

プラズマプロセスによる半導体フォトリック 結晶加工と表面処理

馬場俊彦・井下京治・市川弘之

横浜国立大学工学研究院電気電子ネットワーク ☎ 240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

(2001 年 7 月 13 日受理)

Fabrication and Surface Treatment of Semiconductor Photonic Crystals by Plasma Process

Toshihiko BABA, Kyoji INOSHITA and Hiroyuki ICHIKAWA

Division of Electrical and Computer Engineering, Yokohama National University
79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama, Kanagawa 240-8501

(Received July 13, 2001)

Semiconductor photonic crystals are expected to realize the ultimate control of spontaneous emission, so-called Purcell effect. However, there are two important issues. One is a fine dry etching process for a high aspect ratio over 10 in submicron period structures. The other is a surface treatment for the reduction in surface recombination. With regard to these issues we have studied InP-based materials, since they have a low surface recombination velocity v_s . We developed the etching process using the inductively coupled plasma. The surface recombination was evaluated through the lifetime measurement of photoluminescence at a wavelength over 1 μm using the phase resolved spectroscopy. We investigated various surface treatments and found that the CH_4 plasma irradiation is effective for realizing crucial v_s of $1 \times 10^3 \text{ cm/s}$ order. The SIMS analysis suggests that it is due to the electronic insulation near the surface by the shallow implantation of C.

1. フォトリック結晶と発光素子

フォトリック結晶とは、異なる屈折率をもつ複数の媒質によって構成された多次元周期構造である。固体のバンド理論を光学設計に利用する、いわゆるフォトリックバンド理論が開発されたことで、複雑な光の回折現象が理解できるようになり、様々な新しい素子が可能になりつつある。ただし最初にフォトリック結晶の有効性が議論されたのは、発光素子においてである。直接遷移型半導体などの発光媒質に周期構造を形成し、フォトリック結晶の最も特徴的な効果であるフォトリックバンドギャップ (PBG) を材料の発光波長に作用させることで、発光効率を向上させようとする効果であり、自然放出制御とも呼ばれる。この概念の提唱¹⁾は 1987 年と古いが、

具体的なレーザ素子の形態が議論され、実験が行われたのは比較的最近である。すなわち極微小共振器 (しばしば欠陥と呼ばれる) をフォトリック結晶で囲むことで光を空間的に局在させ、高性能な発振もしくは発光特性を得ようという研究であり、1999 年には初のレーザ発振が報告されている²⁾。フォトリック結晶の発光素子への応用には、このような微小レーザの他に、大型レーザの発振モード制御や、発光ダイオードの光取り出し効率の増大などがある。しかし本稿では微小レーザに焦点を絞り、このようなレーザを実現する上で課題となる半導体加工と表面処理について解説したい。

2. フォトリック結晶のための半導体材料

筆者は 1996 年にレーザを含む単純な 2 次元フォトリック結晶発光素子の形態を議論したが、その際に同時に重要視したのが InP 系半導体の利用である³⁾。当時はフ

E-mail: baba@dnj.ynu.ac.jp

フォトニック結晶の材料として GaAs を利用するのが一般的であった。GaAs は垂直共振器型面発光レーザなど微小発光素子の母体材料として既に盛んに用いられており、加工が容易で高い光利得をもつという利点がある。しかし表面再結合が大きいというフォトニック結晶にとっては重大な問題があった。表面再結合とは、半導体結晶の露出表面の電子準位を介して伝導帯にある電子が価電子帯に緩和する非発光現象であり、発光素子としては効率の低下を招く。発光素子の一辺の寸法を L としたとき、素子を微小化すると体積は L^3 、露出表面積は L^2 に比例してそれぞれ小さくなる。つまり面積を体積で規格化した露出表面積の大きさは L に反比例して大きくなる。フォトニック結晶の場合、露出表面を多く設けることで光の多重反射効果を増大させ、上記のような効果を得るため、一般に構造は微細で露出表面が多い。したがって表面再結合の低減は重要な課題になる。InP 系半導体は光通信波長帯の光を発することから現在、広く研究、実用化されている。そのこととは直接は関係ないが、InP 系半導体の表面は比較的電氣的に安定であり、表面再結合が GaAs に比べて起こりづらいことが以前から知られている。材料の表面再結合の大きさを表す表面再結合速度 v_s は GaAs が 10^5 cm/s 台であるのに対し、InP は 10^4 cm/s 台である。

3. 表面再結合の問題

フォトニック結晶の自然放出制御では、多次元的な PBG 効果によって光の場を極めて微小な領域に閉じ込め、自然放出による発光再結合係数を増大させる。提案者の名前を取って、この増大率はパーセル係数、このような増大効果はパーセル効果と呼ばれる。簡単な計算から、フォトニック結晶に対しては数十から 1000 以上というパーセル係数が見積もられている⁴⁾。この場合、電子が伝導帯にとどまるキャリア寿命は短縮されるため、キャリア密度は低くなり、誘導放出を起こすための反転分布を形成しにくくなり、レーザの発振しきい値は上昇する。一方、発光再結合の仕方にもよるが、キャリア密度の減少分を考慮すると、自然放出レートはパーセル係数の 1~3 乗根に比例して高速化する。結局、全体としてはしきい値よりも低い励起レベルから高い励起レベルまでレーザなみの高速応答を示す発光素子動作（無しきい値レーザとも呼ばれる）が起こる。

上のような低キャリア密度の状態では、半導体非発光過程でしばしば問題視されるオージェ再結合がほとんど無視できる。逆に表面再結合は深刻になる。2 次元円孔型フォトニック結晶に電流注入を行ったとき、キャリアが光に変わる内部量子効率の計算結果を Fig. 1 に示す。

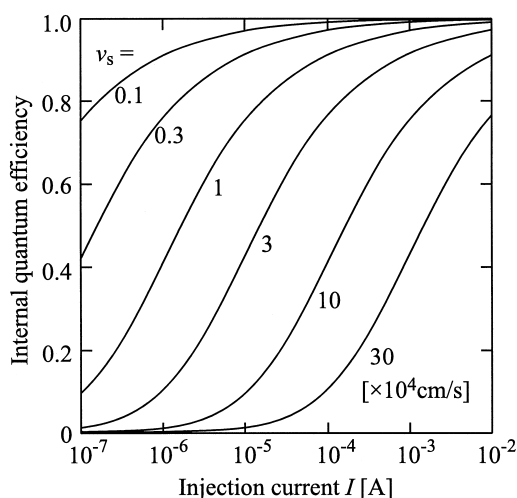


Fig. 1 Internal quantum efficiency calculated with injection current into unit cell of airhole-type 2-D photonic crystal. Surface recombination velocity is taken as a parameter. Purcell effect is ignored.

一般に微弱電流ではキャリア密度が低いため、効率が低い。表面再結合速度 v_s が 10^5 cm/s 台と大きいと、1 mA 以下では高効率が得られない。 10^4 cm/s 台でも 100 μ A 以下では深刻になる。これまでのレーザの最低しきい値記録は 10 μ A 程度であり、これ以下でも高い効率が得られなければ超高効率発光素子としての魅力は少ない。したがって v_s としては 10^3 cm/s 台が必要となる。一方、パーセル係数が大きくなると発光が高速化するため、表面再結合は無視できるようになるという議論が一部にある。しかし上述のように、パーセル係数の増大はキャリア密度の低下を招き、これが相対的に表面再結合の割合を増やすので、効率は極端には改善されない。例えばパーセル係数が 30 となっても、 v_s が 1/3 になった程度の効果しかない。

4. InP 系半導体の加工

フォトニック結晶には様々な形成法があるが、発光素子として最適な形状と配列、発光部となる共振器の形成を考えると、リソグラフィによるパターン生成とドライエッチング加工を組み合わせるのが最も汎用的といえる。一般にフォトニック結晶は光学波長の半分以下の周期をもつように設計されるため、波長を 1.55 μ m と仮定すると周期は 0.7 μ m 以下となる。実際は 0.5 μ m 以下が多い。この周期で孔や柱など、特定の形状を配列させる場合、個々の形状の大きさは 0.2~0.3 μ m 以下となる。面内方向に周期構造を設ける 2 次元フォトニック結晶で

は、面垂直方向にエッチングを施すが、この方向にもあらかじめ光閉じ込め層が形成されている場合が多い。極端な例は半導体と空気からなるエアブリッジ構造であり、半導体の厚さは $0.2\sim 0.4\ \mu\text{m}$ である。この程度なら、エッチングは比較的容易である。半導体どうしから成る導波層を設ける場合は、伝搬する光が $1\ \mu\text{m}$ 程度の広がりをもつため、エッチングする横の大きさに対する深さの比、すなわちアスペクト比は5以上と大きくなる。InP系に対するこのようなエッチングは一般に簡単ではない。

現在、InP系の加工に広く用いられているのは、 CH_4 など炭化物系ガスによる反応性イオンエッチング(RIE)である。これは室温での反応生成物の蒸気圧が高く、いわゆる抜けがよいこと、ポリマー堆積によりエッチングマスクが保護されることなどが理由としてあげられる。これらを利用した高アスペクト比のエッチングも実証されている⁵⁾。かつてはガス中のCの取り込みが素子の電気特性を不安定にさせるというSiデバイスにおける認識から、InP系についてもこの種のガスの使用が疑問視されていた。しかしこれまでのところ、多くの機関では量産を含めて問題が発生しておらず、後述するように逆に電氣的に好ましい効果を生んでいる。むしろエッチング速度が数十 nm/min と遅く、条件が不安定なことがフォトニック結晶の形成では問題となっている。一方、 Cl_2 やBrといったハロゲン系ガスによる電子サイクロトロン共鳴プラズマ(ECR)エッチング、またはこれと類似の化学支援イオンビームエッチング(CAIBE)はGaAs系に対して高いアスペクト比のエッチングを実現しており、InPに対しても盛んに研究が行われた。しかし反応生成物の蒸気圧が低いため、 300°C 近い高い基板温度が必要なこと、それでも不規則な堆積が生じるためにエッチング表面が荒れてしまうことが問題として残されている。一方、最近、誘導結合プラズマ(ICP)を用いたRIEが注目されている。この手法は高密度のプラズマを生成できることで知られ、Siマイクロマシニングなどでは高速高アスペクト比のエッチング法として常用されている。これにハロゲン系ガスを組み合わせると、ECRよりも平滑なエッチングが実現できることが報告されている⁶⁾。筆者らがこの手法をInP系フォトニック結晶の形成に利用した例をFig. 2に示す。エッチング速度は $1\ \mu\text{m}/\text{min}$ と速く、アスペクト比として10程度が得られている。上述のエアブリッジ構造では必ずしもこのような高アスペクト比は必要ないが、加工側壁の垂直性は重要であり、ICPエッチングは有効である。今後の条件の最適化によっては、3次元フォトニック結晶の加工にも有力な手段になると期待される。

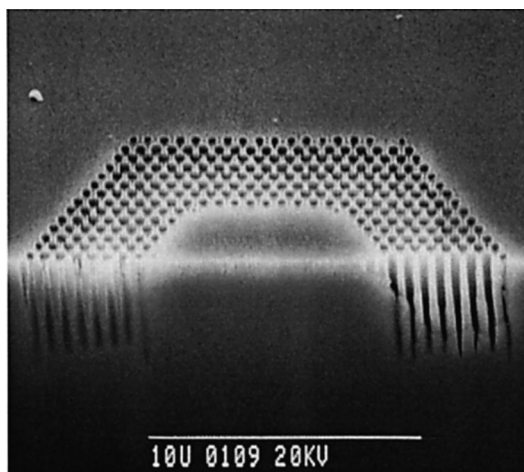


Fig. 2 GaInAsP 2-D photonic crystals formed by Cl_2 based ICP etching.

5. 表面再結合速度の評価

最も有効な評価法は、加工した構造の蛍光寿命を測定し、表面積の大きさに対する変化を調べることである。この蛍光寿命は純粋な発光再結合寿命と非発光再結合寿命を含むキャリア寿命に対応しており、 $100\ \text{ps}$ から $10\ \text{ns}$ のオーダーである。 $1\ \mu\text{m}$ 以下の波長帯ではストリークカメラ等を用いた時間分解法があるが、 $1.55\ \mu\text{m}$ 付近のファイバ通信波長帯ではこの手法が使えない。また波長変換を用いる方法もあるが、上記のような比較的長い寿命には対応できない。そこで筆者らはFig. 3に示すような位相差検出法を用いている⁷⁾。ここでは励起光を正弦波で変調して試料に照射し、その励起光と蛍光の位相差を検出する。様々な周波数に対して得られる位相差に対して理論曲線をフィッティングさせることで、指数関数的なインパルス応答を仮定したときの蛍光寿命を求めることができる。連続励起であるため、蛍光のような微弱光でも十分に検出できる。最高変調周波数によって短い寿命には限界が生じるが、上記の範囲におよそ対応することができる。

Fig. 4には様々な直径の円柱に対する蛍光寿命の変化をまとめる⁷⁾。ただし物理的なわかりやすさのため、ここでは直径の逆数に対する寿命の逆数でプロットしている。寿命の逆数はキャリアの再結合レートに対応している。発光中心波長が $1.55\ \mu\text{m}$ である元々のGaInAsP/InPウエハでは表面再結合がないと考え、これに対する寿命を直径無限大の円柱での純粋な発光再結合寿命と解釈して参照している。このウエハには適度な不純物ドーピングが施されており、実験で用いた比較的弱い励起レベル

において不純物とキャリアの再結合による発光が支配的である。つまり寿命がキャリア密度にあまり依存しない。

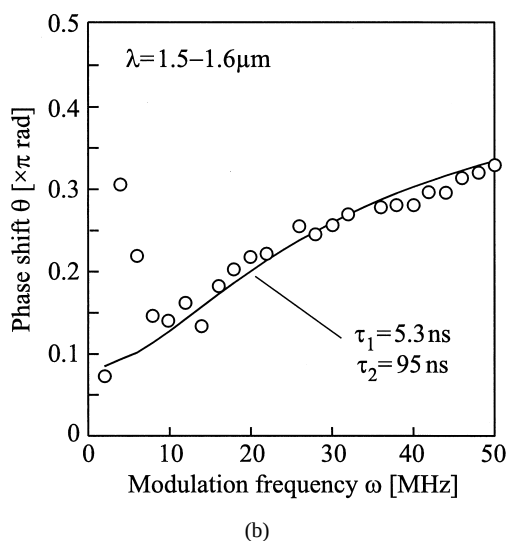
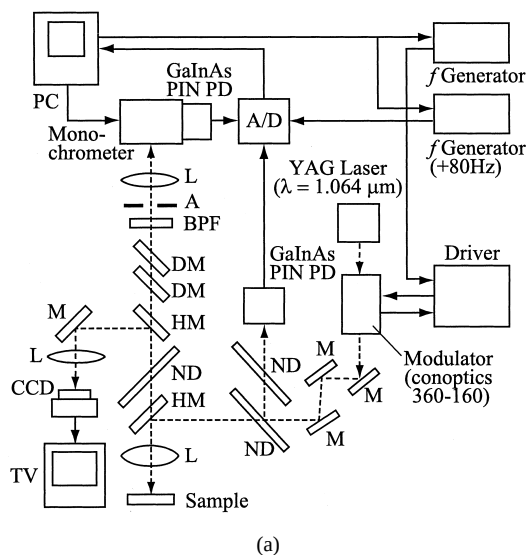


Fig. 3 Phase resolved spectroscopy for lifetime measurement of photoluminescence. (a) shows the optical setup and (b) shows the phase shift measured for various modulation frequencies and fitting curve assuming two lifetimes.

したがって円柱を小さくして相対的に露出面積を大きくしたときの寿命の変化は、およそ表面再結合が支配的である。円柱にはドライエッチング時の加工損傷による非発光効果が残っていると思われるので、測定直前に形状が変化しない程度のわずかなウェットエッチングを施している。損傷が完全に除去できるようにエッチング深さを調整し、寿命が飽和することを確認している。Fig. 4では直線の傾きから表面再結合速度が $1.2 \times 10^4 \text{ cm/s}$ と求められ、寿命の直接測定を用いない他機関の報告とおよそ一致した結果が得られた。

6. 表面処理の効果

3節で述べたように、表面再結合が大きい状況ではフォトニック結晶のパーセル効果を興味深く議論することができない。そこで筆者らは Table 1 に示すような様々な表面処理を試みた⁸⁾。ここでも処理の直前には5節で述べたウェットエッチングを施している。GaAs系では硫化アンモニウム処理や熱処理が効果的なことが知られているが、InP系では明確な効果が得られない。プラズマ処理の中では O_2 プラズマが非発光効果を極端に増大させ、蛍光強度を著しく低下させる。Ar プラズマによ

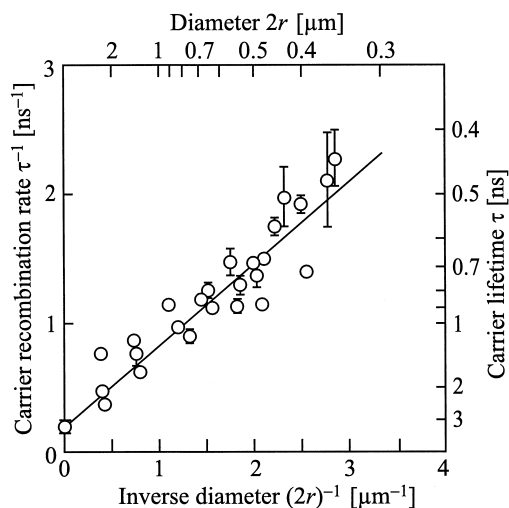


Fig. 4 Carrier recombination rate (inverse lifetime of photoluminescence) measured for GaInAsP/InP micro-columns with various diameters.

Table 1 Various surface treatments of GaInAsP/InP micro-columns and enhance-ment/reduction ratio in surface recombination.

Treatment	BCB coating	(NH ₄) ₂ S passivation	anneal	Plasma irradiations		
				Ar	O ₂	CH ₄
Change	21 %	3 %	15 %	6 %	>>100 %	−43 %

る物理エッチングもほとんど効果がない。唯一、明らかな効果が確認されたのは CH_4 プラズマ照射である。 v_s が $7 \times 10^3 \text{ cm/s}$ まで減少し、それに対応するように蛍光強度が最大5倍まで増大した。このプラズマ照射では ECR プラズマ源を用い、エッチング側面に効果的に照射されるように試料の傾斜回転を行っている。上の結果は全く異なる4回の実験サイクルでも再現されている。他の処理の結果を考えると、これは単にプラズマによる熱の効果や表面エッチングの効果とは考えられない。5節で述べたように CH_4 プラズマは表面をエッチングするが、この実験ではエッチングを最小限に抑えるためにバイアスを小さくし、時間も数分と短くしている。

上の表面再結合の低減には、以下の2つの可能性が考えられる。すなわち CH を含むポリマー、アモルファス炭素薄膜、またはダイヤモンド膜が堆積し、表面が安定化された可能性、および C が絶縁性のドーパントとして打ち込まれ、表面付近を電氣的に絶縁した可能性である。これを検証するため、表面付近の二次イオン質量分析 (SIMS) 測定を行った。その結果、表面付近に過剰な C は存在せず、一方、C が約 20 nm の深さまで進入していることがわかった。すなわち2番目の可能性が比較的高いことになる。ここで C のドーピングについて考えると、InP と InAs に対しては n 型として、GaAs, および InP に格子整合する GaInAs に対しては p 型として振る舞うことが知られている。上の実験では発光層として GaInAsP 圧縮歪量子井戸を用いており、これは上記の2元、3元材料の中間組成をもつため、エネルギー準位を考えると比較的深いドーピング準位を形成することがわかる。もし C の活性化率とキャリア捕獲率が十分高ければ、表面付近を電氣的に絶縁し、表面再結合を

減らす可能性がある。もしそうだとすれば、量子井戸の組成を制御することでさらに絶縁性を高め表面再結合を減らせる可能性がある。

7. む す び

本稿ではフォトリック結晶発光素子における自然放出制御の可能性と、それを実現する上で課題となる半導体加工と表面再結合の低減について述べた。表面再結合の低減については、もし速度を 10^3 cm/s まで減らすことができれば、フォトリック結晶に限らずあらゆる InP 系半導体微小発光素子に幅広く利用できるようになると思われる。 CH_4 プラズマ照射についてはまだ不明な点が多いが、効果があることは確認されており、上の速度を実現する有効な手段になるのではないかと期待している。

文 献

- 1) E. Yablonovitch: Phys. Rev. Lett. **58**, 2059 (1987).
- 2) O. Painter, R.K. Lee, A. Scherer, A. Yariv, J.D. O'Brien, P.D. Dapkus and I. Kim: Science **284**, 1819 (1999).
- 3) T. Baba and T. Matsuzaki: Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 1348 (1996).
- 4) 馬場俊彦, 池田充貴, 神澤尚久, ハンス プロム: 応用物理 **67**, 1041 (1998).
- 5) M. Madhan Raj, Y. Saka, J. Wiedmann, H. Yasumoto and S. Arai: Jpn. J. Appl. Phys. **38**, L 1240 (1999).
- 6) A. Matsutani, H. Ohtsuki, F. Koyama and K. Iga: Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 4260 (1999).
- 7) T. Baba, K. Inoshita, H. Tanaka, J. Yonekura, M. Ariga, A. Matsutani, T. Miyamoto, F. Koyama and K. Iga: J. Lightwave Technol. **17**, 2113 (1999).
- 8) H. Ichikawa, K. Inoshita and T. Baba: Appl. Phys. Lett. **78**, 2119 (2001).