非晶質シリコンとカルコゲナイドガラス

田中 一宜

Kazunobu Tanaka, 工業技術院 電子技術総合研究所

1. はじめに

この1, 2年, これからの非晶質半導体研究の方向に大きな影響を与えられるできごとがいくつか起きている。一つは, 1977年11月, Mott と Anderson が不規則系に関する研究でノーベル物理学賞を受賞したことであり, 一つは, 非晶質シリコンを筆頭とする非晶質半導体の太陽光エネルギー変換素子材料としての応用可能性が論じられ, かつ技術的に試みられていることである^{1), 2)}。

非晶質半導体が固体物理学の立場から盛んに研究され始めたのは, ちょうど10年前の1968年で, Ovshinsky のカルコゲナイドガラスによる電気的スイッチ・メモリー現象の発表に端を発しているが, 応用という立場から考えると単なる光学材料から電子機能材料への可能性が追求され始めた年でもある^{3), 4)}。以来10年間, 学問としても着実に歩を進め, 応用分野としてもスケールの大きな対象を見出したということであろうか。本稿では以下に, 非晶質半導体について最近明らかにされてきた基礎概念や話題になっている新技術を中心に紹介することにする。なお, 非晶質半導体には, 光記憶現象(光構造変化)やフォトリソングなどの非晶質固有の興味ある現象^{5), 6)}やその応用例⁷⁾があるが, ここでは割愛させていただくことにする。

2. 構造と電子状態

非晶質半導体というものの正確な定義は難しいが, 一般には, 結晶半導体と類似の性質, すなわち電気的にも光学的にもある種のバンドギャップに相当するものを持ち, かつ, 光伝導などの内部光電効果を示す非結晶質固体と考えればよい。非晶質半導体は, 構成元素の化学的性質やそれらの組合せによって性質の異なる

いくつかの種類に分類される^{8), 9)}。しかし, あまり細かいことにこだわらなければ,

1) テトラヘドラル系 (Tetrahedrally-Bonded)

2) カルコゲナイド系 (Chalcogenide)

の二つに分けてよいだろう。前者は, 原子どうしが強い方向性を持った正四面体配位の共有結合手によって結ばれ, 三次元的な堅いネットワークを組んだ非晶質固体で, 非晶質シリコン (α -Si), 非晶質ゲルマニウム (α -Ge) などがこれに相当する。後者は, 主成分として2配位のカルコゲン原子 (S, Se, Te) を含む非晶質半導体を総称し, そのため, 一次元もしくは二次元的なネットワークを組んで, それらが弱いファンデルワールス力により結ばれている分子性固体であり, α -Se, α -As₂S₃, α -As-S-Te-Ge など多数の組合せが存在する。

これら非晶質半導体の原子配置に関する構造は, 名前が示す通り, 結晶のような周期性や対称性を持たない。それでも一般的には, 長距離秩序が失われているのに対して, 短距離秩序はかなりの程度結晶に近いものが保たれている^{10), 11)}。では, 短距離秩序のゆらぎの範囲がどの程度で, また長距離秩序が空間的な広がりの中でどのように失われていくのか, あるいはその際に dangling bond (化学結合手の切れた状態) の存在なしで大きな非晶質固体を構成できるのか, といったような疑問には残念ながら答えられる段階にはない。EXAFS 法 (X線吸収連続微細構造法) などの新しい構造解析法の確立を待つ必要がある¹²⁾。非晶質固体の物性を個々の構造と結びつけて理解することの難しさはここにある。

一方, 価電子の状態密度に関する電子構造は, この数年のX線光電子分光法 (XPS 法) の技術の進展に伴い急速に明らかにされてきた^{13), 14)}。多くの実験結果を Kastner は非晶質半導体の価電子帯構造に関する示唆に富んだモデルを使ってみごとに説明してい

Amorphous Silicon and Chalcogenide Glasses.

A (原子状態), B (混成状態), C (分子状態), D (固体中におけるバンド).

第1図 Ge (テトラヘドラル系) と Se (カルコゲナイド系) の化学結合論的電子構造の特徴¹⁵⁾

る¹⁵⁾. 多くの非晶質半導体が長距離秩序を失っているにもかかわらず結晶と類似の光学的バンドギャップを持つのは、短距離秩序の存在によっているのであり、したがって電子構造は、バンド的アプローチよりも tight binding 的なあるいは分子軌道法的な化学結合論としてのアプローチの方が適していると考え、第1図に示すような概念図でテトラヘドラル系とカルコゲナイド系の比較を行なった¹⁵⁾.

テトラヘドラル系の Ge が sp^3 混成軌道をつくり価電子帯が結合状態 (σ) であるのに対し、2配位 Se の場合には二つの結合 p 軌道に二つの電子が入り、残りの二つの電子は Se 原子に局在した p -like の孤立電子対軌道 (LP 軌道) を形成する. この軌道 (LP) のエネルギー状態は, σ, σ^* のほぼ中間に位置し, かつ充満帯であるから価電子帯の最頂部になる. カルコゲナイド系非晶質半導体の最も際だった特徴が, この LP 状態の存在であり, 配位数が2であることとあいまってネットワーク中における原子に大きな空間的自由度を与え, また独得の光学的・電気的性質を生む. 第1図の概念図は, 本質的に, 結晶と非晶質とを区別するものではない. しかしながら Kastner の指摘したカルコゲナイド系の LP 電子の存在は, 構造が非晶質になった場合多くの特徴ある欠陥を生むことになる (3-2).

3. 局在準位 (ギャップ準位) と不純物制御

つい最近まで, 非晶質半導体が結晶半導体と大きく異なる点は「構造敏感性 (Structure sensitive)」という性質を持ち合わせていないことである, と考えられていた. つまり, 高純度シリコンにおけるように微量の不純物 (P や B) を添加することによって伝導度を数桁も変化させ n 型や p 型に自由に制御するということは, 非晶質半導体においては実現されてい

なかった. その主な理由は, (1) バンドギャップ (あるいは易動度ギャップ) 中にきわめて多くの局在準位 (不規則性に基づく局在化したバンドテイル, あるいは dangling bond による準位) が存在するため, フェルミ準位がギャップの中央付近に釘づけにされていて多少の不純物準位が加えられても動かない, (2) 不純物原子を添加しても不規則構造中で原子どうしが適当に価電子要求を満たすように配置するためドナーやアクセプターとして働かない, とされていた. しかし 1975 年, Spear らは非晶質シリコンの pn 制御に初めて成功, 翌年には pn 接合を製作し, Carlson らは同年, 太陽電池としての初期特性を発表するに至った^{16)~18)}. 1977 年の Fritzsche や Ovshinsky らのカルコゲナイド系ガラスに対する類似の新しい結果^{19), 20)}と併せて, これは, 機能素子材料として考えた場合革命的な意味を持つものである.

3-1. グロー放電法による非晶質シリコンと pn 制御

pn 制御を可能にしたのは, グロー放電法という非晶質シリコン (a -Si) の新しい作製法である. 蒸着やスパッタリングで作った a -Si にはきわめて高密度の ESR 信号 (スピン濃度 $n_s = 10^{19} \sim 10^{21}/\text{cm}^3$) が観察される¹⁹⁾. これらは薄膜中の void (穴ぼこ) 周辺に存在する dangling bond によると考えられ, エネルギー的には易動度ギャップ内に局在準位を形成している. このような局在準位の多い a -Si の電気伝導度 σ は, 局在準位間のホッピングによる伝導 (variable range hopping) が支配的で, 温度に対して $\exp(-a/T^{1/4})$ の依存性を示す²⁰⁾. ところが Chittick ら, さらに Spear らは, グロー放電法という一種のプラズマ

G は SiH_4 などのガス, P はプラズマ, S は基板, H はヒーターをあらわす.

(a) 誘導結合法 (無電極法)
(b) 容量結合法 (ダイオード法)

第2図 グロー放電法の概念図²¹⁾

第3図 15°C/分で温度を上昇させた時の離脱水素の割合²³⁾。容量結合法の接地側に基板をおいた場合をC、逆の場合をAとし、カッコ内の数字は基板温度を示す。

CVD 法で作った α -Si はきわめて高い抵抗を持ち、局在準位が少なく、したがって σ が活性化型の温度依存性を示すことを発表した²¹⁾。

第2図に、グロー放電法の概念図を示す²¹⁾。SiH₄ (シランガス) を高周波 (数百 kHz~数十 MHz) 中で分解して 200~300°C に加熱した基板上に α -Si 薄膜を形成させる方法である。図に示すようにグロー放電 (プラズマ) をたてる方法には、(a) 誘導結合法 (無電極法)、(b) 容量結合法 (ダイオード法) の二つがある。RCA の Carlson らは大面積薄膜を得るには後者がよいとしているが、二つの方法の利害得失について系統的な研究はなされていない。グロー放電法で作られた α -Si (以下、GD- α -Si) では観測される ESR のスピン濃度は小さく ($n_s = 10^{15} \sim 10^{16}/\text{cm}^3$)、結晶 Si よりも高効率のフォトルミネッセンスが観測されている²²⁾。

なぜ、GD- α -Si は見掛け上 dangling bond が減り、局在準位密度が低いのか？

Brodsky ら、Fritzsche らは GD- α -Si を詳しく分析し薄膜中に 10~30% (原子%) の水素が含まれていることを明らかにした^{23), 24)}。すなわち、現在最も有力な説は、この多量の水素の一部が dangling bond と結びついてエネルギー状態を価電子帯以下に引き下げ、ギャップ内の局在準位を減らしているとするものである²³⁾。このことは赤外吸収の実験から Si-H 結合モード ($\nu = 2,000 \text{ cm}^{-1}$) と SiH₂ モード ($\nu = 2,090 \text{ cm}^{-1}$) の存在として確かめられている²⁴⁾。また Tsai らは、GD- α -Si を真空中で加熱していくと H₂ が薄膜から離脱し (第3図)、それにつれて ESR 信号の強度が増えてくること (第4図) を観察している²³⁾。

局在準位が減れば、不純物添加によりフェルミ準位 (E_F) を動かし pn 制御を行なえる可能性がでてくる。

第4図 アニール温度に対するスピン濃度の変化²³⁾

Spear らは、SiH₄ ガスに添加すべき不純物の水素化物ガスを混合し、(SiH₄+PH₃) 混合ガスから n 型 α -Si (SiH₄+B₂H₆) 混合ガスから p 型 α -Si を、それぞれグロー放電法で作ることに成功した²¹⁾。常温の電気伝導度のガス混合率依存性を第5図に示す。無添加の GD- α -Si は σ が $10^{-8} \sim 10^{-9} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ 程度で、特性は易動度ギャップ内の構造欠陥に由来する準位により決められている。PH₃ ガスを SiH₄ に対し体積比で 10^{-3} 混合してやると σ は6桁も変化し、約 $10^{-2} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ にもなる。一方、B₂H₆ を混合した場合には、最初、無添加の GD- α -Si の σ よりも低くなり $10^{-12} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ まで落ち、その後急激に増加する。熱起電力の測定から、そこは n 型から p 型への転換点になっていることがわかっている。P、B はそれぞれ結晶

第5図 p 型および n 型 α -Si の常温における伝導度の不純物ガス添加率依存性²¹⁾

右側は (SiH₄+PH₃) 混合ガスから、左側は (SiH₄+B₂H₆) 混合ガスから薄膜をつくった。真中は不純物不添加領域。

Si の場合、置換型のドナー、アクセプターとして働く不純物であるから、第5図の結果は、見掛け上、 α -Si が結晶 Si と同様に置換型の不純物添加によって10桁近くも伝導度が制御されたと考えるのが自然である。結晶と異なる点は、当然予想されることながら、不純物の添加効率が悪いことである。Spear らの間接的な方法による評価では、GD- α -Si 中に含まれるイオン化したドナー濃度 N_D^+ は、添加されて薄膜中に含まれる P の濃度 N_P よりもかなり少なく

$$N_D^+ \simeq \frac{1}{3} N_P \dots\dots\dots (1)$$

程度となっている²¹⁾。もっとも簡単な解釈は導入された P 原子の 1/3 だけが置換型に4配位で入ってドナーとして働き、残りの 2/3 はエネルギー的に最も安定な3配位で入っているとするものである。直接的な証拠としては Knights らの EXAFS の実験がある²⁵⁾。彼らの実験系では P の代わりに As を使っているが、添加量が増加するにつれて As 原子の平均配位数が減り3配位で入るものが増えてくることを示唆している。これは、GD- α -Si が非晶質としての性格をその構造内にとどめているからである。

3-2. 非晶質カルコゲナイドの局在準位と不純物制御

3年前まで、カルコゲナイド系非晶質半導体には解決されていない物性上の大きな問題があった。それはフォトルミネッセンス、電界効果、光伝導、ドリフト易動度などの実験からは易動度ギャップ中にかなりの濃度の局在準位が予測されるにもかかわらず、テトラヘドラル系とは異なり、ESR 信号がほとんど観測されないこと、variable range hopping による伝導が観測されないなど dangling bond のような欠陥の存在を否定するような実験事実も同時に存在したからである²⁶⁾。この矛盾を解く鍵は最初 Anderson により与えられ、続いてその考えを Street と Mott がカルコゲナイドガラスの点欠陥に適用した²⁶⁾。Mott らはカルコゲナイドガラス中にも多くの ($10^{18} \sim 10^{19}/\text{cm}^3$) dangling bond が存在すると仮定する。しかしそれらの dangling bond は1電子状態よりも2電子状態かあるいは空の状態が安定であると考えるのである。すなわち

が発熱反応となり、もはや不対電子は存在しなくなる (D は dangling bond, 右肩の上は荷電を表わす)。エネルギーダイアグラム上では第6図のように説明される。2電子状態が安定となるのは、クーロン反発力に打ち勝つ強い電子格子相互作用があるためで、カルコゲン原子の LP 電子が大きな役割を果たしており、

(a) 配位座標による電子1個に占められた dangling bond のエネルギー状態, (b) 電子1個, 2個に占められた場合の対応するエネルギーレベル。

第6図 カルコゲナイドガラス中の欠陥 (dangling bond) モデル²⁶⁾。

図中 W^+ がそれに相当する polaron energy である。フォトルミネッセンスやドリフト易動度に関連してくる局在準位は過渡的な D^0 状態であり、熱平衡状態では一部の例外を除いては ESR 信号が観測されないことの説明がつくわけである。この考え方を別の面からながめたモデルを Kastner らは発表しているが²⁷⁾、いずれにしてもカルコゲナイド系材料の局在準位の本质に近づいたことは確かで、材料の特性を理論的に扱い予測していく素地ができたといえる。

非晶質シリコンと同様、不純物制御の可能性が実験と理論両面から広く試みられ始めているが、その中で最近注目を集めているのが Ovshinsky の化学的修飾法 (Chemical Modification) である^{22), 23)}。彼は、III族から VI 族までの元素のあらゆる組合せの非晶質材料を作ることにより、望み通りの光学的バンドギャップ

第7図 化学的修飾法による電気伝導度の制御²²⁾

(a) $p-i-n$ 構造, (b) ショットキー構造, ITO は透明電極 (In-Sn-O).

第8図 a -Si による太陽電池構造例¹⁶⁾

プを持つ材料を得ることができ、それにある種の金属元素を添加することにより光学的バンドギャップは変えないで電気的特性 (pn 制御も含め) のみを大幅に変化せうと主張した。第7図に、Ge-Te-Se-As に Ni を添加した場合の伝導度の温度依存性を示す。Ni の添加量はパーセントオーダーに達するので、いわゆる結晶における不純物添加という概念からは離れ、dopant と呼ばずに、active modifier と表現している。添加の方法は、母体材料 (Ge-Te-Se-As) と active modifier (Ni) の同時スパッタリング (co-sputtering) であり、融液急冷の方法では作れない。第7図に示されているように Ni 添加により σ は大幅に増加し活性化エネルギーは小さくなっている。一方、光学的吸収端はそれほど大きくは変化せず、また Ni が 9.1% 以上になると熱起電力が p 型から n 型に変化する²⁾。易動度ギャップの変化は小さいのに対しフェルミ準位は大きく動いているとして説明が試みられている。この方法のねらいは、カルコゲナイド系材料に特有の局在準位 (D^+ , D^- など) を active modifier の元素の化学的性質を利用して修飾し、電気的性質を制御するところにある。しかし、なぜ修飾され、なぜフェルミ準位が動くのかという点については、実験結果、理論ともに不十分ではっきりしたことはわかっていない。理論的な裏づけが Fritzsche²³⁾ あるいは Ovshinsky と Adler²⁸⁾ によって試みられているが、まだ定性的な議論の域を出ていない。

4. 機能素子としての展望

Spear らは a -Si の pn 制御に成功した後、ただちに pn 接合を製作して結晶 Si の pn 接合と類似の特性を得ることに成功した¹⁷⁾。これをきっかけに多くの半導体技術者は結晶 Si でつくられている各種電子素子を a -Si で置き換えられないのかとその可能性を真剣に検討し始めている。例えば、Brodsky らは a -Si をつかって金属ペーストランジスタを試作して試

1: $p-i-n$ 構造, 2: ショットキー構造, P_M は最大電力, J_{sc} は閉路電流, V_{oc} は開路電圧をあらわす。

第9図 a -Si 太陽電池の特性例¹⁸⁾

験データを発表しているし²⁹⁾、Pankove らは GD - a -Si が結晶 Si に比較して高い発光効率を持つことに着目して注入発光素子を試作している²²⁾。

しかしながら、現在もっとも有望視されているのは $p-i-n$ 構造およびショットキー構造による a -Si 太陽電池であろう。Carlson らは、第8図に示すような基本構造の太陽電池で、第9図に示すような特性を得ている^{17), 18)}。ショットキー構造では変換効率が6%のものが得られているが、理想効率としては14~15%と評価されている。太陽電池として要求される条件は、安価で大面積のものが容易に作製できるということであるから、この点では a -Si は結晶材料に比較してはるかに有利な立場にある。また a -Si の吸収スペクトルは薄膜のものほど (1~2 μm 厚) 太陽光スペクトルとの整合性がよいので結晶 Si のように薄膜化による効率低下はない¹⁸⁾。太陽電池は、集積度を重視する IC や LSI の技術思想とはある意味で逆方向にあるものであり、それゆえ、非晶質材料が有利に競合してゆける分野と考えてよいだろう。

一方、Ovshinsky も化学的修飾法によって多元系非晶質材料 (カルコゲナイド系など) による太陽電池、あるいは工業廃熱を利用した余熱発電素子を製作することに成功したと発表している。今のところ素子としての科学的データは発表されていないが、3-2. に述べた考え方には注目すべきものがある。かつて、非晶質半導体の将来性について言及した人は多い。しかし、ほとんどの場合、予測は裏切られてきた。もっともよい例は a -Si である。4年前に a -Si が実用電子材料として有望であると考えていた人はほとんどいなかったはずである。それほど予測の難しい分野であり、意外性を包含した分野である。その理由の一つとしては、材料技術を支える学問的基盤が軟弱であったこと

があげられよう。だが、ここにきてようやく非晶質半導体を固体物理学の範囲内で理論的に扱える部分が現われてきた。本稿で述べた不純物制御技術の出現と併せてこれからの発展を考えると、当分、目の離せない分野であるといえる。

文 献

- 1) D. E. Carlson: *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-24**, 449 (1977)
- 2) S. R. Ovshinsky: Proc. of 7th International Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors (1977, Edinburgh) ed. by W. E. Spear, (Univ. of Edinburgh, 1977) p 519, 524
- 3) S. R. Ovshinsky: *Phys. Rev. Letters*, **21**, 1450 (1968)
- 4) M. H. Cohen, H. Fritzsche, S. R. Ovshinsky: *ibid.*, **22**, 1065 (1969)
- 5) 田中一宣: 応用物理, **47**, 2 (1978)
- 6) I. Shimizu, H. Sakuma, H. Kokado, E. Inoue: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 1291 (1973)
- 7) 井郷健夫: 固体物理, **12**, 483 (1977)
- 8) 米沢富美子: 同上, **12**, 563 (1977)
- 9) H. Fritzsche: Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors, ed. by P. G. Le Comber, J. Mort, Academic Press, London and New York (1973) p 55
- 10) M. Rubinstein, P. C. Taylor: *Phys. Rev. Letters*, **29**, 119 (1972)
- 11) D. E. Sayers, F. W. Lytle: Amorphous and Liquid Semiconductors, ed. by J. Stuke, W. Brenig, Taylor & Francis, London (1974) 1, p 403
- 12) G. Lucovsky, R. M. Martin: *J. non-cryst. Solids*, **8-10**, 185 (1972)
- 13) K. Siegbahn: ESCA, North-Holland, Amsterdam (1971)
- 14) S. G. Bishop, N. J. Shevchik: *Phys. Rev.*, **B12**, 1567 (1975)
- 15) M. Kastner: *Phys. Rev. Letters*, **28**, 355 (1972)
- 16) W. E. Spear, P. G. Le Comber: *Solid State Commun.*, **17**, 1193 (1975)
- 17) W. E. Spear, P. G. Le Comber, S. Kinmond, M. H. Brodsky: *Appl. Phys. Letters*, **28**, 105 (1976)
- 18) D. E. Carlson, C. R. Wronsky: *ibid.*, **28**, 671 (1976)
- 19) M. H. Brodsky, D. M. Keplan, J. F. Ziegler: *ibid.*, **21**, 305 (1972)
- 20) N. F. Mott: Ref. 9) p 22
- 21) W. E. Spear: *Adv. in Phys.*, **26**, 811 (1977)
- 22) J. I. Pankove, D. E. Carlson: *Appl. Phys. Letters*, **29**, 620 (1976)
- 23) H. Fritzsche: Ref. 2) p 3, 339
- 24) M. H. Brodsky, M. Cardona, J. J. Cuomo: *Phys. Rev.* (in press)
- 25) J. C. Knights, T. M. Hayes, J. C. Mikkelsen, Jr.: *Phys. Rev. Letters*, **39**, 712 (1977)
- 26) R. A. Street, N. F. Mott: *ibid.*, **35**, 1293 (1975)
- 27) M. Kastner, D. Adler, H. Fritzsche: *ibid.*, **37**, 1504 (1976)
- 28) S. R. Ovshinsky, D. Adler: *Contemporary Physics*, (March, 1978) in press
- 29) A. Deneuville, M. H. Brodsky: to be published

REPORTS

第5回 ポリペプチド若手研究会

主題=タンパク質の相互作用と機能

関東の若手研究者を中心とする本会も第5回を迎え、恒例の行事として定着した感がある。今回は上智大学のセミナーハウスで33名の参加者を得、昼夜を問わず白熱した議論が展開された。

第1日目は出席者の自己紹介の後、大久保昭行氏(東大医)から血清タンパクの中で特に種々の親、疎水性物質の輸送を担っているアルブミンの構造と各種物質との相互作用に関し医学サイドからの講演があり、引き続き一連の血清タンパクの分画分離手法に関して伴野亟計氏(日赤血液センター)が、トランスフェリンの構造と機能に関し本田憲治氏(同)がそれぞれ概説された。

2日目は坂上政則氏(静岡薬大)がプロインスリンの全合成と免疫化学的手法を用いたペプチドフラグメントの構造と機能発現に関して詳説された。中村弘氏(東大医科研)からは免疫反応を歴史的背景も含めた講演があり、抗体の抗原結合部位の構造と選択性に議論が集中した。抗原抗体反応は特殊な相互作用ではなく、抗体の多様性から言って当然であり、むしろ遺伝的な検討を含めた発現機構の解明が残された課題であると感じた。続いて赤池敏宏氏(東大医大)、片岡一則氏(東大工)、岡野光夫氏(早大理工)らが共同で研究を進めている抗血栓性材料の開発と血清タンパク質の固体表面における挙動の解析手法に関し紹介があった。

3日目は主題に関する総合討論が行なわれたほか、若手研究者の研究意識、思想性などの議論も行なおうという提案があった。

毎晩、講演終了後もいくつかのグループが自然発生し、熱烈な議論が続けられた。結局朝の9時から深夜2時過ぎまで討論の連続で、各人相当疲労したはずであったが、帰途、富士山を臨む顔は皆、充実感にあふれ爽快そのものであった。(3, 11~13)

(早大理工) 大野弘幸