

光エレクトロニクス・パワーデバイス特集③

光エレクトロニクス・パワーデバイスの
熱分析による評価

—発生ガス分析と熱刺激電流によるアプローチ—

平山 泰生*

1. はじめに

電力や自動車関連用として注目されている GaN や SiC などの光エレクトロニクス・パワーデバイスでは、過酷な環境の中でも誤動作をおこすことのない信頼性の確保が重要となっており、さまざまな評価手段が試みられている。

GaN に代表されるような化合物半導体プロセスにおいて、さまざまなプロセスガス（水素、窒素、アンモニア、塩化水素など）や有機金属化合物などが使用されているが、これらに含まれる水分や酸素等の不純物は膜中に取り込まれ、電気特性に悪影響を与えることが知られている。

特に航空宇宙産業や原子力関連では、長期にわたるヒートサイクル試験や耐放射線試験等を行い、製造時に生じた欠陥に加えて、どのような欠陥がどのような原因から新たに生じているかを評価することも研究開発の重要なテーマとなっている^{(1),(2)}。

本稿では、上記デバイスの熱分析による評価手法と手順を紹介する。

2. 発生ガス分析による評価

加熱時発生ガス質量分析（Evolved Gas Analysis Mass Spectrometry, EGA-MS）法は、固体試料の温度を一定の速度で昇温させたときに、試料から脱離する化学種の強度を温度の関数として測定する分析手法として使用されてきており、他の分析手法である赤外吸収スペクトル（IR）やガスクロマトグラフィー（GC）とともに大きく発展してきた。しかしながら、従来のパイロライザー GCMS と呼ばれる装置では、試料温度と発生する質量分析情報が正確に連動して得られないものが大部分であった。リガクでは制御用の熱電対をサン

ル直下の試料ホルダーに設置し、均熱筒を工夫することにより、正確なサンプル温度の計測を 10^{-6} Pa オーダーという高真空中でも可能にした昇温脱離ガス分析装置（TPD-V）を実現した（図1）⁽³⁾。

高真空中での昇温脱離ガス分析装置を用いたアプリケーションとしては、下記のような幅広い分野がある^{(3),(4)}。

- ①半導体製造プロセスや関連材料から微量放出されるガス分析
- ②層間絶縁膜、ゲート酸化膜（Low-*k*, High-*k*）に含まれる水分、水素の測定
- ③ガラス表面コート膜からの微量脱離ガス
- ④シール材からの微量ガス
- ⑤透明導電膜（ITO 膜など）からの脱離ガス
- ⑥ウェハ表面の酸化膜や有機汚染の評価
- ⑦エッチングプロセスにおけるフッ化物や塩化物の分析
- ⑧半導体の洗浄工程における残留物・汚染の評価

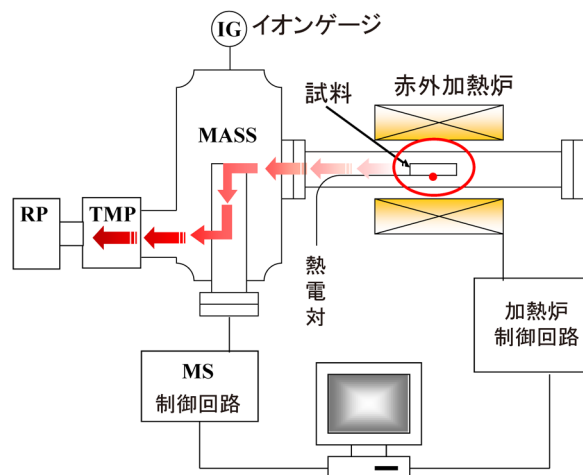


図1. 昇温脱離ガス分析装置（TPD-V）の装置構成。

* 株式会社リガク 熱分析事業部

2.1. 装置の紹介（測定原理・測定ノウハウ・測定手順）

均熱筒で囲われた試料ホルダーに設置されたサンプルは、赤外加熱炉によって加熱され、通常は20～50°C/minの等速昇温過程で発生したガスをMass側に導入し、4重極の分析管による質量分析を行う。そのとき注意すべきポイントは下記の通りである⁽⁴⁾。

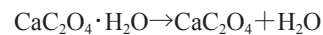
- ① 10⁻⁶ Paオーダーの高真空下での測定では、対象試料を手で触ったりしただけでも水分や皮脂の汚染により、測定結果に大きな影響を与える場合がある。必ず清浄なピンセット等を使用して取り扱う必要がある。
- ② 特に半導体試料などを搬送する場合にも、専用のコンテナを使用するなど注意が必要である。
- ③ へき開したウェハなどを両面テープなどで固定したりすると、テープの粘着材に含まれている可塑剤等が試料に移り、本来、観測されないはずの有機ガス種が検出されたりするので注意が必要である。（半導体専用コンテナの使用が望ましい。）
- ④ 対象試料を測定する前には、必ずブランク測定（試料を入れないで本測定と同一条件で測定する）を行っておくとブランク補正用データとしても利用できる。
- ⑤ ブランク測定結果において大気中に含まれるガス種（表1参照）以外のガス種が多く観測されたりする場合は、試料室とMass室を繋ぐチャンパー部をベーキングし、ベーキングした後は再度ブランク測定を行うとよい。
- ⑥ 特にH₂Oは他の無機ガスと比較して吸着エネルギーが大きいため排気されにくい、TPD-Vでは200°Cで10時間のチャンパーベーキングを行うことが可能であるため、効果的な排気が可能である。
- ⑦ 定期的に標準試料（シュウ酸カルシウム一水和物、CaC₂O₄・H₂O）を測定しておくといよい。これは質量分析装置に搭載されている分析管や検出器は、高真空化でもわずかずつではあるが、検出感度が低下して行くため、過去の測定結果と比較する際に強度を規格化したり、後述する発生ガス種の定量化を行う際に必要なためである。
- ⑧ 測定開始時の真空度（圧力）は、比較したい試料間において同じ値にすると再現性が向上する。

表1. 乾燥空気的主要成分（Wikipediaより）。

成分	化学式	体積比／%	重量比／%
窒素	N ₂	78.084	75.51
酸素	O ₂	20.946	23.01
アルゴン	Ar	0.934	1.286
二酸化炭素	CO ₂	0.032	0.040

TPD-Vでは、測定開始圧力は3×10⁻⁶ Pa～5×10⁻⁶ Pa程度が一般的であるが、水などのバックグラウンドを下げるためにさらに高真空にて測定開始する場合もある。

- ⑨ 適正な試料量は、過剰なガスの発生により、試料室内の汚染を避ける上でも重要である。事前に温度に対する重量減少がわかっている場合には、重量変化が数μg～数十μg程度になるような試料量が目安になる。例えばシュウ酸カルシウム一水和物の結晶水の脱離を観測する場合には、この試料の理論脱離量が12.33%であることから、試料量は100 μg程度あれば十分である。
- ⑩ 正確な定量評価を行いたい場合は、既知の試料を用いた検量線の作成が必要になる。ここではシュウ酸カルシウム一水和物（CaC₂O₄・H₂O）の結晶水の脱離量を利用した定量法を紹介する。



上記の結晶水の脱離量（理論量：12.33%）を基準量として使用する。例えばCaC₂O₄・H₂Oの試料量が0.187 mgとし、そのときのm/z 18（H₂O）の面積値が1.954×10⁻⁴ [A・s]であるとすれば、脱離したH₂O重量は

$$0.187 \times 12.33 / 100 [\text{mg}] \div 2.306 \times 10^{-5} [\text{g}]$$

となり、この重量が面積値1.954×10⁻⁴ [A・s]と等価であることから、未知材料の脱水量は比例計算で求めることができる。さらに精度を上げるには、試料量を変えて測定を行い、検量線を作成するとよい。10点ほどの測定から得られた検量線から見積もられた測定では±4%前後の誤差範囲に入ることが報告されている⁽⁵⁾。

また水以外の発生ガスの場合でも、十種のガス種（H₂, He, CH₄, NH₃, H₂O, CO, N₂, O₂, Ar, CO₂）の場合には、それぞれのガス種の比感度が決められており、簡易定量することが可能である。

2.2. SiNの評価例

Cat-CVD法は、薄膜の高品質化を図り、膜堆積を安価にかつ大面積に行うことが可能な低温薄膜堆積技術として注目されている。ここでは化合物半導体デバイスの表面保護膜として使用されている、Si基板上に製膜されたSiN膜のTPD測定例を紹介する。

試料と測定条件は、下記の通りである。

試料：Cat-CVD SiN（物理膜厚2 nm）

Cat-CVD SiN（物理膜厚5 nm）

試料サイズ：10 mm×10 mm

TDS測定条件

温度範囲：室温～800°C

昇温速度：60°C/min

測定開始真空度：1.0×10⁻⁶ Pa以下

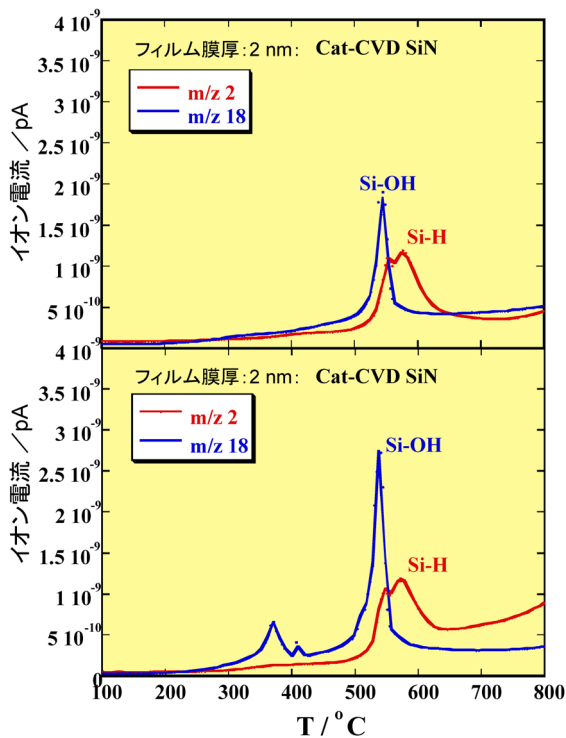


図2. Cat-CVD法によるSiN（物理膜厚の違い）。

図2は、物理膜厚の異なるSiN膜（2 nmと5 nm）からの脱水（ m/z 18）と脱水素（ m/z 2）のイオンクロマトグラフの比較である。水素の脱離量（Si-H）はほとんど変わらないが、脱水量（Si-OH）は膜厚の増加に伴い増加している。また5 nmのSiN膜からは、低温域（200～400°C）結合力の弱い吸着水が観測されているが、2 nmの方からは観測されていない。このように同じ製膜条件下でも、物理的膜厚が異なるだけで大きな脱離挙動の違いとして観測されることが分かった（提供：北陸先端科学技術大学院大学松村研究室）。

3. 熱刺激電流法による評価

自動車関連に採用されるデバイスはもとより、特に航空宇宙産業や原子力関連では、過酷な環境の中でも誤動作をおこすことのない信頼性の確保が重要となっている。GaNやSiCに代表されるパワーデバイス関連では、どのような欠陥が生じているために信頼性が低下しているかを評価する手段が必要とされている。近年さまざまな手法を用いて半導体中の欠陥（結晶欠陥・不純物欠陥）を評価し、そのメカニズムを解明する研究が報告されている⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾。

これらの欠陥群によって生じる欠陥準位を評価する手段として、熱刺激電流（Thermally Stimulated Current, 以下TSCと略す）測定法やDLTS（Deep Level Transient Spectroscopy）測定法などが知られている。特にTSCはワイドバンドギャップで欠陥の少ない半絶縁性デバイスの評価に適しており、DLTSでは評価の難しい絶縁性の高い試料や0.2 eV以下のトラップ準位の評価も

対応可能である。

TSC法は、試料に電界を加えることにより試料内部に分極や電荷トラップを生じさせ、主に昇温過程での脱分極現象や脱トラップ現象を電流として観測する方法である⁽⁹⁾⁻⁽¹³⁾。TSC法にて評価できる電荷現象には、大きく分けると分極とトラップ電荷という2つの項目に分けられる⁽⁹⁾。前者は、高分子材料のガラス転移現象をはじめとするさまざまな緩和現象を高精度に評価する手法としてJIS化（K7131）されており、後者は誘電・絶縁などの電気的特性をはじめ、半導体電子材料における励起トラップ電子（正孔）のトラップエネルギーの深さと分布およびトラップにおける電子（正孔）の寿命が評価の対象となる⁽⁹⁾。また注入トラップ電子（正孔）やトラップイオンにおいては、トラップによる空間電荷量、トラップ電荷による電極面電界、トラップ電荷の平均注入距離、トラップエネルギーの深さ、トラップにおける電子（正孔）の寿命、トラップ電荷の極性および界面トラップなども評価の対象となっている⁽⁹⁾。

3.1. 装置の紹介（測定原理・測定ノウハウ・測定手順）

試験装置は図3のように、MOS試料のベタ膜やTEGを設置するための均熱性と絶縁性を兼ね備えた試料ホルダーや試料の温度を一定に保持し、急冷や一定の速度で昇温できる温調装置付の試料室と試料を分極するための直流電源、TSCを測定するための直流微小電流計、試料温度および電流を同時に記録できる装置などで構成される。特に、微小電流計測部は、フェムトアンペア（ 10^{-15} A）という非常に微小な電流を測定することが重要となり、さまざまなノイズ対策が必要となる。通常試料室は水分の影響を抑えたり、温度制御の効率化のために数Pa以下に真空排気を行ったりした後でヘリウムガスに置換してから測定を行う。

測定手順としては、まず装置に許される低温領域まで冷却し、電圧印加または光照射により、励起キャリア（電子・正孔）を発生させ、ドナー準位やアクセプター準位に捕獲凍結させる（図4 [Step 1]）。次に一定速度で昇温し、各準位に捕獲された電子や正孔の熱的解放をTSC電流として観測する（図4 [Step 2]）。これらの熱的解放はまず浅いトラップ準位から始まり、さらに昇温すると、より深いトラップ準位からキャリアが解放される（図4 [Step 3]）。このとき解放されたキャリアの移動する方向を決めるため、適切なコレクティングバイアスを印加する必要がある。

3.2 試料調整のノウハウ

- ① fA（ 10^{-15} A）という極微小な電流を計測するため、試料や電極の汚染には注意が必要である。特に試料や試料ホルダーのハンドリングには半導体用の手袋やマスクを使用して、直接触れることは避け

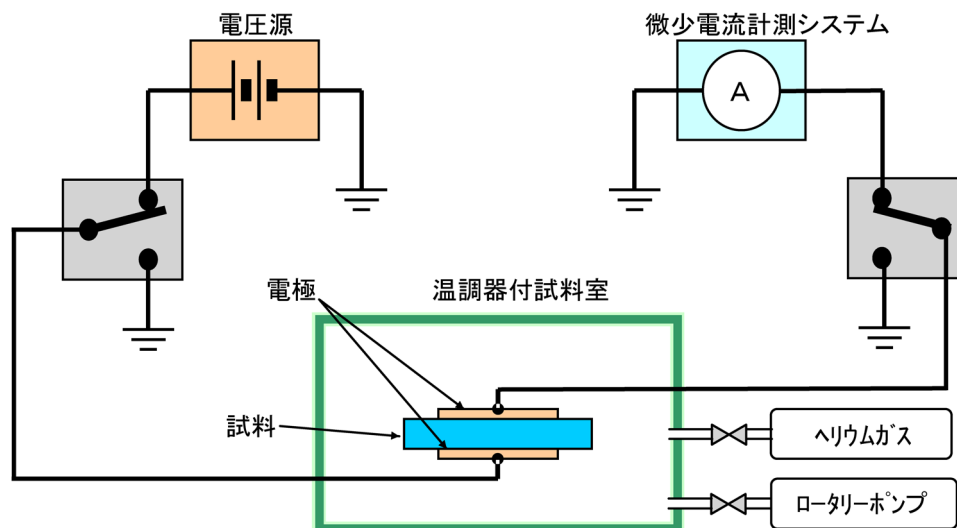


図3. TSCの主な装置構成.

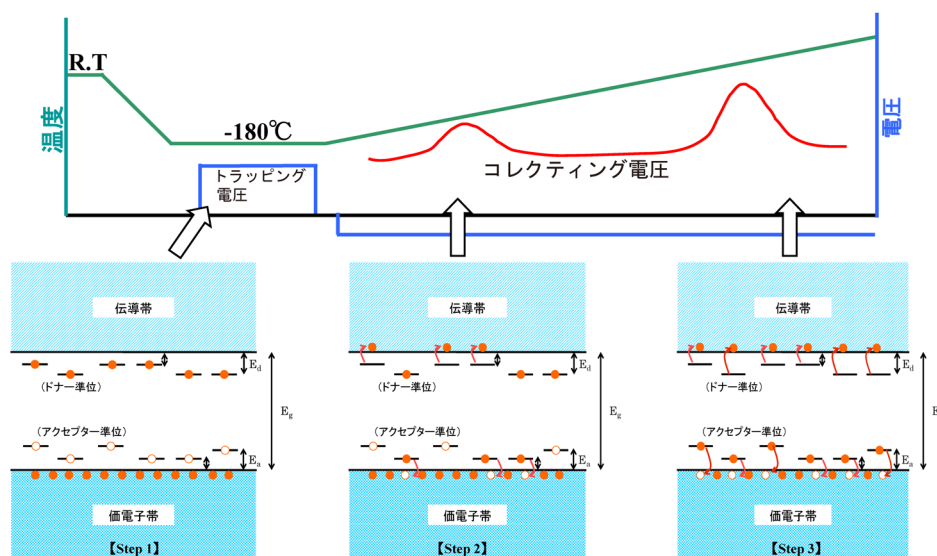


図4. TSCの一般的なトラップ測定手順.

[Step 1] 励起キャリアでトラップを満たす.

[Step 2] 昇温過程 (浅いレベルからのキャリアの解放).

[Step 3] 昇温過程 (深いレベルからのキャリアの解放).

ることが必要である.

- ② 保護層のない試料やベタ膜の評価を行う場合、 H_2O による汚染にも注意が必要である. 自由水として付着している場合は $100\sim 150^{\circ}C$ 程度にしばらく置いておけば取り除くことができるが、結合水などはかなり高温かつ真空にしないと測定結果に影響が出てくる場合があるので注意が必要である. 試料に対するダメージがない場合は、高温で長時間の熱処理 ($350^{\circ}C$, 2 h以上) を推奨する.
- ③ 酸素欠陥: 金属酸化物が測定対象の場合は、真空中やHe雰囲気中で高温まで上げてしまうと酸素が抜けて欠陥 (酸素空孔) が生じることがあるので、これを避けるためには $He/O_2=80/20$ 等の酸化雰囲気での測定が推奨される.

3.3. 測定条件のノウハウ

TSCを測定する上で設定しなければならない測定条件としては、以下が挙げられる.

- ① 印加電圧の大きさと印加時間: この適正值はトラッピング電圧の値を何点か変えてTSC測定を行い、ピーク強度が飽和する最小の電圧であるが、10%程度高めの電圧を設定すると安定した測定が可能になる場合が多い. 簡易的にはトラップさせる温度でIV測定をおこない、その傾きの変化からトラップサイトへの捕獲が始まる電圧およびトラップサイトが満たされた状態を判断することも可能である. トラッピング電圧の印加は、印加開始から十分な印加時間 t が必要となる. これはトラップサイトはまず深い準位から埋められ最

後に浅い準位が埋められていくので、時間が十分でないときには、本来は検出される浅いトラップサイトから解放されるTSC電流が観測されない場合があるので注意が必要である。

- ② 接地保持時間（印加電圧の印加終了から試料の昇温開始までの保持時間）：トラップ電圧を印加し終わった直後は、その温度で解放されるべき余剰キャリアが流れたり、その温度で脱トラップするのにある程度の時間が必要なキャリアがあるため、試料両端をショートさせ、その温度で十分な時間、保持しておく必要がある。この時間が十分でない場合は、測定開始温度付近のTSC電流が不安定となり再現性が取れなくなる。大まかな保持時間の目安は20～60分程度である。まれに特異な光活性のある試料やキャリアの解放される緩和時間が非常に長い試料の場合は、同一試料の再現性をとる際には、測定終了温度で長時間保持して置かなければ初期化されず、再現性が取れない場合もあるので、測定履歴による試料の劣化との区別が重要である。（同一ロット試料であるにもかかわらず、室温でのIV（電流-電圧）測定などの予備測定をおこなった試料とそうで無い試料間で再現性が取れない場合には、IV測定の履歴が消えていないことが予想され、上記の現象も考慮に入れて検討すべきである。）
- ③ コレクティング電圧の大きさ：この適正值はコレクティングバイアスの値を何点か変えてTSC測定を行い、電極からのキャリア注入の影響が少ない必要十分な値のコレクティングバイアス値を採用する。（目安はトラッピング電圧の1/100～1倍程度で極性はトラッピング電圧の逆極性が好適な場合が多い。）
- ④ 光照射：光照射に必要な試料はGaNのような直接遷移型の半導体で化合物半導体に代表される。照射波長は測定対象試料のバンドギャップに相当する波長が必要だが、効率よくトラップサイトを励起キャリアで満たすには、10%程度エネルギーの大きい短波長側の光（短波長）照射が望ましい。照射光の強度は100 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 程度が好適で、数 mW/cm^2 の光では強すぎて逆に捕獲されたキャリアが消失する場合があるので注意が必要である。照射量は照射時間で調整するようにし、初めて測定する試料の場合は、照射波長（エネルギー）・照射強度・照射時間の依存性を確認し、依存性のない条件を設定するとよい。

3.4. 部分昇温法の測定ノウハウと測定手順

以下に、部分昇温法の具体的な温度制御条件の一例を記述する。

部分昇温法を用いた活性化エネルギーの算出は、複

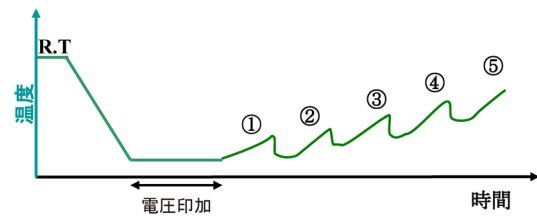


図5. TSC測定法（部分昇温法）の測定手順。

数のトラップサイト（活性化過程）が混在している場合にはトラップ準位の分布と各トラップ密度を求めるのに有効な手法である。

図5は部分加熱法と呼ばれるピーク分離測定法である。複数のトラップ準位が連続的に分布している場合に好適である。

例えば、キャリアを捕獲し、凍結するための温度を100 Kとし、この100 Kを1回目の部分昇温によるTSC測定の昇温開始温度とする。また、1回あたりの部分昇温の温度変化を30 Kとする。そして、「昇温開始」→「昇温停止」→「急冷」を一つのサイクルとする部分昇温を複数回に分けて行うものとする。また、前回の部分昇温と今回の部分昇温では、昇温開始温度を10 Kずつシフトさせることにする。

そうした場合、1回目の部分昇温では、試料を100 Kから130 Kまで一定速度で昇温させ、その後、試料を急冷する。2回目の部分昇温では、試料を110 Kから140 Kまで一定速度で昇温させ、その後、試料を急冷する。3回目以降も同様に部分昇温を行う。これにより、昇温過程においては、各回の部分昇温ごとに図6のようなTSCの測定データが得られる。

このような部分昇温法によるTSC測定によって測定データが得られたら、各データに対してアレニウスプロットを行いその傾きから、活性化エネルギーを求める。その手順は以下の通りである。

まず、上述した部分昇温法によるTSC測定によって得られた測定データを取り込み、この測定データを用いてアレニウスの式に基づくアレニウスプロットを行う。以下に、アレニウスの式を記述する。

$$I_{\text{TSC}} \propto \exp(-E/kT)$$

ここで、「 I_{TSC} 」は熱刺激電流、「 E 」は活性化エネルギー、「 k 」はボルツマン定数、「 T 」は絶対温度である。

アレニウスプロットは、図7に示すように、縦軸に熱刺激電流密度（ pA/cm^2 ）の対数、横軸に温度（K）の逆数（ $1/T$ ）をとったものである。各部分昇温の測定データごとにアレニウスプロットを行う。

次に、上記のアレニウスプロットのデータ群から、各昇温開始温度に対応するアレニウスプロットの傾きを最小二乗法による直線近似によって求める。高温側になるほど非アレニウス型が強くなることから、低温

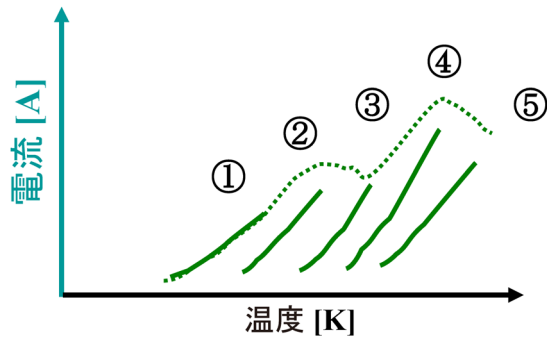


図6. TSCの部分昇温法によって得られた代表的なTSCデータプロファイル。

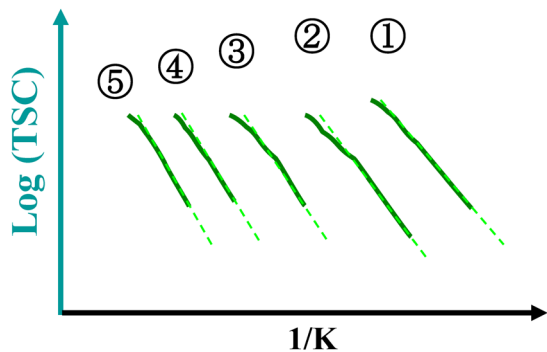


図7. TSC (部分昇温法) アレニウスプロット。

側の比較的直線性のよい部分について最小二乗法を行うとよい。

次に、上述のように求めたアレニウスプロットの傾きから活性化エネルギーを求める。具体的には、アレニウスプロットの傾きが $-E/k$ で表されることから、これにボルツマン定数 k を乗算することにより、活性化エネルギー E を求める。活性化エネルギーは、昇温開始温度(90 K, 100 K, …)ごとに求める。こうして求めた活性化エネルギーは、キャリアのトラップ深さを示すエネルギーに相当する。

次に、求めた活性化エネルギーと温度の相関を示すグラフにプロットしたグラフを作成する。図8は活性化エネルギーと温度の相関を示すグラフである。このグラフでは、縦軸に活性化エネルギー(トラップの深さ)をとり、横軸に温度をとっている。そして、昇温開始温度ごとに、上記の計算によって求めた活性化エネルギーの値をプロットしている。この図から分かるように、昇温開始温度が低い低温側では、温度の変化に対して活性化エネルギーの変化が小さい平坦部が観測される試料がある。

この平坦部は半導体デバイスの特性と密接な関係があり、重要な情報を与えてくれる。

ここで、上記図8のプロットの低温側に平坦部が現れる理由について説明する。

まず、TSC測定のために捕獲凍結されたキャリアは、試料を一定速度で昇温させたときに、エネルギー

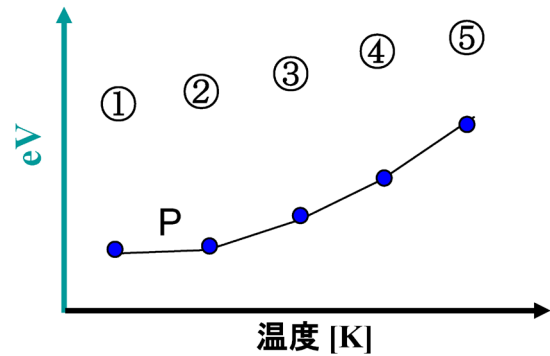


図8. 部分昇温法によって得られたアレニウスプロットから求めたトラップ深さの分布。

準位が低い(トラップの深さが浅い)ところから順に解放されるのが通常である。このため、昇温による温度の変化に対して、キャリアが解放されるトラップの深さは段階的に深くなる。したがって、活性化エネルギーと温度の相関を示すグラフのプロットは、昇温開始温度(80 K)を起点とした右上がりの傾斜となる。

ただし、トラップの深さがごく浅いところ(数nm程度)に捕獲されるキャリアの中には、トラップの深さが同じであっても、トラップの緩和時間が異なるキャリアが混在する場合がある。その場合は、凍結状態から昇温を開始しても、ある温度に達するまでは、同じトラップの深さに捕獲されていたキャリアが、それぞれ異なる緩和時間に応じた温度で解放される場合がある。

例えば、同じトラップの深さに、緩和時間が異なるキャリアa, b, cが混在して捕獲凍結されていた場合を考える。この場合、キャリアaの緩和時間が最も短く、キャリアcの緩和時間が最も長いと仮定する。そうすると、これらのキャリアa, b, cは、一定速度の昇温過程において、次のように解放される。

まず、昇温過程において、温度 T_a に達すると、キャリアaが解放される。次に、温度 T_a よりも高い温度 T_b に達すると、キャリアbが解放される。次に、温度 T_b よりも高い温度 T_c に達すると、キャリアcが解放される。その結果、上記図8のグラフの低温側には、温度の変化に対して活性化エネルギーがほとんど変化しないプロットの部分(平坦部)が現れる。

低温側のプロットに平坦部が現れるかどうかは、試料(材料)の特性によって決まる。言い換えると、平坦部の有無や、平坦部に含まれるプロットの温度幅は、試料の特性を評価する一つの指標となりうる。特に、近年においては、平坦部の存否が各種材料の特性を評価するうえで重要なパラメータのひとつとして注目されている。

部分昇温法以外の方法でも活性化エネルギーの分布を評価することが可能である。

例えば、TSC測定の対象となる全温度範囲にわたっ

て一定速度で連続的に昇温させて取得したグローバルピークを、数学的な手法にて分離することにより、上記相関データを得ることも可能である。具体的には、図9に示すように、グローバルなピークを有する測定データを、ピーク分離法によって分離することにより、上記相関データを得ることが可能である。その場合は、TSC理論式によるピーク分離が望ましいが、ガウシアンフィッティングによるピーク分離等であってもよい近似を得られることが多い。

また、上記図8と図10 (a) のグラフデータを用いて得られる図10 (b) のグラフデータは、試料の特性に関する知見を与えてくれる。これは縦軸に単位体積・単位エネルギーあたりのキャリアの数 ($\text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$)、横軸に活性化エネルギー (eV) をとってグラフ化したものである。このグラフデータは、上記図8に示すグラフデータを用いて、活性化エネルギー（トラップ深さ）ごとに、当該エネルギー準位に捕獲されている単位体積あたりのキャリアの数を積算することにより得られるものである。図10 (a) におけるグレー部分の面積が、黄線のアレニウスプロットにて導出されたトラップ準位におけるトラップされたキャリアの量になる。図10 (b) に示すグラフでは、上記図8に示す平坦部Pの存在により、その抽出に用いた基準エネ

ルギー範囲において、単位体積・単位エネルギーあたりのキャリアの数が特に多くなる。そこで、平坦部に対応する基準エネルギー範囲のキャリアの数を、評価パラメータとして使用することにより、半導体デバイスの良否を判定することも試みられはじめている。

また、熱刺激電流測定装置の測定モードとして、試料が未知の場合は、部分昇温法によるTSC測定を採用し、試料が既知の場合は、上述した数学的な手法を採用するようにすれば、実用的かつ効率的な運用が可能となる。

3.5. TiO_2 の評価例

太陽電池研究開発の分野では、低コスト化を目指した色素増感太陽電池 (DSC=Dye-sensitized Solar Cell) が注目されてきている^{(14),(15)}。ここでは色素増感太陽電池に使用されている色素単分子吸着ナノポーラスチタニア層のTSC測定例を紹介する。

試料と測定条件は、下記の通りである。

今回の測定に用いた素子構成を示す。厚さ0.2 mmのガラス基板上に2つの対向する白金電極を形成した。製膜はスパッタ法を用いて行い、電極の厚さは100 nm、電極間距離は200 μm とした。2つの白金電極をまたぐように、酸化チタンペースト Ti-Nanoxide D (Solaronix SA) をスキージ法にて塗布した。ペーストが十分乾燥した後、大気雰囲気下450°Cで30分間焼成して酸化チタン多孔質膜作成した。得られた膜の面積は0.25 cm^2 、厚さは約5 μm であった。また色素増感太陽電池用の増感色素としてよく知られている色素 *cis*-di (thiocyanato)-bis (2, 2'-bipyridyl-4, 4'-dicarboxylic acid)-ruthenium (II) (N3)⁽¹⁴⁾、レッドダイ *cis*-di (thiocyanato)-bis (2, 2'-bipyridyl-4-carboxylate-4'-carboxylic acid)-ruthenium (II) (N719)⁽¹⁶⁾、ブラックダイ (2, 2': 6', 2''-terpyridine-4, 4', 4''-tricarboxylate) ruthenium (II) *tris* (tetrabutylammonium) *tris* (isothiocyanate) (N749)⁽¹⁷⁾を色素として用いた。TSC測定条件は、95 Kに冷却保持した状態で波長330 nm、100 mWの紫外光と1.0 Vの電圧も用いて励起キャリアにて電子トラップを電子で満たした。昇温速度は

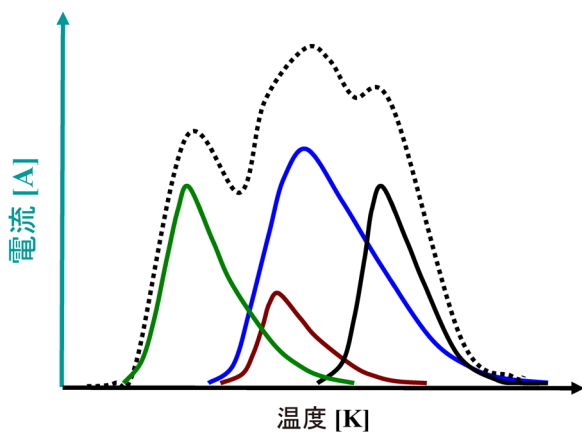


図9. TSCグローバルピークのピーク分離例。

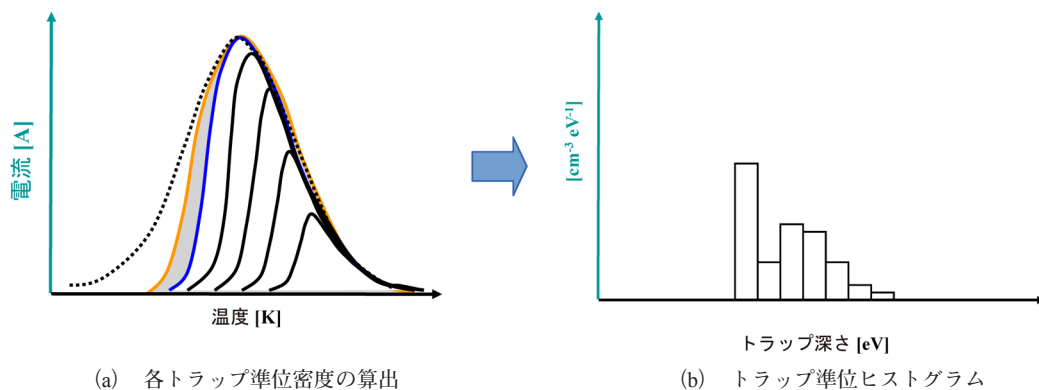


図10. 各トラップ準位密度の算出とトラップ準位ヒストグラム。

先に算出したトラップ準位と部分昇温により得られたTSC曲線の面積より決定。

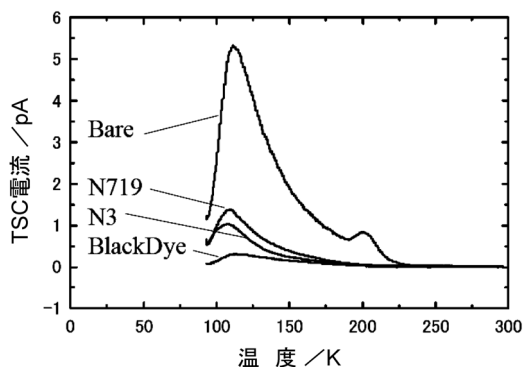


図11. 色素吸着チタニアの熱刺激電流.

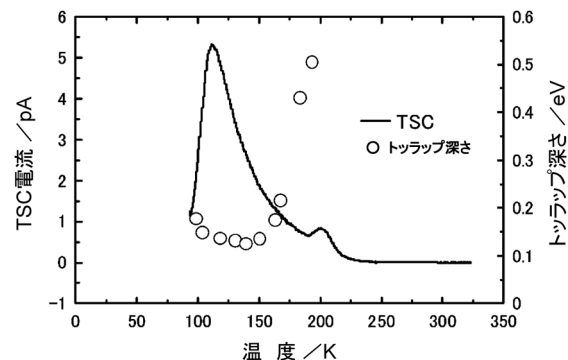


図12. 色素吸着チタニアの熱刺激電流のトラップ深さ.

10°C/minとし、初期化時と逆方向に10 mVのコレクティングバイアスを印加しながら測定した。

図11は上記の代表的な3種類の色素を酸化チタン多孔質膜へ吸着させたときのTSCスペクトルである。このスペクトルは電子トラップの密度に対応し、温度は電子トラップの深さに対応する。ここでは部分昇温法を適用し、トラップの深さを算出した。この解析では以下の状態を仮定して求めた⁽¹⁸⁾。

トラップから熱的に放出される電子の割合を下式で表せると仮定する。

$$e_t(T) = V_t \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right)$$

ここで $e_t(T)$ ：温度 T におけるトラップから熱的に放出される電子の割合、 k ：ボルツマン定数、 T ：絶対温度、 V_t ：トラップから熱的に放出される電子の頻度係数 (frequency factor) である。

色素を吸着させていないBareでは110 Kと200 Kにピークが観測され、それぞれ0.1 eVと0.6 eV程度の深さに電子トラップが存在することが明らかになった。また、色素を吸着させた試料では、いずれも0.6 eVの電子トラップは完全に消失し、0.1 eV程度の浅いトラップも大きく減少することが分かる。この結果は界面トラップ量が大きく減少したことを示している。熱刺激電流値はN719>N3>Black Dyeの順に低下し、特にBlack Dyeがトラップを消去する性能が高いことが分かった。色素吸着は界面だけで起こっているはずであり、ナノ粒子からなるポーラスチタニア電極にあるトラップのほとんどは、界面に位置していることが推定される。

図12にTSCの部分昇温法から見積もられた活性化エネルギーとTSCスペクトルを示す。特徴的なのは、低温側に0.1 eV程度の深さに電子トラップの多くが存在することが明らかになっている点である。これらのトラップは、100～150 Kの広い温度域にわたって観測されていることがわかった。

これらの結果からTSC法を用いることによって、

以下のことが明らかになった。①ナノポーラスチタニア界面の電子トラップ分布を直接的に観測可能である。②電子トラップの深さは0.1～0.6 eV程度である。③色素の吸着により、0.6 eVの電子トラップは完全に消失し、0.1 eV程度の浅いトラップも大きく減少した。④電子トラップは界面に存在する。⑤色素分子のダイポールモーメントと熱刺激電流の間に相関関係が示唆された。

このようにTSC測定法は太陽電池性能を低下する原因となっているチタニア界面電子トラップ分布を評価する手法として重要であることが分かった^{(19),(20)}。

4. まとめ

発生ガス分析やTSC法におけるアプローチに加えて、さらに他の評価手法による知見を加えることにより、より効果的な評価手段を提供することが可能になる。

例えば全反射蛍光X線 (TXRF) による汚染に関するマッピング情報やグロー放電発光分析装置 (GDOES) による深さ方向の元素情報との連携に加え、X線回折装置 (XRD) による結晶性や極性などの評価やX線トポグラフ装置 (TOPO) による結晶欠陥の種類や量などの情報が加わることで、総合的な判断が可能になる。

特にTSC法は半導体メーカーにおいて、量産化前の生産技術的な諸条件を決定する評価手段としても使用されており、半導体プロセスにおける熱処理 (温度・時間・雰囲気) の最適化をはじめ、目的にあった不純物の種類やドーパ量のなど絞込みにも応用され、研究開発期間の短縮や歩留まりの向上にさらに貢献することが期待されている。

本稿がこれから発生ガス分析やTSC法を光エレクトロニクス・パワーデバイスなどの評価手段として活用しようと思われている研究者の方々に多少なりともお役に立てれば幸いである。

参考文献

- (1) Z. -Q. Fang, B. Claflin, D. C. Look, L. Polenta and W. C. Mitchel: *J. Electron. Mater.*, **34** (2005), 336–340.
- (2) Z. -Q. Fang, B. Claflin, D. C. Look and G. C. Farlow: *J. Electron. Mater.*, **36** (2007), 307–311.
- (3) 有井 忠: マテリアルインテグレーション, **16** (2003), No. 7, 69–73.
- (4) 平山泰生: リガクジャーナル, **43** (2012), No. 1, 15–18.
- (5) 有井 忠: マテリアルインテグレーション, **15** (2002), No. 6, 60–63.
- (6) T. Nishida, M. Matsuoka, S. Okamura and T. Shio-saki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42** (2003), 5947–5951.
- (7) K. Kuriyama, M. Ooi, K. Matsumoto and K. Kushi-da: *Appl. Phys. Lett.*, **89** (2006), No. 24, 242113.
- (8) M. J. Tadjer, K. D. Hobart, R. E. Stahlbush, P. J. Mc-Marr, H. L. Hughes, F. J. Kub and S. K. Haney: *Mater. Sci. Forum*, **645–648** (2010), 469–472.
- (9) 電気学会技術報告 (II部) 第194号 (1985).
- (10) 池崎和男: 静電気学会誌, **24** (2000), 193–200.
- (11) 清水 博: 理学電機ジャーナル, **24** (1993), No. 2, 29–38.
- (12) JIS K7131 (1994).
- (13) 平山泰生: リガクジャーナル, **40** (2009), No. 1, 1–13.
- (14) B. O'Regan and M. Grätzel: *Nature*, **353** (1991), 737–740.
- (15) M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, and M. Gratzel: *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993), 6382–6390.
- (16) M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska and M. Grätzel: *J. Phys. Chem.*, **B107** (2003), 8981–8987.
- (17) M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi and M. Gratzel: *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (2001), 1613–1624.
- (18) A. Opanowicz and P. Pietrucha: *J. Appl. Phys.*, **93** (2003), 957–967.
- (19) 門 孝, 野間裕介, 早瀬修二: リガクジャーナル, **38** (2007), No. 1, 19–24.
- (20) Y. Noma, T. Kado, D. Ogata, Y. Hara and S. Hayase: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47** (2008), 505–508.