板上に集積した光集積回路などの作製に、非常に有力な技術となることが期待できる。

一方、近年になって、 $0.1\mu\text{m}$ 程度に非常に細く絞られたイオンビームをマスクを用いずに結晶の任意の場所に打ち込むことのできる集束イオンビーム（Focused Ion Beam, 略してFIBと呼ばれる）技術が注目されている⁵²⁾。この技術は、第1に選択打ち込みのためのマスクを必要としないのでイオン打ち込みのプロセスが非常に簡単になること、第2に集束イオンビームのエネルギー、走査速度を制御することにより、深さ方向及び横方向に任意のドーピングプロファイルが形成できること、また第3点目として、従来のリソグラフ技術では困難であった、サブミクロンのパターンを形成できるなどの従来のイオンビーム技術には無い、優れた特徴をもっている^{53, 54)}。特に第1の特徴は、集束イオンビーム打ち込み技術を用いると、イオン打ち込み工程中における結晶表面の汚染の問題が

まったく無くなることを意味している。このため、集束イオンビーム打ち込み装置と MBE 装置と結合することによって、光・電子集積回路デバイスをすべて超高真空中で、結晶表面を清浄に保ったまま、作製することが可能になる⁵⁵⁾。

以上のような特徴をもつ集束イオンビーム打ち込み技術を、先に述べた不純物による超格子の無秩序化現象に適用すると、従来のイオン打ち込み技術を用いた場合に比べ、さらに新しい特徴が出てくることが期待できる。たとえば結晶中に、埋め込み光導波路、光学的グレーティングパターンなどを、基板上の任意の場所にマスクを使わずに作製することが可能になる。しかしながら、集束イオンビーム打ち込みによる超格子無秩序化については、Ga イオンについての平山等の報告²⁰⁾を除くと、まだその例が無い。集束イオンビーム打ち込みによる超格子の無秩序化を光素子の作製に応用するためには、n 型不純物である Si, p 型不純物である Be をはじめ、様々な種類の不純物をイオン源とした、集束イオンビーム打ち込みの実験が必要である。さらに集束イオンビーム打ち込みでは、従来の非集束イオン打ち込みに比べイオン電流密度が 10^4 以上高いため、打ち込みによって生じる結晶内部の損傷の状態が従来の非集束イオン打ち込みの場合と異なるという報告がある⁵⁶⁾。打ち込まれたイオンによる格子損傷が超格子の無秩序化にどのような影響を与えるかを、詳細に調べることが必要となる。

本章では、AlGaAs-GaAs 超格子に集束 Si イオンビームを打ち込んだ試料、および成長中に Si をドーピングした超格子に集束 Be, B イオンビームを打ち込んだ試料を熱処理し、その無秩序化の様子を、SIMS および AES を用いて調べた結果について述べる。また、集束イオンビーム打ち込みによって形成される格子損傷について、RBS を用いて検討した結果についても述べる。

3.2 実験 法

3.2.1 集束イオンビーム打ち込み

本研究に用いた集束イオンビーム装置の構成の概略を図 3.1 に示す²⁸⁾。高電界でイ

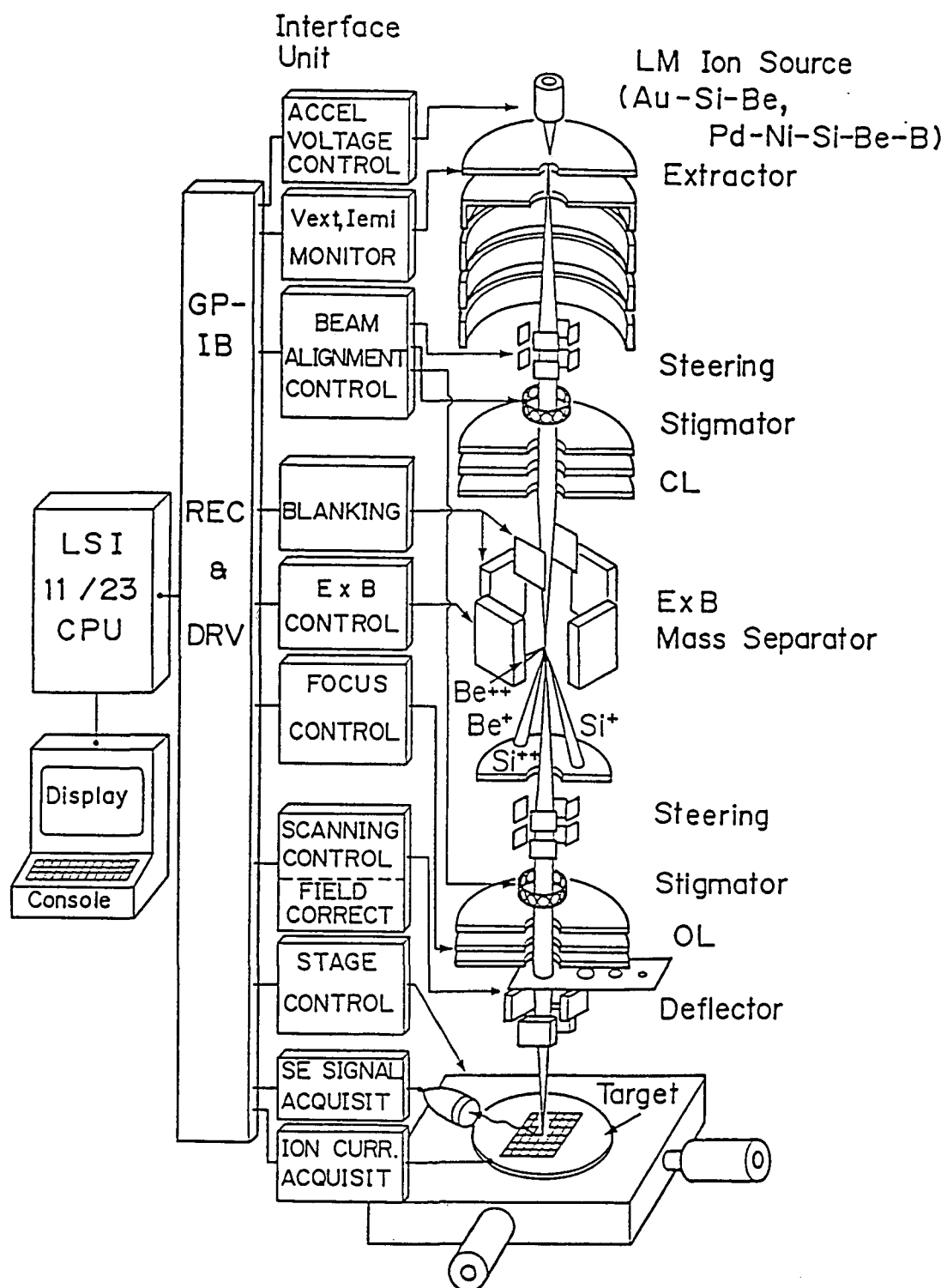


図 3. 1 質量分析器付き集束イオンビーム打ち込み装置の概略構成図

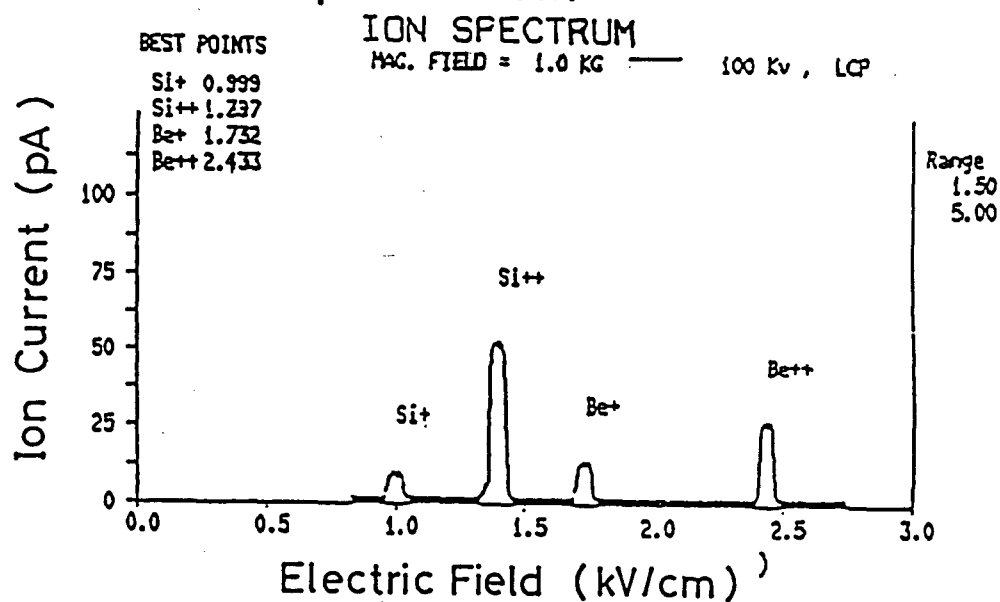
オン源のエミッタから放出されたイオンビームはコンデンサレンズに導かれ、加速および集束される。集束カラムは 1×10^{-8} Torr以上の真空であり、差動排気により試料室は 3×10^{-10} Torr以上の超高真空に保たれている。不要なイオン種は、電界および磁界を印加するE×B質量分離器で除去される。質量分離器からでたイオンは対物レンズで再び絞られ、X、Y方向に走査されて、基板上の指定の場所に打ち込まれる。最大加速電圧は100 keV、最小ビーム径は0.1 μm以下である。打ち込み位置は、あらかじめ基板上にエッチングによって形成されたマーカーから、イオン照射で放出される2次電子を検出し、それを基準として決められる。

集束イオンビーム打ち込みでは、ビーム集束のためのカラムと並んで重要な部分はイオン源である。高輝度の集束イオンビームが容易に得られることから、電界放出型の液体金属イオン源が主に使用されている。GaAs系結晶では、n型不純物としてSi、p型不純物としてBeが良く用いられているが、両元素とも融点が高いので(Be; 1280℃、Si; 1414℃)単体の状態では液体金属イオン源として不適當である。共晶合金にして融点を下げ、低蒸気圧にした状態で強電界をかけてイオンを放出させる必要がある。すでにAu-Be、Au-Si^{56,57)}合金による液体金属イオン源が報告されているが、これらはp型のBeあるいはn型のSiのいずれか一方しか放出することができない。そのためp型とn型のイオンの切り替えの都度、真空を破り、イオンビームの軸調整を行わなければならない。本研究においては、これらの欠点を改善し、マスクを使わずに選択イオン打ち込みが可能な、Au-Si-Be、およびPd-Ni-Si-Be-B液体金属イオン源を用いた^{58,59,60)}。これらの単一の液体金属イオン源からpとnあるいは

GaAs結晶を半絶縁性にして素子間を分離することができるBiオンを同時に放出させ、質量分離器の電圧切り換えのみによって、各々のイオンを自由に選択しながら打ち込みを行った。図3.2に針状のタングステンチップにAu-Si-Be およびPt-Ni-Si-Be-Bを付着させ、600℃でイオン放出させたときの質量スペクトルを示す^{58,59,60)}。この図からBe、Siともに2価イオンが多く放出されていることがわかる。

2価のイオンを用いると、同一の加速電圧で2倍の加速エネルギーが得られる。本実験で100 keV以上の加速電圧で打ち込みを行う場合には2価のイオンを用いた。これらイオン種の切り替え、打ち込みパターンの描画、位置合わせおよび集束カラムの調整などの

Au-Si-Be Liquid Metal



Pd-Ni-Si-Be-B Liquid Metal

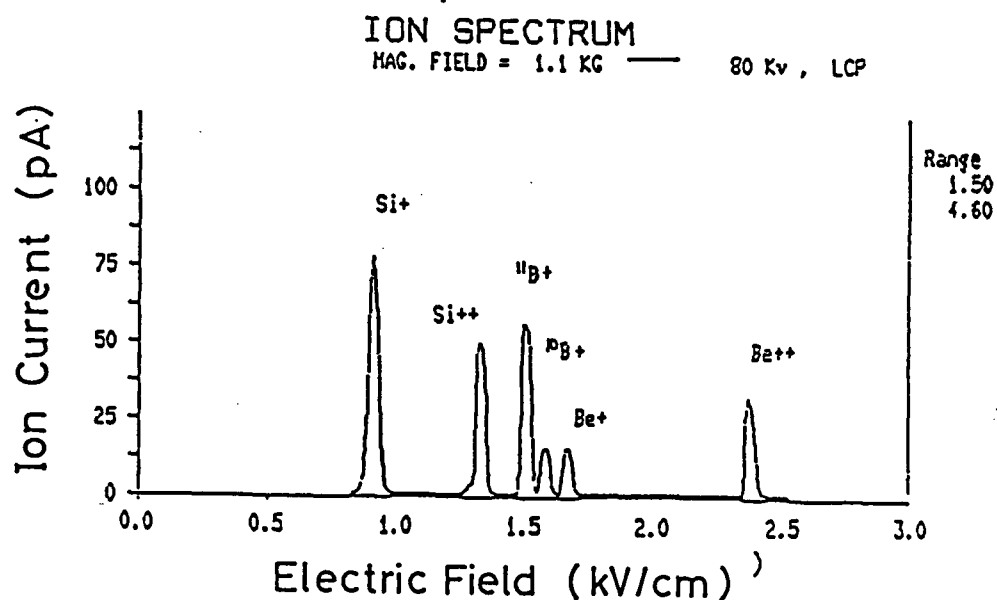


図 3. 2 Au-Si-Beおよび Pd-Ni-Si-Be-B 液体金属イオン源からの
放出イオン質量スペクトル

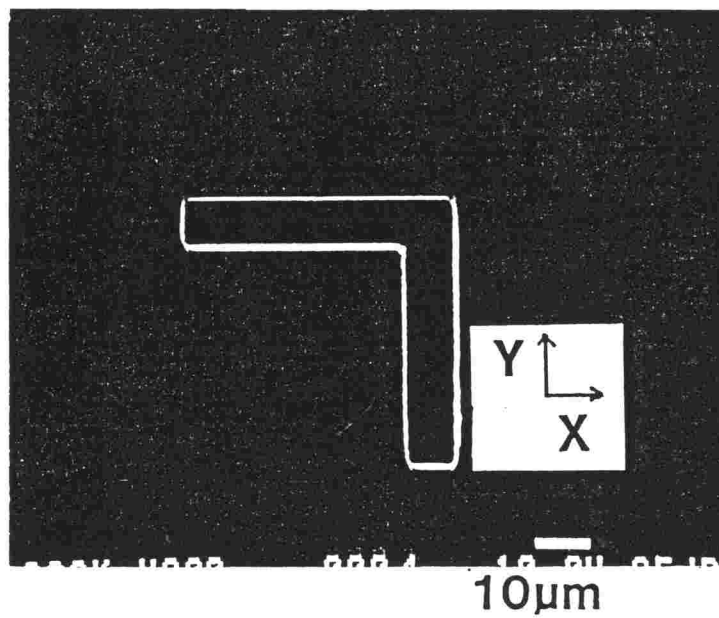
すべての操作は、コンピュータで制御されている。イオン打ち込みに先立って、各イオンビームを最適な状態で集束するE×B質量分離器およびカラムのレンズ系のバイアス電圧を自動的に求め、ビーム径、バイアス電流とともにコンピュータのメモリに記憶させる。このような操作を一連の加速電圧について行い、得られたデータをもとに、打ち込み装置のそれぞれのバイアス電圧を指示した打ち込み条件に設定して、結晶中に打ち込みを行った。

イオンビームを微細に集束する上で大きな影響を与えるのは色収差で、イオンのエネルギー幅がこれに関係してくる。エネルギー幅はイオン電流とともに増加するが、BeおよびSiの1, 2価イオンとも10~20 μ Aの電流範囲で十数eV以内である。本実験装置の光学系では、質量分離を行った場合、最小値で0.1 μ m以下のイオンビーム径が得られている。しかし、本実験においては、 10^{14} cm^{-2} 以上の高ドーズ打ち込みを行う必要が有ることなどから、実際に打ち込みを行ったときのイオンビーム径は、0.2 μ m程度であった。イオンビームを結晶表面に打ち込む場合に用いたマーカーの顕微鏡写真を、図3.3の(a)に示す。このマーカーのXおよびY方向にイオンビームを走査させたときの2次電子の強度を同図の(b)に示す。このデータからコンピュータによって基準点を定め、あらかじめ入力したプログラムに従って、所定の位置に所定の条件のパターンを打ち込んだ。SIMS分析の場合は、検出強度をあげるため少なくとも500 μm^2 の領域に、イオン打ち込みを行った。

3.2.2 オージェ電子分光分析(AES)およびラザフォード後方散乱(RBS)

前章では、無秩序化の状態を調べる手段としてSIMSをもちいた。SIMSは、不純物の検出感度は非常に高いが、空間分解能は低い。これはプローブであるイオン電流のビーム径が数十 μm 以上あり、その照射領域の制御も低倍率の光学顕微鏡を用いて行うために、少なくとも500 μm^2 以上の分析領域が必要であることに起因している。従ってSIMSでは、微小領域の分析は困難である。また集束イオンビーム打ち込みの場合には、非集束イオン打ち込みに比べ打ち込みに要する時間が長いという問題がある。これは集束

(a)



(b)

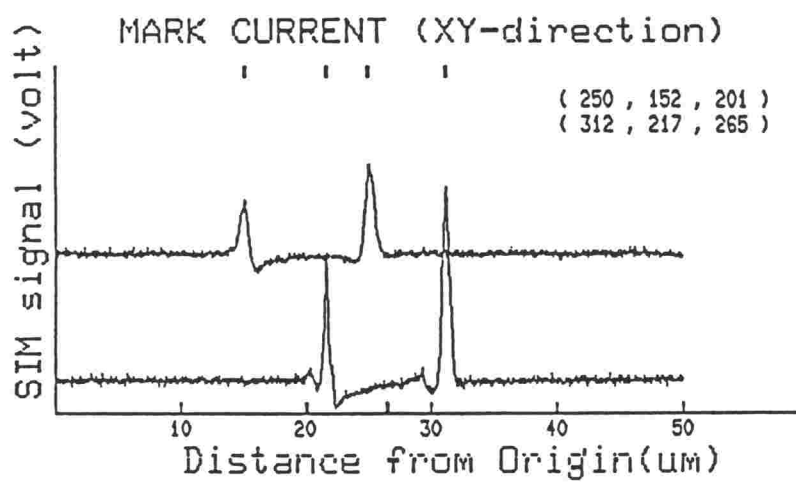


図3.3 イオン打ち込みのためのマーカーの顕微鏡写真 (a) と
2次電子像によるマーカーの検出信号 (b)

イオンビーム打ち込みでは細く絞ったビームを走査することによって、所望の領域に所望のパターンを形成することに起因しており、高ドーズおよび大面積の打ち込みの場合には、試料の作製に多くの時間が必要となってくる。したがって集束イオンビーム打ち込みの実験では、分析に必要な試料の面積をできるだけ少なくすることが望ましい。

SIMSにたいし、AESは電子ビームをプローブとして用いるので $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 程度の微小領域の分析が可能である。また、プローブ電流を走査することによって組成の空間分布を上記の精度で検出することができる。そこで、集束イオンビーム打ち込みによる超格子の無秩序化の状態は、主としてAESを用いて調べた。AESによる無秩序化状態測定の概要を図3.4に示す。深さ方向の情報を調べる場合はプローブ電流を固定して、Arによるスパッタエッチと併用し、また面内の分布を調べる場合は、検出するエネルギーを目的の元素に固定して、プローブ電流を走査して、無秩序化状態の横方向広がり求めた。(後者の分析法は、走査型オージェ分析法、略してSAMと呼ばれている。)図に示すように超格子を構成しているAlGaAs層、あるいはGaAs層におけるAl濃度と、無秩序化された領域のAlGaAs層のAl濃度とは異なっている。したがって、検出元素をたとえばAlに固定してプローブ電流を走査することによって、無秩序化領域の広がりを求めることが出来る。

使用した装置は、アルバックファイ社のマイクロアナリシス600およびJEOL社のJAMP-10である。無秩序化の判定には、AlのLMM線およびGaのKLL線を用いた。図3.5に $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{As}-\text{GaAs}$ 超格子のAlGaAs層のオージェスペクトラムの測定例を示す。無秩序化領域の横方向広がり、上に述べたように細く絞った電子ビームを試料の面内方向に走査したときのAlのオージェ信号の変化から求めた。このときビーム径と信号強度との間にトレードオフの関係が存在するので、微小領域の組成分析を行うためには、測定条件の設定が重要である。ビーム径はプローブ電流が減少するにつれて細くなるが、一方、それとともに信号強度も減少する。図3.6にAlGaAs層からのAlのオージェ信号のプローブ電流依存性を示す。電流値が $5\times 10^{-7}\text{ A}$ から下がるにつれて68 eVにあるAlのオージェ信号のS/N比が低下して行くことがわかる。

このデータから、測定可能な最小のプローブ電流の値を $2\times 10^{-8}\text{ A}$ と設定することとした。このときの実効的なビーム径を、MBE法で成長した結晶断面を用いて求めた。結

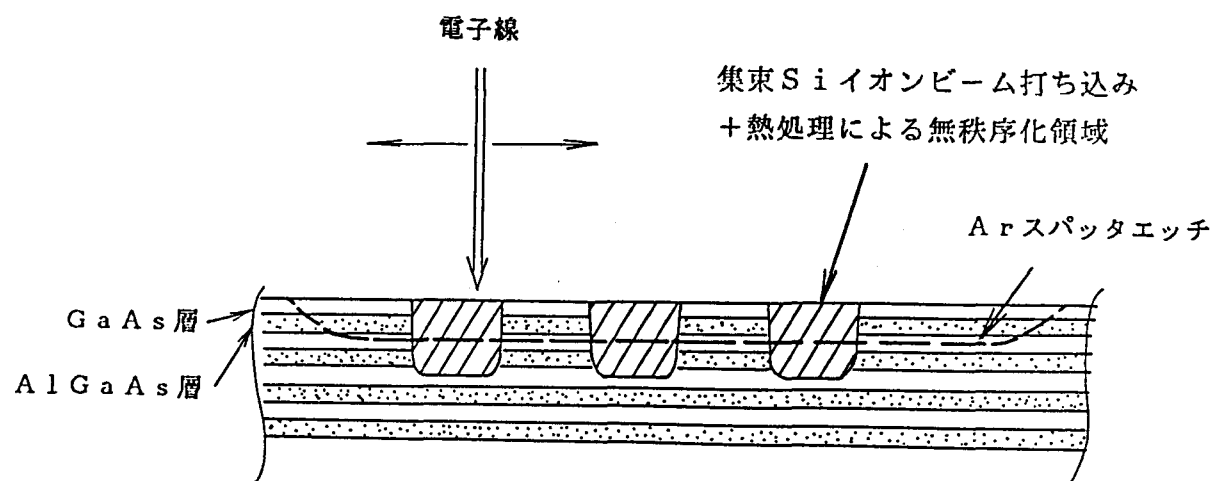


図3.4 オージェ電子分光分析を用いた微小領域の超格子無秩序化測定法の概要

136 GA STRIPE IMPLANTED REGION

File : 136GA.SSP

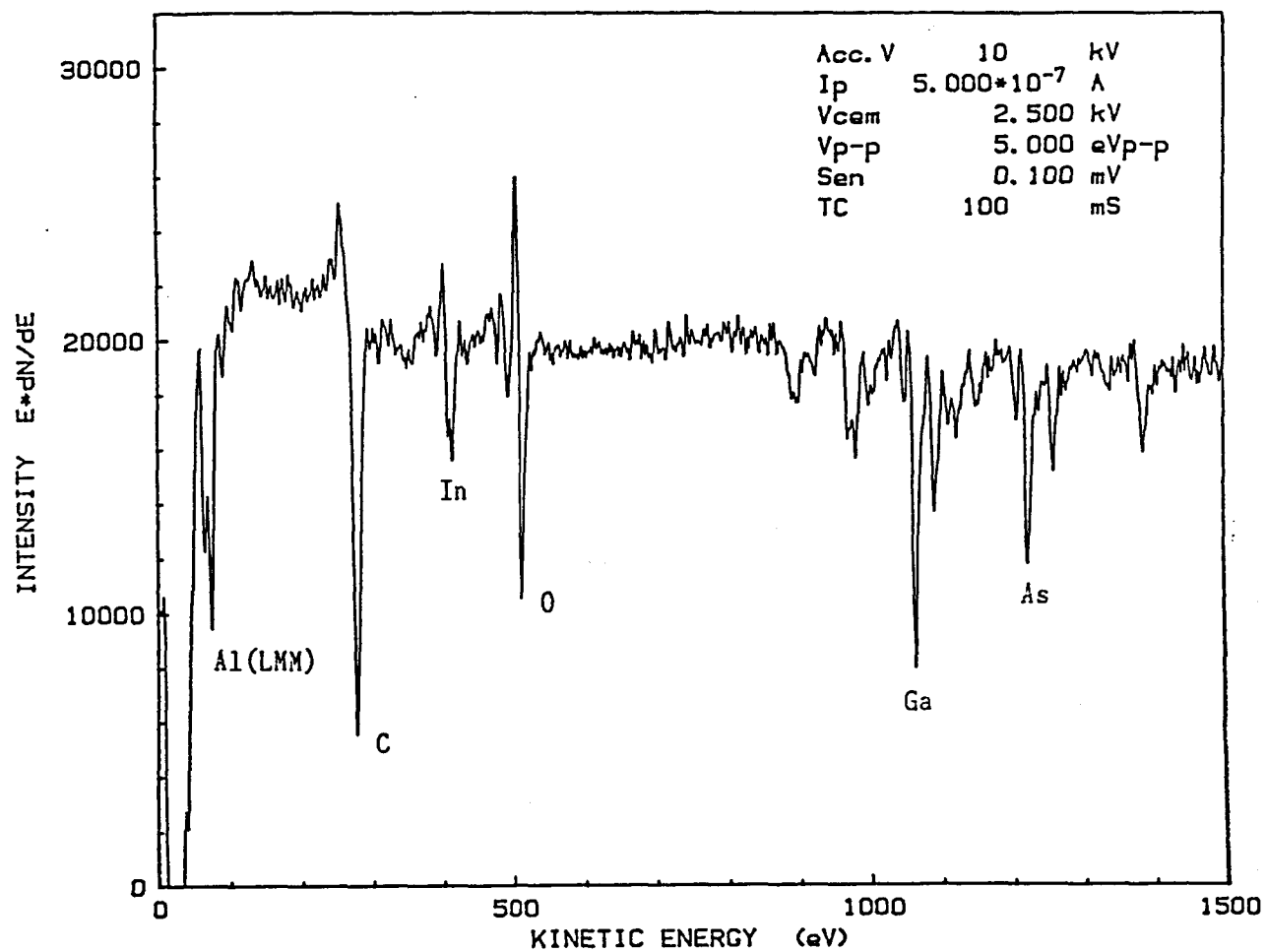


図 3. 5 AlGaAs 結晶表面のオージェスペクトル

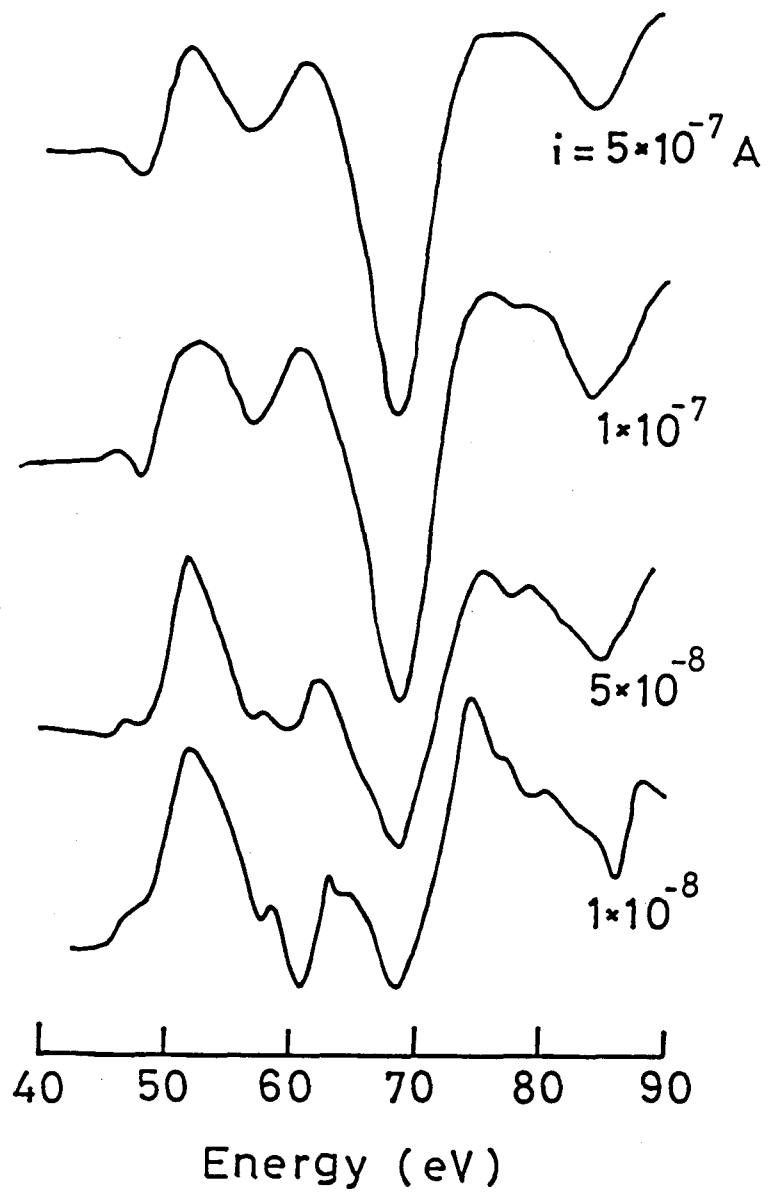


図3.6 AlGaAs結晶表面のAlオージェ信号の1次電流依存性

果を図3.7に示す。用いた結晶の断面は、同図の上部に示すように、厚さ $0.5\mu\text{m}$ の $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{As}$ 層の両側を GaAs 層ではさんだ構造になっている。この断面に沿って Al のオージェ信号のライン走査を行ったのが同図の結果である。これからわかるように、このようにして定めた条件のもとでの空間分解能は、 $0.1\mu\text{m}$ 以下であった。

集束イオンビーム打ち込みによって形成される結晶内の格子損傷の状態は、 RBS によって調べた。比較的高いエネルギーのイオンを、面に垂直に近い角度で固体に入射する場合、固体が結晶で原子の配列が規則性をもち、ある結晶軸方向の原子配列のすきまに入射すると、イオンは原子にあまり散乱されず結晶軸方向に沿って深いところまで達する。これをチャネリングという。しかし、入射方向をチャネリングの起こらない方向に選ぶと、イオンは構成原子によって散乱を受け、後方に戻ってくる。これをイオンの後方散乱（あるいはラザフォード後方散乱、 RBS ）と呼ぶ。試料の結晶性が良ければ散乱イオンは少ないが、結晶性が悪くなると散乱は多くなる。従って、これを利用して結晶内の格子損傷の状態を知ることができる。測定に用いた装置は、ペネトロン社製で、 2MeV の He イオンを GaAs 結晶の (100) 方向に入射させ、散乱イオンを散乱角 95° で検出した。

3.3 集束 Si イオンビーム打ち込みによる $\text{AlGaAs}-\text{GaAs}$ 超格子の無秩序化

3.3.1 集束 Si イオンビーム打ち込み条件と超格子の無秩序化

集束 Si イオンビーム打ち込みによる $\text{AlGaAs}-\text{GaAs}$ 超格子の無秩序化現象を、前章で述べた非集束 Si イオン打ち込みによる超格子の無秩序化現象と比較するために、 $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ (30nm) - GaAs (30nm) 超格子に集束 Si イオンビームを種々の条件で打ち込み、 850°C 、 1h の熱処理を行い、超格子中の Ga の深さ方向濃度分布を、 AES を用いて観測した。イオン打ち込みは、いずれの条件においても一回のビーム走査で行った。集束 Si イオンビームは図3.8に示すように、 $5\mu\text{m}\times 400\mu\text{m}$ の領域の各々にドーズ量を変えて打ち込み、 Ar イオンでスパッタエッチしながら、各領

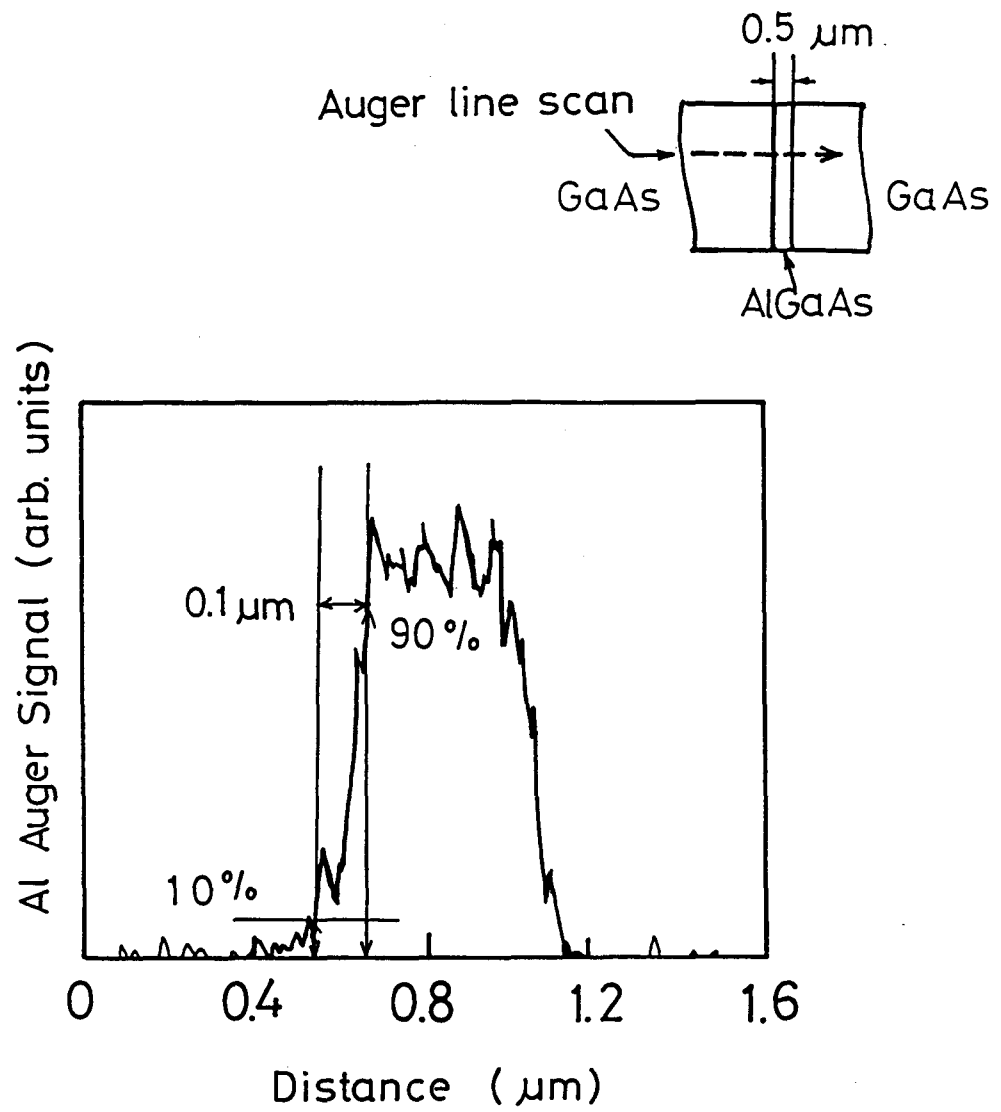
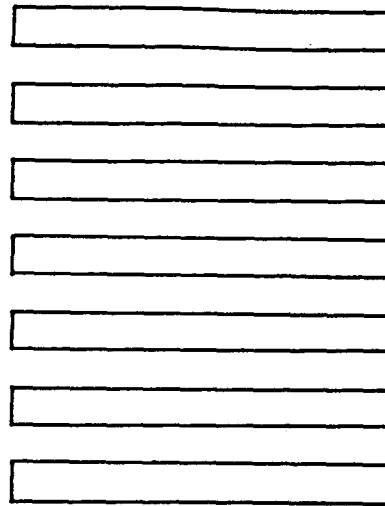


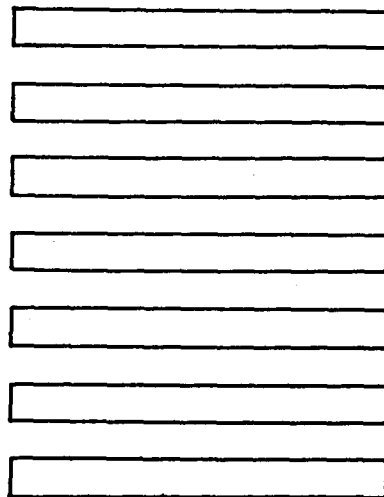
図 3. 7 Al オージェ信号の線分析における空間分解能

160 keV: Si (2価) 0.2 A cm⁻²



1. $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$
 6. $7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$
 3. $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$
 1. $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$
 6. $7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$
 3. $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$
 1. $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$

80 keV: Si (1価) 0.03 A cm⁻²



2. $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$
 1. $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$
 4. $6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$
 1. $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$
 4. $6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$
 2. $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$
 2. $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$

10 μm ストライプ
 10 μm ギャップ

熱処理: 850℃, 1h
 As 圧下、封管

図3.8 集束Siイオンビーム打ち込みの実験に用いた試料の打ち込みパターン

域のGaオージェ信号を同時に観察した。図3.9および3.10にその結果を示す。参照のために測定した、Siイオンが打ち込まれていない領域では、明確な超格子構造が観測される。このことは、上の条件の熱処理のもとでは、前章で得られた結果と一致して、超格子は安定であることを示している。打ち込みエネルギーが80 keVの場合には、図3.9にみられるように、 $6.7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ という低いドーズ量においても3から6層の間の領域で無秩序化がみられる。ドーズ量が $3.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ となると、無秩序化はより完全となる。しかしながらさらにドーズ量が増えて $7.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ となると、無秩序化は不完全になってくる。この場合には、表面から5層目では超格子構造がほとんどそのまま残っており、その両側で不完全な無秩序化が起こっている。このように無秩序化が打ち込みドーズ量の増加とともに不完全になっていく傾向は、打ち込みエネルギーが160 keVの場合になると、図3.10に見られるように、より顕著となる。この場合にはドーズ量が $1.1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ においてもGaの深さ方向濃度分布は完全に平坦とはならず、ドーズ量が $2.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ になると、表面から7層目付近でGa濃度は最大となり、その両側で振幅は一旦減少する傾向を示している。そして $4.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ になると無秩序化の起きていない領域はさらに減少する。第2章で述べた従来の非集束Siイオン打ち込みの場合には、打ち込んだSiイオンのドーズ量が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ においても、完全な無秩序化が観測されている。したがって図3.9および3.10の結果は、集束Siイオンビーム打ち込みの場合には従来の非集束イオン打ち込みの場合とは異なり、打ち込んだイオンのドーズ量に対してある適当な無秩序化条件が存在することを意味している。

同様の条件でSiを打ち込んだ試料の熱処理時間を2 hと長くしたときの結果を図3.11および3.12に示す。打ち込みエネルギーが80および160 keVのいずれの場合においても図3.9および図3.10の1 hの熱処理のときに比べ、超格子の無秩序化は進んでいることがわかる。図3.12からわかるように160 keVで打ち込んだ試料では、ドーズ量が $1.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ のときには表面の第一層を除いて完全な無秩序化が起こっており、 $4.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ のときにもかなり無秩序化が進んでいる。

これまで超格子の無秩序化状態をAESで評価した結果について述べてきたが、この場

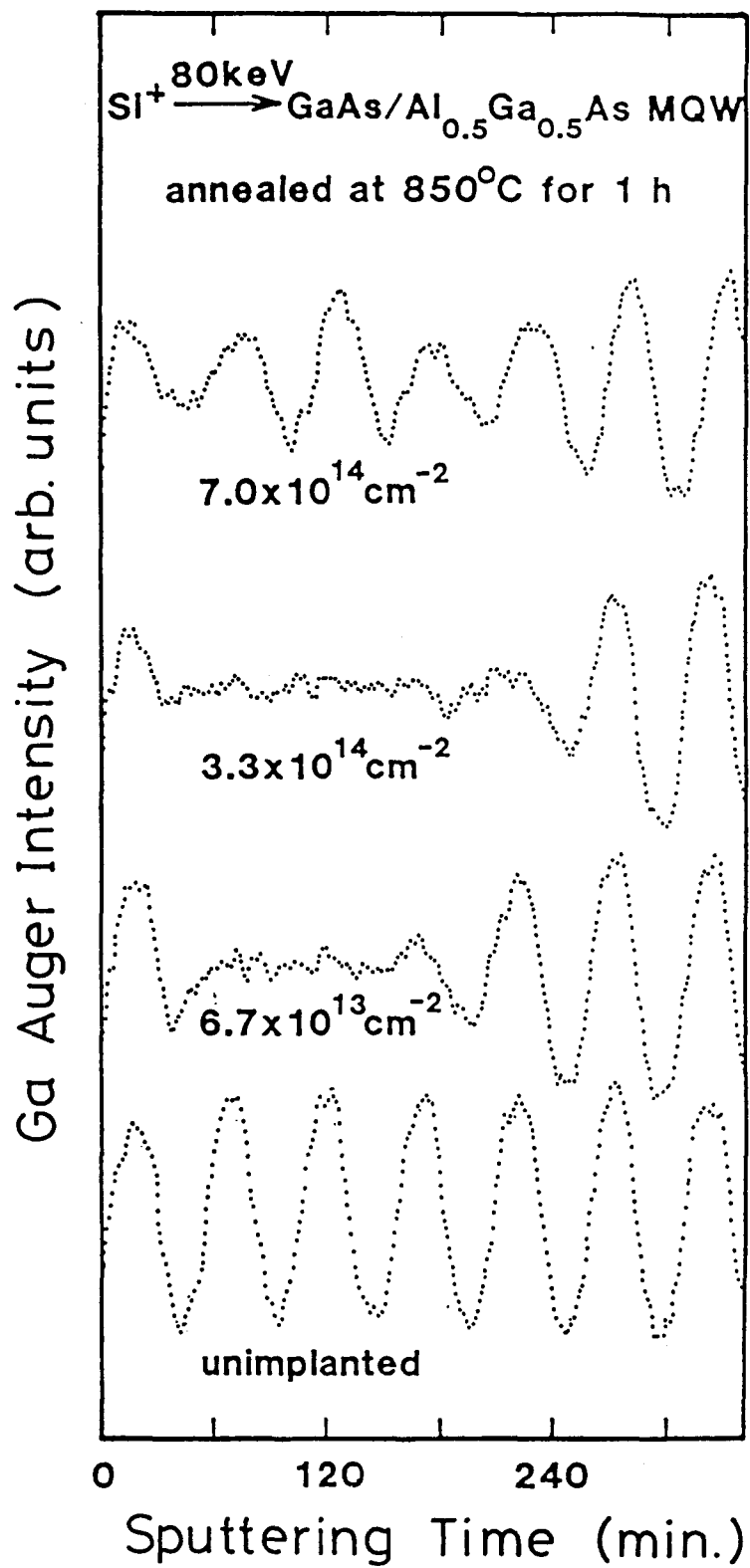


図 3. 9 集束 Si イオンビーム打ち込みによる AlGaAs-GaAs 超格子無秩序化の
 打ち込み条件依存性 (熱処理時間: 1 h, 加速電圧 80 keV)

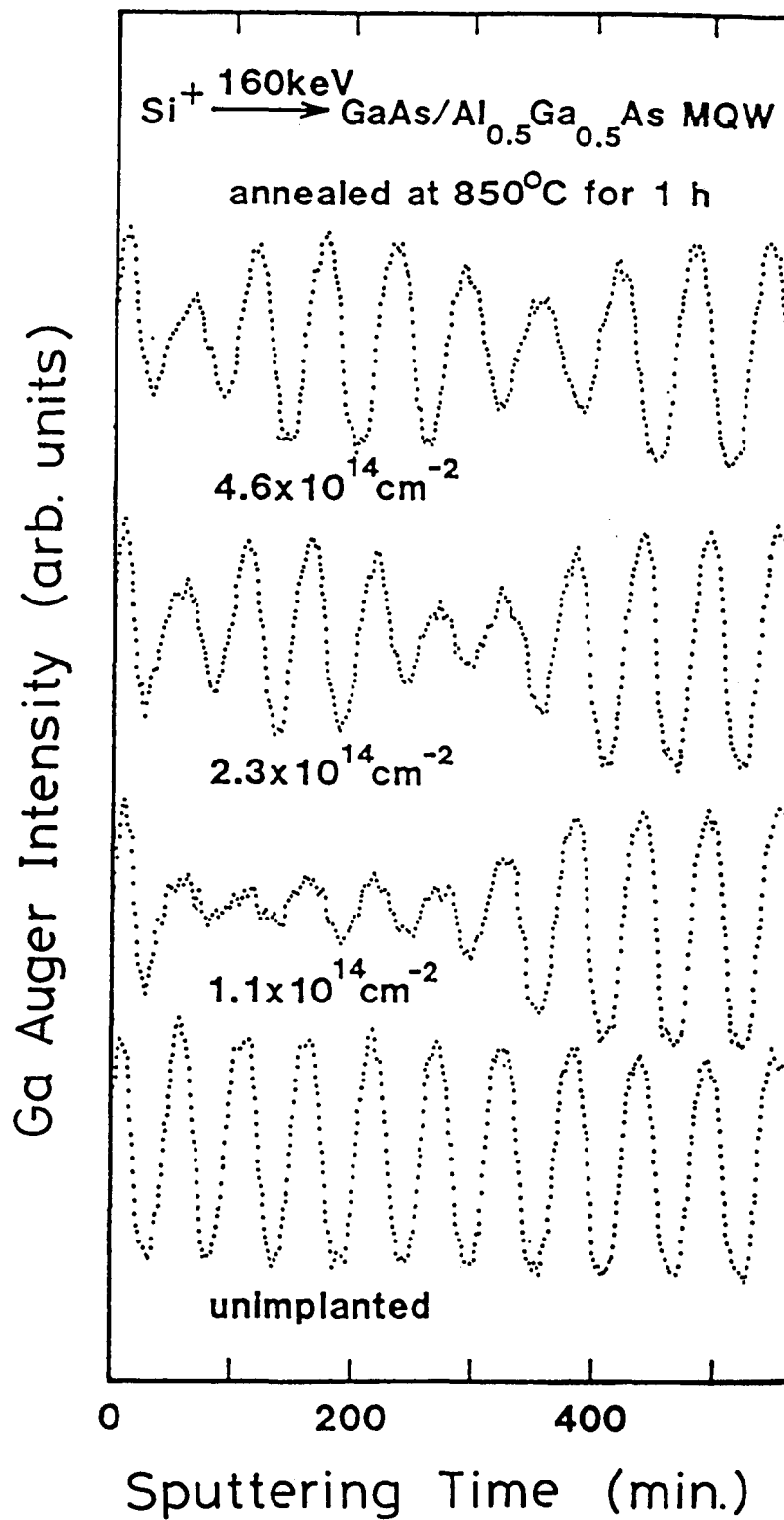


図3. 10 集束Siイオンビーム打ち込みによるAlGaAs-GaAs超格子無秩序化の
打ち込み条件依存性（熱処理時間：1 h，加速電圧160 keV）

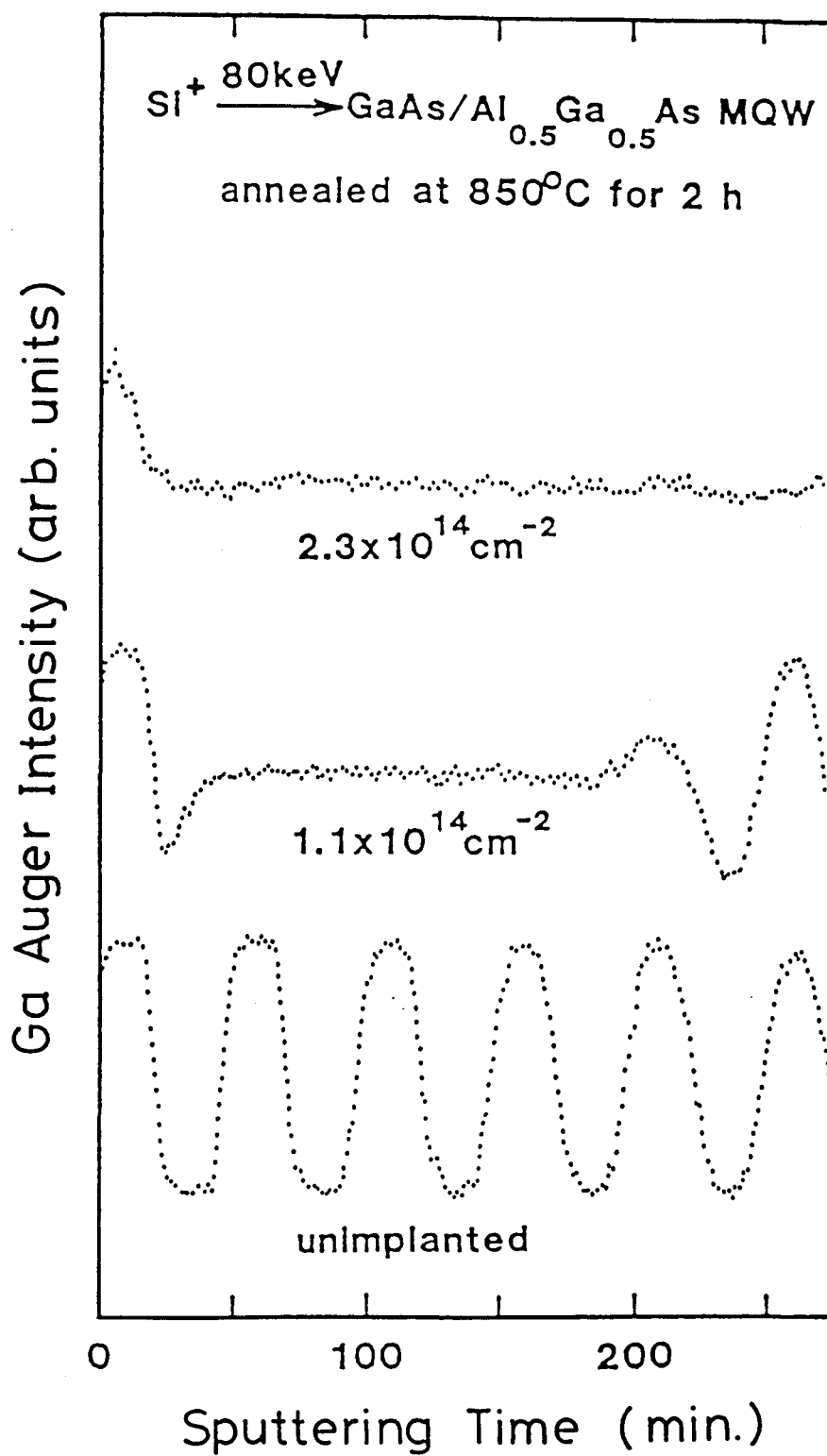


図3.11 集束Siイオンビーム打ち込みによるAlGaAs-GaAs超格子無秩序化の
打ち込み条件依存性（熱処理時間：2 h，加速電圧：80 keV）

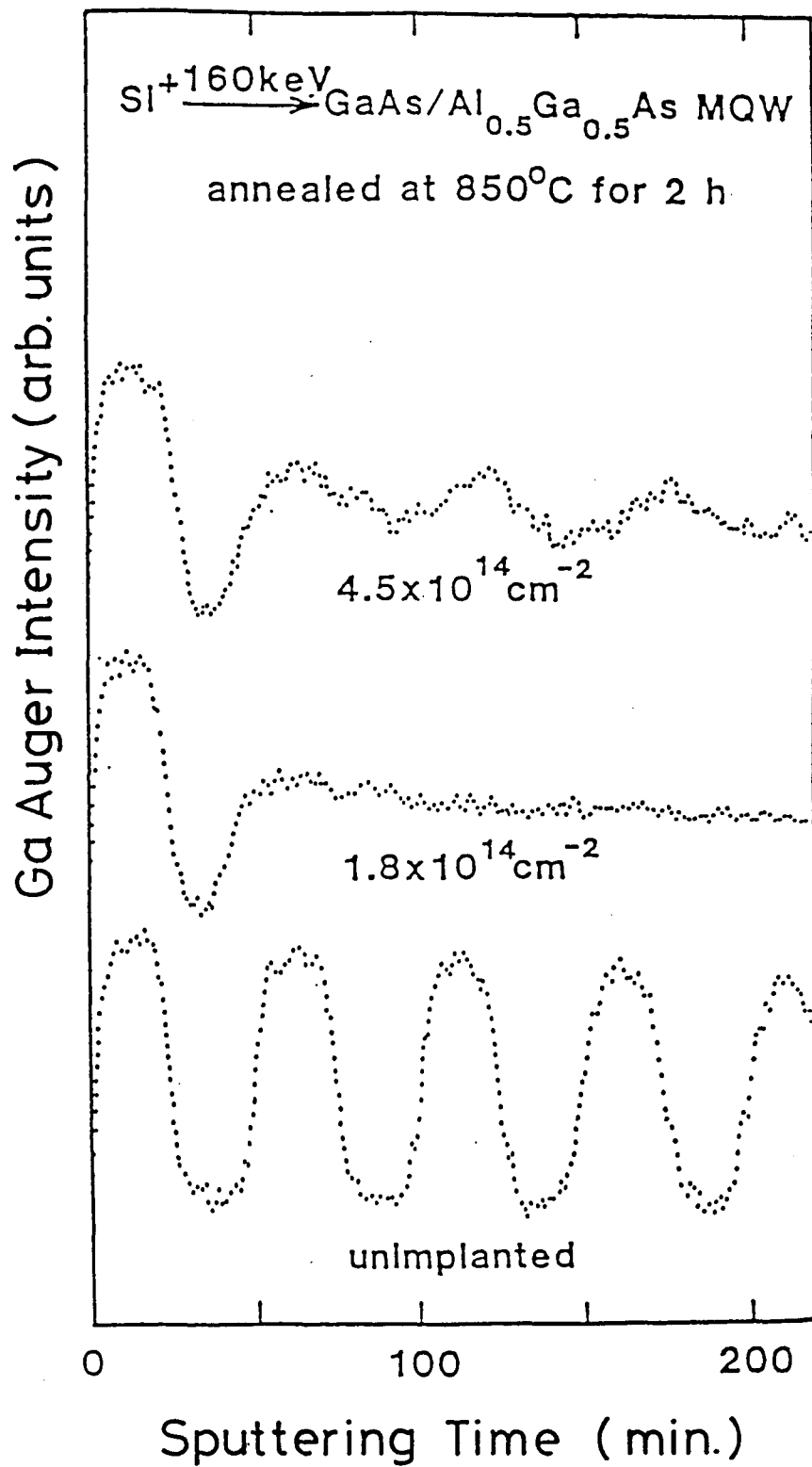


図3. 12 集束Siイオンビーム打ち込みによるAlGaAs-GaAs超格子無秩序化の
打ち込み条件依存性（熱処理時間：2 h，加速電圧：160 keV）

合はSIMSを用いた場合と異なり、Siの濃度分布に関する情報は得られない。そこで打ち込まれたSiの拡散と超格子の無秩序化との相関を調べるために、結晶中のSiの濃度分布を計算によって求めた。この計算によるSiの濃度分布は熱処理前の分布に対応する。熱処理後のSiの濃度分布は、前章で述べたように超格子の無秩序化領域と常に1対1に対応しているから、無秩序化領域の実験値と計算による濃度分布を比較することにより、熱処理によるSiの拡散の様子を知ることが出来る。

打ち込まれたイオンの入射軸xに沿った濃度分布 $n(x)$ は、ガウス分布関数によって次のように近似することができる⁶⁰⁾。

$$n(x) = \frac{S}{\sqrt{2\pi} \Delta R_p} \exp \left[-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2} \right] \quad (3.1)$$

ここでSは単位面積あたりのイオンのドーズ量、 R_p は打ち込まれたイオンが落ち着くまでに通過する全旅程Rの入射軸に沿った投影長で射影飛程(projection range)と呼ぶ量、 ΔR_p は射影飛程の分散である。入射軸にたいして垂直な方向にも統計的な分布が生じ、これは横方向の分散 $\Delta R_\perp$ と呼ばれる。射影飛程および射影飛程の分散はGibbonsが種々の結晶材料およびイオン種について計算を行っている⁶¹⁾。Siイオンを加速電圧が80および160 keVで打ち込んだときの、結晶内における濃度分布の計算結果を図3.13および図3.14に示す。この計算に用いた射影飛程および射影飛程の分散の値は次のとおりである。

加速エネルギー	射影飛程 (R_p)	射影飛程の分散 (ΔR_p)
80 keV	68 nm	37 nm
160 keV	140 nm	65 nm

この計算に用いたSiのドーズ量は、図3.9および3.10の実験条件に対応している。

図3.13および図3.14の計算結果と図3.9および3.10の実験結果とを比べると、たとえば加速エネルギーが80 keVのときには、無秩序化の見られる領域はSi

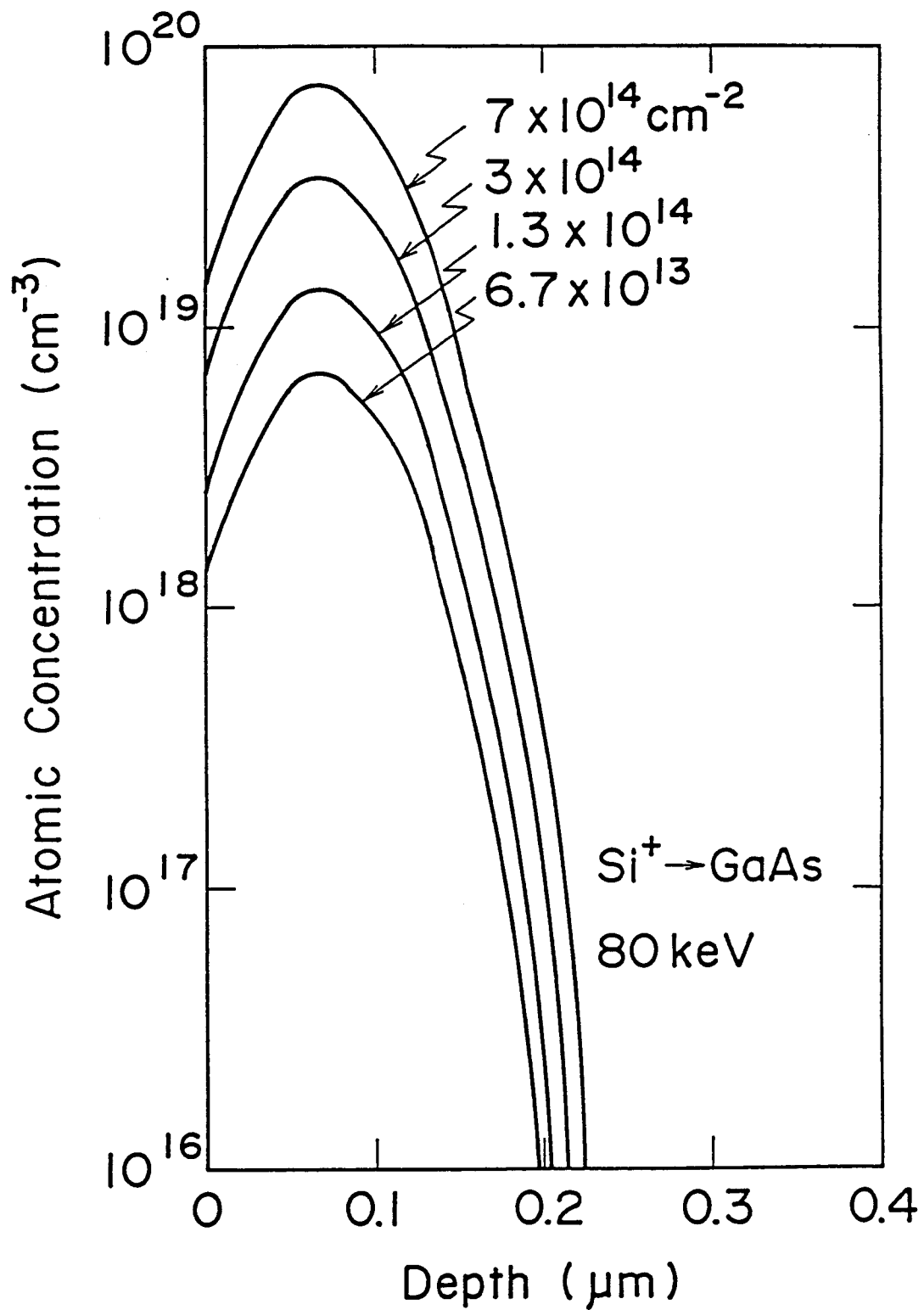


図 3. 13 GaAs 結晶に打ち込まれた Si イオンの
深さ方向濃度分布計算値 (加速電圧: 80 keV)

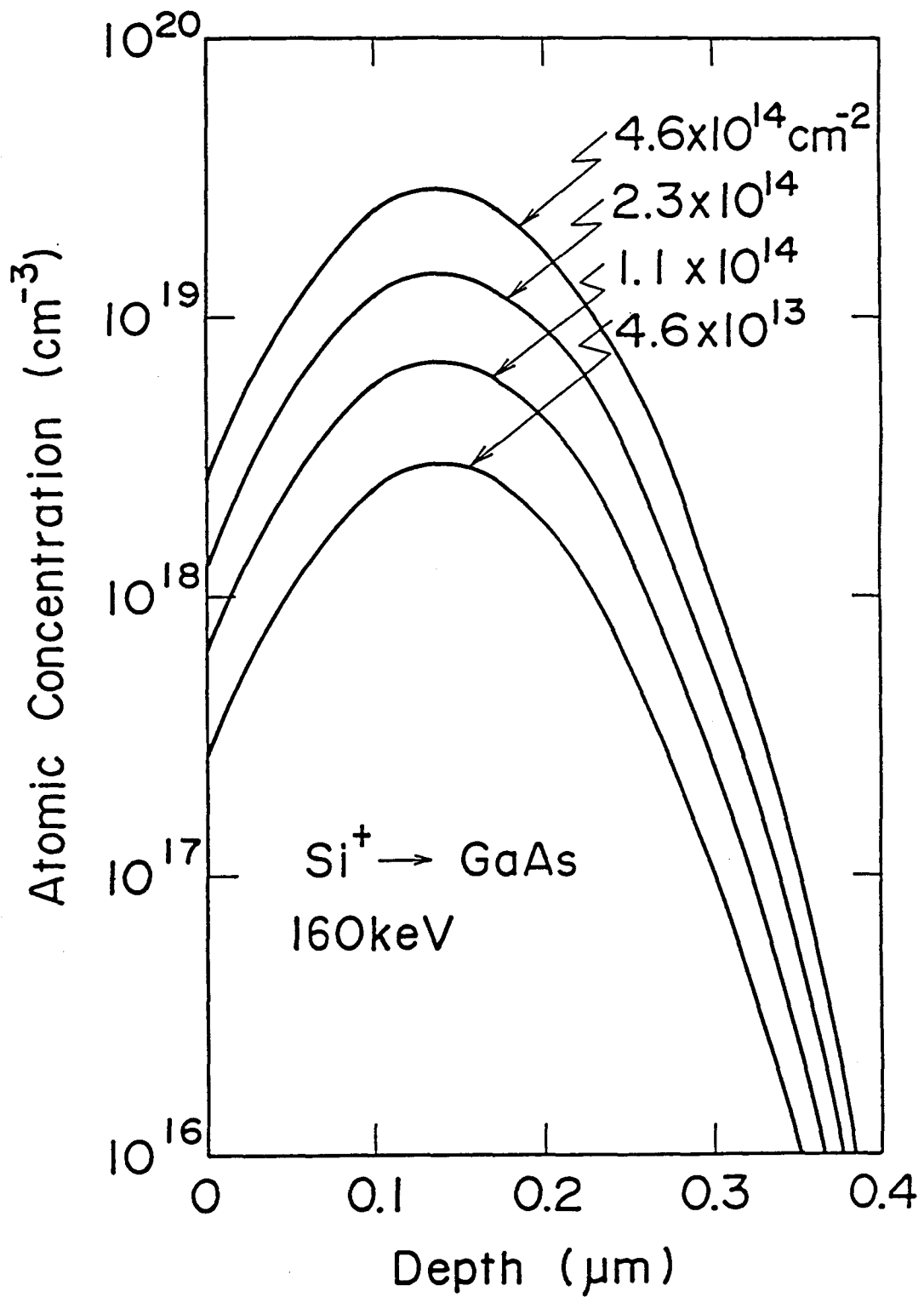


図 3. 14 GaAs 結晶に打ち込まれた Si イオンの
深さ方向濃度分布計算値 (加速電圧: 160 keV)

の濃度が 10^{16} cm^{-3} の深さまで広がっていることになる。このことは、打ち込まれた Si イオンは熱処理の過程で顕著な拡散を起こしていることを意味している。

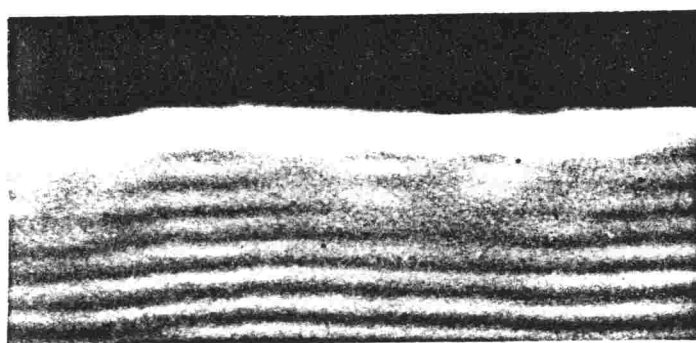
3. 3. 2 微小領域の無秩序化 (SEMによる評価)

集束イオンビーム打ち込みの特徴の一つは、通常のリソグラフ技術では困難なサブミクロンの微細パターンを形成できることである。ここでは、集束イオンビームによって微小領域に打ち込まれた Si による無秩序化領域の大きさを、SEMによって評価した結果について述べる。本実験に用いた試料はこれまでと同じ AlGaAs (30 nm) - GaAs (30 nm) 超格子で、集束 Si イオンビーム (ビーム径: $0.2 \mu\text{m}$) をライン状に $1 \mu\text{m}$ の間隔で 20 本打ち込み、これを 850°C , 1 h 熱処理をした後に断面を劈開し、ステンエッチを行った後、その断面を SEM で観察した。使用したステンエッチ液の成分は次のとおりである。エッチング時間は室温で 5 ~ 10 秒であった。

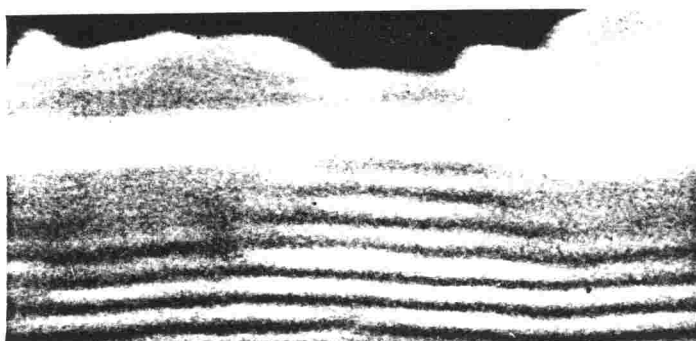
KOH;	18 g
KFe(CN) ₄ ;	8 g
H ₂ O;	200 cc

集束 Si イオンビームを、加速エネルギー 160 keV で、ドーズ量を $6.7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ から $6.7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ まで変えて打ち込み、1 h の熱処理を行った試料の断面 SEM 写真を図 3. 15 に示す。表面から 1 層目と 2 層目はステンエッチのため、この SEM 写真では消えている。超格子の無秩序化は $6.7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ では不明瞭であるが、打ち込み量が増すとやや明瞭になる。しかしドーズ量が $6.7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ になると再び不明瞭になってくる。そしてこのとき、Si の打ち込まれた領域の中心部では明らかに超格子構造が残っているのにたいし、その周辺部では無秩序化が起こっていることがわかる。すなわち、この打ち込み条件のときには、無秩序化領域はドーナツ状になっている。これは前に述べた AES の観察結果 (図 3. 9 および 3. 10) と良く一致している。

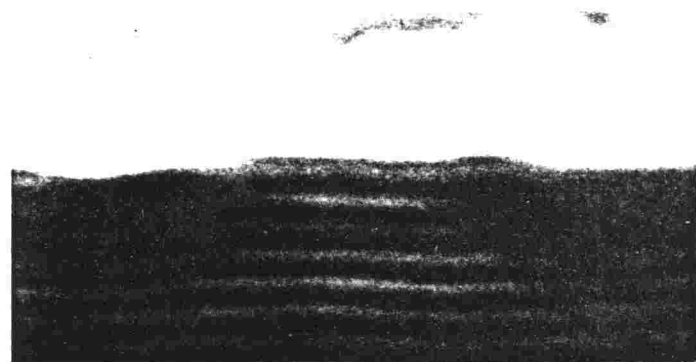
加速エネルギー 80 keV , ドーズ量 $3.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ のときの断面 SEM 写真を図 3. 16 上部に示す。無秩序化の領域は、深さ方向には表面から 8 層目まで起きており、



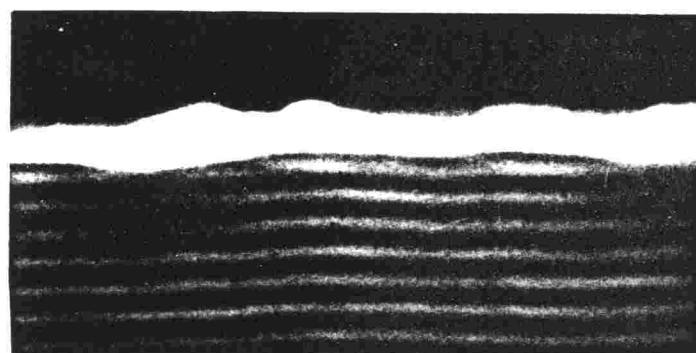
$6.7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$



3.3×10^{14}



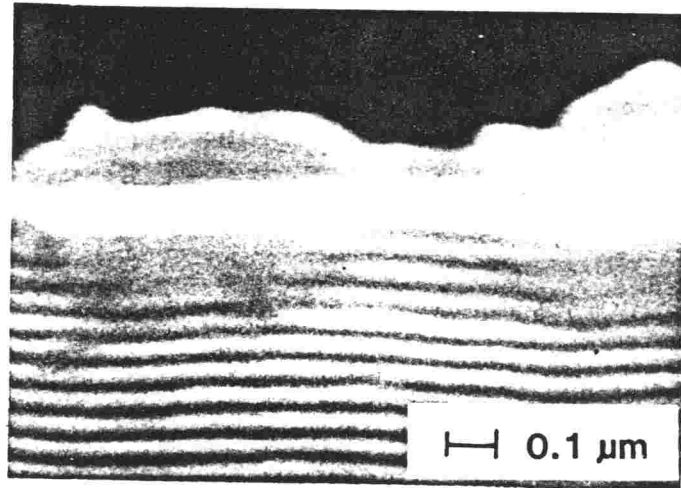
1.3×10^{14}



6.7×10^{13}

└─ 0.1 μm

図3. 15 種々のドーズ量で打ち込んだ集束Siイオンビームによる
無秩序化領域の断面SEM写真



Submicron disordering of GaAs-AlGaAs MQW
by focused Si ion beam ($80\text{keV}, 3.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$)

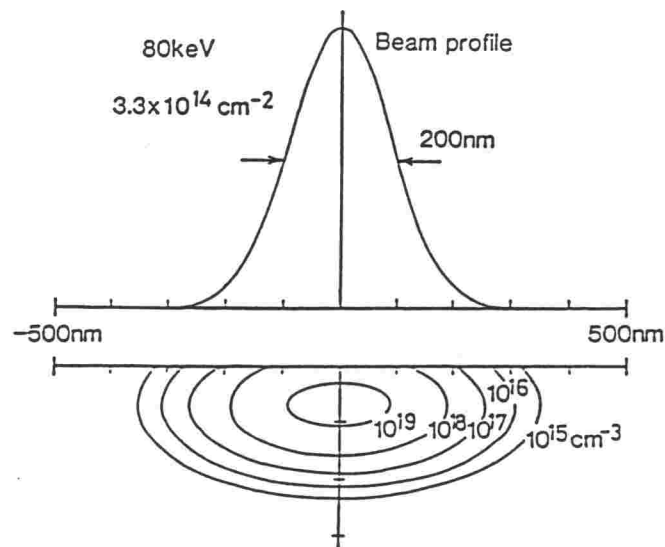


図 3. 16 集束 Si イオンビーム打ち込みによる微小無秩序化領域の
断面 SEM 写真と Si 濃度分布の計算値

図 3. 9 の結果と良い一致を示している。一方、無秩序化領域の横方向の広がり、SEM 写真から約 $0.4\ \mu\text{m}$ と見積もることができる。ビーム径 $0.2\ \mu\text{m}$ の集束 Si イオンビームを、上の条件で打ち込んだときの、結晶内における Si イオンの濃度分布計算結果を同図の下部に示す。この計算結果を実験結果と比較すると、無秩序化領域の横方向の広がり、は深さ方向よりも小さい。このことは微細パターンをもつデバイスの作製には有利であり、この手法が将来の光集積回路の有力な作製技術となることが期待出来る。たとえば現在光通信用光源として研究されている分布帰還型半導体レーザ (DFB LD) の作製には、半導体基板上に周期 $0.3\ \mu\text{m}$ 程度の光学的グレーティングを形成する技術が必要である。これまでこの光学的グレーティングはガスレーザを光源とした干渉法を用いて作製されているが、そのプロセスは非常に複雑で、かつ精密な光学系を必要とする。本節で述べた結果は、集束イオンビーム打ち込みによる超格子の無秩序化現象を用いて、光学的グレーティングのような微細構造をもつデバイスを、簡単な手段で作製できる可能性を示唆している。次章でその具体的な検討について述べる。

以上、3. 3 で述べてきた集束 Si イオンビーム打ち込みによる超格子の無秩序化を SEM および AES で観察した結果は、以下のようにまとめられる。

- 1) AlGaAs-GaAs 超格子は、集束 Si イオンビーム打ち込みとその後の熱処理によって無秩序化することを、初めて確認した。
- 2) 集束 Si イオンビーム打ち込みとその後の熱処理による AlGaAs-GaAs 超格子の無秩序化は、非集束イオン打ち込みの場合と異なり、加速エネルギーおよび打ち込み量が増すとともに起きにくくなることを明らかにした。
- 3) ビーム径 $0.2\ \mu\text{m}$ で Si を打ち込んだときの無秩序化領域の横方向の広がり、は、約 $0.4\ \mu\text{m}$ であった。
- 4) 本手法は、DFB レーザなどの将来の光集積回路の作製に有力な手段を提供する。

3.3.3 走査速度依存性

集束イオンビームと従来法である非集束イオンビームとの最も大きな違いは、集束イオンビーム打ち込み時の電流密度が、従来法よりも3から5桁以上高いことである。一般にイオン打ち込みにおいては、打ち込みエネルギーが高くなると、またイオンの打ち込み量が多くなると、打ち込みによって結晶内に形成される格子損傷の数が増えることが知られている⁴⁸⁾。このため集束イオンビーム打ち込みの場合には打ち込みによって結晶内に形成される損傷の状態が異なり、それが無秩序化状態に差異をもたらしている可能性がある。本節では、イオン打ち込み時のビーム走査速度を変えたときの超格子の無秩序化状態および結晶内部の損傷の状態を、SIMSおよびRBSによって調べた結果について述べる。

最初に参照試料として、集束Siイオンビームを1回のビーム走査（シングル走査）で 160 keV 、 $2 \times 10^{14}\text{ cm}^{-2}$ 打ち込んだ試料の、熱処理前後のSiおよびAlの深さ方向濃度分布を、SIMSによって観測した結果を図3.17に示す。熱処理前のSi濃度は、深さが $0.15\text{ }\mu\text{m}$ のところで最大となっており、LSS理論による計算値と良く一致している。 850°C 、 1 h の熱処理を行うと、Siは超格子深さ方向に拡散し、その濃度が $3 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ のところで急激な減少を示す。そしてAlの濃度分布からわかるように、無秩序化の領域は、このSiの拡散前面と対応している。この結果は、第2章で述べた非集束イオン打ち込みの場合の結果とまったく同様であり、集束Siイオンビーム打ち込みの場合にもSiの濃度が $3 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ よりも高くなるとSiは熱処理によって速く拡散し、それにともなって無秩序化が生じることを示している。したがって、集束イオンビーム打ち込みにおいてもSiの濃度が $3 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ よりも高くなるとSi-Si対が形成され、これとGa位置およびAs位置の空格子との位置の交換によるSiの速い拡散によってAl-Gaの相互拡散が引き起こされていると考えることが出来る。

つぎにSiイオンを、ビームの走査速度を変えて $2 \times 10^{15}\text{ cm}^{-2}$ ドーズ打ち込んだ試料の熱処理後のSiおよびAlの深さ方向濃度分布を、同様にSIMSで観測した。この打ち込み条件では、前節で述べたAESおよびSEMの観測結果にみられるように、無秩序化は生じていなかった。図3.18は、シングル走査、すなわち非常に遅いビーム走査

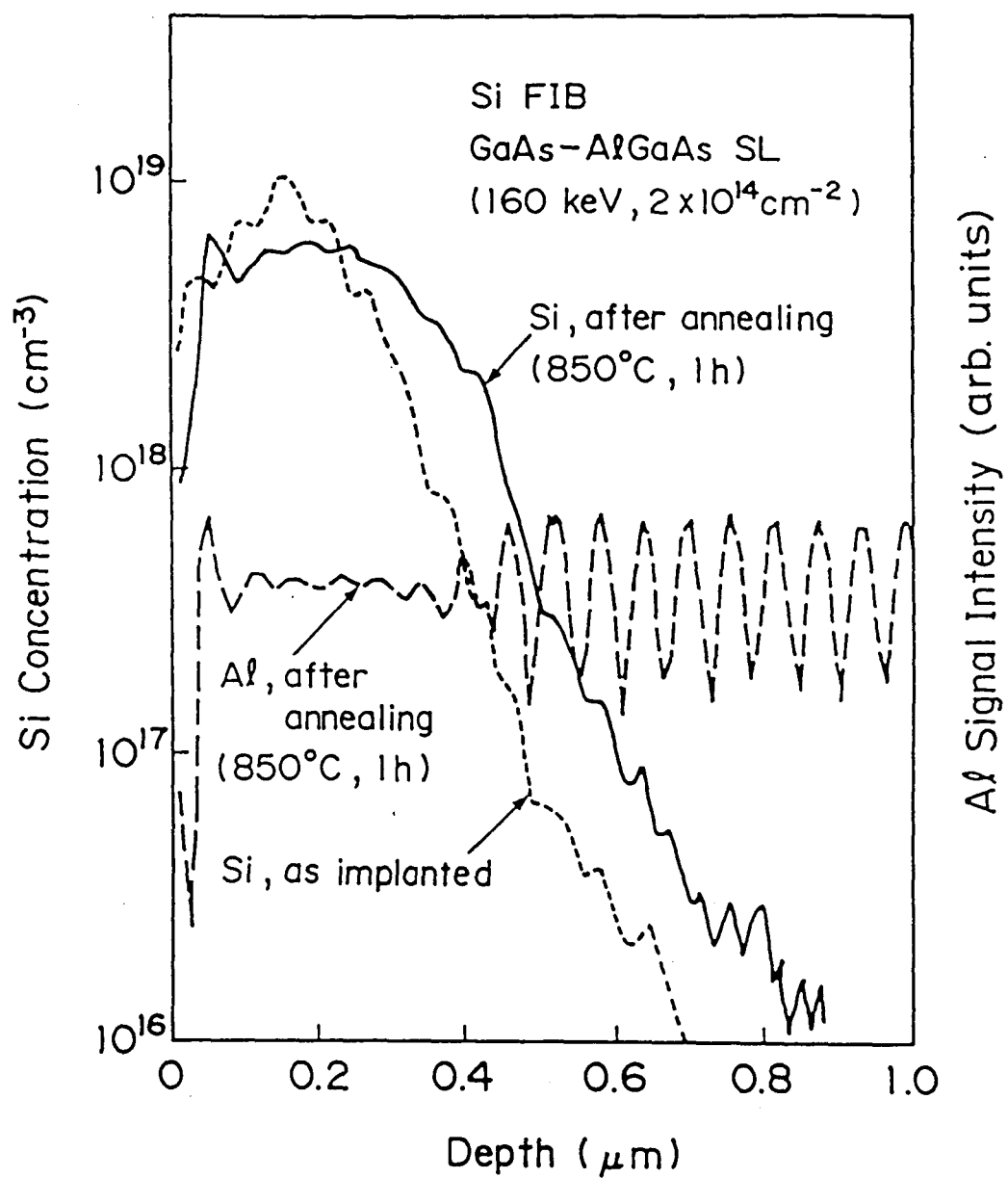


図3. 17 集束Siイオンビームを加速エネルギー160keVで $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 打ち込んだAlGaAs (30nm) - GaAs (30nm) 超格子のSiおよびAlの深さ方向濃度分布

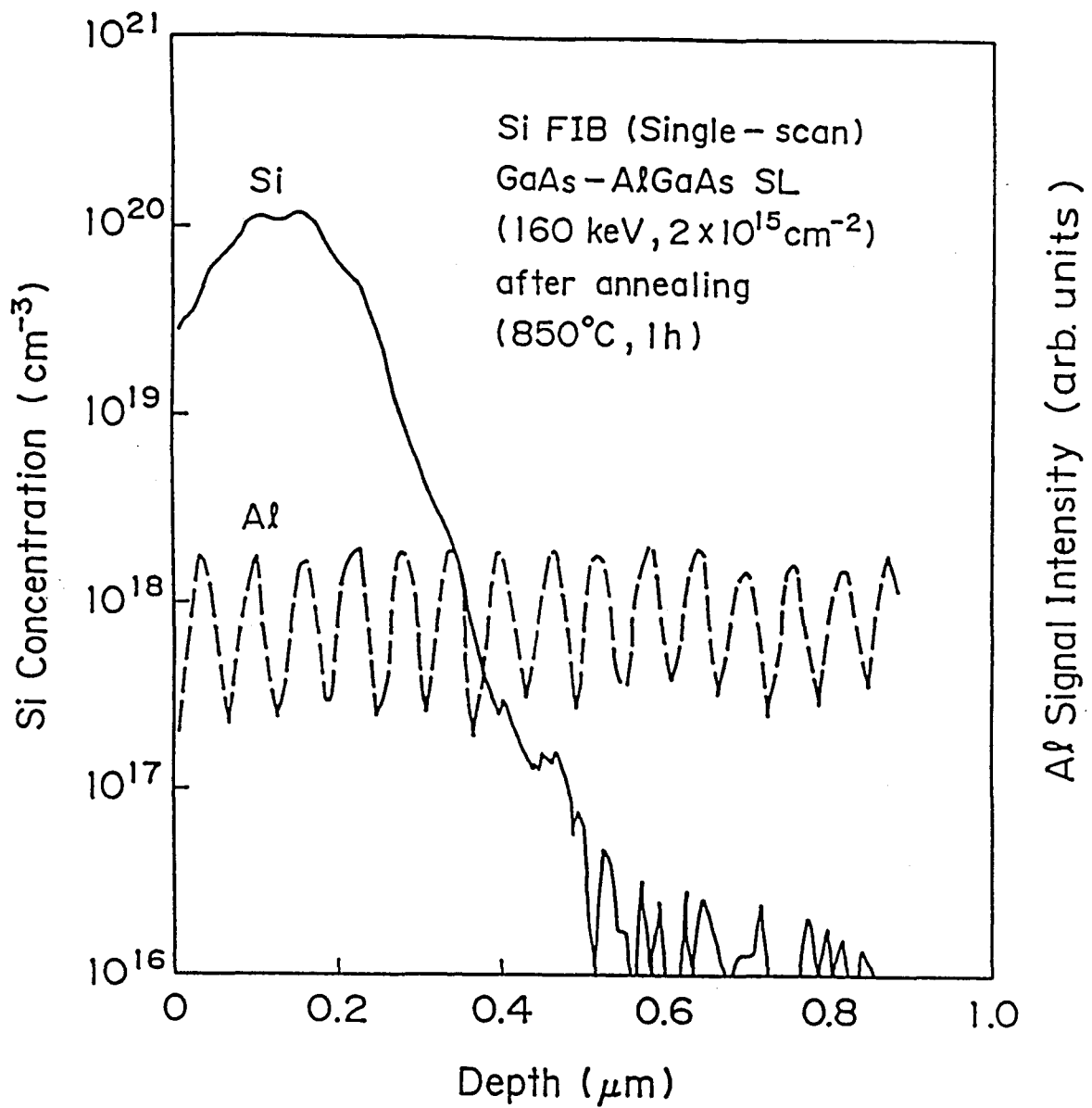


図 3. 18 集束 Si イオンビーム打ち込みによる AlGaAs-GaAs 超格子無秩序化
(シングル走査の場合)

速度 ($40 \mu\text{m/s}$) で Si を $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ ドーズ打ち込んだ試料の Si の深さ方向濃度分布の分析結果である。Si の濃度分布は LSS 理論で計算した曲線と良い一致を示す。したがって Si は熱処理によってほとんど拡散していない。また Al 濃度分布の分析結果からわかるように超格子構造は熱処理後もそのまま保存されている。この結果もまた、非集束イオン打ち込みの場合と同じであり、Si の速い拡散が生じないときには無秩序化も起こらないという前の結果とまったく対応している。

しかしながらこれと同じドーズ量を速い走査速度で (23nm/s) 多数回 (1739 回) 繰返して打ち込んだ (マルチ走査) 試料では、打ち込んだ Si のドーズ量は同じであるにもかかわらず図 3. 19 に示すように Si は深く拡散し、表面からおよそ $0.4 \mu\text{m}$ のところでその濃度は急激に減少している。そして無秩序化の領域は Si のこの拡散前面と一致している。以上の結果は、集束 Si イオンビーム打ち込みによる超格子の無秩序化現象は、打ち込み時の加速エネルギーおよびドーズ量のみならず走査速度にも依存することを示している。

集束 Si イオンビーム打ち込みによって形成される結晶内の損傷の状態と超格子の無秩序化との間の相関を調べるため、RBS を用いて走査速度を変えたときのイオン打ち込み直後の結晶内の損傷を観測した。図 3. 20 に、集束 Si イオンビームを各々シングル走査とマルチ走査とで $1.3 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ ドーズ打ち込んだ超格子の、熱処理前の RBS チャネリングスペクトラムを示す。比較のために打ち込みを行っていない超格子のチャネリングおよびランダムスペクトラムも同時に示した。前者はまったく損傷のない状態、後者は完全な非晶質状態を意味する。図 3. 20 の結果は、シングル走査によって結晶内に形成された格子損傷は、マルチ走査によって形成された場合よりも約 4 倍多いことを示している。このことは、イオン打ち込みによって形成される格子損傷は走査速度に依存することを意味している。したがって図 3. 18 と図 3. 19 に示した超格子の無秩序化状態の走査速度依存性は、結晶中の格子損傷の違いによって生じていることを示唆している。

松井等は AlGaAs-GaAs 超格子に種々のエネルギーで非集束 (従来法) Si イオンを打ち込んだときの無秩序化状態を SIMS によって調べ、打ち込みエネルギーが高くなるとともに試料表面側で無秩序化が起きにくくなることを報告している⁹⁰⁾。そして

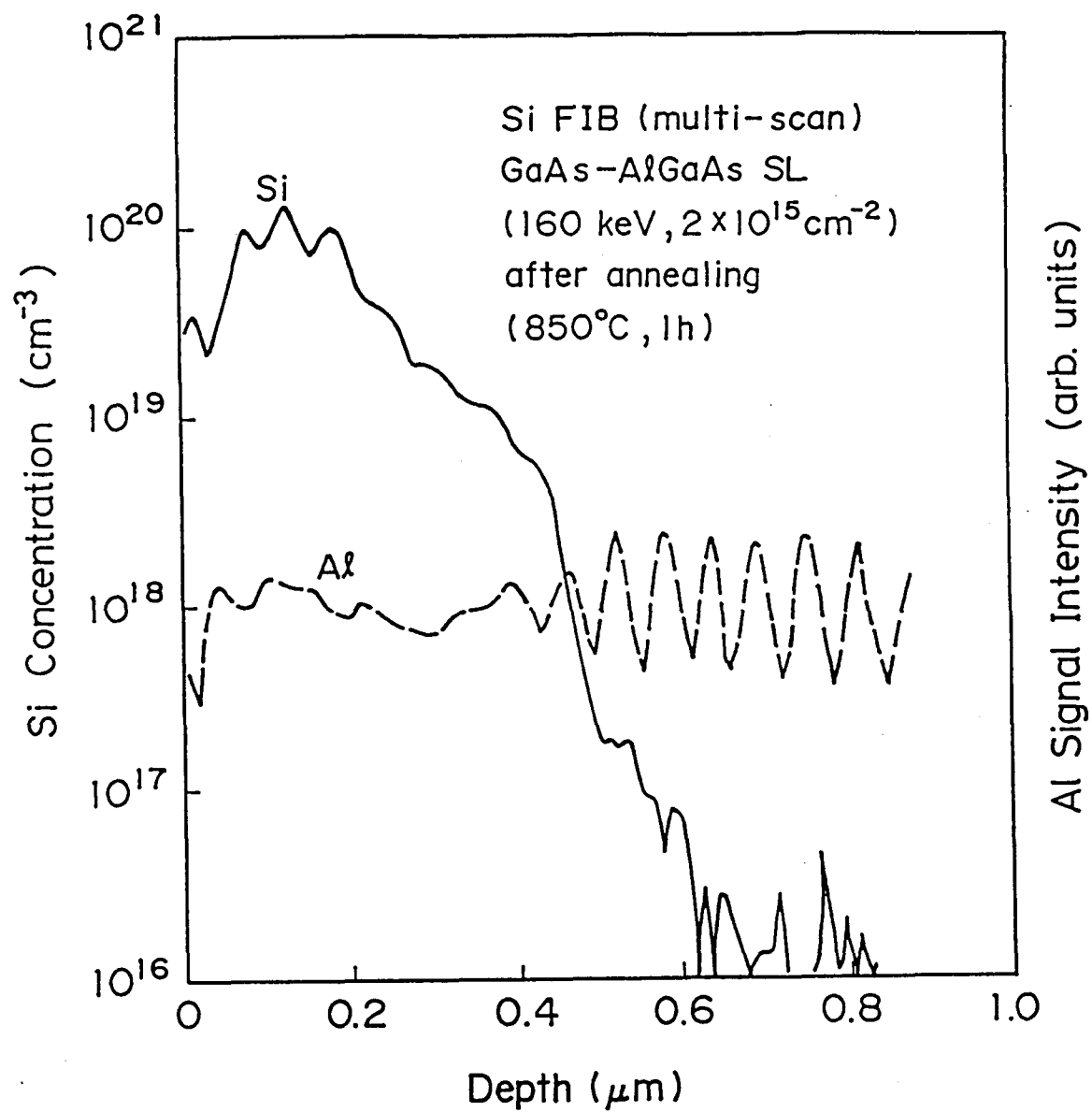


図3. 19 集束Siイオンビーム打ち込みによるAlGaAs-GaAs超格子無秩序化
(マルチ走査の場合)

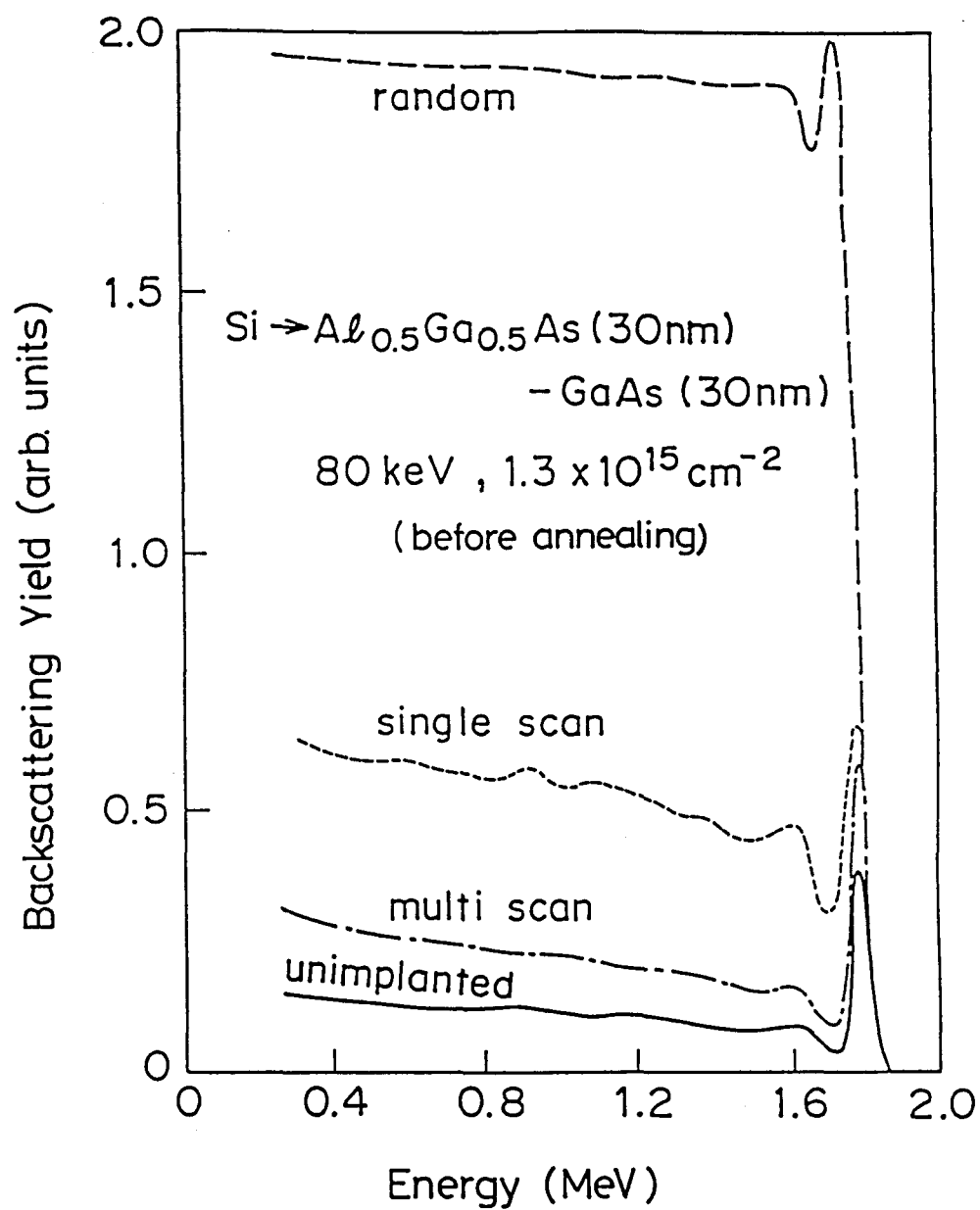


図 3. 20 集束 Si イオンビームを打ち込んだ AlGaAs-GaAs 超格子のラザフォード後方散乱スペクトル

その原因はイオン打ち込みによって誘起された欠陥が結晶内の空格子の拡散を阻害するためであるとしている。松井等はまた、RBSをもちいてAlGaAs-GaAs超格子に非集束Siイオンを打ち込み、その時の結晶内の損傷の状態を観測し、打ち込み時のエネルギーおよびドーズ量が増すとともに、結晶内の損傷も増加することを報告している⁸¹⁾、⁸²⁾。これらの報告は、イオン打ち込みによって形成される結晶内の損傷と、超格子の無秩序化との間には相関があることを示している。すなわち、イオン打ち込みによる損傷が増すとともに、その後の熱処理による超格子の無秩序化は起きにくくなる。その原因として、イオン打ち込みによって誘起される結晶内の損傷の量が多くなると、その後の熱処理によっても回復されずに、結晶内に残留する格子欠陥の数が増加し、それらが空格子、あるいはSiイオンを捕獲してしまうために、超格子の無秩序化が阻害されることが考えられる。

非集束Siイオン打ち込みの彼等の結果と、集束Siイオンビーム打ち込みの本節の結果とを比較すると、いずれの場合も、イオン打ち込みによって誘起された結晶内の損傷の量が多い場合には、超格子の無秩序化が阻害されるという、同様の傾向を示していることが分かる。したがって、本節で述べた集束Siイオンビーム打ち込みによる超格子の無秩序化の走査速度依存性は、損傷の走査速度依存性に帰着することになる。以下、この点について考察する。

一般に、イオン打ち込みによって誘起される損傷の量は、単位時間内に、イオン打ち込みによって直接結晶中に生成される損傷の数と、打ち込み中にアニールされて消滅する損傷の数との和で表される⁶²⁾。したがって、ドーズ量が一定であっても、図3.20の集束Siイオンビームをシングル走査で打ち込んだ時の損傷がマルチ走査のときよりも多いという実験結果は、シングル走査の場合には、損傷の生成速度がアニールによる損傷の消滅速度よりも大きいため、損傷が累積することを意味している。すなわち、シングル走査の場合には、打ち込んだイオンによって形成された損傷が、アニールによって十分に回復する前に、次のイオンが飛来してしまうために、損傷が累積する。これにたいし、マルチ走査の場合には、次のイオンがくるまでの時間が前者に比べて長いため、形成された損傷は回復することが出来るので、損傷は少なくなると考えられる。

イオン打ち込み時のアニールによる損傷の消滅機構が、熱アニールによるものか、ある

いは打ち込みによって生じる自由電子によるイオンアニールであるかは、イオン打ち込みによる損傷の形成機構を考えるうえで、興味ある問題である。Andersonらは、GaAs結晶中に、質量の異なる数種類のイオンを従来法（非集束）で打ち込み、誘起される損傷のドーズ量およびイオン電流密度依存性について、報告している⁶³⁾。その結果によると、損傷の消滅機構は、打ち込むイオンの質量が小さいときにはイオンアニールが支配的であり、質量が大きいときには熱アニールが支配的となる。そして窒素、酸素あるいはネオンのような質量の軽いイオンの場合には、イオンアニールの速度にイオン電流依存性があり、ドーズ量が同じであっても、イオン電流密度が高くなるとアニール速度が遅くなる。このため、イオン電流が高くなると、累積効果によって打ち込みによって生じる損傷の量が多くなることを報告している。Siイオン打ち込みの場合には、その質量が上記のイオン種よりもやや大きいので、熱アニールとイオンアニールのどちらが支配的であるかを結論することは出来ない。しかし、アニールの機構がいずれであっても、シングル走査のときには、マルチ走査の場合よりも、損傷の生成速度が消滅速度よりも速いため、累積効果によって損傷が多くなるものと考えられる。

3.4 集束イオンビーム打ち込みを用いたAlGaAs-GaAs超格子の無秩序化の抑制

Siを高濃度添加したAlGaAs-GaAs超格子を熱処理すると超格子は無秩序化するが、これにBeイオンを打ち込むとその後の熱処理によっても超格子構造は保たれることを2.4で述べた。結晶表面のごく一部がの超格子結晶で、残りの大部分がAlGaAs混晶であるようなパターンを形成する場合、Be集束イオンビーム打ち込みによる超格子の無秩序化抑制現象を用いることが大変有効となる。このような場合に集束Siイオンビーム打ち込みによる無秩序化を用いると、打ち込む面積が広いために、打ち込みに膨大な時間が必要になってしまうという問題を生じる。

本節では集束Beイオンビームを打ち込んだ超格子の無秩序化抑制現象についての実験結果について述べる。集束Beイオンビーム打ち込みを用いても、従来の非集束Beイオ

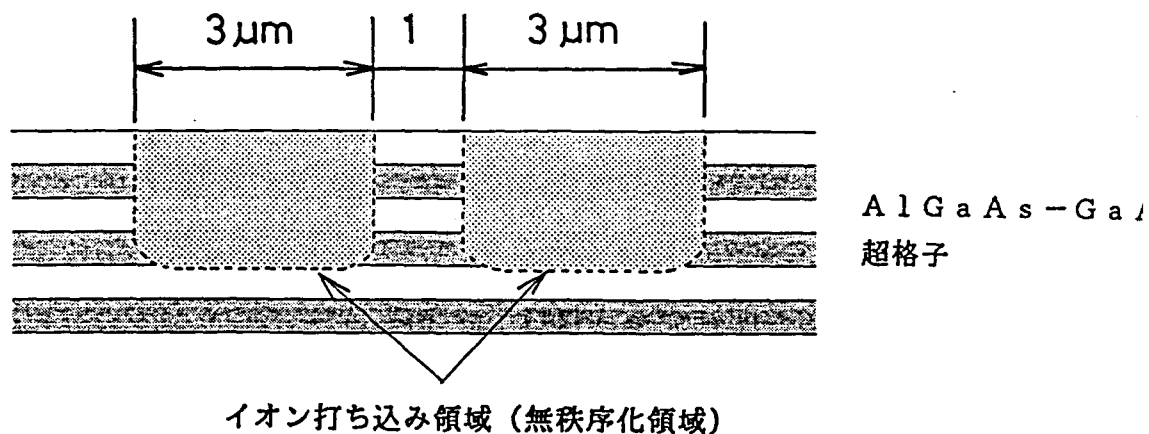
ン打ち込みの場合と同じようにその後の熱処理によっても超格子の無秩序化は生じないこと、およびその時のBeイオンの横方向の拡がりSiの場合に比べて大きいため、微細なパターンを得ることは難しいなどの実験結果について述べる。また、集束Beイオンビーム打ち込みによっても同様に超格子の無秩序化の抑制が可能なことについても述べる。

3. 4. 1 集束Beイオンビーム打ち込みによる超格子の無秩序化の抑制

本実験に用いた試料は、Siを $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ドープした $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ -GaAs (30 nm / 30 nm) 超格子で、集束Beイオンビーム打ち込みはAu-Si-Be液体金属イオン源を用いて行い、加速電圧はいずれの実験でも40 keVと一定にした。このときのビーム径は0.2~0.3 μm であり、走査する直線の間隔は0.1095 μm に固定した。打ち込んだイオンの横方向拡がりを調べるために、図3.21に示すような2本の3 μm 幅のストライプを1 μm の間隔をおいて配置したパターンを打ち込んだ。熱処理時間は打ち込んだ不純物イオンの拡がりを防ぐため、ドープしたSiによる超格子の無秩序化が起こる最少の時間である15分とした。超格子の無秩序化の解析は微小領域の分析を行うために、AESを用いた。図3.21に実験の諸条件も同時に示す。

i) Beの深さ方向拡散

図3.22に集束Beイオンビームを加速電圧40 keVで $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 打ち込み、その後熱処理を行った試料の3 μm 幅のストライプの中央部のAlオージェ信号の深さ方向濃度分布の測定結果を示す。図2.9の非集束イオン打ち込みの場合と同じく、0.4 μm より深いところではドープしたSiの拡散による無秩序化が見られるのに対し、それよりも表面側では打ち込まれたBeによってSi-Si対の拡散が妨げられるためにAlとGaの相互拡散は生じていない。



試 料 GaAs (30 nm) / AlGaAs (30 nm) 超格子
 Siドープ; $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

イオン打ち込み イオン源; Be, B (Pd-Ni-Si-Be-B)
 加速電圧; 40 keV
 電 流; 3~10 pA

熱 処 理 As圧下 (~60 Torr), 封 管
 850°C, 15分

測 定 オージェ電子分光分析 (AES)
 (深さ分析、線分析)

図3.21 集束BeおよびBイオンビーム打ち込み実験に用いた試料の
イオン打ち込みパターンおよび実験条件

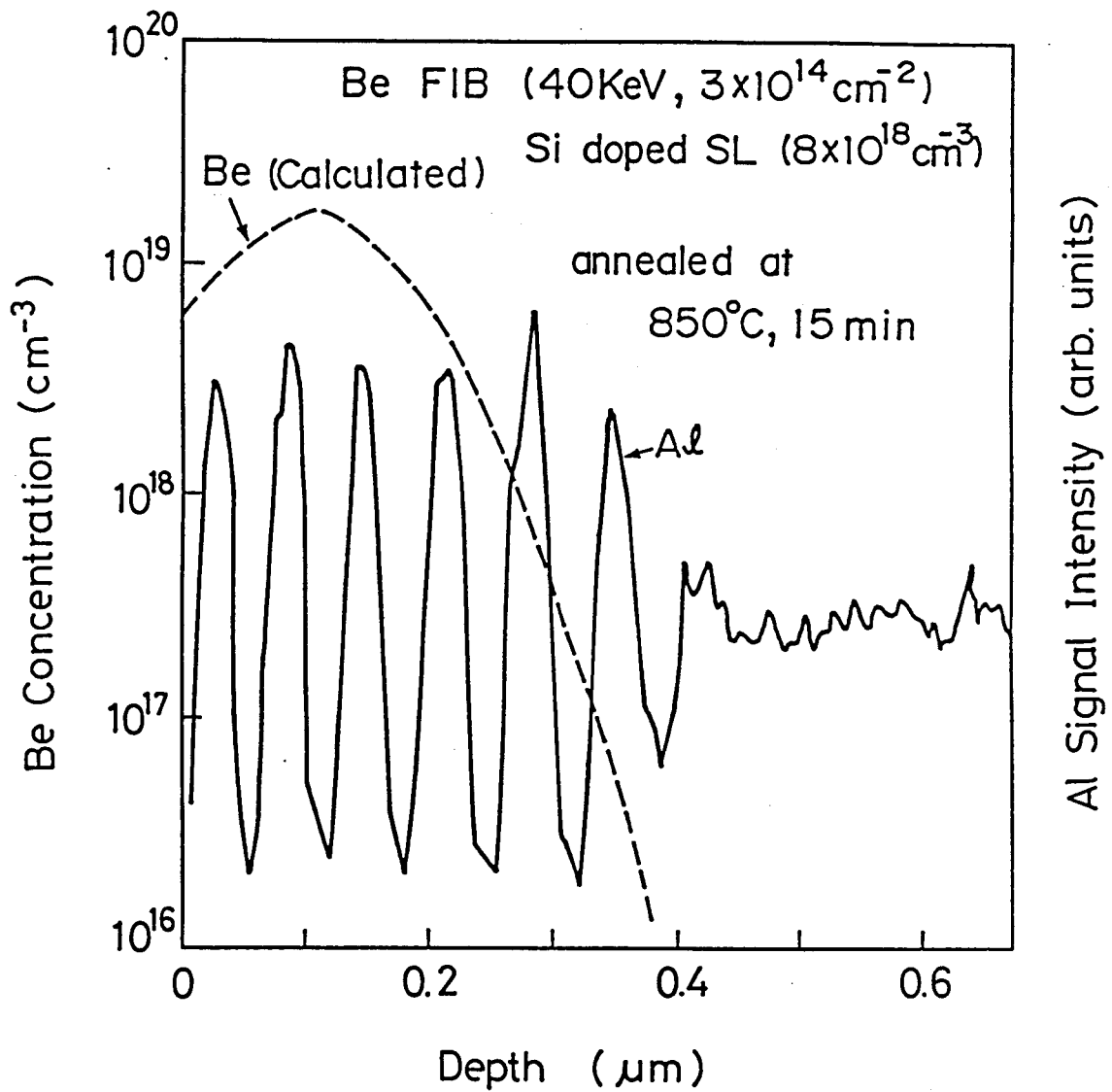


図 3. 22 集束Beイオンビームを打ち込んだAlGaAs-GaAs
超格子 (Siドープ) の熱処理後の深さ方向Al濃度分布

AESは微小領域の分析は可能であるが、分析感度が低いために、打ち込まれた不純物の濃度分布を知ることはできない。打ち込まれたBeの熱処理による拡散の状態を調べるために、LSS理論で計算した打ち込み後（熱処理前）のBeの濃度分布と、無秩序化状態の実験結果を以下に比較する。第2章に述べた非集束Beイオン打ち込みの実験結果によると、Siを $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 添加した超格子の無秩序化を抑制するために必要なBe濃度の下限は $\sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。集束Beイオンビーム打ち込みの場合も無秩序化を抑制するために必要なBe濃度の下限を $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ とすると、図3.22に示した計算値から、その深さはおよそ $0.3 \mu\text{m}$ である。一方、無秩序化が起きている領域は表面からおよそ $0.4 \mu\text{m}$ 以上深いところであるから、打ち込まれたBeは熱処理によって深さ方向に約 $0.1 \mu\text{m}$ 拡散したことになる。この値は非集束Beイオン打ち込みの実験結果とほぼ一致している。したがって、Beイオン打ち込みによる超格子の無秩序化の抑制は、深さ方向に関するかぎり、集束イオンビーム打ち込みと非集束イオン打ち込みとでは、ほとんど差が無いといえる。

ii) Beの横方向拡がり

集束イオンビーム技術の特徴の一つは、サブミクロンの微細パターンの形成が可能なことである。集束Beイオンビーム打ち込みを用いた超格子の無秩序化抑制によって、どの程度の微細なパターンを形成できるかを検討するために、結晶中に打ち込んだBeの横方向拡がりについて実験を行った。図3.23は、図3.22と同じ条件で打ち込んだBeのGaAs結晶中での濃度分布の計算結果である。この計算は3.1式と同じ方法で行った。各パラメタの値としてはビーム径 $\phi = 0.3 \mu\text{m}$ 、射影飛程 $R_p = 0.106 \mu\text{m}$ 、射影飛程の分散 $\Delta R_p = 0.088 \mu\text{m}$ を用いた。この計算によれば、ビームの中心位置から $0.44 \mu\text{m}$ 横方向に離れた位置でのBeの濃度は $\sim 0.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ である。したがって、この条件でBeを $3 \mu\text{m}$ 幅のストライプ状に $1 \mu\text{m}$ の間隔をおいて打ち込んだとき（以後このパターンを3-[1]-3と表わすことにする）中央の $1 \mu\text{m}$ 幅のBeをうちこんでいない領域での熱処理前のBe濃度は、たかだか $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ である。図3.24に3-[1]-3パターンにBeイオンを打ち込み、 850°C 、 15 min 。

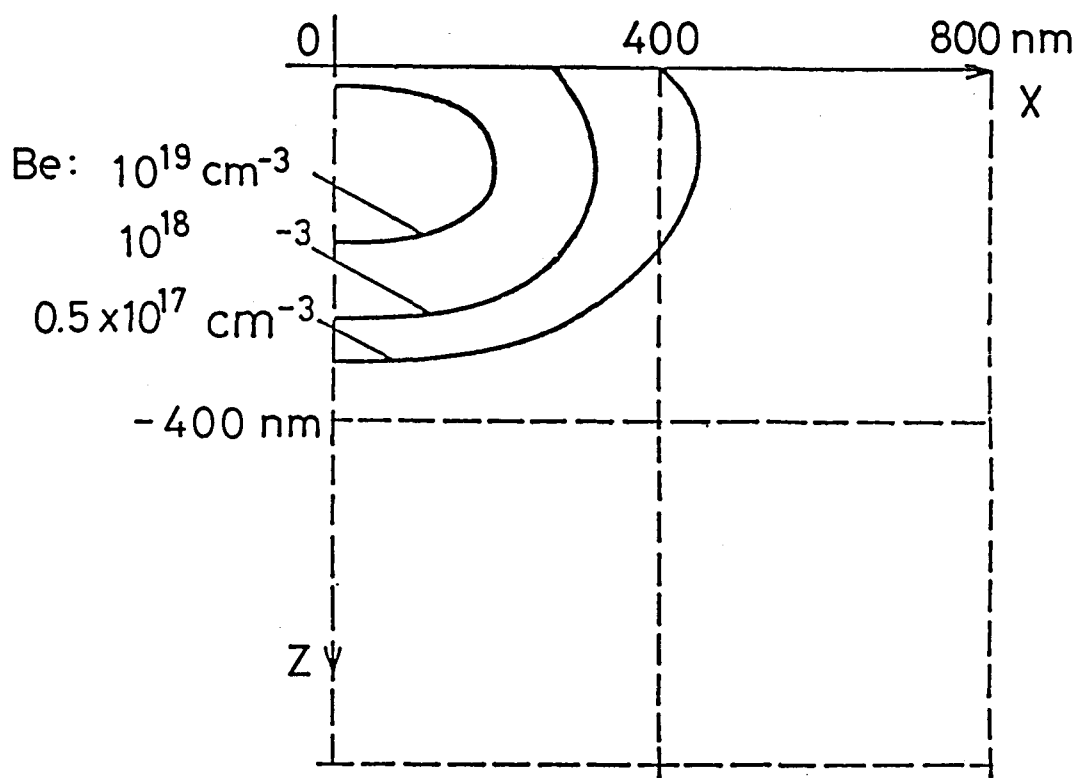


図 3. 23 Be イオンビーム (ビーム径; $0.3 \mu\text{m}$) を加速電圧 40 keV で $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 打ち込んだ GaAs 結晶中の Be 濃度分布計算値

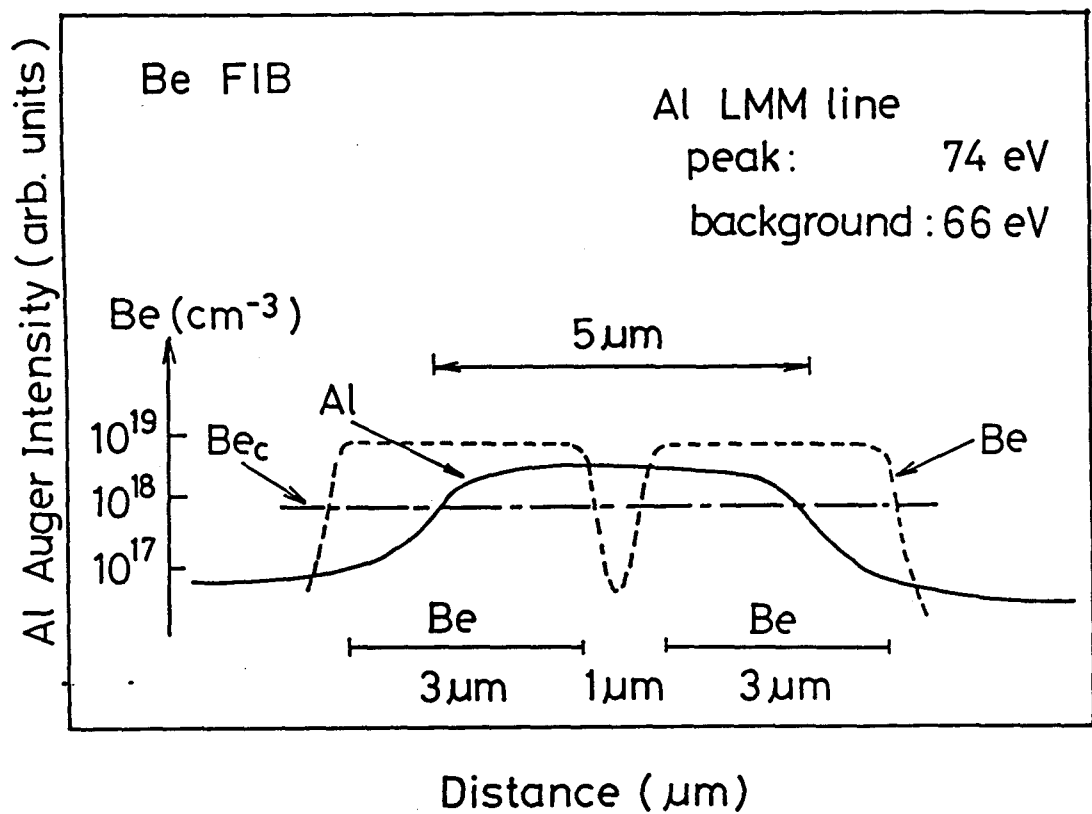


図 3. 24 集束 Be イオンビームを打ち込んだ AlGaAs-GaAs
超格子 (Si ドープ) の熱処理後の横方向 Al 濃度分布
Be の濃度分布 (図中の点線) は計算値

の熱処理を行った試料の、表面から $0.1 \mu\text{m}$ 深さにおける Al の横方向濃度分布を示す。この部分は AlGaAs 層であるから、超格子構造が保存されている領域では Al の濃度が高く、無秩序化が生じていれば Al 濃度は低くなる。図 3.24 に示した実験結果から次のことが結論できる。

(1) 熱処理を行うと、3-[1]-3 パターンの中央の Be を打ち込んでいない $1 \mu\text{m}$ 幅の領域においても超格子の無秩序化は生じていない。したがって熱処理後のこの領域における Be の濃度は Si による超格子の無秩序化を抑制するのに必要な Be の濃度の下限 $|Be|_{cr} = 10^{18} \text{cm}^{-3}$ よりも高いと推測できる。この値は、図 3.23 の計算結果から予想される熱処理前の値に比べ、約 1 桁大きい。

(2) 無秩序化が起きていない（超格子構造が保存されている）領域の幅 (W) は $5 \mu\text{m}$ であり、Be イオンを打ち込んだ領域の外側の幅 $W_0 = 7 \mu\text{m}$ に比べ小さくなっている。したがって熱処理によって $|Be|_{cr} = 10^{18} \text{cm}^{-3}$ となる等高線の位置が、内側に約 $1 \mu\text{m}$ ずつ移動していることになる。

熱処理による Be の深さ方向拡散距離は、図 3.22 に示したように約 $0.1 \mu\text{m}$ であった。この結果とここで述べた横方向拡がりの実験結果と比較すると、打ち込まれた Be の拡散は大きな異方性をもっていることになる。Be が熱処理によって横方向にこのように大きく拡散するということは、微細パターンを形成するという観点からは不利である。前節で述べた集束 Si イオンビーム打ち込みの場合には、超格子中に少なくとも $0.4 \mu\text{m}$ 程度の微細な無秩序化領域を形成することが可能であった。これに比べると Si をドーピングした超格子に Be イオンを打ち込むという方法では、 $1 \mu\text{m}$ 以下の微細パターンを形成することは困難であるといえる。このような横方向に大きな異常拡散が生じる原因としては、超格子構造のヘテロ界面における歪などが考えられるが、その詳細はまだ明らかでなく、今後の検討課題の一つである。

iii) 走査速度依存性

前節で集束 Si イオンビーム打ち込みによる超格子の無秩序化現象が、打ち込み時のビーム走査速度に依存することを示した。この結果は、集束 Be イオンビーム打ち込みによ

る超格子の無秩序化抑制現象においても、打ち込み時のビーム走査速度を変えることによってより微細なパターンを形成できる可能性が有ることを示唆している。図3.25に、打ち込むBeイオンの総数を一定にたもったまま、走査速度のみを速くして($t_m = 10 \mu s$)マルチ走査(200回)で打ち込んだ試料の熱処理後の同様の分析結果を示す。Alの横方向濃度分析は、前(図3.24)と同じく表面から $0.1 \mu m$ の深さで行っている。打ち込んだパターンは3-[1]-3で、熱処理も $850^\circ C$, 15 min.とまったく同じ条件である。この結果からわかるように、マルチ走査においては、無秩序化が生じていない領域の幅Wは、前のシングル走査のときの $5 \mu m$ から $5.7 \mu m$ へと広がっている。また中央のBeイオンを打ち込んでいない領域においても、前の試料では超格子構造が完全に保存されていたのにたいし、本結果では不完全ながら無秩序化が生じている。すなわちマルチ走査の方が熱処理によるBeの拡散距離は小さい。これは集束Siイオンビーム打ち込みの場合と同様、打ち込みによって生じる結晶欠陥の状態の差に起因していると思われるが、その詳細は明らかではなく、今後の研究課題である。

3.4.2. 集束Bイオンビーム打ち込みによる超格子の無秩序化の抑制

Siを不純物として添加したGaAs結晶にBイオンを打ち込むと、Si, Bの双方のイオンともその後の熱処理による拡散が非常に小さくなることを、Raoらが報告している⁶³⁾。このことからSiを添加したAlGaAs-GaAs超格子にBイオンを打ち込むことによって、Beイオン打ち込みと同様の、超格子の無秩序化抑制現象が期待できる。Bは、GaAs結晶において、絶縁領域を形成する不純物として有用なイオン種である。しかしこれまでBイオンを打ち込んだときの超格子の無秩序化現象に関する報告は無い。以下にSiを添加したAlGaAs-GaAs超格子にBイオンを打ち込んで熱処理した試料の無秩序化抑制現象について述べる。ここで用いた超格子結晶、実験法、分析方法は、これまで述べてきたBeイオン打ち込みの場合と同様である。

図3.26および3.27に、集束Bイオンビームを加速電圧 $40 keV$ でドーズ量 3×10^{14} および $1.2 \times 10^{15} cm^{-2}$ 打ち込んだAlGaAs-GaAs超格子の熱処理

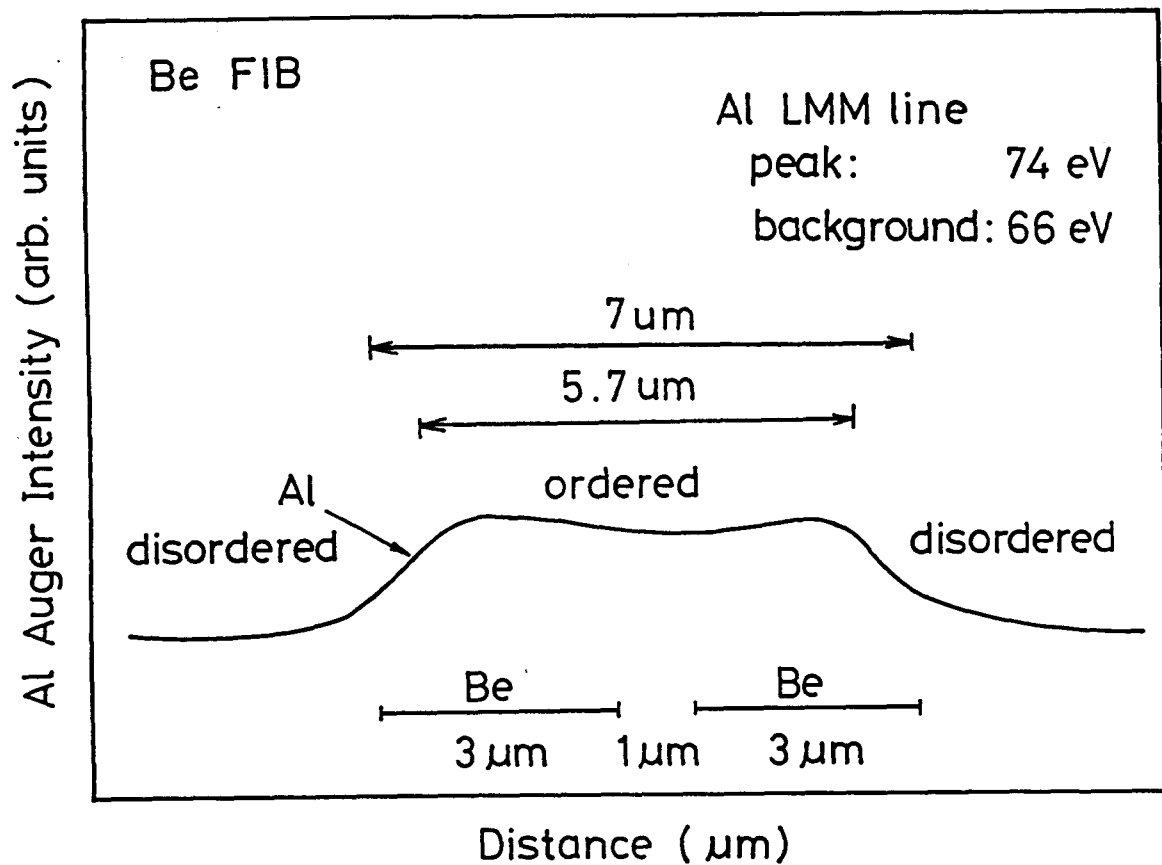


図 3. 25 集束Beイオンビームをマルチ走査(200回)で打ち込んだ
AlGaAs-GaAs超格子(Siドープ)の熱処理後の
横方向Al濃度分布

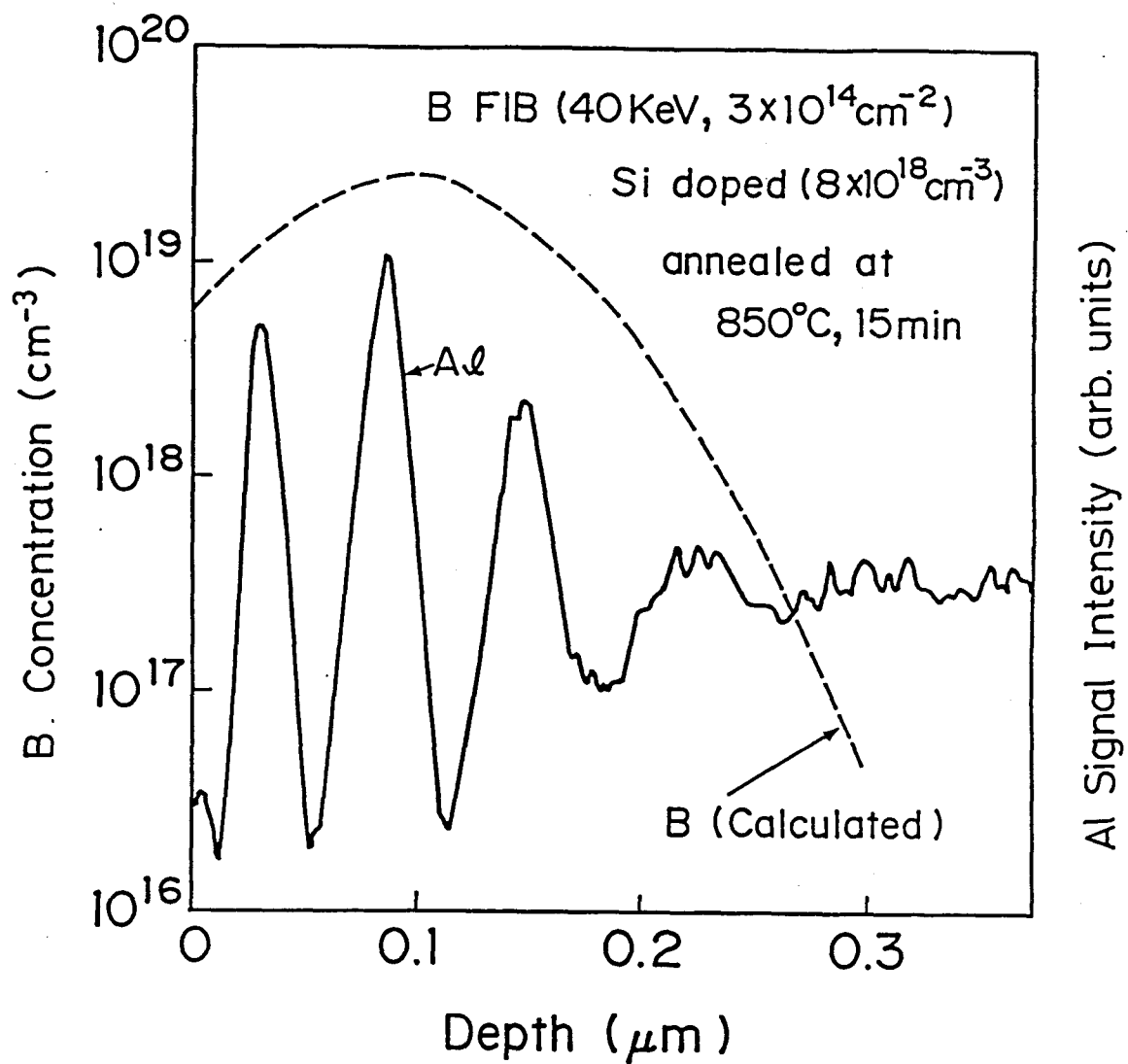


図 3. 26 集束Bイオンビームを打ち込んだAlGaAs-GaAs
 超格子 (Siドープ) の熱処理後の深さ方向Al濃度分布
 (40 keV , $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$)

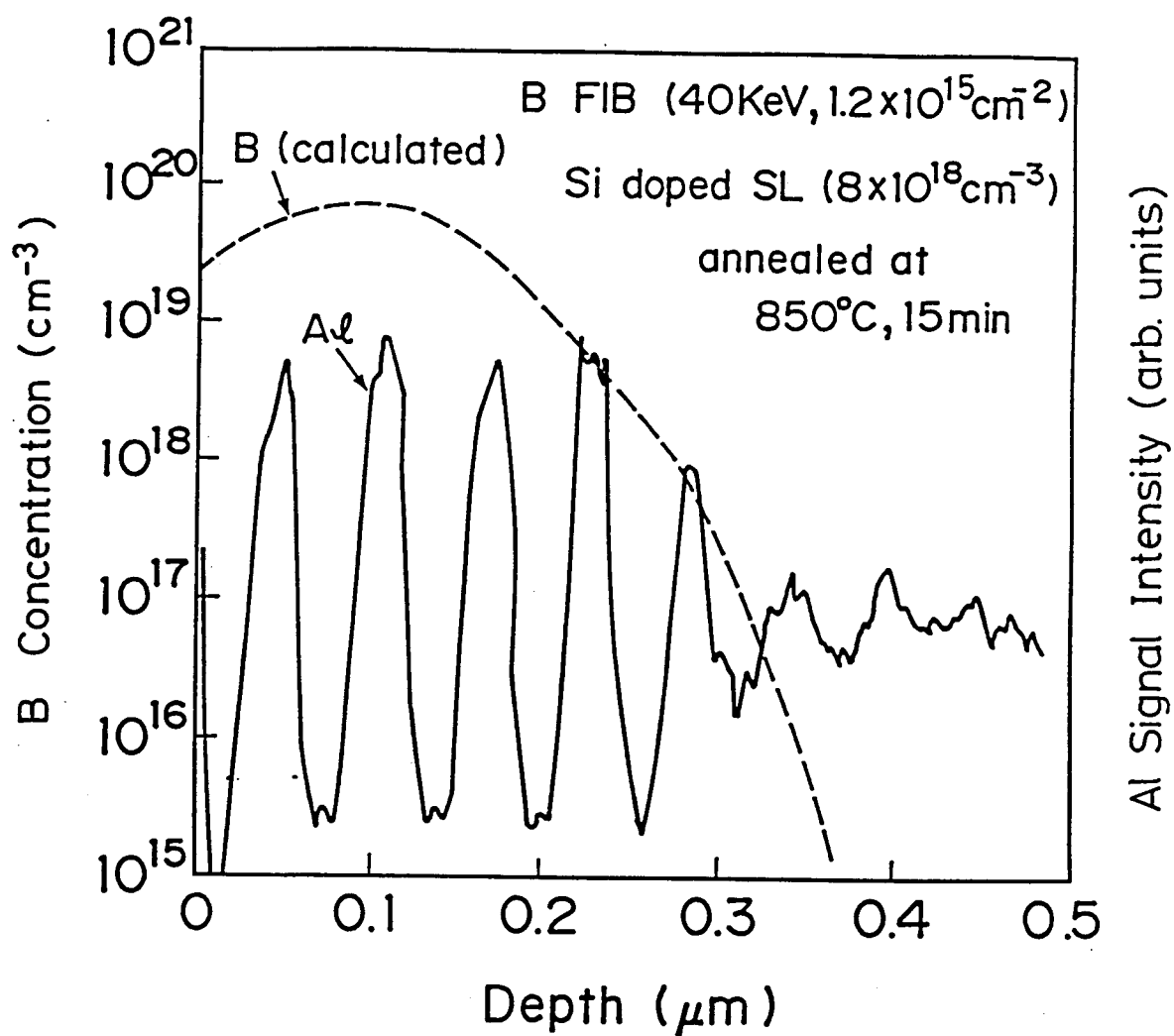


図3. 27 集束Bイオンビームを打ち込んだAlGaAs-GaAs
超格子 (Siドープ) の熱処理後の深さ方向Al濃度分布
(40keV, $1.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$)

後の Al の横方向濃度分布の分析結果を示す。B はシングル走査 ($t_d = 2 \text{ ms}$) で打ち込んだ。いずれの試料においても表面に近い領域では超格子構造が完全に保存されており、B の打ち込みによって超格子の無秩序化が抑制されていることが明確に示されている。これらの図の破線で示した B 濃度の計算値と実験値の比較からもわかるように、熱処理による B の拡散は非常に小さい。Al - Ga の相互拡散を抑制する B 濃度の限界値 $|B|_{cr}$ は、およそ 1.0^{18} cm^{-3} と見積もることが出来る。B イオン打ち込みによる超格子の無秩序化抑制現象の機構は、次のように考えることが出来る。Ra o らの報告によると、Ga As 結晶に打ち込まれた B イオンは Ga 位置に入るので、Ga 位置を占めていた Si イオン (Si_{Ga}) はその位置から押し出されて As 位置を占める。そのために $Si_{Ga} - Si_{As}$ 対の数が減少するとともに As 位置の空格子 (V_{As}) の数も減少することになる。したがって Si 対と空格子の位置交換による速い拡散が抑えられ、その結果として Al - Ga の相互拡散も抑制されることが出来る。

図 3. 28 (a) に 3 - [1] - 3 パターンに集束 B イオンビームを $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 打ち込み、 850°C , 15 min. の熱処理を行った試料の、表面から $0.1 \mu\text{m}$ の深さにおける Al の横方向濃度分布を示す。このときの打ち込み条件は図 3. 22 の集束 Be イオンビーム打ち込みのときとまったく同じである。しかしながら図 3. 28 の結果は Be の場合と異なり、B を打ち込んでいない中心の $1 \mu\text{m}$ の領域が、B を打ち込んだ領域と明確に分離されている。また超格子構造が保存されている領域の外側の幅も $7 \mu\text{m}$ と、B を打ち込んだ領域の幅と一致している。B と Be の質量はほとんど同じであるから、打ち込み条件が同じであればイオン打ち込みによって誘起される損傷の状態は、両者ともほぼ同じであると考えて良い。したがって、両者の差は横方向の拡散速度の違いのみによると考えられる。それ故、熱処理による B の拡散は Be に比べ遥かに小さいといえる。以上のことから、集束イオンビーム打ち込みを用いた無秩序化の抑制現象によって微小領域の超格子構造を形成するためには、Be よりも B を使用の方が望ましい。しかしながらこの場合においても、選択的に形成できる超格子領域の下限はたかだか $1 \mu\text{m}$ の程度である。したがってオプティカルグレーティングのようなサブミクロンの微小な超格子領域を形成するには、前節で述べた集束 Si イオンビーム打ち込みによる超格子の無秩序化現象を用いる必要がある。

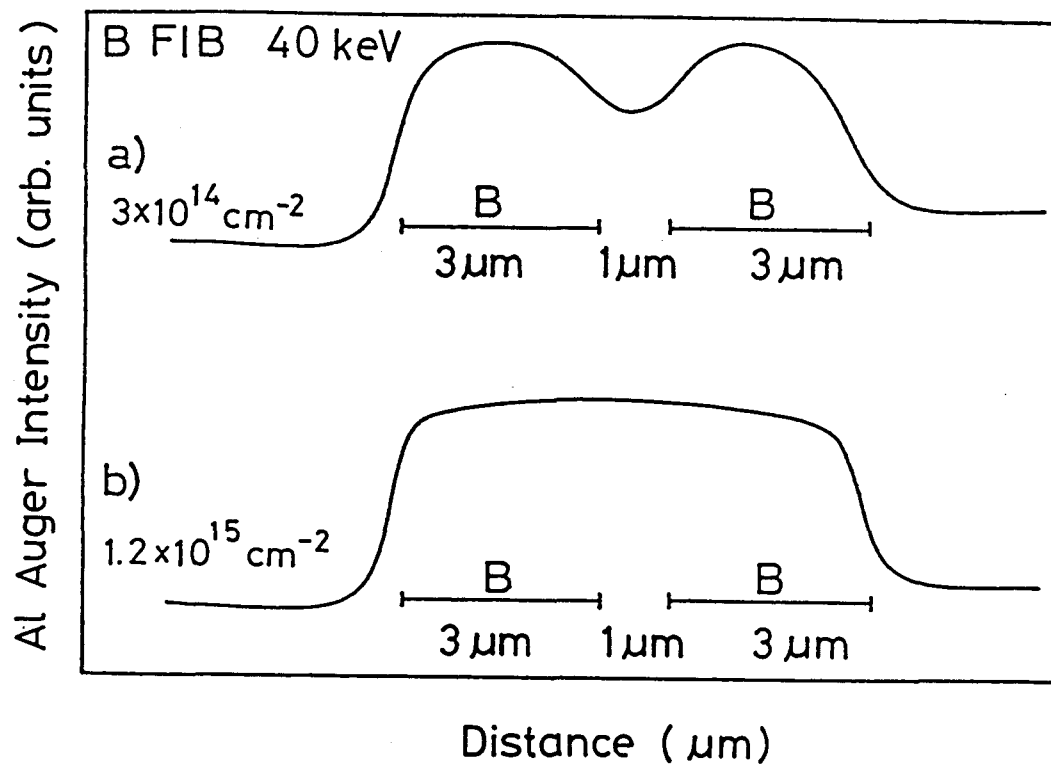


図 3. 28 集束Bイオンビームを打ち込んだAlGaAs-GaAs
超格子 (Siドーブ) の熱処理後の横方向Al濃度分布

図3.28(b)にBイオンを $1.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 打ち込んだ試料の同様の分析結果を示す。このドーズ量では、Bを打ち込んでいない中央の $1 \mu\text{m}$ の領域においてもその外側のBを打ち込んだ領域と同様に超格子構造が保存されている。すなわち中央の領域ではBを打ち込んでいないにも係らず、無秩序化の抑制現象が起きている。図3.23と同様の計算をBについても行った結果、パターンの中央のBをうちこんでいない領域におけるBの濃度は $0.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ であった。この濃度は無秩序化の抑制に必要なBの限界濃度に近いと考えられるので、打ち込んだイオンのドーズ量が図3.28(a)よりも約5倍多いこの場合には、熱処理によってBの拡散が生じ、ストライプ間の境界が消滅するものと考えられる。

以上、集束Bイオンビーム打ち込みによる超格子無秩序化抑制現象によって、 $1 \mu\text{m}$ 程度のストライプ幅の光導波路が、マスクプロセスをまったく用いずに作製できることが明らかとなった。

3.5 ま と め

第2章では、従来法によるイオン打ち込みによるAlGaAs-GaAs超格子の無秩序化現象について述べた。本章では、従来のイオン打ち込みに比べ、1) マスクを用いずに選択打ち込みが可能である、2) 従来法では困難なサブミクロンのパターンを形成できる、などの特徴を持つ集束イオンビーム打ち込みによる、AlGaAs-GaAs超格子の無秩序化現象について検討を行った。その結果、以下のことを明らかにした。

(1) 集束Siイオンビーム打ち込みによるAlGaAs-GaAs超格子の無秩序化について

- i) AlGaAs-GaAs超格子は集束Siイオンビーム打ち込みおよびその後の熱処理によって無秩序化することを、AES, SEM分析によって確認した。
- ii) 集束Siイオンビーム打ち込みとその後の熱処理によるAlGaAs-GaAs超格子の無秩序化は、非集束イオン打ち込みのときとは異なり、加速エネルギー、および打ち込み量の増加とともに、起きにくくなる。

iii) ビーム径 $0.2 \mu\text{m}$ で Si を打ち込んだときの無秩序化領域の横方向拡がりは、約 $0.4 \mu\text{m}$ であった。

iv) 集束 Si イオンビーム打ち込みによって結晶内に形成される損傷の状態を、ラザフォード後方散乱法を用いて調べた。打ち込み時のイオンビームの走査速度が遅くなると、形成される損傷の量は増加する。このことから、集束 Si イオンビーム打ち込みの場合には、打ち込みによって結晶内に生じる多量の損傷のために Si-Si 対の発生が妨げられ、その結果 Al と Ga の相互拡散が妨げられると考えられる。

(2) 集束イオンビーム打ち込みを用いた AlGaAs-GaAs 超格子の無秩序化の抑制について

i) Si を添加した AlGaAs-GaAs 超格子に集束 Be および B イオンを打ち込むと、非集束イオン打ち込みのときと同様に、超格子の無秩序化は抑制される。

ii) Be イオンは深さ方向よりも横方向に顕著な拡散を示す。

iii) Be イオンの横方向拡散はイオンビームの走査速度が速くなると減少する傾向を示す。

iv) B イオンの横方向拡散は Be イオンよりも小さい。

v) 集束 B イオンビーム打ち込みによる超格子無秩序化抑制現象によって、 $1 \mu\text{m}$ 程度のストライプ幅の光導波路を、マスクプロセスをまったく用いることなく作製できる。

第4章 SiによるAlGaAs-GaAs 超格子の無秩序化を用いた光素子の 試作

4.1 序

AlGaAs-GaAs超格子結晶は、その光学的性質において従来のバルク結晶には無いいくつかの特性を有しており、それらを使った新しいデバイスの研究が各所で行われている。たとえば量子サイズ効果によって生じる階段状の状態密度をもつ量子準位間の電子遷移を利用する多重量子井戸構造半導体レーザー⁶⁵⁾、室温でも安定に存在する2次元励起子を利用した光双安定デバイス⁶⁶⁾、その他の非線形光学素子、ヘテロ接合のバンド端不連続を利用したなだれ増倍型光検出器⁶⁷⁾などをあげることができる。なかでも量子井戸構造半導体レーザーは最も良く研究がされており、従来のダブルヘテロ構造(Double Hetero Structure:略してDH構造と呼ぶ)半導体レーザーに比べてつぎのようないくつかの優れた特性をもっていることが報告されている。これらの特性はいずれも量子井戸結晶のバンド構造が従来のダブルヘテロ構造結晶とは異なることに起因している。

1) レーザ発振に必要な閾電流密度が低い⁶⁸⁾。

量子井戸構造の状態密度は、従来のダブルヘテロ結晶のそれが放物線状であるのにたいし、階段状となる。このため同一温度における電子及びホールエネルギー分布幅が狭くなり、利得分布広がりが増えられ、その結果、効率の良い増幅が可能となるので発振閾電流密度を下げる事が出来る。

2) 周囲温度の変化にたいし、閾電流値の変動が少ない^{69,70)}。

階段状の状態密度分布における電子のエネルギー分布の形は、放物線状の場合に比べ、温度変動を受けにくい。このため閾電流値の変動が抑えられる。

3) 高速変調時のスペクトル広がりが極めて小さい⁷¹⁾。

量子井戸構造では上記のように利得分布広がりが狭いため、高速変調によって注入キャリア密度が定常状態から大幅な変化を受けても、隣接モード利得が閾値を越えて発振状

態となることは極めて起りにくい。

- 4) レーザ発振が生じる波長位置の吸収係数が極めて低い⁷²⁾。

量子井戸構造では階段状の状態密度関数を反映して、発振波長領域での吸収スペクトルの変化が急峻である。このため発振波長における光の吸収は極めて小さくなる。

- 5) 活性領域そのものにモード選択性がある⁷³⁾。

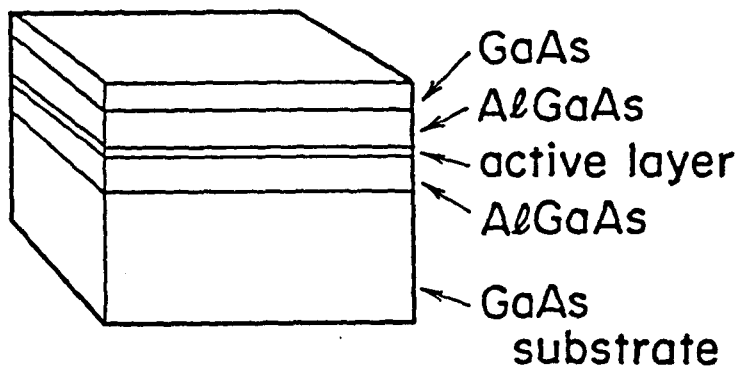
GaAs結晶は立方晶系の対称性を持つのにたいし、量子井戸構造では正方晶系の対称性を持つ。この対称性の低下によって、多重量子井戸レーザではTE偏光（電界方向が多重量子井戸の面内にある光波）の利得がTM偏光（電界方向が多重量子井戸の面に垂直な光波）の利得に比べ非常に大きい。したがって多重量子井戸レーザでは周囲温度や駆動電流の変化にたいしても安定したTEモード発振が得られる。

- 6) 高い周波数まで変調がかけられる⁷⁴⁾。

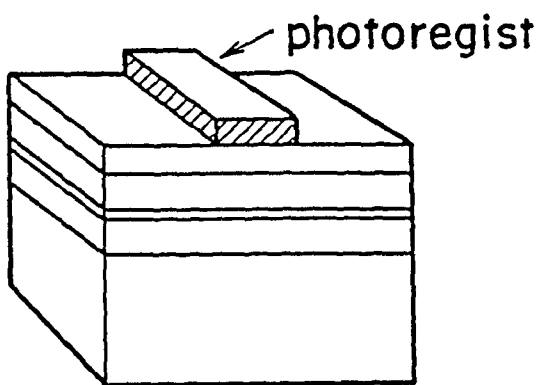
量子井戸構造では電子の分布の拡がり狭いため、発振波長における利得への寄与が大きい。したがって電子の注入に対する利得の増大率、微分利得が大きくなる。半導体レーザの変調限界を決める緩和振動周波数は微分利得の1/2乗に比例するので、多重量子井戸レーザは高周波変調特性に優れている。

これらのような特徴をもっているために、多重量子井戸レーザは従来のDH半導体レーザに置き換わる可能性をもっている。また、レーザ発振波長での吸収係数が低いことは多重量子井戸結晶の低損失光導波路への応用の可能性を示すもので、将来の光集積回路への応用上重要な特徴である。しかしながら多重量子井戸レーザを作製する上で、以下のような問題点がある。多重量子井戸構造は100Å以下の非常に薄い層から構成されているため、MBEあるいはMOCVDによって作られる。一方、半導体レーザにおいては埋め込みヘテロ構造(Buried Hetero structure、略してBHと呼ぶ)やチャネルドサブストレートプレーナ構造(Channeled Substrate Planer、略してCSPと呼ぶ)のような横モード制御構造とすることが必要である。図4.1に液相成長法(LPE)を用いた従来のBH型半導体レーザの作製法の概要を示す。この図に示すようにBH型レーザでは、第1回目の成長を行った後、化学エッチング法によって約2μm程度の幅の活性層を持つメサストライプを形成し、その後さらに2回目の結晶成長によってこれを埋め込む工程が必要である。し

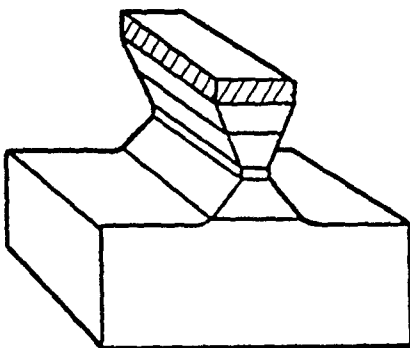
(a) 1st growth



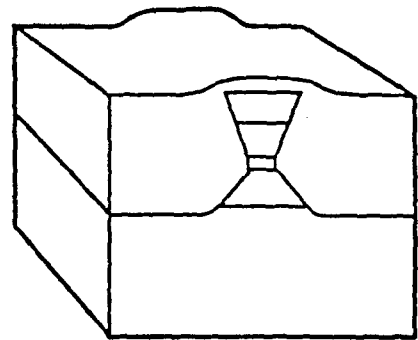
(b) stripe pattern



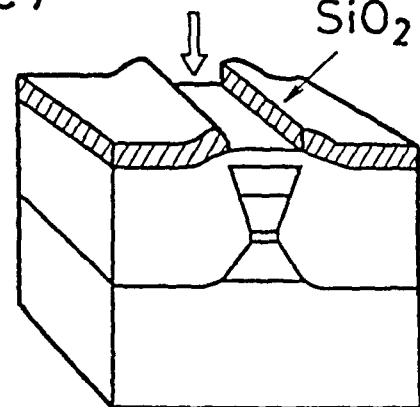
(c) etching



(d) 2nd growth



(e) Zn diffusion



(f)

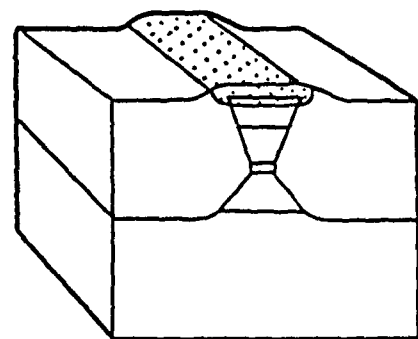


図4.1 化学エッチング法を用いた従来法による埋め込みヘテロ型
半導体レーザの作製プロセス概要

かしMBEあるいはMOCVDによる結晶成長は従来のLPEと異なり、埋め込み成長が難しい。このため多重量子井戸レーザはこれまで横モード制御構造とすることが困難であった。

AlGaAs-GaAs超格子にZnやSiなどの不純物を拡散するかあるいはイオン打ち込みを行い、その後熱処理すると超格子の無秩序化が起きて平均組成のAlGaAs混晶となることは、これまでに述べてきたとおりである。超格子結晶の屈折率は平均組成のAlGaAs結晶の屈折率よりも大きいことが知られているので、この現象を超格子結晶を使った光素子の作製に応用すると、従来法では困難であった埋め込み構造をもつ光素子を簡単な方法で作製することが期待できる。

超格子の無秩序化現象を最初に多重量子井戸レーザに応用したのは光技術共同研究所のFukuzawa²⁹⁾らでZnの拡散による無秩序化を用いている。その後Znの拡散による超格子の無秩序化を用いた種々の多重量子井戸レーザの試作が報告されている³⁰⁻³⁴⁾。光技術共同研究所のNakashima およびSemuraらはp-基板のGaAs上に成長した超格子にZnを拡散して埋め込み多重量子井戸活性層を形成し、閾電流値が20mAと低い単一横モード多重量子井戸レーザを作製した^{30, 34)}。また同じ著者等は、同じくZnの拡散による無秩序化現象を用いて、レーザ光にたいして劈開面近傍を透明にしたウインドー・ストライプ・レーザを試作し、240mWの高光出力を得ている^{32, 33)}。Meehan らはn-GaAs基板上に成長した超格子へのSiの拡散を用いて埋め込み多重量子井戸ストライプ・レーザを試作し³¹⁾、さらに同じグループのThorntonらはストライプ幅を狭くして閾電流値 $I_{th}=1.5\text{mA}$ の値を報告している⁷⁵⁾。この手法は大出力化を狙いとしたマルチストライプレーザの試作にも応用されている。ThorntonらはまたSiの拡散をもちいて近接した10本のストライプをもつAlGaAsレーザを試作し、250mWの出力を得たと報告している⁷⁶⁾。以上のように、不純物の拡散による超格子の無秩序化は各種の光デバイス、特に多重量子井戸レーザの作製に有効である。

一方、結晶内への不純物の導入方法として、イオン打ち込みは拡散に比べ次のような特徴をもっている。

- 1) 打ち込み可能な不純物原子の種類が多い
- 2) 打ち込み量の正確な制御が可能

3) 不純物濃度分布の制御性が高い

したがってイオン打ち込みによる $\text{AlGaAs}-\text{GaAs}$ 超格子の無秩序化は、各種の光デバイスを作製する上で、拡散による超格子の無秩序化よりもさらに有用な方法となることが期待できる。しかしながら、不純物イオンを打ち込める深さは、拡散に比べて浅いために、この手法を実際のデバイスの作製に応用した例は、これまでほとんど無かった。本章ではイオン打ち込みの後に再び結晶成長を行うという方法でこの問題を解決し、 Si イオン打ち込みによる超格子の無秩序化現象、および Be イオン打ち込みによる超格子の無秩序化の抑制現象を光素子の試作に応用した例について述べる。

(多重量子井戸構造と超格子はあまり厳密に区別されていないようであり、どちらも 10 nm 程度以下の組成の異なる薄い半導体膜を交互に積み重ねたものである。通常、多重量子井戸構造は電子の量子化された準位が、禁制帯幅の狭い半導体膜に局在しているものを指す。半導体レーザの場合、多重量子井戸構造という言葉の方が良く使われているので、本章では超格子の代わりにこれを用いることにする。)

4. 2 Si イオン打ち込みを用いた屈折率導波形 $\text{AlGaAs}-\text{GaAs}$

多重量子井戸レーザの試作

4. 2. 1 レーザ構造および作製プロセス

半導体レーザにおいては、活性層に平行な方向の横モードはレーザ光の水平方向の拡がりのみならず、閾電流値、電流-光出力特性、縦モードなどの静特性および緩和振動などの動特性をも支配する重要な因子である。横モードを制御する構造は、利得導波形ストライプ構造と屈折率導波形ストライプ構造に大別される。前者は単に電流を流す領域を巾狭く制限したものであり、後者は巾狭く制限された電流注入領域内に屈折率分布を形成し、これにより積極的に横モードを制御したものである。利得導波形ストライプ構造では、屈折率分布が作られていないので、横モードが不安定になりやすい。これにたいし屈折率導波形ストライプ構造では、周囲と屈折率が異なる導波路構造によって光が導波されるので

横モードは安定に保たれる。このため、レーザ光の特性は、一般に屈折率導波形ストライプ構造の方が優れており、単色性およびコヒーレンスに優れた発振光が得られる。これまで、屈折率導波形ストライプ構造半導体レーザを実現するために数多くの構造が提案されている。そのなかでBH構造は、導波光とともに注入されたキャリアもストライプの中に閉じ込めることができるので、低い閾電流値と高い外部微分量子効率を得ることのできる優れた構造である⁷⁷⁾。しかしながらこの構造を作るためには、非常に制御性の良いエッチング技術と、埋め込み成長技術が必要なため、一般にその作製が難しいとされている。本節では、Siイオン打ち込みによる超格子の無秩序化現象を用いることによって、これまで複雑なプロセスを必要としていたBH型の屈折率導波型半導体レーザを、簡単な手段で実現した結果について述べる⁴²⁾。

Siイオン打ち込みを用いて作製した屈折率導波形AlGaAs-GaAs多重量子井戸レーザの構造を図4.2に示す。このレーザは多重量子井戸活性層とともに多重量子井戸光導波層をもち、この多重量子井戸光導波層の一部にSiを選択的に注入して無秩序化を起し、埋め込み型の光導波路を形成したものである。多重量子井戸の屈折率は無秩序化された領域の屈折率よりも高いので、光は図の中央に点線で記したストライプ領域にのみ閉じ込められ、屈折率導波形レーザ構造を実現できる。この構造は埋め込み光導波路 (Buried Optical Guide) をもつ多重量子井戸 (Multi-Quantum Well) レーザであるので、MQW-BOGレーザと呼ぶことにする。MQW-BOGレーザの特徴は光導波層の多重量子井戸と活性層の多重量子井戸を独立に設計できることと、ストライプの外側がpnpn構造となって電流が流れないようにになっていることである。

MQW-BOGレーザ作製の概要を図4.3に示す。結晶成長はSiのイオン打ち込みをはさんで2回に分けて行っている。これは以下の理由による。一般に、イオン打ち込みできる不純物イオンの深さは、拡散を用いる場合よりも浅い。たとえばSiを80keVの加速エネルギーでGaAs結晶に打ち込んだとき、表面からただか0.1~0.2μm程度しか入らないのにたいし、Znを1μm以上の深さに拡散させることは容易である。半導体レーザにおいては、光導波層の両側(基板側および表面側)に光の波長程度(GaAsでは0.8μm)以上の厚さをもつクラッド層が必要である。したがって表面

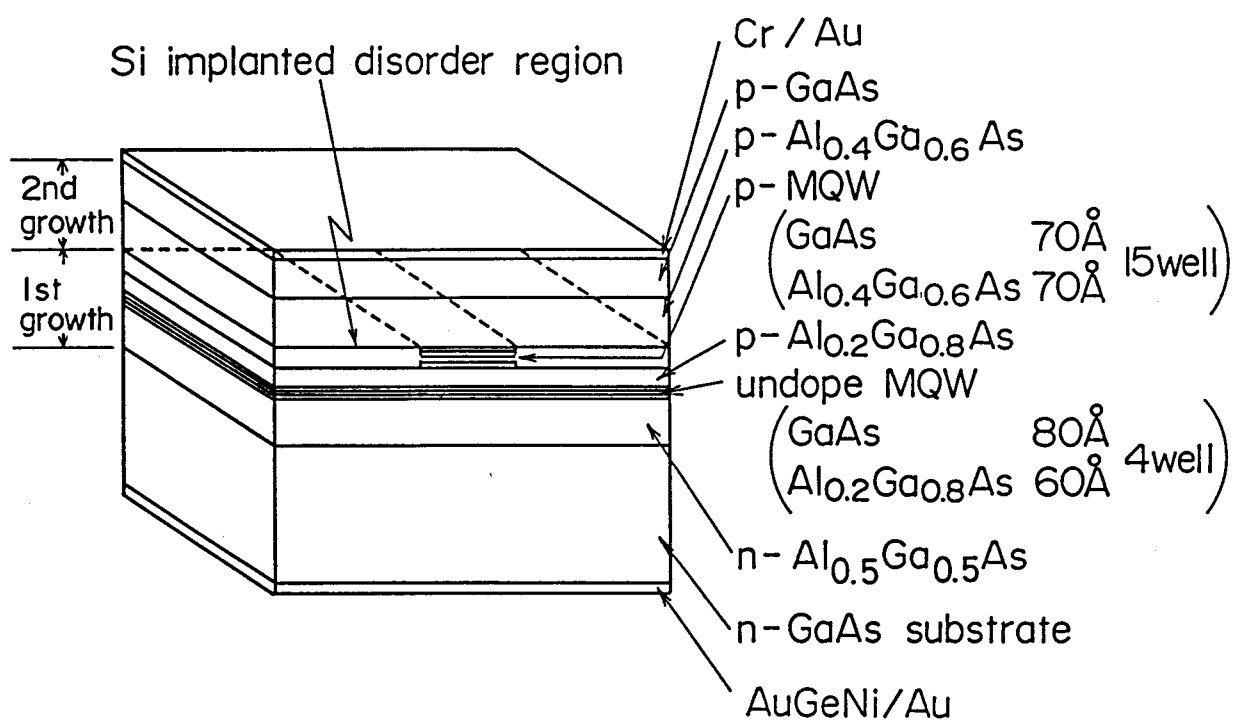


図4.2 Siイオン打ち込みMQW-BOGレーザの構造

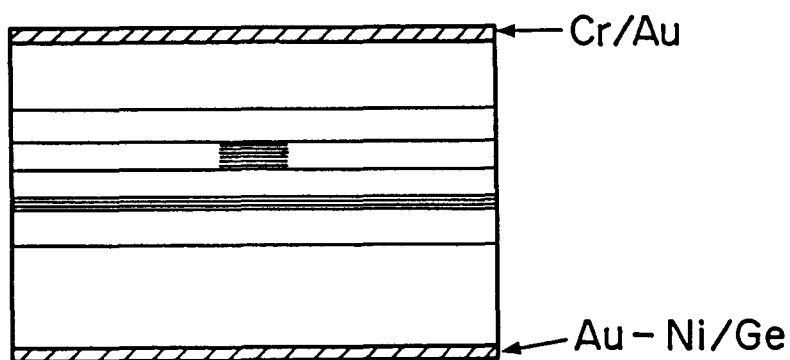
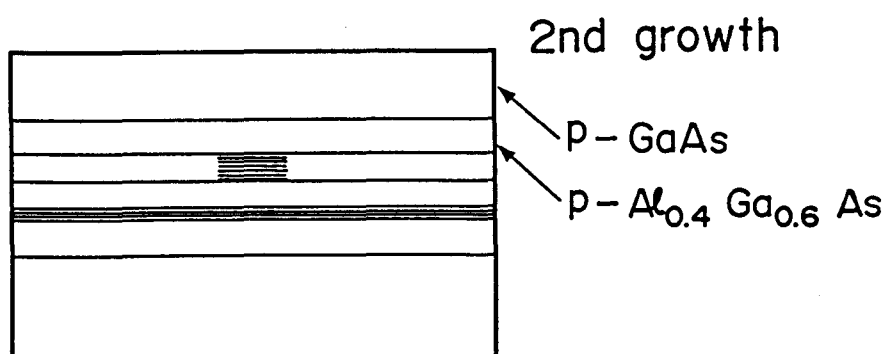
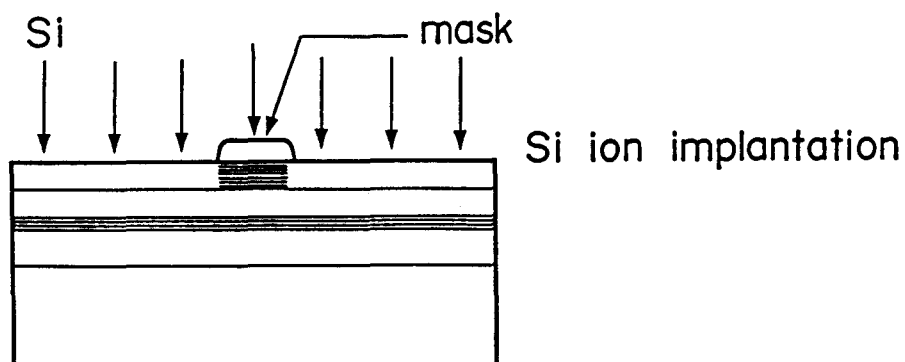
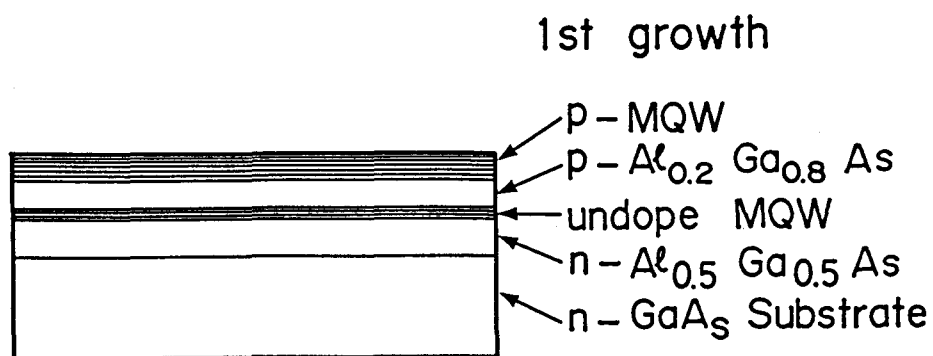


図4.3 Siイオン打ち込みMQW-BOGレーザの作製プロセス概要

から $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の深さにある多重量子井戸光導波層を、イオン打ち込みによって無秩序化することは非常に難しい。イオン打ち込みが拡散に比べて有利な点があるにも係らず、これまで実際の多重量子井戸レーザの作製に応用された例がほとんど無いのは、このような理由によっている。本試作では図 4. 3 に示したように、最初の結晶成長では多重量子井戸光導波層までで成長を止めておき、次いでこの層を無秩序化するために Si イオンを打ち込み、その後で上部のクラッド層を成長することによって、上に述べたような困難を解消している。また活性層には Si イオンを打ち込まないので、イオン打ち込みによって生じる欠陥に基づく活性層の劣化を避けることが出来る。さらにこの構造は Si イオン打ち込みによって、埋め込み光導波路の形成と同時に、電流閉じ込めのための p n p n 構造が形成できるようになっている。すなわち、結晶成長ではアンドープの活性層をはさんで下部は n 型、上部は p 型の結晶を成長しているので、Si イオンが打ち込まれないストライプ領域では p n 接合に電流が流れるのにたいし、Si イオンの打ち込まれた領域では新たに形成された p n p n 構造のために電流は流れなくなるので、外から加えた電流はストライプ領域にのみ閉じ込められる。

素子作製プロセスの詳細を図 4. 4 に示す。以下に、各々のプロセスについて少し詳しく述べる。

1) 基板エッチングおよび結晶成長 (1) ;

結晶成長は MBE を用いた。成長温度は 680°C である。各層の組成、厚さ、ドーピング濃度についての詳細なデータを、表 4. 1 にまとめて示した。あらかじめ合わせマークを形成した n-GaAs (100) 基板の上に先ず GaAs 層 ($2\text{ }\mu\text{m}$) を成長した後、界面で発生する欠陥の成長を防ぐ目的のために、バッファ層として膜厚が各々 30 nm の $\text{n-Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ -GaAs MQW 層 (計 $0.24\text{ }\mu\text{m}$) を成長し、次いで $\text{n-Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ クラッド層 ($2\text{ }\mu\text{m}$)、多重量子井戸活性層 ($0.06\text{ }\mu\text{m}$) および $\text{p-Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ 光導波層 ($0.4\text{ }\mu\text{m}$)、p-多重量子井戸光導波層 ($0.23\text{ }\mu\text{m}$) を成長する。ただし、図 4. 1 および 4. 2 では簡単のため MQW バッファ層は省いてある。ここで MQW 光導波層の厚さは、第 2 章で得られた結果を参考にして、4) の Si イオン打ち込みおよび 7) の熱処理条件のもとで MQW が十分に無秩序化するように、また $\text{p-Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ 光導波層の厚さは、イオン打

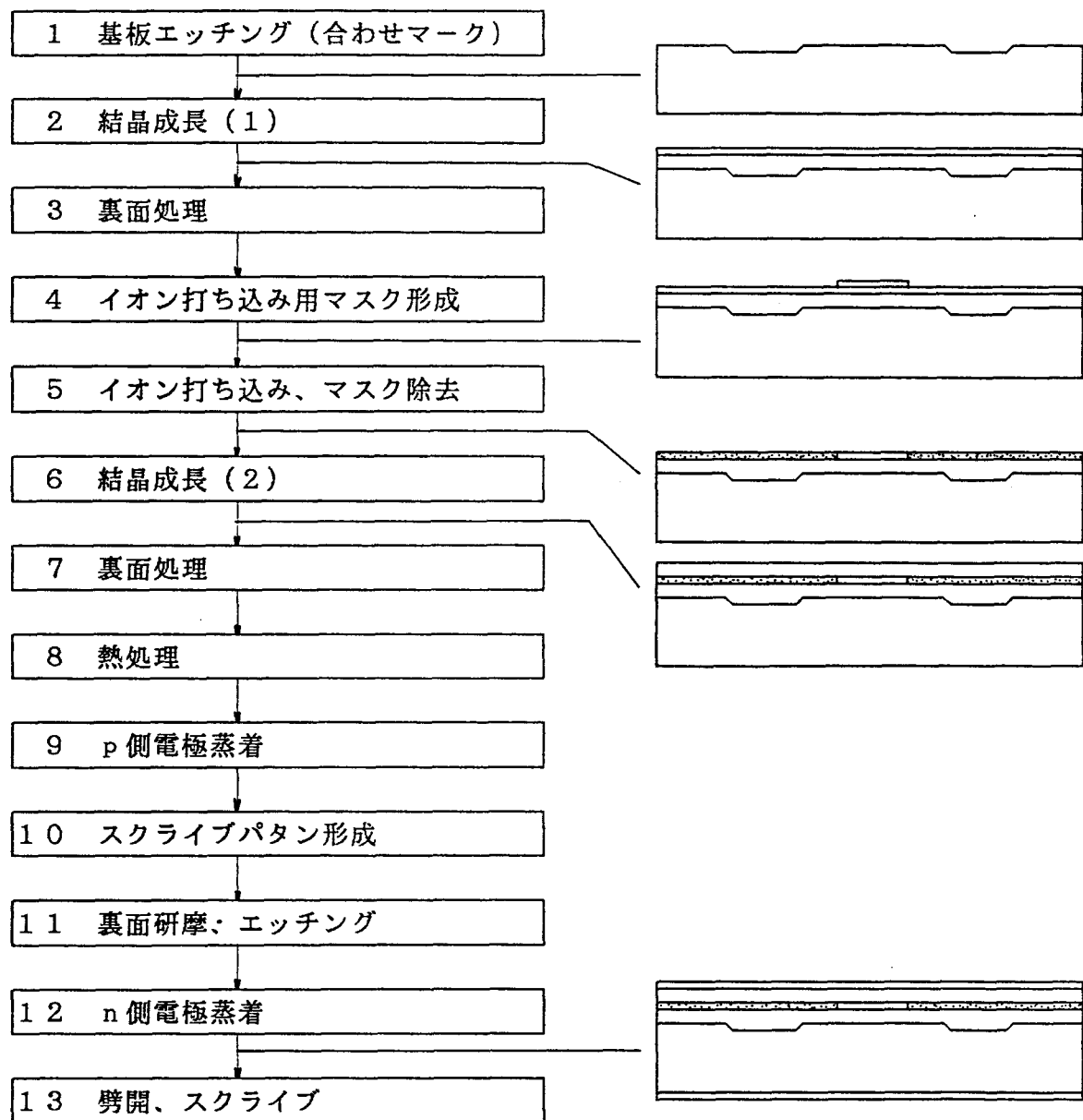


図4.4 Siイオン打ち込みMQW-BOGレーザの作製工程図

表4.1 Siイオン打ち込みMQW-BOGレーザの
結晶成長層の厚みとドーパント濃度

layer	materials	thickness (μm)	dopant ($\times 10^{18} \text{cm}^{-3}$)
cap layer	p-GaAs	1.0	Be 5
cladding layer	p- $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$	1.5	Be 2
guide layer	p-MQW 15wells $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}(7\text{nm})/\text{GaAs}(7\text{nm})$	0.23	Be 2
	p- $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$	0.4	Be 2
active layer	undoped MQW 4wells $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}(6\text{nm})/\text{GaAs}(8\text{nm})$	0.06	-
cladding layer	n- $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$	2.0	Si 2
buffer layer	n-MQW 4wells $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}(30\text{nm})/\text{GaAs}(30\text{nm})$	0.24	Si 2
	n-GaAs	2.0	Si 2
substrate	n-GaAs	-	Si 5

ち込みによる欠陥が活性層に形成されるのを防ぐために、Si イオンが活性層に到達しないように設計した。

2) 裏面処理；

ここでは、結晶基板をMBE結晶成長のために貼付た治具から取外し、つぎのフォトリソグラフィプロセスのために基板の裏面を滑らかにするための処理を行った。

3) イオン打ち込み用マスク形成；

最初にイオン打ち込み用マスク（フォトレジスト）による結晶表面の汚染を防ぐために、プラズマCVDによって厚さ約 $0.04\text{ }\mu\text{m}$ の SiO_2 膜を形成した。次いで、通常のフォトリソグラフィ技術を用いて導波路となるストライプパターンを形成した。イオン打ち込みのマスクとなるフォトレジストは、シップレイ社のAz-1400-31を用い、その厚さを $1\text{ }\mu\text{m}$ とした。

4) Si イオン打ち込み、マスク除去

Si イオンの打ち込みは第2章の実験結果をもとに、つぎのような条件で行った。

加速エネルギー 80 keV

打ち込み量 $3 \times 10^{14}\text{ cm}^{-2}$

この条件では、打ち込まれたSi イオンは光導波層の無秩序化には十分な量で、且つ活性層には到達しないので、イオン打ち込みによる活性層の発光効率の劣化を避けることができる。また光導波層は結晶成長時にp型ドーパントであるBeを $2 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ 添加してあるが、このSi イオン打ち込みによって、打ち込まれた領域はn型へと反転する。この後、反応性イオンエッチング（RIE）によってフォトレジストを、さらに化学エッチングによって SiO_2 膜を除去した。

5) 結晶成長（2）

再びMBEによって $\text{p-Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ クラッド（ $1.5\text{ }\mu\text{m}$ ）および p-GaAs キャップ層（ $0.5\text{ }\mu\text{m}$ ）を成長した。成長温度は一回目と同じ 680°C であった。2回目の結晶成長に先立ち、基板表面を静浄化するために、基板を 700°C 、 5 min 加熱して、MQW光導波層の最上層を蒸発させた後、クラッド層を成長した。

6) 裏面処理

2) と同じように結晶を治具から取外し裏面をエッチング、研磨で滑らかにした。

7) 熱処理

超格子を無秩序化するための熱処理は、Si イオン打ち込みの後（2 回目結晶成長の前）に行うことも可能である。熱処理を、Si イオン打ち込みの前と後に行った2 種類の試料を作製して結晶界面の比較を行ったが、SEM による観察の範囲内では差異は認められなかった。しかし、熱処理による界面のあれを少しでも防ぐために、熱処理は2 回目の結晶成長の後とした。この場合にはSi イオンを打ち込んだ層の上部に厚さ2.5 μm のGaAs 層がすでに形成されているので、熱処理はAs 雰囲気で行う必要はなくなる。熱処理条件はつぎの通りであった。

温 度 850℃

時 間 60min.

雰 囲 気 H_2/N_2

(face to face contact)

8) p 側電極蒸着

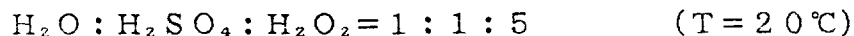
通常の抵抗加熱法でAuZn/Au を蒸着し、 N_2 雰囲気下、430℃、90s でアロイ化した。電極のパターンニングはまったくしておらず、全面電極とした。

9) スクライブパタン形成

プロセスの最後に行う劈開、スクライブのためのパターンをフォトリソグラフによって形成する。

10) 裏面研磨、エッチング

このプロセスはn 側電極蒸着のために裏面を滑らかにすること、および劈開を容易にするために結晶の厚さを薄くする目的で行う。先ず結晶の裏面を研磨剤で研磨して、厚さを約180 μm と薄くする。その後化学エッチングで最終厚さを約100 μm にするとともに表面を鏡面にする。使用したエッチング液の組成はつぎのとおりである。



11) n 側電極蒸着

AuGeNi/Au をp 側電極とまったく同様の方法で蒸着した

12) 劈開、スクライブ

以上の様にして出来上がったウエハーを劈開およびスクライブして共振器長約 300

μm のチップに切り出した。

図4.5に実際に作製したレーザ素子をステンエッチした試料の断面SEM写真の一例を示す。Siの打ち込まれた多重量子井戸光導波層が無秩序化を起し、埋め込み構造の光導波路が形成されていることがわかる。また1回目と2回目の成長界面は滑らかであり、特に異常は見られない。

図4.6に試作したレーザ素子の電流-電圧(I-V)特性を示す。この結果から正常なpn接合が形成されていることがわかる。この構造のレーザの特徴の1つはストライプの外側がpnpn構造となっており、電流はストライプの領域にのみ流れることであった。試作したレーザ素子の自然発光の近視野像を観測したところ、自然発光はストライプ領域にのみ限られていた。このことから、ストライプの外側に打ち込まれたSiは、p-多重量子井戸光導波層を突き抜けることなく、多重量子井戸活性層との間の $p\text{-Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ 層で止まっており、pnpn電流障壁層が形成されていることが明らかとなった。

以上述べてきたこのレーザの作製プロセスは、どの工程においても表面は完全に平坦であり、ドライあるいはウエットエッチングをまったく使わずに埋め込み光導波路を形成することができる。従来、埋め込み光導波路はウエットエッチングと埋め込み結晶成長の組合せで作製されているため全体のプロセスが複雑で、且つその制御が難しかった。それにたいし、本レーザの構造および作製法は非常に単純で制御性にも優れているという特徴がある。

4.2.2. 素子特性

試作レーザの電流-光出力(I-L)特性の一例を図4.7に示す。測定したレーザのストライプ幅および共振器長は各々 $3.5\mu\text{m}$ および $300\mu\text{m}$ である。測定はパルス駆動(パルス間隔 $1\mu\text{s}$, パルス幅 30ns)で行った。閾電流値(I_{th})は 28mA で、光出力は 40mW 以上まで直線的に増加しており、利得導波形レーザで良く見られる折れ曲がり(キンク)の発生は見られない。このことは、埋め込み光導波路とその周りとの間の

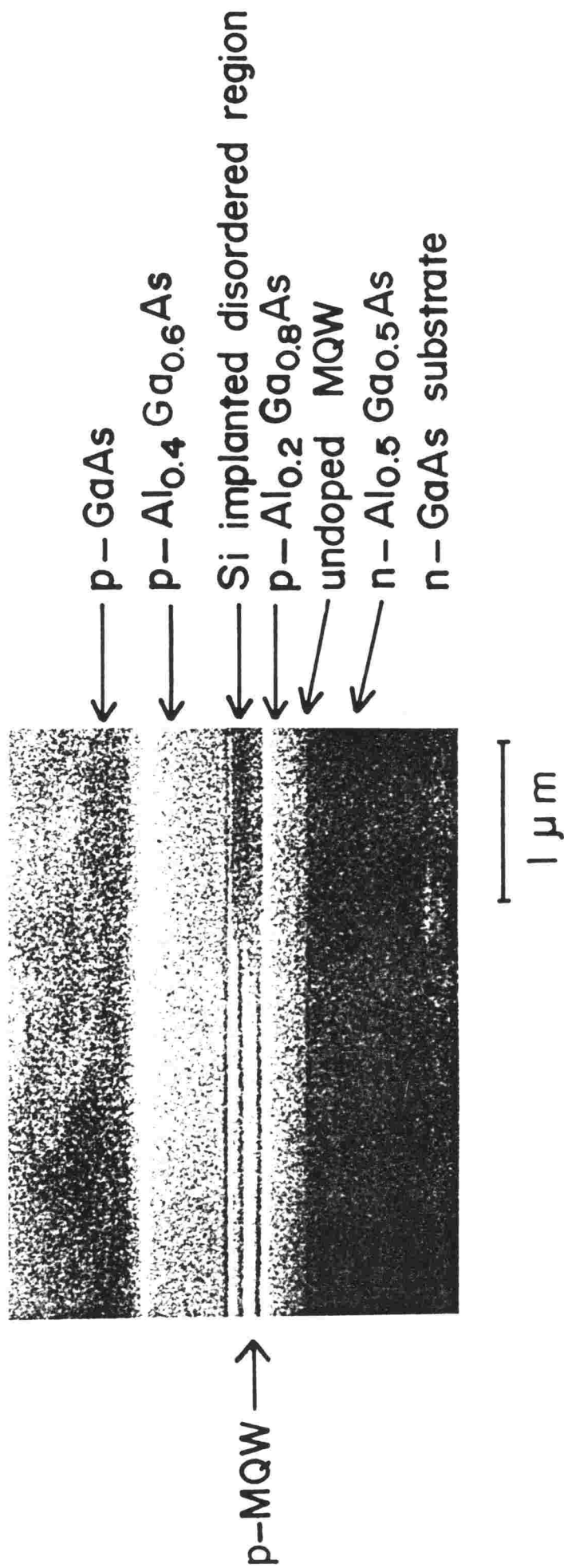


図4.5 MQW-BOGLEDの断面SEM写真

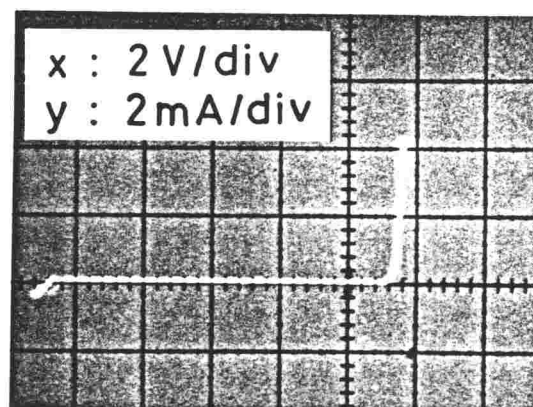


図 4 . 6 レーザ素子の電流－電圧特性

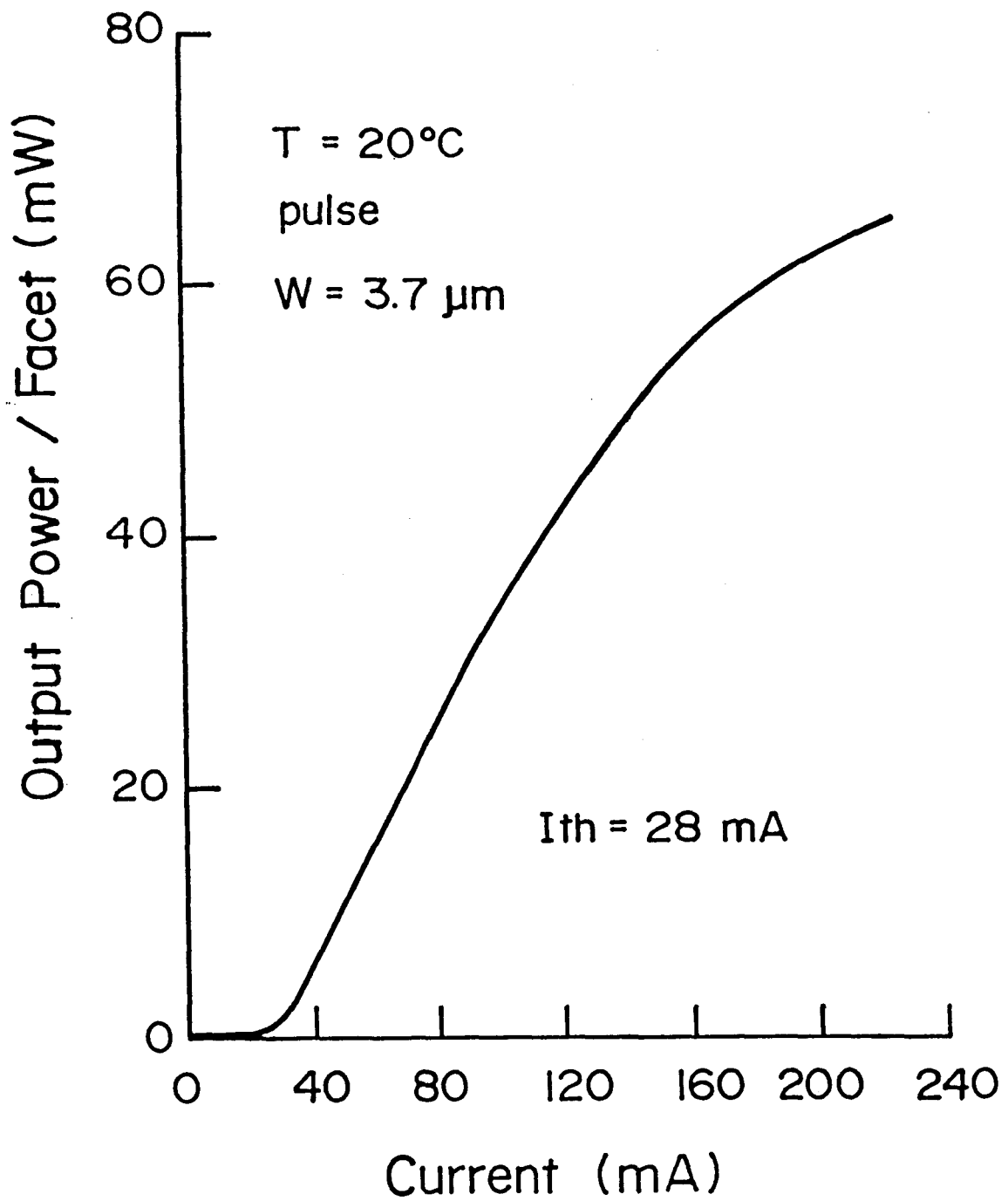


図4.7 Siイオン打ち込みMQW-BOGレーザの電流-光出力特性

屈折率差が、注入されたキャリアによる屈折率変化よりも大きなため、導波光が安定に閉じ込められていることを意味している。光出力は40 mW以上になると飽和する傾向を示している。一般にこのような光出力の飽和傾向の原因として、発振領域の温度上昇および注入電流の漏洩の2つが考えられる³³⁾。しかし本測定はパルス駆動で行なっているので発振領域の温度上昇は無視することが出来る³⁵⁾。したがってこれは、ストライプの横のAlGaAs層の電流ブロック層のpn接合から電流が漏洩しているためと考えられる。すなわち、レーザ素子に順方向に電界を印加すると、ストライプ以外の電流障壁層で、無秩序化した領域とp-Al_{0.2}Ga_{0.8}As層に逆電圧が印加される。p-Al_{0.2}Ga_{0.8}As層の表面に近い部分は、Siイオン打ち込みによってn型となるので、この層のp領域の幅は無秩序化したn領域よりも狭くなる。このためp-Al_{0.2}Ga_{0.8}As層の空乏層が下に伸びてパンチスルーしてしまい、その結果電流が漏洩すると考えられる。

一枚のウェハから無作為に選んだ8個のレーザのI-L特性を図4.8に示す。また同様に抽出した44個のレーザの閾電流値の分布を図4.9に示す。全体の約80%の閾電流値が30~40 mAの間の狭い範囲に分布しており、バラツキは少ない。

レーザ発振状態での発振効率を表す外部微分量子効率 (η_d) はつぎの式によって与えられる。

$$\eta_d = \frac{2 \Delta P_o / h \nu}{\Delta I / q} \quad \text{--- (4.1)}$$

ここで ΔP_o 、 ΔI は各々電流および光出力の増分、 h 、 ν 、 q は各々プランク定数、光の振動数および素電荷である。この式を用いて図4.7の結果から算出した外部微分量子効率(η_d)の値は70%であった。この値はZn拡散を用いて作製されたMQW-BOGLEーザの $\eta_d = 37\%$ に比べ、約2倍の高効率となっている³³⁾。このことはZn拡散によるMQW-BOGLEーザよりも漏洩電流が少ないことを意味している。また、一般にイオン打ち込みは結晶内に欠陥を増加させるため、非発光中心が増加し、発光効率を悪くするおそれがある。しかし、試作レーザの閾電流値がZnの拡散による無秩序化を用いて作られた同様の構造のレーザよりも低いこと、微分量子効率が70%と高いことから、本試作レーザにおいては発光効率の劣化は無いといえる。

半導体レーザからの出射光特性は、横モード制御とも密接な関係をもっている。出射光

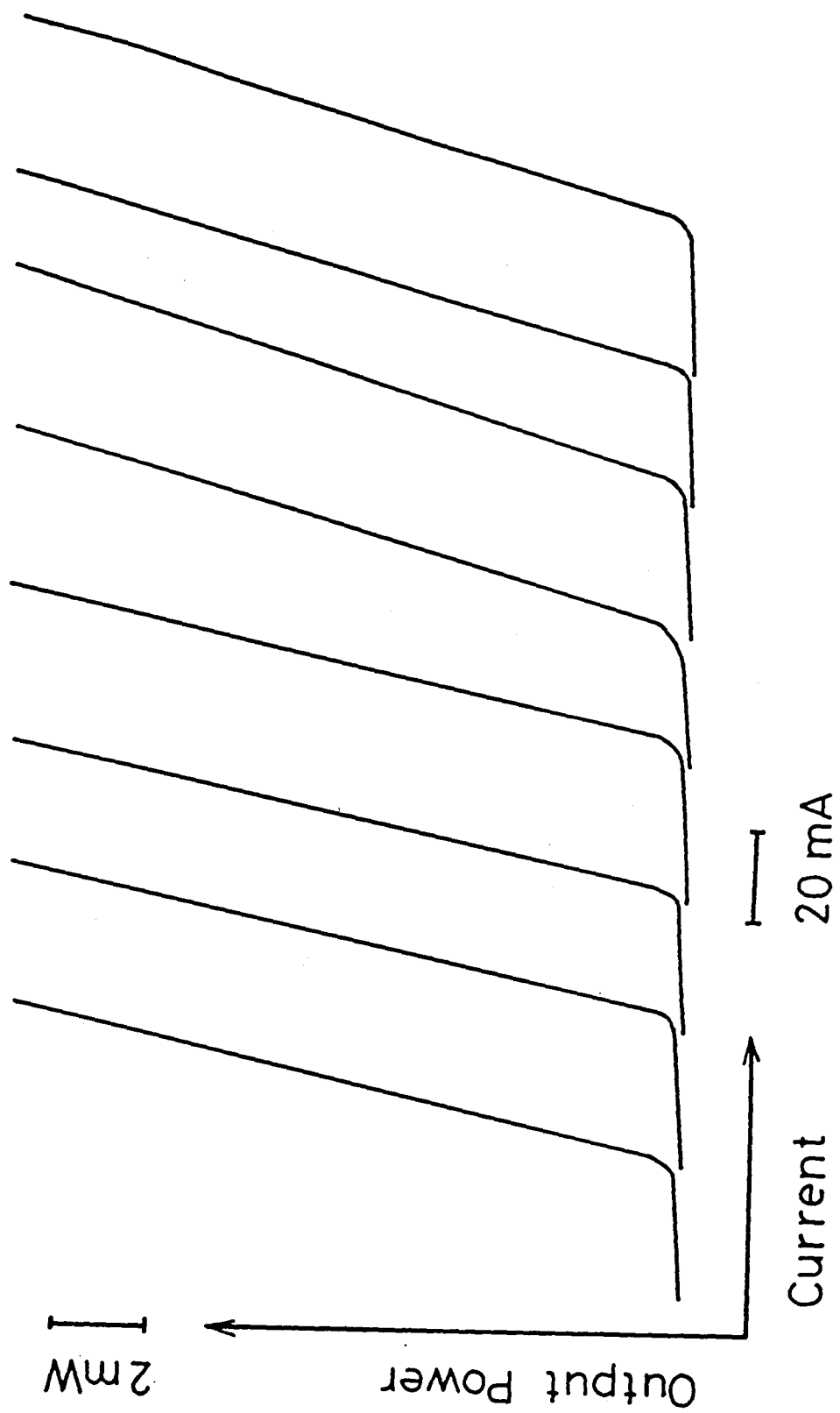


図4.8 電流-光出力特性のウエハ内のばらつき

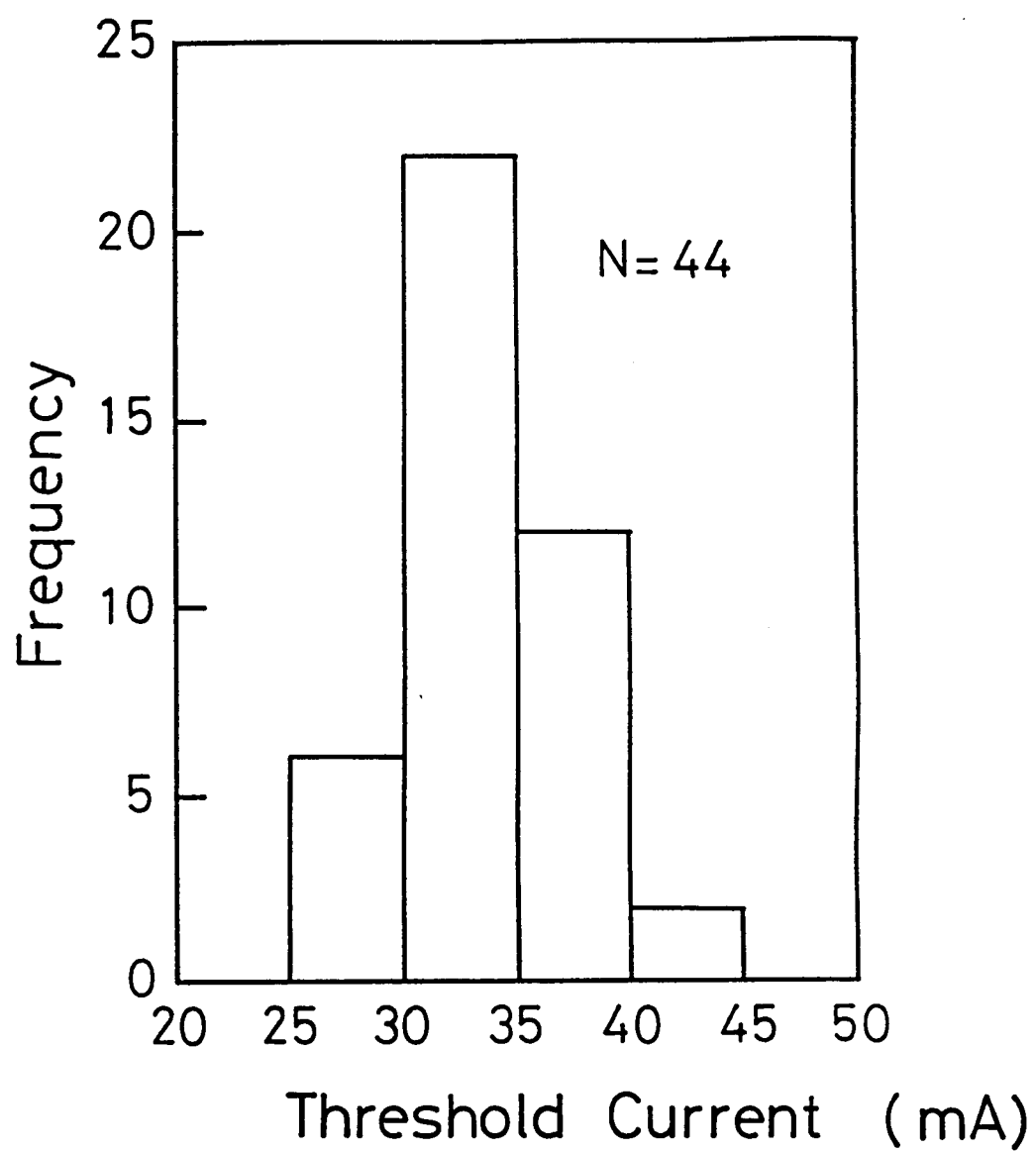


図4.9 閾電流値のウェハ内頻度分布

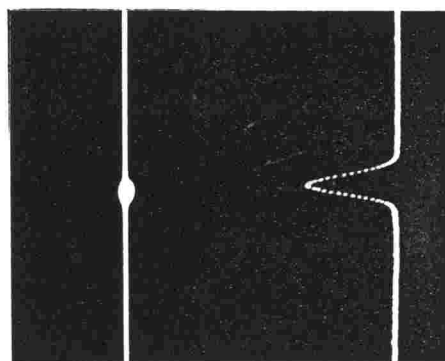
特性を議論する場合の基礎となるのが半導体レーザ出射端面での近視野像である。試作したレーザからの出射光の近視野像を図4.10に示す。高い光出力まで単一基本モードで発振していることがわかる。図4.11に各発光強度における出射光の遠視野像を示す。50 mW以上の発光強度にいたるまで単一のピークを示し、単一基本横モードで発振している。またそのプロファイルは非常に滑らかである。通常のBHレーザでは、その遠視野像に細かな凹凸が観測される⁷⁸⁾。これは埋め込み導波路の側面において導波光の一部が散乱され、この散乱光と導波光との干渉によって生じるためであることが報告されている⁷⁹⁾。図4.11に示した遠視野像に従来のBHレーザのような凹凸が見られないということは、Siイオン打ち込みによって作られた導波路の側面が非常に滑らかであることを意味している。

発振スペクトルの測定結果を図4.12に示す。このときの注入電流は閾値電流の1.1倍で、パルス駆動（パルス間隔1 μ s, パルス幅30 ns）で測定した。発振波長は833 nmであった。一般にパルス駆動では直流駆動に比べて縦モードは多モードになりやすいとされているが、このレーザは図からわかるように単一縦モードで発振している。これは、MQWレーザの利得スペクトル幅が従来のDHレーザよりも狭いために、試作したレーザの縦モードがより安定となっているためであると考えられる。

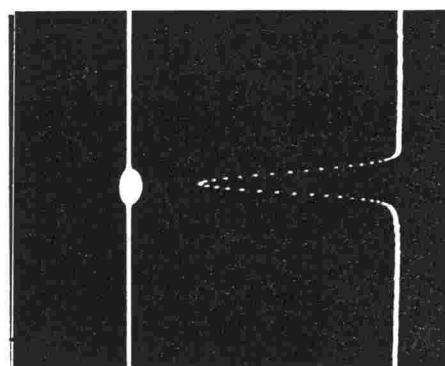
温度特性はデバイスを実用化する上で重要な特性の一つである。半導体レーザの閾電流値（ I_{th} ）の温度特性は、通常つぎの式で表される。

$$I_{th} = I_0 \cdot \exp(T/T_0) \quad (4.2)$$

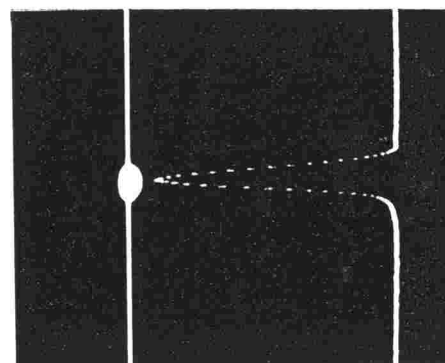
ここでTは活性層の温度、 T_0 は特性温度と呼ぶ量で、この値が大きいほど閾電流値の温度変化は小さい。特性温度 T_0 は0.8 μ m帯波長AlGaAsレーザでは100～160 Kの値である。試作したレーザのI-L特性の温度依存性を図4.13に、閾電流値の温度依存性を図4.14に示す。閾電流値の温度依存性は330 °K以上と以下で異なる。330 °K以下では T_0 は110 °Kであるが、これより高温側では47 °Kと低い値を示す。高温での T_0 が低い原因は、ストライプの横のpn接合から少量の電流が漏洩していること、および高温になると電子のエネルギーが高くなって、クラッド層にあふれ出る（オーバフロー）ためと考えられる。このような原因で生じる低い T_0 は、結晶成長技術の改善、およびレーザ構造の最適化により、改善することが出来ると考えている。



4.2 mW



7.0 mW



15 mW

図4.10 Siイオン打ち込みMQW-BOGレーザーの近視野像

光の強度分布は像中の横の線に沿って測定されている

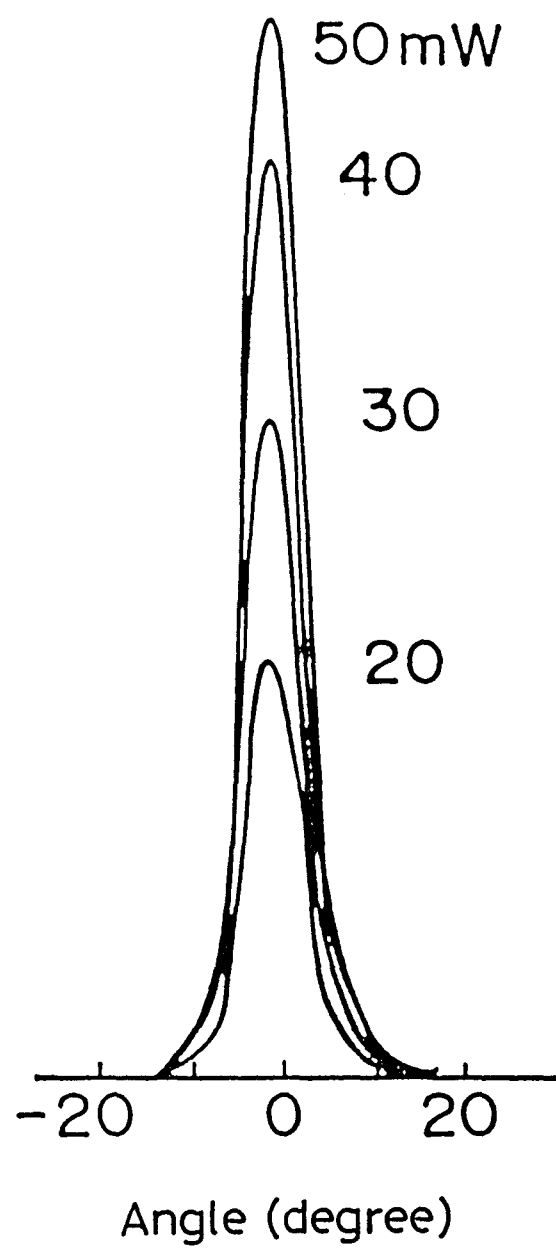


図4. 11 Siイオン打ち込みMQW-BOGレーザの接合面に平行な遠視野像

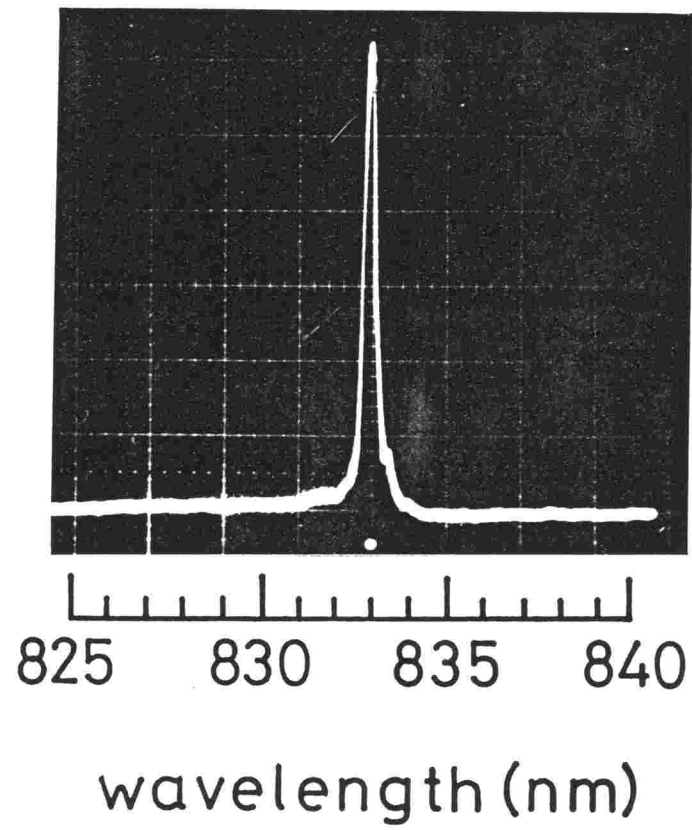


図4.12 Siイオン打ち込みMQW-BOGレーザの発振スペクトル

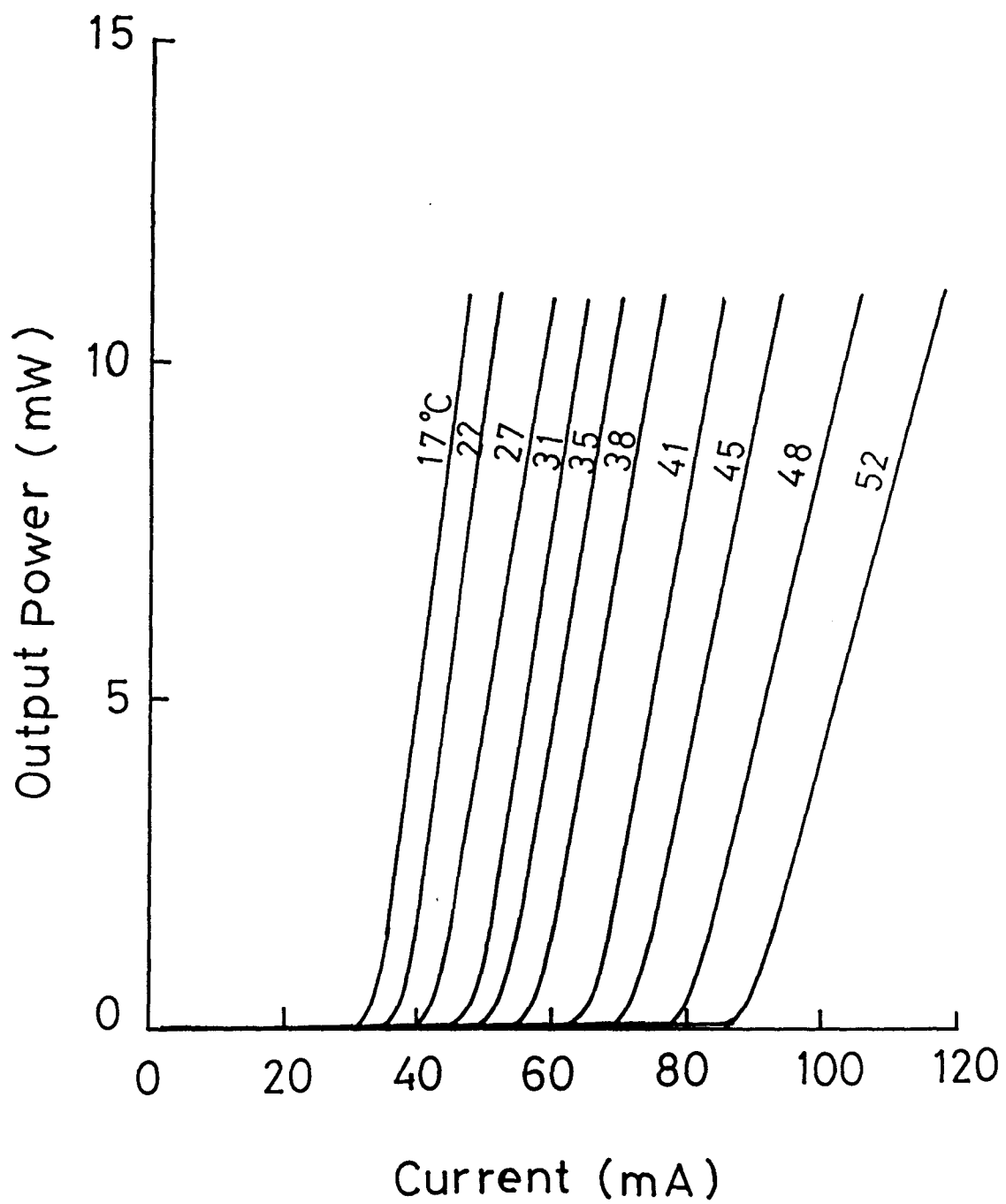


図4.13 Siイオン打ち込みMQW-BOGレーザの
電流-光出力特性の温度依存特性

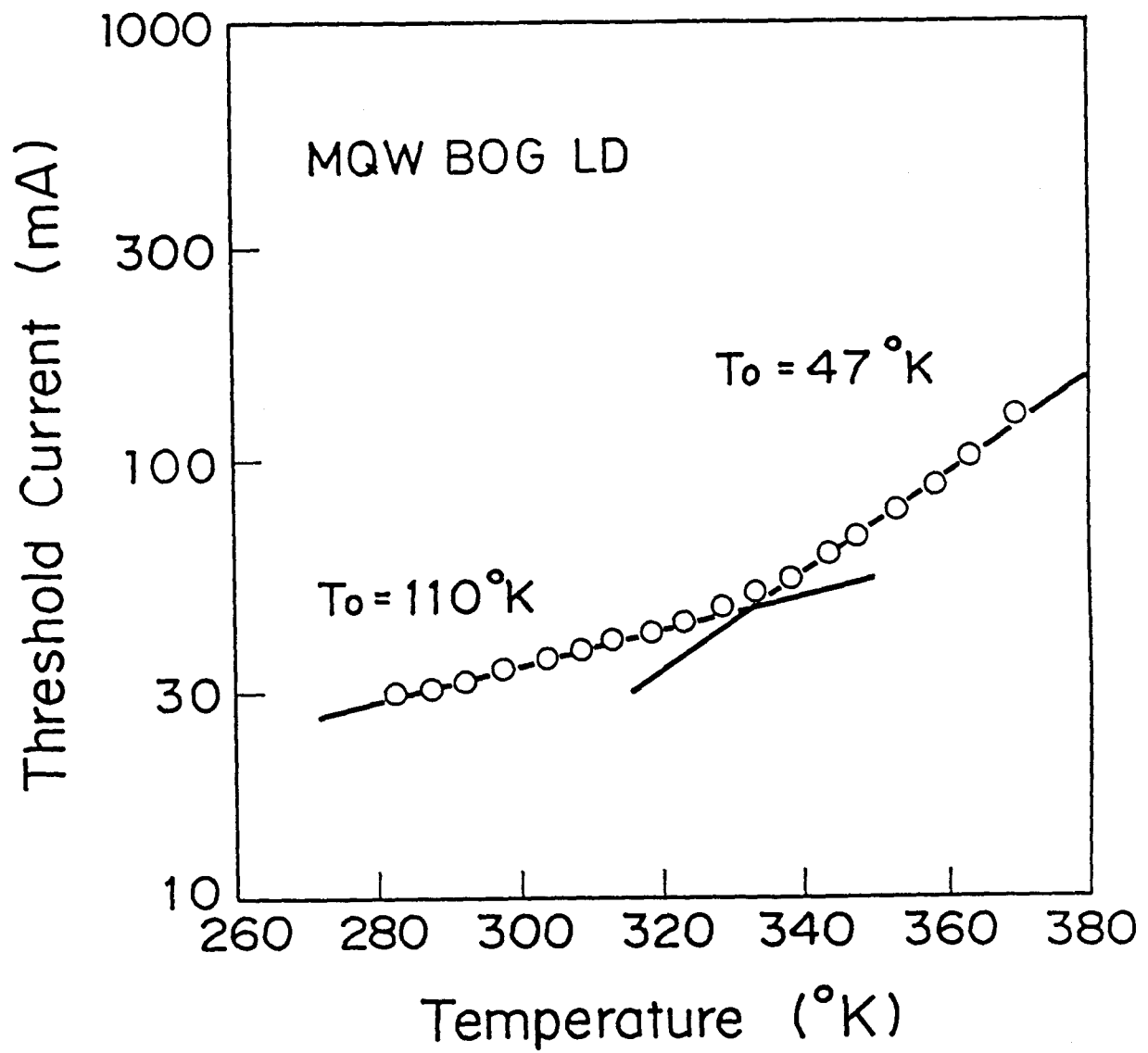


図4.14 Siイオン打ち込みMQW-BOGレーザの閾電流値温度特性

以上、Si イオン打ち込みによって作製した、埋め込みMQW光導波路をもつ AlGaAs レーザの基本特性を測定し、閾電流値が低いこと、高い光出力まで単一基本横モードで発振していること、さらに縦モードも単一モードで発振していることを確かめた。これらの実験結果から、試作したレーザは高光出力まで屈折率導波形となっているとすることができる。一般にイオン打ち込みは結晶内に欠陥を増加させるため、非発光中心が増加し、発光効率を悪くするおそれがある。しかし、試作レーザの閾電流値がZnの拡散による超格子の無秩序化を用いて作られた同種構造のレーザよりも低いこと、微分量子効率が70%と高いことから、本試作レーザにおいては発光効率の劣化は無いといえる。

4. 2. 3 ま と め

Si イオン打ち込みによる AlGaAs-GaAs 超格子の無秩序化現象が、光素子の作製に有用であることを確かめるために、埋め込み多重量子井戸光導波路をもつ AlGaAs-GaAs 多重量子井戸レーザ (MQW-BOG LD) を試作した。このレーザの特徴は次のとおりである。

- (1) エッチングの工程をまったく用いずに、すなわち完全なプレーナプロセスで埋め込み光導波路を形成できる。
- (2) MQW活性層とMQW光導波路が分離されているため、活性層のMQW組成、構造を導波路と独立に設計できる。
- (3) 活性層はイオン打ち込みの影響を受けないので、イオン打ち込みによって形成される結晶内の欠陥はレーザの特性を劣化させない。
- (4) 埋め込みMQW光導波路と、ストライプ領域以外の電流狭窄構造 (pnpn構造) が同時に形成できる。

試作したレーザの特性を測定し、以下の結果を得た。

- (1) 閾電流値の最低値は28mAと低く、そのウェハー内でのバラつきも小さい。
- (2) 電流-光出力特性は35mWの出力まで非常に良い直線性を示し、光学損傷による

破壊にいたるまでキンクの発生はまったく認められない。

- (3) 外部微分量子効率 η_{ext} は70%で、Zn拡散で作成した同様の構造のMQW-BOGレーザに比べ約2倍の値であった。
- (4) 近視野像、遠視野像とも高光出力まで完全な単峰性を示し、このレーザが単一基本横モードで発振していることが確かめられた。
- (5) パルス駆動で測定した出射光スペクトルは $I/I_{\text{th}} = 1.1$ の注入電流で単一縦モードであった。
- (6) 以上のことから試作したレーザは屈折率導波形であると結論することができる。
- (7) これらの結果をまとめると、Siイオン打ち込みによるAlGaAs-GaAs超格子の無秩序化現象を用いることによって、従来の方法では困難であった屈折率導波形の多重量子井戸レーザを、エッチングを必要としない簡単なプロセス（プレーナ・プロセス）でしかも再現性よく、作製することが可能となることが示された。

4.3 集束Beイオンビーム打ち込みを用いたマスクレスプロセスによる屈折率導波形AlGaAs-GaAs多重量子井戸レーザの試作

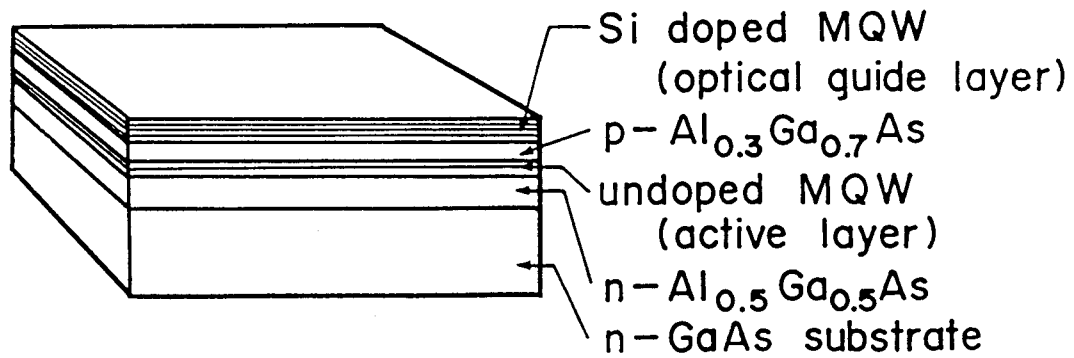
4.3.1 レーザ構造および作製プロセス

本節では第3章で述べた集束イオンビーム打ち込みを用いたマスクレスプロセスによるAlGaAs-GaAs超格子の無秩序化現象を、前節と同様の屈折率導波形多重量子井戸レーザの作製に応用したことについて述べる⁴³⁾。

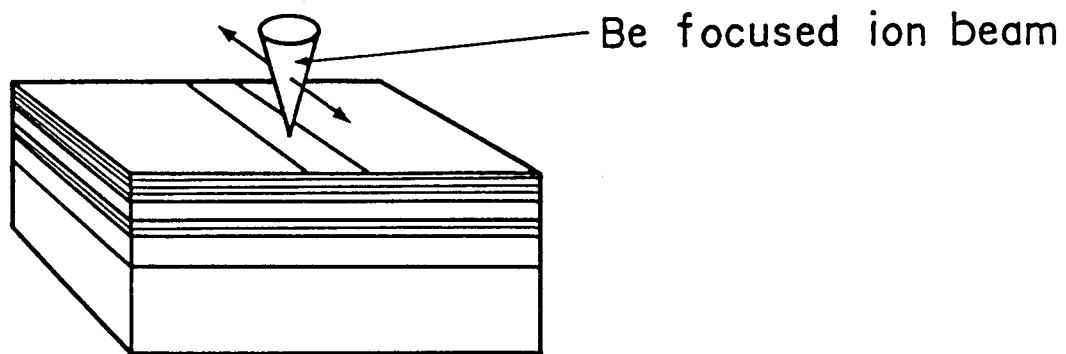
集束イオンビーム打ち込みによって超格子を選択的に無秩序化する手段には、Siを打ち込む方法と、あらかじめSiをドーピングした結晶にBeを打ち込む方法とが考えられる。前者の場合にはイオンを打ち込んだ領域が無秩序化されるのに対し、後者の場合にはイオンを打ち込まない領域が無秩序化される。MQW-BOGレーザの埋め込み光導波路の形成に必要な超格子（多重量子井戸）領域の幅は2～5μm程度である。したがって集束イオンビーム打ち込みによって屈折率導波形レーザを作製する場合には、集束Beイオンビーム打ち込みによる超格子の無秩序化抑制現象を用いる方が、集束Siイオンビームを用いる場合に比べ、イオン打ち込みに要する時間は遥かに少なくて済むことになる。

図4.15に集束Beイオンビーム打ち込みを用いた試作MQW-BOGレーザの構造および作製プロセスを示す。構造、作製プロセスとも、前節のSiイオン打ち込みによるものとほとんど同じであるが、イオン打ち込みがマスクを使わない集束イオンビームを用いていること、およびMQW光導波層のドーピング不純物がn型のSiとなっている点のみが異なる。結晶成長の各層の組成、膜厚およびドーパントの種類・濃度を表4.2に示す。1回目の結晶成長でn-GaAsバッファ層、n-MQWバッファ層、n-AlGaAsクラッド層、アンドープMQW活性層、p-AlGaAs光導波層、n-MQW光導波層を順に成長する。n-MQW光導波層のSi濃度は $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である。1回目の成長後、集束イオンビーム打ち込み装置を用いてBeイオンを加速エネルギー40keVで、 $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 打ち込んだ。イオン打ち込みの位置検出は前章の図3.3に示した様に、結晶成長に先立ってウェットエッチングによって基板上に形成したマークを使った。打ち込んだパターンと打ち込み条件を図4.16に示す。ストライプの

(a) 1st growth



(b) FIB implantation



(c) 2nd growth and annealing

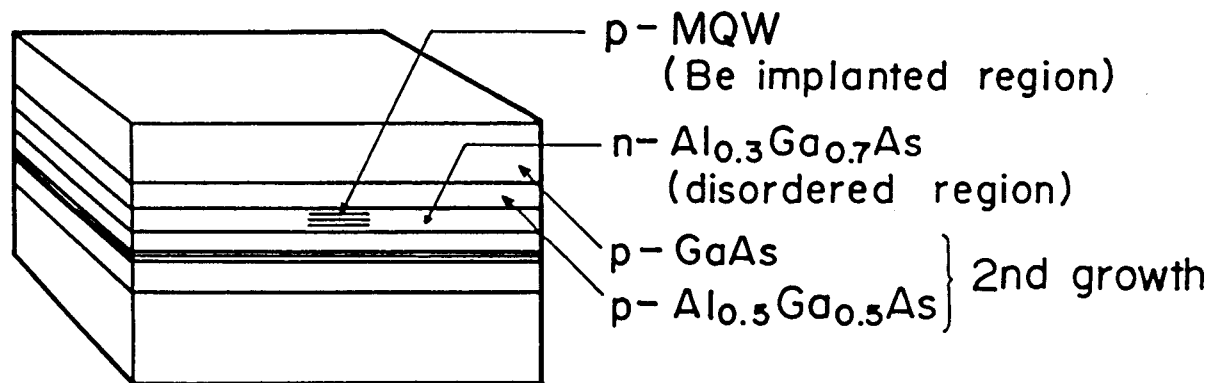
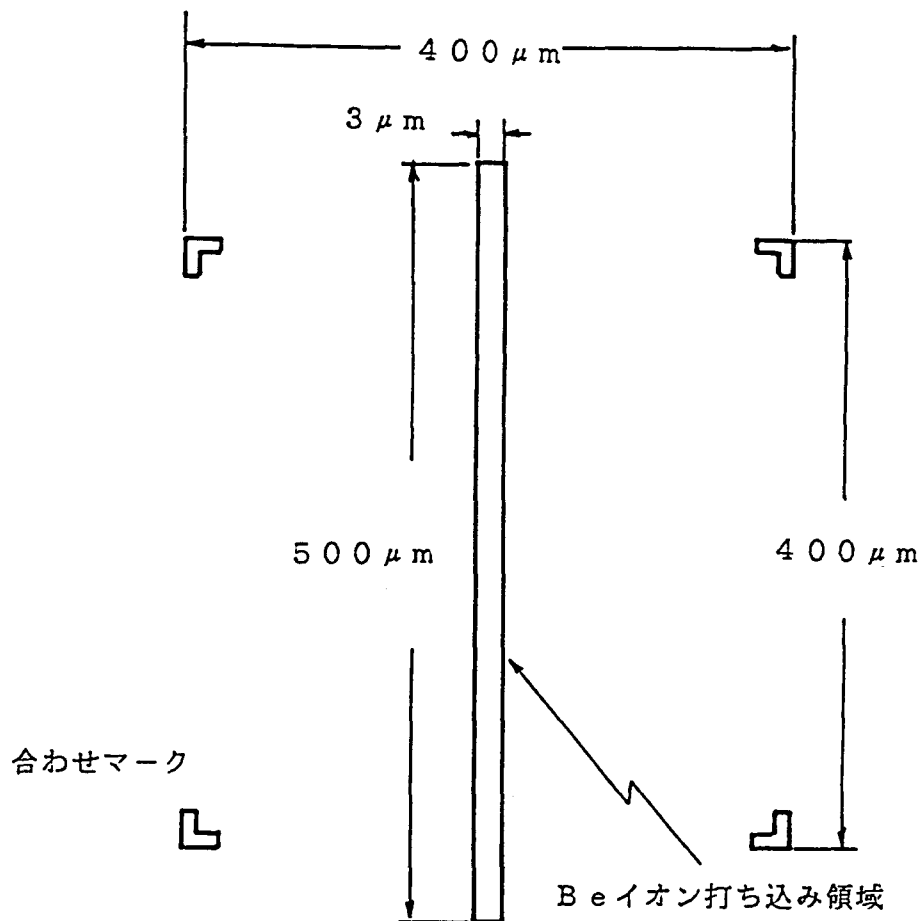


図4.15 集束Beイオンビーム打ち込みMQW-BOGレーザの作製プロセス概要

表4. 2 集束Beイオンビーム打ち込みを用いたMQW-BOGレーザの
結晶成長層の厚みとドーパント濃度

layer	materials	thickness (μm)	dopant ($\times 10^{18} \text{cm}^{-3}$)
cap layer	p-GaAs	1.0	Be 5
cladding layer	p-Al _{0.5} Ga _{0.5} As	1.5	Be 2
guide layer	p-MQW 15wells Al _{0.5} Ga _{0.4} As(7nm)/GaAs(7nm)	0.23	Si 4
	p-Al _{0.3} Ga _{0.7} As	0.4	Be 2
active layer	undoped MQW 4wells Al _{0.3} Ga _{0.7} As(6nm)/GaAs(9nm)	0.06	-
cladding layer	n-Al _{0.5} Ga _{0.5} As	2.0	Si 2
buffer layer	n-MQW 4wells Al _{0.5} Ga _{0.5} As(30nm)/GaAs(30nm)	0.24	Si 2
	n-GaAs	2.0	Si 2
substrate	n-GaAs	-	Si 5



集束Beイオンビーム打ち込み条件

加速エネルギー	40 keV
ドーズ量	$5.7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (dwell time 2ms)
イオン電流	6.3 pA
ビーム径	$0.3 \mu\text{m} \phi$

図4.16 集束Beイオンビーム打ち込みMQW-BOGレーザの
Beイオン打ち込み条件

幅は $3\ \mu\text{m}$ 、長さは劈開に必要な余裕を見込んで $400\ \mu\text{m}$ とした。これに引き続き2回目の成長で、 p-AlGaAs クラッド層および p-GaAs キャップ層を形成する。以上の2回の結晶成長でストライプ以外の領域に pnpn 構造が形成される。

p-AlGaAs 光導波層の厚さと Be イオンの打ち込み条件は次のようにして定めた。 Be イオンの打ち込みエネルギー、ドーズ量は、 Be イオンの打ち込まれた MQW 光導波層の無秩序化が十分に抑制され、且つ、 MQW 活性層には届かないように注意深く選択する必要がある。今の場合、電流が注入されるストライプ領域にイオンを打ち込むので、イオン打ち込みによって形成される結晶欠陥が活性層にまで達すると、レーザの特性に悪影響を与えるおそれがあるからである。第2および第3章の実験結果を整理すると、 Si を $\sim 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$ ドープした AlGaAs-GaAs 超格子に Be を打ち込んだとき、無秩序化が抑制される深さは Be の打ち込み条件にたいして、図4.17のように依存することが示される。同図において実線は打ち込まれた Be イオンの濃度が $1 \times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ となる深さの計算値を表わし、黒点は Si イオンをドープした結晶に Be イオンを打ち込んで熱処理を行った試料において、実際に実験によって観測された超格子構造が保存されている深さを表わしている。

本研究で用いた集束イオンビーム打ち込み装置において、安定な打ち込みが可能な加速電圧の下限は $40\ \text{keV}$ であった。図4.17の結果から Be イオンを $40\ \text{keV}$ の加速電圧で打ち込むと、打ち込み量が $5 \times 10^{14}\ \text{cm}^{-2}$ のとき、多重量子井戸構造が保たれる深さは $\sim 0.35\ \mu\text{m}$ と推論される。したがって、 MQW 光導波層の厚さがこの値以上で、この層と p-AlGaAs 光導波層の厚さの合計が $0.4\ \mu\text{m}$ 以上であれば、上の条件は満たされることになる。以上述べた理由から、各々の層の厚さを、表4.2に示した如く MQW 光導波層が $0.23\ \mu\text{m}$ および p-AlGaAs 光導波層が $0.4\ \mu\text{m}$ とした。

2回目の成長後、前節とまったく同じ条件で 850°C 、1時間の熱処理を行った。 Be を打ち込まれていない領域の多重量子井戸は、あらかじめドープされた Si イオンのために、この熱処理によって平均組成の AlGaAs 結晶となるが、 Be イオンが打ち込まれた領域の多重量子井戸構造はそのまま保たれるので、その結果埋め込み光導波路が形成される。これと同時に MQW 光導波路は Be イオンが打ち込まれた部分では、 n 型から p 型に変わるので、ストライプ領域内においては厚さ方向に形成されていた pnpn 電流プロ

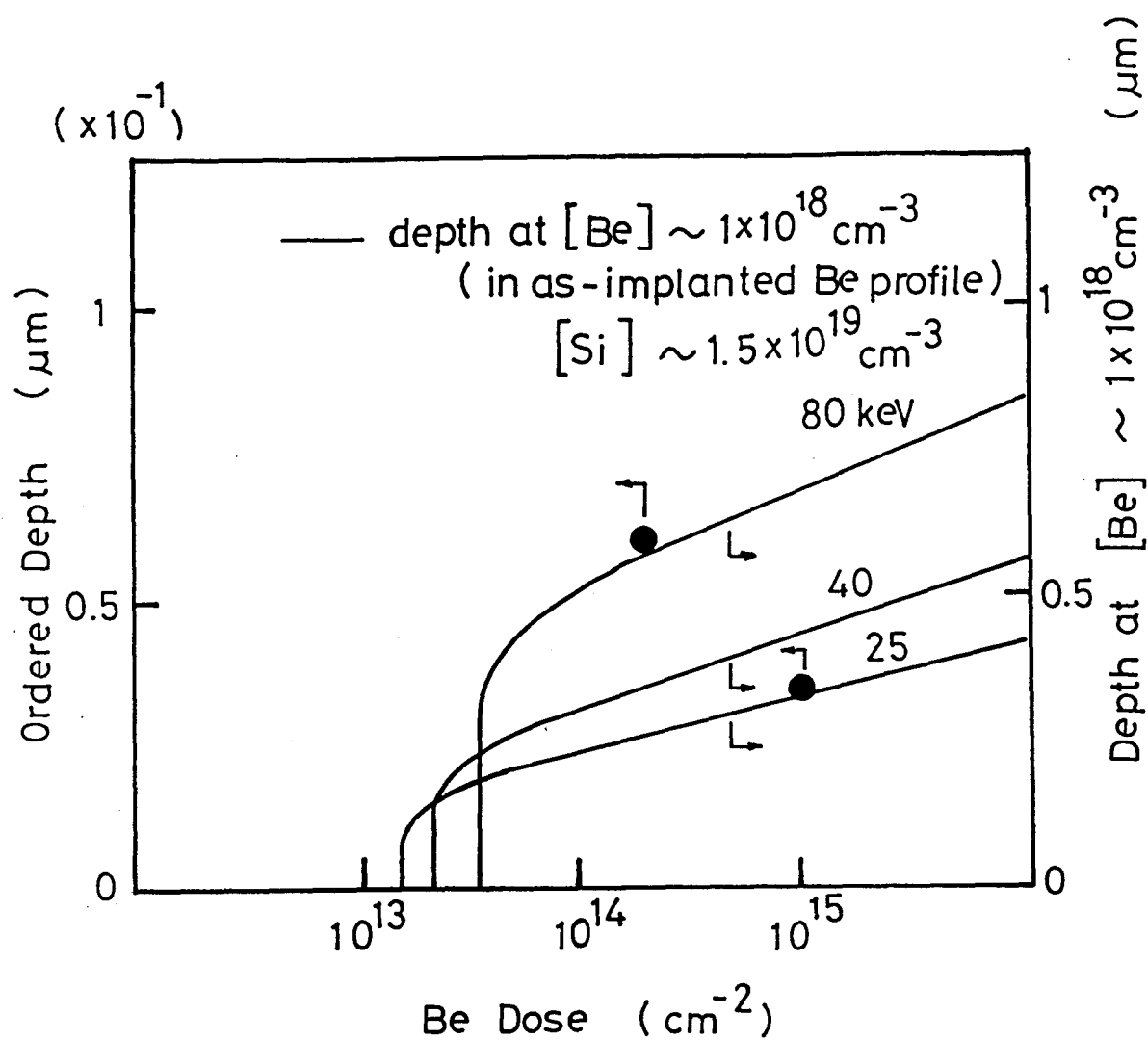


図4.17 結晶内に打ち込まれたBeイオン濃度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ となる深さとBeイオンドーズ量との関係

ック層は消滅する。しかしストライプの外側では電流ブロック層はそのまま保たれるので、埋め込み光導波路と同時に電流狭窄構造も形成される。この後、蒸着によって電極を形成し、劈開して共振器長 $300\text{ }\mu\text{m}$ のチップに切り出した。

この作製法は、2回の結晶成長と1回のイオン打ち込み及び熱処理のみによって、すなわちマスクプロセスをまったく使わずに埋め込み導波路をもつMQW-BOGレーザを作製できるという特徴をもっている。

4.3.2 素子特性

試作したレーザの電流-光出力の測定例を図4.18に示す。測定はパルス駆動で行った。発振閾電流値は 65 mA と前節のSi打ち込みを用いた同じ構造のレーザに比べてやや高いが、電流-光出力特性は良い直線性を示しており、キンクの発生も見られない。微分量子効率は 46% であった。閾電流値はチップの面積が減少すると低くなる傾向にあることから、ストライプ以外の領域に少量の洩れ電流があり、このために閾電流値が高くなっているものと思われる。活性層に平行な方向の近視野像を図4.19に示す。光の強度分布は像中の横の線に沿って測定されている。これに見られる近視野像は単峰性であり、単一基本横モードで発振していることを示している。出射光の遠視野像を図4.20に示す。 17 mW 以上の光出力まで完全な単峰性を示している。以上の結果から、本試作レーザも前節で述べたSiイオン打ち込みを用いて作製したレーザと同様に、屈折率導波形となっていると結論することができる。

以上述べたように、集束Beイオンビーム打ち込みによる超格子の無秩序化抑制現象を用いても、前節で述べたものと同様の構造の屈折率導波形レーザを作製することができることが示された。閾電流値などの個々の特性はSiイオン打ち込みによるレーザに比べ、やや不十分な点があるが、構造およびプロセスの最適化によってこれらの特性を向上することは十分に可能である。本方法の最大の特徴は、マスクプロセスをまったく使わずに、結晶内の任意の部分に任意の形状の埋め込み光導波路を作ることができることにある。したがってこの手法は、光集積回路に用いる半導体レーザの作製法として、非常に有力であ

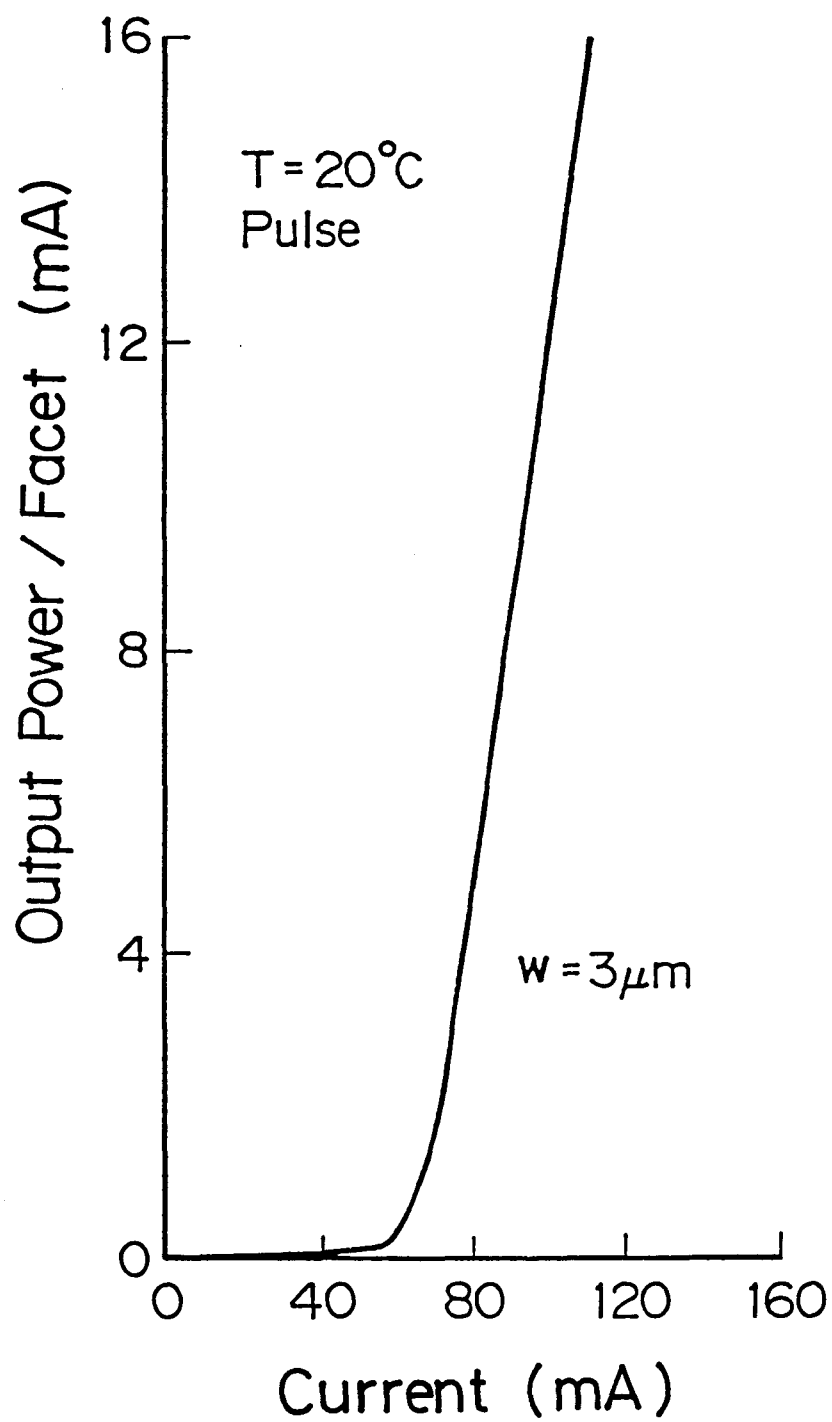


図4. 18 集束Beイオンビーム打ち込みMQW-BOGレーザの電流-光出力特性

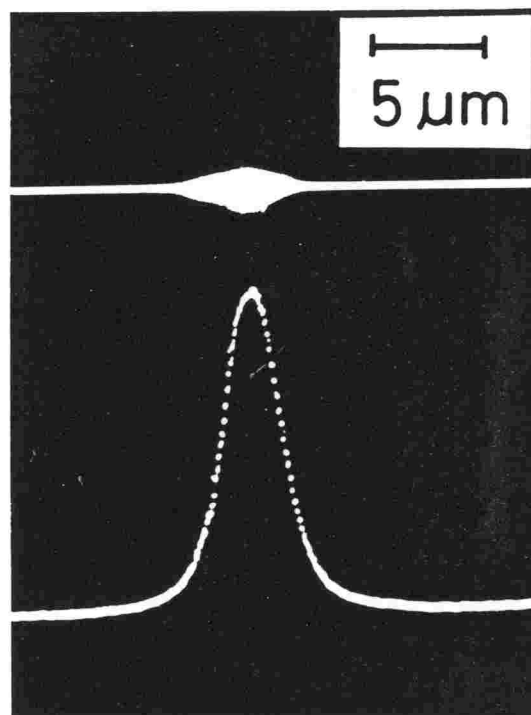


図4. 19 集束Beイオンビーム打ち込みMQW-BOGレーザの近視野像
光の強度分布は像中の横の線に沿って測定されている

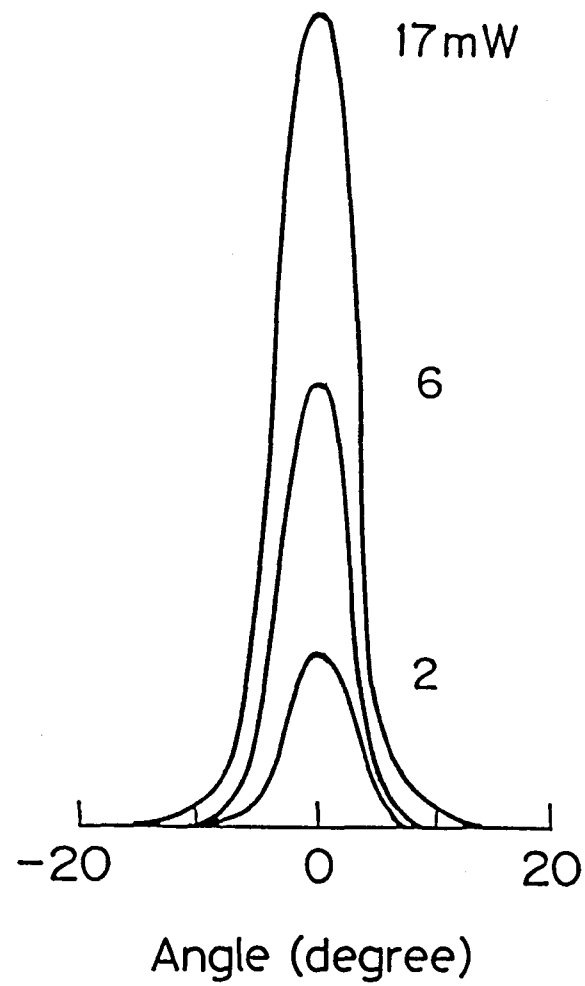


図4.20 集束Beイオンビーム打ち込みMQW-BOGレーザの
接合面に平行な遠視野像

と思われる。

4. 3. 3 ま と め

集束Beイオンビーム打ち込みによるAlGaAs-GaAs超格子の無秩序化抑制現象を用いて、埋め込み多重量子井戸光導波路をもつAlGaAs-GaAs多重量子井戸レーザ(MQW-BOG LD)を試作した。このレーザの構造および作製法は、前節で述べた非集束Siイオン打ち込みを用いたレーザの構造とほぼ同じであるが、イオン打ち込みにマスクを使わない集束イオンビームを用いたこと、打ち込むイオン種がBeであること、およびMQW光導波層のドーピング不純物がn型のSiであることの3点が異なっている。本試作レーザは前節で述べたレーザのもつ特徴に加え、次のような利点をもっている。

エッチングおよびフォトリソグラフの工程をまったく用いずに、結晶上の任意の場所に任意の形状の埋め込みMQW光導波路を形成することができる。

試作したレーザの特性を測定し、以下の結果を得た。

- (1) 閾電流値は65mAと前節のレーザに比べやや高い値であったが、電流-光出力特性は良い直線性を示した。閾電流値がやや高いことは、ストライプ以外の領域に流れる少量の洩れ電流に起因していると考えられる。
- (2) 出射光の近視野像および遠視野像とも、高光出力まで完全な単峰性を示し、試作レーザが単一基本横モードで発振していることを確かめた。
- (3) 以上のことからこのレーザは屈折率導波形であると結論することができる。

4.4 サブミクロングレーティングパターンの試作

4.4.1 はじめに

前節において、集束イオンビーム技術をAlGaAs-GaAs MQWレーザの作製に応用し、超格子の無秩序化現象と集束イオンビーム打ち込みとを組み合わせると、マスクプロセスをまったく使わずに屈折率導波形AlGaAs-GaAsレーザを作製できることを示した。これは、集束イオンビーム打ち込み法がもっている特徴を生かした応用例である。集束イオンビーム技術はこの他に、従来のリソグラフィ技術では困難なサブミクロンパターンを容易に形成できるという特徴をも有している。集束Si⁺イオンビーム打ち込みによってAlGaAs-GaAs超格子の中に0.4 μm 程度の狭い領域を無秩序化することができることは、第3章ですでに述べた。このことは集束Si⁺イオンビーム打ち込みによって、超格子の中に、超格子領域とAlGaAs混晶領域とを交互に、しかもサブミクロンの周期で形成することが可能であることを示唆している。超格子の屈折率は、平均組成がそれと同じAlGaAs混晶よりも高いことが知られているので、このようにして形成された超格子と混晶とからなる周期構造は、光学的なグレーティングとして機能するはずである。

現在のところ、分布帰還型半導体レーザなどに使われる光学的グレーティングはレーザ光の干渉露光によって作られている。これには、光源としてのガスレーザ、レーザ光を干渉させるための精密な光学系、干渉光を結晶に転写するためのリソグラフィ技術などの、複雑な装置および工程が必要である。これにたいし、集束イオンビーム打ち込みによる超格子の無秩序化を用いると、イオン打ち込みと熱処理のみによって光学的グレーティングを形成することが可能となる。さらに結晶上の任意の場所に任意の形状のグレーティングを形成できるので、将来の光集積回路を作成する手段として非常に魅力的である。しかし、この手法を用いて、実際にグレーティングを作製した例は、最近のHirayamaらの報告があるのみである。彼等は、集束Ga⁺イオンビーム打ち込みによる超格子の無秩序化を用い、周期0.35 μm のグレーティングを試作し²⁰⁾、低温(110°K)でのカソードルミネ

ッセンス・トポグラフによってグレーティングを観測した。本節では、集束Siイオンビーム打ち込みによる超格子の無秩序化を用いたサブミクロングレーティングパターンを試作し、これをSEMおよび走査型オージェ電子分析法 (Scanning Auger Spectrometry, 略してSAMと呼ぶ) AESを用いて観測した結果について述べる⁴⁰⁾。

4.4.2 実験法

この実験には、第2および第3章で用いたのと同じGaAs (30 nm) - Al_{0.5}Ga_{0.5}As (30 nm) 超格子を用いた。超格子はCrドープの半絶縁性GaAs (001) 基板の上に、MBEで各々20層ずつ成長した。

本実験に用いたイオン種はSiである。前章で述べたように、SiイオンをドープしたAlGaAs-GaAs超格子にBeあるいはBイオンを打ち込むことによってもグレーティング構造を作ることは可能である。しかしながら集束BeあるいはBイオンビーム打ち込みによる超格子の無秩序化抑制の場合には、図3.25および図3.28の結果が示すように、1 μm以下の微小領域を形成することは困難であった。一方、集束Siイオンビーム打ち込みによる超格子の無秩序化の場合には、図3.15あるいは図3.16に示したように、0.4 μm程度の微小領域の形成が可能であった。以上の理由から、本実験では集束Siイオンビームを用いた。

集束Siイオンビームの打ち込みは、加速電圧80 keV、ドーズ量 8.6×10^{13} cm⁻²の条件で行った。イオンビーム打ち込みはチャネリングの効果を避けるため、試料を〔100〕方向から7度傾けて行った。打ち込みに用いた集束Siイオンビームの径と電流密度は、各々0.2 μmおよび0.2 A cm⁻²であった。グレーティングパターンは、集束Siイオンビームのライン走査によって、その周期を0.3から0.7 μmまで0.1 μmずつ変えて打ち込んだ。Siイオンを打ち込んだ試料は石英ガラスの容器にAsとともに封入し、10⁻⁴ Paまで真空に引いた後、850℃、1 hの熱処理を行った。このようにして作製した試料表面近傍の無秩序化構造の概念図を図4.21に示す。

グレーティング構造の観察にはSEMとSAMを用いた。AlGaAs系結晶のSEM

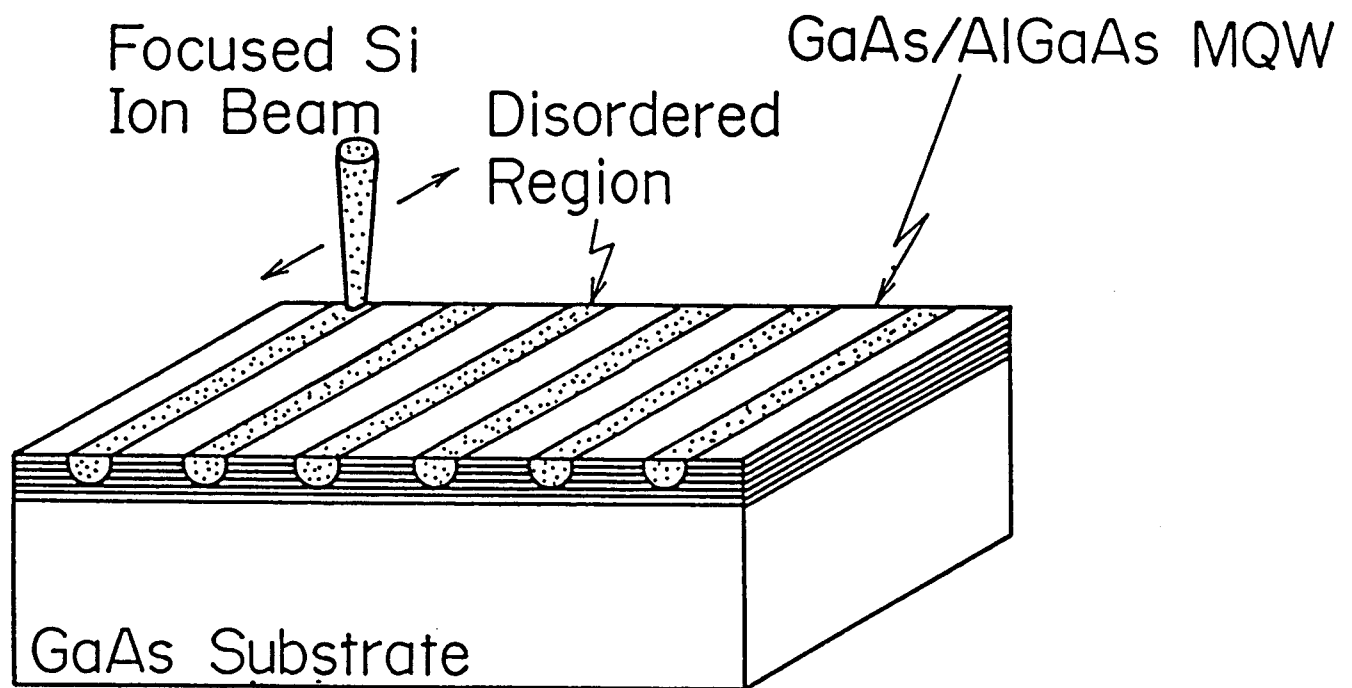


図4.21 集束Siイオンビーム打ち込みによるグレーティング作製の概念図

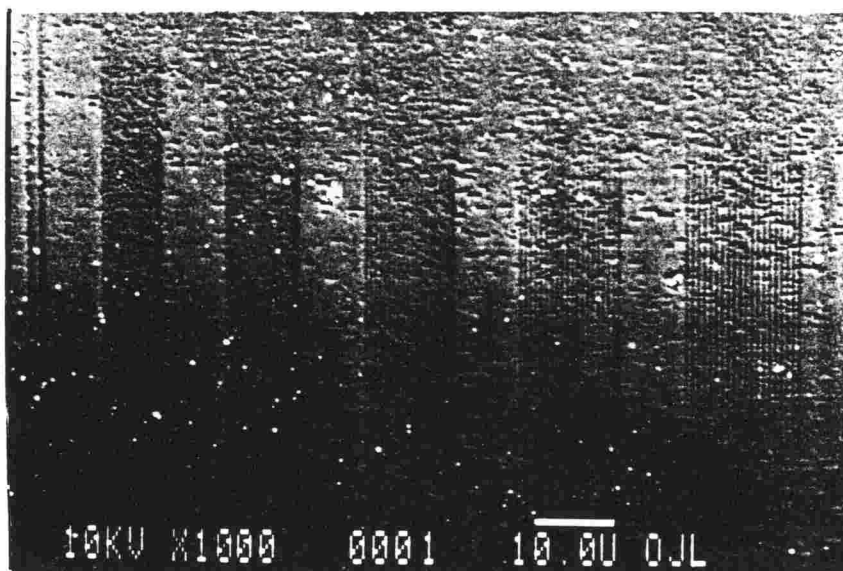
写真においては、そのコントラストがAlの組成に依存することが報告されている^{8,19)}。したがって、選択的に無秩序化が生じている超格子結晶表面のSEM写真のコントラストを観察することによって、グレーティング構造が形成されているかどうかを定性的に評価することができる。定量的な評価にはSAMを用いた。無秩序化が生じた領域のAlあるいはGaの組成比は、超格子構造が保存されている領域の組成比とは異なるので、打ち込んだストライプパターンと直角方向に、AlまたはGaのオージェ信号の線分析を行うことによって、グレーティング構造を定量的に評価出来る。オージェ分析は加速電圧15 keV、プローブ電流20 pAの条件で行い、AlのKLL線とGaのLMM線のオージェ電子を用いた。参照試料から求めたこの条件下での横方向分解能は、0.1 μm 以下であった。

すでに第3章で述べたように、Siイオンを加速エネルギー80 keVで超格子に打ち込み、熱処理したときの無秩序化領域の横方向拡がり、Siイオンの射程距離Pr付近でもっとも大きくなる。したがってグレーティング構造の評価は表面ではなくPr付近で行うべきである。Siイオンを加速エネルギー80 keVで打ち込んだときのPrは、第3章で述べたように67 nmであるから、SEMおよびSAMの分析は、あらかじめArガスのスパッタエッチによって試料表面側の第1層および第2層を取り去った後に行った。

4.4.3 サブミクロングレーティングパターンの作製

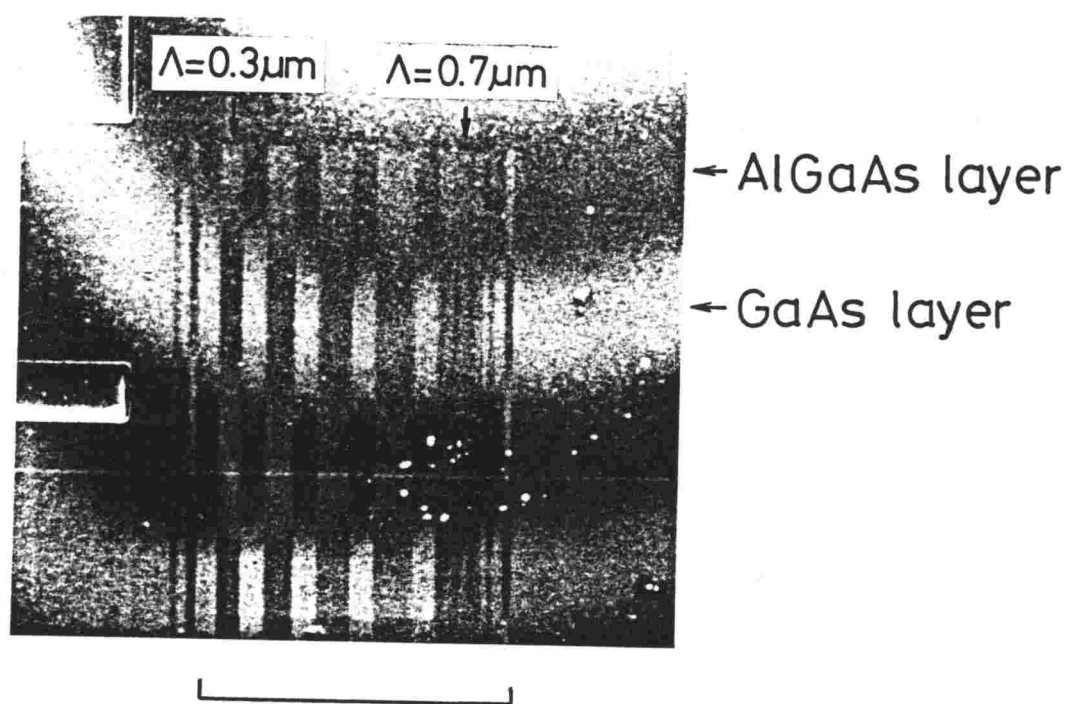
集束Siイオンビームをライン走査によって、周期を0.3から0.7 μm まで0.1 μm 毎に変えて各々20本ずつ打ち込み、熱処理を行った試料表面のSEM写真を図4.22に示す。倍率は1000倍である。グレーティングの周期は左から順に広がっている。Siイオンが打ち込まれた部分のコントラストは打ち込まれていない領域よりも暗くなっており、この倍率でも0.5 μm 以上の周期の構造を見分けることが出来る。この試料表面をArイオンビームでスパッタエッチした後の同様のSEM写真を、図4.23に示す。Arイオンビームの中心位置は、この図の右上の方に固定してあるので、イオンビ

$\Lambda = 0.3\mu\text{m}$ 0.4 0.5 0.6 0.7



10 μm

図4. 22 集束Siイオンビームを $0.3\mu\text{m}$ から $0.7\mu\text{m}$ まで周期を変えて各々20本打ち込んだ超格子結晶表面のSEM写真(熱処理: 850°C , 1h)



Si implanted region

$\Lambda = 0.3 \sim 0.7 \mu\text{m}$

図4.23 集束Siイオンビームを $0.3\mu\text{m}$ から $0.7\mu\text{m}$ まで周期を変えて各々20本打ち込んだ超格子結晶表面をArイオンで浅くスパッタエッチした試料の表面SEM写真。(AlGaAs層は暗く、GaAs層は明るく写っているのにたいし、Siを打ち込んだ領域のコントラストは両者の間で、一定となっている。)

ームによってエッチングされる領域の断面は、非常に浅い傾斜をもつクレター状になる。このためエッチングされた領域には、超格子構造を反映してGaAs層とAlGaAs層とが交互に表れて年輪状のパターンが観測される。図4.23に見られる明暗の縞はこの年輪状パターンの1部で、暗い部分はAlGaAs層、明るい部分はGaAs層である。したがって、この写真で観測されるコントラストは、Alの組成を反映していると考えられる。一方、Siを打ち込んだ領域内のコントラストはAlGaAs層、GaAs層のどちらにおいても一定である。このことはSiを打ち込んだ領域内では組成が一定となっていること、すなわちAlとGaの相互拡散によって超格子構造が平均組成のAlGaAs結晶となっていることを意味している。

図4.23の0.3 μm および0.4 μm 周期の部分の高倍率SEM写真を図4.24に示す。0.4 μm 周期の領域では明確なグレーティング構造が見られるが、0.3 μm 周期の領域においては各々の線を識別することは出来ない。0.4 μm 周期の部分を拡大したSEM写真を図4.25に示す。先に述べたようにSEM写真のコントラストはAlの組成に依存しているから、この図に見られる明暗の縞は、集束Siイオンビーム打ち込みによって超格子領域と無秩序化領域が交互に並んだグレーティング構造が形成されたことを示している。

0.4 μm 周期のグレーティング構造の、グレーティングパターンと垂直な方向のAlとGaのSAM分析結果を図4.26に示す。この結果に見られるように、グレーティングパターンの垂直方向に0.4 μm 周期でAlとGaの組成が逆位相で変調されている。この分析はSEM写真と同じく表面から第3層(GaAs層)で行っているから、Alの少ない領域(Gaの多い領域)は超格子が保たれている領域、すなわち集束Siイオンビーム打ち込みによってなんら変化が生じていない領域である。これにたいしAlの多い領域(Gaの少ない領域)は、本来Alの存在しないはずのところに、AlとGaの相互拡散が起ったためにAlGaAs層からAlが移動してきた部分、すなわち超格子の無秩序化が生じた領域であることを意味している。したがって、図4.25の結果は、超格子と平均組成がこれと同じAlGaAs結晶領域とが交互に0.4 μm 周期で並んだ、光学的グレーティング構造が形成されていることを明確に示している。

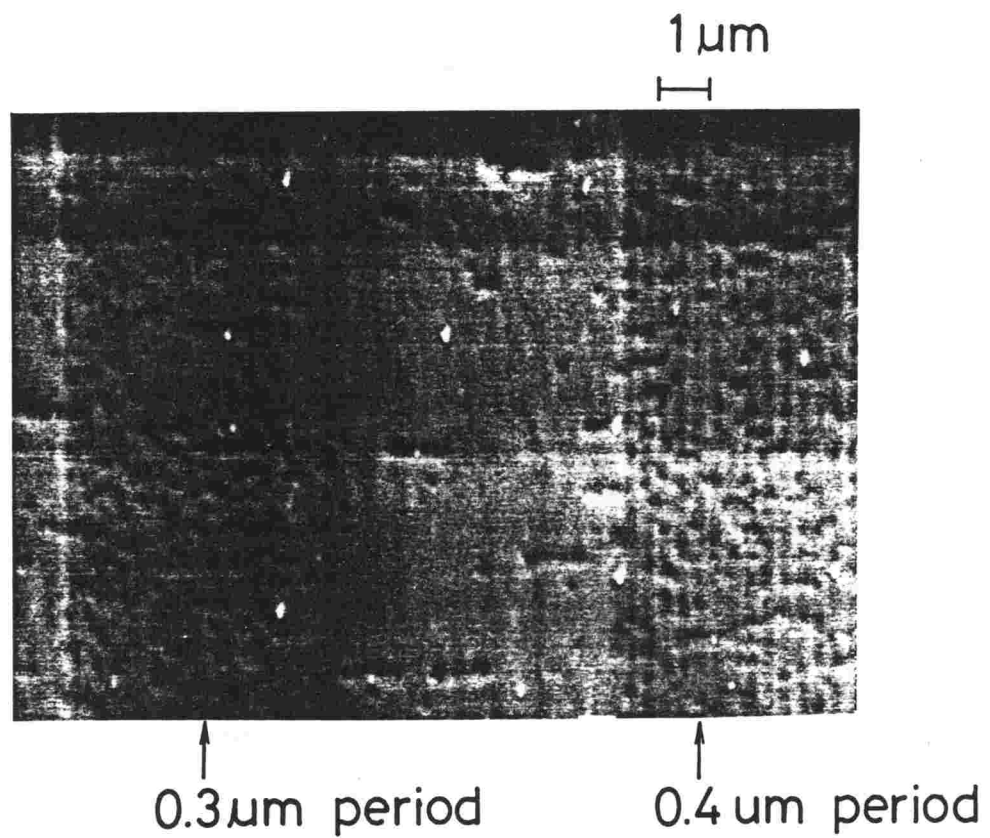


図4.24 集束Siイオンビームを $0.3\mu\text{m}$ および $0.4\mu\text{m}$ 周期で打ち込んだ超格子の第3層のSEM写真

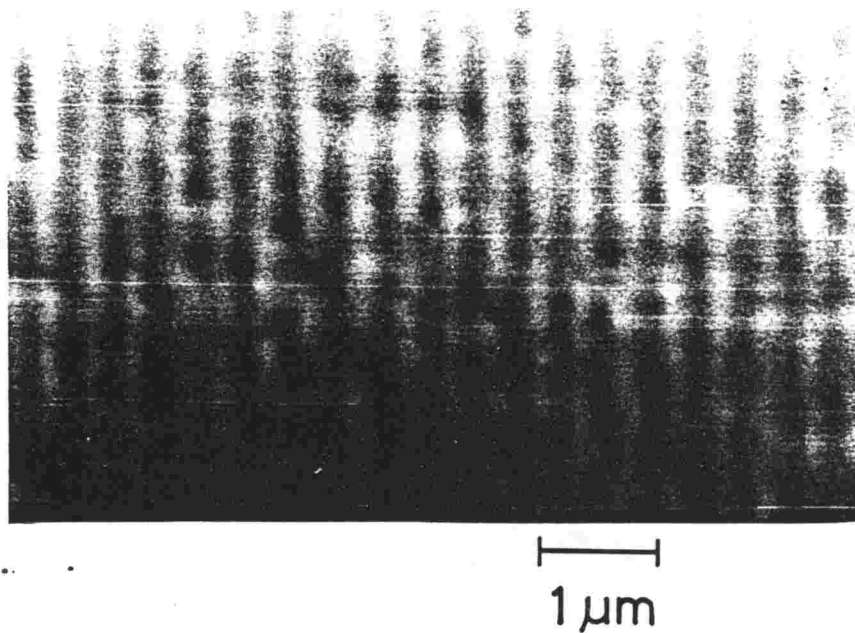


図4.25 0.4 μm 周期のグレーティングの拡大SEM写真（第1層および第2層はArスパッタエッチで除いてある）

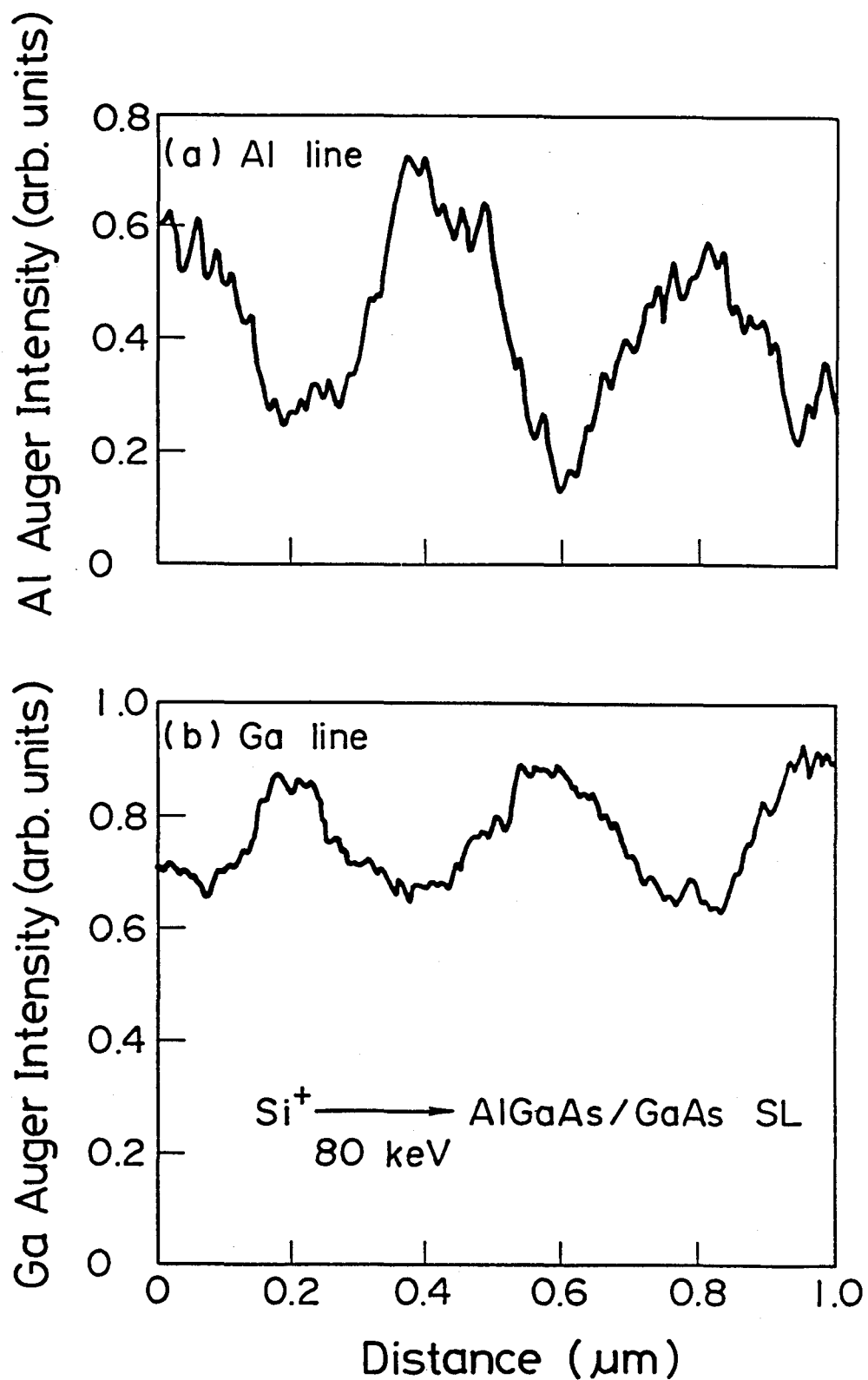


図4. 26 0.4 μm周期グレーティングパターンのオージェ線分析によるAlおよびGa組成分布（第1層および第2層はArスパッタエッチで除いてある）

超格子結晶内のSi濃度が $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ よりも多くなると熱処理によってSiが非常に速く拡散すること、またこのSiの速い拡散によって超格子の無秩序化が起ることは、第2章ですでに述べた。このことから、Siイオンビーム打ち込みによる微小領域の無秩序化は、打ち込まれたSiイオンの濃度が $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ よりも高い領域と、熱処理によって起るSiの拡散距離の和として表すことが出来る。図4.27に上で述べた実験条件で打ち込まれたSiイオンの濃度分布の計算結果を示す。Siイオンの濃度が $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ よりも高い領域の幅は、この計算結果からおよそ $0.23 \mu\text{m}$ と見積もることが出来る。一方、SEMおよびSAMの分析結果から、集束Siイオンビーム打ち込みとその後の熱処理によって形成できるグレーティング構造の最小周期は、 $0.3 \mu\text{m}$ と $0.4 \mu\text{m}$ の間にあるといえる。この最小値を $0.35 \mu\text{m}$ と仮定すると、熱処理によるSiイオンの横方向拡がりはおよそ $0.05 \mu\text{m}$ と推定出来る。

4.4.4 集束Siイオンビーム打ち込みによるAlGaAs-GaAs

多重量子井戸分布帰還型レーザの提案

集束Siイオンビーム打ち込みによって超格子結晶中に $0.35 \mu\text{m}$ 程度の光学的グレーティングが作製できるという結果は、この手法を用いて分布帰還型(Distributed Feedback, 以下DFBと呼ぶ)半導体レーザが作製可能であることを意味している。通常の半導体レーザでは劈開した面によって共振器が構成されているのに対し、DFBレーザは、分光器と同じ原理の回折格子によって、共振器が構成されている⁸⁴⁾。このレーザは、回折格子で選択される単一縦モード発振が得られるので、高速、長距離通信用光源として期待されている。また、共振器を構成するのに劈開を必要としないので、同一基板上に異なる種類の素子を集積化する、光・電子集積回路用の光源としても重要な素子である。DFBレーザのグレーティングの周期 Λ は次の式によって表される。

$$\Lambda = m \cdot \lambda_0 / 2 n_0 \quad (4.3)$$

ここで m は整数、 λ_0 は半導体レーザの発振波長、 n_0 は導波路の屈折率である。たとえば

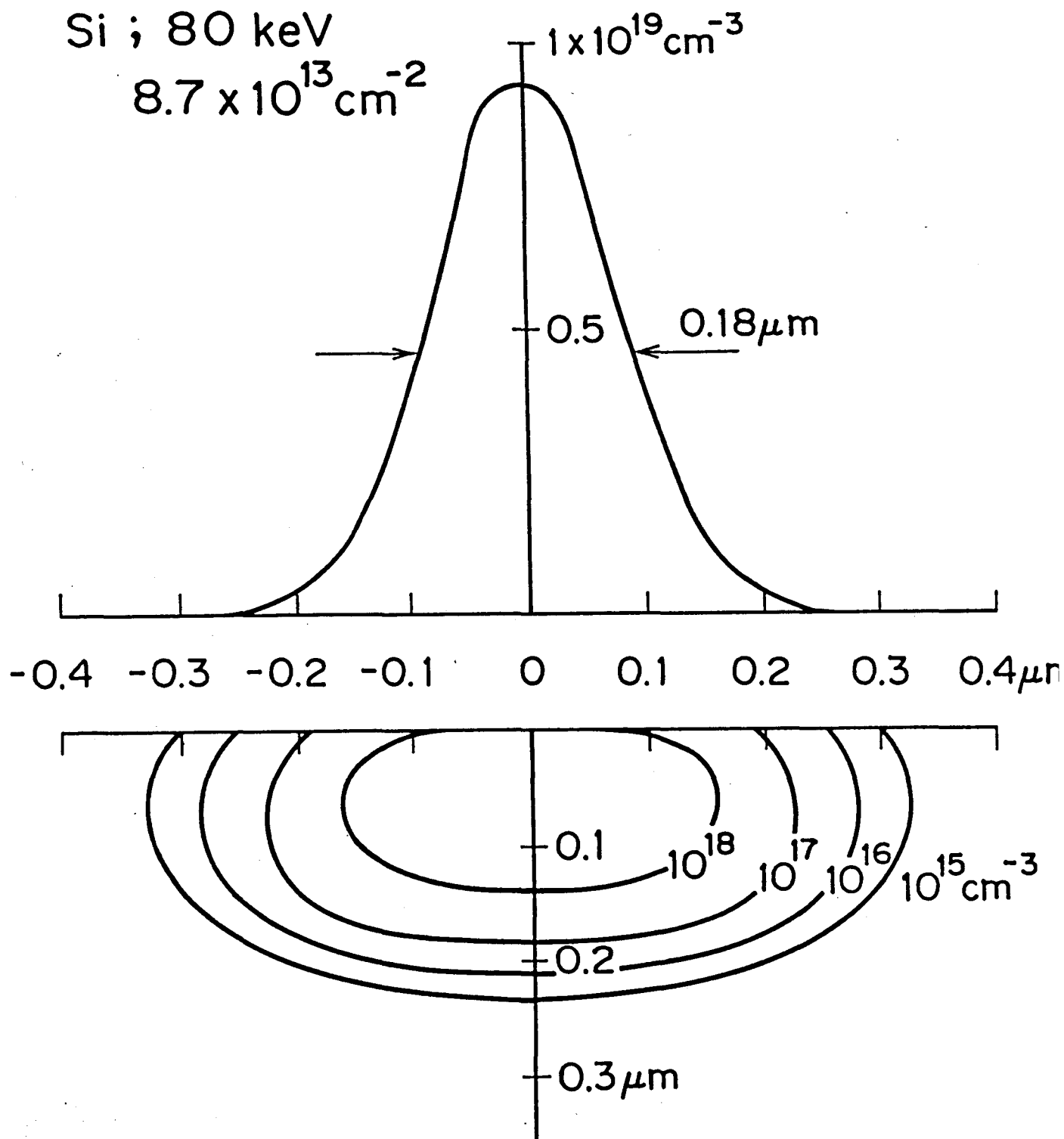


図4.27 GaAs結晶に打ち込まれたSiイオンの濃度分布計算値

(加速電圧; 80 keV, 打ち込みドーズ量; $8.7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$,

ビーム径; $0.2 \mu\text{m}$)

$\lambda_0 = 850 \text{ nm}$, $n_0(\text{GaAs}) = 3.6$ の値を用いると各々の次数のグレーティング周期は次のようになる。

$m = 1$;	$\Lambda = 118 \text{ nm}$
2 ;	236
3 ;	353
4 ;	472

したがって、これまで述べてきた手法を用いて、少なくとも4次のグレーティング周期をもつDFBレーザが作製できる可能性がある。この手法で作製できるDFBレーザの構造の一例を図4.28に示す。このレーザの構造は図4.2に示した埋め込みMQW光導波層をもつAlGaAs-GaAs MQWレーザとほぼ同じ構造であるが、前者で埋め込まれたMQW光導波層は一樣な組成であるのにたいし、図4.28のDFBレーザでは埋め込まれた光導波層がグレーティング構造を持っている点が異なる。図4.2のレーザの場合と異なるのは、1回目の結晶成長後、ストライプを形成するための従来法によるSiイオン打ち込みの後、光学的グレーティングパターン形成のために、MQW光導波路に集束Siイオンビーム打ち込みを行う点のみが異なる。この手法を用いると結晶表面の任意の場所に任意の形状のグレーティングを持つDFBレーザが作製できることになるので、様々な種類の光素子と、さらにこれらを駆動するための電子素子を同一の基板に集積した、光集積回路、あるいは光電子集積回路用の光源の作製に極めて有用な技術であると期待できる。

4.4.5 ま と め

細く絞られた集束SiイオンビームをAlGaAs-GaAs超格子に打ち込み、その後熱処理をするという手法による光学的グレーティングの作製を試み、以下の結果を得た。

- (1) 集束SiイオンビームをAlGaAs-GaAs超格子に打ち込み、その後熱処理をすることによって、周期 $0.4 \mu\text{m}$ のグレーティング構造を作製した。
- (2) 上記のグレーティングは、超格子結晶と、平均組成がこれと同じAlGaAs混晶

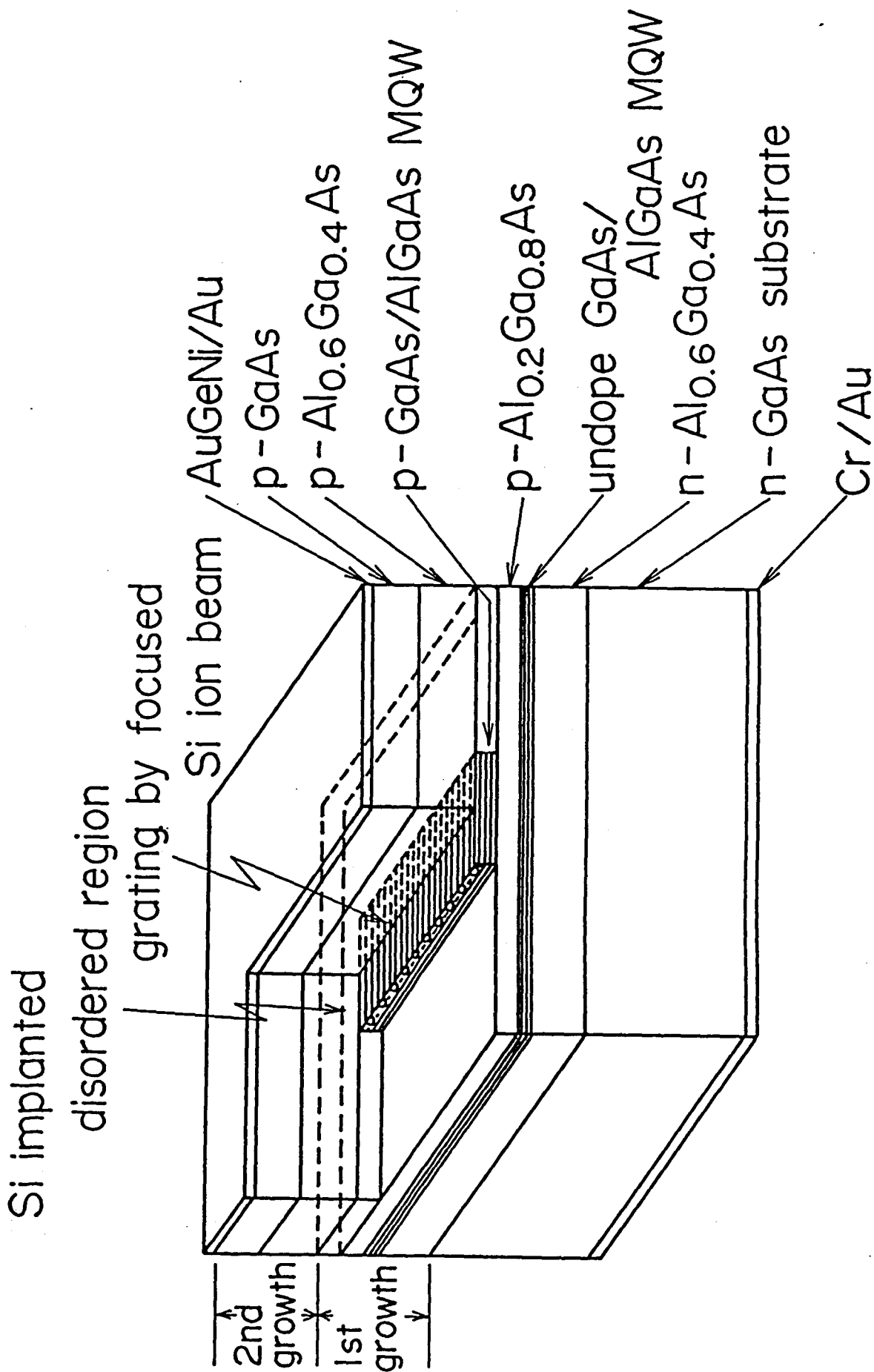


図4.28 提案した集束Siイオンビーム打ち込みによる
分布帰還型半導体レーザ (DFB LD) の構造

の各々の領域が交互に並んだ構造となっていることをSEMおよびSAMの分析によって実験的に確認した。

- (3) 超格子結晶の屈折率は、平均組成がこれと同じAlGaAs混晶の屈折率よりも高いので、このグレーティングは光学的グレーティングとして機能する。
- (4) 打ち込んだSiイオンの熱処理による横方向の拡がりは、たかだか $0.05\mu\text{m}$ と見積もられる。
- (5) 以上の結果は、この手法を用いると少なくとも4次のグレーティングを持つAlGaAs DFBレーザの作製が可能であることを示している。
- (6) この手法は、結晶上の任意の場所に任意の形状の光学的グレーティング、あるいはDFBレーザを作ることが出来るので、将来の光・電子集積回路素子などの作製に極めて有用であると期待できる。

4.5 ま と め

Siイオン打ち込みによるAlGaAs-GaAs超格子の無秩序化現象が、光素子の作製に有用であることを確かめるために、埋め込み多重量子井戸光導波路をもつAlGaAs-GaAs多重量子井戸レーザ(MQW-BOG LD)を試作した。このレーザの特徴は次のとおりである。

- (1) エッチングの工程をまったく用いずにMQW光導波路を形成できる。
- (2) MQW活性層とMQW光導波路が分離されているため、活性層のMQW組成、構造を導波路と独立に設計できる。
- (3) 埋め込みMQW光導波路と、ストライプ領域以外の電流狭窄構造(pnpn構造)が同時に形成できる。

試作したレーザの特性を測定し、以下の結果を得た。

- (1) 閾電流値の最低値は 28mA と低く、そのウエハー内でのバラつきも小さい。

- (2) 電流－光出力特性は35 mWの出力まで非常に良い直線性を示し、光学損傷による破壊にいたるまでキックの発生はまったく認められない。
- (3) 外部微分量子効率は70%で、Zn拡散で作製した同様の構造のMQW-BOGレーザに比べ約2倍の値であった。
- (4) 近視野像、遠視野像とも高光出力まで完全な単峰性を示し、このレーザが単一基本横モードで発振していることが確かめられた。
- (5) パルス駆動で測定した出射光スペクトルは $I/I_{th} = 1.1$ の注入電流で単一縦モードであった。
- (6) 以上のことから試作したレーザは屈折率導波形であると結論することができる。
- (7) これらの結果をまとめると、Siイオン打ち込みによるAlGaAs-GaAs超格子の無秩序化現象を用いることによって、従来の方法では困難であった屈折率導波形の多重量子井戸レーザを、簡単なプロセスでしかも再現性よく、作製出来ることを明らかにした。

集束Beイオンビーム打ち込みによるAlGaAs-GaAs超格子の無秩序化抑制現象を用いて、埋め込み多重量子井戸光導波路をもつAlGaAs-GaAs多重量子井戸レーザ(MQW-BOG LD)を試作した。このレーザの構造および作製法は、前節で述べた非集束Siイオン打ち込みを用いたレーザの構造とほぼ同じであるが、イオン打ち込みがマスクレスの集束イオンビームを用いていること、打ち込むイオン種がBeであること、およびMQW光導波層のドーピング不純物がn型のSiであることの3点が異なっている。本試作レーザは前節で述べたレーザのもつ特徴に加え、次のような利点をもっている。

エッチングおよびフォトリソグラフの工程をまったく用いずに、結晶上の任意の場所に任意の形状の埋め込みMQW光導波路を形成することが出来る。

試作したレーザの特性を測定し、以下の結果を得た。

- (1) 閾電流値は65 mAと前節のレーザに比べやや高い値であったが、電流－光出力特性は良い直線性を示した。閾電流値がやや高いことは、ストライプ以外の領域に流

れる少量の洩れ電流に起因していると考えられる。

- (2) 出射光の近視野像および遠視野像とも端面破壊の光出力まで完全な単峰性を示し、試作レーザが単一基本横モードで発振していることを確かめた。
- (3) 以上のことからこのレーザは屈折率導波形であると結論することが出来る。

細く絞られた集束SiイオンビームをAlGaAs-GaAs超格子に打ち込み、その後熱処理をするという手法による光学的グレーティングの作製を試み、以下の結果を得た。

- (1) 集束SiイオンビームをAlGaAs-GaAs超格子に打ち込み、その後熱処理をすることによって、周期 $0.4\ \mu\text{m}$ のグレーティング構造を作製した。
- (2) 上記のグレーティングは、超格子結晶と、平均組成がこれと同じAlGaAs混晶の各々の領域が交互に並んだ構造となっていることをSEMおよびSAMの分析によって実験的に確認した。
- (3) 超格子結晶の屈折率は、平均組成がこれと同じAlGaAs混晶の屈折率よりも高いので、このグレーティングは光学的グレーティングとして機能すると期待できる。
- (4) 打ち込んだSiイオンの熱処理による横方向の拡がりは、たかだか $0.05\ \mu\text{m}$ と見積もられる。
- (5) 以上の結果は、この手法を用いると少なくとも4次のグレーティングを持つAlGaAs DFBレーザの作製が可能であることを示している。
- (6) この手法は、結晶上の任意の場所に任意の形状の光学的グレーティング、あるいはDFBレーザを作ることが出来るので、将来の光・電子集積回路素子などの作製に極めて有用であると期待できる。

第5章 結 論

Si不純物によるAlGaAs-GaAs超格子の無秩序化現象を対象とし、イオン打ち込みによる超格子の無秩序化、およびその抑制現象が将来の光デバイスの作製に有用であることを実証することを目的に種々の検討を行った。得られた結果を以下に章ごとにまとめる。

『1』第2章においては、AlGaAs-GaAs超格子の無秩序化およびその抑制現象におけるSi, Beなどの不純物イオンの果たす役割について検討し、無秩序化の機構について議論した。このために、AlGaAs-GaAs超格子結晶に従来法（非集束イオン打ち込み）によってSiおよびBeイオンを打ち込み、その後熱処理した試料のSiおよびAlの深さ方向濃度分布を、2次イオン質量分析法（SIMS）によって分析し、次のような結果を得た。

- (1) Siの濃度が約 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ よりも高い領域では、Siは異常に速い拡散を示す。
- (2) 超格子の無秩序化領域は、Siの速い拡散を示す領域と常に1対1に対応する。
- (3) 結晶内にSiとBeが同時に存在するときには、SiおよびBeの拡散は抑制され、したがって超格子の無秩序化も抑制される。
- (4) Siの速い拡散はGa位置のSi (Si_{Ga}) とAs位置のSi (Si_{As}) の対 ($\text{Si}_{\text{Ga}}^+ - \text{Si}_{\text{As}}^-$) がGaあるいはAs位置の空格子と位置を交換することによって起こり、この空格子の拡散がAlとGaの相互拡散を誘起することによって、超格子の無秩序化が起こると考えられる。

『2』第3章では、従来のイオン打ち込みに比べ、1) マスクを用いずに選択打ち込みが可能である、2) 従来法では困難なサブミクロンのパターンを形成できる、などの特徴を持つ集束イオンビーム打ち込みによる、AlGaAs-GaAs超格子の無秩序化現象について検討を行った。その結果、以下のことを明らかにした。

- (1) 集束Siイオンビーム打ち込みによるAlGaAs-GaAs超格子の無秩序化について
- i) AlGaAs-GaAs超格子は集束Siイオンビーム打ち込みおよびその後の熱処理によって無秩序化することを、AES, SEM分析によって確認した。
 - ii) 集束Siイオンビーム打ち込みとその後の熱処理によるAlGaAs-GaAs超格子の無秩序化は、非集束イオン打ち込みのときとは異なり、加速エネルギー、および打ち込み量の増加とともに、起きにくくなる。
 - iii) ビーム径 $0.2\mu\text{m}$ でSiを打ち込んだときの無秩序化領域の横方向拡がりは約 $0.4\mu\text{m}$ であった。
 - iv) 集束Siイオンビーム打ち込みによって結晶内に形成される損傷の状態を、RBSを用いて調べた。打ち込み時のイオンの走査速度が遅くなると、打ち込みによって形成される損傷の量は増加する。このことから、集束Siイオンビーム打ち込みの場合には、打ち込みによって結晶内に生じる多量の損傷のためにSi-Si対の発生が妨げられ、その結果AlとGaの相互拡散が妨げられると考えられる。
- (2) 集束イオンビーム打ち込みを用いたAlGaAs-GaAs超格子の無秩序化の抑制について
- i) Siを添加したAlGaAs-GaAs超格子に集束BeおよびBイオンビームを打ち込むと、非集束イオン打ち込みのときと同様に、超格子の無秩序化は抑制される。
 - ii) Beイオンは深さ方向よりも横方向に顕著な拡散を示す。
 - iii) Beイオンの横方向拡散はイオンビームの走査速度が速くなると減少する傾向を示す。
 - iv) Bイオンの横方向拡散はBeイオンよりも小さい。
 - v) 集束Bイオンビーム打ち込みによる超格子無秩序化抑制現象によって、 $1\mu\text{m}$ 程度のストライプ幅の光導波路を、マスクプロセスをまったく用いることなく作製できる。

『3』第4章ではSiイオンによるAlGaAs-GaAs超格子の無秩序化現象が光素子の作製に有用であることを確かめるために、埋め込み多重量子井戸光導波路をもつAlGaAs-GaAs多重量子井戸レーザ(MQW-BOG LD)を試作した結果について述べた。このレーザの特徴は次のとおりである。

- (1) エッチングの工程をまったく用いずにMQW光導波路を形成できる。
- (2) MQW活性層とMQW光導波路が分離されているため、活性層のMQW組成、構造を導波路と独立に設計できる。
- (3) 埋め込みMQW光導波路と、ストライプ領域以外の電流狭窄構造(pnpn構造)が同時に形成できる。

非集束Siイオン打ち込みを用いてMQW-BOGレーザを試作してその特性を評価し、以下の結果を得た。

- (1) 閾電流値の最低値は28mAと低く、そのウェハー内でのバラつきも小さい。
- (2) 電流-光出力特性は35mWの出力まで非常に良い直線性を示し、光学損傷による破壊にいたるまでキンクの発生はまったく認められない。
- (3) 外部微分量子効率70%で、Zn拡散で作成した同様の構造のMQW-BOGレーザに比べ約2倍の値であった。
- (4) 近視野像、遠視野像とも高光出力まで完全な単峰性を示し、このレーザが単一基本横モードで発振していることが確かめられた。
- (5) パルス駆動で測定した出射光スペクトルは $I/I_{th}=1.1$ の注入電流で単一縦モードであった。
- (6) 以上のことから試作したレーザは屈折率導波形であると結論することができる。
- (7) これらの結果をまとめると、Siイオン打ち込みによるAlGaAs-GaAs超格子の無秩序化現象を用いることによって、従来の方法では困難であった屈折率導波形の多重量子井戸レーザを、簡単なプレーナプロセスでしかも再現性よく、作製することが可能となる。

集束Beイオンビーム打ち込みによるAlGaAs-GaAs超格子の無秩序化抑制現象を用いて、埋め込み多重量子井戸光導波路をもつAlGaAs-GaAs多重量子井戸レーザ(MQW-BOG LD)を試作した。このレーザの構造および作製法は、前節で述べた非集束Siイオン打ち込みを用いたレーザの構造とほぼ同じであるが、イオン打ち込みがマスクレスの集束イオンビームを用いること、打ち込むイオン種がBeであること、およびMQW光導波層のドーピング不純物がn型のSiであることの3点が異なっている。本試作レーザは前節で述べたレーザのもつ特徴に加え、エッチングおよびフォトリソグラフの工程をまったく用いずに、結晶上の任意の場所に任意の形状の埋め込みMQW光導波路を形成することができるという利点をもっている。集束Beイオンビーム打ち込みを用いて試作したレーザの特性を測定し、以下の結果を得た。

- (1) 閾電流値は65 mAと前節のレーザに比べやや高い値であったが、電流-光出力特性は良い直線性を示した。閾電流値がやや高いことは、ストライプ以外の領域に流れる少量の洩れ電流に起因していると考えられる。
- (2) 出射光の近視野像および遠視野像とも端面破壊の光出力まで完全な単峰性を示し、試作レーザが単一基本横モードで発振していることを確かめた。
- (3) 以上のことからこのレーザは屈折率導波形であると結論することができる。

細く絞られた集束SiイオンビームをAlGaAs-GaAs超格子に打ち込み、その後熱処理をするという手法による光学的グレーティングの作製を試み、以下の結果を得た。

- (1) 集束SiイオンビームをAlGaAs-GaAs超格子に打ち込み、その後熱処理をすることによって、周期0.4 μm のグレーティング構造を作製した。
- (2) 上記のグレーティングは、超格子結晶と、平均組成がこれと同じAlGaAs混晶の各々の領域が交互に並んだ構造となっていることをSEMおよびSAMの分析によって実験的に確認した。
- (3) 超格子結晶の屈折率は、平均組成がこれと同じAlGaAs混晶の屈折率よりも高いことが知られているので、このグレーティングは光学的グレーティングとして機能することが期待できる。

- (4) 打ち込んだSiイオンの熱処理による横方向の拡がりは、たかだか0.05 μm と見積もられる。
- (5) 以上の結果は、この手法を用いると少なくとも4次のグレーティングを持つAlGaAs分布帰還型(DFB)レーザの作製が可能であることを示している。
- (6) この手法は、結晶上の任意の場所に任意の形状の光学的グレーティング、あるいはDFBレーザを作ることが出来るので、将来の光・電子集積回路素子などの作製に極めて有用であると期待できる。

謝 辞

本論文を作成するに当たって、終始暖かいご指導、ご鞭撻を賜りました大阪大学権田俊一教授、中井貞雄教授、渡辺健二教授、石村勉教授、三間圀興教授、横山昌弘教授、三宅正宣教授、井沢靖和教授、西原功修教授に深甚なる感謝の意を表します。

本研究はすべて光技術共同研究所で行われたものであります。同所で研究の機会を与えられたことは、武田康嗣日立製作所中央研究所所長をはじめ同社幹部の寛大な計いによるものであり、また中村道治企画室長（元第1部長）、松村宏善第1部長の御支持とご援助の賜物であります。

本研究を通じて、終始暖かい御指導、ご援助をいただいた光技術共同研究所、飯塚隆所長、林厳雄主席特別研究員、平野正浩研究企画調整室室長に深く感謝いたします。

本研究は中島尚男光技術共同研究所第4研究室室長（現大阪大学教授）の全面的な御指導と激励によって成し遂げられたものであり、中島室長の先見性と深い洞察力に基づく御指導なしには、本研究は完成しなかったものと思います。ここに深く感謝いたします。本研究の結晶成長、レーザの作製については、光技術共同研究所第4研究室の福永敏明主任研究員、松井和則主任研究員、高森毅研究員のご協力をいただきました。また集束イオン打ち込みに関する実験にご協力いただいた、光技術共同研究所第2研究室の、橋本寿男室長、宮内栄三主任研究員、有本宏主任研究員、森田哲郎研究員に深く感謝いたします。

SIMS分析に関しては、同研究所第6研究室の石田宏一室長、小林淳二研究員に全面的にお世話になりました。ここに深く感謝いたします。

最後になりましたが、本研究を遂行するに当たって種々御討論、ご援助くださいました光技術共同研究所の皆様感謝いたします。

本研究に関する発表

(1) 主 著

1. "Fabrication of Index-Guided AlGaAs Multiquantum Well Lasers with Buried Optical Guide by Si-Induced Disordering"
Koji Ishida, Kazunori Matsui, Toshiaki Fukunaga, Takeshi Takamori and Hisao Nakashima; Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) pp L690-L692.
2. "Fabrication of Index-Guided AlGaAs-GaAs MQW Lasers by Selective Disordering Using Be Focused Ion Beam Implantation"
Koji Ishida, Takeshi Takamori, Kazunori Matsui, Toshiaki Fukunaga, Tetsuo Morita, Eizo Miyauchi, Hisao Hashimoto and Hisao Nakashima; Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) pp L738-L785.
3. "Si Induced Disordering and Its Application to Fabrication of Index-guided AlGaAs MQW Lasers"
Koji Ishida, Kazunori Matsui, Toshiaki Fukunaga, Takeshi Takamori, Junji Kobayashi, Koichi Ishida and Hisao Nakashima; Int. Phys. Conf. Ser. No. 83 Bristol and Boston (1987)pp 361-366.
4. "Fabrication of Submicron Grating Pattern Using Compositional Disordering of AlGaAs-GaAs Superlattices by Focused Si Ion Beam Implantation"
Koji Ishida, Eizo Miyauchi, Tetsuo Morita, Takeshi takamori, Toshiaki Fukunaga, Hisao Hashimoto and Hisao Nakashima; Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) pp L285-L287.
5. "Scan Speed Effects on Enhanced Disordering of GaAs-AlGaAs Superlattices by Focused Ion Beam Implantation"
Koji Ishida, Kazunori Matsui, Toshiaki Fukunaga, Junji Kobayashi, Tetsuo Morita, Eizo Miyauchi and Hisao Nakashima; Appl. Phys. Lett. 51 (1987) pp 109-111.
6. "Fabrication of Disordered Submicron Pattern in GaAs-AlGaAs Superlattice Using Focused Si Ion Beam"
Koji Ishida, Toshiaki Fukunaga, Kazunori Matsui, Junji Kobayashi, Tetsuo Morita Eizo Miyauchi, Hisao Hashimoto, Koichi Ishida and Hisao Nakashima; Proc. 17th Symposium on Ion Implantation and submicron Fabrication, Wako (1986) 173-176.

(2) 共 著

1. "Enhanced Disordering of AlGaAs-GaAs multiquantum well by focused Si ion beam implantation"
Toshiaki Fukunaga, Koji Ishida, Takao Kuroda, Kazunori Matsui Tadashi Narusawa, Tetsuo Morita, Eizo miyauchi, Hisao Hashimoto and Hisao Nakashima; Int. Phys. Conf. Ser. No.79 (1986) pp 439-444.
2. "SIMS Study of Compositional Disordering in Si Ion Implanted AlGaAs-GaAs Superlattices"
Junji Kobayashi, Masato Nakajima, Yasuo Bamba, Toshiaki Fukunaga, Kazunori Matsui, Koji Ishida, Hisao Nakashima and Koichi Ishida; Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) pp L385-L387.
3. "SIMS Study of Si-Be Co-doping Effects for Suppression of Compositional Disordering in AlGaAs-GaAs Superlattices"
Junji Kobayashi, Masato Nakajima, Toshiaki Fukunaga, Takeshi Takamori, Koji Ishida, Hisao Nakashima and Koichi Ishida; Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) pp L736-L738.
4. "Correlation Between Si Diffusion and Si Induced Disordering in AlGaAs/GaAs Superlattices"
Hisao Nakashima, Junji Kobayashi, Toshiaki Fukunaga, Kazunori Matsui, Kohji Ishida, Masato Nakajima, Yasuo Bamba and Koichi Ishida; Superlatteces and Microstructures 2 (1986) pp 303-307.
5. "Fabrication of Index-Guided AlGaAs Multiquantum Well Lasers and Grating Structures by Si-Induced Disordering"
Hisao Nakashima and Koji Ishida; Optoelectronics -Devices and Technologies. 2 (1987) pp 235-245.
6. "Comparoson of Lateral Diffusion of Beryllium and Boron Implanted by Focusd Ion Beam in Si-doped AlGaAs-GaAs Multiquantum Wells"
Francois Brillouet, Koji Ishida, Tetsuo morita, Eizo Miyauchi, Takeshi Takamori and Hisao Nakashima; Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) pp 1320-1323.

(3) 国際学会発表

1. "Enhanced disordering of AsGaAs-GaAs multiquantum well by focused Si ion beam implantation"
T. Fukunaga, K. Ishida, T. Kuroda, K. Matsui, T. Narusawa, T. Morita, E. Miyauchi, H. Hashimoto, and H. Nakashima;
11th International Symposium on GaAs and Related Compounds, Karuizawa, Sep. 1985.
2. "Correlation Between Si Diffusion and Si-Induced Disordering in AlGaAs/GaAs Superlattices"
H. Nakashima, J. Kobuyashi, T. Fukunaga, K. Matsui, K. Ishida, M. Nakajima, Y. Bamba and K. Ishida;
2nd International Conference on Superlattices and Microdevices, Stockholm, Sweden, Sep. 1986.
3. "Si-Induced Disordering and Its Application to the Fabrication of Index-Guided AlGaAs MQW Lasers"
K. Ishida, K. Matsui, T. Fukunaga, T. Takamori, J. Kobayashi, K. Ishida and H. Nakashima;
12th International Symposium on GaAs and Related Compounds, Las Vegas, USA. Sep. 1986.
4. "Index-Guided AlGaAs Multiquantum-Well Lasers Fabricated by Si-Induced Disordering"
K. Matsui, T. Takamori, K. Ishida, T. Fukunaga, T. Morita, E. Miyauchi, H. Hashimoto and H. Nakashima;
International Conference on Semiconductor Lasers, Kanazawa, Japan, Oct. 1986.

(4) 国内学会及び研究会発表

1. 「集束Siイオンビーム注入によるAlGaAs MQWの微細無秩序化領域形成」
石田、福永、宮内、松井、森田、橋本、中島； 第46回応用物理学会学術講演会
4a-A-6 (昭60-10)
2. 「集束Siイオンビーム注入によるAlGaAs MQW の微細無秩序化領域形成」
石田、福永、宮内、松井、森田、橋本、中島； 第17回シンポジウム「イオン注
入とサブミクロン加工」， (昭61-3)
3. 「AlGaAs-GaAs 超格子の無秩序化-SIMSによる評価(II)」
小林、中島、福永、松井、石田、中島、石田； 第33回応用物理学関係連合公演
会、 1p-R-8 (昭61-4)
4. 「Siイオンによる無秩序化を用いた屈折率導波型AlGaAs多重量子井戸レーザ」
石田、松井、福永、高森、森田、宮内、小林、石田、橋本、中島； 電子通信学会
光・量子エレクトロニクス研究会、 0QE86-61 (昭61-7)
5. 「Siイオン打ち込みによる無秩序化を用いた屈折率導波型AlGaAs多重量子井戸レ
ーザ」
石田、松井、福永、高森、中島； 第61回電子通信学会光・電波部門全国大会、
206 (昭61-8)
6. 「GaAs/AlGaAs超格子の無秩序化-Siイオン注入条件依存性」
松井、石田、小林、高森、福永、石田、中島； 第46回応用物理学会学術講演会
28p-C-15 (昭61-9)
7. 「Be FIB打ち込みによる無秩序化の抑制を用いたAlGaAs MQW-BOGレーザ」
石田、高森、松井、福永、森田、宮内、橋本、中島； 第46回応用物理学会学術
講演会、 27a-T-3 (昭61-9)
8. 「Siによる無秩序化を用いたAlGaAs MQW-BOGレーザ」
高森、石田、松井、福永、中島； 第46回応用物理学会学術講演会、 27a-T-4
(昭61-9)
9. 「集束性イオンビーム用いたAlGaAs超格子の無秩序化とそのレーザプロセスへの
応用」
石田、松井、福永、高森、中島； 第4回半導体レーザシンポジウム， (昭62-3)
10. 「Si FIBによるAlGaAs超格子の無秩序化を用いたGrating Patternの形成」
石田、宮内、森田、福永、高森、橋本、中島； 第34回応用物理学会学術講演会
28a-V-1 (昭62-3)
11. 「集束性イオンビームを用いてAlGaAs超格子に打ち込んだBe,Bの横方向拡散」
石田、ブリロエ、森田、宮内、高森、中島； 第34回応用物理学会学術講演会
28p-V-1 (昭62-3)

参 考 文 献

- 1) たとえば「半導体超格子の物理と応用」日本物理学会編、培風館（昭和59年）。
- 2) L.L. Chang and Koma; "Interdiffusion between GaAs and AlAs" Appl. Phys. Lett. 29 (1976) pp 138-140.
- 3) P.M. Petroff; "Transmission electron microscopy of interfaces in III-V compound semiconductor" J. Vac. Sci. & Technol. 14 (1977) pp 973-976.
- 4) R.M. Fleming, D.B. McWhan, A.C Gossard, W. Wiegmann and R.A. Logan; "X-ray diffraction study of interdiffusion and growth in (GaAs)_n(AlAs)_m multilayer" J. Appl. Phys. 51 (1980) pp357-360.
- 5) W. D. Laidig, N.Holonyak, Jr., M.D. Camras, K. Hess, J. J. Coleman, P. D. Dapkus and J. Bardeen; "Disorder of an AlAs-GaAs superlattices by impurity diffusion" Appl. Phys. Lett. 38 (1981) pp 776-778.
- 6) J. J. Coleman, P. D. Dapkus, G. C. Kirkpatrick, M. D. Camras and N. Holonyak Jr., "Disorder of an AlAs-GaAs superlattice by silicon implantation" Appl. Phys. Lett. 40 (1983) pp 904-906.
- 7) N. Holonyak Jr., W. D. Laidig, M. D. Camras, J. J. Coleman and P D. Dapkus "IR-red GaAs-AlAs superlattice laser monolithically integrated in a yellow-gap cavity" Appl. Phys. Lett. 39 (1981) pp 102-104.
- 8) M. Kawabe, M.Matsuura, N. Shimizu, F. Hasegawa and Y. Nannichi "Disordering of Si-doped AlAs/GaAs Superlattice by Annealing" Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) pp L623-L624.
- 9) K. Meehan, N. Holonyak Jr., J. M. Brown, M. A. Nixon, P. Gavrilovic and R. D. Burnham "Disorder of an Al_xGa_{1-x}As-GaAs superlattice by donor diffusion" Appl. Phys. Lett. 45 (1984) pp 549-551.
- 10) R. Kaliski, P. Gavrilovic, K. Meehan, J. Gavrilovic, K. C. Hsieh, G. S.

- Jackson, N. Holonyak Jr., J. J. Coleman, R. D. Burnham, R. L. Thornton and T. L. Paoli "Photoluminescence and stimulated emission in Si- and Ge-disordered $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As-GaAs}$ superlattices" J. Appl. Phys. 58 (1985) pp 101-107.
- 1 1) E. V. K. Rao, H. Thibierge, F. Brilloet, F. Alexandre and R. Azoulay "Disordering of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As-GaAs}$ quantum well structure by donor sulfur diffusion" Appl. Phys. Lett. 46 (1985) pp 867-869.
 - 1 2) N. Shimizu, M. Kawabe, and Y. Nannichi; 32nd Spring Meeting of the Japan Society of Applied physics (Tokyo).
 - 1 3) D. G. Deppe, L. J. Guido, N. Holonyak Jr., K. C. Hsieh, R. D. Burnham, R. L. Thornton and T. L. Paoli; "Stripe-geometry quantum well heterostructure $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As-GaAs}$ lasers defined by defect diffusion" Appl. Phys. Lett. 49 (1986) pp 510-512.
 - 1 4) M. D. Camras, N. Holonyak Jr., K. Hess, M. J. Ludowise, W. T. Dietze and C. R. Lewis; "Impurity induced disordering of strained GaP-GaAsP superlattices" Appl. Phys. Lett. 42 (1983) pp 185-187.
 - 1 5) W. D. Laidig, J. W. Lee, P. K. Chiang, L.W. Simpson and S.W. Bedair; "Disordering of an $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As-GaAs}$ superlattice by Zn diffusion" J. Appl. Phys. 54 (1983) pp 6328-6384.
 - 1 6) Y. Kawamura, H. Asahi, A. Kohzen and W. Wakita; "Disordering by Zn -diffusion of InGaAs/InAlAs MQW superlattice structure grown by MBE" Electron. Lett. 21 (1985) pp 218-219.
 - 1 7) R.D. Burnham and R. L. Thornton; "Impurity-induced disordering and its applications in optoelectronics; Inst. Phys. Conf. Ser. No 83; Bristol and Boston pp 9-16.
 - 1 8) M. D. Camras, J.J. Coleman, N. Holonyak Jr., K. Hess, R. D. Dapkus and C. G. Kirkpatrick; "Disordering of AlAs/GaAs superlattices by the implantation and diffusion of impurity" Proceeding of International

Symposium on GaAs and Related Compounds (1982) London, pp 233-239.

- 1 9) P. Gavrilovic, D. G. Deppe, K. Meehan, N. Holonyak Jr., J. J. Coleman and R. D. Burnham; "Implantaion disordering of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ superlattices" Appl. Phys. Lett. 47 (1985) pp 130-132.
- 2 0) Y. Hirayama, Y. Suzuki, S. Tarucha, and H. Okamoto; "Compositional Disordering of GaAs - $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ Superlattices by Ga Focused Ion Beam Implantaion and its Application to Submicron Structure Fabrication" Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) pp L516-L518.
- 2 1) Y. Hirayama, Y. Suzuki H. Okamoto; " Ion-Species Dependence of Interdiffusion in Ion-Implanted GaAs-AlAs Superlattices" Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) pp 1498-1502.
- 2 2) J. Ralston, G.W Wicks, L. F Eastman, B. C. DeCooman and C. B. Carter; "Defect structure and intermixing of ion-implanted $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ superlattices" J. Appl. Phys. 59 (1986) pp 120-123.
- 2 3) T. Venkatessen, S. A. Schwarz, D. M. Hwang, R. Bhat, M. Koza, H. W. Yoon P. Mei, Y. Arakawa and A. Yariv "Dose dependent mixing of AlAs -GaAs superlattices by Si ion implantation" Appl. Phys. Lett. 49 (1986) pp 701-703.
- 2 4) M. Kawabe, N. Shimizu, F. Hasegawa and Y. Nannichi; "Effects of Be and Si on disordering of the AlAs/GaAs superlattice" Appl. Phys. Lett. 46 (1985) pp 849-850.
- 2 5) J. A. Van Vechten; "Intermixing of an AlAs-GaAs superlattice by Zn diffusion" J. Appl. Phys. 53 (1982) pp 7082-7086.
- 2 6) J. A. Van Vechten; "Effects of interfaces upon atomic diffusion; Si and Zn in GaAs" J. Vac Sci. & Technol. B2 (1984) pp 569-572.
- 2 7) P. Gavrilovic, J. Gavrirovic, K. Meehan, R. W. Kaliski, L. J. Guido, N. Holonyak Jr., and K. Hess; "Si-Si pair diffusion and correlation in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ and GaAs" Appl. Phys. Lett. 47 (1985) pp 710-712.

- 2 8) H. Hashimoto and E. Miyauchi; "Focused ion implantation for optoelectronic integrated circuits" 1984 Extended Abstracts of the 16th International Conference on Solid State Device and Materials, Kobe, (1984) pp 121-124.
- 2 9) T. Fukuzawa, S. Semura, H. Saito, T. Ohta, Y. Uchida and H. Nakashima; "GaAlAs buried multiquantum well lasers fabricated by diffusion-induced disordering" Appl Phys. Lett. 45 (1984) pp 1-3.
- 3 0) H. Nakashima, S. Semura, T. Ohta, Y. Uchida, H. Saito, T. Fukuzawa, T. Kuroda and K. L. I. Kobayashi; "Device characteristics of GaAlAs buried -multiquantum-well lasers fabricated by Zn-diffusion-induced disordering" IEEE J. Quantum Electron. QE-21 (1985) pp 629-633.
- 3 1) K. Meenan, J. M. Brown, M. D. Camras, n. Holonyak Jr., R. D. Burnham, T. L. Paoli and W. Streifer" Stripe-Geometry AlGaAs-GaAs quantum-well heterostructure lasers defined by impurity induced disordering" Appl. Phys. Lett. 44 (1984) pp 700-702.
- 3 2) H. Nakashima, S. Semura, T. Ohta and T. Kuroda; "AlGaAs Window Stripe Buried Multiquantum Well Lasers" Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) pp L647-L649.
- 3 3) S. Semura, T. Ohta, T. Kuroda and H. Nakashima; "AlGaAs/GaAs Buried Multiquantum Well Lasers with a Reactive Ion Etched Window Facet" Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) pp L463-L465.
- 3 4) S. Semura, T. Ohta, T. Kuroda and H. Nakashima; "AlGaAs/GaAs Multiquantum Well Lasers with Buried Multiquantum Well Optical Guide" Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) pp L548-L550.
- 3 5) K. Ishida, K. Matsui, T. Fukunaga, T. Takamori, J. Kobayashi, K. Ishida and H. Nakashima;" Si Induced Disordering and Its Application to Fabrication of Index-Guided AlGaAs MQW Lasers" Int. Phys. Conf. Ser. No. 83, Bristol and Boston (1987) pp 361-366.

- 3 6) J. Kobayashi M. Nakajima, Y. Bamba, T. Fukunaga, K. Matsui, K. Ishida, H. Nakashima and K. Ishida; "SIMS Study of Compositional Disordering in Si Ion Implanted AlGaAs-GaAs Superlattices" Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) PP L385-L387.
- 3 7) J. Kobayashi M. Nakajima, T. Takamori, T. Fukunaga, K. Matsui, K. Ishida, H. Nakashima and K. Ishida; "SIMS Study of Si-Be Co-doping for Suppression of Compositional Disordering in AlGaAs-GaAs Superlattices" Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) pp L736-L738.
- 3 8) H. Nakashima, J. Kobayashi, T. Fukunaga, K. Matsui, K. Ishida, M. Nakajima, Y. Bamba and K. Ishida; "Correlation Between Si Diffusion and Si Induced Disordering in AlGaAs/GaAs Superlattices" Superlattices and Microstructures 2 (1986) pp 303-307.
- 3 9) A. G. Foyt J. P. Donnelly and W. T. Lindley; "Saturate optical absorption through band filling in semiconductor" Appl. Phys. Lett. 14 (1969) pp 73-74.
- 4 0) K. Ishida, E. Miyauchi, T. Morita, T. Takamori, T. Fukunaga, H. Hashimoto and H. Nakashima; "Fabrication of Submicron Grating Pattern Using Compositional Disordering of AlGaAs-GaAs Superlattices by Focused Si Ion Beam Implantation" Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) pp L285-L287.
- 4 1) F. Brillouet, K. Ishida, T. Morita, E. Miyauchi, T. takamori and H. Nakashima; "Comparison of Lateral Diffusion of Beryllium and Boron Implanted by Focused Ion Beam in Si-doped AlGaAs-GaAs Multiquantum Wells" Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) pp 1320-1323.
- 4 2) K. Ishida, K. Matsui, T. Fukunaga, T. Takamori and H. Nakashima; "Fabrication of Index-Guided AlGaAs Multiquantum Well Lasers with Buried Optical Guide by Si-Induced Disordering" Jpn. J. appl. Phys. 25 (1986) pp L690-L692.
- 4 3) K. Ishida, T. Takamori, K. Matsui, T. Fukunaga, T. Morita E. Miyauchi, H.

- Hashimoto and H. Nakashima; "Fabrication of Index-Guided AlGaAs-GaAs MQW Lasers by Selective Disordering Using Be Focused Ion Beam Implantation" Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) pp L783-L785.
- 4 4) K. Ishida, T. Fukunaga, K. Matsui, J. Kobayashi, T. Morita, E. Miyauchi, H. Hashimoto and H. Nakashima; "Fabrication of Disordered Submicron Pattern in GaAs-AlGaAs Superlattice Using Focused Si Ion Beam" Proc. 17th Symposium on Ion Implantation and Submicron Fabrication, Wako (1986) pp 173-176.
- 4 5) H. Nakashima and K. Ishida; "Fabrication of Index-Guided AlGaAs Multi-quantum Well Lasers and Grating Structures by Si-Induced Disordering" Optoelectronics-Devices and Technology 2 (1987) pp 235-245.
- 4 6) J. F. Gibbons, W. S. Johnson and S. W. Myloroie; "Project Range Statics Semiconductors and Related Materials" 2nd ed. (Halstead, New York, 1975).
- 4 7) J. Gyulai, J. W. Mayer, I. V. Mitchell and V. Rodriguez; "Outdiffusion Through Silicon Oxide and Silicon Nitride Layers on Gallium Arsenide" Appl. Phys. Lett. 17 (1970) pp 332-334.
- 4 8) 笠原二郎、渡部尚三; "イオン注入技術" 化合物半導体ハンドブック第2章、サイエンスフォーラム、(1982).
- 4 9) J. Comas and L. Plew; "Beryllium and Sulfur Ion-Implanted Profiles in GaAs" J. Electron. Mater. 5 (1976) pp 209-212.
- 5 0) T. Narusawa, Y. Uchida, K.L.I. Kobayashi, T. Ohta, M. Nakajima and H. Nakashima; "Lattice location of Si in MBE-grown highly Si doped GaAs layers" Proc. 11th Int. Symp. GaAs and Related Compounds, Biaritz, 1984, Inst. Conf. Ser. No 74 (Adam Hilger Ltd., 1985) pp 127-132.
- 5 1) M. E. Greiner and J. F. Gibbons; "Diffusion of silicon in gallium arsenide using rapid thermal processing; Experiment and model" Appl. Phys. Lett. 44 (1987) pp 750-752.
- 5 2) たとえば「極微構造エレクトロニクス」難波進編、オーム社、(1986) p 360.

- 5 3) R. L. Kubena, C. L. Anderson. R. L. Seliger, R. A. Jullens and E. H. Stevens; "GaAs MESFET Fabrication Using Maskless Ion Implantation" IEEE Electron Device Lett., 2 (1981) pp 152-154.
- 5 4) S. Shukuri, Y. Wada, H. Masuda, T. Ishitani and M. Tamura; "Submicron Channel MOSFET Using Focused Boron Ion Beam Implantation into Silicon " Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) pp L543-L545.
- 5 5) E. Miyauchi and H. Hashimoto; "Application of focused ion beam technology to maskless ion implantation in a molecular beam epitaxy grown GaAs or AlGaAs epitaxial layer for three-dimensional pattern doping crystal growth" J. Vac. Sci. & Technol. A4 (1986) pp 933-938.
- 5 6) V. Wang, J. W. Ward and R. L. Seliger; "A mass-separating focused-ion-beam system for maskless ion implantaion" J. Vac. Sci. & Technol. 19 (1981) pp 1158-1163.
- 5 7) L. W. Swanson, G. A. Schwind and A.E. Bell; "Measurement of the energy distribution of a gallium liquid metal ion source" J. Appl. Phys. 51 (1980) pp 3453-3455.
- 5 8) E. Miyauchi, H. Hashimoto and T. Utsumi; "Au-Si-Be Liquid Metal Ion Source for Maskless Ion Implantation" Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) pp L225-L227.
- 5 9) H. Arimoto, A. Takamori, E. Miyauchi and H. Hashimoto; "Pd-Ni-Si-Be-B Liquid Metal Ion Source for maskless Ion Implantation" Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) pp L165-L166.
- 6 0) S. Furukawa, H. Matsumura and H. Ishiwara; "Theoretical Consideration on Lateral Spread of Implantated Ions" Jpn. J. Appl. Phys. 11 (1972) pp 134-139.
- 6 1) J. F. Gibbons; "Ion Implantation" S. P. Keller Ed., Handbook on Semiconductors, Vol 3, North Holland, Amsrterdam, 1980
- 6 2) F. F. Morehead and B. L. Crowder; "Ion Implantation" (Gordon and Breach,

London, 1971).

- 6 3) W. J. Anderson and Y. S. Park; "Flux and fluence dependence of implantation disorder in GaAs substrate" J. Appl. Phys. 49 (1978) pp 4568-4570.
- 6 4) E. V. K. Rao, N. Duhamel, P. M. Favennec, H. L'Haridon; "Investigation of compensaation in implanted n-GaAs" J. Appl. Phys. 49 (1978) pp 3898-3902.
- 6 5) J. P. Van der Ziel, R. Dingle, R. C. Miller, W. Wiegmann and W. A. Nordland; "Laser oscillation from quantum states in very thin GaAs-Al_{0.2}Ga_{0.8}As multilayer structure" Appl. Phys. Lett. 26 (1975) pp 463-464.
- 6 6) H. M. Gibbs, S. S. Tarng, J. L. Jewell, D. A. Weinberger, K. Tai, A. C. Gossard, S. L. McCall, A. Passner and W. Weinberger; " Room-temperature excitonic optical bistability in a GaAs-GaAlAs superlattice etalon" Appl. Phys. Lett. 41 (1982) pp 221-223.
- 6 7) F. Capasso, W. T. Tsang, A. Hutchinson and G. F. Williams; Inst. Phys. Conf. Ser. No 62, Chapt. 12 (1981) pp 59-64.
- 6 8) W. T. Tsang; " Extremely low threshold (AlGa)As modified multiquantumwell heterostructure lasers grown by molecular beam epitaxy" Appl. Phys. Lett. 39 (1981) pp 786-788.
- 6 9) R. Chin, N. Holonyak Jr. and B. A. Vojak; "Temperature dependence of threshold current for quantum-well Al_xGa_{1-x}As heterostructure laser diode" Appl. APhys. Lett. 36 (1980) pp 19-21.
- 7 0) W. T. Tsang, C. Weisbuch, R. C. Miller and R. Dingle; "Current injection GaAs-Al_xGa_{1-x}As multiquantum-well heterostructure lasers prepared by molecular beam epitaxy" Appl. Phys. Lett. 35 (1979) pp 673-675.

- 7 1) H. Iwamura, T. Saku, T. Ishibashi, K. Otsuka and Y. Horikoshi; "Dynamic Behaviour of a GaAs-AlGaAs MQW Laser Diode" *Electron. Lett.* 19 (1983) pp 181-182.
- 7 2) S. Tarucha, Y. Horikoshi, and H. Okamoto; "Optical Absorption Characteristics of GaAs-AlGaAs Multi-Quantum-Well Heterostructure Waveguides" *Jpn. J. Appl. Phys.* 22 (1983) pp L482-L484.
- 7 3) H. Kobayashi, H. Iwamura, T. Saku and K. Otsuka; "Polarization-Dependent Gain-Current Relationship in GaAs-AlGaAs MQW Laser Diodes" *Electron. Lett.* 9 (1983) pp 166-168.
- 7 4) P. Gavrilovic, K. Meehan, L. J. Guido, N. Holonyak Jr., V. Eu, M. Feng and R. D. Burnham; " Si-implanted and disordered stripe-geometry $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -GaAs quantum well lasers" *Appl. Phys. Lett.* 47 (1985) pp 903-905.
- 7 5) R. L. Thornton, R. D. Burnham, T. L. Paoli, N. Holonyak Jr., and G. Deppe; "Low threshold planar buried heterostructure lasers fabricated by impurity induced disordering" *Appl. Phys. Lett.* 47 (1985) pp 1239-1241.
- 7 6) R. L. Thornton, R. D. Burnham, T. L. Paoli, N. Holonyak Jr., and G. Deppe; "Highly efficient multiple emitter index guided array lasers fabricated by silicon impurity induced disordering" *Appl. Phys. Lett.* 48 (1986) pp 7-9.
- 7 7) T. Tuskada; "GaAs- $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ buried-heterostructure injection lasers" *J. Appl. Phys.* 45 (1974) pp 4899-4903.
- 7 8) H. Nakashima and K. Aiki; "Transverse Mode Control and Reduction of Threshold Current in (GaAl)As Buried-Heterostructure Lasers with a Buried Optical Guide" *Jpn. J. Appl. Phys.* 19 (1980) pp L591-L594.
- 7 9) D. L. Jaggard and C. Elachi; "Higher-order Bragg coupling in periodic media with gain or loss" *J. Appl. Phys.* 48 (1977) pp 1461-1466.

- 8 0) K. Matsui, J. Kobayashi, T. Fukunaga, K. Ishida and H. Nakashima;
"Implantation Energy Dependence of Compositional Disordering in Si
Implanted GaAs/AlGaAs Superlattices Studied by Secondary Ion Mass
Spectrometry" Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) pp L651-L653.
- 8 1) K. Matsui, T. Takamori, T. Fukunaga, T. Narusawa and H. Nakashima;
"Ion-Implantation Induced Damage in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ and Superlattices Studied
By Rutherford Backscattering" Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) pp 482-486.
- 8 2) K. Matsui, J. Kobayashi, T. Fukunaga, K. Ishida and H. Nakashima;
"Disordering of Surface Regions in Si-Implanted Superlattices of GaAs/
AlGaAs" Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) pp L1122-L1124.
- 8 3) M. Suyama, N. Ogasawara and R. Ito; "Transient Temperature Variation of
Injection Lasers" Jpn. J. Appl. Phys. 20 (1981) L395-L398.
- 8 4) A. Yariv and M. Nakamura; "Periodic Structures for Integrated Optics"
IEEE J. Quantum Electronics QE-13 (1977) pp 233-253.
- 8 5) 米津宏雄 「光通信工学」、工学図書出版 (昭和59年) p184.
- 8 6) S. S. Chan, B. G. Streetman and J. E. Baker; "Redistribution and
Electrical Properties of S Implanted in GaAs" J. Electrochem. Soc. 132
(1985) pp 2467-2472.
- 8 7) Y. Arakawa, K. Vahala and A. Yariv; "Quantum noise and dynamics in
quantum well and quantum wire lasers" Appl. Phys. Lett. 45 (1984)
pp 950-952.