

テラヘルツ顕微鏡で見る省エネルギー材料・デバイス ～持続可能社会の実現に貢献する先端計測技術～



特 集

大阪大学レーザーエネルギー学研究センター レーザーテラヘルツ研究部門
テラヘルツフォトンクス研究室 准教授 川山 巖 氏

● はじめに

本日は、「テラヘルツ顕微鏡で見る省エネルギー材料・デバイス～持続可能社会の実現に貢献する先端計測技術～」という題目で発表させていただきます。今回の話は、主に省エネに関連する半導体デバイスのテラヘルツ波を用いた評価技術の開発に関するものです。共同研究者は、私の所属する大阪大学レーザーエネルギー学研究センターのメンバーと太陽電池とワイドギャップ半導体検査装置に関する共同研究をしている SCREEN ホールディングスさんのグループ、それから、我々が開発した太陽電池検査用の試作機を実際に使って太陽電池の研究をされている産総研の方々です。本日の講演内容ですが、最初に研究をするに至った背景、それから、我々が「LTEM」と名付けたレーザーテラヘルツ放射顕微鏡の概要、それを用いた太陽電池やワイドギャップ半導体評価の結果について紹介をしたいと思います。

● 半導体省エネルギーデバイス

石炭や石油などの化石エネルギーは枯渇する危険性があり、いつかはなくなってしまいます。それに対して、自然エネルギーで発生させる熱や電気は、持続可能性という意味では優れています。熱エネルギーは、持続可能性は優れているのですが、蓄積や輸送が困難です。電気エネルギーは変換や伝送は容易ですが、貯蔵に関しては、大容量を溜めづらいという問題点があります。しかし、高効率なエネルギーとして電気は有用であり、実際に我々も多く利用しています。

太陽電池の発電システムは、大規模なものから非常に小さなものまであり、創エネシステムとして非常に期待されています。変換効率として25～30%以上のものが大量生産できれば、火力や原子力のような他の電源と比べても遜色のない汎用電源として利用できると言われていています。それから、省エネとしては、ノーベル賞で話題となった窒化ガリウム(GaN)のようなワイドギャップ半導体も大きな期

待を寄せられています。青色発光ダイオードのようなLED照明として既に広く普及していますが、次の段階としては大電力システムで用いられる、パワーエレクトロニクスへの利用が考えられています。しかし、これには、あとで話しますようにまだ大きな課題が残っています。ワイドギャップ半導体としてシリコンカーバイド(SiC)を用いたパワーデバイスは一部実用化されていますが、まだシリコンデバイスが多く使われています。しかし、バンドギャップの大きな半導体を使うことによって、消費電力もサイズも格段に小さくすることができるので、今後の省エネの電気デバイスとして期待されています。

● 半導体デバイス材料の技術的課題

太陽電池、ワイドギャップ半導体には様々な問題が個別にあり、すべてを網羅することはできませんが、私の関心がある材料科学的な観点から大まかに言いますと、一つは「結晶性の向上」であり、もう一つは「界面分極制御」です。結晶性については、まだまだ欠陥や転位密度の抑制が必要です。界面分極に関しては、特にワイドギャップ半導体の場合は、表面・界面における分極が非常に大きく、このこと



講師 川山 巖 氏

がデバイスの動作に非常に大きな問題を起こします。表面も空気の界面ですから、同様に分極やバンドの曲がりや顕著に表れます。ですので、従来手法で見つけることが困難な欠陥などの不良部分を解析すること、そして表面の界面に誘起される電界や分極、およびそれに伴うバンドの曲がりなどの情報を選択的に測定することが問題解決において非常に重要であると考えています。そこで、これまで我々が長年開発してきたレーザーテラヘルツ放射顕微鏡 (LTEM) をこの問題に応用することを着想いたしました。

● レーザーテラヘルツ放射顕微鏡 (LTEM)

普通のテラヘルツ分光やテラヘルツイメージングというのは、テラヘルツ波を試料に当ててその反射波や透過波を測定します。これは材料分析に非常に有用な手法で、従来の分光法に比べて低エネルギーの領域を計測することができます。我々も長年この手法を用いて様々な材料を分析しています。しかし、本日お話しするのは、我々が独自に開発してきたレーザーテラヘルツ放射顕微鏡 (LTEM) という少し違った手法を用いた研究です。図1にこの手法の概要を示していますが、試料にテラヘルツ波を当てるのではなくレーザーパルスを当てて、試料そのものから発生するテラヘルツ波を分析することによって、様々な情報を得ることができます。その原理は、一般的にテラヘルツ光源として用いられている、GaAsなどの半導体を用いた光伝導アンテナと同じです。半導体にレーザーパルスを当てるとキャリアが生まれ、そのキャリアの流れである光電流の時間微分が、テ

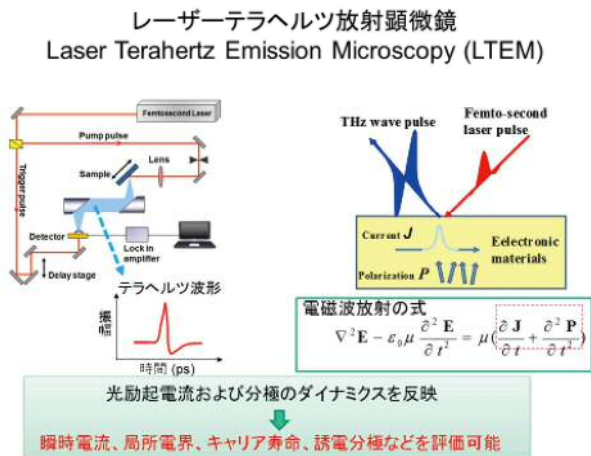


図1 レーザーテラヘルツ放射顕微鏡の概要

ラヘルツ波の電界に相当します。電流が流れなくても、電荷の偏りである分極が変化高速に変化すればテラヘルツ波が発生します。光電流は励起されたキャリアの密度や移動度、および電界に比例しますので、テラヘルツ放射波形から、局所電界、キャリア密度、および分極などの情報を得ることができます。

● LTEMの特徴

従来手法としては、フォトルミネッセンス (PL) やエレクトロルミネッセンス (EL) が半導体の材料の評価によく使われています。これらの手法では、キャリアを励起して、これが再結合するときの発光を観測します。一方、我々の行っているLTEMで観測するテラヘルツ波は、キャリアの発生および走行過程で放射されます。ですので、光励起した半導体材料やデバイスから発生するテラヘルツ波から、界面や表面における電界や分極がある領域の情報を選択的に測定できるというのが我々の着想です。このように、従来手法と原理が全く異なるため、これまで検出できなかった情報が得られると考えています。我々が特に期待しているのは、表面・界面の分極、および従来の発光分光では見えない非発光性の欠陥・領域を評価することです。今日は、このLTEMを用いた太陽光電池と GaN の観測結果とその展望についてお話しします。

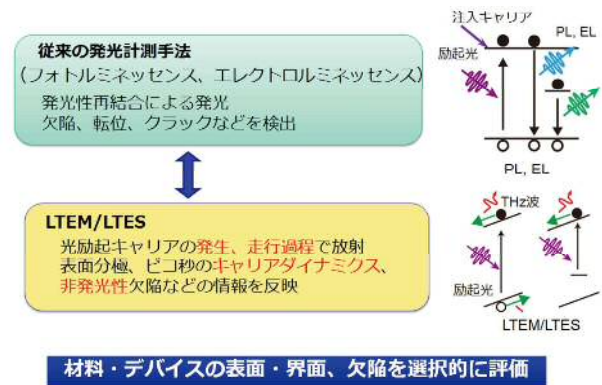


図2 従来手法との原理的な違い

● LTEMによる太陽電池評価

最初は太陽電池を計測した結果について説明します。太陽電池を始めた理由というのは、太陽電池はLTEMと非常に相性が良いと考えたからです。太陽電池は光を当てて電流を流すデバイスであり、これはテラヘルツ波の発生原理そのものです。過去に

はLTEMを用いた半導体集積回路の検査技術開発も行っていました。非破壊で電界の分布が分かるのは非常に有用なのですが、半導体集積回路はもともと光を当てながら使うものではないため、表面の電極や配線が邪魔をする、また何層もの立体構造になっているため下層部分までレーザーが届かないなど、様々な問題点が出てきました。これに対して、太陽電池はデバイス自体が光を受けて電流を流すという働きをするものなので、先ほど述べたような困難はかなり軽減されます。様々な種類の太陽電池がありますが、どの太陽電池でも基本的にはLTEMで評価できると思います。目標とする評価項目としては、「空乏層や表面の選択的評価」と「局所発電量の評価」です。その他、「キャリアダイナミクス（寿命、移動度など）の評価」や「欠陥、クラックなどの可視化」なども可能と考えています。

図1に示したように、システムの構成は通常のテラヘルツ分光法とほとんど同じです。普通はエミッターと光源があり、サンプルを置いて透過波や反射波の測定を行うのですが、我々のシステムはエミッターではなく、試料にレーザーを照射し、発生したテラヘルツ波を検出します。テラヘルツは電流が流れるところで強く発生します。図3に示すように、太陽電池ではpn接合の空乏層付近で大きな光電流が流れテラヘルツ波を放射します。ですので、特に空乏層の電界を選択的に計測することができます。このように、非接触でpn接合部分を選択的に評価できる手法はほとんどありません。もう一つは、瞬時電流の時間微分がテラヘルツ波の波形になるということは、テラヘルツ波の振幅が正のときに電流が増加し、負になっているところで減少していると言えます。ですので、この手法によってピコ秒オーダー

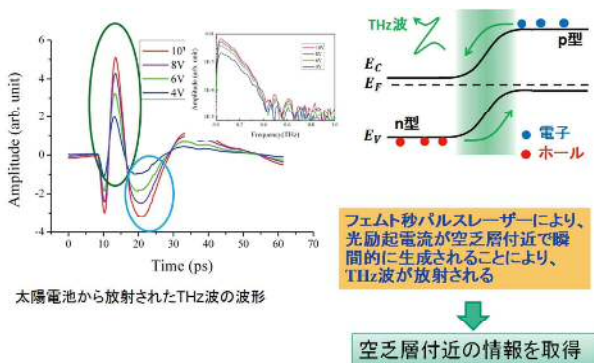


図3 太陽電池から放射されるテラヘルツ波の波形

一の電流の流れもある程度評価することができます。

● 多結晶Si太陽電池のLTEM像

図4が実際にLTEMで撮った多結晶Si太陽電池のイメージです。ドメインの形状がLTEMイメージからはっきりと観測され、ドメインの1つ1つのテラヘルツ波の発生効率に変化していることが分かります。テラヘルツ波の強度が大きなところでは、基本的には多くの電流が流れていることになると言えます。これが直接発電効率に結びつくかはもう少し研究が必要なのですが、少なくとも瞬間的な電流量に差があることがこのイメージから分かります。

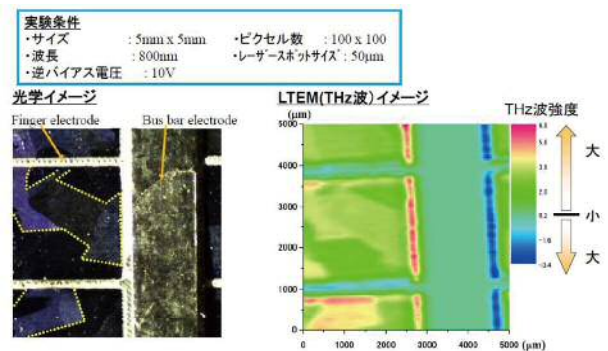


図4 多結晶Si太陽電池のLTEM像

● 他の評価手法との比較

他の光学的イメージング手法と比較して、光学イメージ、LTEMイメージ、PLイメージ、ELイメージ、LBICイメージを並べたのが図5となります。LTEMとEL、PL、LBICイメージを比べると、明らかに異なるイメージを得ることができました。真ん中に横に走っている直線は電極です。PLやELイメージでは、中央にもやもやとした影のようなのが見えます。LTEMに関してはこのような影は見えておらず、表面の結晶粒界による境界などがはっきり見えます。PLイメージやELイメージでは見えていないこのようなドメイン構造が見えているのは、LTEMでは、表面付近にある欠陥や空乏層の電界の変化を見ているからだと考えています。

● 3接合タンデム型太陽電池

次に3接合タンデム型太陽電池を測定した結果を説明します。太陽電池の開発において、発電効率を上げることがコスト削減にもつながり非常に重要であることは言うまでもありません。シリコンに限ら

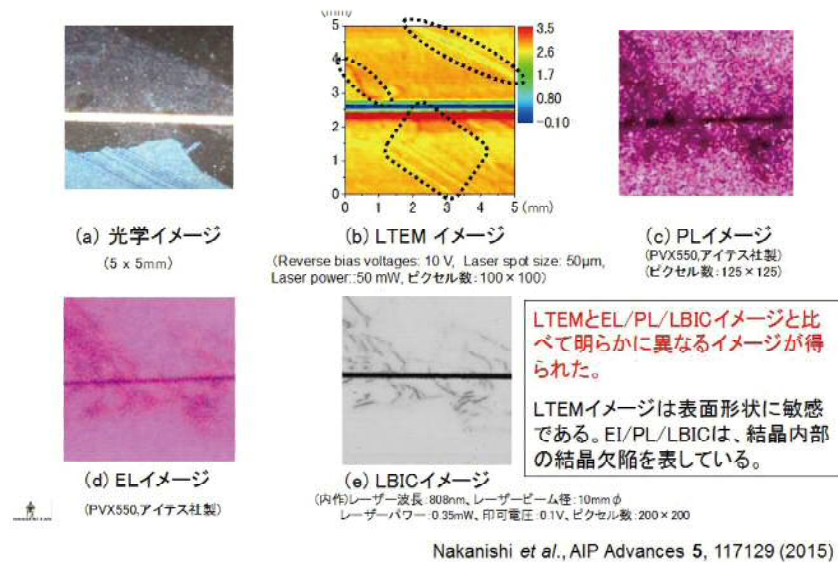
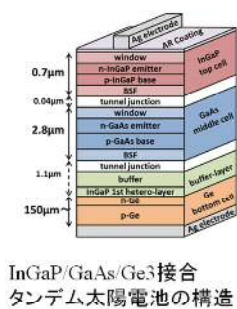


図5 他の評価手法との比較

ず単層の太陽電池では、吸収できる波長の光が限られてきます。その解決手段としては、複数の種類の層を接合したタンデム型と呼ばれる有効で、変換効率が30%を超える太陽電池が実現されています。図6は今回の実験で用いたInGaP, GaAs, Geの3種類の材料を用いた3接合タンデム型太陽電池の模式図で、表面に近いほど大きなバンドギャップの材料が使われています。表面でエネルギーの高い光を吸収し、下部では上部を透過してきた光を吸収します。このような太陽電池を作成した場合、先ほどのように表面だけを見ては検査になりません。そのため、各層を独立に測定することが必要となってきます。そこで我々は、励起波長を連続的に変化させることができるLTEMを開発して、実際に接合を独立に見ることができかどうかを確認しました。



InGaP/GaAs/Ge3接合タンデム太陽電池の構造

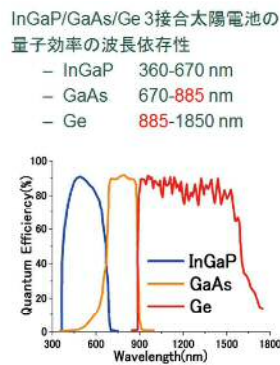


図6 3接合タンデム型太陽電池

● タンデム太陽電池から放射されるテラヘルツ波強度の波長依存性

図7がその時に用いたシステムの概略です。これまでは波長800 nmのレーザーのみを励起用に用いていましたが、光パラメトリック発振器を用いて、可視光領域の波長の短いところから赤外のあたりまで波長を変えて測定しました。

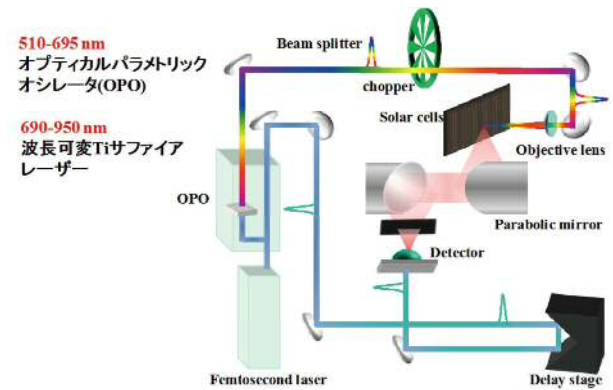


図7 波長可変LTEMシステム

図8が横軸に励起波長、縦軸に放射テラヘルツ波の強度をプロットしたものです。データ点が黒と赤と緑の3色に分かれているのは、単一のセットアップですべての波長領域をカバーできないため、3つの領域でシステムを切り替えて、それぞれの領域のデータが連続的に重なるように規格化したことを表しています。実線は、実験に用いたタンデム型太陽電池の外部量子効率です。波長が短いところでは、

90%程度 InGaP が吸収し、700 ~ 870 nm の範囲は GaAs が吸収し、それ以上は Ge が吸収層となっています。得られたデータで特徴的なことは、吸収層が InGaP から GaAs に切り替わる約 670 nm のところでテラヘルツ強度がピークを持っていること、次に GaAs から Ge に切り替わる約 870 nm のところでテラヘルツ強度が落ち込んでいることが挙げられます。

3 接合タンデム太陽電池から放射された THz 波のピーク値の波長依存性

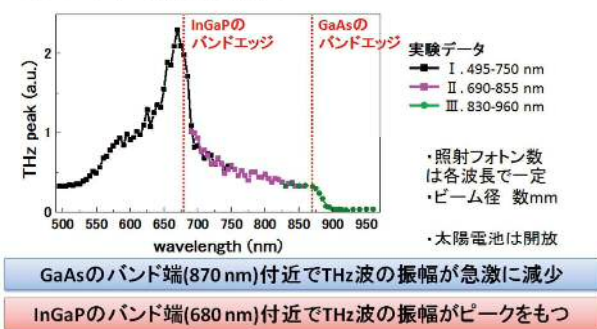


図8 テラヘルツ波放射強度の波長依存性

● 波長依存性の解釈

まず GaAs と Ge の境界である 870 nm 付近でのテラヘルツ波の減少ですが、これは、GaAs の方がテラヘルツの発生効率が良いため、GaAs から Ge に移り変わるときにテラヘルツ強度が下がるためです。ですので、この領域の放射テラヘルツ強度は単純に GaAs に吸収された光から発生するテラヘルツ波と Ge に吸収された光から発生するテラヘルツ波の線形結合として再現することができます。したがって、この領域は単純に波長変化により GaAs から Ge に吸収層が移ったという理解で問題ないと思います。

次に、670 nm 付近でのテラヘルツ波の増加メカニズムについて説明します。図9に示すようにこの場合、InGaP だけ励起するより、GaAs も一緒にすることで、キャリアがトンネル接合を介して隣の層に移動することができます。そうすることにより、接合付近にキャリアが蓄積しスクリーニングで電界場が弱められることを防ぎます。つまり、InGaP 層だけを励起するより、その下の GaAs も同時に励起するほうがテラヘルツ強度が強くなるのです。

これを確かめるために我々が行った実験は、波長 550 nm のフェムト秒パルスレーザーで InGaP のみ

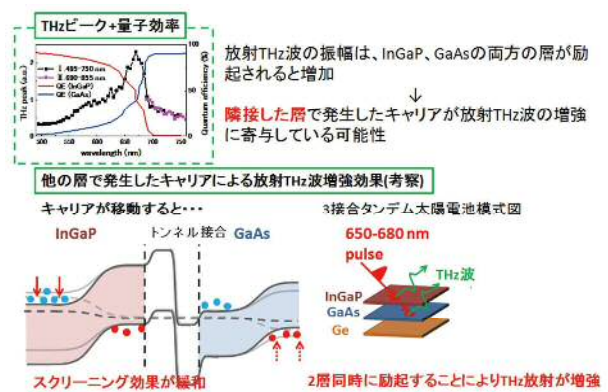


図9 670 nm 付近でのテラヘルツ波の増加メカニズム

励起し、それと同時に波長 800 nm 程度の CW レーザーを当てます。この時 CW レーザーの光は InGaP では吸収されず、ほとんど GaAs で吸収されます。この状態で、CW レーザーのパワーを上げていくとテラヘルツ波の強度が増加していきます。CW レーザーではテラヘルツ波は発生しませんので、先ほど述べたように、テラヘルツ波の強度は InGaP に当てるレーザーの強度で決まるのではなく、隣接する層で吸収された光の強度に依存することがはっきり分かります。

● LTEM 像の波長依存性

意図的に損傷させた 3 接合タンデム太陽電池を、波長 550 nm、720 nm、950 nm の励起レーザーを用いて LTEM イメージングを行いました。試料には波長 850 nm および波長 780 nm レーザーによる熱損傷、および細い割れ目のような物理的損傷などを形成しました。その結果、レーザーによる熱損傷は、レーザーの励起波長 550 nm で表面の InGaP 層を励起したとき LTEM 像で明瞭に観測されました。また、物理損傷に関しては、550 nm よりも 720 nm および 950 nm で励起した場合に明瞭に観測され、表面よりも内部の層で傷が拡大していることが分かりました。これらの実験から、励起波長を変化させることで 3 接合太陽電池の各層を選択的に画像化できることが実証できました。また、720 nm のパルスレーザーと 405 nm の CW レーザーを同時に照射した場合、CW は一番表面層に吸収されるため、パルスレーザーだけでは観測できなかった表面層の熱損傷が観測できました。この結果により安価な CW レーザーでパルスレーザーを代替できることが分かりました。

● LTEMによるワイドギャップ半導体の計測

次に、ワイドギャップ半導体をLTEMで観察した結果について話します。我々は今回、ワイドギャップ半導体として窒化ガリウム (GaN) を用いました。GaNは電界飽和速度やキャリア移動速度がSiCに比べて大きく、高周波対応パワーデバイス材料として期待されています。すでにLEDとして照明などには広く使われていますが、パワーデバイス材料として用いるためには、欠陥や転位密度を低減しなければなりません。もう一つ重要なのは、表面・界面における分極の制御です。これは「ノーマリーオフ」という動作をさせるのに欠かせません。ワイドギャップ半導体は、表面・界面に大きな分極ができて、電圧をかけていないのに電流が流れてしまう「ノーマリーオン」動作をしてしまいます。パワーデバイスは何百ボルトという電圧で動作するのに、電源を切ってもオンになっている状態というのは非常に危険であるため、電源を切ると電圧もゼロになる「ノーマリーオフ」を実現しなければなりません。私は、そのようなデバイスの開発にLTEMが非常に有効であると考えています。

● GaNのLTEMおよびPLイメージング

図10はc面GaNのLTEMとフォトルミネッセンス (PL) のイメージング結果です。ご覧のように、ほとんどLTEMと波長500nmのいわゆるイエローミネッセンス (YL) と呼ばれる発光波長帯のPL像はほぼ同一であることが分かります。深いアクセプタ準位に電子が落ち込むことによってYL発光が

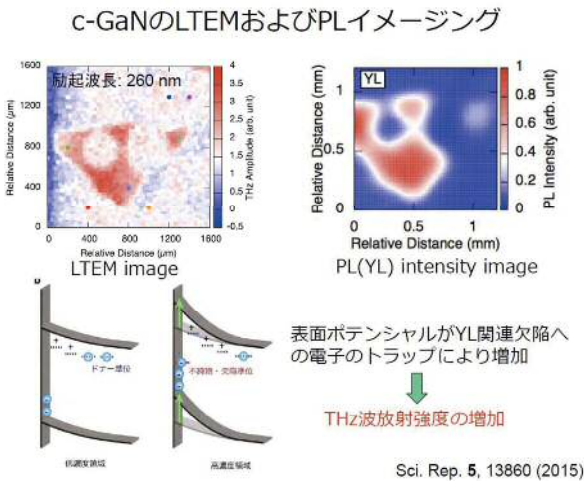


図10 c面GaNのLTEMおよびPLイメージング

生じることが分かっていますので、そのアクセプタ準位に電子が捕獲され、表面ポテンシャルが増加することによりバンドがさらに曲がり、テラヘルツ強度が増強されると我々は解釈しています。つまり、LTEMでGaN表面のポテンシャルの変化をマッピングすることに成功したと言えます。

次にm面GaNの測定結果についてお話します。成長させやすいc面GaNがよく用いられていますが、c面は面に垂直方向に自発分極があり、大きな表面分極の原因となります。これに対して非極性面であるm面GaNを用いる事により、表面分極の小さなデバイスを開発する試みが、近年精力的に行われています。m面GaNを面内に回転させながらLTEMイメージングを行った結果PLでは検出困難な分極反転ドメインのイメージングに成功しました。このように、LTEMを用いることにより、非接触で表面分極のマッピングが可能であることを実証しました。

● LTEM実証機開発

SCREENホールディングス社と共同で、図11に示すようなLTEMの実証機を開発し、産総研の福島再生可能エネルギー研究所に設置しています。太陽電池の研究グループがこれを用いて太陽電池の評価をする研究を行っています。これまで我々は、光学テーブルの上到手作業で光学系を構築し、測定および解析プログラムも自分たちで作ったものを利用していました。しかし、それではテラヘルツ分光計測に習熟していないデバイス、材料研究者が使うのは困難でした。今回の試作機ではそれらの操作をすべて自動化し、太陽電池の研究者でも操作できる装

LTEM実証機開発
(SCREENホールディングス社との共同開発)

基本仕様		FREA設置モデル	
対象ワーク		156mmx156mm	
THz測定機能		ベジックLTEM	
		OV領域LTEM (ポンププローブLTEM) ※オプション	
観測領域指定機能	撮像方式	EL/PL	
	視野	190 x 190mm	
	分解能	150μm	
LTEM光学系	搭載レーザー	ファイバーレーザー	シリカファイバー
	波長(nm)	810	800
	レーザー光量(mW)	0.15	2.5
	7回反射率(%)	1.40	100
測定スポット径(μm)		50/5(切替式)	
	TDs方式	機械式 (リニアモーター駆動方式)	

・装置サイズ: 奥行き 3000 mm x 幅 2100 mm x 高 1800 mm
・装置重量: 約 1000 kg

産総研 福島再生可能エネルギー研究所 (FREA) に設置 (H27年5月)

図11 LTEM実証機の概要

置を開発しました。この装置を用いて、シリコンMOS界面や太陽電池のパッシベーション膜が、半導体表面バンド構造に与える影響を定量的に評価するなど、LTEMの新たな用途を開拓しています。

● まとめ

LTEMにより太陽電池やワイドギャップ半導体など省エネルギーデバイスの評価法として有用であることを紹介しました。計測器としての基盤技術はほぼ完成しており、半導体材料やデバイスの分極、電界、電荷密度などの情報を得ることができます。今後は、結晶成長およびデバイス開発研究者と協力し、LTEMの有用性をさらに検証していくとともに、実用化に向けた取り組みを加速していきたいと思っています。

<質問>

- ✓ 福島に導入した装置に紫外レーザーなどを入れて波長変換できるような装置へ改良を加えていく予定はありますか。
 - 福島に導入した装置を改良するのは現状では難しいと思います。しかし、SCREENホ

ールディングスさんが既に我々が開発した技術を用いて、波長変換可能なシステムの開発を行っているので、将来的には波長可変型のLTEMの実用化も可能となると思います。

- ✓ 太陽電池の場合、発生したキャリアをどこで計測しているのかわからないのですが、励起したキャリアはいずれ消滅すると思いますが、その様子を計測しているのか、それともチャージがドリフトして移動するときにテラヘルツ波を計測しているのかが分からなかったので教えてください。
 - テラヘルツ波は電流の時間微分であるため、電流が流れていても定常状態になるとテラヘルツ波は出ません。太陽電池の場合ですと、空乏層付近の光励起キャリアが電界によってドリフトし加速された瞬間に強く出て、減速してある程度定常状態になる際にも符号が反対の振幅を持つテラヘルツ波が放射されます。

