

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月10日現在

機関番号：74417
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2009-2011
 課題番号：21560762
 研究課題名（和文） 極短パルスコヒーレント光による半導体の超高速キャリア励起と相変化に関する研究
 研究課題名（英文） Investigations of Phase Transition and Ultra-fast Carrier Excitation in Semiconductor by Ultra-short Coherent Light Sources
 研究代表者
 藤田 雅之（FUJITA MASAYUKI）
 （財）レーザー技術総合研究所・レーザープロセス研究チーム・主席研究員
 研究者番号：30260178

研究成果の概要（和文）：フェムト秒レーザーを加工閾値近傍で試料に照射すると、波長オーダーの周期的な微細構造が形成され、材料表面でのコヒーレント光と物質の相互作用に関する知見が得られる。本研究では、SiC と Al-Si 合金を試料として半導体の相変化に伴う微細周期構造の変化、アブレーションレートの変化を定量的に取得し、超高速キャリア励起の時間スケールおよびキャリア励起に伴う実効的光侵入長の短縮を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Femtosecond laser irradiation near ablation threshold generates periodic structures, which give us clues to understand interactions between materials and coherent light. In these studies, SiC and Al-Si alloy are used as samples. We investigated changes of periodic surface structure, which were influenced by the phase transition of semiconductors and changes of the ablation thresholds and effective optical penetration depths accompanied with carrier excitation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、材料加工・処理

キーワード：結晶・組織制御、レーザー加工

1. 研究開始当初の背景

フェムト秒レーザーを用いた実験技術の進歩により極短パルスコヒーレント光を用いた物質への誘起構造変化の研究が可能となってきた。物質の構造がレーザー照射により不安定化するには、

- 1) レーザーから電子に与えられたエネルギーがイオンの熱運動に変換される（ピコ秒以上の時間スケール）
- 2) レーザーにより多くの電子が束縛状態か

ら励起され原子内部の反発力により瞬間的な格子の変形をもたらす（サブピコ秒の時間スケール）、
 という2通りのメカニズムが考えられる。これらの現象をさらに理解し活用することで、極短パルスコヒーレント光による物質の電子的・構造的制御技術が発展すると期待されている。

フェムト秒パルス照射による半導体の相変化は、インパルスのなアニーリングととらえ

ることができる。半導体アニーリングはエキシマレーザー等を用いて産業的に実用化されているが、ナノ秒オーダーの熱伝導による加熱を利用したアモルファス Si の多結晶化に用いられているに過ぎない。又、その空間的スケールを熱拡散長以下に制御することはできない。レーザーの極短パルス化が進展した今日、ピコ秒以下の非熱平衡状態を実現することは容易となっている。光侵入長で特徴づけられる非熱的フェムト秒プロセスを半導体アニーリングへ適用することにより、プロセスの微細化、制御性の向上が期待されるため産業界へ与えるインパクトは大きい。一方、物理的な観点からは極短パルスコヒーレント光照射による超高速キャリア励起と格子不安定性やコヒーレントフォノン励起の関連性が時系列的に明らかとなり、最終的な相変化に至るメカニズムの解明や相変化を制御するための知見が得られることになる。

2. 研究の目的

フェムト秒レーザーに代表される極短パルスコヒーレント光を半導体表面に照射し、超高速のキャリア励起を高時間分解で計測しエネルギー輸送現象を時間・空間的に解明すると共に、半導体試料の性状を人工的に高品質で制御する技術を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

パルス幅 100fs の超短パルスレーザー光 (波長: 800nm, 1550nm) をアブレーション加工しきい値近傍のフルーエンスで半導体試料に照射し、表面形状および断面結晶構造を観測する。照射レーザーフルーエンスに対するアブレーションレートの依存性を定量化することにより、キャリア励起の影響を受けた実効的光侵入長を求めることができる。また、レーザーパルスを 2 分岐し時間差を設けて試料にダブルパルス照射することで、第一パルス (ポンプ) によるキャリア励起状態に第二パルス (プローブ) を照射し、励起状態の時間分解計測が可能となる。

4. 研究成果

(1) Si 試料の 1.55 μm 光照射

照射レーザーフルーエンスに対する Si の加工レートの依存性を定量化することにより、実効的光侵入長を求めた。波長 1.55 μm 、パルス幅 870fs のレーザーを用いて実験的に加工レートの照射フルーエンス依存性を求め、理論式にフィッティングすることにより加工しきい値 $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、実効的光侵入長 59nm が得られた。波長 1.55 μm の光に対しては Si は透明であるが、高ピーク強度の光を照射すると表面にキャリアが励起され試料と光の相互作用深さが変化した。波長 1.55 μm の光

のフォトンエネルギーは Si のバンドギャップよりも小さいため、多光子吸収によるキャリア励起の結果であると考えられる。実験で得られた加工しきい値近傍の照射強度で波長 1.55 μm 、パルス幅 870fs のレーザーを単結晶 Si ウェハに照射しアモルファス化させ透過型電子顕微鏡によりアモルファス層を観察した。厚さ 63nm の均一なアモルファス層の形成が確認でき (図 1 (c))、実効的光侵入長との良い一致が見られた (図 2)。この時、アモルファス化のしきい値は $190\text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。ポンプ-プローブ光学系を改造して、時間遅延をもうけたダブルパルス照射を Si 試料に対して行い、フェムト秒パルス照射で顕著に観察されるナノ周期構造の形成を調べた。パルス間隔を 200fs~100ps まで変化させ、照射後の試料表面を走査型電子顕微鏡で観察した。パルス間隔が長くなるほど、照射スポット中心部に溶融が確認されたが、顕著な周期構造形成の変化は見られなかった。

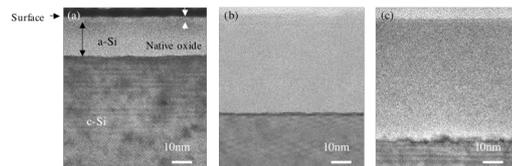


図 1 アモルファス層の断面 TEM 像。

照射レーザー波長は (a) 400nm (b) 800nm (c) 1560nm。

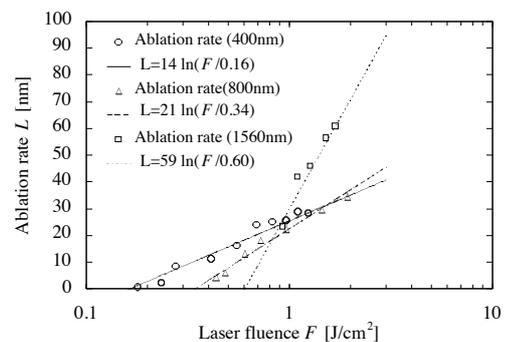


図 2 アブレーションレートのレーザーフルーエンス依存性。照射レーザー波長は

(a) 400nm (b) 800nm (c) 1560nm。

(2) SiC 試料のダブルパルス照射

フェムト秒レーザーを加工閾値近傍で照射すると、波長オーダーの周期的な微細構造が形成され、材料表面でのコヒーレント光と物質の相互作用に関する知見が得られる。パワーデバイスに用いられる半導体材料であ

る SiC ではレーザー波長 800nm より小さな 250 nm 間隔等の周期構造が形成され、一般的に考えられている表面散乱波等の干渉では説明できない。特徴的な周期構造が得られる SiC に対して照射パルス間隔をパルス幅程度まで短くできるダブルパルス加工実験を行い、周期構造の形成過程を考察した。ダブルパルスのパルス間隔への依存性を観察することで、過渡的なキャリア励起に関する知見が得られると期待される。ハーフミラーでレーザーパルスを2つに分け、一つのパルスに空間的な遅延を加えることによって 200 ps までのパルス間隔を持ったダブルパルスを作成した。それぞれのパルスは半波長板と薄膜偏光子からなるアッテネータでエネルギーの調整が可能であり、焦点距離 125 mm の合成石英平凸レンズで SiC 上に垂直照射した。パルスのフルーエンスが 0.31 J/cm^2 であるダブルパルスを 10 組照射し、SiC 表面を走査型電子顕微鏡で観察した。パルス間隔 200 fs ではレーザーの偏光方向に垂直に 250nm 間隔の周期構造が形成されたが、パルス間隔 10 ps では形成方向が 90 度回転した。この現象は同じ半導体である Si には見られない現象である。イメージングポンプ・プローブ実験によって得られる SiC のアブレーション過程とこの周期構造の形成変化は時間的に対応することがわかった。

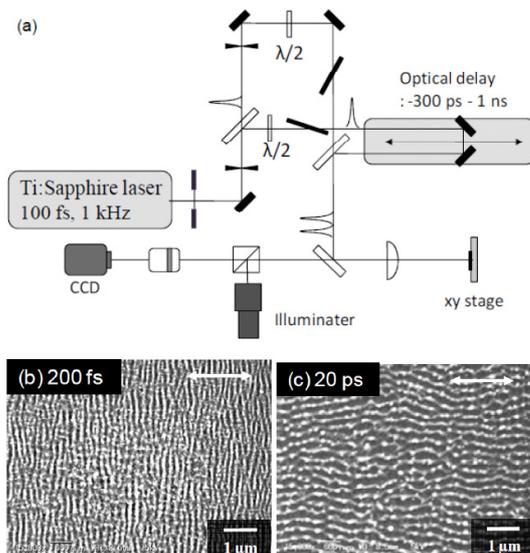


図3 (a) ダブルパルス照射実験配置図。ダブルパルス間隔が(b)200 fs と(c) 20 ps の時の4H-SiC 表面 SEM 像。ショット数は10、照射フルーエンスは 0.31 J/cm^2 of the time delay。図中矢印は偏光方向を示す。

(3) Al-Si の表面形状制御
ガラス-Si の替わりに Al-Si 合金を加工試

料としてフェムト秒レーザーを用いた表面形状の制御を行い表面状態の変化を実験的に調べた。アブレーションレート(L:単位 nm)の照射フルーエンス(F:単位 J/cm^2)依存性を実験的に取得しモデル式にフィッティングさせた結果、Al と Si のアブレーションレートはそれぞれ $L=61 \cdot \ln(F/0.34)$ 、 $L=8 \cdot \ln(F/0.25)+19 \cdot \ln(F/0.34)$ で与えられることが分かった。ここで、自然対数 ln の係数は実効的光侵入長を、ln 内の分母はアブレーションしきい値に相当する。Si は半導体であるため、フェムト秒パルス照射が始まると瞬時にキャリアが励起され表面近傍には金属と同様に自由電子が生成され、金属と同等あるいは金属よりも短い光侵入長が実効的に得られた。また、合金中の Si は結晶粒として存在しており、弱いレーザー照射を重ねると相変化が誘起されアモルファスとなり、シングルショットの加工しきい値以下でもマルチショットの加工が誘起される。そのため、加工レートの変化が低フルーエンス領域まで伸び、Al よりも Si の加工しきい値が低下したものと考えられる。これにより、照射フルーエンス $0.25 \sim 0.34 \text{ J/cm}^2$ の範囲では Si を選択的に相変化させアブレートすることができ、 0.34 J/cm^2 以上では加工レートの差により Al を準選択的にアブレートさせることができる。また、Si 含有率が低い合金中の Si 結晶粒の大きさは数 μm 程度であり、電界集中効果によりアブレーションしきい値以下のレーザー照射においても加工が始まることが確認された。Al-Si 合金の Si 含有率と照射フルーエンスを制御することにより、Si の相変化を誘起し試料表面にサイズの異なる凹凸および微細周期構造を作成することに成功した。

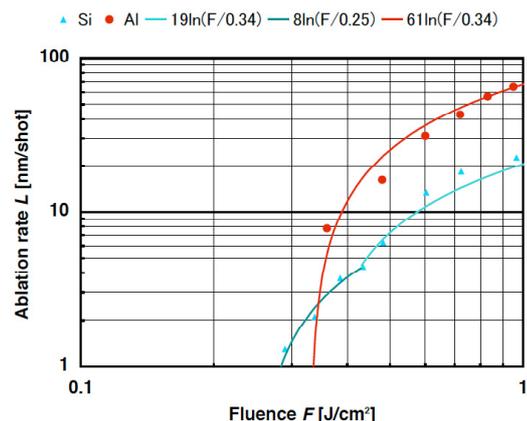


図4 Al(●)とSi(▲)アブレーションレートの照射レーザーフルーエンス依存性。

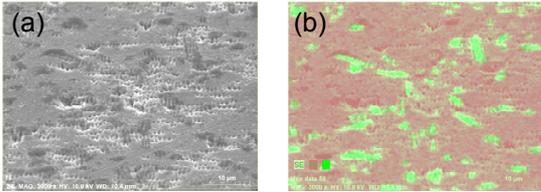


図5 Siの加工しきい値以上、Alの加工しきい値以下のフルーエンスで照射したAl-Si試料の(a)表面SEM像と(b)EDS像。

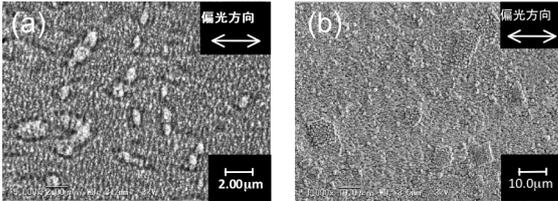


図6 Alの加工しきい値以上のフルーエンスで照射した試料の表面SEM像:(a)共晶合金、(b)過共晶合金。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

- ① 藤田雅之、フェムト秒レーザーが切り開く新しい微細加工技術、応用物理、査読有り、81巻、2012、380-385.

[学会発表] (計3件)

- ① 藤田雅之、複合・多層材料のレーザー加工、第74回レーザー加工学会、2010年12月7日、東京大学生産技術研究所。
 ② 染川智弘、濱村隆司、藤田雅之他、4H-SiCのフェムト秒ダブルパルスレーザーによる周期構造形成、第71回応用物理学会学術講演会、2010年9月15日、長崎大学。
 ③ 藤田雅之、レーザープロセッシングの現状とこれから、日本光学会年次学術講演会(招待講演)、2011年11月29日、大阪大学コンベンションセンター。

[その他]

ホームページ等

<http://ilt.or.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤田 雅之 (FUJITA MASAYUKI)

(財)レーザー技術総合研究所・レーザープロセス研究チーム・主席研究員
 研究者番号：30260178

(2) 研究分担者
 ()

研究者番号：

(3) 連携研究者

染川智弘 (SOMEKAWA TOSHIHIRO)

(財)レーザー技術総合研究所・レーザープロセス研究チーム・研究員

研究者番号：00508442