資 料

アモルファスシリコン材料[†]

津 田 信 哉*

1. はじめに

近年、新しいオプトエレクトロニクス材料の一つとしてアモルファス半導体の研究が盛んになってきた。中でもアモルファスシリコン (a-Si) は、その特徴を生かした新機能デバイスが続々と開発されている。本稿では、光関連新素材としての a-Si および a-Si アロイを中心に、その概要、形成法、物性、各種デバイスへの応用及び今後の展開について概説する。

2. アモルファスシリコンの特徴

「アモルファス」とは「はっきりした形を持たない」という意味で結晶と対比して非晶質と訳され、一般に原子配列が長距離秩序を持たない物質を表す。しかし、短距離秩序は結晶と同様に保たれており、バンドギャップ等の主な物性は、近距離の原子結合状態で定まる。

アモルファス半導体は As, Se, Te などを母材とするカルコゲン系と Si, Ge などを母材とするテトラヘドラル系とに大別される。1970年代前半までは前者の研究が中心であったが、1970年代後半から現在までは、後述の価電子制御が実現した a-Si の研究が盛んに行われている。

2.1 アモルファスシリコン形成法

a-Si 形成法としては、種々の方法が研究されてきたが、従来、蒸着法やスパッタ法で形成した a-Si は局在準位が多く、価電子制御すなわち不純物ドーピング法による伝導型制御ができなかった。ところが、1975年、Spear と LeComber はシラン (SiH₄) ガスのグロー放電分解で形成した a-Si が、価電子制御可能であることを明らかにした²⁾。以来 a-Si の研究開発が急速に進展したのである。

図 1 にグロー放電法の概略を示す。真空中に排気されたチャンバー内に原料ガス (SiH₄) を導入し、対向電極に通常は高周波の電力を印加する。電界で加速された電子が SiH₄ ガス分子と衝突して、SiH₄ が分解され Si が堆積する。その化学反応式は、以下のとおりである。

図1 グロー放電法

Fig.1 Glow discharge method

2.2 アモルファスシリコンの物性

グロー放電法による a-Si では、局在準位の主因である Si ネットワーク中の未結合手（ダングリングボンド）が水素原子により終端され、局在準位密度が大幅に低減されている（図2）。a-Si は単結晶シリコン (c-Si) に比べれば局在準位が多いため、キャリアの移動度や寿命は小さいが、可視光領域での光吸収係数が1桁以上大きい。これは、c-Si が間接遷移半導体であるのに対し、a-Si では長距離秩序の欠

図2 c-Si および a-Si における結合状態モデルとバンドモデル

Fig.2 Structure and band models for c-Si and a-Si

[†] Amorphous Silicon Materials

* 三洋電機株式会社研究開発本部機能材料研究所 Shin-ya Tsuda

落によってk-選択則が緩和されるためである。従って、a-Siは可視光をよく吸収し、光電変換材料として適している。

非平衡状態であるアモルファスの特質により、a-Siは組成を比較的自由に変えることができ、種々のa-Siアロイを形成できる。ワイドバンドギャップ材料としてa-SiC、a-SiN、a-SiOなどの研究が、ナローバンドギャップ材料としてa-SiGe、a-SiSnなどの研究が進められている³⁾。

3. アモルファスシリコンの応用

a-Siは形成法が簡単で各種基板上に、しかも低エネルギーで形成できるなどデバイス作製に好都合な特徴を持ち、太陽電池や光センサー、薄膜トランジスタ、複写機用感光体、発光素子などへの応用が進められている。

3.1 アモルファスシリコン太陽電池

3.1.1 特性向上

図3 各種 a-Si 太陽電池の構造
Fig.3 Structures of various types of a-Si solar cell

図3 (a)に a-Si 太陽電池の基本構造を示す。a-Si 太陽電池は、c-Si 太陽電池などに比べ、製造エネルギーが少なく低コスト化に適していたが、開発当初は変換効率が2%と低かったため、効率向上に力が注がれた。その成果の一つとして、連続分離形成法が挙げられる。従来は、図1に示したような単室炉において、a-Si 太陽電池のp層、i層、n層を形成していたので、不純物の相互混入により特性が悪く、再現性、生産性にも問題があった。筆者等は、半導体の特質が不純物敏感性にあることに着目し、a-Siが高品質化されるほど、不純物密度の低減が重要と考えた。そのことから不純物の相互混入の防止を実現する連続分離形成方式(図4)を開発し、膜の高品質化に成功した⁴⁾。この他、

図4 連続分離形成方式による a-Si 太陽電池製造方法
Fig.4 Consecutive, separated reaction chamber apparatus for the fabrication of a-Si solar cells

多くの研究者により高効率化へのアプローチが検討され、ワイドギャップp型 a-SiC 窓材料の導入 (図3 (b))⁵⁾、透明電極のテクスチャー化による光閉じ込め (図3 (c))⁶⁾、あるいは a-SiGe などのナローバンドギャップ材料との積層による長波長光の有効利用 (図3 (d)) などによって効率が改善されてきた。

一方、太陽電池素子の集合体であるサブモジュールについても、大きな進歩があった。即ち、太陽電池素子1つ当たりの電圧は1V以下と低いため、実用上は図5 (a)に示

図5 集積型 a-Si 太陽電池の構造
(a)従来型太陽電池
(b)集積型タイプ1
(c)集積型タイプ2
Fig.5 Integrated type a-Si solar cell module
(a)conventional solar cell
(b)type 1
(c)type 2

すようにリード線等で直列に接続しなければならない。筆者らは、図5 (b)、(c)に示すように、1枚の基板上に複数の太陽電池素子を一挙に形成し、その電極延長部もしくは素子の端面で隣接する太陽電池を直列接続する集積型構造を開発した。これは a-Siが薄膜であるという特長を利用して、1枚の基板から任意の高電圧が得られるものである。現在、素子分離は主にレーザパターニングが用いられている。これは大面積化に有利であるためで、図6に示す40cm×120cmの大面積基板一体型モジュールも試作されている。集積型構造は a-Si 太陽電池の実用化に大きく貢献し、現在でも連続分離形成方式とともに、世界のスタンダード技術になっている。

図7に変換効率の変遷を示す。多くの開発努力によって急速に効率が向上してきており、現在、10cm角のサブモジュールで11%以上の実効変換効率が得られている。この分野では、日本が世界をリードしてきたが、これは、通産省

図6 大面積一体型太陽電池モジュール
Fig.6 40cm×120cm single-substrate a-Si solar cell module

図7 a-Si 太陽電池変換効率の向上と今後の見通し
Fig.7 Progress of conversion efficiencies of a-Si solar cell

サンシャイン計画のもとでの官学産の連携によるところが大きい。

3.1.2 応用展開

a-Si 太陽電池は当初電卓などの民生用機器用電源として普及した。これは前述の集積型構造によって任意の高電圧が得られることに加えて、蛍光灯の光に対する変換効率は c-Si 太陽電池より高いためである。その後、電力用としての用途が広まり、換気システム、街路灯、郵便ポストなどの独立システムに、配線ならびにメンテナンスが不要等の特徴が発揮されている。

最近では、a-Si が薄膜であるという特徴を活かしたユニークな太陽電池モジュールが開発されてきた。例えば、光を通すシースルー型の太陽電池も a-Si を用いれば実現で

図8 集積型シースルーアモルトンモジュールの構造
Fig.8 Structure of See-through Amortized submodule

きる。図8に示すように、小さな穴を多数設け、穴の部分で光を透過し、他の部分で発電する。図9に示すように、

図9 シースルーアモルファス太陽電池を用いたサンルーフ [マツダ提供]
Fig.9 Car sunroof using see-through a-Si solar cell modules
(photo provided by Mazda)

図10 超軽量フレキシブル太陽電池
Fig.10 New ultra-light flexible a-Si solar cells

既に自動車用サンルーフとして実用化されている。一方、フレキシブルな基板の上に a-Si 太陽電池を形成し、曲げることが可能な超軽量モジュールも試作された(図10)。図11は、このフレキシブル太陽電池モジュールを搭載した有人

図11 ソーラプレーン

Fig.11 Solar airplane using ultra-light solar cell modules

のソーラプレーンであり、1990年夏に初めて北米大陸の横断に成功した。このモジュールを用いたソーラー飛行船も開発された。

a-Si 太陽電池を瓦等の建材と一体化したモジュールも開発されている。図12、図13は、それぞれ太陽電池和瓦およびスレート瓦を設置した例である。和瓦のような曲面で

図12 太陽電池和瓦

Fig.12 Japanese-style solar cell roofing tiles

図13 太陽電池スレート瓦

Fig.13 Slate-type solar cell roofing tiles

も a-Si 太陽電池なら可能である。さらに、太陽電池とインバータ・エアコンとを組み合わせたソーラーエアコンも発売されている。太陽電池の出力とエアコンの消費電力はともに夏の昼にピークをもって、よく似た変化をする(図14)。図15に実際の設置例を示す。ピーク電力の緩和という意味でも好適な応用である。

図14 太陽電池発電量とエアコン消費電力

Fig.14 Generated power of solar cell and load of air-conditioner

図15 ソーラエアコン

Fig.15 Solar air-conditioner

図16 a-Si 太陽電池電力用システム (2 kW)

Fig.16 View of the experimental model house of solar power generating system

a-Si 太陽電池の太陽光発電システムへの応用も種々実験されてきた。図16は世界初の a-Si 太陽光発電システム(ピーク出力2kW)で1981年に完成した。図17は日本最大の四国電力の西条の太陽光発電システムで、この一部に a-Si 太陽電池が使われている。1992年4月から、電力各社は個人の太陽光発電システムから出た余剰電力を購入するようになった。これは逆潮流、即ち、通常の電力系統から電力を供給するのとは逆に系統へ電力を供給するシステムが認められた画期的なことである。図18は大阪府交野市にある最初の逆潮流機能を有する個人住宅を示す。今後は、このような個人住宅システムそして中・大規模光発電システムに a-Si 太陽電池が広く使われていくだろう。

図17 四国電力の西条太陽光発電所

[1000kW システム, NEDO 提供]

Fig.17 Saijo solar power generating plant of Shikoku Electric Power Company

[1000kW, photo provided by NEDO]

図18 日本で初めて実生活住宅での逆潮流ありの太陽光発電システム

Fig.18 The first practical use of a reverse-flow solar power generating system in Japan

図19 a-Si 光センサと結晶シリコン光センサの波長感度

Fig.19 Spectral response of a-Si and c-Si optical sensor

3.2 アモルファスシリコン光センサー

図19に a-Si および c-Si の光感度スペクトルと人間の目の光感度スペクトルを示す。a-Si の光感度は、人間の視感

度に近いため、c-Si に代わって輝度センサーとして利用されている。また、この a-Si 光センサーと色フィルターを組み合わせることで、色識別の可能なカラーセンサーとしても利用されている⁷⁾ (図20)。さらに、大面積化が容易という特徴を活かし、ワードプロセッサ、ファクシミリやコンピュータの画像入力用の密着型イメージセンサー⁸⁾として、機器の小型化、低コスト化という観点から注目され開発が進められている。

図20 カラーセンサー

Fig.20 a-Si color sensor

3.3 アモルファスシリコン感光ドラム⁹⁾

従来、ゼログラフィーによる複写機の感光ドラムの受光材料にはアモルファスのセレンが用いられてきたが、最近 a-Si は、それに替わる感光体としても注目されてきた。セレンと比較して長寿命、高い耐摩耗性、無公害などの優れた特徴を持つため、将来性が期待されている。

3.4 アモルファスシリコン薄膜トランジスタ (TFT)

さらに、a-Si は大面積基板上にスイッチング素子として形成できるため、液晶ディスプレイ駆動用の薄膜トランジスタ (TFT) としても注目されている (図21)。1986年に、

図21 a-Si 薄膜トランジスタを用いたカラー液晶テレビ

Fig.21 Full-color LC TV driven by a-Si TFTs

a-SiTFT を用いた 3 インチのカラー TV が発売され、その後、画面サイズの拡大が急速に進み、最近では10インチのディスプレイを搭載したカラーラップトップパソコンが市場に登場するに至っている。今後、壁掛け型テレビとして、20インチクラスの大画面の実現を目指した開発が加速され

るであろう。一方、a-SiTFTを用いた投射型の液晶テレビも実用化されており、この分野ではハイビジョン用として高精細化、大型化への研究開発が活発に進められている。

これらのa-SiTFTを用いたディスプレイはブラウン管に替わって、次世代の主流になると言われている。

3.5 アモルファスシリコン発光素子

注入型EL(エレクトロルミネッセンス)機構によるa-Si発光素子も検討されている¹⁰⁾。図22はその発光スペクトルで可視光の発光が観測されている。大面積化が容易なa-Siの特徴を活かすことで、壁面発光素子の実現できる可能性がある。

図22 a-Si 発光素子の発光スペクトル

Fig. 22 Emission spectrum of a-Si photo-emission device

4. 今後の展開

前述のようなa-Siの応用分野の急速な拡大を見ると、薄膜光電子材料としてのポテンシャルの高さを感じる。a-Siの将来性は極めて高いと考えられるが、今後の展開としては次のようなものがある。

まず、a-Si膜そのものの高品質化や界面特性の改善をはかることで、現在のデバイス特性を大きく伸ばす可能性が十分あり、競合する結晶半導体デバイスに取って代わることが期待できる。次に、アロイ化の方向がある。すなわち超電導材料としてのSi-Auアロイ¹¹⁾やバリアメタル、IC配線材料としてのSiGeB¹²⁾などがその例である。また多層化の方向として、超格子¹³⁾や新しい機能傾斜材料への展開が進むであろう。さらにアモルファスと結晶のハイブリッド化として、ヘテロ・バイポーラトランジスタやa-Si/Poly-Si太陽電池^{14),15)}等への適用がすでに検討されている。最近、

a-Siの発光素子と受光素子とを組み合わせたハイブリッド・デバイスが提案された¹⁶⁾。新しいニューラル素子として注目されている。

a-Siの工業化は、まず太陽電池から始まった。地球環境問題や化石燃料資源の枯渇を考えたとき、人類のエネルギー源としての太陽電池への期待は益々大きくなってきている。筆者らは太陽電池を世界中に分散配置し、それを超電導電力ケーブルで結んだエネルギー・システム“ジェネシス計画”を提案している¹⁷⁾。太陽電池が夜は発電せず天候によって出力が変化する問題も世界規模のネットワークで解決する。この計画で人類の消費する全エネルギーは西暦2000年でも全砂漠面積の4%に敷き詰めた太陽電池によってまかなえる。それでも膨大な太陽電池を必要とするが、a-Si太陽電池は、薄膜で製造エネルギーも少ないことから、最適である。

新素材であるa-Siは、まさに無限の可能性を持っている光電子材料であると言えよう。

謝辞

本報告の一部は、通産省工業技術院サンシャイン計画の一環としてNEDOから委託され実施したもので、関係各位に感謝する。

参考文献

- 1) 桑野幸徳：アモルファス、講談社（1985）
- 2) W. E. Spear et al.: Solid State Commun. 20 (1973) 1993.
- 3) G. Nakamura et al.: J. Non-cryst. Solid 59-60 (1983) 1111.
- 4) Y. Kuwano et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) 275.
- 5) Y. Tawada, Y. Hamakawa et al.: Jpn. J. Appl. Phys., Suppl. 20-2 (1981) 219.
- 6) S. Nakano et al.: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 70 (1986) 511.
- 7) 桑野、中野：トランジスタ技術別冊センサインタフェーシング No. 2
- 8) 斎藤 他：信学技報 ED83-64 (1983)
- 9) K. Wakita, Y. Nakayama and T. Kawamura: Photogr. Sci. Eng. 26 (1982) 187.
- 10) Y. Hamakawa et al.: J. Opt. Dev. and Tech. Vol. 1, No. 1, (1986) 67.
- 11) 西田信彦, 古林孝夫, 山口政晃：固体物理, Vol. 19, (1984) 410.
- 12) K. Murase, A. Takeda and Y. Mizushima: Jpn. J. Appl. Phys. 21(4) (1982) 561.
- 13) B. Abeles and T. Tiedge: Phys. Rev. Lett., 51 (1983) 2003.
- 14) K. Okuda et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) L605.
- 15) T. Matsuyama et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) 2327.
- 16) 浜川 他：1992年秋季応用物理学会講演予稿集 p.743
- 17) Y. Kuwano: Proc. PVSEC-4 (1989) 557.