



アモルファス半導体

犬石嘉雄* 白藤純嗣**

1. はじめに 一結晶からアモルファス(非晶質)へ

現在の急激なエレクトロニクスの発展は、トランジスタに代表される半導体素子の飛躍的進歩によってもたらされたものである。テレビ・ラジオ・ビデオ・電卓からカメラ・時計・自動車・空調設備に至るまでわれわれの日常生活はおびただしい数の半導体素子にとり囲まれ、生活の質まで変わろうとしている。情報革命の中心である大型電子計算機に至っては、5 mm²平方の小さいシリコン結晶片(チップ)上に10万個以上の素子を埋めこんだ超LSI(Very Large Scale Integration)の開発が死命を制するといわれ、日米間で情報産業の将来をかけた熾烈な競争が続いている。幸い半導体材料のシリコン(Si)は砂(SiO₂)から採れるから無資源のわが国でも心配がなく、誕生の初期から優秀な人材を投入し努力した結果、わが国の半導体工業は米国と首位を争うに至っている。

さて、このような現代半導体工学の基礎は1950年頃、米国ベル研究所のショクレー(Shockley)博士らのグループによって築かれたもので超LSIに至るその後の発展は専ら製造技術の進歩によってもたらされた。創始者ショクレーの透徹した哲学が今日の発展の原動力であったといえるが、その最も偉大なナ点は(i)物性論を共通の言葉として理論・実験両面の多くの領域にわたる専門家の学際的協力で基礎から積み上げて行く新しい物性工学的手法を開拓したこと、(ii)初めて単結晶を工業用に採用することによって素子の再現性・信頼性を飛躍的に

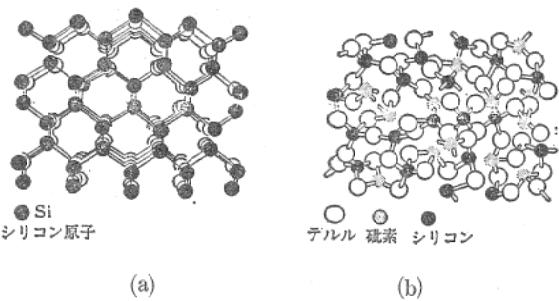


図1 結晶とアモルファスの原子配列の比較

(a) 単結晶シリコン
(b) カルコゲン半導体

向上させたことにある。単結晶とは第1図(a)に示すように、全体が原子の規則正しい配列から構成されている物質のことである。反対に、このような長距離にわたっての原子配列の規則性を持たない第1図(b)のような物質をアモルファス物質(非晶質)という。たとえば水晶は前者、石英ガラスは後者の例である。極端な非晶質は液体状態であるが、高温の液体を急冷するとしたらめな原子配列が氷りついた非晶質ないしガラス状態になる。理想的単結晶は原子配列が完全に規則的であるため、誰がどこでどのような製法で作っても、同じ特性のものが得られる再現性があるが、アモルファス物質ないしガラスは準安定状態であるため原子配列の不規則性がミクロにみれば、千差万別で電気伝導度などの構造敏感な特性の再現性が小さい。ショクレーはそれまでのアモルファスや多結晶の天然半導体材料を捨て、4価のシリコン(si), ゲルマニウム(Ge)を一度極度に純化して単結晶を作り、これに人工的に5価(ドナー)または3価(アクセプター)の不純物原子を微量に混合すること(ドーピング、価電子制御)によって半導体の伝導の型(N型、P型)及び電気伝導度を自由に再現性よくコントロールする方法を確立し、初めてPN接合などの半導体素子の設計・製作が可能になった。

* 犬石嘉雄 (Yoshio INUISHI), 大阪大学, 工学部, 電気工学科, 教授, 工学博士

** 白藤純嗣 (Junji SHIRAFUJI), 大阪大学, 工学部, 電気工学科, 助教授, 工学博士

しかし、長距離原子配列の乱れに敏感でない物性（構造不感性）を用いる誘電材料、磁性材料などでは今日でも依然としてアモルファスや多結晶材料が使われている。たとえば最近光通信伝送路として話題になっているオプティカル・ファイバーなどは石英 (SiO_2) ガラスの細線である。ところが、最近太陽エネルギー利用に伴って安価なアモルファス・シリコン半導体を用いた太陽電池がにわかにクローズアップされるにつれて再びアモルファス半導体（特に Si）が注目され各国で活発に研究開発が行われるようになった。単結晶に対してアモルファス半導体の特長は、

- i) 単結晶に比して、液体よりの急冷、スパッタリングなどの方法で安直に金属を含む色々な基板上に大面積の膜が作れる。
- ii) ガラスのように組成比が大幅に変えられ、それに伴って物性が広い範囲に変化する。
- iii) 原子配列が不規則なため、長距離秩序に関するすべての物性が一定の幅を持ってばやけてくること。たとえば結晶のように一定の融点でとける代わりに広い温度範囲（軟火点）で柔軟性を示し加工性に富んでいる。

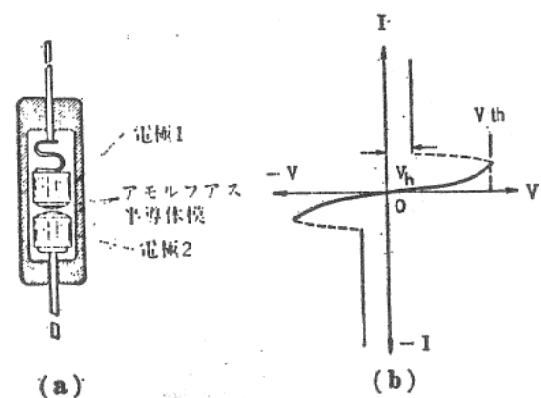


図2 (a) カルコゲナイト半導体スイッチ素子
(b) 電圧電流特性

iv) 光、熱などで比較的容易に構造変化が起こること、などであろう。

現在研究・開発が行われているアモルファス半導体はシリコン、ゲルマニウムのような4本の化学結合手を持つテトラヘドロラル系と酸素属元素（S, Se, Teなど）を一方の成分とし、2本の結合手を持つカルコゲナイト系とに分かれる。

最初にアモルファス半導体の工業的応用を提唱したのは米国のオブシンスキー（Ovshinsky）である。1968年、4成分系のカルコゲナイト

表1 アモルファス半導体の興味ある物理現象とその応用

物理現象	外部エネルギー	変化する性質	応用例
衝突電離 フィラメント状破壊	電界	導電率	閾値スイッチ 三端子アナログ素子
可逆相転移	パルス電流	導電率	メモリスイッチ
光結晶化効果	光パルス (レーザ光走査)	透過率、反射率	大容量メモリ ホログラフ
光結晶核生成	光パルス (光学像)	反射率	写真
フォトダークニング フォトブリーチング	光（光学像）	透過率、反射率	光メモリ マイクロフィッシュ
光化学エッティング効果	光（光学像）	選択エッティング速度	マスクプロセッサ
界面現象と原子価制御	電圧	界面電位と堰層電流	分極スイッチ アモルファストランジスタ
	光	光伝導度（表面電荷） 光伝導度変化	電子写真 太陽電池 光センサ 撮像管

ガラス半導体 [Te (48%) -As (30%) -Si (12%) -Ge (10%)] に電圧を加えると第2図のようなスイッチ作用やメモリー作用があることを発見し、アモルファス半導体工学は将来ショクレーの始めた結晶半導体工学に匹敵する大分野に成長するとして自らの名前をとって“Ovonics”と名付けた。さらに、ECD (Energy Conversion Device) と称する会社を創設し、アモルファスメモリを生産しようとしたりした。このオブシンスキーの発表に刺激されて1970年頃から各国でカルコゲナイト系アモルファス半導体の研究が活発になったが、一般の結論としては英オショックレーがアモルファスから結晶へと移った道逆行するためにはアモルファスの電子輸送などの基礎物性をもっと理解することが先決であるという雰囲気であった。これに呼応して英国のモット、米国のフリッチャをはじめとする理論や基礎物性の研究者が戦列に加わるようになって学会で大きい分野に成長した。1976年水素化アモルファスシリコン膜でPN接合ができることが発見されるとアモルファス半導体太陽電池は一躍太陽エネルギー利用の将来のホープとみなされるようになり新たにシリコンを中心とするテトラヘドラン系アモルファス物質の研究・開発が質・量ともに飛躍的に増大し、わが国でもサンシャイン計画などで

取り上げられて、一種のブームに近い現象が起っている。これに関連して磁性体・金属・超電導体などでもアモルファス物質の興味ある特性が見直されるようになっている。第1表はアモルファス半導体の物理現象とその応用を示してある。本文はこのような情勢の下でアモルファス半導体の概要を述べることを主眼としているので詳しいことは文献を参照されたい¹⁾。

2. アモルファス半導体の電気的性質¹⁾⁸⁾⁴⁾

結晶半導体では原子が規則的に配列しているために固体中の電子のエネルギー ϵ は第3図(a)のように中央に禁止帯をはさんだ伝導帯 ($\epsilon > E_c$) と価電子帯 ($\epsilon < E_v$) に分かれ、ドナーーやアクセプターから出た電子や正孔はそれぞれ伝導帯や価電子帯中を比較的自由に動き、N型やP型の電気伝導を行う。したがって半導体の電気伝導度 σ は $\sigma = N e \mu \dots \dots (1)$ のように電子(または正孔)密度 N 、移動度 μ (単位電界を加えた時の移動速度) と電子電荷 e の積で与えられ、移動度 μ は $100 \sim 1000 \text{ cm}^2/\text{sec} \cdot \text{V}$ と大きい。ところが、アモルファス半導体中では原子間距離や化学結合角度が長い距離では、でたらめに変化するから第3図(a)のように伝導帯の底や価電子帯の頂上が凸凹になって、エネルギー帯に裾野(バンド・テイル)ができる。

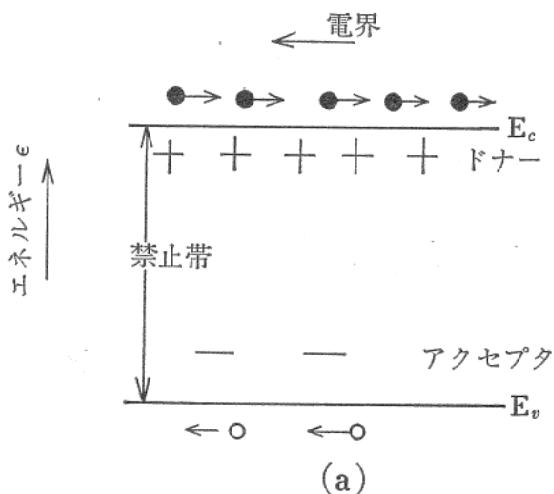
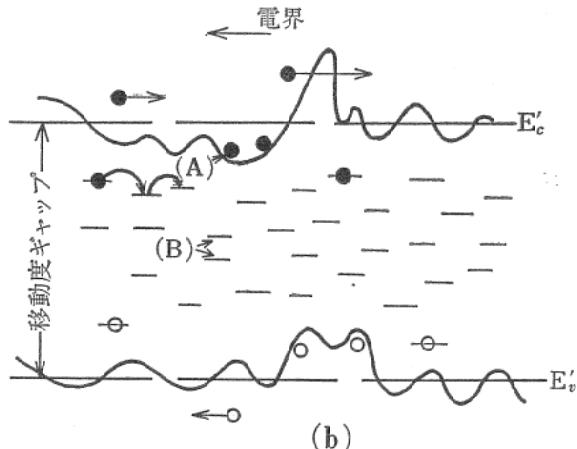


図3 単結晶とアモルファスのバンド構造

- (a) 单結晶
 (b) アモルファス半導体

長距離秩序の乱れによるバンドテイルとそれに捕られた電子(A)と転位や空格子点のダングリングボンドの電子的活性を反映したギャップ準位(B)が示されている。



たとえば、第3図の伝導帯で底の方($\epsilon < E'c$)にいる電子(A)はポテンシャルに閉じこめられて自由に動きにくくなり局在化する(アンダソン局在)から移動度が落ちるが、エネルギーの高い電子($\epsilon > E'c$)はポテンシャル壁を突き抜けて比較的自由に動ける。このために第3図(b)に示すように $E'c$ と $E'v$ の間にある電子正孔に對しては移動度 μ は極端に小さくなり、この境界 $E'c$, $E'v$ の間を移動度ギャップ(mobility gap)と呼んで結晶の禁止帯 $E_c \sim E_v$ と區別する。このようなエネルギー帯の裾にある準位は電子伝導に対しうど補獲中心(トラップ)のように働いて、アモルファス半導体の伝導電子は小さいトラップ制限型移動度を示し

$$\mu = \mu_0 e^{-\Delta E/kT} \dots \dots \dots \quad (2)$$

われわれの測定では、アモルファス・シリコン(a-Si)では $\mu_0 = 0.1 \text{ cm}^2/\text{secV}$, $\Delta E = 0.2 \text{ eV}$, 常温で μ の値は $10^{-1} \sim 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{secV}$ である。一方アモルファス半導体には第4図のように化学結合の切れた手(ダングリング・ボンド)が多数あり、第3図(b)に示したように禁止帯中に多数の局在準位(ギャップ準位)を作る。このギャップ準位は電子・正孔の再結合中心になったり、伝導帯や価電子帯に電子・正孔を供給したりして不純物による価電子制御(ドーピング)を不可能にする。ギャップ準位にある電子も隣りのギャップ準位へトンネル効果などで飛び移ってホッピング伝導をするが、その移動度 μ はきわめて小さく $10^{-3} \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec} \cdot \text{V}^{53}$ 程度である。このように電子輸送や電気伝導に関する限り、結晶半導体に比べ

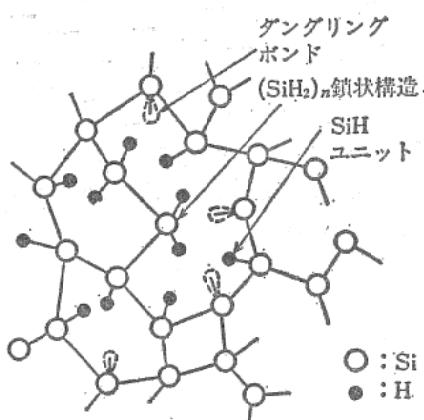


図4 アモルファス Si:H 構造モデル

てアモルファス半導体は複雑でコントロールが困難である^{33,4)}。

3. アモルファス・シリコン(a-Si) 太陽電池

第5図はアメリカでのエネルギー消費と世界人口の増加傾向を示したもので、前者は10年で倍増するがこの調子では今後約30年で世界の石油資源を使い尽すことになる^{1,6)}。これから分かるように、将来のエネルギー源は人類存亡がかかっている大問題である⁶⁾。現在まで石油に代わるエネルギー源として石炭、原子力(核分裂)、核融合などの研究・開発が世界的規模で行われているが、前2者は排出物や熱による公害、廃棄物処理などの点で難問を抱え、核融合は種々の技術的困難のため、実用化は21世紀にずれ込むように思われる。これにひきかえて地

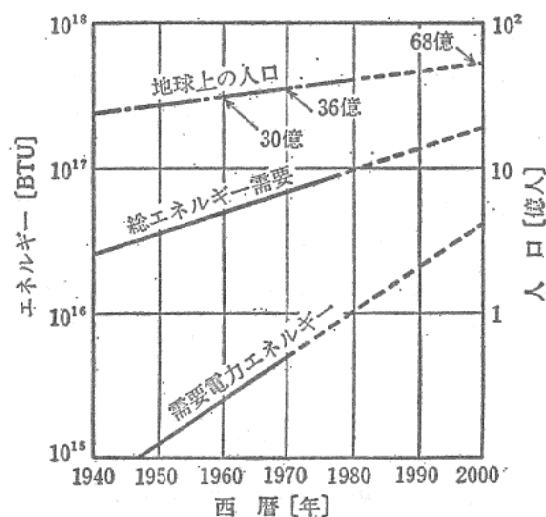


図5 アメリカにおける年間のエネルギー需要と世界の人口

表2 単結晶太陽電池の効率

材 料	効 率		禁制帯幅
	実験値	理論値	
Si (P-N接合)	12~16%	24%	1.0 eV
CbS (ショットキー)	5~8%	18%	2.4 eV
GaAs (AlGaAsとの ヘテロ接合)	23%	28%	1.4 eV

球から1億5百万kmにある天然の核融合炉太陽は創成期から限りなく遠い未来にかけて 3.8×10^{23} KWの輻射エネルギーを発し続け、その一部 1.77×10^{14} KWが $1\text{ KW}/\text{m}^2$ の密度で地上に降りそそぎ生物のエネルギー源や地上環境の保全源となっている。現代全世界で使用される電力は地上に達する太陽エネルギーの $1/10^5$ にすぎないから、太陽は人類にとって公平に万人が利用できる無尽蔵で公害のないクリーンなエネルギー源である。われわれは何億年もかかって自然が化石燃料の形で蓄積した太陽エネルギーを100年余りで急激に使い尽くそうとして、地球環境を破壊する程の排ガス・熱公害を発生し無資源時代に突入しようとしている。このような認識の下に太陽エネルギーの直接利用が世界各国で大きく取り上げられ、わが国でも通産省指導のもとにサンシャイン計画が発足し産学協同で研究開発が活発に推進されている。太陽光を利用した発電にはこれを一度熱に変えて蒸気タービンを動かす太陽熱発電と、直接光電効果を用いて半導体太陽電池で発電する方法があるが、前者は既に四国仁尾町でパイロット運転に入っていることは周知の通りである。半導体太陽電池による発電は熱発電に比べて(i)回転部分や高温部分がないため保守・運転が簡単で無人化、自動化に適している。(ii)エネルギー効率がスケールによらないため小型で運搬可能な装置になる、などの特長を有している。送電

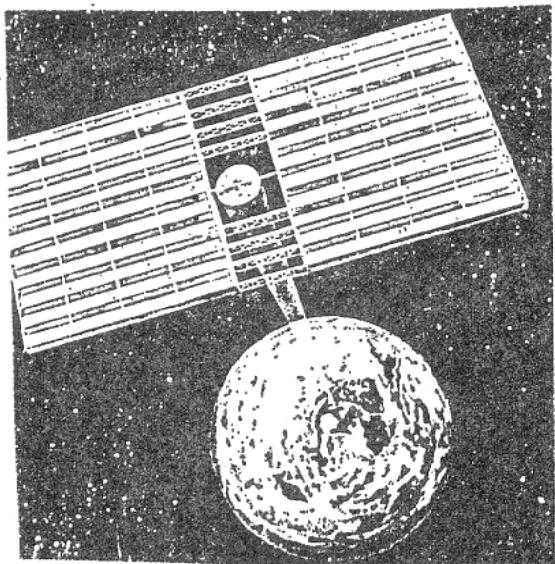
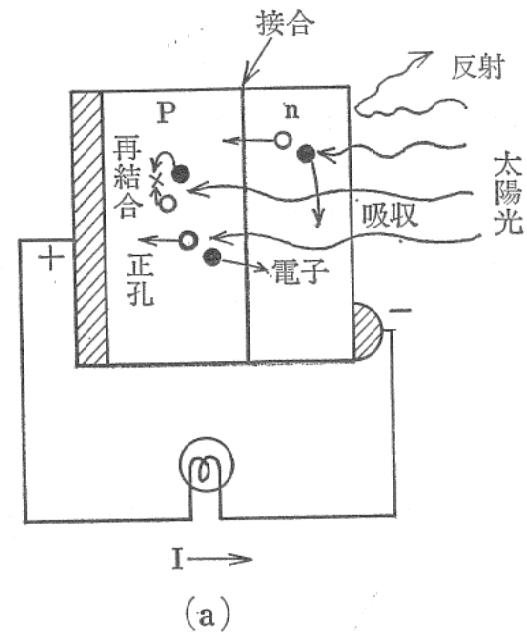


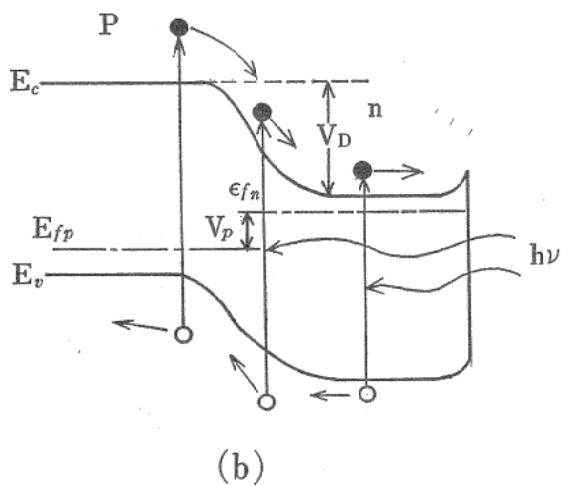
図6 宇宙衛星発電システムの概念図

線のない遠隔地の小規模発電や家庭用と農業用そして石油のない開発途上国での利用などに適している。ただ日照にむらがあり、夜間利用ができないから家庭用一般電力と置き換えるためには電気エネルギーの貯蔵法や既存の電力系統との連係技術を同時に確立する必要がある。すでにシリコン単結晶PN接合を用いた太陽電池は人工衛星の電源、無人灯台、無線中継所等に使われ実績を上げている。第6図は米国で概念設計が行われている人工衛星を利用した宇宙発電ステーション(SSPS)を示したもので、スペースシャトルを利用して静止衛星上に一边の長さ13kmのシリコン単結晶半導体太陽電池の集合体を作り気象や時間に影響されない太陽エネルギーを利用して発電し、これを5000MWのマクロ波にかえて地上の受信局に送り、そこで直流に変換して配電しようとする壮大な計画で2000年を目標としている。

さて、シリコンPN接合太陽電池の発電原理は第7図²⁾のようである。シリコン単結晶の両側にそれぞれV族(Asなど)、Ⅲ族(Bなど)の不純物を熱拡散でいれN型、P型にしてPN接合を作ると余っているN型中の電子が不足しているP型中へ拡散するためN側が正になって電子に対するポテンシャルが図のように V_D (拡散電位)に下ることによって平衡を保つ。このPN接合に充分な光子エネルギー($h\nu$)を持つ光をあてると光吸収によってPN接合中に余分の電子・正孔対ができそれぞれ伝導帯及び価電子帯中を V_D によって反対方向に動いて外部回路に光電流Iを流し電力を供給する。したがってこの型の太陽電池の効率は光子が半導体に吸収され電子・正孔対を造る量子効率 η と発生した電子・正孔が有効に外部回路に電流を生じる能率の積に比例する。後者は光電子の移動度 μ と光電子が再結合で消失するまでの寿命 τ の積 $\mu\tau$ (移動度寿命積)で表わされる。光吸収係数ないし量子効率 η を上げるために半導体の禁止帯幅が太陽光スペクトルの最大値付近にあることが理想的でこの点でGaAs, CdTe, Si結晶が適している。第2表はそれらの単結晶太陽電池のエネルギー効率の理論値と実験値が示してあるが、シリコン太陽電池で12



(a)



(b)

図7 (a) 太陽電池動作状態の模式図
 (b) Pn接合部のバンド構造
 光生成された電子一正孔対は遷移領域の内部電界によって分離されて起電力を生ずる。

~16%の値が得られている。

現在の所、資源・加工技術の点から特殊な用途を除いて太陽電池には専らシリコン単結晶太陽電池が使われている。しかし SiH_4 などから出発して熱分解で、一度シリコン多結晶を作りさらにそれを炉融してから単結晶を作り不純物の高温拡散で PN 接合、すなわち太陽電池にするという多段工程のため手間とエネルギーがかかり高価 (¥2000/W) であり、また製法の制約上大面積のものができない (太陽光エネルギー密度は $1 \text{ KW}/\text{m}^2$ と小さいから 1 KW の

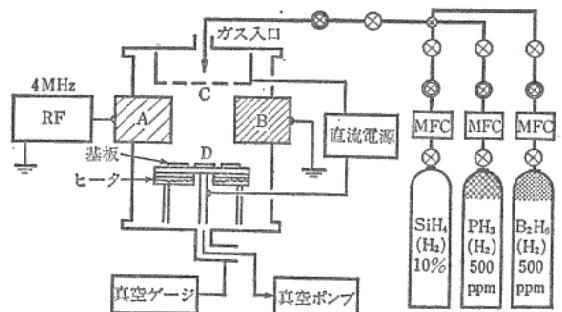


図8 グロー放電分解 a-Si : H膜作製装置。

出力を得るために能率10%としても 10 m^2 のものがいる)。これを解決するためにシリコンのリボン状単結晶や多結晶シリコンが太陽電池材料として各国で開発が進められているが、現在では低コスト化、大面積化の決め手になるのはアモルファスシリコン太陽電池と考えられ、¥100/W程度を目指した激しい開発競争が各国で進行中である。これまでの蒸着やスパッタなどで作ったアモルファスシリコン膜には第4図のように化学結合の切れた手 (dangling bond) が多数あり、これが禁止帯中に多数の局在準位を作つて光電子・正孔の再結合中心となってその寿命を縮めたり、伝導帯や価電子帯の電子・正孔数を決めてしまうために、人工的に不純物を加えてシリコンの伝導の型や伝導度を制御する価電子制御ができなかった。すなわち a-Si では PN 接合、太陽電池を作ることが不可能であった。1976年 RCA 研究所の Carlson らのグループとスコットランド Dundee 大学の Spear のグループ^{1,4)} は同時に第8図のようなプラズマ CVD 装置を用い、水素気中の高周波グロー放電でシラン SiH_4 を放電分解して基板上にたい積させて作った a-Si 膜では第4図のように結合の切れた所 (dangling bond) に水素がついて化学結合を完成することによって電気不活性となり禁止帯中の局在準位が消失することがわかった。また図に示すように a-Si 膜作成時に、同時に V族 (PH_3) または III族 (B_2H_6) の不純物を含む気体をまぜ、放電分解を行うとそれぞれ N型、P型になって a-Si の PN 接合が作れることが明らかになり、はじめてアモルファス半導体での価電子制御が実現された。この水素化アモルファスシリコン膜 (a-Si : H) はこ

の他 Si のスパッタリングやイオン・プレーティングでも作られている。このようなグロー放電 a-Si 膜 (GDa-Si) では太陽光の中心波長あたりの光吸収係数が結晶シリコン (C-Si) 膜に比べてはるかに大きいため、結晶の場合の 1/100 程度の厚さで太陽電池が働き資源節約とコストダウンができる。ただ、水素化アモルファスシリコンでは電子・正孔の移動度 μ や寿命 τ が結晶に比べて小さいが薄い PN 接合太陽電池ではそれほど支障にならないと考えられ、現在 5 ~ 7 % 程度のエネルギー変換効率が得られている。しかし μ や τ が小さいためバイポーラ・トランジスタのような少数キャリヤを用いる素子や高速・高周波用素子に用いるのは無理であり、多数キャリアを用いる低速電界効果トランジスタなどには応用の可能性がある。従来 $\text{SiH}_4 \rightarrow$ 多結晶 \rightarrow 単結晶と多段階操作を行っていたのに比較して、 SiH_4 から一挙に PN 接合を作れるようになったのは大面積化、量産化、コストダウンなどの面で有利である。ところが 1978 年、例の ECO 社の Ovshinsky⁶⁾ が再び $\text{SiH}_4 + \text{SiF}_4$ 、すなわちフッ素をまぜてグロー放電分解で a-Si : F : H を作ると切れた結合手がさらに少くなり価電子制御が容易になることを提案し強力な政治的宣伝と相まってセンセーションをまき起こした。現在の研究ではむしろシリコン・フッ素の結合エネルギーが高いため耐高温性に優れているが、その他の点では Ovshinsky が言うほどの利点はなさそうである。初めに述べたようにアモルファス状態は結晶と違って一義的に定義できないため、各製法によって、また同じ製法でも研究者によって微細なパラメータの相異のため出来あがったアモルファス半導体のミクロな構造は一様でなく形態的 (morphology) な相異がある。このため電子・正孔の輸送現象のような構造敏感性の性質は大きく影響され、研究者相互の間で結果に大きな相異がある。たとえばグロー放電で作った a-Si : H 膜では第 3 図(b)に示したようにバンド幅を動くため、比較的大きい移動度が求まるが、スパッタリングで作った膜でははるかに小さいホッピング移動度しか得られない。これはグロー放電法で作った a-Si が微

小な結晶粒とそのまわりの水素成分の多いポリマー状の a-Si に囲まれているが、スパッタリング法の試料は後者のみからなるためと考えられる。

4. その他の応用

たとえば電子写真には光電導性のアモルファスセレン膜が用いられている。コロナ放電でセレン膜を帯電しておき、後で適当なパターンの光をあてると光があたった所の帶電電荷はセレン中の光電導で消失し、パターンと相似な帶電電荷が生じ、これにトナーと称するカーボン粉をふりかけると、電荷のあるところだけ付着するから印刷 (Xerox) ができるわけである。最近、水素化 a-Si の性能が改善されたので、これを電子写真に使う試みがなされている。同様にビジコンターゲットにも a-Si が用いられ好結果を得ている。Ge-Se などのカルコゲナトイドアモルファス半導体は初期のスイッチ、メモリがあり成功しなかったが、光をあてると光の吸収係数が変化する現象を利用した光メモリーやホログラフィの研究が行われている。たとえば、As-Ge-Te などのカルコゲン膜に Kr レーザなどを照射すると、その部分が結晶化して光によって形態変化が起こることを利用したマスクの作成など多彩な研究があるが、紙数の関係で他書にゆずって一切省略する。

5. 終りに

以上、太陽電池からオプトエレクトロニクスに至る、新しいアモルファス半導体の応用について楽観的な見通しを述べたが、一步振りかえってその基礎をながめるときわめてきびしい現実に直面する。アモルファス状態が一義的に定まらない準安定状態であり、現実の試料には色々な形態 (モルフォルジー) のものが混在しているにもかかわらず、各種の物性の測定結果が一様にアモルファス状態の名のもとに報告、検討されるために大きな混乱をまき起こしている。今後ショクレーのような英才のたどった道を逆行するためには、実験家は試料のモルフォルジーと製造条件を徹底的に把握、制御し、その上に立って物性を解釈すべきであり、理論家

は現実のモルフォルジーに沿った理論を展開すべきであろう。

文 献

- 1) 総合的な解説としては、浜川：電気通信学会雑誌、63巻、P. 406（昭55年）、応用物理、50巻、P. 342（昭56年）、電子材料、8巻、P. 116（昭54年）。
- 2) 犬石、浜川、白藤；半導体物性II、犬石；電気学会雑誌、94（1974）779。
- 3) G.I. Kim, J. Shirafuji, Y. Inuishi ; Jap. J.A.P. 20 (1981) 1377.
- 4) W.E. Spear and P.G. Lecomper ; Phil May 33 (1970) 935.
- 5) G.I. Kim, J. Shirafuji, Y. Inuishi ; Jap. J.A.P. 20 (1981) 175.
- 6) 宇佐美；太陽からの発電技術（昭56）カッパブックス。
- 7) P.E. Galser ; Physics Today (Feb. 1977) 30.
- 8) S.R. Ovshinsky ; Nature 276 (1978) 183.

限りある資源を大切に……
の姿勢を守るDNT

現在は、“鉄の文明”と評され、今日の世界から鉄を無くしたら、恐らく一切の文化は終息するだろうといわれています。

DNTは、創立の礎となった重防食塗料「ズボイド」を通じて既に半世紀近く私たちの大切な鉄を守りつづけてきました。

そして、これからもDNTはズボイドを生みだした重防食技術をベースに、独自の技術開発を進め、さらに、海外の優れた技術と協力しあって、より優秀な重防食システムとして結合させ、限りある資源を守りつづけていきます。

●創造と調和をめざす●



●大阪市此花区西九条6-1-124
〒554 ☎(06)461-5371(大代)
●東京都千代田区丸の内3-3-1
〒100 ☎(03)216-1881(大代)