技術論文

テラヘルツパルス分光法による半導体エピタキシャル膜評価

宇佐見 護^{①,2}, 岩本 敏志^{1,2,3}, 赤堀 洋道¹, 津村 直希¹,
深澤 亮一¹, 阪井 清美²

Characterization of epitaxial semiconductor layers using terahertz time-domain spectroscopy

Mamoru USAMI^{1,2}, Toshiyuki IWAMOTO^{1,2,3}, Hiromichi AKAHORI¹, Naoki TSUMURA¹,
Ryoichi FUKASAWA¹ and Kiyomi SAKAI²

¹ Terahertz Optoelectronics Laboratory, Tochigi Nikon Corporation, 770 Midori, Ohtawara-shi, Tochigi 324-8625

² Kansai Advanced Research Center, Communications Research Laboratory, 588-2 Iwaoka, Nishi-ku, Kobe-shi, Hyogo 651-2492

³ Present address, Japan Science and Technology Corporation, 11-17 Hiyoshi-cho, Hachioji-shi, Tokyo 193-0836

(Received 24 January 2003, Accepted 14 March 2003)

Terahertz (THz) light, which is located at the boundary between radio waves and light, was not easily accessible until the last decade of the 20th century. Since the invention of a photoconductive antenna with ultrafast excitation by femtosecond laser pulses, THz pulse light has attracted much attention. Not only inorganic materials, such as semiconductor wafers, but also biomedical materials have been studied by THz time-domain spectroscopy (THz-TDS). In the future this method will be recognized as a standard tool for studies in the THz region. Using THz-TDS, the electric fields of THz pulses are measured in the time domain. Each THz pulse that is multiply reflected inside a planar sample is separately observed in the time domain because of a difference in the optical path length. Therefore, by data windowing, it is possible to pick out only a pulse which is reflected off the surface of a sample. This is not possible by conventional Fourier-transform spectroscopy, whose spectrum is always affected by multiple reflection, because a continuous wave light source is used and measurements are not made in the time domain on such systems. This feature is useful for studying thin films on substrates; we can neglect any reflection on the back surface of a substrate. In this paper, we demonstrate the characterization of n-type GaAs epitaxial layers on semi-insulating GaAs substrates by THz-TDS. The carrier densities and mobilities of the epitaxial layers are determined by a non-contact, non-destructive method.

Keywords : terahertz time-domain spectroscopy; thin film; epitaxial layer; the Drude theory.

1 緒 言

「電波」と「光」の境界にあたる、周波数が10の12乗ヘルツ (THz, テラヘルツ) 付近の電磁波は、簡便な高輝度光源や検出器がなかったことから、長い間未開拓領域とされてきた。この領域の開拓を目指して、「光」の領域からはフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) の長波長化が図ら

¹ 株式会社栃木ニコン開発部研究室: 324-8625 栃木県大田原市実取 770

² 独立行政法人通信総合研究所関西先端研究センター: 651-2492 兵庫県神戸市西区岩岡町岩岡 588-2

³ 現在所属 科学技術振興事業団: 196-0836 東京都八王子市日吉町 11-17

Fig. 1 (a) Schematic diagram of the THz-TDS system, (b) structure of the photoconductive antenna

PM1-4: off-axis paraboloidal mirrors; M1-5: mirrors for the laser pulse; M6-7 mirrors for the THz pulse; BS: beam splitter; LT GaAs: low-temperature-grown GaAs

れ、今では遠赤外領域に対応したもの¹⁾を用いると常温検出器で数 THz までの測定ができるようになっていいる。一方「電波」の領域では 100 GHz 程度の周波数領域において、波長可変光源として後進波管を用いた干渉計による分光計測などが行われてきた²⁾。しかし、周波数の掃引可能範囲が狭いことから、広帯域発生のためには複数の後進波管を用意する必要があり、分光計測に適しているとはいえない。

このような状況を打破し、テラヘルツ領域での研究を加速させたのは、半導体アンテナ素子の超短パルスレーザー励起を利用した、テラヘルツ光の発生及び検出である³⁾。この手法はテラヘルツパルス分光法 (terahertz time-domain spectroscopy, THz-TDS) として発展し、超短パルスレーザーの普及も手伝って、現在に至るまで活発な研究が続けられている。なお、超短パルスレーザーとして Er ドープのファイバーレーザーを用いると、テーブルトップサイズのコンパクトなテラヘルツ分光システムを作製することが可能になるので、将来分析装置として普及することが予想される。テラヘルツパルス分光法の応用の中で、研究初期の段階から数多く行われている研究として、半導体の分光計測を挙げることができる⁴⁾⁵⁾。これは、半導体中の自由キャリアのプラズマ振動数や散乱時間の逆数がテラヘルツ領域にあるため、キャリア濃度や移動度に依存した特徴的な振る舞いがスペクトルに現れるからである。更に、良質の試料が容易に入手できること、理論的に簡単なモデルで記述でき、解析が容易であることなどが理由として挙げられる。

その他の手法として例えば、自由電子レーザーや放射光などを用いたテラヘルツ領域の分光計測も行われているが、装置が大型になるという難点がある。また、テーブルトップサイズの広帯域波長可変テラヘルツ光源として、光注入型テラヘルツ波パラメトリック発生器の研究も進められており、限られた周波数範囲を高分解能で測定する際に有用であると考えられている⁶⁾。

著者らはテラヘルツパルス分光法を用いて、半絶縁性 GaAs 基板上に作製された n 型 GaAs エピタキシャル膜の電気特性評価を行った。特に、パルス光の特徴を利用することによりエピタキシャル膜の情報のみを抽出し、そこからキャリア濃度と移動度を求めることに成功した。

2 実 験

2・1 テラヘルツパルス分光法

測定にはテラヘルツパルス分光装置 (Rayfact-TDS-001, 栃木ニコン製) を用いた。その光学系模式図を Fig. 1(a) に示す。超短パルスレーザー (パルス幅 100 fs, 繰り返し周波数 50 MHz) をビームスプリッターでポンプ光とプローブ光の二つに分割し、時間遅延ステージによりプローブ光の光路長を変化させながら、ポンプ-プローブ法により測定を行う。テラヘルツ光の発生及び検出には低温成長 GaAs 上に形成された光伝導アンテナを用いた。その模式図を Fig. 1(b) に示す。テラヘルツ光を発生させるために、ポンプ光はテラヘルツ光源に集光される。光源の電極間にはバイアス電圧 (18 V) が印加されているが、低温成長 GaAs の抵抗が非常に高いため、そのままでは電流は発生

しない。ところが、光源のギャップ部分にポンプ光を照射すると光励起キャリア（電子-正孔対）が生成され、瞬時的な電流が発生する。このとき電流の時間微分に比例した電磁波が発生し、これがパルス状のテラヘルツ光となる。発生したテラヘルツ光は2枚の軸外し放物面鏡と平面鏡により試料上の1点に集光され、反射後、別の平面鏡と2枚の放物面鏡によりテラヘルツ検出器に再度集光される。

テラヘルツパルス分光法では、テラヘルツ光の発生が繰り返し現象であることを利用してテラヘルツ光の電場の時間変化を測定する。プローブ光がテラヘルツ検出器のギャップ部分を照射すると光励起キャリアが生成される。低温成長 GaAs は As を過剰に含んでいるため、これが欠陥となり、電子トラップや正孔トラップ、もしくは再結合中心として働く。その結果、光励起キャリア寿命は数百フェムト秒程度と非常に短く⁷⁾、プローブ光が照射した瞬間にだけキャリアが存在すると考えてよい。これとはほぼ同時にテラヘルツ光が検出器に到達すると、その電場によりキャリアが加速され、電場に比例した電流が発生する。この電流を検出することにより、ある瞬間のテラヘルツ光の電場を測定することができる。すなわち、プローブ光はテラヘルツ検出器にゲートをかけていると言い換えてもよい。時間遅延ステージにより、テラヘルツ光とプローブ光が検出器に到達するタイミングを徐々に変化させながら各瞬間のテラヘルツ光の電場を測定し、全体としてテラヘルツ光の電場の時間変化を得る。測定例として、試料位置にアルミ蒸着ミラーを配置した際のテラヘルツ光の電場の時間変化を Fig. 2(a) に示す。これをフーリエ変換すると、Fig. 2(b) に示すような周波数領域の信号となり、テラヘルツ領域の光を含んでいることが確認できる。アルミ蒸着ミラーの反射率を 100% と見なすことにより、このスペクトルを基準にして試料の反射率を求める。ここで、通常の光（電磁波）の検出では、光の強度（電場の2乗に比例）を測定するのに対して、本手法では電場の時間変化を直接測定していることに注意が必要である。その結果、振幅に関する情報だけでなく、位相情報までも利用することが可能である。

テラヘルツ光のある特定の周波数は、空気中の水蒸気により吸収されることが知られており、このことが分光計測の妨げになる。そこで本装置では、水蒸気の吸収を避けるためにテラヘルツ光学系の大部分を真空中に配置している。但し、試料交換の利便性を考慮して試料を大気中に配置し、試料周辺部ではテラヘルツ光をいったん大気中に導き、試料で反射した光を再度真空中に入射させている。試料付近ではテラヘルツ光が大気中を通過することになるが、距離が短いので水蒸気による吸収の影響はほとんどない。

Fig. 2 Time-domain spectrum of the THz pulse reflected from an aluminum mirror (a) and its Fourier transform (b)

Arrows indicate multiple-reflected pulses inside the GaAs substrates which compose the THz emitter and detector

なお、既に述べたように、位相情報を利用できることがテラヘルツパルス分光法の特徴の一つであるが、反射測定においてこれを実現するためには試料を毎回 μm オーダーで同一位置に配置する必要がある。本装置にはそのような特別な機構がないため、位相情報は利用しなかった。

2・2 テラヘルツパルス分光法による薄膜評価

Fig. 2(a) において、最初に検出される一番強いパルスの後に、等間隔でしだいに小さくなっていくパルスが観測されている。これは光源及び検出器の基板として用いられている GaAs 内部で多重反射したテラヘルツ光であり、これらのパルスは、その回数ごとの光路長の違いを反映して、時間領域で分離して観測される。例えば、GaAs 基板の厚さを $375\ \mu\text{m}$ 、屈折率を 3.6 とすると往復の光路長は $2700\ \mu\text{m}$ となり、光がこの距離を進むのに要する時間は

Fig. 3 (a) Time-domain spectrum of the THz pulse reflected from a semi-insulating GaAs wafer, (b) schematic diagram of multiple-reflection pathways for the THz pulse

およそ 9 ps である。Fig. 2(a) から明らかなように、各多重反射パルスは時間領域で 9 ps ごとに観測されている。つまり、テラヘルツパルス分光法では、特定の時間領域のみを取り出して解析することにより、特定回数の多重反射を経たパルスのみを抽出することが可能である。同様の現象は試料として GaAs ウェハを用いた際に、試料内部での多重反射としても見ることができる。実際に試料として厚さ 625 μm の半絶縁性 GaAs を用いた場合の測定結果を Fig. 3(a) に示す。光源及び検出器に用いられている GaAs 基板内部での多重反射と重なっているが、 α , β , χ が Fig. 3(b) に示す試料内部での各多重反射パルスに対応することが分かる。特に一番初めに観測されるパルス (α) は試料表面で反射したものであり、裏面での反射の影響を受けていない。すなわち、適切な窓関数を用いてパルス α が観測される近辺の時間領域のみに着目すると、試料表面での反射スペクトルを測定することができる。この特徴は、本手法を基板上に作製された薄膜の評価に用いた際に、薄膜での反射のみを抽出することを可能にする。試料が均一な場合には、これら多重反射パルスの時間間隔が、試料の厚みと屈折率に関する情報を担っている。しかし、例えば半導体基板上に作製された薄膜のみを評価するような場合には、基板裏面での反射は試料（薄膜）には直接関係がない。

Table 1 Carrier density N and Hall mobility μ of n-type GaAs epitaxial layers obtained by electrical measurement

Sample	N/cm^{-3}	$\mu/\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
No.1	1.2×10^{15}	7.0×10^3
No.2	6.9×10^{15}	6.5×10^3
No.3	3.6×10^{16}	5.5×10^3
No.4	9.1×10^{16}	4.9×10^3

それどころか、多重反射を含めると解析が非常に困難になることさえあり得る。一方、連続光源を使用している FT-IR などの手法では、常に無限回までの多重反射を観測していることに相当し、基板表面での反射のみを抽出することはできない。

2.3 試料

本研究では、基板上に作製された薄膜材料の評価に対するテラヘルツパルス分光法の有効性を示すことを目的として、半絶縁性 GaAs 上に成長させた厚さ 2 μm の n 型 GaAs エピタキシャル膜を試料として用いた。エピタキシャル膜の成長条件が異なる 4 種類のウェハを用意し、Table 1 に示すように、それぞれのキャリア濃度と移動度は電気的手法（ホール測定法）により測定されている。なお、厳密にはノンドープのバッファ層（厚さ 0.5 μm ）がエピタキシャル膜と半絶縁性基板の間に存在するが、バッファ層と半絶縁性基板のテラヘルツ光に対する屈折率はほぼ同一であるため、本論文ではバッファ層の存在を無視した。

3 結果と考察

3.1 FT-IR による反射測定

まず従来法との比較のために、遠赤外領域に対応した FT-IR (SMMPFTS-1, 日本分光製) による測定を行った。反射率測定結果を Fig. 4(a) に示す。測定可能な周波数領域 (2 THz 以上) において、エピタキシャル膜の違いに起因する反射率の差はほとんど見られない。比較のために、電気測定結果から得られたパラメーター (Table 1) を用いたドルーデモデルによる各試料の反射率計算結果と No.4 の反射率測定結果を Fig. 4(b) に示す。キャリアの有効質量などの物質定数は文献値を用いた⁸⁾。この周波数領域では光学フォノンが光学的性質に大きな影響を与えることが知られているので、この影響も考慮した⁹⁾。8 THz 付近での反射率の振る舞いがこれを反映している。なお、FT-IR での測定が分解 4 cm^{-1} で行われていることを考慮して、基板表面（エピタキシャル膜）での反射と、基板裏面での反射との間の干渉を無視して計算を行った¹⁰⁾。2 THz 以上の領域で計算結果は実験結果をよく再現

Fig. 4 Reflectance of n-type GaAs epitaxial layers formed on semi-insulating GaAs substrates

(a) Measurement by FT-IR and (b) calculation based on the Drude theory with parameters from Table 1. For comparison the measurement result for sample No.4 is shown in (b).

しており、ここで示した周波数領域の反射測定からエピタキシャル膜の性質を区別することの困難さを物語っている。計算結果によると、更に周波数が低い領域 (1 THz 以下) まで測定することができれば、ある程度の区別が可能になることが期待できる。しかしキャリア濃度が低い試料 (No.1 と No.2) 間には、依然としてほとんど差がないため、区別することは難しい。その上、低周波数領域を測定するためには、検出器にボロメーターを用いる必要がある。その際、検出素子を液体ヘリウムにより冷却する必要があるため、非常に大掛かりな測定になってしまう。

3・2 テラヘルツパルス分光法による反射測定

一方、テラヘルツパルス分光法を用いれば、FT-IR では測定が困難であった低周波数領域を常温検出器で測定することが可能になる。そこで、テラヘルツパルス分光法によ

Fig. 5 Reflectance of n-type GaAs epitaxial layers formed on semi-insulating GaAs substrates measured by THz-TDS (symbols)

Lines describe the Drude theory with parameters from Table 1.

る反射率測定結果と Table 1 のパラメーターを用いたドルーデモデルによる計算結果を Fig. 5 に示す。この結果は 2・2 で述べたように、エピタキシャル膜での反射のみを考慮し、基板裏面での反射を無視している。計算結果を見ても、FT-IR の場合より差が明確であることが分かる。また、Fig. 4(b) との比較から明らかなように、たとえ FT-IR で低周波数領域の測定が可能になっても、基板裏面での反射の影響が含まれている限りは、No.1 と No.2 の間に反射率の顕著な差がないのに対して、テラヘルツパルス分光法での反射率測定結果には有意な差がある。すなわち、基板裏面からの反射の影響を除去することにより、初めてキャリア濃度が低い試料についても区別することが可能になったといえる。

更に、反射率スペクトルから、キャリア濃度と移動度を求めることを考える。キャリア濃度と移動度をパラメーターとして、ドルーデモデルによる計算結果が実験結果を最もよく再現するように非線形最適化を行った。このようにして求めたキャリア濃度及び移動度を、電気測定により求めたそれらと比較した結果を Fig. 6 に示す。キャリア濃度、移動度共に両測定法で得られた結果は、No.1 (図中白丸) を除きよく合っている。No.1 のキャリア濃度の不一致の理由は、電気測定結果から得られるこの試料の (遮へいされた) プラズマ振動数が約 0.34 THz と低いため、今回測定した周波数領域ではスペクトルに特徴が現れにくいためである。そして、キャリア濃度を精度よく求められないことが、移動度の大きな誤差につながっていると考えられる。この点を克服するためには、例えば放射・検出特性共に低周波数領域にピークを持つボウタイ型アンテナ¹¹⁾を使用して低周波数領域を重点的に調べる

Fig. 6 Comparison of (a) carrier density and (b) mobility between electrical measurement and THz measurement

Open circles are the results for sample No.1

とよい。

4 結 言

テラヘルツパルス分光法を用いて、半絶縁性 GaAs 基板上に作製されたエピタキシャル膜の電気特性を評価した。

基板裏面での反射に影響されずに、エピタキシャル膜のみの性質を調べられることが本手法の大きな特色である。また、電気的な測定では電極をつける必要があるため、試料を汚染してしまうのに対して、本手法では非接触かつ非破壊で測定できる。更に GaAs の場合にはオーム性接触の形成が Si の場合に比べて困難であるために、電気的に正確な測定をすることが難しい。そのような状況下では、ここで示したような光学的手法が一段と重要になってくる。

本研究を遂行するに当たり、独立行政法人通信総合研究所の谷正彦博士（現大阪大学）にご教示いただいた。ここに記して謝意を表する。

（2002 年 9 月，第 63 回応用物理学）
（学会術講演会において一部発表）

文 献

- 1) 澤田昭勝，和田三男，小林清輝：固体物理，**18**，399 (1983)。
- 2) 萩行正憲，長島 健，中島信一：固体物理，**31**，335 (1996)。
- 3) M. C. Nuss, J. Orenstein: "Millimeter and Submillimeter Wave Spectroscopy of Solids", Edited by G. Grüner, p. 7 (1998), (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg)。
- 4) M. van Exter, D. Grischkowsky: *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 1694 (1990)。
- 5) N. Katzenellenbogen, D. Grischkowsky: *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 840 (1992)。
- 6) 川瀬晃道，伊藤弘昌：応用物理，**71**，167 (2002)。
- 7) M. Tani, K. Sakai, H. Abe, S. Nakashima, H. Harima, M. Hangyo, Y. Tokuda, K. Kanamoto, Y. Abe, N. Tsukada: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 4807 (1994)。
- 8) M. Levinshtein, S. Rumyantsev, M. Shur: "Handbook Series on Semiconductor Parameters", (1996), (World Scientific, Singapore)。
- 9) 末元 徹，勝本信吾，岡 泰夫，大成誠之助共訳："半導体の基礎"，(1999)，(シュプリンガー・フェアラーク東京)；P. Y. Yu, M. Cardona: "Fundamentals of Semiconductors", (1996)，(Springer-Verlag, Berlin Heidelberg)。
- 10) B. Harbecke: *Appl. Phys. B*, **39**, 165 (1986)。
- 11) H. Harde, D. Grischkowsky: *J. Opt. Soc. Am. B*, **8**, 1642 (1991)。

要 旨

テラヘルツ光は、電波と光の境界領域に位置し、最近まではほとんど利用されてこなかった電磁波である。著者らは、テラヘルツパルス光を用いた分光装置を開発し、それを半導体材料の分析に応用した。特に、本手法ではパルス光を用いて分光計測を行うので、平行平板試料内部での多重反射の影響が除去できるのはもちろんのこと、反射測定時には試料裏面での反射の影響を除去することが可能になる点に着目した。この特徴を生かすことにより、基板上に作製された薄膜の分析が容易になる。そこで、半絶縁性 GaAs 上に成長させた n 型 GaAs エピタキシャル膜のテラヘルツ反射率スペクトルを測定し、その結果をドルーデモデルを用いて解析することにより、キャリアー濃度と移動度を非接触かつ非破壊で求めた。その結果、従来の光学的手法と比較して、低キャリアー濃度まで正確に求めることに成功した。