

# テラヘルツ時間領域エリプソメトリ分光法を用いた半導体材料の非接触物性評価

原論文 | “Measurement of the dielectric constant of thin films by terahertz time-domain spectroscopic ellipsometry”, Optics Letters, Vol. 36, No. 2, pp265-267 (2011)

松本 直樹、細倉 匡、長島 健\*、萩行 正憲\* 【\*大阪大学レーザーエネルギー学研究センター】

【筆頭著者は、本内容でレーザー学会学術講演会第30回年次大会優秀論文発表賞を受賞】

テラヘルツ (THz) 光とは、およそ100GHzから10THzの周波数を持つ光を指し、ミリ波と赤外線の間位置する。半導体中の自由電子はこの周波数帯の光に対し共鳴し、その応答が誘電特性に反映される。そのため、THz帯での誘電特性を評価することで、キャリア密度や移動度といった電気的物性値を導出することができる。我々は、試料で反射したTHz光の偏光特性から材料の誘電特性を評価するTHz時間領域エリプソメトリ分光法を構築した。この方法は、従来必要とされてきた電極形成などの前処理を一切行うことなく、電気的物性値を非接触で評価できる。そのため、本技術は次世代半導体として応用開発が進められている窒化物半導体やSiCなどの迅速な特性評価に貢献することが期待される。

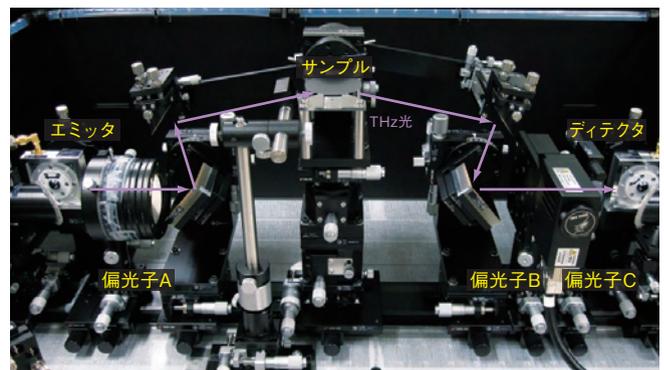
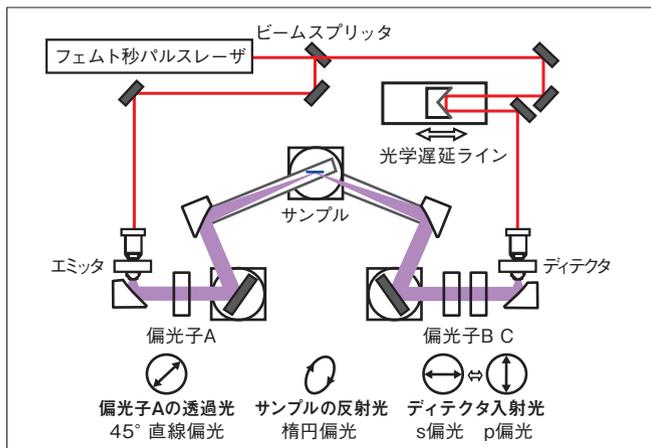
世界的なグリーン・ニューディール政策の推進によって、電力変換効率を向上できるパワー半導体の市場拡大が続いている。GaNやSiCをはじめとするワイドギャップ半導体は、Siと比較すると耐電圧が10倍以上高いこと、高い電子移動度が得られることから、次世代低損失パワー半導体材料として大きな注目を集めている。一方、これらの材料は転位などの欠陥を多く含むため、最終製品の歩留まり向上のためには、基板品質の安定化が重要な課題となっている。

キャリア密度や移動度など、デバイス特性を直接左右する電気的物性値の把握は欠かせないものである。通常これらの物性値を得るためにはホール測定やC-V測定などを行う必要があるが、そのためには試料にオーミック性電極を形成しなければならない。ただ、これらは破壊検査となってしまうため、実際にデバイスに使用する材料そのものを評価することはできない。そ

のため、非接触で正確な物性値を評価できる手法の必要性が高まっている。

そこで、本研究では光と物質との相互作用が誘電特性に反映されることを利用し、THz光を用いて半導体材料の非接触物性評価を実現する試みを行った。半導体中に光を入射させると、光の電場に共鳴して自由電子が運動し、THz帯ではその応答が誘電特性に反映される。この誘電特性はドルーデモデルと呼ばれるモデル関数で表すことができ、キャリア密度や移動度などの電気的物性値によって変化する。これにより、THz帯での誘電特性を評価することによって、上記の電気的パラメータを非接触で導出することが可能になる。

THz帯での誘電特性は、THz時間領域分光法 (THz-TDS) を用いることで評価することができる。この手法では、THz周波数成分を含む超単パルス電磁波を試料に入射し、その透



過あるいは反射波の時間応答を測定する。この手法の特徴は、測定した時間波形をフーリエ変換することで、電場の振幅および位相スペクトルを同時に得ることができる点にあり、これを元に容易に複素誘電率スペクトルを導出することができる。本研究で我々は、高ドープ試料や薄膜試料などを測定できるようにするため、反射型のTHz時間領域エリプソメトリ分光法 (THz-TDSE) を開発した。図1は構築したシステムの概略図で、図2は装置の写真である。THz光はフェムト秒パルスレーザを励起光源としたエミッタ素子から発生させ、ワイヤグリッド偏光子によって45° 直線偏光成分のみを取り出し、サンプルに入射角70~80° で入射させる。サンプルから反射される楕円偏光をディテクタ素子の前段に設置されたワイヤグリッドに入射させ、この回転角を0° ないし90° に切り替えることでsおよびp偏光反射波の時間波形を個別に取得する。そして、これをフーリエ変換して振幅反射係数比および位相差を得て、複素誘電率を導出する。

図3は、半絶縁性GaAs基板上に成膜されたn型およびp型GaAsホモエピタキシャル薄膜の誘電率の測定結果である。ドー

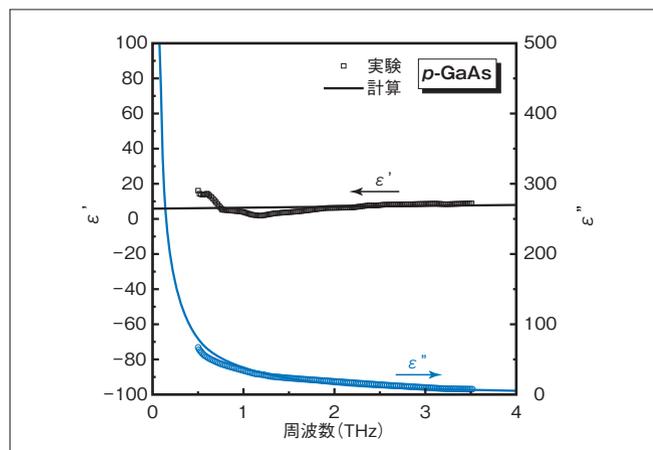
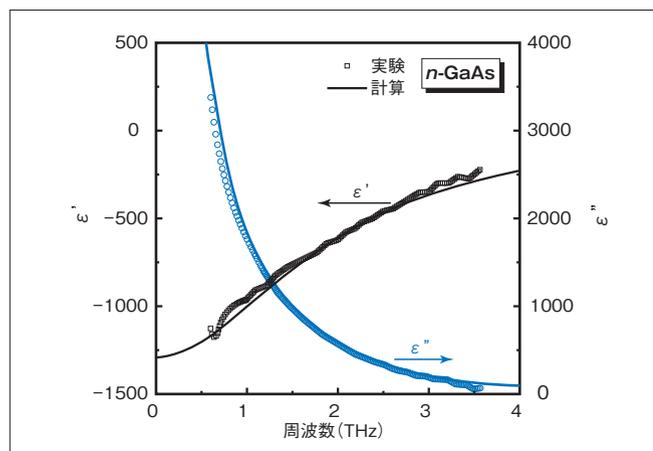


図3 n型(上)およびp型(下) GaAsホモエピタキシャル薄膜の複素誘電率の測定結果

ピング濃度と膜厚は、それぞれ $4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、 $1.0 \mu\text{m}$ および $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、 $0.5 \mu\text{m}$ である。図3中の実線はドルーデモデルによって計算した曲線であり、実験で得られた値は計算値とよく一致している様子がわかる。この計算から得られたキャリア密度および移動度の値は、ホール測定で得られた値と±10%以内の誤差で一致することを確認した。p型試料では、THz光の侵入長が1THzで $5.8 \mu\text{m}$ であり、試料膜厚に対して10倍大きい、十分な測定感度を得ることができた。本研究で構築したTHz-TDSE法では、試料に対し浅い角度でTHz光を入射させることができるため、それによって大きな偏光変化量を得られる。従って、薄膜試料においても高い測定感度を得ることができる。

図4はドープ量が異なるGaN自立基板のキャリア密度と移動度を評価した結果をまとめたものである。THz-TDSE法で評価した値はホール測定の値と概ね整合していることがわかる。このように、本手法は評価する試料に大きな制約条件を課することなく、非接触で電気的物性値を提供することができる。

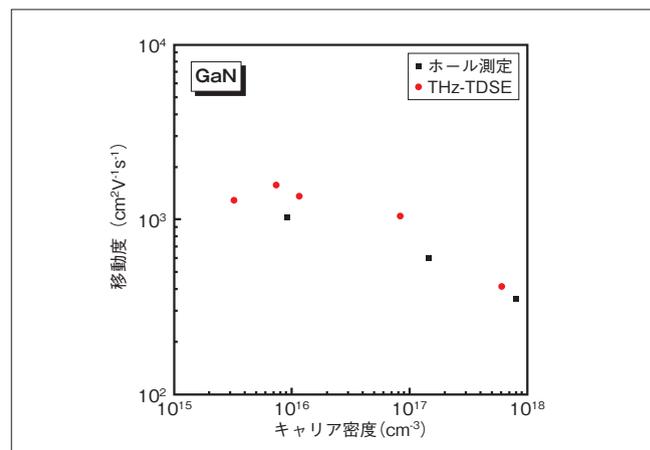
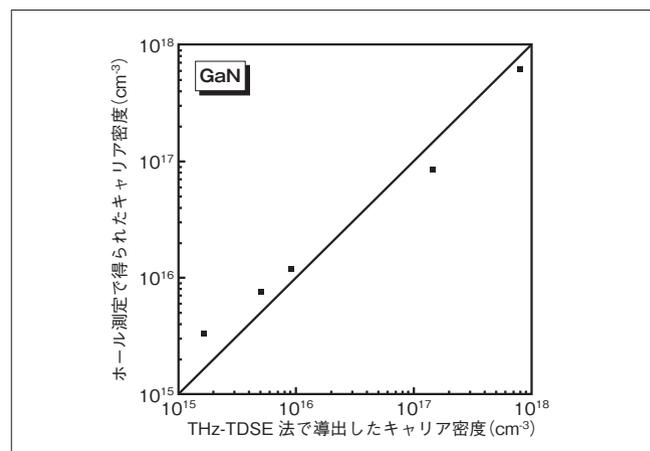


図4 GaN自立基板のキャリア密度(上)と移動度(下)の評価結果

# La添加SrTiO<sub>3</sub>積層チップ素子の抵抗スイッチング・メモリー特性

原論文 | “Resistance switching and retention behaviors in polycrystalline La-doped SrTiO<sub>3</sub> ceramics chip devices”, Journal of Applied Physics, 104, 053712 (2008)

廣瀬 左京、中山 晃慶、新見 秀明、景山 恵介、鷹木 洋

[筆頭著者は、本内容で第24回(2008年春季)応用物理学会講演奨励賞および第27回日韓国際セラミックセミナー(2009年)Young Ceramist Award Best Presentationを受賞]

古くからZnO、(Sr,Ba)TiO<sub>3</sub>などのセラミックス粒界では粒界障壁が形成されることにより、セラミックス固有の高い電圧非直線性や正の抵抗温度特性など有用な特性を示すことが知られており、それらを利用した素子が広く電子機器で使用されている。本研究で我々は、電気的ストレスにより抵抗が変化するZnOバリスタの劣化現象が次世代不揮発性メモリーの動作原理として期待されている巨大抵抗変化現象(CER)に類似している点に着目した。組成、プロセス等の最適化の結果、SrTiO<sub>3</sub>セラミックチップ素子で、薄膜ReRAMデバイスと同じ電界誘起抵抗スイッチング・メモリー特性を得ることに成功した。その抵抗変化は最大3桁に達し、セラミックスでも粒界を利用することにより、単結晶薄膜と同等の新しい機能を実現できる可能性を示した。

我々が作製した素子は、図1に示すようにLaを0.8原子%添加したSrTiO<sub>3</sub>セラミックスとPd内部電極、Ag外部電極で構成される2.0×1.2×1.2mm<sup>3</sup>サイズの積層チップ形状となっている。素子は、最初SrTiO<sub>3</sub>系バリスタと同様に電圧印加により急激に電流が流れる電圧非直線性を示し、100mAの電流制限のもと高電圧を印加するフォーミング処理を行った後に、図2に示すように電流電圧特性に大きなヒステリシスを有する特性を示した。0Vから-150Vまで電圧をスイープすると-80Vで急激に電流が流れるようになり、高抵抗状態から低抵抗状態にスイッチングする。次に0Vから+150Vにスイープすると、徐々に電流が流れなくなる負性抵抗が表れ、低抵抗状態から再度高抵抗状態にスイッチングする。異なる極性の電圧を印加することにより可逆的に抵抗状態を高抵抗状態、低抵抗状態とスイッチングさせることが可能である。その抵抗変化は、低電圧では約3桁に達し非常に大きな抵抗変化を得ることができる。電圧印加によるこのような抵抗の振舞いはバイポーラ型CER特性といい、セラミックスでありながら、報告されている薄膜ReRAMと同等の大きな抵抗変化率を実現している。

抵抗状態は、電圧スイープだけでなく電圧パルス印加でも制御することが可能である。図3に電圧パルスを印加した時の電界誘起抵抗スイッチング特性を示す。測定において、低抵抗状態へのスイッチングの

ためのセット電圧を-80V、高抵抗状態へのスイッチングのためのリセット電圧を+80Vとし、パルス幅100msの電圧パルスを5回印加後に-10Vを印加して抵抗を求めた。図3に示すように、極性の異なる電圧パルスを印加することによっても抵抗状態を可逆的にスイッチングさせることが可能であり、抵抗変化も安定して約2桁と大きな変化を示すことがわかる。またここでは示していないが、印加す

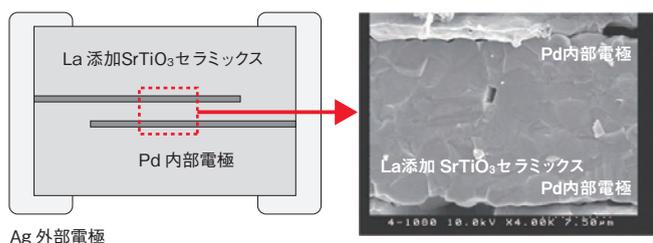


図1 作製した素子の構造模式図と断面の電界放射走査電子顕微鏡像

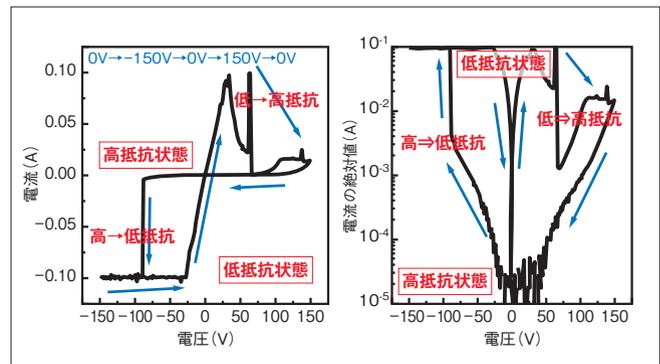


図2 作製した素子の典型的な電流-電圧特性 a: リニアスケール b: セミログスケール

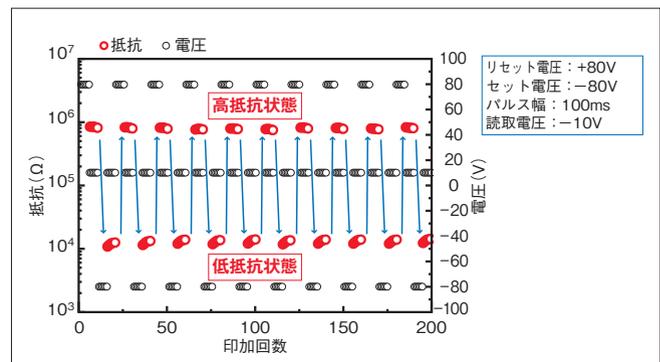


図3 電界誘起抵抗スイッチング特性

るセット、リセット電圧、回数、パルス幅を変えることにより高抵抗、低抵抗状態の間の中間の抵抗状態も作ることが可能である。このような特性は、薄膜ReRAMデバイスでも報告されており、多値化によるメモリー密度の向上につながるとして期待されている。

次に、抵抗メモリー特性を調べるために室温から125°Cまでの複数の温度にて、高抵抗、低抵抗状態それぞれのメモリー特性を評価した。評価は、各低抵抗状態にスイッチングさせた後に、60秒間隔で-10Vの電圧で抵抗値を読み取り行った。図4から、室温では5時間経過後も高抵抗、低抵抗状態間の抵抗差が1桁以上あり、本素子が長時間のメモリー特性すなわち不揮発性を示すことが明らかになった。しかし、高抵抗状態のメモリー特性は安定しているものの、温度が高くなるに従い低抵抗状態の抵抗が時間経過とともに高抵抗化する現象が認められ、125°Cでは160分後に低抵抗状態の抵抗値が高抵抗状態の抵抗と同じになる。つまり温度が高くなるに従って、メモリー特性が劣化してしまう課題があり、実デバイスに適用するためには低抵抗状態のメモリー特性の改善が不可欠であるといえる。このような低抵抗状態のメモリー特性の課題は、Pt電極と導電性SrTiO<sub>3</sub>単結晶のショットキー接合型の薄膜ReRAMデバイスなどでも確認されている。電界により引き起こされた何らかの状態が徐々に初期の状態へ緩和していつているものと考えられ、特性改善にはまずは抵抗変化現象の起源を明らかにする必要がある。

そこで電界による抵抗変化現象の起源を調べるために、高抵抗状態、低抵抗状態の素子のインピーダンス測定を行った。結果を図5に示す。作製した素子では、図6のバンド模式図のように一般的なSrTiO<sub>3</sub>バリスタと同じく粒界には粒界障壁、電極界面にはショットキー障壁が形成されているものと考えられる。得られたインピーダンス特性は、バンド模式図を表現する並列に接続されたC(容量)とR(抵抗)が3つ直列につながった等価回路モデルでフィッティングすることができる。粒内、粒界、電極界面のパラメーターは表1に示す通りである。求められたパラメーターから、高・低抵抗の抵抗変化前後で粒内の抵抗はほとんど変化していないのに対し、粒界の抵抗が約2桁と一番大きく変化しており、作製した素子の抵抗変化現象は主に粒界の抵抗が変化していることに由来していることが

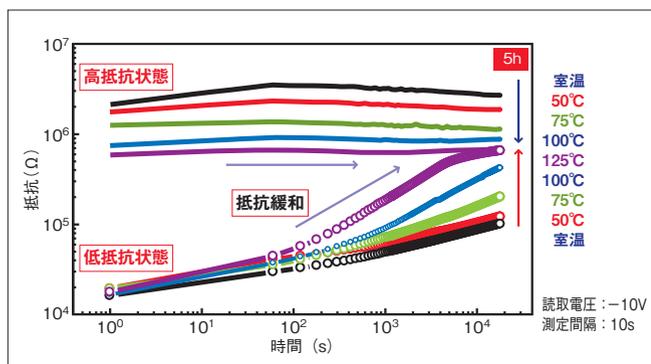


図4 複数の温度における高抵抗、低抵抗状態の抵抗メモリー特性

明らかになった。細かなメカニズムに関しては検証が必要であるが、本結果と素子の電圧非直線性から粒界に形成された粒界障壁が電圧により欠陥の移動や界面準位への電荷の捕獲などにより変調を受け、抵抗が大きく変化しているものと推測される。

以上のように、まだまだ抵抗スイッチング・メモリー特性に課題があり、メカニズムに関しても不明な点が多いものの、SrTiO<sub>3</sub>セラミックスにおいても薄膜ReRAMデバイスと同等の大きな抵抗変化を実現し、抵抗変化発現に粒界が寄与している可能性を示すことができた。今後は特性の安定化とメカニズムの解明を進め、セラミックスを用いた新しい機能性素子の応用に向けて取り組みを行っていく予定である。

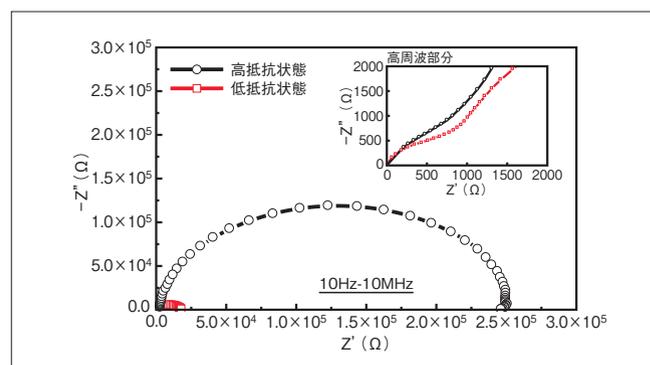


図5 高抵抗、低抵抗状態のインピーダンス特性  
挿入図は原点付近の拡大図で高周波領域のインピーダンス特性を示す。

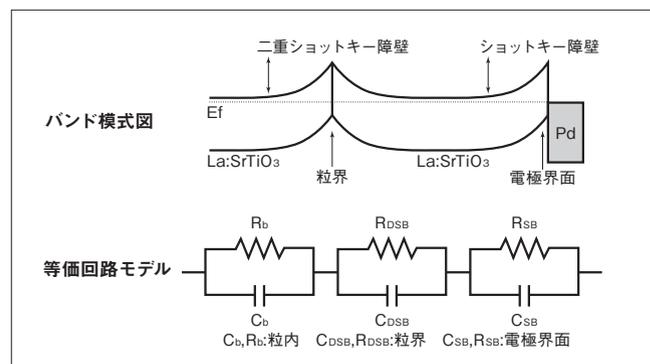


図6 素子のバンド模式図と等価回路モデル

表1 粒内、粒界、電極界面のパラメーター

抵抗状態	C <sub>b</sub> (F)	R <sub>b</sub> (Ω)	C <sub>DSB</sub> (F)	R <sub>DSB</sub> (Ω)	C <sub>SB</sub> (F)	R <sub>SB</sub> (Ω)
高抵抗	3.2×10 <sup>-11</sup>	1.8×10 <sup>3</sup>	4.1×10 <sup>-10</sup>	1.8×10 <sup>5</sup>	4.9×10 <sup>-10</sup>	6.7×10 <sup>4</sup>
低抵抗	3.1×10 <sup>-11</sup>	1.3×10 <sup>3</sup>	4.3×10 <sup>-10</sup>	2.0×10 <sup>3</sup>	3.8×10 <sup>-10</sup>	1.3×10 <sup>4</sup>

【用語説明】

- ・巨大抵抗変化現象 (CER: Colossal Electroresistance Effect) :  
電圧印加により1桁以上の大きな抵抗変化を示し、その抵抗状態を記憶することができる現象。逆電圧印加により抵抗状態が変化するものはバイポーラ型、同一極性の電圧により抵抗状態が変化するものはノンポーラ型もしくはモノポーラ型という。
- ・ReRAM (Resistance Random Access Memory) :  
CER現象を利用した不揮発性半導体メモリーの一種。

# 良好な温度特性をもつ 高結合ZnO/水晶構造弾性表面波デバイス

原論文 | “Improvements in Temperature Characteristics and Bandwidth for ZnO/Quartz Structure with Large Coupling Factor”, Japanese Journal of Applied Physics, 49 (2010) 07HD25  
 “高結合ZnO/水晶構造デバイスにおける温度特性改良”, 第30回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム, pp.601-602, 2009.

村田 崇基、門田 道雄、松田 賢二、木村 哲也、橋本 研也\* 【\*千葉大学大学院工学研究科】  
 [筆頭著者はUSE2009奨励賞を受賞]

弾性表面波(SAW)フィルタは従来、所望の帯域が広がったため良好な周波数温度特性(TCF)がそれほど重視されなかった。しかし近年、移動体端末向けマルチメディア放送MediaFLO™等のアプリケーションにて比較的狭帯域なSAWフィルタの要求が出てきており、良好なTCFの必要性が高まっている。今後このような需要に応えるため、本研究でTCFが良好で比較的狭帯域なSAWフィルタの検討を行った。TCFが正の水晶基板とTCFが負のZnO薄膜を組み合わせた基板を用い、電極設計を最適化することにより、良好なTCFと所望の電気機械結合係数が得られることを理論計算と実測にて確認した。当構造でこれまで実現されていなかった多重モード共振子型設計を採用してTCF≒0かつ比較的狭帯域なフィルタを実現した。

良好なTCFをもつ高周波SAWフィルタ用基板材料として水晶、Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、ランガサイト、ZnO/水晶、SiO<sub>2</sub>膜/LiNbO<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>膜/LiTaO<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>膜/高密度電極/LiNbO<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>膜/高密度電極/LiTaO<sub>3</sub>などが報告されている。米国のMediaFLO™の周波数は716.5~721.5MHzであり比帯域が約0.7%と小さいため、この用途には水晶やLi<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、ランガサイト、SiO<sub>2</sub>膜/LiNbO<sub>3</sub>は電気機械結合係数(k<sup>2</sup>)が適合しない。k<sup>2</sup>が適当で、かつ温度特性が良い材料となると、ZnO/IDT/水晶構造もしくはSiO<sub>2</sub>/高密度電極/LiTaO<sub>3</sub>に可能性がある。前者はk<sup>2</sup>が所望の値より小さく後者はTCFとk<sup>2</sup>が所望の値と少し異なるものの、ZnOやSiO<sub>2</sub>の膜厚、IDT電極材料、水晶やLiTaO<sub>3</sub>の方位角の最適化で克服できる可能性がある。このうち、本研究では、前者のZnO/IDT/水晶構造を検討することとした。

正のTCFをもつ方位角の水晶基板と負のTCFをもつZnO膜とを組み合わせることで、良好なTCFと比較的大きなk<sup>2</sup>が得られることがトランスバーサル型のSAWフィルタで報告されている。しかし、この構造は反射係数が小さく共振子型デバイスに適していない。本研究で狙う狭帯域RFフィルタ用途には、良好なTCFはそのままに、もう少し大きいk<sup>2</sup>と最適な反射係数をもつ構造が必要とされる。

図1にZnO膜/水晶構造におけるk<sup>2</sup>の計算値と実測値のZnO膜厚依存性を示す。ZnO膜/IDT/水晶構造および短絡電極/ZnO膜/IDT/水晶構造では、ZnO膜厚が大きくなるにつれてk<sup>2</sup>が増加し、0.45λ~0.5λ近傍で最大となることがわかる。この結果より、ZnO膜厚は0.45λ~0.5λ付近を狙いつつ、TCF≒0や反射係数も考慮して、電極材料、電極膜厚、ZnO膜厚、水晶基板カット角などの構造の最適化について議論を行う。

多重モード共振子型フィルタを設計として用いるにはIDTにそれなりの反射係数が要求されるため、電極材料から再考する必要がある。

図2にZnO/IDT/27°Y-X水晶構造にてIDT電極にAl、Cu、Ni、Au、Ptを用いたときの電極膜厚と反射係数の関係を有限要素法(FEM)にて計算した結果を示す。図示の範囲では、Alは常に負の反射係数を持ち、電極膜厚が大きくなるにしたがって反射係数の絶対値は大きくなっている。一方CuやNiは電極膜厚が0.05λから0.06λの間で零となり、この付近では十分な反射係数が得られない。AuやPtは常に正の反射係数を持ち、0.02λから0.07λの範囲で値も増加している。

次にk<sup>2</sup>の観点より電極材料を検討する。図3にZnO/電極/27°Y-X水晶構造にてさまざまな電極材料を用いたときの電極膜厚

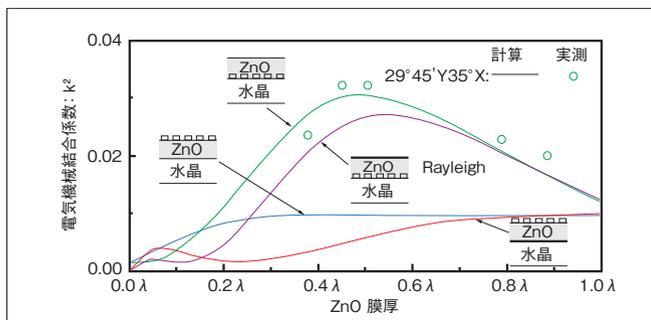


図1 ZnO膜/水晶構造における電気機械結合係数のZnO膜厚依存性

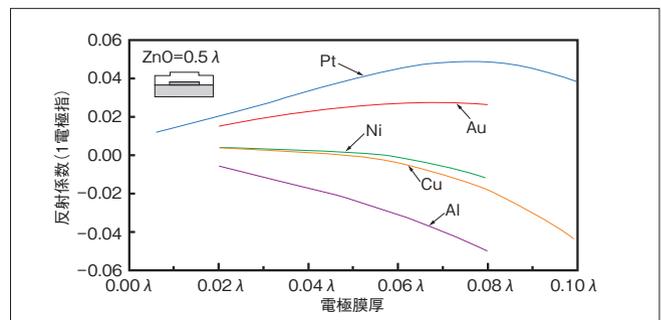


図2 ZnO/さまざまな電極/27°Y-X水晶構造における電極膜厚と反射係数の関係

と $k^2$ の関係はFEMにて計算した結果を示す。 $k^2$ はAlが最も大きく、Ptが最も小さい。図示の範囲ではAl、Ni、Cuは膜厚が変化してもそれほど $k^2$ は変化しないが、Ptは膜厚が大きくなるとさらに小さくなる。

これらの結果より、Cu、Ni、Ptは今回の検討より外すこととした。

Al電極とAu電極について、図4にZnO/電極/27°Y-X水晶構造におけるメタライゼーション比と反射係数の関係を示す。Alはメタライゼーション比0.37で反射係数の正負が反転し単調減少しているのに対して、Auではメタライゼーション比0.3以上で減少しているものの、メタライゼーション0.7までは正の領域にある。また、図5にZnO/電極/27°Y-X水晶構造におけるメタライゼーション比と $k^2$ の関係を示す。図示の範囲ではAl電極はメタライゼーション比0.45付近で $k^2$ が最大となり、Au電極は0.3付近で最大となっている。

これらの検討から、実際に試作可能な電極幅の値を考慮すると、今回のフィルタ設計向けには電極はAuでメタライゼーション比0.3辺り、電極膜厚0.02~0.03 $\lambda$ を選択することが望ましいと考えられる。先に述べたように今回の素子構造は $k^2$ を大きくするためにZnO膜厚を0.5 $\lambda$ と厚くしている。また、電極材料もAlからAuに変更したためTCF $\approx$ 0とするには水晶のカット角の最適化が再び必要となる。ZnO膜は負のTCFをもつため、水晶基板は正のTCFをもつ角度を選ぶ必要がある。図6にさまざまなカット角のZnO/Au電極/水晶共振器フィルタの25~85°CにおけるTCFを示す。実測値と計算値に差があるが、計算に用いたZnO単結晶の定数値が、実際のZnO薄膜と違うためであると考えられる。ZnO膜が厚くなるほど理論値と実測値がずれるという報告があることが裏付け

となっている。図6より、水晶の方位角を浅くするとTCFが改善されることがわかる。実測とのずれを考慮すればZnO膜厚が厚い場合でもTCFを零近傍にもっていくことが可能であると予測できる。

以上の知見をもとに、中心周波数719MHz、通過帯域幅5MHzのMediaFLO™向けRFフィルタを縦結合多重モード共振子型の1段構成で設計した。ZnO膜厚は0.48 $\lambda$ 、Au電極膜厚は0.027 $\lambda$ 、メタライゼーション比は0.3、水晶のカット角は29°45' Y-Xとした。このとき波長 $\lambda$ は3.69 $\mu$ mである。フィルタは2個のIDTと2個の反射器で構成されている。図7に得られたフィルタの通過特性を示す。ピーククロスは712.1MHzにて2.65dBが得られており、中心周波数から3dBの帯域幅は1.03%とMediaFLO™向けとして十分な狭帯域が得られている。また、TCFも良好であり、-20~+85°Cの範囲で中心周波数変動101ppm (TCF換算で+0.96ppm/°C)とTCF $\approx$ 0を達成することができている。

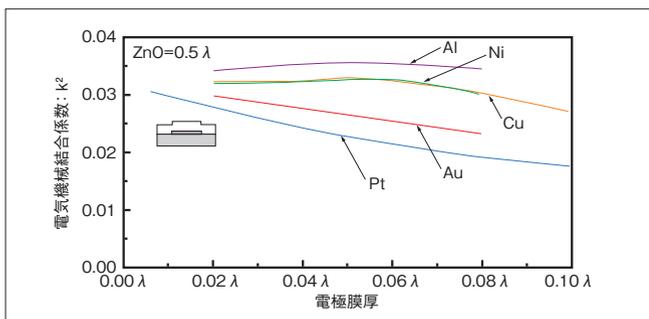


図3 ZnO/さまざまな電極/27°Y-X水晶構造における電極膜厚と電気機械結合係数の関係

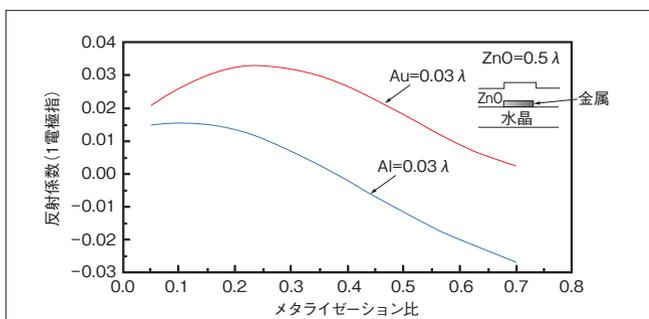


図4 ZnO/電極/27°Y-X水晶構造におけるメタライゼーション比と反射係数の関係

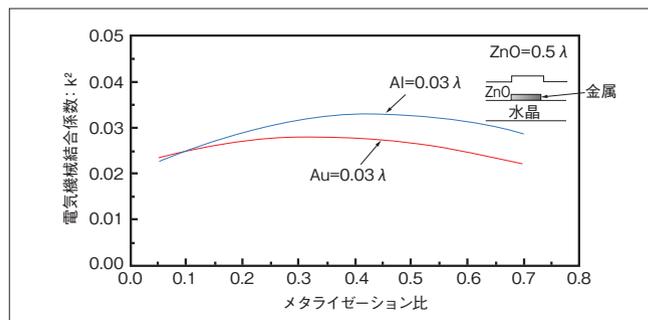


図5 ZnO/電極/27°Y-X水晶構造におけるメタライゼーション比と電気機械結合係数の関係

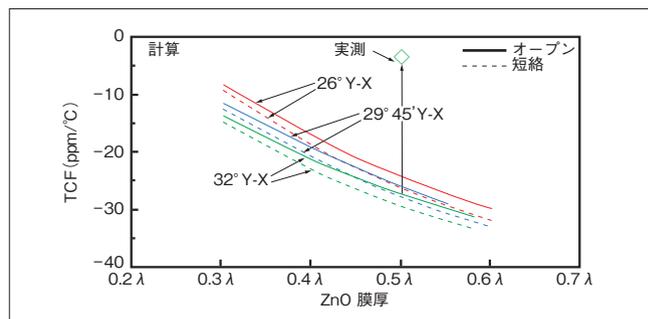


図6 さまざまなカット角の水晶におけるTCFのZnO膜厚依存性 (Campbell & Jonesの手法による計算値)

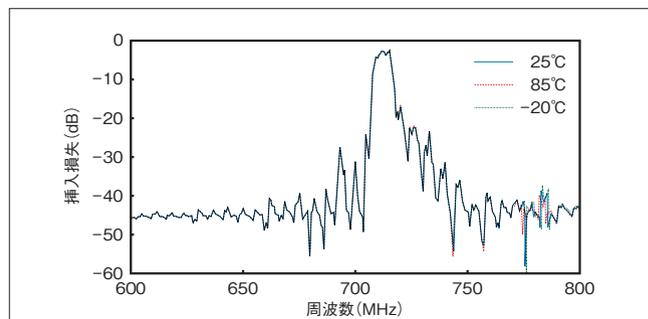


図7 ZnO/Au電極/29°45' Y-X 水晶構造を用いたMediaFLO™向けフィルタの通過特性