

薄膜作製プロセスの開発

—— 鯉沼研究室～工業材料研究所 ——



鯉沼 秀吉 教授

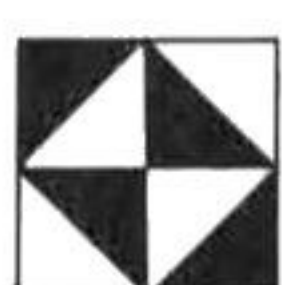


2つの研究テーマの共通点

最近太陽光発電の話題が新聞などで取り上げられている。以前、無限のエネルギーとして注目を集めていた太陽エネルギーであるが、太陽光発電は効率が悪く、夢の域を脱しなかった。しかし地球規模の環境問題が深刻化する中で、クリーンなエネルギーである太陽光発電に寄せられる期待はますます高まるばかりである。そこで今回は、太陽光発電への応用が期待されるアモルファスシリコンをはじめとする薄膜の研究をなさっている鯉沼秀吉教授に、お話を伺った。

鯉沼研究室では薄膜電子材料、特

にアモルファス半導体薄膜(超格子)と高温超伝導セラミックス薄膜の研究を行っている。アモルファス半導体薄膜の研究は太陽電池の高効率化を目指している。また高温超伝導セラミックスの研究は、超高速デバイスの作成と新物質の探索に役立つ薄膜技術の開発を目標としている。この2つのテーマで扱う物質は異質のものであるが、薄膜を作りその構造や物性を解析する点で共通する部分が多い。薄膜作製プロセスの開発はこの研究室の主要な研究テーマである。



アモルファス～その特徴と応用

アモルファスとは“結晶ではないこと”を意味する言葉で、結晶のように規則正しい構造をしていない物質のことを言う。身近なものでは、ガラスがそれに当てはまる。

アモルファス半導体薄膜が太陽電池として有用な理由は3つある。第一に、単結晶シリコンに比べて安価であること。第二に太陽光の吸収効率が高く、 $1\mu\text{m}$ 以下の薄膜で太陽電池として機能すること。第三に、大面積のものを作ることが単結晶シリコンより容易であることである。

東工大はアモルファスシリコン研究の拠点の一つであり、電子物理工学科の小田研、高橋・小長井研、総合理工研究科の清水研、半那研等でも活発な研究がなされている。

鯉沼研究室では、アモルファスの中でもテトラヒドラル系の水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)と、シリコンカーバイド(a-SiC:H)について材料化学的な研究を行っている。a-Si:Hは SiH_4 を後に述べる方法(プラズマCVDなど)で分解、堆積させたもので、図1-1のような構造をしている。

現在主に半導体のデバイスに用いられているのは、単結晶のシリコンである。それは1つのSi原子の回りに、4つのSi原子が正四面体型になるように、規則正しく並ぶダイヤモンド構造をしている。(図1-2)

この構造上の違いは、それぞれの特性に大きな影響を与える。単結晶の場合は構造が規則正しく、結晶内

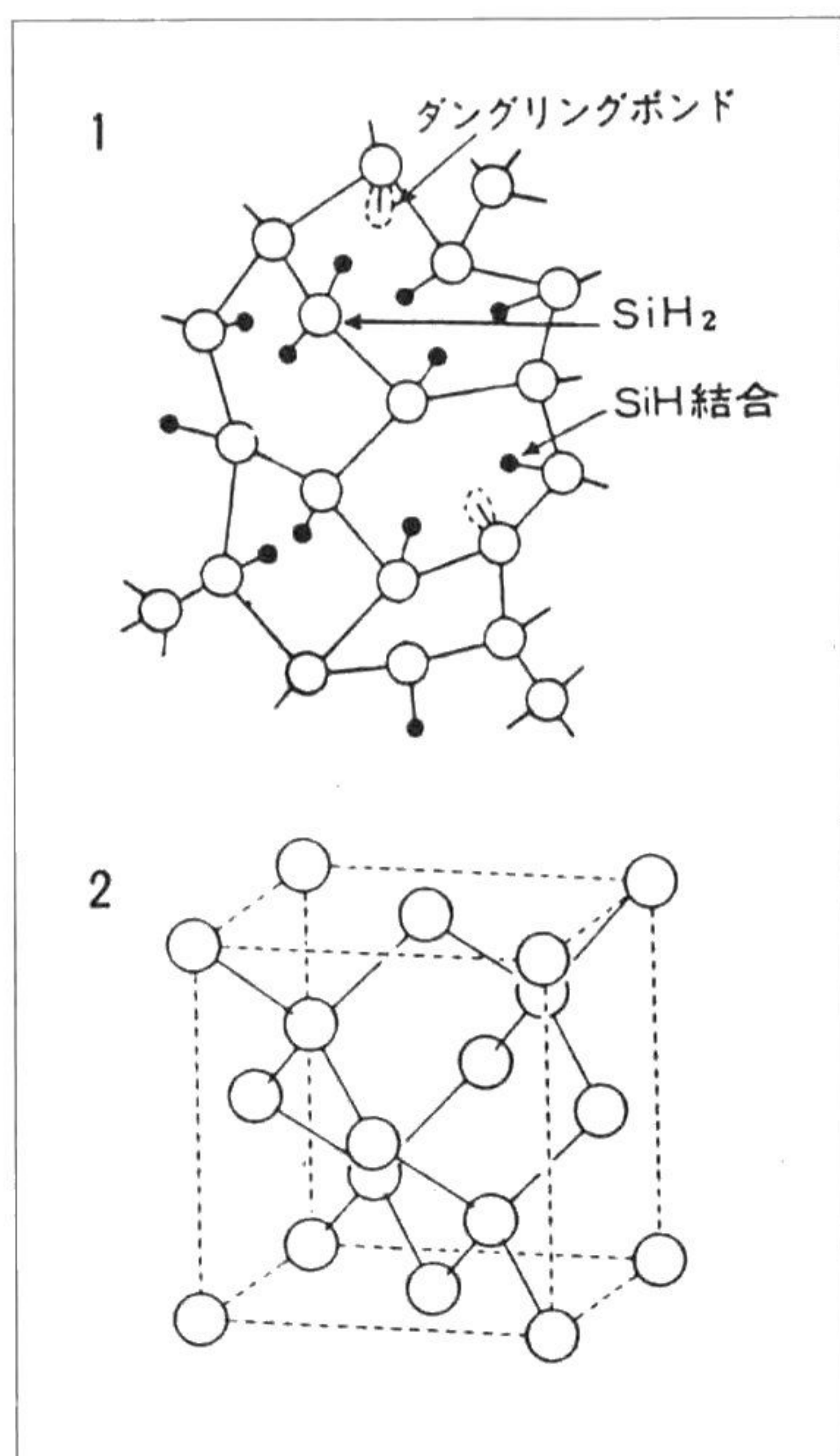


図1

の各原子間で相互に影響し合うことなどから、図2-1のように電子のとれるエネルギー準位がきれいな帯状（バンド）になって現れる。充満帯とは電子がもうそれ以上入れないほど詰まっているエネルギー帯であり、伝導帯とは電子がほとんど入っていないエネルギー帯である。その間のエネルギー帯を禁制帯という。

電流が流れるということは、充満帯の電子がエネルギーを得ることによって、禁制帯のエネルギー幅を越え伝導帯を移動すること、あるいは電子の抜け穴（ホール）が充満帯を移動することに起因する。（図2-2参照）

ところが、アモルファス半導体は構造が乱れているので2-1図ほどきれいなバンド構造はできない。それゆえ電子は散乱されやすくなり、導電率や電子移動度は単結晶シリコンに比べて劣るのである。（表1）

アモルファスシリコン太陽電池はすでに電卓の電源などに実用化されている。しかし大規模な太陽光発電に用いるには、まだ多くの問題がある。その中でも光照射時の導電率を高めることによってエネルギー変換効率を向上させること、特性の劣化

（時間を経るにしたがって特性が変化してしまうこと）を防ぐことが重要な研究課題になっている。

そこで登場するのが超格子の考え方である。超格子とは、2種類の半導体の膜を原子数個～数十個の厚さで交互に積み重ねたものである。半導体はこの構造をとることによって新しい物性を示す。それは波としての電子に特有の性質であり、量子効果と呼ばれる。現在、量子効果を利用することによって、前述のエネルギー変換効率を上げる研究が広く行われている。

鯉沼研究室では、2種類の半導体の膜をÅオーダー（原子数個の厚さ）で制御して積み重ねるための新しいプロセスを考案している。

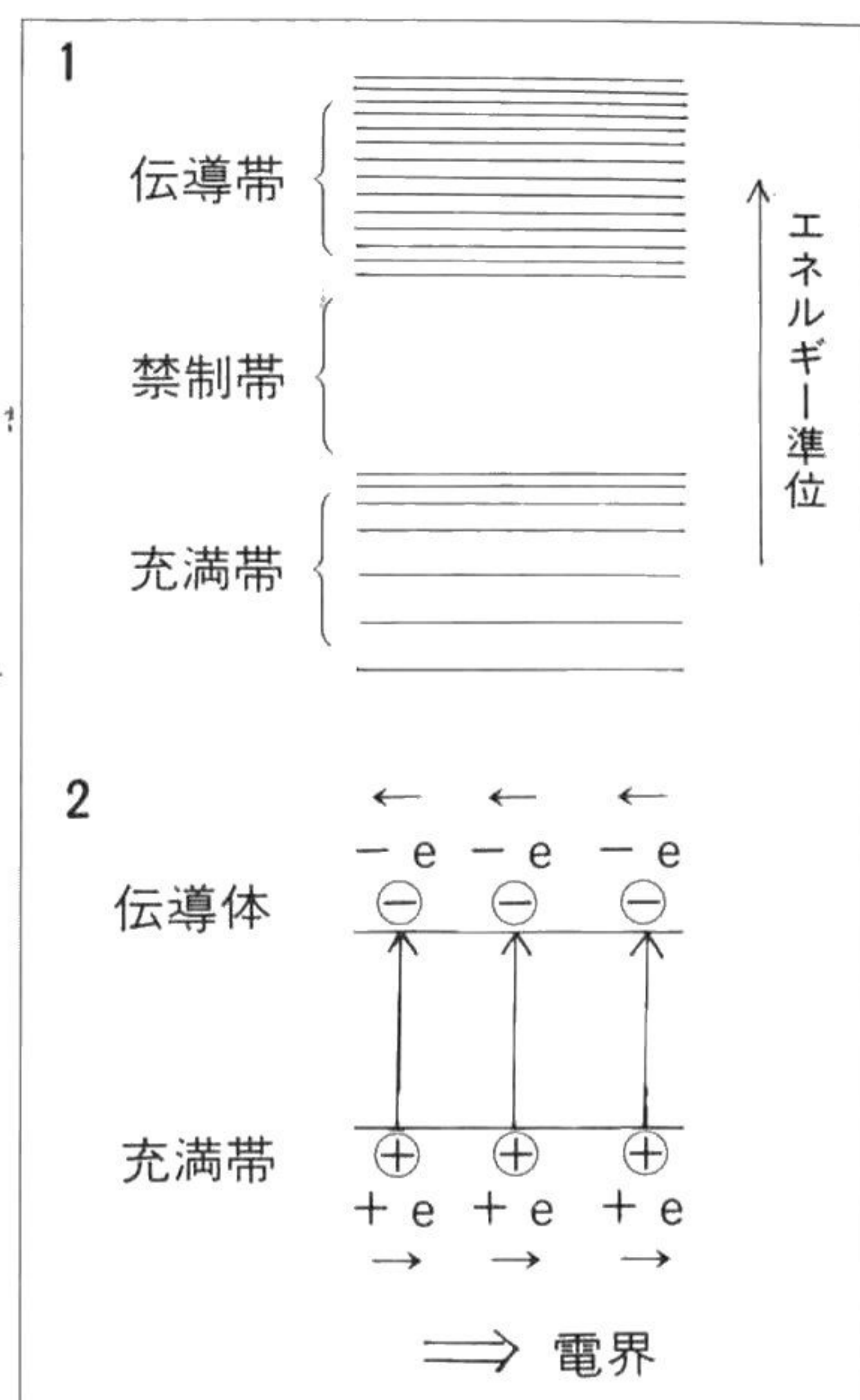


図2

	単結晶Si	アモルファスSi
原子配列	規則性	無秩序
禁制帯のエネルギー幅[eV]	1.1	1.6~1.8
電子移動度[cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	~1000	0.1~1
導電率[s・cm ⁻¹]	10 ⁻⁴ ~10 ⁴	10 ⁻¹³ ~10 ²
太陽電池の厚さ[μm]	~200	0.5~1

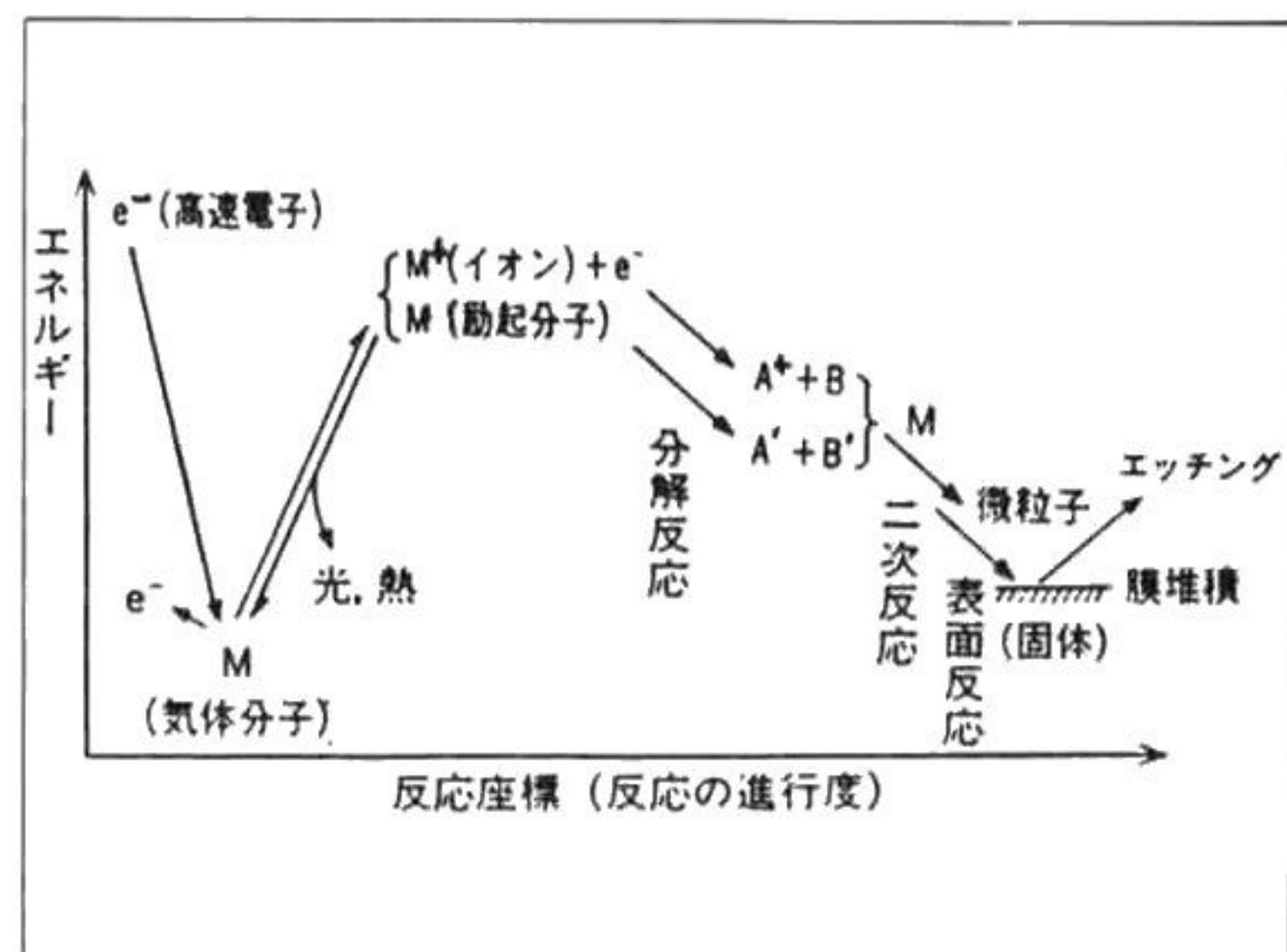
表1

膜を1つ1つ積み重ねるには

アモルファス半導体超格子を作るときに問題となる点は2つある。どのようにして1つ1つの膜を積み重ねてゆくかということと、積み重ねたものが本当に思った通りの構造をしているかを確認することである。

一般的にアモルファス半導体超格子は、プラズマCVD（Chemical Vapor Deposition）という方法で作られている。それは次のような方法である。低圧（0.01~1 Torr）の原料ガスに電解によって生じた高速の電子を衝突させる。すると、電荷を持った原子や分子と電子が混在する電離気体（プラズマ）が発生する。

プラズマ中では、高いエネルギーを持った電子が原料のガスを化学的に分解し、分解された物質が基盤上に膜として堆積する。また、プラズマの代わりに光を当ててガスを分解する方法（光CVD）もある。この方法では、プラズマCVDとは少し異なる反応経路で膜が生成する。しかしいずれの方法も、1つの層を堆積させるごとに反応室内を真空にしなければならない。それに対し鯉沼研究室では、原料のガスの、プラズマと光に対する化学反応性の違いを利用して超格子を作る研究をしている。それは、あらかじめ2種類のガスを



プラズマCVD概念図

反応室内にいておき、光とプラズマを交互に当てることによって、連続的に超格子を積み重ねる方法である。

例えば、光では分解せずプラズマ

で分解するCF₄と、どちらでも分解するSi₂H₆の混合ガスを用いれば、a-Si:Hとa-SiC:H層の繰り返しからなる超格子ができる。

薄膜の表面構造を解析する方法

本当に始めに思った通りの膜が出来ているかどうかを調べるには、膜の表面の構造を知る必要がある。

鯉沼研究室では、それを分析するために、X線光電子分光(XPS; Xray Photoelectron Spectroscopy)という方法を用いている。X線を原子に当て、それによって出て来た電子の運動エネルギーを測定すると仕事関数が求まり、原子の種類、量、原子価、及び結合状態が分かるので

ある。

普通、XPSを測定する時には、反応室内で作製した物質のサンプルを、一旦外へ取り出し、測定装置に置いて測る。しかし、Åオーダーの薄膜は空気中に出すだけで表面の構造が変わってしまう。そのため、この研究室では、真空の反応室からサンプルを外へ出すことなく、測定室へ移動させることができる装置を解析に用いている。

高温超伝導体～その薄膜化

現在、電子材料の主流はトランジスタを中心とした半導体を用いたものである。

しかし、半導体の代わりに超伝導体を用いると、超伝導体の特有な性質により半導体を用いた電子デバイスより速く動作し、かつ感度のよいデバイスが作れることが分かっている。

そこで最近大きな話題となった高温超伝導セラミックスを用いるデバイスを作る事が研究されている。現在、その作製のプロセスとして非常に薄い膜を積み重ねていくことが必要とされている。また、高温超伝導体は種々のセラミックス層がÅオー

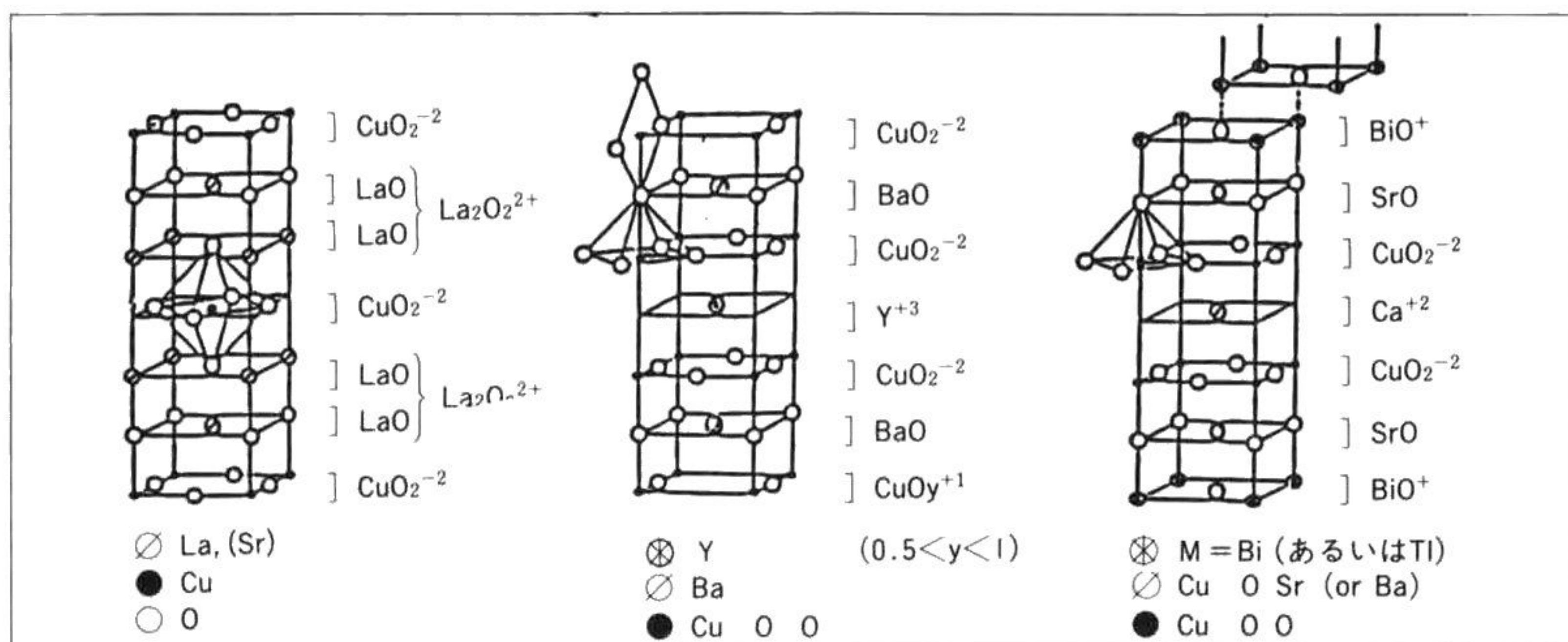
ダーで規則的に積み重なった、一種の超格子構造をしていることが明らかになっている。

そこでこの研究室では、超伝導電子デバイスや新しい超伝導物質開発の基礎研究として、原子レベルの非常に薄いセラミックス膜を作る技術に取り組んでいる。

一般にセラミックス薄膜の形成には真空蒸着、スパッタリング、CVD法などが用いられる。前者2つはいずれも材料となる物質の固体に外から物理的エネルギーを与え、表面の固体を蒸発させたりはじき飛ばしたりして、側におかれている基板上に膜を形成するという点で共通している。真空蒸発法は加熱によって、スパッタリング法はプラズマ(電離した状態の気体)をぶつけることによって固体にエネルギーを与える。

鯉沼研究室では、真空蒸着と類似点の多いレーザーMBE法、スパッタリング法、CVD法の一つであるMOCVD法を用いて薄膜を作っている。

代表的な超伝導セラミックス



レーザーMBE法 (Molecular Beam Epitaxy) では、エネルギーを紫外のパルスレーザー光で与え、圧力 10^{-7} Torr以下の超高真空中で固体原料(ターゲット)を分解気化し、対向する基板上に膜を形成する。これによって、不純物の混入の割合が低下するため膜質が良くなる。また後に述べる表面分析技術を用いて表面の状態を知ることができる。

MOCVD法(Metal Organic CVD)は、有機金属の熱分解を利用した方法であり、膜の成長速度を連続的に変化でき、大面積基板上に均一に成長させることができるという利点がある。しかし、この方法はレーザーMBE法と違い超高真空中で膜を作成するわけにはいかない。そのため後に述べる方法(RHEED)では表面分析ができない。

より高温での超伝導を目指したセラミックス超格子を人工的に作ろうとするとき問題となるのは、本当に

原子層で構造が制御されているかどうかを確認することである。なぜなら、超格子構造を形成する2つの異なった物質の層が入り混じってしまうと、超格子構造が出来ないからである。そこで、表面分析の方法としてRHEED (反射高速電子線回折; リード) という方法がとられている。これは、膜の表面に電子線を当て反射強度を測定する方法である。電子線は表面が平らであるときは全反射し、表面に凹凸のあるときは反射強度が落ちる。このため、膜を積みながら反射強度を測定していくと図3のようなグラフが得られる。グラフで反射強度の山から山への1周期が、ちょうど1原子層の堆積に相当する。これを利用することによって、デジタル的に構造を制御することが可能になるのである。

ただし、これは電子線を利用するため、前述のMBE法の特徴である超高真空であることが条件となる。

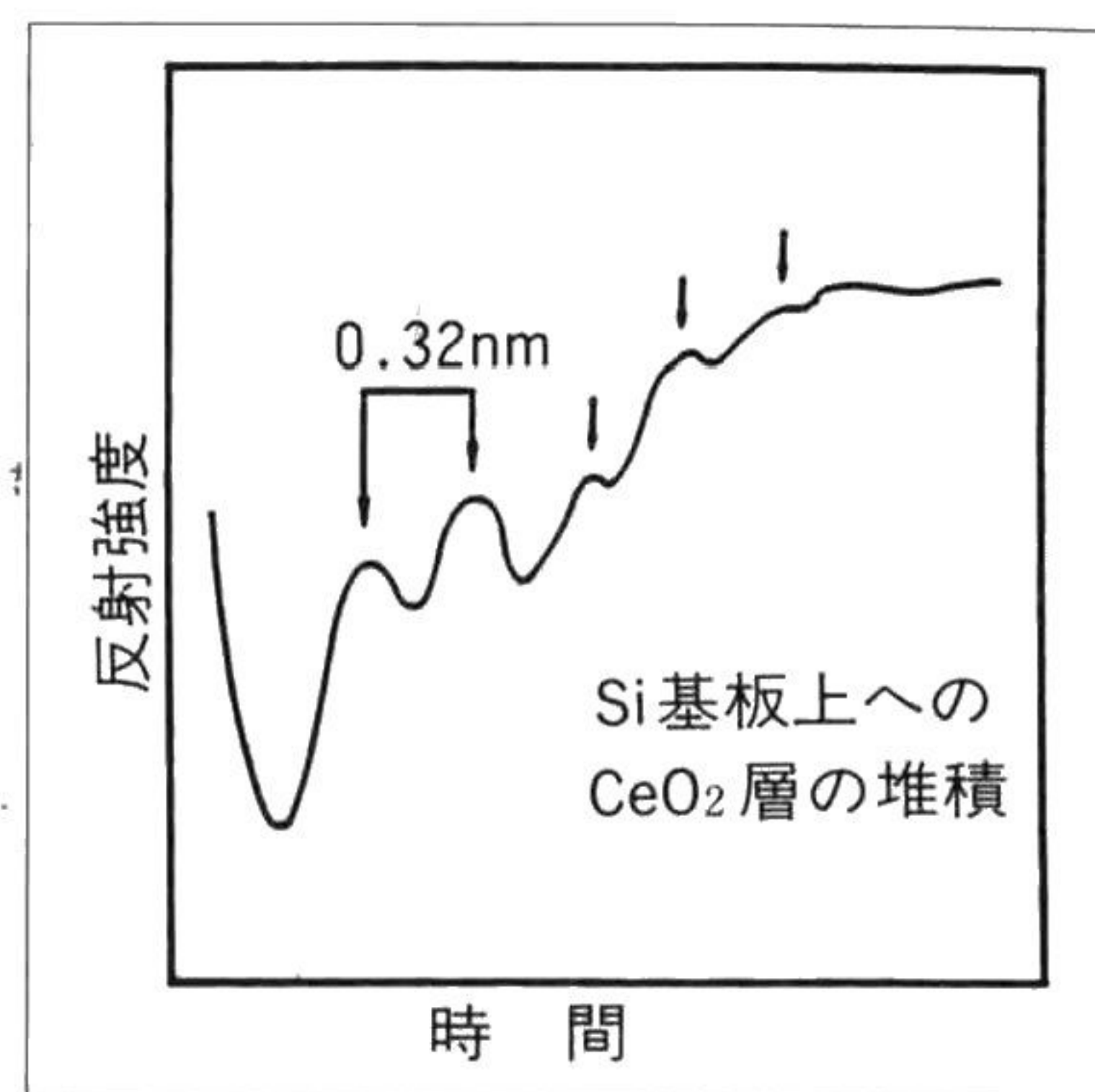
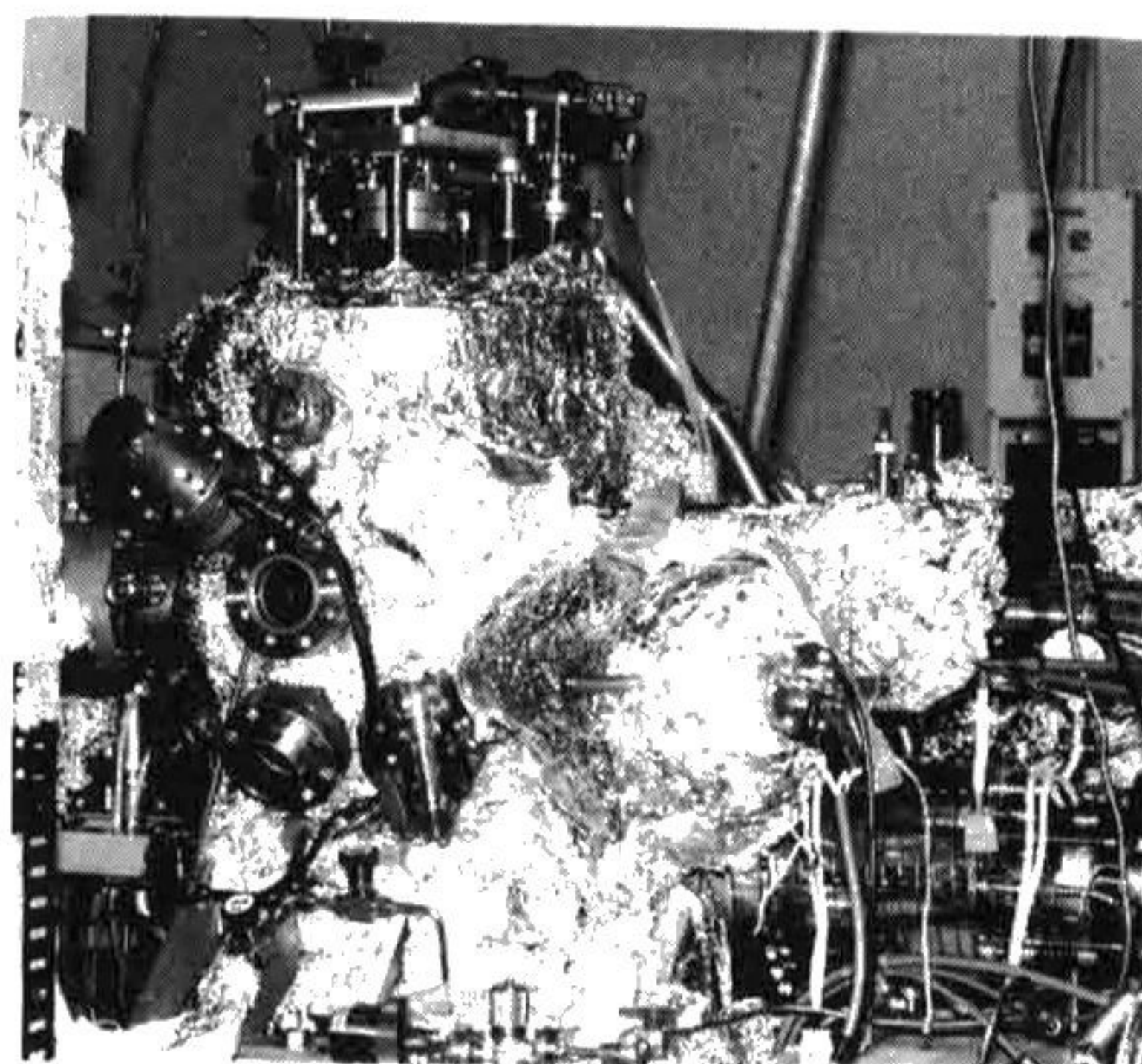


図3 RHEED強度の変化



レーザーMBE装置

研究室を取材して～大切にしていること

お話を伺っている際に、鯉沼教授が再三“この研究室は、オリジナリティーを大切にしている”と強調しておられたことが、強く印象に残っている。薄膜電子材料は企業で応用研究が盛んに行われている。先生はこの点を強く意識され、薄膜の形成という基礎的研究に力を注ぎ、オリジナリティーを確立しておられる。

取材にあたって、この研究室の院生の方々に実験装置の説明をしていただいた。その説明は丁寧で大変分かりやすく、この研究室における実験の重要性を改めて感じた。聞くところによると、院生の方々は応用物理学会と日本化学会を中心に、数多くの研究発表をされるとのことである。研究室全体が、活気と研究に対する熱意に包まれていることを強く感じながら、研究室を後にした。

(清水)

