

Date: Feb. 22, 2024

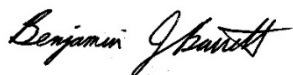
To whom it may concern:

I, Benjamin Barrett, a translator fluent in the English and Japanese languages, on behalf of KLS, Inc., do solemnly and sincerely declare that the following is, to the best of my knowledge and belief, a true and correct translation of the documents listed below in a form that reflects the intention and meaning of the original text.

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code.

The documents are designated as:

- Japanese Patent JPH5-63305



Signature

Benjamin J. Barrett

Print

H5-63305

(43) Published: Mar. 12, 1993

(51) Int. Cl. ⁵	Identification codes	JPO file number	Technical indications
H01S 3/18		9170-4M	
H01L 21/203	Z	8422-4M	

Request for examination: Not yet requested; Number of claims: 1 (Total of 7 pages)

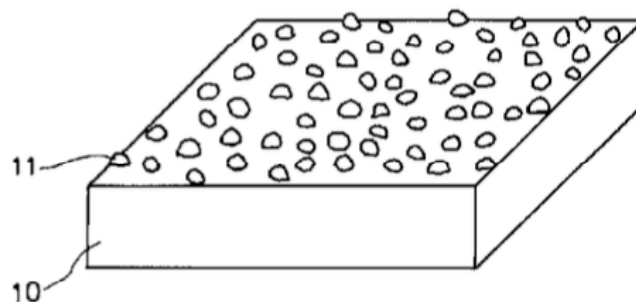
(21) Filed Appl. No.:	H3-86050	(71) Applicant:	390025209 Hikari Gijutsu Kenkyu Kaihatsu Kabushiki Kaisha 1-17-8 Nishishinbashi, Minato-ku, Tokyo
(22) Filed:	Mar. 26, 1991	(71) Applicant:	000004008 Nippon Sheet Glass Co., Ltd. 3-5-11 Dosho-machi, Chuo-ku, Osaka, Osaka Prefecture
		(72) Inventor:	Hisao Nagata % Nippon Sheet Glass Co., Ltd. 3-5-11 Dosho-machi, Chuo-ku, Osaka, Osaka Prefecture
		(72) Inventor:	Nobukuki Komaba 3-5-11 Dosho-machi, Chuo-ku, Osaka, Osaka Prefecture
		(74) Attorney or Agent:	Seiichi Ono, patent attorney

(54) (TITLE) **METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR QUANTUM WELL BOX**

(57) (ABSTRACT)

(OBJECT) To provide a method for manufacturing a semiconductor quantum well box with no crystal plane dependence and no damage to the crystal.

(CONSTITUTION) A method for manufacturing a semiconductor quantum well box in which the initial process of crystal growth using the vapor phase growth technique is used to form fine droplets of molten metal on a substrate 10 having poor wettability with group 2 or group 3 molten metals, and then a raw material containing group 4 or 5 atoms, respectively, is supplied to diffuse the atoms into the droplets to form semiconductor microcrystals.



(CLAIMS)

(CLAIM 1) A method for manufacturing a semiconductor quantum well box of a 2-6 group compound or a 3-5 group compound characterized in comprising a step of supplying a raw material on a substrate having poor wettability with group 2 or group 3 molten metals and forming fine droplets comprising group 2 or group 3 atoms, and a subsequent step of supplying a raw material containing group 6 or group 5 atoms to diffuse the group 6 or group 5 atoms into the group 2 or group 3 droplets, respectively, and form a semiconductor microstructure, the supply amount of the group 2 or group 3 raw material being no greater than that needed to produce a metal film with an average thickness of 50 nm on the substrate.

(DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION)

(0001)

(INDUSTRIAL FIELD OF USE) The present invention relates to a method for manufacturing a semiconductor quantum box, and in particular relates to materials with large nonlinear optical constants, which are necessary to achieve optical control elements using nonlinear optical effects, such as ultrafast optical switches and optical logic elements.

(0002)

(PRIOR ART) Semiconductor stacked structures (multiple quantum well structures), in which two types of ultrathin films with different forbidden bandwidths are periodically stacked in a thickness range from several nm to several (+)nm, produce physical phenomena that are not found in bulk compound semiconductors and are being explored for use in various devices. For example, it has been reported that semiconductor lasers using GaAs/AlGaAs multiple quantum well structures as active layers have various superior characteristics compared to conventional double hetero semiconductor lasers, such as reduced oscillation threshold, reduced spectral line width, and higher output power. The physical phenomena that appear in such multiple quantum well structures are due to the confinement of charged particles at the bottom of the periodic potentials (quantum wells) in the multiple quantum well structure in the film thickness direction (quantum size effect). Further, in the quantum wire structure, in which periodic changes in potential are formed not only in the film thickness direction but also in one direction in the plane to achieve two-dimensional confinement of charged particles, and in the quantum well box structure, in which periodic changes in potential are formed in two directions in the plane to achieve three-dimensional confinement including the film thickness direction, the confinement effect of charged particles is more pronounced than in the quantum well structure, and the characteristics are expected to be greatly improved in the application to semiconductor lasers and the like.

(0003) For manufacturing semiconducting quantum well box structures with edge lengths of several nm to several (+) nm, where the quantum size effect appears, ultrafine fabrication techniques such as direct electron beam lithography have been attempted. In these techniques, microfabrication is applied to the multiple quantum well structure to induce periodicity of potential in the in-plane direction and fabricate quantum well boxes.

(0004) More specifically, using crystal growth techniques such as MOVPE (metal organic vapor phase deposition) and MBE (molecular beam epitaxy), which excel in controlling film thickness and interface steepness, a barrier layer 41 consisting of AlGaAs and a GaAs quantum well 42 are grown epitaxially on a GaAs substrate 40 as shown in Figure 4(a). As shown in FIG. 4(b), a lattice pattern 43 such as resist is formed on the surface of this substrate with an electron beam lithography method or the like, then etching is

carried out (Figure 4(c)) using the resist as a mask (e.g., M. A. Reed *et al.*, J. Vac. Sci. Technol., B4, 358 (1986)), and finally the grid pattern used as a mask for etching is removed to obtain a three-dimensional potential well, i.e., a semiconductor quantum well box (Fig. 4 (d)), in which the substrate direction is AlGaAs and the remainder is surrounded by air.

(0005)

(PROBLEM THE INVENTION IS TO SOLVE) However, the manufacturing method of semiconductor quantum well boxes using microfabrication technology has the following drawbacks in the electron beam exposure process and the etching process. The electron beam exposure process does not cause interference in the depth direction as with normal exposure using ultraviolet light, but because of the large backscatter of electrons, the exposure line width becomes larger than the electron beam width, and the so-called proximity effect appears in which the patterns are distorted in close proximity. Therefore, it is necessary to increase the acceleration voltage or reduce the resist film thickness to suppress the increase in line width due to scattering, and these factors must be incorporated into the lithography software. In addition, a long exposure time is needed.

(0006) Also, the etching process includes wet etching and dry etching. In the wet etching, when a transitional [sic: zinc blende] crystal 50 such as GaAs or InP is etched using a striped mask 51 with the (100) plane parallel to the <011> or <0-11> direction as shown in FIG. 5(a) and FIG. 5(b), (111) or an equivalent plane appears having an angle of 55° or 125°, respectively, to the (100) plane, and a <001> or <010> plane perpendicular to the (100) plane appears only when etching using a striped mask with the <010> or <001> direction, respectively, as shown in FIG. 5(c). In other words, the direction of the pattern is limited when fabricating quantum well boxes with wet etching single crystals using a lattice pattern. Furthermore, in wet etching, even if, for example, a plane perpendicular to the substrate surface appears, the etching groove width is larger than the pattern width due to side etching, as shown in FIG. 5.

(0007) Dry etching such as reactive ion etching and reactive ion beam etching can obtain an etching plane independent of the crystal plane, and an etching plane perpendicular to the substrate plane can be obtained depending on the conditions, regardless of which plane direction pattern is used. Moreover, an etching width can be obtained that is almost equal to the pattern width. However, the drawback is that this etching is performed with ion bombardment, and there is an extremely high possibility of residual damage in the crystal.

(0008)

(MEANS TO SOLVE THE PROBLEM)

The present invention is a method for manufacturing a semiconductor quantum well box that does not require an electron beam exposure process or an etching process, and cleverly utilizes only the initial process of epitaxial growth. In further detail, the invention is a method for manufacturing a semiconductor quantum well box of a 2-6 group compound or a 3-5 group compound characterized in comprising a step of supplying a raw material on a substrate having poor wettability with group 2 or group 3 molten metals and forming fine droplets comprising group 2 or group 3 atoms, and a subsequent step of supplying a raw material containing group 6 or group 5 atoms to diffuse the group 6 or group 5 atoms into the group 2 or group 3 droplets, respectively, and form a semiconductor microstructure, the supply amount of the group 2 or group 3 raw material being no greater than that needed to

produce a metal film with an average thickness of 50 nm on the substrate.

(0009) The method for manufacturing a GaAs semiconductor quantum well box using the MOVPE technique according to the present invention is described below. When a group 3 material such as trimethylgallium (TMG) or triethylgallium (TEG) is supplied to a heated substrate, the organic metals decompose on or near the substrate to form Ga atoms that are adsorbed on the substrate if the substrate is higher than the decomposition temperature of those organometallic materials. Ga is energetically more stable in clusters than as atoms. If the substrate has poor wettability with liquid Ga and the supply of the Ga raw material is low, the Ga forms droplets (islands) on the substrate. When an As raw material is supplied to the substrate with such Ga islands, the As atoms diffuse into the Ga islands to form GaAs crystals. Since the attachment rate of As to the GaAs crystals is zero, growth automatically stops when all of the Ga has formed GaAs.

(0010) Island formation is qualitatively determined by the amount of decrease in potential energy associated with droplet formation, the amount of increase in interfacial energy between the substrate and the droplet, and the amount of increase in the surface energy of the droplet. Therefore, in the present invention, substrates made of materials with high interfacial energy, i.e., those having poor wettability with liquid metal, such as single-crystal, polycrystal or amorphous substrates made of dielectric materials such as quartz, alumina, silicon nitride and glass can be used, as can single-crystal, polycrystal or amorphous substrates made of semiconductors.

(0011) The following range of supply conditions can be used for the raw material when an organogallium compound is used as the raw material. The lower the substrate temperature when supplying, the shorter the diffusion distance of the adsorbed species becomes, so the lower the substrate temperature is set, the higher the formation density of Ga droplets generated on the substrate will be. Therefore, even if the same amount of raw material is supplied, the size of each island will be smaller if the raw material is supplied at a lower temperature. However, the temperature required to grow metal islands must be at least the decomposition temperature of the organogallium compound supplied. For example, if trimethylgallium is used, the substrate temperature must be at least approximately 450°C, the decomposition temperature of trimethylgallium. However, if the substrate is heated to a high temperature, the liquid metal islands generated will diffuse and bond with each other, resulting in a larger grain size of the final islands and larger GaAs crystals obtained by supplying As at the end. In light of the above, it is recommended that the substrate temperature be kept no greater than 1000° C.

(0012) The pressure at which the organogallium compound is supplied can be in any range from 1 Torr to normal pressure, but the higher the growth pressure, the longer the average free process of the raw material, and thus the greater the crystal formation density. The total amount of organogallium compound supplied mainly changes the grain size of the islands produced, so grain size control is possible. However, the total amount of organogallium compound supplied must be smaller than the supply that results in an average thickness of 50 nm for the metal film generated from the (Ga) raw material on the substrate, and if the supply is greater, the islands then contact each other and become a film. The amount of the organogallium compound supplied per unit time also has a significant effect on the density of microcrystal formation. Since the formation of nuclei in the initial supply stage results from collisions between surface adsorbed species, the nucleation density also increases as the supply rate of the raw material per unit time is

increased, which increases the density of adsorbed species. Since an objective of the present invention is to ultimately supply As to the Ga islands to generate GaAs microcrystals and to have a quantum size effect on the microcrystals, increasing the supply of raw material per unit time requires an extremely short supply time. Therefore, considering the controllability of the supply of organic Ga compound, it is desirable to supply the organogallium compound over a period of 1 second or longer. For the supply of As raw material per unit time, at least an amount that can suppress As loss from GaAs is necessary. When doing so, there is no problem if the substrate temperature is changed from the temperature at which Ga islands are produced, but as mentioned earlier, island growth based on island bonding should not occur.

(0013) A method for manufacturing GaAs semiconductor quantum well boxes using the MOVPE technique was described above, and similarly, quantum well boxes comprising semiconductors made of group 3-5 compounds such as AlGaAs, InP, and InGaAsP and semiconductors comprising group 2-6 compounds such as CdSe, CdSse, ZnSe, ZnSse, and CdTe can also be produced. Although MOVPE was mentioned as the crystal growth method, other growth techniques, such as MBE and halide VPE can also be used. A material with a band gap larger than the band gap of the microcrystal may be deposited as a barrier layer on the substrate on which the compound semiconductor microcrystal is fabricated. Examples of this material include quartz, alumina, silicon carbide, silicon nitride, glass and other dielectric materials, and various semiconductors.

(0014)

(OPERATION) According to the present invention, by using the initial process of crystal growth with MOVPE or some other method on a substrate that cannot form a layered single-crystal film by epitaxial growth, semiconductor quantum well boxes can be produced without the electron beam exposure and the etching process required in conventional production methods of semiconductor quantum well boxes. In this case, the material deposited on a substrate with air or glassy amorphous or compound semiconductor microcrystals surrounding the semiconductor quantum well box acts as a barrier layer, and these semiconductor microcrystals act as potential wells to confine carriers and excitons.

(0015)

(EMBODIMENTS) Embodiment 1

An optically polished quartz plate was used as a substrate, the surface of which was cleaned by etching with hydrofluoric acid to make it hydrophilic. In this embodiment, GaAs was grown using an MOVPE apparatus. Trimethylgallium and arsine (10% hydrogen dilution) were used as raw materials for the GaAs growth, and hydrogen was used as the carrier gas. The gas supply rate was 8.6 cc/min for the trimethylgallium (-10° C), 200 cc/min for the arsine, and 8000 cc/min for the hydrogen.

(0016) A quartz substrate 10 was heated to 650°C and supplied with trimethylgallium for 10 seconds. The surface of this sample was white, which was thought to be due to the metal Ga deposited in the previous process. When this was observed by transmission electron microscopy (TEM), spherical particles were adhered to the substrate 10 on one side, as shown in FIG. 1, and the grain size was approximately 5 nm. The grain size distribution was extremely small, and the density of microcrystals per unit area was approximately 10^8 cm^{-1} . Electron diffraction showed that the material was in an amorphous state.

(0017) The arsine was supplied following the adhesion of metallic Ga droplets on the quartz substrate 10, and the substrate temperature was lowered 1 minute after the start of the supply.

The supply of arsine was continued until the substrate temperature fell to 350° C and lower. The sample was observed by TEM, and the grain size was approximately 8 nm, indicating that each particle 11 had good crystallinity. The lattice constant was determined from the electron diffraction pattern, which was almost identical to that of bulk GaAs, confirming that the sample was a GaAs microcrystal. FIG. 2 shows the photoluminescence measured using an Ar ion laser oscillating at 488 nm with a peak around 830 nm at room temperature. Since the peak wavelength of photoluminescence of bulk GaAs is around 870 nm at room temperature, it is concluded that the GaAs crystals on the quartz fabricated with this method have the quantum size effect.

(0018) Embodiment 2

A schematic diagram of a nonlinear waveguide fabricated using the method of the present invention is shown in FIG. 3. A 35- μm film 31 of GeO_2 -doped SiO_2 was deposited on a quartz plate 30 with a high-frequency sputtering technique, and a GaAs microcrystal 33 was grown on this substrate 32 in the same manner as in Embodiment 1. Next, a 3.5- μm film 34 also of GeO_2 -doped SiO_2 was deposited with a sputtering technique, and finally, a 5- μm SiO_2 film 35 was deposited with a sputtering technique.

(0019) This resulted in a slab waveguide with the highest refractive index for layers 31, 33, and 34 containing GaAs microcrystals and the lowest for the quartz plate 30 and the SiO_2 film 35. To further confine the guided light in the lateral direction, a 6- μm wide ridge structure was formed with photolithography and reactive ion etching using CF_4 . Using a dye laser (Styry19, wavelength 790-890 nm), the optical nonlinearity was evaluated, and it was found that the absorption coefficient α was 25 cm^{-1} at approximately 820 nm, and a nonlinear susceptibility $\chi^{(3)}$ of approximately 1×10^{-10} esu was obtained.

(0020)

(EFFECT OF THE INVENTION) The method for manufacturing a semiconductor quantum well box according to the present invention does not require the conventional electron beam exposure process and etching process, so a semiconductor quantum well having an excellent quantum size effect can be fabricated with no special manipulation for the exposure line width, no dependency on the crystal surface in the etching process, and no damage to the crystal. The semiconductor quantum well box fabricated according to the present invention can be fabricated on a glass waveguide, for example, and can be applied as a substrate for waveguide-type optical control devices using nonlinear optical effects.

(BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS)

(FIG. 1) A perspective schematic view of the GaAs quantum well box fabricated on a quartz substrate according to the present invention.

(FIG. 2) A view showing the photoluminescence spectrum of the GaAs quantum well box shown in FIG. 1.

(FIG. 3) (a) to (d) are perspective explanatory views showing the manufacturing process of the nonlinear waveguide using the GaAs quantum well box of the present invention.

(FIG. 4) (a) to (d) are explanatory views showing the manufacturing process of a conventional semiconductor quantum well box.

(FIG. 5) Showing the cross-sectional shapes obtained by wet etching transitional [*sic*: zinc blende] crystal with surface orientation (100), (a), (b) and (c) show the striped mask in the $\langle 0-11 \rangle$ direction, the $\langle 011 \rangle$ direction, and parallel to $\langle 010 \rangle$ or $\langle 0-10 \rangle$, respectively.

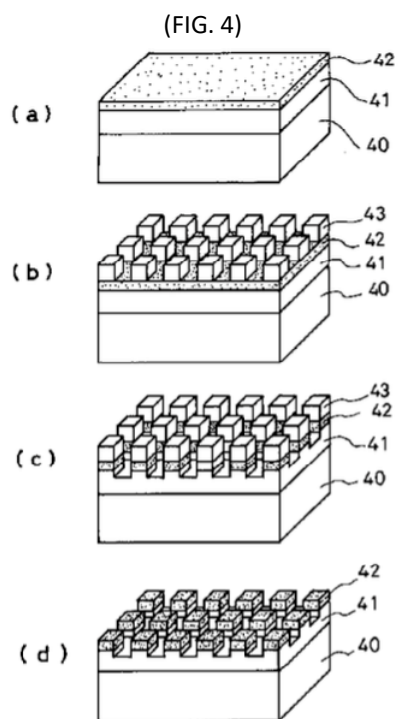
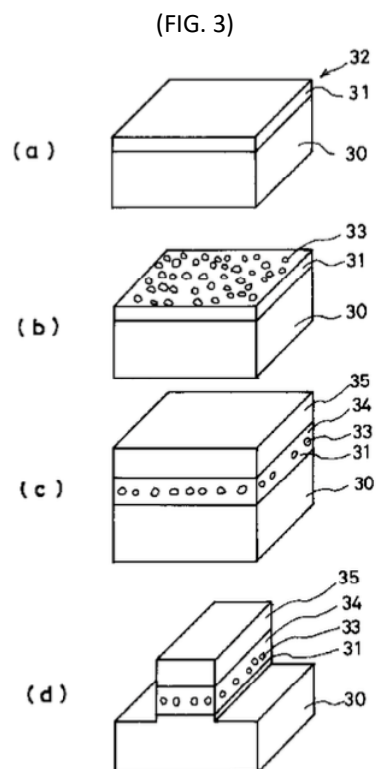
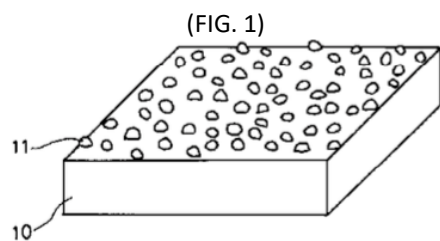
(DESCRIPTION OF THE REFERENTIAL CODES OR SYMBOLS)

10, 30 quartz plates

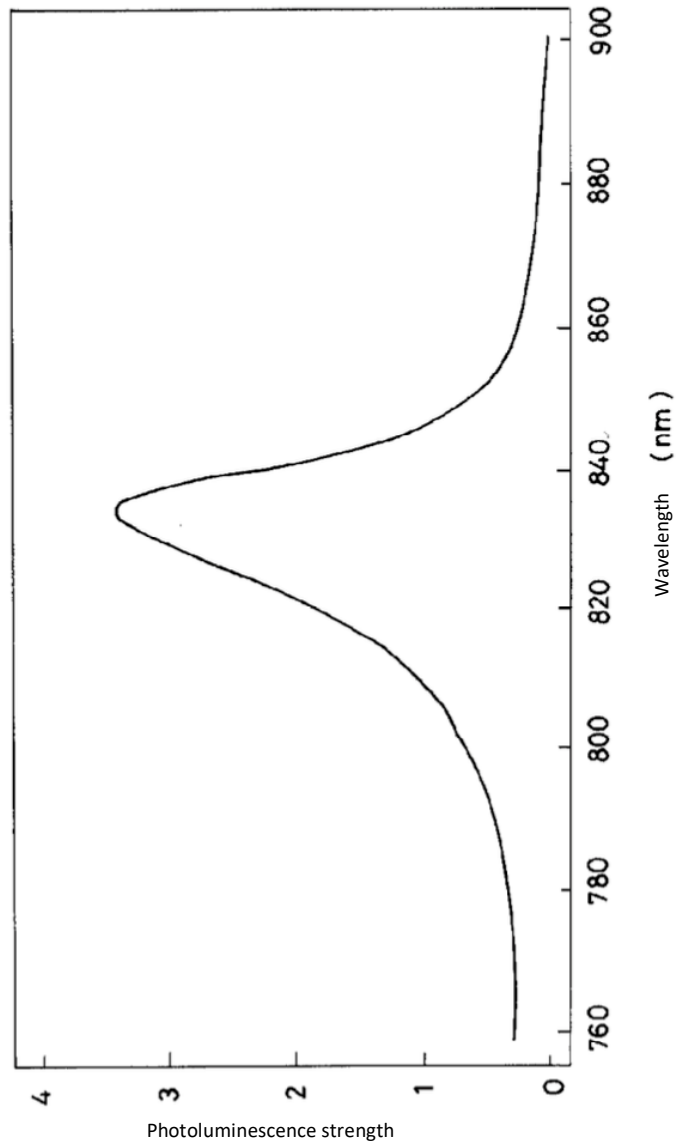
11, 33 GaAs microcrystals

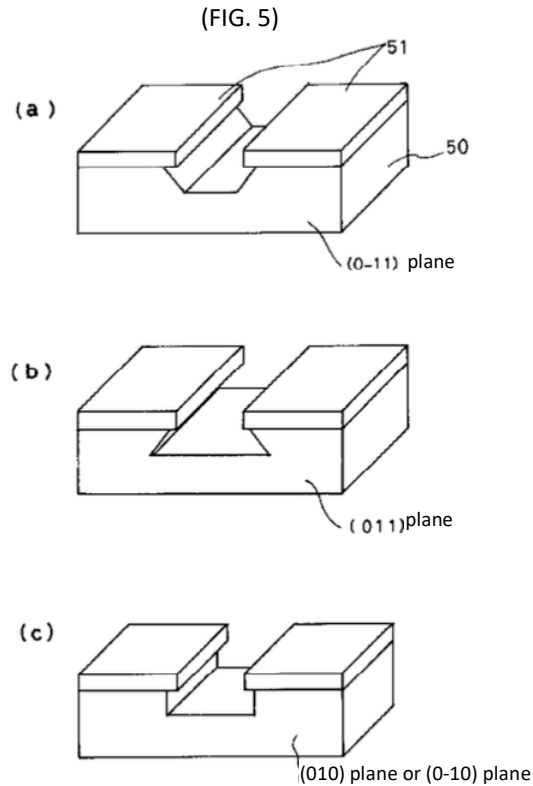
31, 34 GeO_2 -doped SiO_2 films

35 SiO_2 film



(FIG. 2)





(Written Amendment)

(Filing Date) May 10, 1991

(Amendment 1)

(Object of Amendment) Specification

(Scope of Amendment) 0016

(Method of Amendment) Modification

(Content of Amendment)

(0016) The quartz substrate 10 was heated to 650°C and supplied with trimethylgallium for 10 seconds. The surface of this sample was white, which was thought to be due to the metal Ga deposited in the previous process. When this was observed with transmission electron microscopy (TEM), spherical particles were adhered to the substrate 10 on one side as shown in FIG. 1, and the grain size was approximately 5 nm. The grain size distribution was extremely small, and the density of microcrystals per unit area was approximately 10^8 cm^{-2} . Electron diffraction showed that the material was in an amorphous state.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-63305

(43)公開日 平成5年(1993)3月12日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 S 3/18

H 0 1 L 21/203

識別記号

庁内整理番号

9170-4M

Z 8422-4M

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平3-86050

(22)出願日 平成3年(1991)3月26日

(71)出願人 390025209

光技術研究開発株式会社

東京都港区西新橋1丁目17番8号

(71)出願人 000004008

日本板硝子株式会社

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

(72)発明者 永田 久雄

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

日本板硝子株式会社

(72)発明者 駒場 信幸

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

日本板硝子株式会社

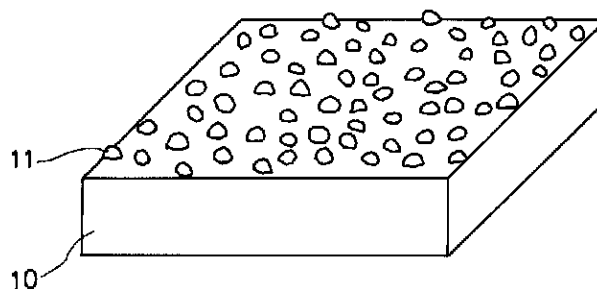
(74)代理人 弁理士 大野 精市

(54)【発明の名称】 半導体量子井戸箱の製造方法

(57)【要約】

【目的】 結晶面に依存性がなく、結晶にダメージのない半導体量子井戸箱の製造方法を提供する。

【構成】 気相成長法による結晶成長の初期過程を利用して、2族または3族の溶融金属に濡れ性の悪い基板10上に、その溶融金属の微細な液滴を形成し、その後夫々4族または5族の原子を含む原料を供給して、前記液滴にその原子を拡散して半導体微結晶を形成する半導体量子井戸箱の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 2族または3族の溶融金属と濡れ性が悪い基板上に、その原料を供給し、2族または3族の原子からなる微細な液滴を形成する工程と、その後6族または5族の原子を含む原料を供給して前記2族または3族の液滴に夫々6族または5族原子を拡散して半導体の微結晶を形成する工程とからなり、前記2族または3族の原料の供給量が50nmの平均膜厚の前記金属膜を基板上に生成するのに必要な量以下であることを特徴とする2-6族化合物または3-5族化合物の半導体量子井戸箱の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は半導体量子井戸箱の製造方法に関するものであり、特に超高速の光スイッチや光論理素子などの非線形光学効果を用いた光制御素子の実現に必要な大きな非線形光学定数を有する材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】厚さが数nmから数(+)nmの範囲で、異なる禁制帯幅をもつ2種類の超薄膜を周期的に積み重ねた半導体積層構造(多重量子井戸構造)では、バルクの化合物半導体にはない物理現象が生じ、各種デバイスへの応用が試みられている。たとえばGaAs/AlGaAs多重量子井戸構造を活性層とした半導体レーザは、従来のダブルヘテロ半導体レーザに比べて発振しきい値の低減、スペクトルライン幅の低減、高出力化など種々の優れた特性をもつことが報告されている。このような多重量子井戸構造において出現する物理現象は、多重量子井戸構造内で膜厚方向に周期化したポテンシャルの底(量子井戸)に荷電粒子が閉じ込められること(量子サイズ効果)に起因するものである。一方、膜厚方向のみならず、面内の1方向にもポテンシャルの周期的な変化を形成し、荷電粒子の閉じ込めを2次元とした量子細線構造、あるいは面内の2方向にポテンシャルの周期的な変化をもたせ、膜厚方向を含めて3次元の閉じ込めを実現する量子井戸箱構造では、荷電粒子の閉じ込め効果が量子井戸構造に比べてさらに顕著になり、半導体レーザなどのデバイスに応用した場合、その特性を大幅に向上することが期待されている。

【0003】量子サイズ効果が出現する1辺の長さが数nmから数(+)nmの半導体量子井戸箱構造を製造する方法として、電子ビーム直接描画法に代表される超微細加工技術を併用する方法が試みられてきた。これは多重量子井戸構造に微細加工を施すことで面内方向にもポテンシャルの周期性をもたらし、量子井戸箱を作製するものである。

【0004】すなわち、膜厚と界面の急峻性の制御に優れたMOVPE(Metal Organic Vapor Phase Deposition)法やMBE(Molecular Beam Epitaxy)法などの結

晶成長技術により、図4(a)に示す如きGaAs基板40上にAlGaAsからなるバリア層41とGaAsの量子井戸42をエピタキシャル成長する。この基板に第4図(b)のように電子ビーム露光法などで表面にレジストなどの格子状のパターン43を形成し、これをマスクとしてエッチング(図4C)し(たとえばM. A. Reed et al., J. Vac. Sci. Technol., B4,358(1986)),最後にエッチングのマスクとして用いたグリッドパターンを除去すると基板方向がAlGaAs、残りが空気で囲まれた3次元のポテンシャルの井戸、すなわち半導体量子井戸箱図4(d)が得られる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、微細加工技術を用いた前記半導体量子井戸箱の製造方法では電子ビーム露光工程及びエッチング工程で次に示す欠点を生じる。すなわち電子ビーム露光工程では紫外線を用いた通常の露光のような深さ方向の干渉は生じないが、電子の後方散乱が大きいため露光線幅が電子線のビーム幅より大きくなるとともに、近接したパターンに歪が生じるいわゆる近接効果が現れてくる。このため散乱による描画線幅の増大の抑制を目的として加速電圧を大きくする、あるいはレジストの膜厚を薄くするなどの配慮が必要になってくるとともに、描画ソフトウェアにこれら効果を組み込まなければならない。さらに露光に長時間を必要とした。

【0006】また、エッチング工程としてはウェットエッチングとドライエッチングとがあるが、ウェットエッチングでは図5(a)あるいは図5(b)の如くGaAsやInPなどの遷移鉛鋅型の結晶50を(100)面を<011>あるいは<0-11>方向に平行なストライプ状のマスク51を用いてエッチングすると(100)面に対してそれぞれ55°、125°の角度を有する(111)あるいはそれに等価な面が現れ、図5(c)のように<010>あるいは<001>方向のストライプマスクを用いてエッチングしたときのみ、それぞれ(100)面に対して垂直な<001>あるいは<010>面が現れる。すなわち格子状のパターンを用いて量子井戸箱を単結晶のウェットエッチングで作製する際には、パターンの方向が限られてくる。さらにウェットエッチングにおいて、たとえ基板表面に対して垂直な面が現れても、第5図のようにエッチング溝幅はサイドエッチングのためパターン幅よりも大きくなる。

【0007】他方、反応性イオンエッチングや反応性イオンビームエッチングをはじめとするドライエッチングでは結晶面に依存しないエッチング面が得られ、いずれの面方向のパターンを用いても条件によっては基板面に対して垂直なエッチング面が得られる。しかもパターン幅とほぼ等しいエッチング幅が得られることもある。ところがこれはイオンの衝撃によってエッチングを行っており、ダメージが結晶に残る可能性が非常に大きいとい

う欠点がある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は電子ビーム露光工程やエッチング工程を必要としない半導体量子井戸箱の製造方法であって、エピタキシャル成長の初期過程を巧みに利用するものである。すなわち、本発明は2族または3族の溶融金属と濡れ性の悪い基板上に、その原料を供給し、2族または3族の原子からなる微細な液滴を形成する工程と、その後6族または5族の原子を含む原料を供給して前記2族または3族の液滴に夫々6族または5族原子を拡散して半導体の微結晶を形成する工程とからなり、前記2族または3族の原料の供給量が50nmの平均膜厚の前記金属膜を基板上に生成するのに必要な量以下であることを特徴とする2-6族化合物または3-5族化合物の半導体量子井戸箱の製造方法である。

【0009】本発明によるMOVPE法を用いたGaAs半導体量子井戸箱の製造法について以下に説明する。加熱した基板にトリメチルガリウム(TMG)あるいはトリエチルガリウム(TEG)をはじめとする3族原料を供給した場合、基板がそれら有機金属の分解温度よりも高いと基板上もしくは基板近傍で分解してGa原子を生成し基板に吸着する。Gaはエネルギー的に原子として存在するよりもクラスタを形成した方が安定である。基板が液体Gaに対して濡れ性が悪く、Ga原料の供給量が少ない場合には基板上にGaは液滴(アイランド)を形成する。このようにGaのアイランドを有する基板にAs原料を供給すると、As原子はGaアイランド内に拡散してGaAs結晶を生成する。GaAs結晶へのAsの付着率はゼロであるため、全てのGaがGaAsを形成すると成長は自動的に停止する。

【0010】アイランドの生成は定性的に液滴生成に伴うポテンシャルエネルギーの減少量、基板と液滴の界面エネルギーの増大量および液滴の表面エネルギーの増大量で決まる。したがって、本発明においては界面エネルギーの大きな材料からなる基板、すなわち液体金属と濡れ性が悪い材料からなる基板、例えば石英、アルミナ、窒化珪素、ガラスをはじめとする誘電体物質からなる単結晶、多結晶もしくはアモルファス基板、あるいは半導体からなる単結晶、多結晶、もしくはアモルファス基板も用いることができる。

【0011】有機ガリウム化合物を原料としたときの原料の供給条件は以下の範囲を用いることができる。供給時の基板温度が低いほど吸着種の拡散距離が短くなるため、基板温度を低く設定したほうが基板上に生成するGa液滴の生成密度が高くなる。したがって原料の供給量が同じでも、低温で供給した方がそれぞれのアイランドのサイズは小さくなる。ところが金属アイランドを成長するために必要な温度は、供給する有機ガリウム化合物の分解温度以上でなければならない。たとえばトリメチルガリウムを用いる場合、基板温度を少なくともトリメ

チルガリウムの分解温度である約450℃以上にしなければならない。一方、基板を高温にすると生成した液体金属アイランドが拡散してお互い結合するため、最終的に得られるアイランドの粒径が大きくなり、最後にAsを供給して得られるGaAs結晶も大きくなる。以上のことより基板温度は1000℃以下にするとよい。

【0012】有機ガリウム化合物の供給時の圧力としては1 Torrから常圧でいかなる範囲でもよいが、原料の平均自由行程が成長圧力が高いほど長くなるため、結晶の生成密度は大きくなる。有機ガリウム化合物のトータルの供給量は主に生成するアイランドの粒径を変化させるため、粒径制御が可能である。ただし有機ガリウム化合物のトータルの供給量は、基板上に(Ga)の原料から生成した金属膜の平均膜厚が50nmとなる供給よりも小さくする必要があり、これ以上供給量を増すともはやアイランドがお互いに接触して膜となる。一方、有機ガリウム化合物の単位時間当りの供給量も微結晶生成密度に大きく影響を及ぼす。供給初期段階における核の形成は、表面吸着種同士の衝突からもたらされるため、原料の単位時間あたりの供給量を増やして吸着種の密度を高めると核生成密度も大きくなる。本発明では最終的にGaアイランドにAsを供給してGaAs微結晶を生成し、その微結晶に量子サイズ効果をもたせることが目的であるため、原料の単位時間あたりの供給量を増やすことは、供給時間を極端に短くしなければならない。そこで有機Ga化合物の供給の制御性を考慮すると、有機ガリウム化合物を1秒以上の時間をかけて供給することが望ましい。単位時間当りのAs原料の供給に関しては、少なくともGaAsからのAs抜けを抑えることのできる量は必要である。この際の基板温度は、Gaのアイランドを製造する温度から変わっても問題はないが、さきに述べたようにアイランドの結合に基づくアイランドの成長が起こらなければよい。

【0013】以上、MOVPE法を用いたGaAs半導体量子井戸箱の製造法について述べたが、同様にAlGaAs、InP、InGaAsPをはじめとする種々の3-5族化合物半導体やCdSe、CdSSe、ZnSe、ZnSSe、CdTeなどの2-6族化合物半導体など半導体からなる量子井戸箱を製造することができる。結晶成長法としてMOVPEについて述べたが他の成長法、たとえばMBE法、ハライドVPE法など他の成長法でもよい。またこの化合物半導体微結晶を作製した基板上にその微結晶のバンドギャップよりも大きなバンドギャップを有する材料を障壁層として成膜してもよい。この材料としてたとえば石英、アルミナ、炭化珪素、窒化珪素、ガラスをはじめとする誘電体物質、種々の半導体があげられる。

【0014】

【作用】本発明によれば、エピタキシャル成長で層状の単結晶膜を形成できない基板にMOVPE法等で、その

結晶成長の初期過程を利用することで、半導体量子井戸箱の従来の製造方法で必要であった電子ビーム露光工程やエッチング工程を経ることなく、半導体量子井戸箱を製造することができる。この場合半導体量子井戸箱を取り囲む空気もしくはガラス状非晶質、あるいは化合物半導体微結晶を有する基板上に成膜した材料が障壁層として作用し、この半導体微結晶はキャリアやエキシトンを開じ込めるポテンシャルの井戸として作用する。

【0015】

【実施例】実施例1

光学研磨を施した石英板をフッ酸でエッチングして表面を清浄にすることで親水性にしたものを基板として用いた。本実施例ではMOVPE装置を用いて、GaAsを成長した。GaAsの成長にはトリメチルガリウムとアルシン（10%水素希釈）を原料とし、水素をキャリアガスとして用いた。ガス供給量はトリメチルガリウム（-10℃）8.6cc/分、アルシン200cc/分、水素800cc/分とした。

【0016】まず、石英基板10を650℃に加熱して10秒間トリメチルガリウムを供給した。この試料は表面が白色であり、先の工程で金属Gaが付着したものと考えられる。これを透過型電子顕微鏡（TEM）で観察したところ、図1に示すように基板10に球形の粒子が一面に付着しており、その粒径は5nm程度であった。粒径分布は非常に小さく、単位面積当りの微結晶の密度は約 10^8cm^{-2} であった。また電子線回折からアモルファス状態であることが確認できた。

【0017】石英基板10上に金属Gaの液滴を付着に続いてアルシンを供給し、供給開始1分後に基板の温度を下げた。アルシンは基板温度が350℃以下になるまで供給を続けた。この試料をTEMで観察したところ、粒径は約8nmとなりそれぞれの粒子11が良好な結晶性をもつことがわかった。さらに電子線回折パターンから格子定数を求めたところ、バルクのGaAsのそれとほぼ一致しており、GaAs微結晶であることが確認できた。図2はArイオンレーザの488nmの発振光を用いて測定したフォトルミネッセンスで、室温で830nm付近にピークをもつ発光が観測できた。バルクのGaAsのフォトルミネッセンスのピーク波長は室温で870nm程度であることから、本方法で作製した石英上のGaAs結晶は量子サイズ効果を有すると結論できる。

【0018】実施例2

本発明の方法を用いて作製した非線形導波の模式図を図3に示す。これは石英板30に高周波スパッタ法により GeO_2 を添加した SiO_2 を35 μm 成膜31し、この基板32上に実施例1と同様な方法でGaAs微結晶

33を成長した。次いで同じく GeO_2 添加 SiO_2 の膜34を3.5 μm 、最後に SiO_2 膜35を5 μm それぞれスパッタ法により成膜した。

【0019】以上により、GaAs微結晶を含有する層31、33、34が最も屈折率が高く、石英板30および SiO_2 膜35が最も低いスラブ導波路が形成でき、さらに導波光を横方向にも閉じ込めるため、フォトリソグラフィと CF_4 を用いた反応性イオンエッチングにより6 μm 幅のリッジ構造を形成した。この光非線形性を色素レーザ（styryl 9、波長790～890nm）を用いて評価したところ、約820nmにおいて吸収係数 α は 25cm^{-1} であり、非線形感受率 $\chi^{(3)}$ として約 $1 \times 10^{-10} \text{esu}$ の値を得た。

【0020】

【発明の効果】本発明によれば、従来のように電子ビーム露光工程やエッチング工程を経ることなく半導体量子井戸箱を製造する方法であるので、露光線幅に対する格別な操作を必要とせず、またエッチング工程での結晶面による依存性がなく、また結晶にダメージのない優れた量子サイズ効果を有する半導体量子井戸箱を作製することができる。また本発明により作製した半導体量子井戸箱は、たとえばガラス導波路上に作製することができ、非線形光学効果を用いた導波路型光制御デバイス用基板として応用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による石英基板上に作製したGaAs量子井戸箱の斜視模式図。

【図2】図1に示したGaAs量子井戸箱のフォトルミネッセンススペクトルを示す図。

【図3】（a）～（d）は、本発明のGaAs量子井戸箱を利用した非線形導波路の製造工程を示す斜視説明図。

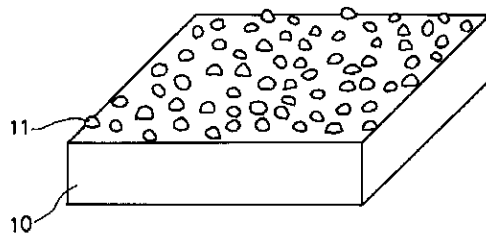
【図4】（a）～（d）は、従来の半導体量子井戸箱の製造工程を示す説明図。

【図5】表面の結晶面方位（100）である遷延鉛鉍形結晶をウェットエッチングしたときに得られる断面形状を表したものであって、（a）はストライプ状マスクを<0-11>方向、（b）は<011>方向、（c）は<010>あるいは<0-10>と平行とした場合を示す。

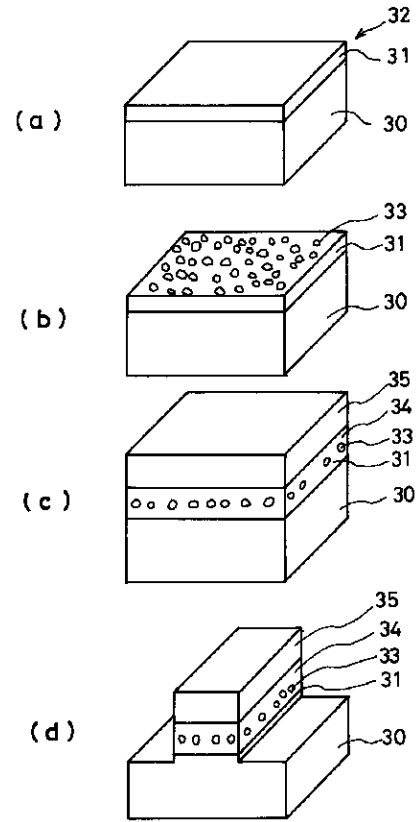
【符号の説明】

10、30	石英板
11、33	GaAs微結晶
31、34	GeO_2 添加 SiO_2 膜
35	SiO_2 膜

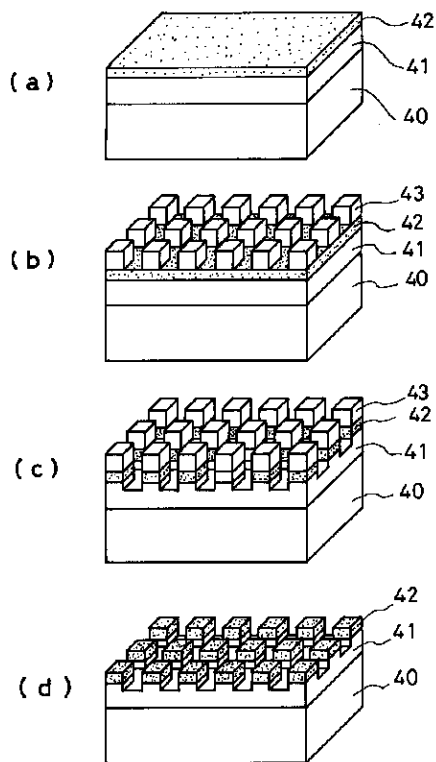
【図1】



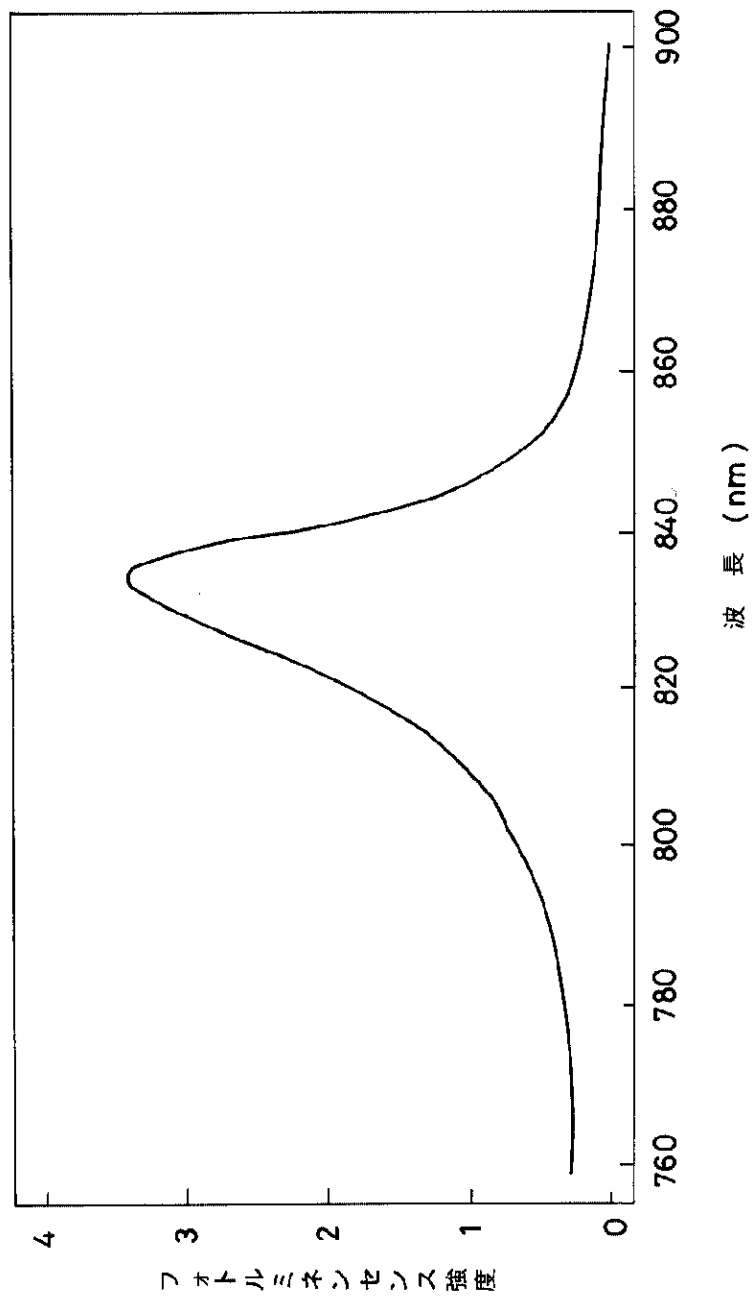
【図3】



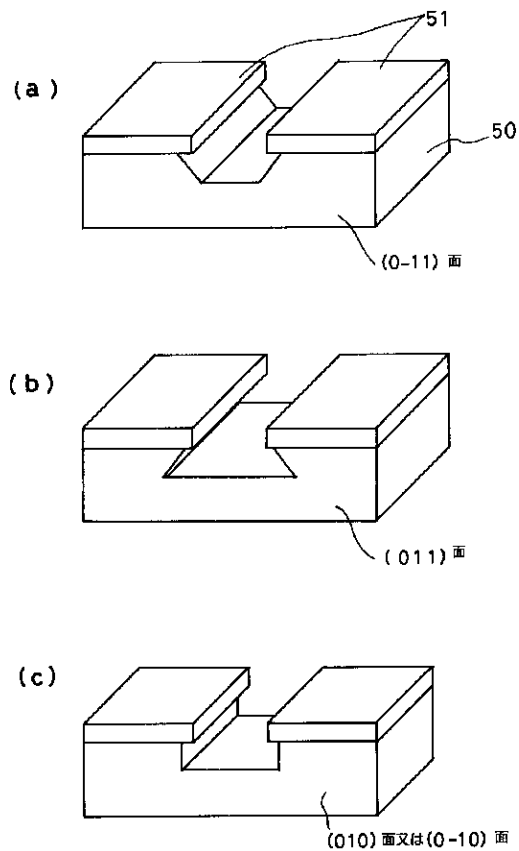
【図4】



【図2】



【図5】



【手続補正書】

【提出日】平成3年5月10日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】まず、石英基板10を650℃に加熱して10秒間トリメチルガリウムを供給した。この試料は表

面が白色であり、先の工程で金属Gaが付着したものと考えられる。これを透過型電子顕微鏡（TEM）で観察したところ、図1に示すように基板10に球形の粒子が一面に付着しており、その粒径は5nm程度であった。粒径分布は非常に小さく、単位面積当りの微結晶の密度は約 10^8 cm^{-2} であった。また電子線回折からアモルファス状態であることが確認できた。