アモルファス半導体とその応用

羽山 昌宏*, 山崎 照彦*

* 三菱電機株式会社材料研究所

Amorphous Semiconductors and their Application to Electronic Devices

Masahiro Hayama* and Teruhiko Yamazaki*

* Materials & Electronic Devices Laboratory, Mitsubishi Electric Corporation

As amorphous materials are characterized by atomic disorder, amorphous semiconductors have unique electrical and optical properties such as localized states, mobility edges, states in the gap arising from structural defects, variable-range hopping conduction, and optical absorption. The properties of amorphous semiconductors depend on the deposition method and its deposition conditions because amorphous materials are in non-equilibrium state. While deposition methods using neutral radical species are well known, methods using ion species are recently being considered. Since the discovery of hydrogenated amorphous silicon with structural sensitivity, a new and wide field from basic science to applications to large-area electronic devices has been opened. The basic properties, deposition methods and applications of amorphous semiconductors, particularly hydrogenated amorphous silicon are summarized.

Key words: amorphous material, amorphous semiconductor, hydrogenated amorphous silicon, thin film deposition method, amorphous electronic device

1. はじめに

よく知られているように固体物理学は Bragg 父子による結晶の発見以来、その格子の周期性という基本的概念に基づきその後の量子力学の発展と相まって大きな進歩を遂げた。例えば、金属、半導体等の特徴を表す諸々の物性に関し、それらを司る電子の運動は周期ポテンシャルを通じて運動量空間においてそのエネルギー準位を厳密に定めることができた。これによって様々の結晶の物性がほぼ完全に理解でき、また新しい物質を生む原動力ともなり今日の華々しい電子工学の基礎を築いた。それに反し、アモルファスやガラス等一般に非晶質と呼ばれる物質の性質については、格子の非周期性による数学的取り扱いの困難さが非晶質物質に対する普遍的理解を妨げた。この分野における最も著しい成果は 1958 年 P. W. Anderson (1977 年に Mott と共にノーベル賞を受賞) によって提唱されたランダムな系においてはその

系を司る状態は必ず局在するという局在の理論¹⁾ であろう。

アモルファス物質の中には、アモルファス半導体、ガラス、アモルファス合金、アモルファス磁性体等があり、結晶にない特異な物性と応用を持っている^{2)~6)}。アモルファス半導体研究の起源は 1948 年のゼログラフィ技術と結びついたアモルファス Se まで遡ることができるが、「アモルファス半導体」という用語が出てくるのは遅い。というのは、バンドギャップの概念が結晶による性質であると考えられたため、「アモルファス」と「半導体」とは相入れないと思われていたからである。アモルファス半導体を意識した研究は 1955 年のカルコゲナイドガラスの研究であるが、1975 年に Spear と Le Comber⁷⁾ が、価電子制御が可能である水素化アモルファスシリコン (hydrogenated amorphous silicon: a-Si:H) 膜を初めて発見し、これにより基礎物性から電子材料までの広い新分野が出現した。基礎的には、バンドギャップ概念の見直しや結晶系にない光学的・電気的性質を示した。応用的には、微視的構造や周辺構造に対し敏感すぎない

* 〒661 尼崎市塚口本町 8 丁目 1-1 (1-1, Tsukaguchi-Honmachi 8-chome, Amagasaki, Hyogo, 661 Japan)

という結晶にない構造柔軟性や光学的・電気的性質の可変性が利用でき、広い応用分野を期待することができるようになった。

アモルファス半導体材料としては、 $a\text{-Si:H}$ (バンドギャップ $\sim 1.7\text{ eV}$) の発見後、バンドギャップの広い材料 ($\sim 2\text{ eV}$)⁹⁾ としては、 $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$, $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$ や $a\text{-Si}_{1-x}\text{O}_x\text{:H}$ があり、バンドギャップの狭い材料 ($\sim 1.5\text{ eV}$)⁹⁾ としては、 $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ や $a\text{-Si}_{1-x}\text{Sn}_x\text{:H}$ がある。

アモルファス半導体の膜堆積法としては、主としてラジカル種を用いる高周波プラズマ化学気相堆積法 (Radio Frequency Plasma Chemical Vapor Deposition: RFPCVD) などや主としてイオン種を用いる電子サイクロトロン共鳴プラズマ化学気相堆積法 (Electron Cyclotron Resonance Plasma Chemical Vapor Deposition: ECRPCVD)¹⁰⁾ などがある。

2. 基礎物性²⁾⁻⁸⁾

2.1 非平衡状態と水素結合構造

アモルファスは非平衡状態であり、原子配置は一義的に定まらず、格子の不規則性を持っている。その格子の不規則性は長距離秩序はないが、短距離秩序は存在している。従って、結晶シリコンは4つの結合手をもっているが、アモルファスシリコンにおいても同様に成立している。しかし、ランダムな3次元のネットワーク構造をとるアモルファスでは、この4配位の結合は強すぎるため、シリコンの結合しない手、すなわち未結合手 (ダングリングボンド) を適度に生成した方が歪みエネルギーが小さくなる。水素を含まないアモルファスシリコン ($a\text{-Si}$) では $10^{10}\sim 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ 程度の高密度のダングリングボンドが存在する。そのアモルファスシリコンのダングリングボンドに一個元素、例えば水素を終端した水素化アモルファスシリコン ($a\text{-Si:H}$) は、ダングリングボンドを $10^{15}\sim 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ 程度に著しく減少させることができる。

$a\text{-Si:H}$ 中のシリコンへの水素の結合構造および組成比は試料の作成条件や履歴によって決まるものであり、構造欠陥、電気的・光学的性質等に大きな影響を与える。水素が関係した結合構造は、結合した水素の振動に関する情報が得られる赤外分光法¹¹⁾ により分析できる。図1に、基板加熱をしない ECRPCVD 法による $a\text{-Si:H}$ 膜の赤外吸収スペクトル例¹²⁾ を示す。

2.2 局在密度と構造欠陥

アモルファスシリコンは結晶のように長距離秩序や対称性による強い束縛を受けないために比較的安定に局在準位が存在でき、原子間の結合距離、結合角、2面角の揺らぎを反映して、バンド端はぼけて明確でなくなる。

図1 ECRPCVD 法による $a\text{-Si:H}$ 膜の赤外吸収スペクトル例¹²⁾, (許諾をえて転載 (一部修正))

図2 $a\text{-Si:H}$ と $a\text{-Si}$ の電子状態密度の概念図

このため、禁止帯中にならかな裾を引いた局在電子状態ができる。これは、テールステーツ (tail states) と呼ばれている。加えて、格子欠陥やシリコンのダングリングボンドによって深い局在準位が生じる。これは、ギャップステーツ (gap states) と呼ばれている。

図2は、 $a\text{-Si:H}$ の電子状態密度 $N(E)$ の概念図である²⁾。局在状態の裾は狭く、バンドの中間にダングリングボンドなどによる局在状態がある。移動度端 E_c と E_v は、局在準位と非局在準位の境界であり、 E_c 以上の状態が結晶の伝導帯 (conduction band) に、 E_v 以下の状態が価電子帯 (valence band) に対応している。電気的なバンドギャップを移動度ギャップ (mobility gap: 結晶でのエネルギーギャップに対応) といい、光学的なギャップを光学的バンドギャップ (optical band gap) という。水素を含まない $a\text{-Si}$ は高密度の深い局在準位が存在するため、光学的バンドギャップは定義できないほどである。この深い局在準位はドーピングによるフェルミ準位の移動を妨げ、ドーピング効果や電気伝導に大きな影響を与える。従って、 $a\text{-Si}$ ではドナーやアクセプタ

となる不純物をドーピングしても、いわゆる価電子制御ができない。**a-Si:H** はこのダングリングボンドを水素が終端し、バンドギャップ中の局在準位を大きく減少させるため、例えば、4 配位をとる置換型の燐がドナーとなり、フェルミエネルギーを伝導帯の近傍までシフトさせることが可能になる。**Tail states** は連続的に分布している局在準位であり、この電子状態密度は指数関数的に落ち、光吸収端の指数関数裾を決めている。**Tail states** の落ち方は、価電子帯側に比べ伝導帯側の方が急峻である。物理的には価電子帯の裾を構成している弱い **Si-Si** ボンドの結合軌道は伝導電子帯の裾の弱い **Si-Si** ボンドの反結合軌道よりもより局在しており、構造の乱れに影響されやすいためである。その後、弱い **Si-Si** ボンドのほかに **tail states** に水素も関係していることが解ってきた。結晶と異なり、**a-Si:H** においては水素に終端されないで残るシリコンの電子を 1 個占有して電荷的に中性なダングリングボンドが単独で存在でき、これは不対スピンをもっているため電子スピン共鳴法 (**Electron Spin Resonance: ESR**) により観測される。

強い光照射によって暗導電率と光導電率が共に減少し、熱加熱によって回復する光劣化現象: **Staebler-Wronski** 効果が **a-Si:H** 膜で見い出された¹³⁾。この現象は結晶シリコンでは見られず、アモルファス特有のものであり、ダングリングボンドによる欠陥と関係している。

a-Si:H は非平衡状態にあるので、構造欠陥密度は熱平衡の概念が適用されないと思われる。しかし、**a-Si:H** においてもダングリングボンド密度やドナーとアクセプター密度は熱平衡過程によって決まるという提案が 1986 年にされ、裏づける実験データが出されている^{14), 15)}。

2.3 運動量保存則の緩和と光学的性質

アモルファスでは波数 (k) 空間においても規則性がないため光学遷移を起す k 選択則が成立しなくなる。結晶シリコンのバンドギャップは 1.1 eV と一定値をとり、光遷移確率は間接遷移型であるため小さい。アモルファスは k が寿命をもっていると考えられ、あたかも直接遷移型半導体と類似の吸収端の立ち上がりを示すと考えられている。このため、**a-Si:H** における光吸収係数は結晶シリコンより 1 桁以上大きいものが得られ、この性質は応用上重要となっている。

吸収端のスペクトル形状は、光吸収係数 α の大きい領域 ($10^3 < \alpha < 10^5 \text{ cm}^{-1}$) では経験的に光学的バンドギャップ E_g と光吸収係数 α は、

$$(\alpha \hbar \omega)^{1/2} = B(\hbar \omega - E_g) \quad (1)$$

の関係が成立することがわかっている。式 (1) より光学的バンドギャップは定義されている。 B 値は比例定数で、光学的バンドギャップと共に大きくなる傾向があ

る。光学的バンドギャップは結晶シリコンの 1.1 eV に対し、**a-Si:H** は水素含有量と共に $1.7 \sim 2.0 \text{ eV}$ と大きくなる。

2.4 電気的性質と価電子制御

アモルファス半導体の直流伝導にはバンド伝導と局在準位間のホッピング伝導があるが、**a-Si:H** はダングリングボンドターミネータにより局在準位密度が極めて小さくなり、電気伝導はバンド伝導が支配的となり室温で活性化型の伝導を示す、すなわち、 $\exp(-E_a/kT)$ と表される。ここで、 E_a は活性化エネルギーで $E_a = E_C - E_F$ (または $E_F - E_V$) である。ドーピングによって、フェルミ準位が移動度端 E_C に近づくにつれ E_a は小さくなる。上で無視した局在準位のホッピング伝導としては、最近接ホッピングと広範囲ホッピング (**variable range hopping**) の 2 種がある。

最近接ホッピングは最近接のドナーサイトにフォノンの吸収や放出を伴って移る電子の運動で、最近接ドナーサイト間の波動関数の重なりが大きいつきに起こり、電気伝導度の温度依存性は活性化型になる。

広範囲ホッピング伝導は離れたサイトのエネルギー差が小さい時、波動関数の重なりが小さくてもフォノンの助けをかりてホッピングするものである。ダングリングボンドに起因する深い準位の伝導や低温での **tail states** の伝導がこれである。広範囲ホッピング伝導は、 $T^{-1/4}$ 則と呼ばれ、 $\exp(-\text{const.}/T^{1/4})$ と表される。**a-Si:H** は、 200 K 以下の低温では広範囲ホッピング伝導が支配的になることが知られている。

結晶シリコンに、III 族 (例えばホウ素) 又は V 族 (例えば燐) の元素を微量にドーピング (**dope**) すると、それぞれアクセプタまたはドナー準位が形成できるが、**a-Si:H** に対しても同じことが成立することがわかっている。これは、アモルファスといえども化学結合状態に関しては結晶と良く似ていることと関係している。 n 形への制御は、グロー放電法においてホスフィン (**phosphine: PH₃**) ガスをシラン (**silane: SiH₄**) ガスに混合し、その混合比でドーピング量を制御できる。 p 形はジボラン (**diborane: B₂H₆**) ガスを **SiH₄** ガスに混合して得られる。これにより暗導電率は 10 桁程度の変化を示す。ノンドーピングの膜の暗導電率は結晶シリコンの $10^{-8} \sim 10^{-4} \text{ S/cm}$ に対し $10^{-9} \sim 10^{-10} \text{ S/cm}$ と数桁小さいものが得られる⁷⁾。この小さな暗導電率はフォトダイオードや薄膜トランジスタなどへの応用に活かされる。**a-Si:H** 中のドーパントの形としては、例えば、燐イオン (**P⁺**) は、そのごく一部分は 4 配位として組みこまれるが、残りの大部分は 3 配位になるかあるいはその周囲に新たな欠陥をつくる。つまり、不純物を入れても置換型ドーパントにならないものがある。この時、ドーピング効率 η は全燐 (**P**) 元素

の密度 N_0 の $-1/2$ 乗に比例する¹⁸⁾。

2.5 光電的性質と可視光域光感度

光電流 (I_{ph}) は、光によって生じた自由キャリアが再結合する前に電極に到達した時に流れる。光励起下での電流と暗電流の差として、多数キャリアを電子とすると、

$$I_{ph} = e\mu E \Delta n \\ = \eta\mu\tau \cdot eEN_0(1-R) \cdot \{1 - \exp(-\alpha D)\} \quad (2)$$

と表される。ここで、 μ と E はそれぞれ移動度と電場を表し、 Δn は余分に作られたキャリア数である。又、入射光の単位面積当たりの光子数、 $a\text{-Si:H}$ の反射率・量子効率・膜厚をそれぞれ N_0 , R , η , D とする。

図 3 は、 $p\text{-i}$ 接合型の $a\text{-Si:H}$ フォトダイオードの光感度特性である¹⁷⁾。光感度のピーク波長は接合構造や膜厚などによって多少変えることができるが、 $a\text{-Si:H}$ 膜の光学的バンドギャップが 1.7 eV 程度のため、可視光

図 3 $p\text{-i}$ 接合型 $a\text{-Si:H}$ フォトダイオードの光感度特性¹⁷⁾ (許諾をえて転載 (一部修正))

図 4 ECRPCVD 法と RFPCVD 法による $a\text{-Si:H}$ 膜における $\eta\mu\tau$ と ESR スピン密度との関係²¹⁾ (許諾をえて転載 (一部修正))

●・ECRPCVD
○・RFPCVD

域に光感度をもち、光センサや太陽電池に応用できる。長波長側での光感度の減少は、入射光エネルギーが光学的バンドギャップより小さくなり、 $a\text{-Si:H}$ 膜の光吸収係数が減少するためでもある。短波長側での光感度の減少は表面近くで吸収される光の量が増加するため、多数キャリアである電子の再結合時間に対し電極までの移動時間が長くなるためでもある。

図 4 は、ECRPCVD 法及び RFPCVD 法による $a\text{-Si:H}$ 膜における $\eta\mu\tau$ (式 (2) 参照; 光電的特性の指標、大きいほどよい) と ESR スピン密度 (N_s) との相関を見たものである²¹⁾。ESR スピン密度の減少、つまり、シリコンの未結合手の減少にともなって $\eta\mu\tau$ は大きくなり、ダングリングボンドが再結合中心として作用していることを示している¹⁸⁾。150 nm/min 程度的高速成膜速度にもかかわらず ECRPCVD 法による膜の $\eta\mu\tau$ は、通常の RFPCVD 法の基板温度 250°C 、成膜速度 25 nm/min の膜に比べ、同じ ESR スピン密度にもかかわらず大きな光電的特性が得られている。これは後述するように、イオンの照射効果によるものである。

3. アモルファスシリコン膜の作製法と前駆体

アモルファスは非平衡状態であり、同一素材でも作製法や作製条件によって状態と性質が異なってくる。例えば、作製法や作製条件によって $a\text{-Si:H}$ 膜の局在状態、水素の結合・組成比が異なり、電気的・光学的性質が大きく違ってくる。現在、価電子制御ができるアモルファス半導体物質はすべて気相から堆積される方法でしか作られず、膜状である。

$a\text{-Si:H}$ 膜の形成法は 2 つに大別できる。一つはシリコン原子を含むシラン SiH_4 系のガスをプラズマや光や

表 1 アモルファスシリコンの膜堆積法

1. 化学気相堆積法 (CVD)
(1) グロー放電を主とするもの
① DC グロー放電
② 誘導結合型グロー放電
③ 容量結合型グロー放電
④ ECR 放電
⑤ 励起種 CVD
(2) 光励起を主とするもの
① 直接光分解
② 水銀増感光分解
(3) 熱分解を主とするもの
① 常圧 CVD
② 減圧 CVD
2. 物理気相堆積法 (PVD)
(1) 反応性スパッタ法
(2) 蒸着機構を主とするもの
① 真空蒸着
② イオンクラスタービーム蒸着

熱などによって分解し膜堆積を行う化学気相堆積法であり、他はシリコン固体を加熱やスパッタによって膜堆積をおこなう物理気相堆積法である。現在のアモルファスシリコンの膜堆積法の種類を表1に示す。これらの中でグロー放電法は膜質が良く実用性が最も高いため、工業的にはこの方法が用いられている。

グロー放電法の成膜機構は、次のようなステップが考えられている。

- ① プラズマによる原料ガスの分解過程
- ② 分解によって生成されたラジカル・イオンの気相反応・輸送過程
- ③ 成長表面における表面反応過程

SiH_4 のグロー放電法において、電子との非弾性衝突によって中性ラジカル種 SiH_x ($x=0\sim3$)、イオン種 SiH_x^+ ($x=0\sim3$) が生成される。中性ラジカル種とイオン種の生成比は、通常の $0.1\sim1$ Torr の高周波プラズマでは中性ラジカル種、 10^{-8} Torr 以下のプラズマではイオン種の生成が多くなることが分かっている。基板上にアモルファスシリコンが形成される過程は、活性種のダングリングボンドへの結合、および水素結合への挿入反応や水素分子の脱離を伴うものが考えられている。

a-Si:H の高品質化のために、通常のグロー放電法においては前駆体として付着係数が小さい中性ラジカル種が望ましいと考えられているため、小さな成膜速度しか期待できない¹⁹⁾。このため、高品質化を伴った a-Si:H の堆積速度の向上は1つの課題であった。通常のグロー放電法では、イオン種はシリコン系のダストを発生させる原因となり、又膜へのイオン衝撃により膜損傷を起こして膜質を劣化させると考えられた。

そこで、図5に示すような気相中での反応を減少するための低いガス圧力でイオンが多量に生成でき、低運動

図6 ECRPCVD法とRFPCVD法によるa-Si:H膜の光導電率と成膜速度との関係²⁰⁾ (許諾をえて転載(一部修正))

エネルギーのイオン衝撃が可能な新しい発散磁場型の電子サイクロトロン共鳴プラズマ化学気相堆積法(ECRPCVD)を用いて、Hayama等はa-Si:H膜を調べた^{12), 20), 21)}。

図6は、光導電率(σ_{ph})と成膜速度との関係をECRPCVD法(基板加熱なし、1mTorr)による膜と通常のRFPCVD法($T_s=250^\circ\text{C}$, 1 Torr)による膜について比較したものである²⁰⁾。RFPCVD法では中性ラジカル種が優勢であり、せいぜい40~50 nm/minの成膜速度しか得られず、30 nm/min以上の成膜速度では光導電率が低下していく。一方、ECRPCVD法はRFPCVD法では実現不可能であった170 nm/minという高速成膜速度を実現し、光導電率は成膜速度と共に大きくなり、大きな光導電率が得られることが示された。これは、ECRPCVD法では電子とイオンの両方が発散磁場によりプラズマチェンバから試料室に効果的に輸送され、膜表面への付着確率が非常に高いシランのイオン種が照射されることと気相中のポリマーの生成が抑制されるためである。この時、ダングリングボンド、水素含有量、(SiH_2)_n(図1参照: 845 cm^{-1} bending mode), SiH_2 (図1参照: 2090 cm^{-1} stretching mode)を減少させるが、 SiH (図1参照: 2000 cm^{-1} stretching mode)はRFPCVD法より多くほとんど一定である¹²⁾。つまり、 SiH_x のイオン照射量の増加は成膜速度の増加を起こすと共に、水素引抜き反応及び水素脱離反応を促進し、ポリシラン相を減少させ、光導電率を増加させる役割を果たす。又、基板温度が低い時は、RFPCVD法も同様に膜中の(SiH_2)_nが多くなるが、基板加熱なしのECPCVD法による膜の(SiH_2)_nはRFPCVD法での約 200°C の基板温度に対応し、 SiH_x イオン照射による低温化と良好なシリコンネットワーク構造の形成が認められている。

このように、ECRPCVD法によるa-Si:H膜の堆積

図5 発散磁場型ECRPCVD装置²⁰⁾ (許諾をえて転載)

においてはイオン照射効果は低い基板加熱温度と高速成膜速度を実現し、大きな光電的特性が得られ、前駆体として低ガス圧力で低運動エネルギーのイオン種が望ましいことがわかってきた。

4. アモルファス半導体の電子デバイスへの応用

固体電子工学及び電子産業の目覚ましい進歩は、シリコンテクノロジーを代表とする結晶半導体の技術に支えられてきたといえる。これは、結晶半導体の高純度および完全結晶化技術、薄膜形成技術、微細加工技術等の発展に基づくものであった。そして、これら技術は電子機器の高性能化、高機能化、小型化、薄膜化、省エネルギー化を推進してきた。しかし、結晶半導体の技術の進歩は電子機器全体の変革を促進することによって、他方で、結晶半導体が不得手な分野での新しい電子デバイスと機能材料の必要性を顕在化させた。この例として、人間と機械のインターフェースである画像情報機器、集積回路の進歩によっても実現が難しい大容量メモリ、光応用の進展によって必要とされる光電子デバイス等が挙げられる。これらの分野において、結晶半導体の寸法制限以上の大面積電子デバイスへの応用、結晶半導体では一義的に決定されている光エネルギー領域の可変性、可視光に透明な基板上への膜堆積などの技術開発がなされている。

アモルファス半導体の応用の歴史は、1950年のアモルファス Se の複写機への応用、および 1968 年のカルコゲナイドガラスのスイッチング素子への応用に始まり、その後 1973 年のカルコゲナイドガラスの撮像管への応用を経て、工業的な本格的な応用は 1975 年の価電子制御可能な a-Si:H の発見から始まった。a-Si:H の応用は、1976 年のアモルファスシリコン太陽電池で始まる。アモルファスシリコン太陽電池 (1980 年)、感光ドラム (1984 年)、密着型イメージセンサ (1985 年)、TFT 液晶テレビ (1987 年) といずれも世界に先駆けて日本において商品化が開始された。

アモルファス半導体材料の大きな応用分野のものを以下に述べる。

(1) TFT (薄膜トランジスタ) 液晶ディスプレイ

液晶ディスプレイの画素のスイッチング素子として a-Si:H 薄膜トランジスタ (Thin Film Transistor: TFT) を用いた a-Si:H TFT-LCD (液晶ディスプレイ) の構造図を図 7 に示す²²⁾。ガラス基板上に、低温で大面積の膜堆積が出来る a-Si:H 膜の特長を活かしたものである。薄膜トランジスタのオン電流 (I_{on}) は $\sim 10^{-6}$ A、オフ電流 (I_{off}) は $\sim 10^{-12}$ A で、 I_{on}/I_{off} 比は $\sim 10^6$ が得られている。結晶シリコンに比べてアモルファスなるが故に、電界効果移動度 (μ_{FE}) は、 $0.1 \sim 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と小

図 7 a-Si:H TFT-LCD の構造例²²⁾ (許諾を得て転載)

図 8 p-i 接合型 a-Si:H フォトダイオードアレイを用いた密着型イメージセンサの構造例¹⁷⁾ (許諾を得て転載)

さいが、電圧駆動する液晶表示素子のスイッチング素子には十分である。

a-Si:H TFT を用いた液晶ディスプレイは、1~14 インチのものができるようになり、TV、ラップトップコンピュータ、車や飛行機用等、大きな市場が予測されている。

(2) イメージセンサ

イメージセンサの小型化をはかるため、可視光で光感度をもち大面積化ができる a-Si:H 膜が応用できる。バンドギャップが結晶シリコンの 1.1 eV に対し、a-Si:H は 1.6~1.8 eV であるため、人間の視感度に近いスペクトル感度を有しているため光センサとして補正する必要がない。また、ドーピングしない水素化アモルファスシリコンは、結晶シリコンに比べ暗導電率が非常に小さいので、素子間の膜の分離を必ずしも必要としないので、簡単な構造の素子が作製可能になる。

フォトダイオードを一行に並べた密着型イメージセンサは縮小光学系を必要とせず、小型で軽量であるため、ファクシミリやプリンタ等に応用できる。

図 8 は、p-i 接合型アモルファスシリコンフォトダイオードを用いた密着型イメージセンサの構造図である¹⁷⁾。光電流は 1 nA (570 nm, 100 lx)、暗電流は 1 pA

以下で、明暗電流比は 1000 以上が得られ、実用上十分な値である。

(3) 太陽電池

バンドギャップが結晶シリコンの 1.1 eV に対し、水素化アモルファスシリコンは 1.6~1.8 eV であるため、太陽エネルギーのスペクトルに近い。

a-Si:H 太陽電池が最初に発表された 1976 年の変換効率は 2.3% であったが、オイルショックに伴うエネルギー問題、公害問題、宇宙でのエネルギー源などから精力的に研究開発が行われ、大面積で 10% 程度が可能になってきた。変換効率の向上のために、材料の高品質化と新構造の研究が行われている。信頼性においては、光劣化が課題である。

(4) 感光ドラム

a-Se を用いて商品化された感光ドラムは、a-Si:H に移行しつつある。a-SiC:H や a-SiGe:H などの合金材料の出現により価電子制御やヘテロ接合界面を用いたブロック層を持たせて感度を改善し、長寿命で高感度で低雑音の良い画像コピーができるようになった。膜厚が 10 μm 以上と厚いため、高速の成膜速度と a-Si:H 表面電荷の非光照射部での保持が課題である。

5. おわりに

アモルファス半導体の物性とその応用は多くの研究開発者によって独自の大きな分野に形成されてきたが、まだ未開拓な領域が残されていると思われる。電子的性質と電子デバイスへの応用以外にもアモルファスの興味ある領域があるし、長距離秩序が不要であるため多くの元素からなる新素材が可能であり、作製技術の進展に伴って多成分系の新しいアモルファス材料の出現が今後期待される。

(1990 年 5 月 21 日受理)

文 献

- 1) P. W. Anderson: *Phys. Rev.*, **109**, 1492 (1958).
- 2) N. F. Mott & E. A. Davis: "Electronic Proc-

esses in non-crystalline materials", Clarendon Press, Oxford, (1979).

- 3) 菊地 誠監修, 田中一宜編: "アモルファス半導体の基礎", オーム社, (昭和 57 年).
- 4) "Semiconductors and Semimetals Vol. 21, "Hydrogenated Amorphous Silicon Part A, B, C and D", ed. by J. I. Pankove, Academic Press, London (1984).
- 5) 高橋 清, 小長井誠編: 「最新アモルファス Si ハンドブック」, サイエンスフォーラム, (1983).
- 6) "Glow-Discharge Hydrogenated Amorphous Silicon", ed. by K. Tanaka, KTK Scientific Publishers, Tokyo, (1989).
- 7) W. E. Spear & P. G. Le Comber: *Solid State Commun.*, **17**, 1193 (1975).
- 8) 浜川圭弘: 応用物理, **53**, 863 (1984).
- 9) 清水 勇: 応用物理, **53**, 865 (1984).
- 10) S. Matuo & M. Kiuchi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**, L210 (1983).
- 11) E. C. Freeman & W. Paul: *Phys. Rev.* **B18**, 4288 (1978).
- 12) M. Hayama, H. Murai & K. Kobayashi: *J. Appl. Phys.*, **67**, 1356 (1990).
- 13) D. L. Staebler & C. R. Wronski: *Appl. Phys. Lett.*, **31**, 292 (1977).
- 14) J. Kalalios & R. A. Street: *Phys. Rev.*, **B34**, 6014 (1986).
- 15) Z. E. Smith & S. Wagner: *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 688 (1987).
- 16) R. A. Street: *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 1187 (1982).
- 17) M. Hayama: *IEEE Trans. Electron Devices*, **37**, 1271 (1990).
- 18) R. A. Street: *Philos. Mag.*, **B46**, 273 (1982).
- 19) A. Matuda & K. Tanaka: *J. Appl. Phys.*, **60**, 2351 (1986).
- 20) M. Hayama, K. Kobayashi, S. Kawamoto, H. Miki & Y. Onishi: *J. Non-Crystalline Solids*, **97/98**, 273 (1987).
- 21) K. Kobayashi, M. Hayama, S. Kawamoto & H. Miki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 202 (1987).
- 22) H. Sakamoto, M. Hayama, H. Takasago, T. Sugiura, K. Yamane, H. Arai, Y. Tokutomi, T. Ando, K. Watanabe, H. Miki & Y. Onishi: *Proc. SID.*, **28/2**, 145 (1987).