解 説

アモルファスシリコン半導体とその応用デバイス

桑 野 幸 徳*, 吉 田 和 弘*

Amorphous Si Semiconductor and Its Application

Yukinori KUWANO* and Kazuhiro YOSHIDA*

Key Words : Amorphous Si, Solar Cell, Optical Sensor, Photoreceptor, TFT

1. はじめに

現在の電子部品において単結晶とりわけ単結晶 Si は、ショックレー等を中心としたトランジスタ、ダイオードの発明にその端を発し、この20年間の電子回路の中心的役割を果たしてきた。そして、いよいよ新しい素材としてアモルファス材料が新たに電子部品材料として登場した。本稿では、アモルファス半導体デバイスの最近の動向について述べる。

2. アモルファス半導体

アモルファス (Amorphous) とは「はっきりした形を持たない」という意味で、「非晶質」「無定形」と訳され、一般には結晶と対比して使われている。図 1 に示す

ように、結晶では構成元素が規則正しく配列しているが、アモルファスでは原子の配位数等の短距離秩序は有するものの、長距離秩序は存在しない。アモルファス物質は結晶に比べ、①大面積・大容量のものが得られる、②組成を連続的に変化できる、③構造が等方的であるという特徴をもつ。アモルファスを用いるとこのような特徴を生かした新材料を開発することが可能である。

アモルファス物質は、金属、半導体、絶縁体に分類できる。本稿ではアモルファス半導体について述べる。

アモルファス半導体として1950年代～1970年までは As, Te, S, Se 等を中心にした、いわゆるカルコゲナイド系材料が中心に研究されていた¹⁾。このカルコゲナイド半導体は、多くの局在準位を持ち、価電子制御することが困難なため、p-n 接合が作れなかった。これは4配位のテトラヘドラル系、たとえばスパッタリングで形成されたアモルファス Si (a-Si) でも同じであった図 1 (b)。しかし、アモルファス半導体のこの最大の欠陥は Spear 等によって打ち破られた。1975年、シラン (SiH₄) 中のグロー放電で形成された a-Si では、局在準位のもとになっていた未結合手 (ダングリングボンド) が図 1 (c) に示すように水素で終端され、価電子制御が可能であることが明らかにされた²⁾。このグロー放電法により形成された a-Si の物性値を表 1 に示す。c-Si と比較して約10倍の吸収係数を持つなど物性面でも優れた特性を持つ。さらに、気相反応で形成されるため低温形成可能で、ガラス、金属など種々の基板にも形成でき、大面積化が可能であるため、次節で述べる太陽電池、光センサ、トランジスタ、電子写真感光体などの各種デバイスに応用されている。

Fig. 1 Atomic bonds and energy bands in the crystalline Si and amorphous Si

* 三洋電機株式会社中央研究所 (〒573 大阪府枚方市走谷1-18-13)
SANYO Electric Co., Ltd., Research Center (18-13, Hashiridani 1-chome, Hirakata-shi, Osaka 573)

3. 応用デバイス

3.1 a-Si 太陽電池

オイルショック以降、クリーンで非枯渇のエネルギー

Table 1 Comparison of typical properties of the non-doped a-Si and c-Si

Properties at 300 °K		a-Si	c-Si	
Localized state density	$N_s(\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1})$	$10^{16} \sim 10^{17}$	$\sim 10^{12}$	
Electron mobility	$\mu_e(\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1})$	$0.8 \sim 10^{-2}$	1500	
Hole mobility	$\mu_p(\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1})$	$10^{-2} \sim 10^{-3}$	500	
Diffusion length of hole	$L_p(\mu\text{m})$	$0.2 \sim 1$	200	
Lifetime of electrons	$\tau_e(\text{s})$	$\sim 10^{-5}$	2.5×10^{-3}	
Lifetime of holes	$\tau_p(\text{s})$	$\sim 10^{-5}$	2.5×10^{-3}	
Dark conductivity(p,n)	$\sigma_d(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$	$1 \sim 10^*$	$10^3 \sim 10^4$	$* : \mu\text{C}$
Dark conductivity(i)	$\sigma_d(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$	$10^{-8} \sim 10^{-11}$	4×10^{-6}	
Photoconductivity(i)	$\sigma_{ph}(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$	$10^{-3} \sim 10^{-4}$	$\sim 10^0$	AM-1 100mw/cm ²
Optical band gap	$E_{opt}(\text{eV})$	$1.5 \sim 1.8$	1.1	
Absorption coefficient	$\alpha(\text{cm}^{-1})$	$1.5 \sim 3 \times 10^4$	5×10^3	$h\nu = 2\text{eV}$

Fig. 2 Fabrication methods of a-Si solar cells
(a) Conventional single reaction chamber P-CVD apparatus
(b) Consecutive, separated reaction chamber P-CVD apparatus
(c) Superchamber apparatus (separated UHV reaction chamber)

源である太陽光から直接電気を得る太陽電池の開発が盛んになってきた。その中心課題は太陽電池の低コスト化にあり、 ~ 100 円/Wまで低減することを目指している。この低コスト化の本命とされているのが、a-Si 太陽電池である。その形成法は図 2 (a) に示すように、真空反応炉中で SiH₄ に不純物ガスを添加し、プラズマ反応で分解して太陽電池の基本構成である pin 層を形成する。この a-Si 太陽電池の特長を以下に示す。

- ①製造エネルギーが少ない。基板温度 300℃ (単結晶 Si, 1000~1500℃)。
- ②製造工程が簡単 (反応ガスを用いて高周波放電で形成)。
- ③ a-Si の膜厚は約 1 μm で十分 (単結晶 Si の場合は約 300 μm)。
- ④ガス反応のため大面積化が容易、連続自動化も可能。
- ⑤基板材料が安価 (銅板, ガラス, プラスチックなど 図 3)。

Fig. 3 Amorphous Si solar cell structures

⑥セル構造の工夫により、1枚の基板上に必要な高い電圧を得ることができる。

a-Si 太陽電池は、製造エネルギーが小さく、低コスト化にはすぐれていたが、開発当初は、変換効率が低かった。そのため a-Si 太陽電池の研究開発は変換効率の向上に力が注がれた。

pin 各層をそれぞれ専用の反応室で形成する分離形成方式 (図 2 (b)) が開発され⁹⁾、高効率な太陽電池が再現性よく形成することが可能となった。

太陽電池窓材料として広い光学バンドギャップとすぐれた光導電性を有する p 型 a-SiC を用いた。図 3 (b) に示す p-SiC/in ヘテロ接合素子が開発された⁹⁾。また、p-SiC/graded bandgap p-SiC/in 構造により pi 界面の構造的歪みを緩和してセル特性を改善できることが示された⁵⁾。

最近、光エネルギーによりジシラン (Si_2H_6) などの原料ガスを分解し、形成する光 CVD 法 (図 4 (a)) が注目されてきた。光 CVD 法では電子励起プロセスを用いないため、膜へのダメージが小さく、a-Si 太陽電池の p 層の形成に用いる試みがなされている。図 4 (b) に示すように透明電極基板中の In の拡散が小さく、基板表面へのダメージの低減が可能であり、そのため変換効率の向上が期待できる。

膜質をさらに改善するために、膜中の不純物を低減できる超高真空対応の分離形成装置であるスーパーチャンバが開発された (図 2 (c))⁶⁾。このスーパーチャンバによる高品質 i 層を用い、光 CVD 法で形成した p-SiC

を用いて、図 3 (c) に示す textured TCO/p-SiC/in/Ag 構造を採用し、光の閉じ込めおよび裏面 Ag 電極による長波長感度の改善を行うことで、単層素子では最高の 11.7% の効率を得ている⁷⁾。

またアモルファスの特徴を生かし、アロイよりも光透過率が優れ高い導電率を持つアモルファス超格子構造膜を用いたセル (図 3 (d)) も開発され⁸⁾、10% を超える効率が報告されている。より高い効率を得るために多層構造セルが開発されており、図 3 (f) の構造で 10.2%⁹⁾、図 3 (g) の構造で 13.29%¹⁰⁾、また図 3 (h) のような 4 端子構造でも 13.1%¹¹⁾ の効率が報告されている。

a-Si 太陽電池の出現により、低コストが可能となり、太陽電池は従来の宇宙用などから民生用に用いられるようになった。一般に、民生機器の回路の駆動電圧が高いため、c-Si を用いた太陽電池は、図 5 (a) に示すように、アレイ状に再配列する必要があるが、感度波長は蛍光灯より長波長側に感度ピークがあり、変換率はよいとはいえない。これに比べ、a-Si 太陽電池はガス反応で形成され薄膜であるという特長を生かし、1枚の基板上に多数のセルをカスケード接続して高い電圧を取り出せるようにし、図 5 (b), (c) に示すような集積型 (インテグレートドタイプ) a-Si 太陽電池が開発された¹²⁾。その結果、連続形成可能で、しかも蛍光灯のスペクトル分布とはほぼ一致した感度特性を有することから、a-Si 太陽電池は、民生用の低コスト太陽電池に適しているといえる。図 6 に、筆者らによる集積型 a-Si 太陽電池を用いた各種応用機器を示す。電卓とウォッチは a-Si 太

Fig. 4 Photo CVD method

(a) Schematic diagram of a photo-CVD method

(b) The depth profiles of indium concentrations of the a-Si solar cells

Fig. 5 Integrated type a-Si solar cell modules

- (a) Conventional type c-Si solar cell modules
- (b) Integrated type a-Si solar cell modules, Type I
- (c) Integrated type a-Si solar cell modules, Type II

陽電池を内蔵した製品としてそれぞれ1980年, 1981年に世界で初めて筆者らが商品化したものである。これら民生用太陽電池は図7に示すように次の電力用太陽電池への展開のための重要なステップになると考えられる。

さらに, 電力用を目指して, 集積型 a-Si 太陽電池パネルを用いたテレビ, ポンプシステムも実用化された。この集積型 a-Si 太陽電池を電源とした電気自動車を図8に示す。また kW 級の太陽光発電システムも既にいくつか建設されている。さらに, 最近架台等のいわゆる

Fig. 6 Consumer applications of a-Si solar cells

Fig. 7 Estimated market size and structure as a function of calendar year

Fig. 8 Amorton car
(Electric car powered by a-Si solar cells)

Fig. 9 A-Si solar cell roofing tiles

Fig.10 A-Si optical sensors

- (a) Wavelength response of a-Si photo sensors
 (b) Structure of the a-Si photodiode
 (c) Structure of the integrated type a-Si color sensor

BOS コストの低減を目的として図 9 に示す「アモルファス太陽電池瓦」が開発された。このように、電力用として a-Si 太陽電池は広く応用されていくであろう。

3.2 光センサへの応用

a-Si で形成された a-Si 光センサの分光感度は図 10 (a) に示すように人間の視感度に合った感度スペクトルをもつため、図 10 (b) に示す可視光センサが開発された。さらに、a-Si の特長を生かした集積型フルカラーセンサを筆者らは開発した¹⁸⁾。その構造を図 10 (c) に示す。光の三原色である赤(R)、緑(G)、青(B)のカラーフィルタを用いた光起電力形 R、G、B センサからの出力比を判定することによって、各種の中間色も含めた12色以上のカラーの判別を行うものである。

また固体イメージセンサとして現在、CCD や MOS 型 IC センサが広くファクシミリ等に用いられている。より小型、低コスト化をねらい、a-Si 密着形イメージセンサが注目されている。密着型イメージセンサを用いると光学系がよりコンパクトになり、装置の小型化が可

能となる。この分野に大面積化が可能なプラズマ CVD による a-Si が応用されようとしている¹⁴⁾。

3.3 複写感光ドラムへの応用

複写感光ドラムの受光膜としては、従来より Al ドラムに蒸着された Se や CdS を主体とするものが用いられている。しかし、Se の場合、表 2 に示すように¹⁵⁾、①硬度が小さく耐久性が十分でない、②可視領域において感度が低い、③熱に弱い(最高 $\sim 70^{\circ}\text{C}$) ④公害、などの問題があった。

これに対し、a-Si は長寿命(Se の約10倍)、すぐれた耐熱性(100°C 以上)、無公害、全波長にわたり、高い感度を有しており、種々の優れた特徴を持つことから、現在各研究機関で実用化研究が進められている。

この a-Si 感光ドラムの膜厚は $20\sim 30\ \mu\text{m}$ であり、a-Se 感光ドラムに比べ膜厚が薄いことから下地基板の表面状態に大きく影響される。図 11 に非鏡面 Al 基板での a-Si 膜の TEM 像を示す。このように Al 基板表面粗さを $0.1\ \mu\text{m}$ 以下に仕上げる必要があるなど、各種の技術

Table 2 Comparison of typical properties of the a-Si and a-Se properties

Item	a-Si	a-Se
Structure	Tetrahedrally bonded semiconductor	Lone pair semiconductor
manufacturing method	Plasma-CVD Reactive sputtering	Evaporation Quenching
Thermal resistance($^{\circ}\text{C}$)	300	50
Vickers hardness	1500~2000	630~60
Optical bandgap(eV)	1.6	2.0
Conductivity($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) at $300\ ^{\circ}\text{K}$	$>10^{-11}$	$10^{-14}\sim 10^{-16}$

(1) non mirror polished Al substrate (2) a-Si:H 500A

(3) a-Si:H 2500A (4) a-Si:H 5000A

Fig.11 SEM images of the surface condition of a-Si film on the Al substrate

開発もあわせて進められている。

3.4 薄膜トランジスタへの応用

大面積平面ディスプレイとして液晶ディスプレイが最近注目されている。この駆動素子として、結晶 Si 系の駆動素子も用いられるが、将来、薄形壁かけ TV の実用化を考えるには、大面積駆動素子が形成可能な GD 法による a-Si 絶縁ゲートトランジスタ (IG-FET) が有力視されている。図 12 にこの a-SiFET を用いたカラー LCD-TV を示す。

4. 今後の展望

a-Si の本格的な開発が始まってから、まだ 11 年の歳月しかたっていないが、すでに 6 年前に民生用太陽電池として実用化され、現在光センサや複写感光体として実用化が計られている。これは、a-Si が単結晶に比べはるかに簡単に製造できること、その光感度特性が可視域ですぐれていること等、a-Si の持ついくつかの特長が、現在大きな応用分野となっている太陽電池、光センサ、複写機の感光材料といった光・電子デバイスのニーズに

Fig.12 Color LCD TV using a-Si TFTs

マッチしたことに負うところが多い。今後、a-Si の物性論的な解明の進展と太陽電池を始めとする実用化技術の確立により、a-Si はさらに多くの電子デバイス分野で単結晶 Si にかわる実用的価値の高い素材としてその地位を築いてゆくものと思われる。

(1987-2-23 受理)

文 献

- 1) S.R. Ovshinsky ; *Phys. Lett.*, **20**, 1450 (1968)
- 2) W.E. Spear ; *Substitutional Doping of Amorphous Silicon, Solid State Commun.*, **17**, 1193 (1975)
- 3) Y. Kuwano, M. Ohnishi ; 15th IEEE Photovol. Spec. Conf. (1981)
- 4) Y. Tawada, Y. Hamakawa ; *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 5273 (1981)
- 5) 小長井誠, 高橋 清 ; 応用物理学会 (春) 予稿集, 31 a-p-2, p.577 (1984)
- 6) S. Tsuda, Y. Kuwano ; Proc. 18 th IEEE Photovol. Spec. Conf. (1985)
- 7) 高浜 豪, 磯村雅夫, 吉田和弘, 渡辺金雄, 中村 昇, 中嶋行雄, 津田信哉, 大西三千年, 中野昭一, 桑野幸徳 ; 応用物理学会 (春), p.801 (1986)
- 8) 樽井久樹, 松山隆夫, 津田信哉, 鈴木郁央, 中野昭一, 桑野幸徳 ; 応用物理学会 (春), p.794 (1986)
- 9) 行本善則 ; 日本学術振興会アモルファス材料第147委員会, 第11回研究会 (1985)
- 10) K. Okuda, H. Okamoto and Y. Hamakawa ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**, L 605 (1983)
- 11) C. Eberspacher ; 18 th IEEE Photovol. Spec. Conf. (1985)
- 12) 桑野幸徳, 今井照豊, 大西三千年, 深津猛夫, 西脇秀則, 堤 正彦, 津田信哉 ; 応用物理学会 (春) 予稿集, 3 p-T-13 (1980)
- 13) 中野昭一, 深津猛夫, 武内 勝, 中山正一郎, 桑野幸徳 ; 応用物理学会 (秋) 予稿集, 28 p-W-9, 318 (1982)
- 14) M. Matsumura, H. Hayama, Y. Nara, K. Ishibashi ; *IEEE Electron Device, Letters EDL-1* (1980, 18232)
- 15) 清水 勇 ; 最新アモルファス Si ハンドブック, p.368 (サイエンスフォーラム社, 1983)