

Title	アモルフォス半導体
Author(s)	浜川, 圭弘
Citation	大阪大学低温センターだより. 1978, 23, p. 2-6
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/7913
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

能である。このような研究分野として「体細胞遺伝生理学」というものが生まれ、特にヒトに関する具体的な実験系が組めるようになってきた。遺伝病を例にとってみると、どの遺伝子の欠陥によってどのような細胞機能がそこなわれているために発症するのか、という研究はヒト個体のレベルでは研究が不可能であったが、この分野の発展により研究室レベルでの実験系を具体的に組めるようになった。

このように研究が進展してくると細胞の保存、特にヒト細胞の保存というのは研究に欠くべからざるものになってきたわけである。細胞の機能生理を理解するのに、私共は正常から機能変異した細胞を研究する必要がある。ヒト遺伝病というのは、遺伝病の治療への研究以外にそのような意味合いの基礎的知識の集積のためにも極めて貴重なものなのである。幸い細胞を凍結保存することができるために、世界で唯一人の患者さんしかまだみつかっていない病気でも細胞を増殖させ保存する事で世界中の研究者に分配でき観察できると、その患者さんが不幸にできなくなれたあとも、細胞は保存されていつまでも研究できるわけである。

昨年度微研ではヒト細胞系統保存施設が附置されたのは上のような理由からで、ヒト細胞はすべて液体チッソ内で保存されるわけである。幸い吹田キャンパスの低温センターから液体チッソを安価に入手できるのでこの施設の開設も可能であった。

アモルファス半導体

基礎工学部 浜川圭弘（豊中2301）

今世紀最大の発明とまで云われたトランジスタの出現は、あらゆる電子部品をつぎつぎと半導体素子で置き換え、いわゆる固体電子工学と言う分野を創り上げた。確かにトランジスタなくしては、宇宙開発や電子計算機も今日のような進歩はみられなかったであろうし、また一方、吾々の日常生活でも、茶の間の“テレビ”に“ステレオ”、そして“電卓”や“電子複写機”……と、エレクトロニクスがここまで現代の生活機能に必需の道具となり得なかったことを想うと、トランジスタの発明が人類文明にもたらした意義の大きさには今更ながら感服する。

ところで、こうした固体電子工学の発展過程を振り返ってみると、それは常に半導体材料の高純度化と完全単結晶化、およびその不純物制御、それに微細化加工の諸技術の進歩に支えられて展開されてきた……と云うことができる。このことは、トランジスタが誕生して25年余りの間に相継いで登場した新形トランジスタが、例えば合金形→拡散形→メサ形→プレーナ形トランジスタのように、材料の準備技術の名前がそのまま付けられている事実からもうかがい知るところである。

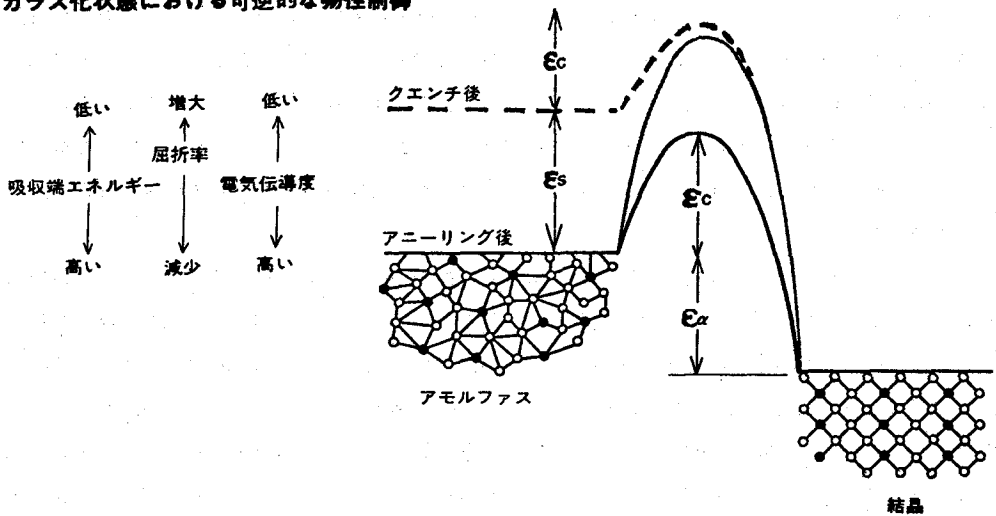
さて、ここ10年ばかり前から、こうした高純度完全結晶への動きとは全く正反対とも云うべきアモルファス半導体についての関心が次第に高まってきている。

Si や Ge のような単結晶半導体は材料が決まると、原子間距離やその配列位置が定まるため、その

融点、禁止帯幅エネルギー、光学的性質などの物性定数は一定の値として決まり、それらを僅か1%でも変えることができない。ところがアモルファス半導体では、ガラス化する成分元素の組成によって、電気的性質、光学的性質などの材料定数を連続的に制御することができる。さらに、原子組織が無秩序であることから、単結晶のように結晶面や軸方向による諸物性に異方性がなく、またガラスや金属と同様に水飴状の軟化温度範囲をもつために、圧延や圧縮成形などの機械的加工はもとより、蒸着やスパッタリングによる薄膜化も容易で、いわゆる加工性、量産性に富み、その上、単結晶半導体と比べて格段と安価であることも加えて、広い応用分野から注目されつつある新電子材料である。

アモルファスと云う言葉は、本来「あいまいな」とか「特色のはっきりしない」と云う意味の形容詞で、結晶学では原子配列に長距離秩序をもたない固体の状態をさす。日本語では、しばしば無定形

ガラス化状態における可逆的な物性制御



可逆的相転移による物性制御

性質変化		
半導体的	電気伝導度	金属的
透過性	光吸収	反射性
増加	屈折率	減少
増加	誘電率	減少
増加	静電容量	減少
減少	熱伝導度	増加
大	誘電緩和時間	小

その他、硬度、弾性率、表面張力など

高温の熔融状態を急冷によって固化したアモルファス半導体は、結晶と比べて内部エネルギーが高くなっている。アモルファス半導体では、こうした結晶化とガラス化の二相を加熱など外部エネルギーの印加により自由に制御できる。こうした可逆的相転移にともなって各相における性質は図のように著しく変化し、この性質を利用して不揮発性メモリ素子や光メモリ、電子印写などが作られようとしている。

一方ガラス領域でも材料のガラス転移点よりも低い温度でアニール（焼鈍）やクエンチ（急冷）することによって、光学的性質が変化する。この場合の性質変化は、相転移によるものに比べてわずかではあるが、それだけに変化に要する制御エネルギーも小さく、現象はやはり可逆的である。ガラス化状態でのこうした可逆的な性質変化はa、bに示すように内部蓄積エネルギーの違いによって帯端近くの局在準位の縮退の度合が変化すると考えることで説明されている。

あるいは非晶質と訳されていて、無論、細かい単結晶が多く集まった多結晶とも区別される。アモルファス状態にある物質の代表的なものには、誰もが知っている“ガラス”があり、この意味でアモルファス半導体のことをガラス半導体とも呼んでいる。この材料が電子材料として世間一般から広く注目される動機となったのは、1968年11月のオブシンスキーによるスイッチ現象の発表であった。その後この種の材料にみられる“可逆的相転移”、“光結晶化現象”、“光黒化現象”、“光ドーピング”、“光活性化撰択エッチング効果”など応用物性上興味ある物理現象に対する基礎研究が進められるにつれて、“不揮発性メモリIC”、“光メモリ素子”、“赤外用光学ガラス”、“電子複写用感光材料”そして、ハンディカメラ用小形撮像管“サチコン”など、種々の実用素子が開発されてきている。またガラス本来の性質である均質な薄膜化が容易と云う点を利用した“超マイクロフィッシュ用感光膜”や“微細加工用フォトマスク”などへの応用も考えられている。

ガラス半導体のこうした分野への応用は、たしかに単結晶半導体ではみられなかった新しい機能をもつものばかりである。しかし、単結晶に比べて数々の特長をもつこの材料が、どうしてSiやGeに置き換えられないのか？と疑問がでてくる。はたして、この半導体にはSiやGeの単結晶に比べて一つの大きな泣きどころが存在するとも云われてきたのである。それはこの材料が一般に多数の局在準位を含み持つために、真性半導体としての性質を示すが、価電子制御をするのが困難なため、p-n接合が作れないと云われてきたことである。

シリコンやゲルマニウム単結晶では、極く微量の置換型不純物を添加することによって、電気抵抗やp-nの伝導型を制御することができる。ところがアモルファス半導体では、二配位結合を持つカルコゲンの場合、不純物の価電子を過不足なく組織内に組み込む性質があるために、少々の不純物を添加しても、電気抵抗や伝導型に変化は起こり難いのである。また一方、テトラヘドラルボンドの場合には、結合腕の方向は二配位のローンペアボンドに比べてはるかに自由度が少ないために、結晶中に多くのダングリンボンドができてしまっ、その密度が高いために、フェルミ準位が禁止帯の中心付近にクランプする。この種の局在準位をギャップステーツとよぶ。これに対して、原子間距離や結合腕の長さや、配置の不揃いに原因する局在準位は謂ゆる帯端エネルギーの“ボケ”として反映され、俗にバンドテイリングステーツと呼ばれる禁止帯に向って長い裾を引く局在準位群をつくる。こうした局在準位の存在は、ホッピング伝導の振舞いや、光伝導の応答とその温度依存、さらに光吸収やEL、PLの観測から確かめられている。

トランジスタ、ダイオードそしてICなどの電子素子、あるいはレーザや太陽電池や光センサなど半導体素子の殆んどがp-n接合の堰層電位の高さやそれを横ぎる電流の制御機能を利用したものであることを想い起こすと、p-n接合が出来ないことは、アモルファス半導体を機能デバイスとして応用する場合に、決定的な短所といわざるをえないのである。

半導体の諸性質を決定づける禁止帯幅エネルギーや局在準位の位置を自由に制御することは、永い間の半導体研究者の夢であった。こうした夢の実現に一步近づける可能性を秘めたこの種の材料を対象に、目下、いろいろの角度から価電子制御の可能性を検討する基礎研究がくり上げられている。そのひとつの成果として、つい最近グロー放電分解法がつけられたアモルファスSiでp-n接合ができ

アモルファス半導体にみられる興味ある物理現象と、それを応用した電子素子
ならびに光電応用デバイス

基礎となる物理現象	加える外部エネルギー	変化する性質	応用例
低電界導電率	温度	導電率	温度計
ダブル注入 衝突電離 フィラメント状破壊	電界	導電率	しきい値スイッチ 三端子アナログ素子
熱的不安定負性抵抗	電気的エネルギー (VXIXt)	導電率	感熱スイッチ
可逆相転移	パルス電流	導電率	メモリスイッチ (RMM, HWG-16, RMM256)
光結晶化効果	光パルス (レーザー光走査)	透過率 反射率	大容量光メモリ ホログラフ
光結晶核生成	光パルス(光学像)	反射率	写真、マイクロフィッシュ
光電子放出	光	二次電子放出率変化	電子ビームメモリ
ホットダークニング ホットプリーチング	光(光学像)	透過率 反射率	超マイクロフィッシュ 光メモリ
光化学エッチング効果	光(光学像)	選択エッチング速度	マスクプロセッサ
ホトストップ効果	光(レーザービーム)	吸収係数	光スイッチ、変調器
電気光学効果	音波	屈折率	光スイッチ ビーム偏光 光変調素子
界面現象と原子価制御	(界面印加)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(光学像)	光伝導度 (表面電荷)	静電印刷 電子印刷
		光伝導度変化 (とダイオード特性)	光センサー 太陽電池 高解像度撮像管 (サチコン)

ることが判明し、これに不純物をドーピングして作った p-n 接合太陽電池、ヘテロ接合太陽電池、そしてショットキバリア太陽電池など、実用素子の開発を目指した研究も始められている。たとえば、白金電極を用いたショットキバリア太陽電池は開放電圧 V_{oc} が 0.83V もあり、また短波長側のキャリア収集効率も高いことからわずか $1\mu\text{m}$ の厚さのアモルファスの i-Si をステンレス鋼板を基板にしたもので 5.5% (AM-1) という変換効率が得られている。また一方、組成制御が最も自由なカルコゲンガラス半導体についても、特殊な金属元素の添加によって電導度や伝導形の制御ができるという話題が出てきている。昨年夏、英国のエンジンバラで開かれたアモルファス半導体国際会議で、かつてこの材料のスイッチ素子でセンセーショナルな発表を行ったオブシンスキーが、As-Se-Te-Ge カルコゲン系半導体にごくわずかの Ni を添加することによって非常に大きな電導度の制御ができたというデータが報告された。Chemical modifier と称するこの Ni などの元素が電導度の制御に有効であることを確認し、これを説明する等価電子制御のモデルも出されている。

新エネルギー資源の開発プロジェクトの一環として、低コスト太陽電池用材料に対する社会的ニーズが高まりつつある今日、資源的にも豊富なシリコンで、しかも加工エネルギーも少なく、さらに連続自動化も比較的容易という観点から、低コスト太陽電池のチャンピオン材料となる可能性があるように思われる。この分野の進歩がこれに応える新しいシーズになるかもしれないのである。半導体が高価である第一の理由は、これが高純度の単結晶であることに起因している。応用物性上魅力にあふれるこの材料の将来を、今少し永い目で、楽しみに見守りたいものである。

ヘリウム急冷法と水素急冷法

基礎工学部 山 川 浩 二 (豊中2365)

試料を高温より急冷する方法は高温での熱平衡状態の凍結や新結晶構造物あるいは新物質の合成、研究に数多く使用されている。急冷法の多くは常温附近の温度への急冷であるため常温近くでの急冷速度は非常に遅い。そのため常温附近でも原子が十分早く動き得る場合にはそれらの急冷法は無力である。常温附近で早い急冷速度を得るためには次の二つの方法が考えられる。(1)試料と急冷液との温度差を大きくする。(2)熱伝導度の大きいものを急冷液として使用する。上記の二つの条件を或る程度満足する液体ヘリウムあるいは液体水素を急冷液として使用した例について次に述べる。

試料を液面上方から落下させる方法でもある程度の急冷速度は得られるが試料保持部分、その他をも同時に冷却することになり急冷速度の点からも急冷液消費量からも難点がある。しかし液中で試料のみを通電加熱急冷する方法を使えば非常に良い結果が得られる。低温実験の専門家の多くは液体 He