

平成 21 年 4 月 1 日現在

研究種目：若手研究(B)  
 研究期間： 2007～2008  
 課題番号： 19760035  
 研究課題名(和文) フェムト秒レーザーを用いたワイドバンドギャップ半導体改質技術の開発  
 研究課題名(英文) Development of femtosecond laser induced modification technique for wide band-gap semiconductors  
 研究代表者 富田卓朗 (TOMITA TAKURO)  
 徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・助教  
 研究者番号：90359547

## 研究成果の概要：

フェムト秒レーザー照射によるワイドバンドギャップ半導体材料の物性改質を行うことを目標として研究を行ってきた。シリコンカーバイドの半絶縁性基板にイオン注入を行い、その上に電極作製を行い、良好な電極を得ることが出来た。この電極を作製した半絶縁性基板に顕微光学系を用いてフェムト秒レーザー照射を行い、電気伝導率の変化を評価したところ、電気伝導率の有意な向上を見出した。さらに、赤外反射分光法を用いたフェムト秒レーザー改質部の評価から、シリコンカーバイドの赤外反射特性の制御が可能であることを明らかにした。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,200,000	0	2,200,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	330,000	3,630,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 ・ 応用光学・量子光工学

キーワード：フェムト秒レーザー、ワイドバンドギャップ半導体、シリコンカーバイド、改質技術、電気伝導度、接触抵抗、電極、レーザー照射

## 1. 研究開始当初の背景

フェムト秒レーザー加工技術は被加工材料への熱的な影響がほとんどない非熱加工や、光の波長程度の加工が可能な微細加工、焦点付近の高光子密度領域だけを選択的に加工できる内部加工など他の加工法にない画期的な技術として世界中で活発に研究、開発が行われている。その中でも新加工領域やナノアブレーションなど

と呼ばれる新しい加工強度領域の存在が近年報告されている。この領域、すなわちアブレーション閾値近傍の強度でフェムト秒レーザー光を照射した場合、原子層レベルでの精密な加工への展開も期待できる平均0.1 Å/Shotという非常に小さいアブレーション率が報告されている。さらに、この非常に小さいアブレーション率での加工現象は、従来のレーザー加工メカニズムでは説明がつかないということからも

急速に注目を集めつつある。

一方、研究代表者の富田はこれまでレーザー加工閾値近傍の強度でフェムト秒レーザー光を照射した際に生成されるレーザー誘起ナノ周期構造の研究に取り組んできた。加工閾値近傍の強度で固体表面にレーザー光照射を行うとレーザー波長程度、もしくはそれらの数分の一の周期をもったナノ周期構造がレーザー照射部に形成されることが知られている。この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。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の干渉によって生成されるとするモデルが提案され、このモデルはいったんは広く受け入れられた。しかし、1990年代末以降、フェムト秒レーザー光の照射実験によりこのモデルでは説明できない波長の数分の一程度の周期を持つナノ周期構造が数多く報告されてきている。このナノ周期構造の生成を説明するために数多くのモデルが提唱されているが、どのモデルも観測された現象に対して十分な説明が出来ず、統一的な理解に至っていない。

そこで、研究代表者の富田はこれらのレーザー誘起ナノ周期構造の生成メカニズムを明らかにするべく、シリコン(Si)やシリコンカーバイド(SiC)においてレーザー誘起ナノ周期構造の生成実験を行ってきた。その結果、レーザー誘起ナノ周期構造には周期の異なる二種類の構造(一つは照射波長(800nm)に近い周期(500nm)を持つもので、もう一方は照射波長の数分の一の周期(250nm)を持つもの)が存在し、それらが照射強度に依存して入射光の電場に対し垂直に生成されることを明らかにした。特に、これらの二種類の構造に明確な閾値特性があることを初めて明らかにした。さらに、これらの閾値はレーザーパルス間隔に依存することも初めて示した。さらに、このナノ周期構造部における物性評価を行うためラマン分光法を用いた分析を行ったところ周期に対応する領域に応じた様々な物性変化が観測され、レーザー閾値近傍強度のレーザー照射が半導体材料の物性改質に有用であることを見出した。

## 2. 研究の目的

前述した研究代表者の富田らのこれまでの研究成果に基づき、研究ではフェムト秒レーザー照射によるワイドバンドギャップ半導体材料の物性改質を行うことを

目標として研究を行ってきた。研究代表者の富田らの先行研究によって、半導体材料に対するフェムト秒レーザー照射によって被照射部の物性が照射強度に応じて多彩な変化を示すことが明らかになってきた。具体的にはラマン分光測定によって、SiCのフェムト秒レーザー改質部において、アモルファスSiCやアモルファスSi、アモルファス炭素(C)が観測された。しかしながら、これまでは物性変化の観察とそのメカニズムの理解が主たる目的で、レーザー照射による物性変化を積極的に活用するには至っていなかった。そこで、本申請研究ではこれらの物性変化を積極的に活用し、能動的な改質技術として確立することを目指して研究を行った。

## 3. 研究の方法

### (1) 電気伝導度測定

試料には単結晶 4H-SiC(n-type, semi-insulating)と 6H-SiC(n-type)を用いた。レーザー照射にはフェムト秒チタンサファイア再生増幅器(中心波長 800nm、時間幅 130fs)を照射光源として用い、焦点距離 100mmの平凸レンズを用いて試料表面に集光した。照射前後の基板に対して、マイクロプローバと半導体パラメータアナライザ(HP、4156A)による電流電圧特性の評価をおこなった。さらに、半絶縁性基板に対してリン(P)イオンを注入し、その上に電極を形成することで半絶縁性基板上にも比較的接触抵抗の小さい電極を作製した。この試料に対しては顕微光学系(Olympus, IX-70)を用いてパルスエネルギー: 40 $\mu$ Jで照射を行った。

### (2) フーリエ変換赤外分光測定

フェムト秒レーザー改質部の作製に当たっては焦点距離 100mmの平凸レンズを用いて行った。赤外反射スペクトルの測定に当たっては比較的広範囲の改質部が必要であるため電動ステージを用いて試料を走査させることにより、約 5mmX5mmのシリコンカーバイド全面に改質を行った。試料には単結晶 4H-SiC(n-type, semi-insulating)と 6H-SiC(semi-insulating)を用いた。さらに、照射後の表面を確認するため、改質部表面の走査型電子顕微鏡観察を行った。赤外反射スペクトルの測定には二台のフーリエ変換赤外分光(Shimadzu, IR Prestige-21: 測定範囲 350-1500  $\text{cm}^{-1}$ と Jasco, Fari-1: 測定範囲 50-450  $\text{cm}^{-1}$ )を用い、両者のスペクトルを繋げることで 50  $\text{cm}^{-1}$ から 1500 $\text{cm}^{-1}$ までの赤外反射スペクトルを得た。

#### 4. 研究成果

##### (1) 電気伝導度測定

まず、電極を作製せずにフェムト秒レーザー照射を行い、改質部にマイクロプローバを当てることで、フェムト秒レーザー改質部におけるSiCの電流電圧特性の測定を行った。ライン状の改質部と未照射部の電流電圧特性の比較から、レーザー照射により電流値が3桁程度上昇することが確認できた。この電流値の上昇がプローバと基板間の接触抵抗の低減によるものなのか、それとも改質部の伝導特性の向上によるものなのかを明らかにするため、ライン状改質部における電気伝導度の測定距離依存性を比較した。その結果、距離依存性を確認することが出来なかったため、レーザー照射により接触抵抗が3桁程度減少したことが明らかになった。しかし、改質部の電気伝導率（抵抗率）の変化は観測できなかった。そこで、接触抵抗を減少させる電極の作製を試みて、Ti : 20 nmとNi : 120 nmを蒸着し1000°Cで30分間熱処理を行うことでオーム性の電極は作製できた。しかし、その接触抵抗は5.1 Ωと大きく、フェムト秒レーザー照射の効果と比較できるほど接触抵抗が減少させられなかった。そこで、日本原子力研究開発機構・高崎研究所の大島武主任研究員らのグループの協力で半絶縁性の6H-SiC上の電極を作製する部分だけにリンイオン(P<sup>+</sup>)注入を行い、半絶縁性基板に低接触抵抗の電極を作製した。この試料の電極間にパルスエネルギー40μJの条件でフェムト秒レーザー照射を行った結果を図1に示す。図1において、点線は未照射の電極間の電流・電圧特性、波線は電極間に5本フェムト秒レーザー改質部を作製した結果、実線は電極間に10本フェムト秒レーザー改質部を

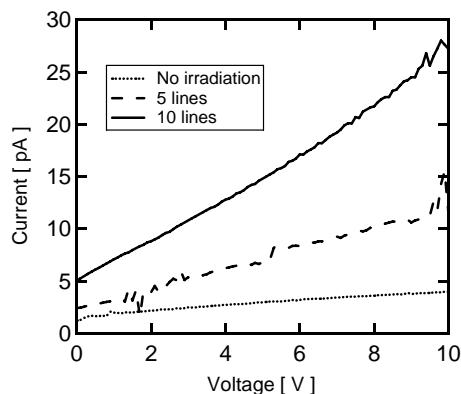


図1：イオン注入を用いて半絶縁性SiC上に電極を作製し、その電極間にフェムト秒レーザー照射（照射パルスエネルギー：40 μJ）を行った際の電流・電圧特性。点線：未照射、波線：5本照射、実線：10本照射。

作製した結果である。図から分かるように10Vにおいて未照射の試料では4pAの電流値であるのに対し、5本照射では12pA、10本照射では27pAと照射本数の増加に伴って電流値が向上することを確認できた。

##### (2) フーリエ変換赤外分光測定

サンプル全面にフェムト秒レーザー光を照射し、改質を行った半絶縁性とn-typeの4H-SiCのFTIR反射スペクトルの測定を行った。n-type SiCにおけるフェムト秒レーザー照射の結果を図2に示す。点線は未照射の試料、実線はパルスエネルギー7μJの強度で試料全面にフェムト秒レーザー照射を行い、赤外反射測定を行った結果である。両方の試料において、約350cm<sup>-1</sup>以下の波数領域で反射率の向上が見られた。この低波数領域に向かう反射率の向上は結晶内の自由電子の密度に比例しており、矢印で示された反射率の立ち上がりが始まる周波数をプラズマ周波数と呼ぶ。プラズマ周波数はフェムト秒レーザー照射によって変化しないことから、フェムト秒レーザー照射によってn-type SiCの電気伝導特性を制御するのは難しいことが明らかになった。また、800 cm<sup>-1</sup>~1000 cm<sup>-1</sup>にかけて非常に反射率の高い帯域があることがわかる。これはReststrahlen bandと呼ばれ、縦波モードと横波モードのフォノンが存在しない領域（禁制帯）に対応し、結晶内部に伝搬するフォノンが存在しないために反射率が高くなることが古くから知られている。このReststrahlen bandは反射率が高く種々の物質のこの帯域が赤外反射用のミラーとして用いられていた。今回、フェムト秒レーザー照射によってReststrahlen bandの形状が変化したことによって、テラヘルツ帯域付近でのSiCの光学特性制御にフェムト秒レーザー照射が有効であることを明らかにした。

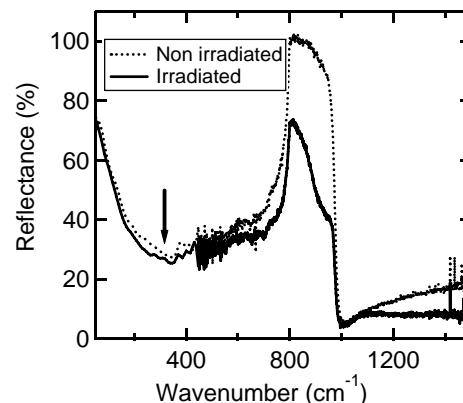


図2：フェムト秒レーザー改質部（照射強度：7 μJ）における赤外反射スペクトル（実線）。点線は未照射の試料（n-type SiC）における測定結果

さらに、フェムト秒レーザー照射による Reststrahlen band の変化はレーザー光の走査方向と赤外プローブ光の偏光に依存しており、単なる周波数領域での光学特性制御のみならず、偏光特性の制御にも有用であることが明らかになった。また、測定した反射スペクトルをプラズマ振動数、プラズモンの減衰定数、LOフォノンの減衰定数の3つのフィッティングパラメータを用いた誘電関数から求めた計算値と比較することで、レーザー照射によりLOフォノンの減衰定数だけ変化すること、すなわち、結晶構造の規則性が乱れることがわかった。レーザー照射の強度と1点あたりの照射数によるLOフォノンの減衰定数を比較すると、レーザー照射の強度と照射数が大きいほど結晶構造の規則性が大きく乱れることが確認できた。

#### 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4件)

1) T. Tomita, R. Kumai, K. Kinoshita, S. Matsuo, S. Hashimoto, H. Nagase, M. Nakajima, and T. Suemoto: Femtosecond Laser-Induced Surface Patterning on 4H-SiC, Materials Science Forum, Vol. 600-603, pp. 879-882, 2009.

2) S. Matsuo, K. Tokumi, T. Tomita, and S. Hashimoto: Three-Dimensional Residue-Free Volume Removal inside Sapphire by High-Temperature Etching after Irradiation of Femtosecond Laser Pulses, Laser Chemistry, Vol. 2008, No. 5, pp. 892721 (1-4), 2008.

3) S. Matsuo, S. Kiyama, Y. Shichijo, T. Tomita, S. Hashimoto, Y. Hosokawa, and H. Masuhara: Laser microfabrication and rotation of ship-in-a-bottle optical rotators, Applied Physics Letters, Vol. 93, No. 5, pp. 051107 (1-3), 2008.

4) T. Okada, H. Kawahara, Y. Ishida, R. Kumai, T. Tomita, S. Matsuo, S. Hashimoto, M. Kawamoto, Y. Makita, and M. Yamaguchi: Cross-sectional TEM analysis of laser-induced ripple structures on the 4H-SiC single-crystal surface, Applied Physics A, Vol. 92, No. 3, pp. 665-668, 2008.

[学会発表] (計8件)

1) 富田 卓朗, 岡田 達也, 河原 啓之, 熊

井 亮太, 松尾 繁樹, 橋本 修一, 山口 誠, 上野 滋, 川本 昌子, 新藤 恵美, 吉田 明: 顕微ラマン分光およびTEM/EELSによるレーザー誘起表面ナノ構造の解析, 日本物理学会第64回年次大会, 2009年3月.

2) 熊井 亮太, 富田 卓朗, 森田 健, 松尾 繁樹, 橋本 修一, 井須 俊郎: 100kHzフェムト秒レーザーを用いた半導体へのナノ周期構造の作製, レーザー学会学術講演会第29回年次大会講演予稿集, Vol. 29, 125頁, 2009年1月.

3) 富田 卓朗, 岡田 達也, 河原 啓之, 熊井 亮太, 松尾 繁樹, 橋本 修一, 山口 誠, 上野 滋, 川本 昌子, 新藤 恵美, 吉田 明: フェムト秒レーザー照射による4H-SiC改質部のTEM観察とラマン分光, SiC及び関連ワイドギャップ半導体研究会講演会予稿集, Vol. 17, 125-126頁, 2008年12月.

4) 岩見 勝弘, 富田 卓朗, 松尾 繁樹, 橋本 修一, 齋藤 伸吾, 阪井 清美: フェムト秒レーザー改質された4H-SiCの赤外分光, SiC及び関連ワイドギャップ半導体研究会講演会予稿集, Vol. 17, 121-122頁, 2008年12月.

5) 藤塚 将行, 山口 誠, 上野 滋, 三浦 一郎, 江利川 亘, 富田 卓朗: 4H-SiCにおけるインデンテーション圧痕部の顕微ラマン分光, SiC及び関連ワイドギャップ半導体研究会講演会予稿集, Vol. 17, 76-77頁, 2008年12月.

6) 岩見 勝弘, 富田 卓朗, 松尾 繁樹, 橋本 修一, 齋藤 伸吾, 阪井 清美: シリコンカーバイドにおけるフェムト秒レーザー改質部の赤外分光, 励起ナノプロセス研究会, Vol. 4, P-10頁, 2008年11月.

7) 富田 卓朗, 岡田 達也, 河原 啓之, 熊井 亮太, 松尾 繁樹, 橋本 修一, 山口 誠, 上野 滋, 川本 昌子, 新藤 恵美, 吉田 明: SiCへのフェムト秒レーザー照射によって誘起されたアモルファス相の分析, 励起ナノプロセス研究会, Vol. 4, P-11頁, 2008年11月.

8) 岩見 勝弘, 富田 卓朗, 松尾 繁樹, 橋本 修一, 北田 貴弘, 中河 義典, 井須 俊郎, 齋藤 伸吾: フェムト秒レーザー照射により改質されたSiCの電気伝導特性, 第69回応用物理学会学術講演会講演予稿集, Vol. 69, No. 3, 999頁, 2008年9月.

〔その他〕  
ホームページ等

<http://www.eco.tokushima-u.ac.jp/w3/ecoA-1/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

富田卓朗 (TOMITA TAKURO)  
徳島大学・大学院リソテクノサイエンス研究部・助教  
研究者番号：90359547

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし