

# 光変換ポリタイプを用いたワイドバンドギャップ 半導体デバイスの開発

富田卓朗<sup>1\*</sup>, 松尾繁樹<sup>1</sup>, 岡田達也<sup>2</sup>, 直井美貴<sup>3</sup>

## Development of wide band-gap semiconductor three-dimensional devices by using photo-converted heteropolytypic structures

by

Takuro Tomita, Shigeki Matsuo, Tatsuya Okada, Yoshiki Naoi

Femtosecond laser-induced structural transformations in wide band-gap semiconductors were studied for the development of the fabrication technique for three-dimensional electronic circuits. In particular, we will report the results on the femtosecond laser-induced periodic structures produced on wide band-gap materials. We also investigated the material properties of laser-irradiated spot by using confocal micro Raman spectroscopy and transmission electron microscopy. We will discuss the effect of femtosecond laser-irradiation on wide band-gap semiconductors.

Keyword: semiconductor, laser, laser-ablation, modification, laser-induced periodic structure

### 1. はじめに

レーザーの誕生から既に半世紀が経過しつつある

現在においてもレーザーの開発・応用は加速度的に進歩をしつづけている<sup>1,2)</sup>. 光はすべてのものの中で最も高速に伝搬することのできるものであり、レーザーの進歩の一つの指標としてレーザーのパルス時間幅、すなわちフラッシュのようにレーザー発振する時間の幅をいかに短くできるかが興味の対象となっている. この側面については、特に1980年後半の自己モードロック機構の発見によって安定したフェムト (femto:  $10^{-15}$ ) 秒パルスが得られるようになって以降、進展が特に目覚ましく、最近では時間幅が1fsを切る光源が報告され、短パルス光源開発ではア

<sup>1</sup> 徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部 エコシステムデザイン部門 (先端技術科学教育部 環境創生工学専攻 エコシステム工学コース)  
Institute of Technology and Science, Division of Ecosystem Design  
(Graduate School of Advanced Technology and Science, College of Earth and Life Environmental Engineering, Department of Ecosystem Engineering)

<sup>2</sup> 徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部 先進物質材料部門 (先端技術科学教育部 知的力学システム工学専攻 機械創造システム工学コース)

Institute of Technology and Science, Division of Advanced Materials  
(Graduate School of Advanced Technology and Science, College of Systems Innovation Engineering, Department of Mechanical Engineering)

<sup>3</sup> 徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部 先進物質材料部門 (先端技術科学教育部 システム創生工学専攻 電気電子創生工学コース)  
Institute of Technology and Science, Division of Advanced Materials  
(Graduate School of Advanced Technology and Science, College of Systems Innovation Engineering Course, Department of Electrical and Electronic Engineering)

\* 連絡先: 〒770-8506 徳島市南常三島町 2-1  
e-mail: tomita@eco.tokushima-u.ac.jp

ト秒領域での競争に突入している<sup>3)</sup>。ちなみに、カメラのフラッシュの光っている時間がだいたい2000分の1秒であることを考えると、これがいかに瞬間的なものであるかがわかるであろう。一方で、短パルス光源の開発と平行し、レーザー光の瞬間的な強度を高める研究開発も行われ、現在ではテーブルトップのレーザーでも chirped pulse amplification (CPA)法を用いたものなどでmJ (ミリジュール) クラスのパルス光源が様々な企業から市販されるようになった。この再生増幅されたピーク電場強度の強いフェムト秒パルスを用いて、物質の化学結合を電子励起によって非熱的に切断することが可能になり、非熱的なレーザー加工という新しい応用分野が開拓されてきている<sup>4,5)</sup>。

このようなテーブルトップ型の高強度フェムト秒レーザーを用いることで透明材料内部に加工が施されることがわかっている。本グループではこれらの技術を応用し、ワイドバンドギャップ半導体内部を選択的に改質することで、電子の局在化、バンド構造の変調などを通し、電気伝導特性、発光特性などを図1のように選択的に改質する技術の基礎研究に取

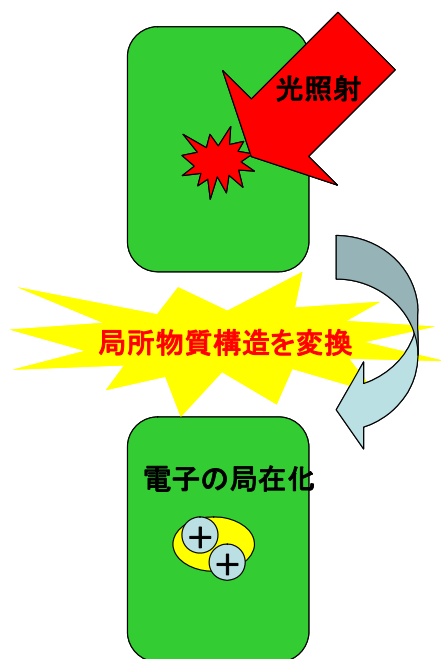


図 1: フェムト秒レーザー誘起局所物性改質技術の概念図

り組んでいる。半導体材料にフェムト秒レーザー光を照射して改質を行う研究はこれまでほとんどなされていなく、特に光強励起下の電子—格子間の相互作用に関する基礎的な知見はほとんど得られていないといっても過言ではない。そこで本グループでは改質が起こるレーザー加工閾値近傍の照射強度で引き起こされる興味深い現象であるレーザー誘起ナノ周期構造を物性解析の視点も加えながら研究を行っているので、その最近の研究成果について本稿で紹介する。

## 2. レーザー誘起ナノ周期 (リップル) 構造

レーザー誘起ナノ周期構造は通称“リップル”と呼ばれ1965年にBirnbaumがルビーレーザーをゲルマニウム表面に照射することで初めて発見した<sup>6)</sup>。リップル構造は光の偏光方向に垂直に形成され、円偏光照射を行うと、ドット (点) 状に形成されることがわかっている。リップル構造の生成メカニズムについては理論、実験の両面から活発に研究がなされ、1980年代前半頃にはJ. E. Sipeらによって入射光と固体表面からの散乱光および表面電磁波との干渉によって発生するとされ、リップル構造の周期は以下の式に従って決まることが示された<sup>7-10)</sup>。

$$\Lambda = \frac{\lambda}{1 \pm \sin(\theta)}$$

しかし、近年のフェムト秒レーザーの照射実験によりこのモデルでは説明できない、つまり、波長の数分の1の周期を持つリップル構造が数多く報告されてきている<sup>11-13)</sup>。一般に、レーザーの波長程度の周期をもつナノ周期構造のことを“粗いリップル構造 (coarse ripple)”，波長の数分の1の周期をもつナノ周期構造のことを“細かいリップル構造 (fine ripple)”と呼ぶ。特に、細かいリップル構造はフェムト秒レーザー照射でのみ生成されることが知られている。

細かいリップル構造の生成については近年活発に議論が行われている。それらには、

1. Sipe の光干渉モデルに第二高調波発生や屈折率

変化を考慮に入れて説明するモデル<sup>14-16)</sup>

2. 自己組織化過程によって生成されるとするモデル<sup>17)</sup>

3. プラズマと光との相互作用によって生成するとするモデル<sup>18, 19)</sup>

などが提唱されているがいずれも統一的な理解に至ってはいない

さらには、粗いリップル構造も干渉以外の効果、たとえばレーザー照射によって溶融した表面に弾性波が立ちそれによって生成するとするモデルなどが提唱されている<sup>20)</sup>.

### 3. 実験装置

レーザー照射の光源にはフェムト秒チタンサファイア再生増幅器 (Spectra Physics 社、Spitfire、中心波長 800 nm、時間幅 130fs、最大繰り返し周波数 1kHz) の繰り返し周波数を 10Hz から 200Hz に設定して行った。レーザー光はミラーを用いてサンプル表面に導き、焦点距離 100mm の平凸レンズで試料表面に集光した。レーザー光の偏光は偏光ビームスプリッターを通過させることで高い直線偏光度を達成した。また、実験の必要に応じて波長板を用いて偏光面を回転させた。照射パルスエネルギーは可変 ND フィルターを用いて調節し、照射パルス数は電磁シャッターで制御した。試料は単結晶 4H-SiC を用い、実験前後には超音波洗浄器を用いてサンプルのアルコール洗浄と純水洗浄を行った。照射後の試料表面は走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。

レーザー照射部のラマン分光測定には共焦点顕微鏡ラマン分光装置 (Lasertec, VL2000D-RM, 488 nm) を用い、透過型電子顕微鏡測定にはレーザー誘起ナノ周期構造を断面方向に FIB 加工した試料を用いて測定を行った。

### 4. SiC 単結晶へのリップル構造生成

強度  $15 \mu\text{J}$  のパルスを間隔 20 ms で 4H-SiC 表面に 50 パルス照射した表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を図 2 に示す。レーザー照射領域全体が白く写って

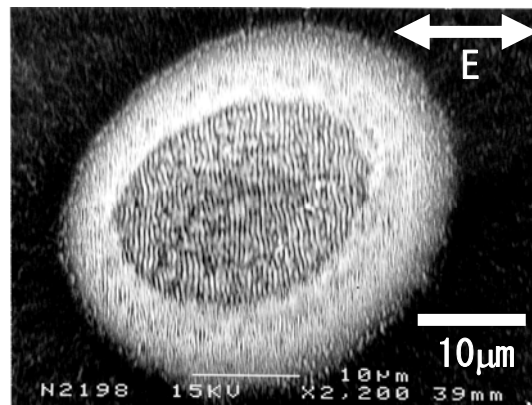


図 2: レーザー誘起ナノ周期構造の走査型電子顕微鏡像 (パルスエネルギー:  $15 \mu\text{J}$ 、パルス間隔: 20 ms、照射パルス数: 50)

おり、光照射によって加工されていることがわかる。さらに加工部にナノ周期構造が生成されており、それらは中心部と周辺部で異なる周期を持ちその境界は非常に明確であることが明らかになった。両方のナノ周期構造とも構造の方向は光電場に垂直であり、SEM 画像の二次元フーリエ変換から得られた周期は中心部で約 500 nm、周辺部で約 250 nm であった。

照射パルスエネルギーを  $5 \mu\text{J}$  から  $50 \mu\text{J}$  まで変化させて照射したときに生成されるナノ周期構造の領域半径の自乗を照射強度の対数でプロットしたものが図 3 である。

一般に、レーザー光の強度プロファイルがガウス型である場合、加工スポット径  $r$  と照射パルスエネルギー  $P$  との関係は

$$r^2 = \rho^2 (\ln P - \ln P_{th})$$

となる。ここで、 $P_{th}$  は加工閾値、 $\rho$  はレーザーの  $1/e$  の強度におけるビーム径である<sup>21)</sup>。この関係を図 2 のそれぞれのナノ周期構造半径の自乗にフィッティングした結果が点線と実線である。この結果より、我々の実験結果はこの式でよく再現されることが判った。このフィッティングから得られる結果より、中心部の大きな周期のリップルの生成閾値は  $1.28 (\text{J}/\text{cm}^2)$ 、周辺部の小さな周期のリップルの生成閾値は  $0.514 (\text{J}/\text{cm}^2)$  であることがわかった。

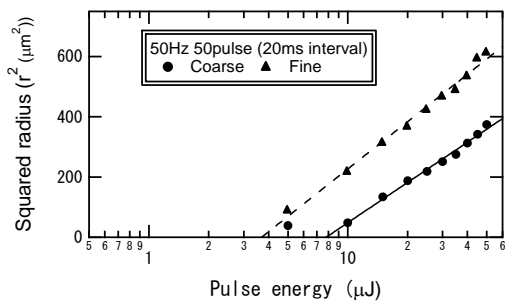


図 3: レーザー誘起ナノ周期構造が生成された領域半径の自乗を照射強度に対してプロットした。横軸は対数スケールである。

さらに、レーザーの繰り返し周波数を変えることによりリップルの生成閾値のパルス間隔依存性についても実験を行った。その結果、リップルの生成閾値は周期の大小に関わらず両方ともパルス間隔に依存し、パルス間隔が短いほど閾値エネルギーが低いことが明らかになった。この結果はナノ周期構造の生成にはレーザー光による熱エネルギーの蓄積が影響を与えていることを示唆している。さらに、加工閾値がレーザーの繰り返し周波数に依存するという結果は、高繰り返しレーザーを用いて加工することで加工効率がよくなる、すなわち光子コストが下がることを意味しており、高速なレーザープロセス技術を展開する上で興味深い知見を与えたと考えている<sup>22)</sup>。

### 5. リップル構造生成に対する表面粗さの影響

前節で粗いリップル構造と細かいリップル構造が4H-SiC上で明確な閾値特性をもって観測されることが明らかになった。そこで、4H-SiCの初期表面粗さに対するリップル生成閾値の依存性を測定した。これまで、リップル生成が初期表面の影響を受ける可能性を指摘した論文は幾つか存在したが<sup>23,24)</sup>、定量性を欠き、それを系統的に議論するには至っていない。

実験には試料表面を結晶成長後そのままにした(as-grown)平坦面とダイヤモンドラッピングフィルム(日本電子データム株式会社製、粒度1μm)で研

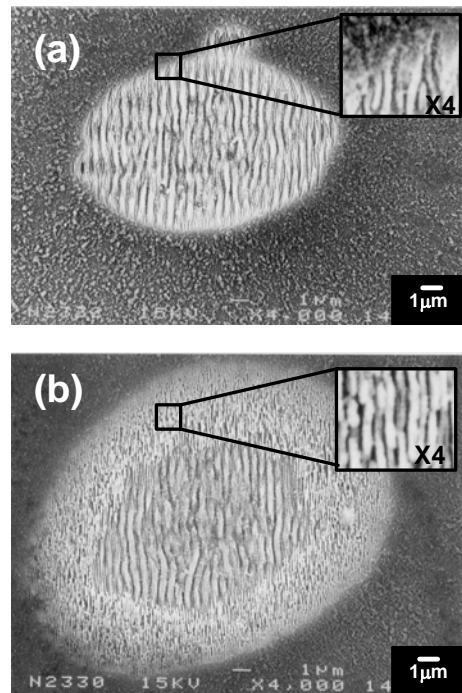


図 4: レーザー誘起ナノ周期構造の初期表面粗さ依存性。(a)平坦な表面上に作製したリップル。(b)粗くした表面上に作製したリップル

磨した面を用いた。研磨した表面と研磨していない表面を原子間力顕微鏡で観察し比較したところ、表面研磨した試料の方の表面粗さが粗くなっていた。As-grown表面の算術平均粗さは0.0002μm、研磨した表面の算術平均粗さは0.005μmであった。これらの粗さの異なる二種類の試料において、それぞれのナノ周期構造の直径の照射レーザー強度依存性からそれぞれの試料における細かいリップル(周期~0.3λ)と粗いリップル(周期~0.7λ)の生成閾値を求めた結果を表1に示す。粗いリップルの生成閾値は研磨の有無、すなわち表面粗さの大小にかかわらずほぼ一定であるのに対し、細かいリップルの生成閾値は研磨した試料、すなわち表面が比較的粗い試料で小さ

Sample surface	Threshold (J/cm <sup>2</sup> )	
	Fine ripple	Coarse ripple
After rubbing	0.19	0.68
Initial flat surface	0.33	0.71

表 1: リップル構造の生成閾値の初期表面粗さ依存性

くなった。この結果は表面粗さによって細かいリップル構造の生成閾値は強く影響をうけるが、一方で粗いリップル構造の生成は表面粗さの影響を受けないことを示唆している。

これらの結果から細かいリップル構造の生成は光励起キャリアの空間不均一分布によって引き起こされると考えることができた<sup>25,26)</sup>。

## 6. ラマン分光法によるレーザー照射部の物性評価

前節ではフェムト秒レーザーレーザーを加工閾値近傍で照射した場合の形状変化について主にレーザー誘起ナノ周期構造を中心とした議論を行ったが、本節では加工閾値近傍でレーザー照射した際の物性変化について述べる。

本研究では加工部の物性評価の手段として、共焦点顕微ラマン分光システムを用いた。試料には前節で作製した様々な照射強度における4H-SiC上のリップル構造を用いた。励起光源として波長488 nmの半導体レーザーを用い、測定系の空間分解能は約1 μmであった。図5に結果を示す。緑の実線は非照射部のラマンスペクトルで単結晶4H-SiCのピークのみがはっきりと確認できる。青の実線は粗いリップルのラマンスペクトルで単結晶4H-SiCのピークに加えアモルファスシリコン(a-Si)、アモルファス炭素(a-C)、アモルファスシリコンカーバイド(a-SiC)のピークが確認できる。さらに、赤の実線は細かいリップルのラマンスペクトルで、粗いリップルと同様に単結晶4H-SiCのピークに加え、a-Si、a-C、a-SiCのピー

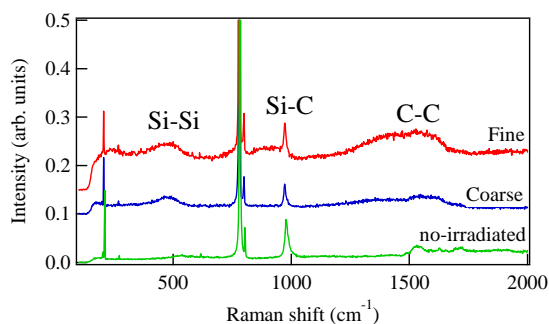


図 5: リップル構造各部におけるラマンスペクトル。レーザー照射部において単結晶 SiC によるピークの他に種々のアモルファスピークがみられる。

クが確認できる。ここで、粗いリップルのラマンスペクトルと比較すると細かいリップルのラマンスペクトルの方において、アモルファス相からの信号がより強いことがわかる。

さらに、ピーク強度比を議論するため各測定点における a-SiC と a-Si のピーク強度の相関を示したものが図6である。これによると a-SiC と a-Si のピーク強度比には二通りあり、それが二本の点線で示したような二種類の分布を持っていることがわかる。さらに、それぞれの分布に対応した測定点を調べてみると傾きの高い(約3)系列は粗いリップルの測定点からなり、一方の傾きの低い(約1)系列は細かいリップルの測定点であることが明らかになった。このことは、細かいリップルでは a-Si のピークと a-SiC のピークのピーク強度はほぼ同じであるのに対し、粗いリップルでは a-Si のピーク強度が a-SiC のピーク強度よりも約3倍高いことを示している。さらに、このように粗いリップルと細かいリップルでピーク強度比が明確に分かれるということは、細かいリップルと粗いリップルの境界でラマンスペクトルが緩やかに変化するのではなく、境界において突然変化していることを示している。なお、このことは、ラマンスペクトルの位置依存性からも明確に観測されている。

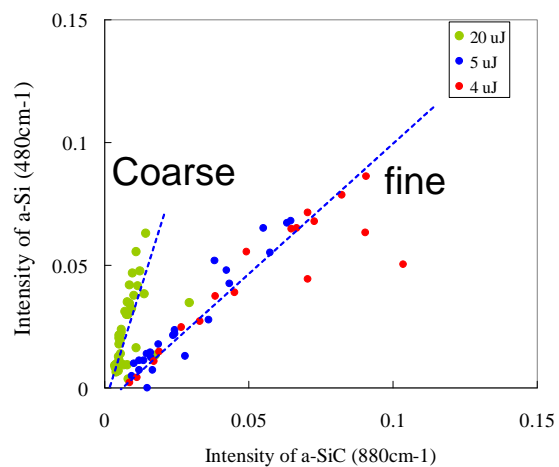


図 6: リップル構造におけるラマンスペクトルのピーク強度の相関。粗いリップルと細かいリップルで異なる相関をとることがわかる。

これらの結果はレーザー照射によって引き起こされるリップル構造生成が物質相変化に依存した現象であることを示唆するものであると考えている。特に、粗いリップルと細かいリップルの間で不連続にラマンスペクトルが変化したことはリップル構造の周期とフェムト秒レーザー照射によって引き起こされる物質相変化が密接に関係し、それらがレーザー光強度に依存して多彩な振る舞いを示すことを意味している<sup>27)</sup>。

## 7. 透過型電子顕微鏡による レーザー照射部の物性評価

前節のラマン分光測定によってリップル構造の物性に有意な変化がみられることが明らかになった。そこで、リップル構造部の微視的な構造をより詳細に観察するため、透過型電子顕微鏡観察を行った。断面構造を観察するため収束イオンビーム(Focused Ion Beam: FIB)法によってリップル構造を断面方向に切り出し観察を行った。

リップル構造の断面 TEM 像の一例を図7に示す。リップル構造の表面直下に凹凸に沿うようにして、結晶質の領域と比べて明るく見える厚さ50nm程度の層が観察された。この明るい層は高分解観察によりアモルファス相であることが明らかになった。また、この層の下にはひずみ場に起因するコントラストも観察された。さらに、ひずみを伴う層の下において局所的に転位や積層欠陥も見られた。それらの下は欠陥のない均一な4H-SiC単結晶となっていた。同一TEM試料内の別の領域においても、周期や形状は異な

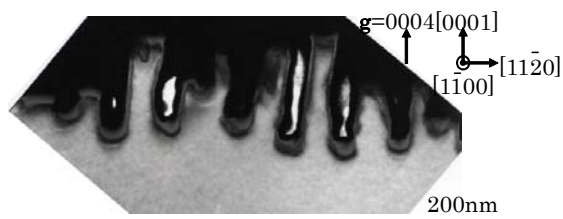


図7: リップル構造断面の透過型電子顕微鏡像

っているが同様の構造が観察された。さらに、同じレーザー照射条件で作製した別のリップル構造においても同様の結果が得られた。これらのことから、リップル構造には一般にアモルファス相、ひずみを伴う層、無欠陥4H-SiC単結晶が表面から結晶内部に向かって存在していることが明らかになった。さらに、アモルファス相の厚さは約50nmであり、この値はラマンスペクトルのピーク強度から吸収係数を考慮して概算した値とほぼ一致することも明らかになった。今後、さらに元素分析などを進めることでラマン分光測定により明らかになった、粗いリップル構造と細かいリップル構造間の相の違いについても微視的な観点からより明らかにすることができるものと期待できる。

## 8. まとめと今後の展望

フェムト秒レーザー光を加工閾値近傍の強度でワイドバンドギャップ半導体材料に照射した結果について、特にレーザー誘起ナノ周期構造に着目し、形状変化と物性変化の観点から検討を行った。フェムト秒レーザーを用いた加工は近年活発に研究されているが、加工・改質プロセスに関してはまだまだ未解明な部分が多い。特に、加工閾値近傍でフェムト秒レーザー照射したときには照射条件のわずかな違いによって引き起こされる現象が変化し、照射後の形状、物性は大幅に異なってくる。これらの現象について理解を深め、効率よく使い分けることができるようになれば、フェムト秒レーザーを用いてワイドバンドギャップ半導体の三次元局所的な物性、具体的には電気伝導特性、発光特性、熱伝導特性などを自在にコントロールすることができるようになるものと期待できる。

この技術は実現すればワイドバンドギャップ半導体応用の全く新しい展開を可能にするものである。特に徳島県はワイドバンドギャップ半導体の結晶成長、デバイス作製で先進的な地域であり、ワイドバンドギャップ半導体の新しい技術展開を提供することで地域と密接に繋がった研究になることを目指し

たい。また、これらの研究は非平衡電子・格子系における過渡的ダイナミクスの理解という基礎物理学的観点からも興味深いものであると考えている。これまでの非平衡ダイナミクスに関する研究は電子系か格子系のいずれかのみを対象とした研究が主であり、両者が強く相互作用しながら時間発展する系における物理的描像構築は必要ながらも非常に困難な対象であった。このような視座からもレーザー照射と種々の物性測定を組み合わせた本研究を進展させていきたいと考えている。

### 謝辞

本研究は徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部エコシステム工学コースの橋本修一教授、木

下敬太氏、村井利彰氏、福森康裕氏、熊井亮太氏、機械工学科の河原啓之氏と共同で行われたものであり、ここに深く感謝する。また、共同研究者としてラマン分光測定に尽力して頂き、様々な議論を行って頂いた(財)機械振興協会・技術研究所の山口誠博士に深く感謝する。

この研究は徳島大学工学部若手教員プロジェクトの資金的な支援を受けて行われた。プロジェクト関係各位の方々に深く感謝する。なお、プロジェクト終了後の本研究の発展的な部分は文部科学省・科学研究費補助金・若手研究(B) (課題番号 17760056)、並びに阿波銀行学術文化振興財団、池谷科学技術振興財団、(財)新世代研究所の資金的な援助を頂いて遂行されている。

### 参考文献

- 1) 矢島達夫(編), 超高速光技術, 丸善 (1990).
- 2) J. Herrmaan, B. Wilhelmi(著), 小林孝嘉(訳), 超短光パルスレーザー, 共立出版 (1991).
- 3) T. Sekikawa, A. Kosuge, T. Kanai, and S. Watanabe, *Nature* **432** p. 605 (2004).
- 4) 藤田雅之, 橋田昌樹, *応用物理* **73** p.178 (2006).
- 5) 橋田昌樹, 清水政二, 阪部周二, *応用物理* **75** p. 451 (2006).
- 6) M. Birnbaum, *J. Appl. Phys.*, **36** p. 3688 (1965).
- 7) J. E. Sipe, J. F. Young, J. S. Preston, and H. M. Driel, *Phys. Rev. B* **27** p. 1141 (1983).
- 8) J. F. Young, J. S. Preston, H. M. Driel, and J. E. Sipe, *Phys. Rev. B* **27** p. 1155 (1983).
- 9) J. F. Young, J. E. Sipe, and H. M. Driel, *Phys. Rev. B* **30** p. 2001 (1984).
- 10) D. Bäuerle, *Laser processing and Chemistry* (Springer, Berlin, 2000), 3rd ed., p. 605.
- 11) N. Yasumaru, K. Miyazaki, and J. Kiuchi, *Appl. Phys. A* **76** p. 983 (2003).
- 12) A. Borowiec, and H. K. Haugen, *Appl. Phys. Lett.* **82** p. 4462 (2003).
- 13) P. Rudolph, and W. Kautek, *Thin Solid Films*

**453-454** p. 537 (2004).

14) J. Bonse, M. Munz, and H. Sturm, *J. Appl. Phys.* **97** p. 013538 (2005).

15) Q. Wu, Y. Ma, R. Fang, Y. Liao, Q. Yu, X. Chen, and K. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **82**, p. 1703 (2003).

16) T. Q. Jia, H. X. Chen, M. Huang, F. L. Zhao, J. R. Qiu, R. X. Li, Z. Z. Xu, X. K. He, J. Zhang, and H. Kuroda, *Phys. Rev. B* **72**, p. 125429 (2005).

17) W. Kautek, P. Rudolph, G. Daminelli, and J. Krüger, *Appl. Phys. A* **81**, p. 65 (2005).

18) Y. Shimotsuna, P. G. Kazansky, J. Qiu, and K. Hirao, *Phys. Rev. Lett.* **91**, p. 247405 (2003).

19) V. R. Bhardwaj, E. Simova, P. P. Rajeev, C. Hnatovsky, R. S. Taylor, D. M. Rayner, and P. B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* **96**, p. 057404 (2006).

20) F. Costache, M. Henyk, and J. Reif, *Appl. Surf. Sci.* **186**, p. 352 (2002).

21) J. M. Liu, *Opt. Lett.* **7** p. 196 (1982).

22) T. Tomita, K. Kinoshita, S. Matsuo, and S. Hashimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45** p.L444 (2006).

23) F. Costache, M. Henyk, and J. Reif, *Appl. Surf. Sci.* **208-209** p.486 (2003).

24) J. Gottmann, R. Wagner, *Proc. 4th Int. Conf.*

on Laser Advanced Material Processing p.168  
(2006).

25) G. Miyaji, and K. Miyazaki, Appl. Phys. Lett.  
**89** p.191902 (2006).

26) T. Tomita, K. Kinoshita, S. Matsuo, and S.  
Hashimoto, Appl. Phys. Lett. (印刷中).

27) M. Yamaguchi, S. Ueno, K. Kinoshita, T. Murai,

T. Tomita, S. Matsuo, and S. Hashimoto, The 4th  
International Congress on Laser Advanced  
Materials Processing, p.117, Kyoto, May 2006.