赤外域波長可変レーザー光による半導体材料・デバイスの研究

三露 常男

松下電器産業（株）中央研究所（〒619-0237 京都府相楽郡精華町光台3-4）

Studies of Semiconductor Materials and Devices Using Infrared Tunable Laser

Tsuneo MITSUYU

Central Research Laboratories, Matsushita Electric Ind. Co. Ltd., 3-4 Hikaridai, Seika, Soraku, Kyoto 619-0237

(Received January 28, 1998)

As applications of a mid-infrared free electron laser (FEL) to semiconductor research, heterojunction interface analysis, evaluation of ultrafast optical switches using quantum wells, and laser annealing of SiC have been investigated. Band discontinuities at a variety of heterojunctions have been determined precisely using FEL internal photo-emission spectroscopy. Ultrafast all-optical switching has been confirmed for the quantum well devices employing picosecond pulses from the FEL. N-ion-implanted SiC has been successfully annealed in terms of crystallinity and electrical property by irradiation of FEL at wavelengths corresponding to Si-C stretching mode and local vibration mode of implanted N atoms, respectively.

Key Words: Free electron laser, Optical modulation, Band discontinuity, Silicon Carbide, Laser annealing

1. はじめに

自由電子レーザー (Free Electron Laser, FEL) は、紫外からミリ波領域に至る幅広い波長可変性と短パルス・高出力特性を兼ね備えた極めて魅力的な光源である^{1,2)}。特に、波長数 μm 以上の中赤外から遠赤外・ミリ波領域では、比較し得る波長可変のレーザーは皆無であり、幅広い分野での利用が期待されている。実際、すでに物理・化学・工学・生物学・医学などの諸分野でFEL利用研究が始まっており、興味深い研究成果が報告されている^{3,4)}。今後さらに幅広い応用展開が可能であると思われる。

半導体工学の分野でも、先端的な光・電子デバイスに多用される量子井戸構造の評価を中心に、多くのFEL利用研究成果が報告されている⁵⁾。この他にも、半導体材料の物性評価や製膜・改質・加工などのデバイス作製プロセスへの応用も期待される³⁾。これらの分野におけるFEL利用の物理的な意義は、まず中・遠赤外域に対応する低エネルギーの電子遷移を共鳴的に強励起し得るところにある。この場合、短パルス特性と相まって各種半導体の物性やデバイス特性評価を分光学的かつダイナミックに行えることが、従来レーザーでは不可能な特徴である。また、中・遠赤外領域は格子振動の周波数領域に対応しているため、特定の格子振動モードを共鳴的に励起することが可能であり、フォノン物性の研究に画期的な手段となる。また、この過程を利用して材料中に選択的かつ非熱平衡的にエネルギーを注入し、材料の改質や加工を効果的に行うことも極めて興味深いテーマといえる。

このような観点に立ち、筆者らは(株)自由電子レーザー研

究所において半導体材料・デバイスに関する3つの研究テーマを取り上げ、中赤外FEL光を用いた研究を行った。すなわち、1)半導体ヘテロ接合の界面評価、2)量子井戸超高速光変調素子の特性評価、3)SiC半導体のレーザーアニール、の3つである。1)は分光学的な手法による半導体材料の評価、2)は短パルス性を利用した半導体素子の高速応答特性評価、3)は格子振動の選択励起による材料改質の例である。本論文では、使用したFEL装置の概要を述べた後、これらの研究についてその結果を述べ、FEL利用研究の多様な可能性の一端を明らかにしたい。

2. 自由電子レーザー装置の概要

本研究で用いた(株)自由電子レーザー研究所のFEL装置⁶⁾の概観をFig.1に示す。本装置は全長45mの160MeV電子リニアックと3台のアンジュレータにより構成されている。各アンジュレータは、それぞれ中赤外(5~22 μm)、赤外(1~6 μm)、可視・紫外(0.3~1.2 μm)で発振可能であり、全体で広い波長域を切れ目なくカバーしていることが大きな特徴である。現在では更に100 μm までの遠赤外域への拡張が実施され、稼働し始めている。

出力レーザー光のパルス構造は、マクロ・ミクロの二重構造を有しており、マクロパルスはパルス幅約20 μs 、繰り返し周波数10Hzである。このマクロパルスは、パルス幅10ps以下、繰り返し周波数22MHzまたは89MHzのミクロパルス列で構成されている。出力パワーは波長によって異なるが、平均出力で数10mW(22MHz時)、ミクロパルスのピーク値で数MWが典型的な値である。集光により、数

Fig.1 Bird's-eye view of the FEL system in Free Electron Laser Research Institute used in the present study.

10GW/cm²程度の高パワー密度を得ることは容易である。スペクトル線幅は、中赤外域で発振波長の1%程度であり、短波長化に従い更に狭くなる。なお本研究では、中赤外域のアンジュレータを使用し、繰り返し周波数22MHzで全ての実験を行った。

3. 半導体ヘテロ接合界面の評価

半導体ヘテロ接合、すなわち二種類の半導体材料を接合した構造は、半導体レーザーなどの光デバイスや、超高周波トランジスタなどの基本要素となっている。従って、その接合界面の性質を正しく評価することは、デバイスの設計や特性向上のためにきわめて重要である。特にバンド不連続量、すなわち接合面に生じる伝導帯あるいは価電子帯のエネルギー障壁の高さは、デバイス特性を決める重要なパラメータであるが、これを正確に測定することは必ずしも容易でない。これまで、理論計算による予測の他、X線光電子分光(XPS)や容量-電圧(C-V)法などによる測定が行われているが、何れも間接的な評価であり、結果のばらつきが大きく、信頼性が充分でないことが多い。

そこで、Fig.2 (a)のバンド図に示すように、ヘテロ接合面をFEL光照射してキャリアをエネルギー障壁を越えて励起し、外部に流れる電流の波長依存性を測定することにより、伝導帯バンド不連続量 ΔE_c を直接的に評価することが試みられた⁷⁾。Fig.2 (b)は、この方法における光電流スペクトルを模式的に表したものである。光電流イールド Y (光電流/入射光子数)が図中の式で与えられることから、図示のように ΔE_c を決定することができる。これは、従来からinternal photo-emission spectroscopy (IPA) として知られる方法に類似しているが、FELを用いることにより、赤外域測定が必要な低エネルギーの不連続も直接評価が可能となり、これまでになかった高い精度が得られる。

Fig.2 Scheme of the band discontinuity measurement for semiconductor heterojunction using FEL, where (a) is the energy-band diagram and (b) is the photocurrent spectrum.

本研究では、各種の半導体材料系について上述の手法による評価を行った。測定系の構成をFig.3に示す。FELビームは反射光学系で集光した後、ZnSe窓越しに冷却した試料表面に照射した。光電流信号と入射FEL光信号をボックスカー積分器で検出・比較し、波長によるFEL出力の変動をキャンセルしつつ、連続的にスペクトル測定ができるようにした。

ヘテロ接合として、II-VI族半導体青色レーザーで用いられているZnSe/GaAsについて行った実験の結果を述べる⁸⁾。用いた試料は、n型(100)GaAs基板上に膜厚0.5μmの無添加ZnSeをMBE成長したもので、表面に赤外光を透過し得る薄いAu電極を設けている。Fig.4に77Kで測定した光

Fig.3 Experimental setup for heterojunction interface analysis using FEL.

Fig.4 Spectrum of photocurrent yield for ZnSe/GaAs heterojunction.

電流イールドのスペクトルを示す。この図から明らかのように、光電流は波長約11 μm から流れ始め、短波長側に向かって直線的な増加を示す。この結果から伝導帯のバンド不連続量は113meVと見積もられる。測定を繰り返した場合もばらつきは数meV程度であり、きわめて安定していた。ここで得られた値は、従来の、XPSや理論計算による価電子帯不連続量と矛盾しない値であり、伝導帯不連続量を直接高精度で評価した最初の例と思われる。

この他、同じくII-VI族半導体青色レーザーで重要なZnSe/ZnMgSSeヘテロ接合や⁹⁾、各種III-V族半導体素子で多用されているGaAs/AlGaAs系¹⁰⁾、およびCdS/CdTe薄膜太陽電池¹¹⁾について同様の測定を行い、高精度の結果を得た。特にCdS/CdTeでは、界面に一定組成のCdS_{Te}混晶層が形成されていることを明らかにした。すなわち本方法は、単に不連続量を決定するだけでなく、界面付近のバンド構造を詳細に評価することも可能と考えられ、今後の発展が期待される。

4. 半導体量子井戸による超高速光変調

半導体量子井戸中には、サブバンドと呼ぶ複数の量子準位が形成される。このサブバンド間の電子遷移(緩和)はLOフォノン放出過程で決まるピコ秒あるいはそれ以下の超高速過程であり、高速光変調素子への適用の点でも興味深い。Nodaらは、サブバンド間遷移とバンド間遷移の非線形相互作用に基く光制御型光変調素子を提案し¹²⁾、波長10.6 μm 、パルス幅約100nsのTEA-CO₂レーザーを制御光として用いて変調動作を確認した¹³⁾。ここでは、同様の素子について、FEL光を用いてピコ秒台の応答性を確認した実験の結果を述べる¹⁴⁾。

Fig.5は、本素子の動作原理を示すバンド図である。n型ドーパされた量子井戸において、伝導帯のサブバンド間エネルギーに相当する波長の制御光(FEL)を照射すると、サブバンド間励起によって基底準位の電子密度が減少し、バンド間共鳴光(信号光)に対する吸収が増加することが、変調の原理である。この素子の応答時間はサブバンド間励起の緩和時間で決まり、前述のように1ps程度の超高速応答性が期待される。

実験に用いた素子はFig.6に示すように、サブバンド間共鳴波長10.6 μm で設計されたGaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As多重量子井戸(30周期)をクラッド層で挟み、リッジ型導波路を形成した

Fig.5 Scheme of the all-optical switch using intersubband transition in quantum well structure.

Fig.6 Structure of the all-optical switching device.

ものである。変調実験は、信号光として波長830nmのCW半導体レーザー光を素子内に導波し、出力光をSi-PINフォトダイオードで検出して行った。制御光は素子裏面から入射させた。

Fig.7に、オシロスコープで観測したFEL制御光パルス列と信号光出力波形を示す。このときのFEL光は、波長10.5 μm 、パルス幅約5psで、そのピーク強度は量子井戸における実効値で約300kW/cm²である。この図から明らかのように、FELパルスに対応して信号光の急峻な変化が観測され、この素子がピコ秒の制御光に対しても応答することが分かった。ただし、ここで観測されたパルス幅はFEL光、信号光ともに検出器の応答速度で制限されており、信号光のそれは約800psである。これに伴い、変調深度は1%程度と小さい値になっているが、実際の応答時間がFELのパルス幅以下とすれば、ほぼ100%の変調深度が得られているものと推定される。変調深度とFEL強度の関係は、CO₂レーザーを用いた従来の実験と矛盾しない結果であり、さらに、この素子に用いた多重量子井戸のサブバンド間遷移緩和時間は、同じFEL光を用いたポンプ・プローブ実験で、FELパルス幅の5ps以下であることを確認しており、本素子がピコ秒の超高速応答時間を有していることは確実と思われる。

次に、変調深度のFEL波長依存性を、FTIR分光光度計によるサブバンド間吸収スペクトルの測定結果と共にFig.8に示す。両者は良い一致を示しており、これから本実験で観測された変調信号がサブバンド間遷移に基づくものであることが確認されたと考えられる。

ここで示した実験は、赤外域の波長可変ピコ秒高出力レーザーがなければ不可能であり、FELの特徴を全面的に生かした実験例といえる。

Fig.7 Waveforms of FEL signal and modulated signal pulses in the all-optical modulation experiment.

Fig.8 Wavelength dependence of the modulation depth and FTIR absorption spectrum for intersubband transition.

5. Si, 半導体のレーザーアニール

SiCは、高温動作が可能である他、高速性・高耐電圧性や、耐環境性などの点で優れた半導体材料として注目されている¹⁵⁾。しかし、デバイスの作製プロセスにおいて、不純物イオン注入後の結晶性回復や不純物活性化に、超高温アニールを必要とする点が問題となっている。これらの問題点を解決するため、FEL光による格子振動の直接励起により、室温下でアニール効果を得ることを試みた。SiCは、波長12.6μmにSi-C伸縮振動のTOモードがあり、強い光学吸収を示す。また、これに伴うLOモードは10.3μmにある¹⁶⁾。そこで、10~13μmの波長範囲でFEL照射実験を行い、アニール効果の検討を行った。その結果、特定の波長で顕著な不純物活性化が生じるという注目すべき結果が得られた。

まず予備実験として行ったアモルファスSiC (a-SiC) の結晶化の試みについて述べる¹⁷⁾。試料は、a-SiC薄膜をRFスパッタ法によりSi基板上に1.6μm製膜したものである。この場合のFEL波長は12.6μm、平均パワーは約16mWで、約600μmφの領域に集光照射した。試料面でのマイクロパルスのパワー密度は、約180MW/cm²となっている。照射は30秒間、室温・大気中で行った。

Fig.9に非照射部分(a)および照射部分(b)の赤外吸収スペクトルを示す。未照射部分は、12μm付近に広い吸収帯を持っていることがわかる。これは試料がアモルファスであることから、Si-Cの伸縮モードに分布があり、そのために吸収帯がブロードになっていると考えられる。一方、照射部分は、12.6μmを中心に吸収帯が狭くなっている。この結果は、Si-CのTOフォノンの吸収が12.6μmであることから、FEL照射による結晶化の進行を示すものと考えられる。実際、微小部X線回折測定を行ったところ、照射部分では、SiC結晶固有の回折ピークが出現していることが確かめられた。なお、照射部分を走査型電子顕微鏡で観察したが、非照射部分と何ら変化はなく、溶融・再結晶の過程を経たものではないと思われる。そこで、照射時の試料の表面温度上昇がどの位かを見積もった。通常熱拡散を考えると、本実験の条件ではマイクロパルス照射時には、最大約370Kの温度上昇が起こることが計算された。しかし、この程度の温度上昇では、SiCの溶融や結晶化は考えられない。すなわ

Fig.9 Infrared absorption spectra of unirradiated (a) and FEL-irradiated (b) areas of amorphous-SiC thin film.

ち、FEL照射によるa-SiCの結晶化は、一旦溶融して再結晶化する通常の熱的なアニールではなく、格子振動を直接励起し、原子配列を再構成させたものと考えられる。

次に、結晶性のSiCに不純物イオンを注入した試料について、FEL照射による結晶性回復および不純物活性化の検討結果を述べる¹⁸⁾。照射試料として、CVD法によりSi基板上にエピタキシャル成長させた3C-SiCを用い、これにドナー不純物であるNをイオン注入した。代表的な注入条件は、エネルギー：200keV、ドーズ量： 1×10^{14} cm⁻²である。FELの波長は、10~13μmの範囲で変化させて照射実験を行い、波長依存性を調べた。その際、平均パワーはa-SiCの場合と同じ16mW一定となるよう調整した。電気特性を評価するため、約600μmφの集光スポットを二次元走査し、2mm角の領域を照射した。照射時間は300秒で、これにより照射領域はほぼ均一に照射されたことになる。照射はa-SiCの場合と同様、室温・大気中で行った。

Fig.10に、未イオン注入試料、Nイオン注入試料、Nイオン注入後FEL光(12.6μm)を照射した試料、についての赤外吸収スペクトルを示す。12.6μmと10.3μmにピークが見られるのは、それぞれSi-C伸縮振動に関するTOフォノンとLOフォノンに対応した吸収を示す。LOフォノンは垂直入射

Fig.10 Infrared absorption spectra of as-grown, ion-implanted, and FEL-annealed (12.6 μm) 3C-SiC epitaxial layers.

では吸収を示さないはずであるが、結晶方位の乱れなどの影響で、若干の吸収が観測されているものと思われる。この図で分かるように、イオン注入後はTOフォノンの吸収帯がブロードになっており、ダメージ層が形成されたためと考えられる。これに対し、12.6 μm のFEL照射により、この吸収帯の広がりが減少し、ほぼ注入前の状態に戻っていることが分かる。これは、ダメージ層の結晶性が回復したことを示しており、a-SiCの結晶化と同様の現象と理解できる。なお、FELをLOフォノンピーク波長とした場合には、上述のような吸収帯の広がりの減少は見られず、結晶性の回復は生じないことが分かった。

次に、FEL照射による電気的特性の変化について述べる。FEL波長を10～13 μm の範囲で変化させて照射実験を行い、照射後の試料を室温ホール効果測定により評価した。Fig.11にキャリア濃度とHall移動度の照射波長依存性を示す。この図から分かるように、10.4 μm 前後で顕著にキャリア濃度が増加するという興味深い結果が得られた。これは、先の赤外吸収スペクトルの結果とは異なり、不純物活性化には、LOフォノン励起が有効であるようにも見える。しかし、キャリア濃度が最大となる波長とLOフォノン吸収ピークには若干の差があり、波長幅も大きく異なっていることから、両者の間に明確な相関はないと思われる。ここで得られた効果は、むしろSiC中のN原子に関する局在振動モードが10.4 μm にあり、これを共鳴的に強励起することによりN不純物が正しくCサイトを占めるようになり、有効に活性化されたと考えるのが自然である。SiC中のNの局在モードはこれまで報告がないが、Si₃N₄中のSi-N伸縮振動が約11 μm にあるので、上記の推測には妥当性があると思われる。

上述のような特定の格子振動モードの共鳴励起による材料改質は、FELなくしては困難であり、今後は半導体のみならず他の材料系にも適用されることが期待される。

6. おわりに

FELの赤外域における広範囲な波長可変性と短パルス・高出力特性を利用し、半導体ヘテロ接合界面のバンド不連

Fig.11 Carrier density and Hall mobility of 3C-SiC epitaxial layers after irradiation of FEL with various wavelengths.

続評価、半導体量子井戸光変調素子の超高速応答性評価、およびSiC半導体のレーザーアニールについて行った研究の結果を述べた。何れも従来のレーザー光源では得られない有意義な結果が得られたと考えられる。このようなFEL利用研究は、半導体のみならず、各種の材料・デバイスの分析・評価・プロセス技術に幅広く有効であると思われる。

FELは大規模の設備を必要とし、利用し得る施設の数も今のところ限られているが、その利用は新たな現象の発見や解明とともに、産業応用の面でも期待されるところが大きい。その今後の発展のためには、さらにFEL施設の増加・充実を図ることが必要であると思われる。

謝 辞

本研究は、筆者が(株)自由電子レーザ研究所在籍中に行ったものであり、富増 多喜夫所長(現顧問)はじめ、関係各位に厚く御礼申し上げます。また、共同研究者である、大山 秀明、鈴木 敏司、西 和久の各氏に深謝致します。光変調素子の評価は京都大学の野田進助教授との共同研究によるものでありご指導・ご協力に感謝致します。

参考文献

- 電気学会編：自由電子レーザとその応用(コロナ社、1990)。
- 自由電子レーザ研究専門委員会編：入門自由電子レーザ(日本原子力学会、1995)。
- T. Tomimasu, E. Nishimura, T. Mitsuyu, and K. Awazu (ed.): *Free Electron Laser and Its Application in Asia* (Ionics Publishing, Tokyo, 1997)。
- インターネット上では、下記のリンクサイトを起点に、世界のFELに関する情報が得られる。[URL] http://sbfel3.ucsb.edu/www/vl_fel.html。
- 三露 常男, 富増 多喜夫：応用物理 **66** (1997) 137。
- T. Tomimasu, K. Saeki, Y. Miyauchi, E. Oshita, S. Okuma, K. Wakita, A. Kobayashi, T. Suzuki, A. Zako, S. Nishimura, A. Koga, K. Wakisaka, H. Tongu, A. Nagai, and M. Yasumoto: Nucl. Inst. and Meth. **A375** (1996) 626。
- C. Coluzza, E. Tuncel, J.-L. Staehli, P. A. Baudat, G. Margaritondo, J. T. McKinley, A. Ueda, A. V. Barnes, R. G. Albridge, N. H. Tolk, D. Martin, F. Morier-Genoud, C. Dupuy, A. Rudra, and M. Ilegems: Phys. Review **B46** (1992) 12834。
- K. Nishi, H. Ohyama, T. Suzuki, T. Mitsuyu, and T. Tomimasu: Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 2 **35** (1996) L760。
- K. Nishi, H. Ohyama, T. Suzuki, T. Mitsuyu, and T. Tomimasu: Appl. Phys. Lett. **70** (1997) 2171。
- K. Nishi, H. Ohyama, T. Suzuki, T. Mitsuyu, and T. Tomimasu: Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1 **36** (1997) 1795。
- K. Nishi, H. Ohyama, T. Suzuki, T. Mitsuyu, and T. Tomimasu: Appl. Phys. Lett. **70** (1997) 3585。
- S. Noda, T. Uemura, T. Yamashita, and A. Sasaki: J. Appl. Phys. **68** (1990) 6529。
- S. Noda, T. Yamashita, M. Ohya, Y. Muromoto, and A. Sasaki: IEEE J. Quantum Electron. **29** (1993) 1640。
- T. Suzuki, T. Mitsuyu, H. Ohyama, K. Nishi, T. Tomimasu, S. Noda, T. Asano, and A. Sasaki: Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 4136。
- G. L. Harris (ed.): *Properties of Silicon Carbide* (Short Run Press, 1995)。
- D. Olego, M. Cardona, and P. Vogl: Phys. Rev. **B25**, (1982) 3878。
- H. Ohyama, T. Suzuki, N. Nishi, T. Mitsuyu, and T. Tomimasu: Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 2 **35** (1996) L683。
- H. Ohyama, T. Suzuki, N. Nishi, T. Mitsuyu, and T. Tomimasu: Appl. Phys. Lett. **71** (1997) 823。