

## ま え が き

TSC (thermally stimulated current) を用いた研究は古くより行われております。その理由は、「試料を昇温するだけで電流が流れるという不思議な現象であること」、そして「電流計が一つあれば閉回路で簡単に測定できること」であろうと思われまゝす。そのため、誘電体、絶縁体、半導体、PN 接合素子、MIS (metal-insulator-semiconductor) 構造素子などあらゆるものが対象となり、これまで TSC を用いて研究が活発になされてきました。例えば、1970 年代頃には、電力送電量の急激な増大や半導体集積化技術開発などの需要が高まり、高分子絶縁材料や MOS (metal-oxide-semiconductor) 構造素子などの研究開発に TSC が用いられました。その結果、高電圧絶縁技術に必要な絶縁材料評価技術、あるいは、無機半導体デバイス評価技術として、この時期に TSC を用いて数多くの研究成果が生まれました。そして、TSC 微小直流電流の測定技術や評価解析技術の蓄積がなされました。しかし、こうした蓄積によって、測定の対象となり得るどのようなものに対しても必要な情報が TSC で得られるようになったというわけではありません。昨今、有機エレクトロニクス材料や分子素子材料など、新しい材料が台頭してきていますが、これまでに蓄積された TSC 測定・解析技術だけでは、こうした材料を対象として研究を推進するのに不十分です。つまり、これまでに蓄積された技術をベースに研究を始めることは可能ですが、必要となる情報が得られるとは限りません。言い換えると、新しい TSC に関する学術的な問題があると見るができます。そこで、本書では、今後期待される TSC の解析・計測技術という視点から、改めて TSC の根本原理に立ちもどり、その基礎と応用についてまとめること

にしました。ただし、膨大な数の TSC 研究の歴史をまとめるというよりも、将来を展望して、TSC を用いた研究のために重要となる事柄を学べるような入門書としました。執筆については、本文全体を岩本が、演習問題を田口が担当し、全体を構成しました。

本書が、これから TSC を用いて研究を始めようとする技術者・研究者はもとより、この技術に関心のある読者に対しての啓蒙書となれば望外の喜びです。最後に、執筆にあたってお世話になったコロナ社の方々に感謝いたします。

2014 年 10 月

岩本 光正

# 目 次

## 1. TSC の 基 礎

1.1 TSC 測定の原理	1
1.2 TSC 測定再現性と測定試料	6
1.3 TSC は何を測定しているか	8
1.4 フィルタリングによる物理現象の識別	13
引用・参考文献	16
章 末 問 題	18

## 2. 双極子による TSC

2.1 双極子と双極子分極	20
2.2 双極子分極の形成	21
2.2.1 自由回転モデル	21
2.2.2 束縛回転モデル	25
2.3 双極子分極の脱分極	30
2.4 緩和時間とモデル	31
2.4.1 自由回転モデル	31
2.4.2 束縛回転モデル	33
2.5 TSC	33

2.5.1 TSC の発生原理と TSC .....	33
2.5.2 TSC 測定 .....	37
2.6 TSC 解析方法の基礎 .....	38
2.6.1 初期分極量, 残留分極量の測定 .....	39
2.6.2 活性化エネルギーの決定 .....	39
2.6.3 緩和時間の測定 .....	42
2.7 TSC の 特 徴 .....	43
2.8 双極子分極が分布する場合の TSC 評価 .....	46
2.8.1 部分 TSC 法 .....	48
2.8.2 サンプリング TSC .....	50
2.8.3 Curve fitting 法 .....	52
引用・参考文献 .....	52
章 末 問 題 .....	54

### 3. バルクトラップ電荷の空間分布

3.1 キャリヤ注入と $I$ - $V$ 特性 .....	57
3.2 トラップ電荷と TSC 測定 .....	60
3.2.1 トラップ電荷 $-q$ の移動と計測される電荷量 .....	60
3.2.2 トラップ電荷が $\rho(x) < 0$ で分布している場合に計測される電荷量 .....	62
3.3 トラップ解放電荷の移動方向と観測される電荷量 .....	64
3.3.1 $-q$ の電荷の移動 .....	64
3.3.2 $\rho(x) < 0$ の電荷の移動 .....	66
3.3.3 ポテンシャル分布とキャパシタモデル .....	67
3.4 閉回路電流の流れと零電界位置の移動 .....	70
3.5 キャリヤ移動方向の制御と閉回路電流 .....	75
3.5.1 コレクティング電圧 $V_c$ を印加する方法 .....	75
3.5.2 ブロッキング層を挿入する方法 .....	78
3.5.3 表面電位を計測する方法 .....	82
引用・参考文献 .....	85

章末問題	85
------	----

## 4. バルクトラップのエネルギー

4.1 トラップキャリアの解放とキャリア輸送	88
4.1.1 $\tau_d < \tau_t$ の場合の TSC	90
4.1.2 $\tau_d > \tau_t$ の場合の TSC	93
4.2 バルクトラップのモデルと TSC	95
4.2.1 slow retrapping	97
4.2.2 fast retrapping	99
4.2.3 外部高電界下でのプロセス	101
4.3 TSC ピーク温度とトラップエネルギー	102
4.3.1 slow retrapping の場合	102
4.3.2 fast retrapping の場合	102
4.4 離脱周波数 $\nu$ と活性化エネルギー	103
4.5 空間電荷電界と TSC	104
引用・参考文献	105
章末問題	106

## 5. 界面電荷の TSC

5.1 界面電荷とマックスウェル・ワグナー効果	107
5.1.1 誘電率と導電率で決まる材料の緩和時間	107
5.1.2 界面電荷蓄積とマックスウェル・ワグナー効果	109
5.2 界面電荷と TSC	110
5.2.1 マックスウェル・ワグナー効果と 2 層誘電体の充放電	110
5.2.2 界面電荷の解放と短絡電流	113
5.3 MIS 構造素子の界面準位と TSC	117
■ TSC	117

5.4 界面エネルギー準位 .....	119
5.5 熱刺激表面電位法による解析方法 .....	126
引用・参考文献 .....	134
章末問題 .....	134

## 6. イオン電荷の TSC

6.1 イオンホッピングモデル .....	137
6.2 イオン空間電荷分極 .....	141
引用・参考文献 .....	147
章末問題 .....	148

## 7. 界面膜の変位電流と自発分極

7.1 自発分極と変位電流 .....	149
7.2 界面分子膜の自発分極と変位電流 .....	151
7.3 TOF 法 .....	157
7.3.1 光パルスを用いた TOF 法 .....	157
7.3.2 e-TOF 法と電界誘起光第 2 次高調波法 (EFISHG 法) .....	160
引用・参考文献 .....	163
章末問題 .....	164

章末問題解答 .....	165
索 引 .....	183

# 1. TSC の基礎

熱刺激電流は、英語で“thermally stimulated current”といい、その頭文字をとって TSC と呼称されます。TSC 測定の対象となり得る材料は、誘電体、絶縁体、半導体、強誘電体など多数あります。また、PN 接合素子、MIS 構造素子などの電子素子、そして、水、生体関連物質などもその対象となります。そこで、本章では、TSC 測定の基本原理と TSC 測定に用いられる測定試料の条件について考えてみることにします。

## 1.1 TSC 測定の原理

図 1.1 に示すように、TSC 測定の基本回路は非常に簡単なものです。試料に直列に電流計を接続して、短絡閉回路を構成しただけのものです。この図では外部電源もありません。あまりに簡単な回路なので、どんな試料であれば TSC が再現性よく測定されているか考えることにします。「試料の昇温過程で短絡した閉回路を電流が流れる」ということは、対象とする試料の状態が、あ

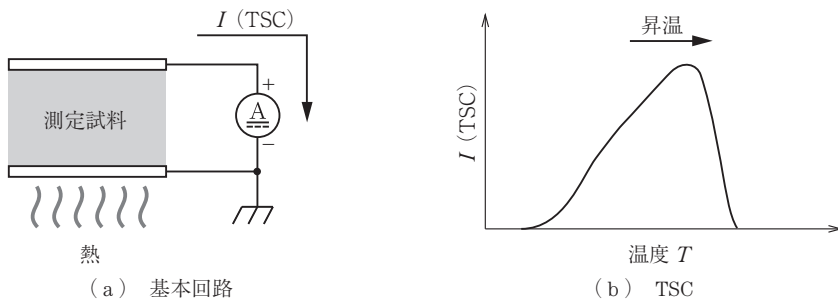


図 1.1 TSC の基本回路と TSC

る状態 A から異なる状態 B へ移行するために相違ありません。状態 A よりも状態 B へ移行したほうが安定であるためと見られます。そして、その過渡的な過程こそが、TSC と関係が深いと考えられます。状態 A から状態 B へ移行する現象は一つの物理現象です。移行に要する時間は対象としている試料に固有であると考えられます。固有であるこの時間は緩和時間  $\tau$  と呼ばれ、材料の性質を表す重要な物理量の一つです。多くの場合、緩和時間はアレニウス型と呼ばれる関数で記述され、状態 A から異なる状態 B へ移行する緩和時間は、一定温度（等温）の下で

$$\tau = \tau_0 \exp\left(+\frac{H}{kT}\right) \quad (1.1)$$

と記述されます。ここで、 $\tau_0$  と  $H$  は対象とする物理現象に依存する定数、 $k$  はボルツマン定数（ $=8.617 \times 10^{-5}$  eV/K）、 $T$  は絶対温度です。したがって、この緩和時間の間に起きる物理現象を十分に知ることが、その物理現象を解明して応用するために必要となります。通常、状態 A から状態 B への過程は指数関数的に時間とともに変化する過渡現象です。例えば、TSC の代表的な対象となる物理現象の例として、双極子分極の脱分極過程というものがあります。詳しくは 2 章で述べますが、脱分極とは、分極  $P=P_0$  の初期状態 A ( $t=0$ ) から分極  $P=0$  の最終状態 B ( $t \rightarrow \infty$ ) へと移行する過渡的な現象です。その移行過程で、分極  $P$  は次式を満たしながら緩和時間  $\tau$  で指数関数的に変化します。

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (1.2)$$

つまり、脱分極の過程は

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{P}{\tau} \quad (1.3)$$

という関係を満たす 1 次の緩和過程です。

ここで、式 (1.2) により、 $P$  が、 $t=0$  で  $P=P_0$  の初期値となることはいうまでもありません。別の言い方をしますと、初期状態を  $P=P_0$  とすれば、時間  $t$  の後では、いつでも式 (1.2) に従う脱分極過程が再現されるというこ



とです。

ところで、式 (1.1) の緩和時間  $\tau$  の中に現れる  $H$  を活性化エネルギーと呼びます。これは、状態 A から状態 B へ移行するために越えなければならない障壁の高さを表します。 $H$  が大きければ大きいほど、状態 A から状態 B への移行にはより大きなエネルギーが必要であるということです。双極子の脱分極過程では、双極子が回転するために必要なエネルギーに相当します。同様に、トラップからキャリアが解放される過程についても、キャリアで充たされた状態 A からキャリアのない状態 B への移行に必要な時間は式 (1.1) のように記述できます。その場合、活性化エネルギー  $H$  は、トラップからの解放に必要なトラップキャリアが獲得すべきエネルギー（トラップの深さ）に対応することになります。以上のように、式 (1.1) で表される緩和時間  $\tau$  は、双極子脱分極や電子脱トラップのプロセスを記述する重要な物理量であることがわかります。

ところで、式 (1.1) の緩和時間  $\tau$  は、低温では長く、高温では短いという関係があります。図 1.2 にその関係を示します。 $H$  が大きいほど温度  $T$  の変化に対して急激な変化をします。

TSC 測定では、緩和時間  $\tau$  が温度  $T$  に依存して大きく変化するという特徴が上手に活用されます。すなわち、状態 A を低温で凍結し、昇温により徐々に解凍しながら状態 B へ運ぶ方法がとられます。その過程で、図 1.3 のよう

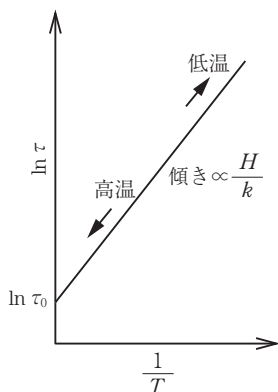


図 1.2 緩和時間  $\tau$  の温度依存性

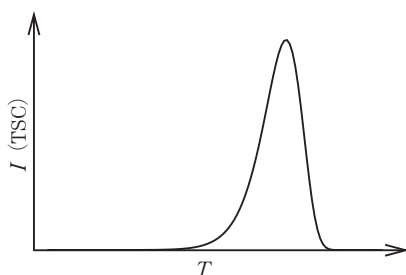


図 1.3 TSC 電流の形

なピークを持つ特徴のある電流が閉回路で観測されます。これが TSC です。分極状態の解冻により TSC が流れるわけですから、TSC の波形を解析すれば、材料内の分極に関する物理量が評価できることになります。すなわち、活性化エネルギーや分極量などが評価できます。

ここで、TSC の代表的な回路を見ておくことにします。図 1.1 では、電源もない短絡閉回路を示しましたが、実際には図 1.4 (a) に示すような回路を用います。スイッチや電源がいくつか置かれています。その理由は、外部から測定試料に働きかけて、TSC の原因を探り、TSC に関連する測定対象の物理量を評価するためです。例えば、電源  $V_b$  は状態 B から状態 A へと運ぶために使います。そこで、TSC 測定はどのように行われるかを、代表的な測定手順に従って簡単に説明することにします。ただし、測定試料は平行平板電極にはさまれた誘電体とし、測定対象は誘電体の分極現象であるとします。

まず、スイッチ S1 を閉じて電圧  $V_b$  を試料に加えます (図 (b))。この操作は比較的高い温度  $T_b$  で行われますが、これを**バイアス処理**といいます。そして、温度  $T_b$  を**バイアス温度**、 $V_b$  を**バイアス電圧**と呼びます。スイッチ S1 を閉じると、上下電極には  $\pm Q_0$  の電荷が瞬時に誘起されます (図 (b))。これは、試料に加えた電圧  $V_b$  を維持するために現れる電荷です。そして、このバイアス処理を時間  $t_b$  だけ継続すると、測定試料内の状態は徐々に状態 B から状態 A へと移行していきます。つまり、試料内には測定対象とした分極  $P$  が形成され、上下電極には分極によって新たに電荷  $\pm Q_p$  が加わります (図

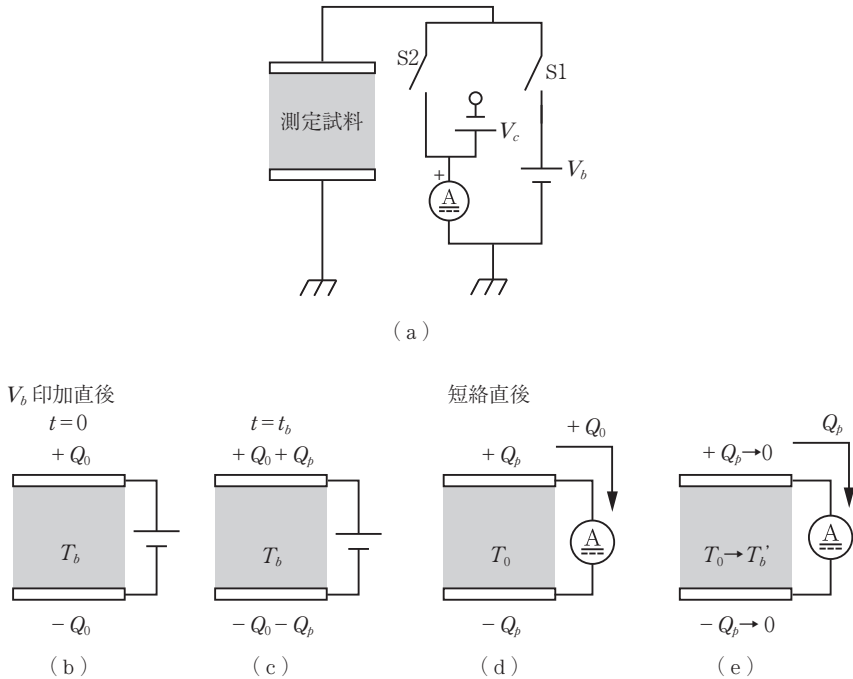


図 1.4 TSC 測定回路 (a) および基本となる測定手順 ((b) ~ (e))

(c)。なお、状態 B から状態 A への移行に必要な時間は、式 (1.1) に  $T=T_b$  を代入して  $\tau(T_b)=\tau_0 \exp(+H/kT_b)$  になると推定されます。ついで、この状態を長時間凍結するため、バイアス電圧  $V_b$  を加えたままの状態、試料を温度  $T_0$  まで急激に冷却します。すなわち、温度を  $T_0$  とし、試料を、緩和時間が  $\tau(T_0)=\tau_0 \exp(+H/kT_0)$  と非常に長い状態とします。ここで、S1 を開いてバイアス電圧を取り去ります。ついで、S2 のスイッチを閉じて短絡状態とします (図 (d))。この場合、電圧  $V_b$  を維持するために現れた電荷  $\pm Q_0$  はただちに消滅しますが、試料内には測定対象となる分極  $P$  だけがそのまま維持されて残り、電極には分極によって生じた電荷  $\pm Q_p$  だけが残ります。そこで、一定速度で昇温し、試料内の分極  $P$  を徐々に解凍していきます。すなわち、緩和時間は温度上昇とともに緩和時間が短くなるため、試料内の状態は A (分極  $P=P$  の状態) から B (分極  $P=0$  の状態) へと移行していきま

す。この過程で、分極によって発生していた電荷  $\pm Q_p$  は、電流計を通して徐々に消えていきます。つまり、この過程で電流計を通して電流が流れるので、この電流を計測します (図 (e))。これが TSC です。なお、スイッチ S2 を閉じるときに電圧  $V_c$  を加える場合もあります。以上のように、TSC 測定の手順はきわめて単純です。ただし、どのようなバイアス温度  $T_b$  とバイアス時間  $t_b$  を選び、どんな電圧  $V_b$  を加えるかは、測定する対象が何であるかによって適切に決める必要があります。また、電極電荷  $\pm Q_p$  の変化と試料内の分極  $P$  との間にどのような関係があるかを理解しておくことも、TSC を解析するためには必要になります。

そこで、2 章以下では、双極子分極、バルク電子トラップ、界面電子トラップ、イオン空間電荷分極などを対象として、TSC 測定によって何が測定されるかを具体的に述べることにします。

## 1.2 TSC 測定の再現性と測定試料

TSC 測定を実際に行うという状況では、「測定対象となる材料やシステムの状態 A と状態 B とが安定かつ可逆的に繰り返し再現されること」が大切です。すなわち、A および B の状態が再現されれば、TSC の測定も解析も進めることができます。言い換えますと、 $t=0$  で初期値の定まる物理現象が繰り返し再現されることが大切です。前節で述べたように、式 (1.2) は、 $t=0$  で  $P=P_0$  のように初期値が確定する関数です。つまり、物理現象の再現を保証する式です。しかし、現実の測定対象となる材料やシステムでは、つねに初期状態が再現されるとは限りません。劣化があれば現象は再現されません。一般に、劣化するシステムは、対象とする物理量を  $Y(t)$  とすると

$$Y(t) = Y_0 t^{-n} \quad (n > 0) \quad (1.4)$$

と減衰する関数として数学的に記述されます (図 1.5 (a))。この関数の特徴は、 $t \rightarrow 0$  で  $Y(0) \rightarrow \infty$  のように発散するという点にあります。発散するということは、 $t \rightarrow 0$  で初期値が定まらないということです。言い換えますと、

# 索引

<b>【あ行】</b>	自由電子	58	<b>【は行】</b>		
アレニウス型	2	初期分極量	37	バイアス温度	4
1 次のフィルタリング関数		振動周波数	33	バイアス時間	6
	16	零電界位置	69, 73	バイアス処理	4
移動度	158	——の移動	70	バイアス電圧	4
永久双極子	21	全トラップ電荷量	92	配向分極率	25
オープン TSC	80	双極子	20	表面電位法	82
オーミック	58	双極子能率	20	フィルタリング法	16
		双極子分極	2, 21	部分 TSC 法	48
<b>【か行】</b>		走行時間	90	ブロッキング層	78
開回路 TSC	80	束縛回転モデル	21	平均距離	64
外部高電界下でのプロセス		<b>【た行】</b>		変位電流	12, 159
	95	脱トラップ	90	ホッピングモデル	137
拡散電流	140	脱分極	2	ポテンシャル	33
活性化エネルギー	3, 32	脱分極総量	37	ボルツマン定数	2
緩和型	31	注入キャリア	58	<b>【ま行】</b>	
緩和時間	2, 107	デバイのモデル	25	マックスウェル変位電流法	
キャリア寿命時間	96	電界誘起光第 2 次高調波法	160		153
空間電荷制限電流	58	電荷中性の条件	9	マックスウェル・ボルツマン	
空間電荷電界	104	電流連続の式	108	の統計分布	23
ケルビン法	82	トラップ	57	マックスウェル・ワグナー	
コレクティング電圧	75	トラップ電荷	60	効果	110
		トラップ電荷総量	64	<b>【や行】</b>	
<b>【さ行】</b>		ドリフト電流	140	輸送律速	89
再結合	96	<b>【な行】</b>		<b>【ら行】</b>	
再トラップ	96	2 次のフィルタリング関数	16	ランジュバン関数	24
サンプリング TSC	50	熱刺激電流	1	離脱周波数	90
残留分極電荷量	37	熱刺激表面電位法	126	励起律速	89
時間因子	32				
試行回数	33				
自由回転モデル	21				

---

<b>【英字】</b>	fast retrapping	95	Thermal cleaning	49	
Bucci plot	39	Initial rise 法	39	time of flight	150
Curve fitting 法	52	Partial heating 法	48	TOF 法	150
EFISHG 法	160	Peak cleaning	49	TSC	1, 6
e-TOF 法	160	SCLC	58	TSC 電荷総量	92
		slow retrapping	95	Whole-curve 法	39

— 著者略歴 —

岩本 光正 (いわもと みつまさ)

1975年 東京工業大学工学部電気工学科  
卒業

1977年 東京工業大学大学院修士課程  
修了 (電気工専攻)

1978年 株式会社諏訪精工舎

1981年 東京工業大学大学院博士課程  
修了 (電気工専攻)  
工学博士

1981年 東京工業大学技官

1982年 東京工業大学助手

1985年 東京工業大学助教授

1995年 東京工業大学教授  
現在に至る

田口 大 (たぐち だい)

2003年 東京工業大学工学部電気電子工  
学科飛び級退学

2005年 東京工業大学大学院修士課程修  
了 (電子物理工学専攻)

2008年 東京工業大学大学院博士後期課  
程修了 (電子物理工学専攻)  
博士 (工学)

2008年 東京工業大学科学研究費教育研  
究支援員

2008年 東京工業大学産学官連携研究員

2009年 東京工業大学特任助教

2012年 東京工業大学助教  
現在に至る

熱刺激電流による電気電子材料評価 — 基礎と応用 —

Thermally Stimulated Current in Electrical and Electronic Materials  
— Analysis and Application —

© Mitsumasa Iwamoto, Dai Taguchi 2014

2014年12月26日 初版第1刷発行



検印省略

編著者 岩本光正

田口大

発行者 株式会社 コロナ社

代表者 牛来真也

印刷所 新日本印刷株式会社

112-0011 東京都文京区千石 4-46-10

発行所 株式会社 コロナ社

CORONA PUBLISHING CO., LTD.

Tokyo Japan

振替 00140-8-14844 ・ 電話 (03) 3941-3131 (代)

ホームページ <http://www.coronasha.co.jp>

ISBN 978-4-339-00869-2 (大井) (製本: 愛千製本所)

Printed in Japan



本書のコピー、スキャン、デジタル化等の  
無断複製・転載は著作権法上での例外を除  
き禁じられております。購入者以外の第三  
者による本書の電子データ化及び電子書籍  
化は、いかなる場合も認めておりません。

落丁・乱丁本はお取替えいたします