

グロー放電作成アモルファスシリコンとその応用

桑 野 幸 徳, 大 西 三 千 年

三洋電機(株), 中央研究所 〒 573 大阪府枚方市走谷 1-18-13

(1981年4月14日 受理)

Amorphous silicon film prepared by a glow discharge and its applications

Yukinori Kuwano and Michitoshi Ohnishi

Research Center, SANYO Electric Co., Ltd. 1-18-13, Hashiridani,
Hirakata City, Osaka 573

(Received April 14, 1981)

The preparation and properties are reviewed of an amorphous silicon film deposited by a glow discharge in SiH_4 . The amorphous silicon film prepared by this glow discharge has some properties superior to single crystal silicon. For example, it possesses a higher optical absorption, a higher dark resistivity, and a higher photoconductivity. It offers great promise for use in several semiconductor devices, especially low-cost solar cells.

The photovoltaic performance of amorphous silicon solar cells is described. Today's cell conversion efficiency of 7% is a substantial improvement over the efficiency of about 2% reported at the time of initial development in 1975. These amorphous silicon solar cells are now marketed in consumer products such as calculators.

This paper also describes the application of amorphous silicon to a thin-film insulated-gate field-effect transistor, a visicon target, and a photo-receptor for electrophotography.

1. アモルファスデバイス時代

近年の科学技術の進歩はエレクトロニクス産業に負うところが多い。現在の電子部品は単結晶とりわけ Si を中心とした電子部品によりその電子回路が構成されている。これは、ショックレー等を中心にしたトランジスタ、ダイオードの発明にその緒を発し、この30年間の電子回路の中心的役割りを果たしてきた。一方、多結晶材料はセラミックを中心に、コンデンサ等他の電子部品またはパッケージ材料として電子部品の一部を担ってきた。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ようとしている。アモルファス材料に関する研究は、1960年代の末にECD社のオブシンスキーによりカルコゲナイド系アモルファ

ス半導体でスイッチ、メモリ作用があるとの報告¹⁾がなされて以来、新材料として注目され、各種の応用デバイスが開発されてきた。特に最近、シラン中のグロー放電によるアモルファス Si で $p-n$ 制御ができることが分り、電子デバイスの素材としても注目されてきた。

本稿ではグロー放電法によるアモルファスシリコンの形成と、それをを用いた電子デバイスについて述べる。

2. アモルファス半導体

アモルファス*材料は単結晶材料と異なり、原子配列

* アモルファスとは、非晶質、非結晶とも言われ、結晶が規則的な原子配列によって構成されているのに対し、アモルファスは長周期における原子配列が無秩序な物質で、代表的なものとしてガラスがある。

に長距離の規則性を持たないためその物性定数が単結晶のようにきちんとした一定の値をとらず、ある幅を持ったボケが存在する。たとえば、単結晶材料の場合は、ある特有の融点を持つが、アモルファス半導体の場合はある温度幅を持った軟化温度を有する。このように原子的性質における物性定数の幅はこの素材が加工性に富むことを意味する。

しかし、このアモルファス半導体は単結晶 Si や Ge に比べて大きなウィークポイントがある。それはこの材料が Fig. 1(b) に示すようにダングリングボンド（未結合手）に基因する多数の局在準位を持つため、真性半導体としての性質は示すが、価電子制御をするのが困難なため $p-n$ 接合が形成できないといわれてきた点である。

この点を大きく打ち破ったのが、1975 年 Spear らによる成果で、 SiH_4 （シラン）中のプラズマ反応で形成されたアモルファス Si においては $p-n$ 制御ができるという発表であった²⁾。この方法で形成した Si はアモルファス状態にあるが Fig. 1(b) に示すように Si のダングリングボンド（未結合手）が水素によってうめられ、その結果、局在準位が Fig. 2 のように他の方法に比べて大変少なく、禁止帯の中心部で $10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}$ のオーダーまで下げられることが判明した。これによってアモルファス Si における $p-n$ 接合の形成が可能となり、電子デバイスへの道が開かれたといえよう。

3. アモルファス Si 形成

Spear 等が成功したグロー放電法(GD 法)は、シラン(SiH_4)のプラズマ分解によるアモルファス Si(以下 a-Si と記す)の形成であるが、この方法は、低真空にされた反応炉に原料ガスを導入し、外部からこれに DC または高周波電場を印加する方法であり(Fig. 3(c))、これは印加電場により励起された高エネルギーの電子が原料ガスに衝突し、原料ガスの分解や活性化されたガス間の反応によって物質を基板上に析出させる方法である。このとき原料の SiH_4 中に不純物としてジボラン(B_2H_6)を

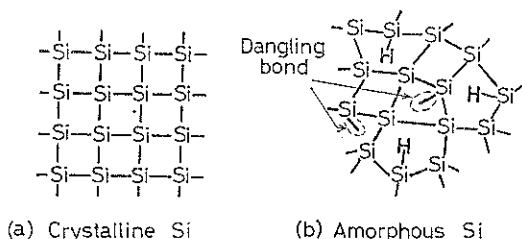


Fig. 1 Schematic presentation of (a) single crystal Si and (b) amorphous Si.

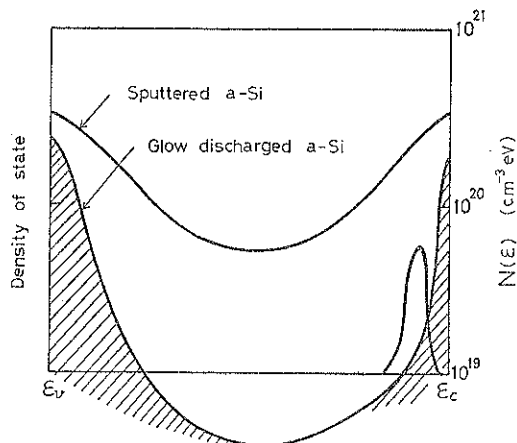


Fig. 2 Gap state density of a-Si deposited by a glow discharge and a sputtering method.

添加すれば p 型に、フォスフィン(PH_3)を添加すれば n 型に a-Si を変えることができる。現在、主として用いられている a-Si 形成法は、従来の SiH_4 の他に、 SiF_4 と H_2 の混合ガスまたは SiH_4 と SiF_4 の混合ガス中のグロー放電法が用いられており、 SiH_4 の分解で形成されたものを a-Si : H と表現し($\text{SiF}_4 + \text{H}_2$), ($\text{SiH}_4 + \text{SiF}_4$) から形成されたものを a-Si : F : H と表現して、普通の H や F を含まない a-Si と区別している。

この方法は外部電場によって主たる反応エネルギーが供給され、Fig. 3(a), (b) に示す従来の方法のように外部からの加熱によるエネルギーを主要因としないため比較的低い基板温度で薄膜を形成でき、製造プロセスの低温化が可能となる。一般的反応条件を Table 1 に示す。しかし、この方法はガス圧、電力密度などが重要なパラメータとなって析出膜の性質に大幅な変化を与えるし、膜形成のメカニズムはまだ解明されていない。これ等の問題に対し、プラズマからのエミッションスペクトルを分光して、プラズマ状態を解析、コントロールするプラズマ分光法や質量分析器による研究が行われつつある。

4. a-Si 膜の特性

Table 1 の条件下で得られた a-Si 膜の赤外吸収特性において、 SiH または SiF に起因する吸収が観測され、水素またはフッ素が内蔵されていることが分かった。この水素またはフッ素の一部が a-Si に特有の局在準位を形成するダングリングボンドと結びついて、ギャップ内の局在準位を減らしている(Fig. 1)。

次に、 SiH_4 中のプラズマ反応時に添加される不純物ガスの濃度を変化させた場合の、a-Si の常温における電気伝導度のガス混合比依存性を Fig. 4 に示す²⁾。この

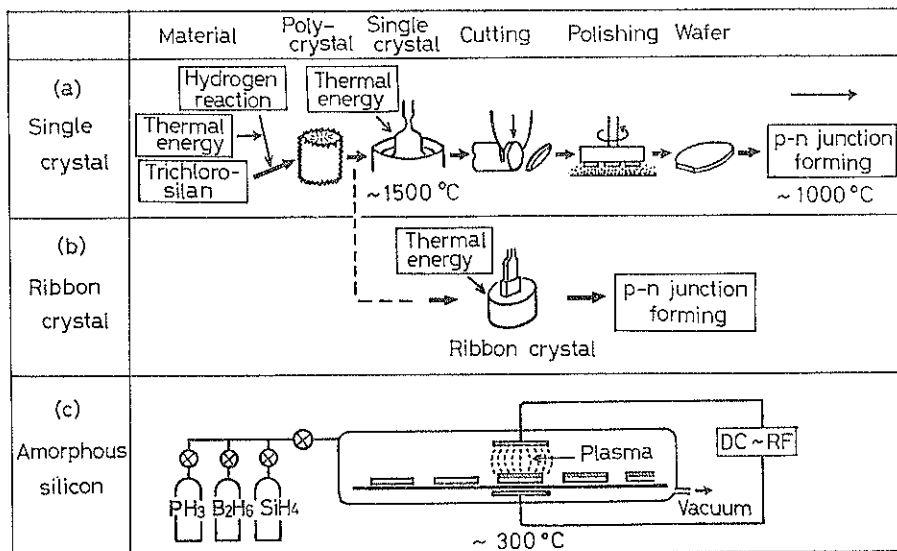


Fig. 3 Manufacturing processes of (a) single crystal silicon (b) ribbon crystal silicon, and (c) amorphous silicon.

Table 1 Fundamental conditions

RF Power	15~100 watts
Frequency	13.56 MHz
Substrate Temperature	100~350 °C
Gas Pressure	0.3~1.0 Torr
Flow Rate	50~200 cc/min
Deposition Rate	50~250 Å/min

ように単結晶 Si の場合と同様に、 n 型不純物としてフォスフィン、 p 型不純物としてジボランをガス状で添加することによって電気伝導度を変化させることができる。

次に、 a -Si と単結晶 Si の吸収係数の波長依存性を太陽光スペクトルを比較することによって、太陽光輻射エネルギーの最大点付近で、 a -Si は単結晶 Si に比べてほぼ1桁以上も吸収係数が大きく、単結晶 Si より a -Si は太陽電池作用に必要な膜厚が薄くてすむことがわかった。すなわち、 a -Si の禁止帯幅 (1.8 eV) 付近の吸収係数は 10^{-4} cm^{-1} で、太陽電池として必要な基板の厚さはせいぜい $1 \mu\text{m}$ 程度でよいと考えられる (単結晶 Si の場合、約 $80 \mu\text{m}$ 必要)。

5. a -Si と基板表面状態

a -Si はあとで述べるように太陽電池として使用される場合その膜厚は $1 \mu\text{m}$ 、その他の場合でも $\sim 20 \mu\text{m}$ 程度である。従って、基板の表面状態の影響を強く受ける。この問題に関する研究はまだ多くなく、筆者等が透

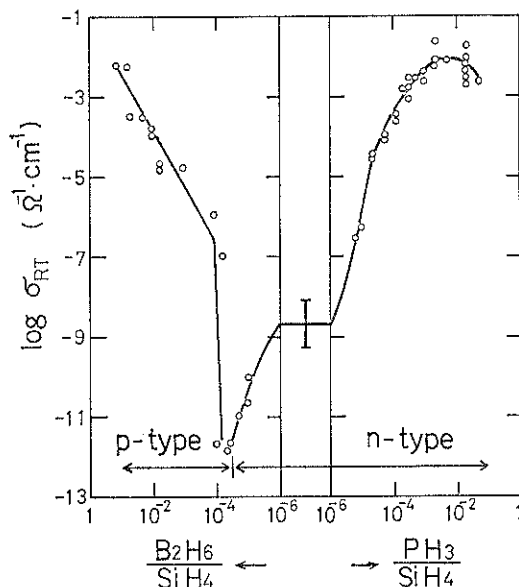


Fig. 4 The effect of phosphorus and boron doping on the conductivity in a -Si film.

明電導膜 (ITO) 上に形成された a -Si 膜がアイランド状になっていたり (Fig. 5)、各種の表面あらしのステレンス基板上に形成した a -Si がその表面状態の影響を強く受けることを示した (Fig. 6) 程度である。多くの a -Si 応用デバイスは薄膜状の a -Si を用いることから、基板表面と a -Si 膜の物性との相関を明らかにすることが求められている。

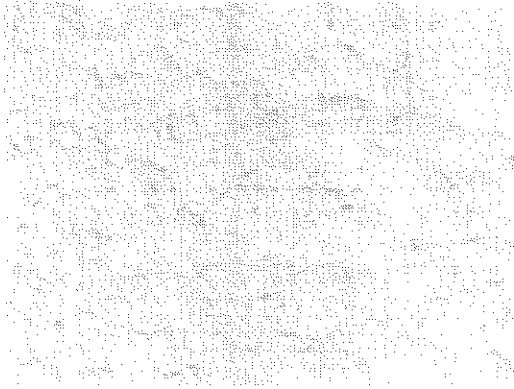


Fig. 5 A transmission electron micrograph of a-Si film with a thickness of 500 Å deposited onto an ITO substrate.



Fig. 6 A transmission electron micrograph of a-Si film with a thickness of 500 Å deposited onto a stainless steel substrate.

6. a-Si 太陽電池

6.1 a-Si 太陽電池特性

a-Si を用いた太陽電池については、いくつかの研究機関およびメーカーが、各種のタイプのものについてそのデータを公表しているが、その変換効率は高いもので 7.1~6.1% となっている。代表的な a-Si 太陽電池の構造としては Fig. 7 に示すように、pin 接合(a), (b), ヘテロ接合(c), ショットキーバリア型(d), MIS 接合(e)が現在報告されている。特徴的には、ガラスやステンレス (S. S.) 等の安価な基板を使えること、a-Si 層の厚さが約 1 μm であることが上げられる。

各種の a-Si 太陽電池の特性を Table 2 に示す³⁷⁻³⁹⁾。現在もっとも高い変換効率を示すものとして、水素系 a-Si (a-Si : H) を用いた場合、ヘテロ接合タイプで 7.1%, ITO/pin/S. S. タイプで 6.91~6.1%, フッ素系 a-Si (a-Si : F : H) を用いた場合、MIS タイプで 6.6% が得られている。

6.2 新型 a-Si 太陽電池

a-Si の特長を生かした新構造の a-Si 太陽電池が最近開発されてきた。一つは筆者らが開発した絶縁基板上に

a-Si 太陽電池をカスケード(多段)にならべた集積型(インテグレートド型)と呼ばれるもので(Fig. 7(f))⁴⁰⁾, もう一つは阪大(浜川研)や RCA で試みられた多層構造のものである(Fig. 7(g))⁴¹⁾, いずれも 1 枚の基板上で実用的な高い電圧を得ることができる。

筆者らが開発したインテグレートド型 a-Si 太陽電池の形成法は、Fig. 7(f)に示すように、絶縁基板の上に分離された透明電極を形成し、その上にパターンを通して a-Si 膜、裏面電極を形成し、適当なパターニングにより透明電導膜と Al 電極とを直列に接続したものである。この方法は各 a-Si 太陽電池を直列にパターンで接続するもので、全工程がちょうど IC (Integrated Circuit) のように形成でき、しかもドライプロセスで形成できることから、a-Si 膜の特長を生かしたものである。

6.3 変換効率向上へのところみ

a-Si 太陽電池の予想される変換効率の理論的限界は 12~15% と考えられている。現在得られている最高の値は $p \cdot a\text{-SiC} : \text{H} / i \cdot a\text{-Si} : \text{H} / n \cdot a\text{-Si} : \text{H}$ 形の 7.1% である。変換効率向上には a-Si 膜そのものに起因する要素とセル構造に起因するものとがあり、前者は a-Si

Table 2 Photovoltaic performance of a-Si solar cells

Cell structure	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	F. F. (%)	η (%)	area (cm ²)
Glass/SnO ₂ /p · SiC-i-n/Al	887	12.3	65.3	7.14	0.33
AuPd/Nb ₂ O ₅ /i(F)-n(F)/Mo	880	13.1	57	6.6	0.73
ITO/nip/S. S.	857	13.0	62.0	6.91	0.04
ITO/nip/S. S.	878	11.1	65.6	6.4	1.2
ITO/nip/S. S.	847	12.9	56.2	6.12	1.2
ZrO ₂ /Pt/in/S. S.	803	12.0	58	5.5	0.02
Glass/ITO/pin/Al	800	8.2	61	4.0	1.00

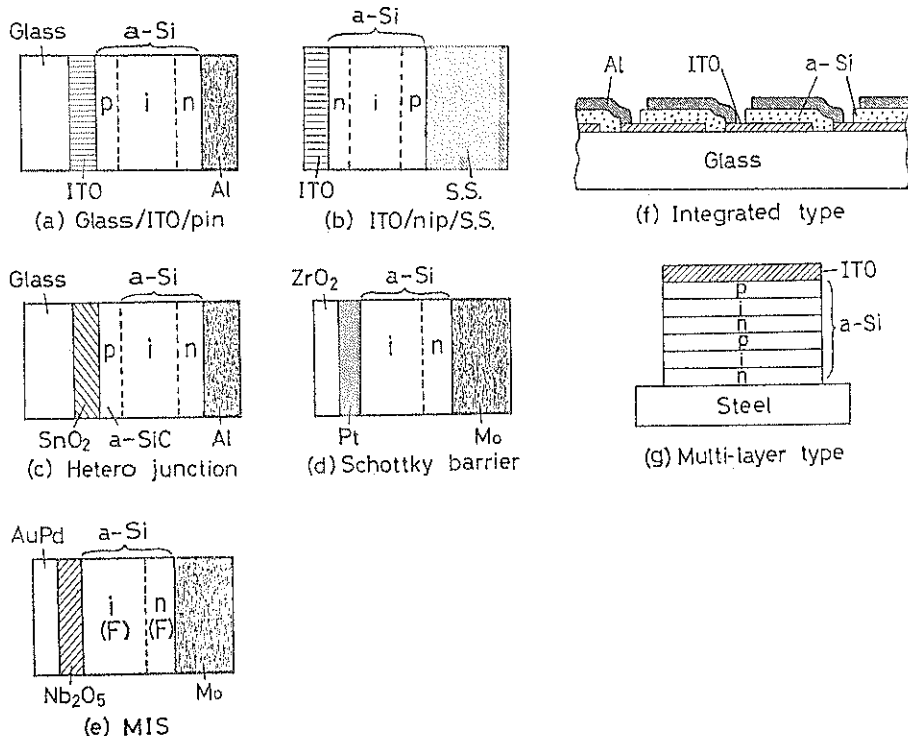


Fig. 7 Schematic diagrams of the various a-Si solar cell structures.

膜形成条件に大きく依存しており、どのようなプロセスで a-Si が形成され、そしてどのような因子がそれを支配しているかがまだ判然としていないため、まだまだ膜特性を改善できる余地がある。

6.4 a-Si 太陽電池の応用

a-Si 太陽電池形成の可能性が 1975 年に公表されてから今年でまだ 6 年目であるにもかかわらず、a-Si 太陽電池は多くの人を引き付け、すでに実用化が開始された。たまたま a-Si 太陽電池の感度特性が蛍光灯の分光特性によくマッチしていることが筆者等によって見いだされたこと¹⁰⁾、前述の集積型 a-Si 太陽電池で実用的な電圧 1.5~12V のものが一枚の基板から得られることから、民生用への応用が日本において世界で初めて実現した。Fig. 8 は集積型 a-Si 太陽電池のみで駆動する電卓である。

7. その他の a-Si 応用素子

a-Si の太陽電池以外の応用について述べる。a-Si の応用はその光導電特性を生かして以下に述べる各種のデバイスに用いられようとしている。

7.1 薄膜トランジスタへの応用^{12), 13)}

a-Si 薄膜を用いた絶縁物ゲートトランジスタ (IG-

FET) の発表により、薄膜トランジスタ材料として注目されつつある。Fig. 9(a) は Spear グループが試作した素子の構造で、Fig. 9(b) は液晶と組合せた場合のディスプレイの構造である。

7.2 撮像素子への応用

反応性スパッター法による高抵抗の a-Si ($10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上) 膜を用いた撮像管が発表された¹⁴⁾。試作された撮像管ターゲットはいわゆるブロッキング型の多層構造

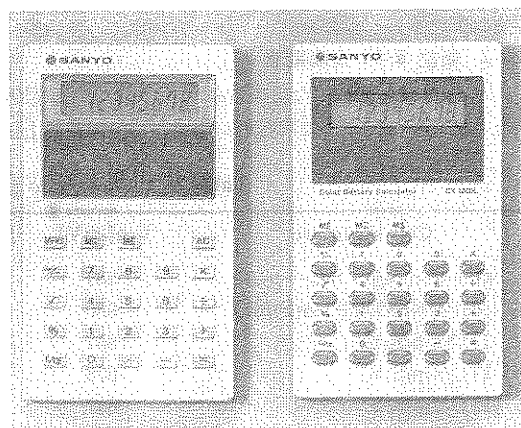


Fig. 8 Pocket calculators driven by integrated type a-Si solar cells.

(Fig. 10) になっている。この撮像管は従来のものに比べていくつの特長を持っている。分光感度は可視光全域をカバーしており、赤外領域には全く感度がない。したがって、カラー撮像用として適している。

7.3 電子写真への応用

電子写真用の受光膜は、①表面電位 V_{so} が 100V 程度、②電荷保持時間 t_d は 20 秒上という特性が必要である。そのためには感光体の体積固有抵抗が $10^{12} \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上でないといけない。このためには GD 法による non doped a-Si 膜の比抵抗 ($10^8 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$) では小さすぎる。これに対し次の 2つの方向から検討がなされた。

その第一が、清水ら^{15), 16)}による阻止形構造の感光体で、Fig. 11 にその不純物をドーピングした二重層構造の阻止形感光膜を示す。

もう一つの方向が a-Si 膜の高抵抗化である。河村ら¹⁷⁾は不純物ガスとして B_2H_6 を使い、RF グロー放電法による a-Si 膜作成条件の最適化を計り、 $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の高抵抗膜を得た。

8. 今後の展開

この 6 年間の短い期間に、まことにドラマチックに a-Si の研究は展開している。a-Si 太陽電池に関して、

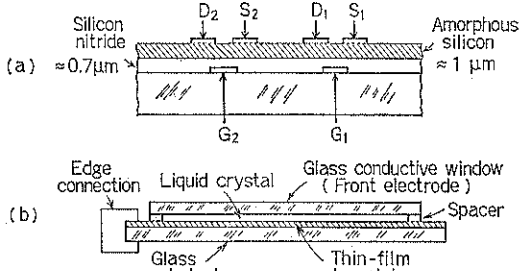


Fig. 9 (a) a-Si insulated-gate FET, (b) Cross-sectional view of a LCD panel.

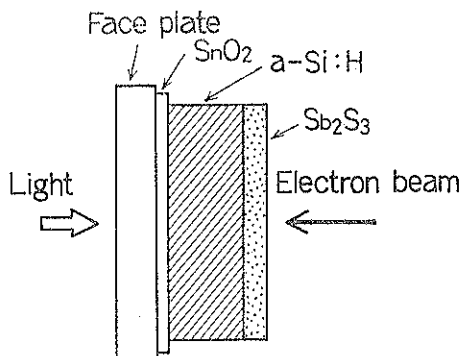


Fig. 10 Structure of an a-Si visicon target.

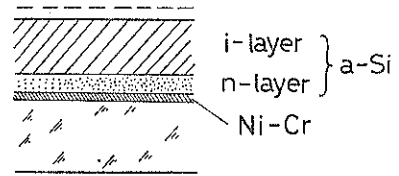


Fig. 11 Structure of photo-receptor with blocking layer.

変換効率もグングン向上し、当初約 2% (pin 型) であったものがすでに 7% 台に上昇してきた。そして a-Si 太陽電池の特長を生かした民生用機器への応用が開始された。その他、複写機の感光体やその他の応用が急速に進んでいる。これほど短期間に、彗星のように基礎から一部実用まで進んで行った研究開発は、筆者が知るかぎりきわめてめずらしい。表面科学からのアプローチによってさらに進むであろう。

文 献

- 1) S. R. Ovshinsky: Phys. Rev. Lett., **21** (1968) 1450.
- 2) W. E. Spear: Solid State Commun., **17** (1975) 193.
- 3) 大和田, 近藤, 山田, 岡本, 浜川: 第28回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, (1981) 389.
- 4) A. Madan: Amorphous Silicon Material Subcontractor's Review Meeting, Golden, Colorado, (1981).
- 5) 桑野, 大西, 津田, 中野, 他: 第28回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, (1981) 580.
- 6) 酒井, 神山, 武田, 内田: 同上, (1981) 384.
- 7) D. E. Carlson: Amorphous Silicon Materials Subcontractor's Review Meeting, Golden, Colorado, (1981).
- 8) D. E. Carlson: IEEE Trans. Electron Devices, ED-24 (1977) 449.
- 9) 桑野: 応用電子物性分科会, **385** (1980) 17.
- 10) Y. Kuwano: 14th IEEE Photovol. Spec. Conf. (1980) 1408.
- 11) Y. Hamakawa: 8th Amorphous Liquid Semiconductor, (1979) 749.
- 12) P. G. Le Comber: Elect. Lett. **15** (1979) 579.
- 13) K. Smith: Electronics, **21** (1979) 69.
- 14) 今村, 他: 信学技報, ED 80-62 (1980) 23.
- 15) I. Shimizu, T. Komatsu, K. Saito, and E. Inoue: J. Non-Cryst. Solids, **35/36** (1980) 773.
- 16) 清水, 白井, 井上: 第27回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 (1980) 2a-T-7.
- 17) 河村, 中野, 中山, 南内: 電子通信学会 (1980) 3S-4.