

赤外領域に波長感度帯を持つ大面積受光素子に関する研究

磯村 雅夫

東海大学 工学部 電気電子工学科

神奈川県平塚市北金目 1117

概要

結晶性シリコンゲルマニウム(SiGe)薄膜を用いた低コストの赤外フォトダイオードの作製を反応性スパッター法により検討し、成膜温度 200°Cにおいてすべての組成比の微結晶 SiGe 薄膜を作製することに成功した。30%未満の比較的低 Ge 組成比において約 100 倍の光感度を達成し、本手法を用いた SiGe 素子において始めて光起電力効果を確認した。また、Ge 組成比 50%~100%においては現在主流であるプラズマ CVD 法で作製したものより高い光感度を示し、比較的高 Ge 組成比ではプラズマ CVD より優れた製法であることが示唆された。しかし、高い Ge 組成比では Ge の未結合手欠陥が増加し特性低下を招いている可能性があり、Ge 未結合手の低減が今後の主な課題であると考えられる。

1. はじめに

本研究では、結晶性のシリコンゲルマニウム (SiGe) 又はゲルマニウム (Ge) 薄膜を光活性層とするフォトダイオードをガラス等の比較的大型の基板上に作製し、赤外線二次元センサー等の実現を目的とする。SiGe は両元素の格子定数が近いことから結晶構造を取りながらも任意の組成を選べる稀な全率固溶材料であり、これはシリコンからゲルマニウムの間で自由にエネルギーギャップを選択出来ることを示している。入射光に対して最適なエネルギーギャップが求められる受光素子にとって大変適した材料であり¹⁾、Ge100%の活性層を用いるとすると 1700nm 程度までの赤外光の光電変換が可能であると考えられる。

本研究では、均質な組成を持つ結晶性 SiGe を形成するため、材料の融点の違いが影響しない非熱平衡プロセスである反応性スパッター法による SiGe 薄膜の均一製膜を検討する²⁾。非熱平衡の真空プロセスでは気相中の成膜種が基板表面で固定化されるため、気相中の分布

が堆積膜中の組成に反映する。このため均質な組成を容易に得ることができ、SiGe のような全率固溶の多元系材料の作製には大変適した製法であると考えられる。

2. 実験方法

図 1 に示すように Si 及び Ge ターゲットを施した RF マグネトロンスパッタ装置に Ar 及び H₂ を導入しコーニング 7059 ガラス基板上に SiGe 膜を堆積する。SiGe 膜の組成比は Si 及び Ge ターゲットへ投入する RF 電力を変化させることで制御している²⁾。

作製した SiGe 膜の組成比は XPS により測定した。結晶性についてはラマン分光法により Si-Si、Si-Ge、Ge-Ge 結合状態を、X 線回折 (XRD) により結晶方位を夫々評価した。また、電気特性は二端子法によって測定した暗導電率と光導電率から評価した。尚、光導電率はタングステンハロゲンランプからの 100mW/cm² の白色光照射下で測定を行った。

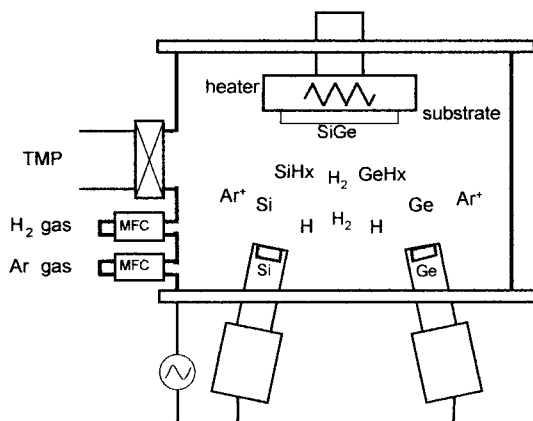


図1 反応性スパッター装置の概略図

3. 反応性スパッターによる結晶化温度の低減

図2 (a) は Ar スパッターによって 600°C で作製した Ge 組成比 0~100% の SiGe 薄膜の結晶性をラマン分光法によって評価した結果である。図内に示す x は XPS によって定量した Ge 組成比を示している。Ge 100% では高い結晶性を示しているが、Ge 組成比が減少するにつれ結晶性を示すピーク強度が低下していく。Ge 組成比 39% を下回ると結晶化が確認できず非晶質の状態であることが分かる。また、Ge 組成比 39%~100% の結晶化が確認出来る

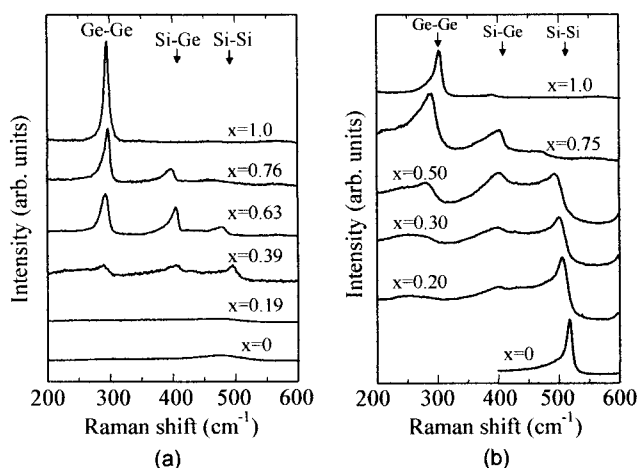


図2 Ge 組成比 0~100% の SiGe 薄膜のラマン分光スペクトル、(a) は Ar スパッターにより 600°C で、(b) は H₂/Ar 反応性スパッターにより 200°C で夫々作製

範囲では、Ge-Ge、Si-Ge、Si-Si 結合の結晶性のピークが組成比に沿って変化していることが分かる。600°C は本実験で用いた 7059 ガラス基板の限界温度であり、Ar スパッターによる成膜では、石英などの高融点基板を用いない限り低 Ge 組成比の結晶化は難しい。組成比に関しては Ge 量が多くなるほど結晶化に要する温度は低くなる傾向にあり、100%Ge では 400°C 以下に低下するが、Ge 量 30% 以下では 700°C に及ぶ温度を要する。

一方、図2 (b) は H₂/Ar 混合ガスを用いた反応性スパッターによって 200°C で作製した Ge 組成比 0~100% の SiGe 薄膜のラマン分光スペクトルを示す。尚、H₂/Ar 流量比 10、ガス圧力 10~20Pa である。すべて Ge 組成比で結晶性のピークが観測され、200°C で結晶化が可能であることが確認できた。Ar スパッターにおける結晶化温度は Ge 組成比 50% 以下では 600~700°C であり、H₂/Ar 反応性スパッターによって 400°C 以上の結晶化温度低減に成功したことになる。また、Si-Si、Si-Ge、Ge-Ge の各ピーク強度が XPS より求めた Ge 組成比に沿って徐々に変化しており、Si 及び Ge 原子が均一な SiGe ネットワークを構成していることが示唆される。100%Ge 及び Si に比べ SiGe のピーク位置が低波数側にシフトしているのは、合金化によるストレスの影響または結晶粒の微細化による効果だと思われる。

4. 反応性スパッターの結晶構造への影響

図3 (a) は Ar スパッターにより 600°C で、(b) は H₂/Ar 反応性スパッターによって 200°C で作製した Ge 組成比 0~100% の SiGe 膜の XRD パターンである。試料は図2 で用いたものと夫々同じである。600°C の Ar スパッターでは Ge 組成比 39% 以上の結晶化した試料すべてにおいてランダムな配向性を示しているのに対

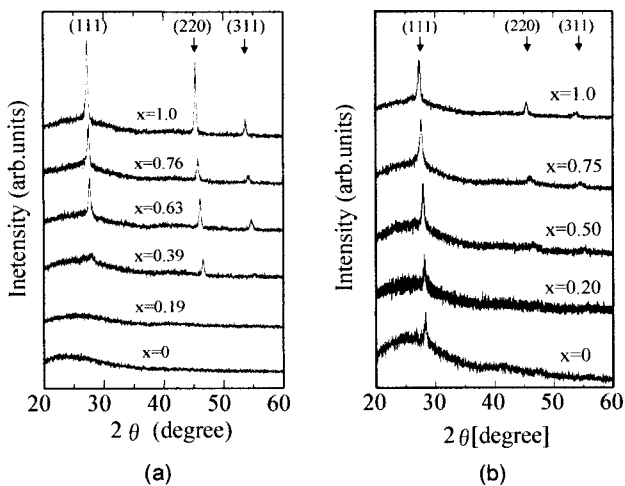


図3 Ge組成比0~100%のSiGe薄膜のXRDパターン、(a)はArスパッターにより600°Cで、(b)はH₂/Ar反応性スパッターにより200°Cで夫々作製

し、200°Cの反応性スパッターでは(111)面への優先配向を示している。これはArスパッターとH₂/Ar反応性スパッターでは結晶化機構が大きく異なることを示唆している。おそらくArスパッターでは基板温度を起源とする熱エネルギーによってランダムな方向に核形成されることがランダム配向の原因と思われる。一方、反応性スパッターでは水素化された成膜種が表面で水素脱離を伴い成長するとき放出される化学エネルギーが結晶化の起源であり成膜最表面で結晶核成長が起こると考えられる。このため、結晶核が最も発生しやすい方向に結晶が成長することが(111)面優先配向の原因だと思われる。また、Si100%からGe100%まで(111)面のピーク位置が徐々に移動しており、格子定数が連続的に変化していることを示している。これはSiまたはGeの偏析がなく均一な組成が得られていることを示している。

反応性スパッターのGe100%の試料において若干(220)配向が見られるように、この優先配向はGe組成比にも依存しており、同一温度ではGe組成比が少ない程ほど(111)面優先配

向となり、多いとランダム配向となる傾向を示す。この特性を詳しく検討するため、比較的低温で(111)面優先配向を示す100%Ge及びGe組成比75%のSiGeの作製条件から成膜温度のみを上昇させた際の影響を調べた。図4(a)は100%Geの成膜温度変化に伴うXRDパターンの変化を示す。25°Cでは全く観測できない(220)配向ピークが温度上昇とともに顕在化していき、300°Cではランダム配向となった。また、図4(b)はGe組成比75%のSiGeの場合のXRDパターンで、100°Cではほぼ観測できない(220)配向ピークが温度上昇とともに顕在化し400°Cではランダム配向となった。両試料とも酷似した温度依存性を示すが、温度領域に約100°Cの差があることが分かる。おそらく熱により結晶化が起こる温度がGe組成比で異なることに起因しており、より低温で結晶化する100%Geではより低温で熱による結晶核生成の影響を受け、ランダム配向を示すようになるのではないかとと思われる。また、熱による結晶核生成に700°C程度必要な100%Siでは、600°Cまで成膜温度を上げて(111)面優先配向を維持しランダム配向とはならないことから、熱による結晶化の関与が示唆される。

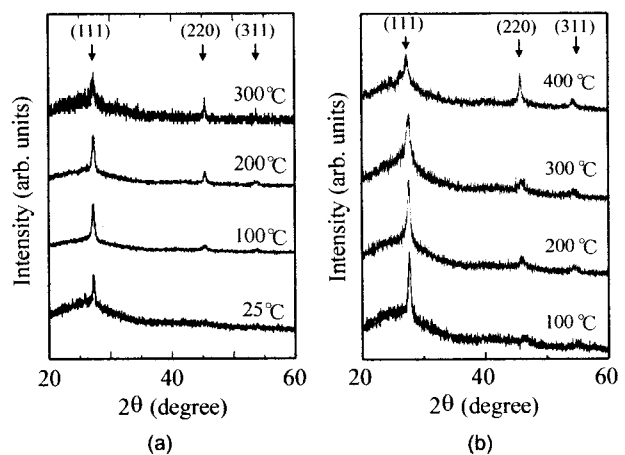


図4 100%Ge薄膜:(a)とGe組成比75%のSiGe薄膜:(b)の成膜温度変化に伴うXRDパターンの変化

5. H₂化学輸送堆積法

Arのスパッター効果はSi及びGeを効率よく気相へ供給することから、早い成膜速度に貢献していると考えられる。しかし、半導体膜の作製においてAr⁺イオンによる成長表面への衝撃は品質の高い結晶成長を阻害する要因となっている。そこでAr⁺イオンによる欠陥生成を避け高いキャリア特性を実現するため、H₂のみを用いた化学輸送堆積法によるμc-SiGe膜の作製を試みた³⁾。

図5に化学輸送堆積法により成膜したGe組成比約40%のμc-SiGe膜のラマン分光スペクトル及びXRDパターンの基板温度依存性を示しており、双方とも150~300℃のすべての基板温度で結晶化していることを示している。XRDではH₂/Ar反応性スパッターより(111)面優先配向が更に強く現れ、同程度のGe組成比におけるH₂/Ar反応性スパッターと比較して結晶性が大きく向上している。半値幅より求めた粒径はH₂/Ar反応性スパッターが約13nmであるのに対し、化学輸送堆積法では約26nmと拡大していることが確認できた。一方、ラマン分光法でもH₂/Ar反応性スパッターに比べより鋭いSi-Si

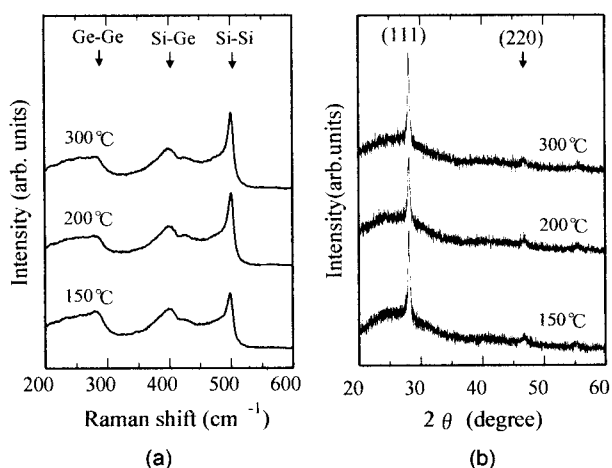


図5 化学輸送堆積法により基板温度を変化させ成膜したGe組成比約40%のμc-SiGe膜のラマン分光スペクトル:(a)及びXRDパターン:(b)

ピークが現れ、高い結晶化率を持つことが分かる。これらの結果は化学輸送堆積法がμc-SiGe膜の結晶化温度の低減と結晶性の向上に極めて有効であることを示しており、Ar⁺イオンによる衝撃がないことが良質な結晶成長に寄与した結果であると思われる。

6. キャリア特性の改善

図6はH₂/Ar反応性スパッター及び化学輸送堆積法(水素100%)により基板温度100~200℃で成膜したμc-SiGe膜の暗導電率と光導電率である。Ge組成比30%未満の試料は、H₂100%、圧力25~100Paで、Ge組成比30%以上の試料はH₂/Ar比10、圧力3~30Paで作製した。比較のため、Arスパッターにより基板温度600℃で成膜したμc-SiGe膜の暗導電率を同グラフに示す。すべての組成でArスパッターに比べ大幅に低い暗導電率と光感度を示しており、残留水素によって欠陥が終端されることでより真性半導体に近い特性を示していると思われる。

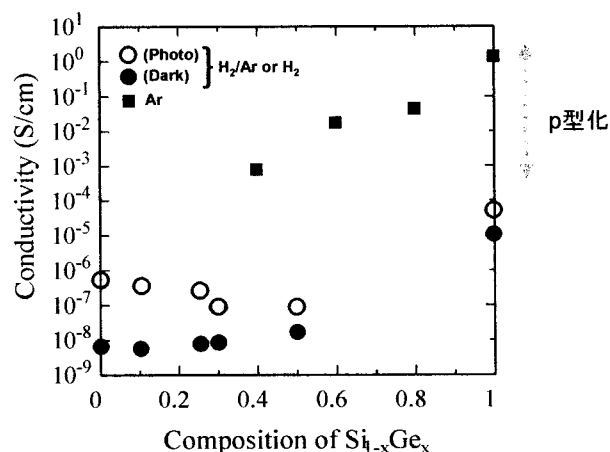


図6 H₂/Ar反応性スパッター及び化学輸送堆積法(水素100%)により基板温度100~200℃で成膜したμc-SiGe膜の暗導電率と光導電率(比較のため、Arスパッターにより基板温度600℃で成膜した際の暗導電率と典型的なプラズマCVDによる暗導電率と光導電率の傾向を示す⁴⁾)

化学輸送堆積法で作製した Ge 組成比 30%未満の $\mu\text{c-SiGe}$ 膜では大きく光感度が改善し約 100 倍の感度が得られた。低 Ge 組成領域では、図中に傾向線で示した既実用化が進んでいるプラズマ CVD による $\mu\text{c-Si}$ と遜色ない値であることから⁴⁾、太陽電池をはじめとする電子デバイスへの応用が期待できる。一方、Ge 組成比を上昇させていくと光感度が低下するが、Ge100%でも 4 倍の光感度を維持している。Ge 組成比 70%以上ではプラズマ CVD が p 型化による暗導電率の上昇と光感度消失を示すのに対し、 H_2/Ar 反応性スパッターでは Ge 組成比 100%まで p 型化抑制と光感度を維持しており、高 Ge 領域に限っては現在主流であるプラズマ CVD より優れた製法であることが示唆される。

これらの改善は、作製温度の低温化による水素脱離の抑制と水素流量比増加及び高圧力化による原子状水素の高密度化が $\mu\text{c-SiGe}$ 膜内に残留する水素原子を増やしたことで欠陥の終端効果がより顕著になったことに起因していると考えられる。

7. 光電変換素子の試作

化学輸送堆積法により作製した比較的低 Ge 組成比の $\mu\text{c-SiGe}$ 膜では実際に太陽電池に応用されているプラズマ CVD による $\mu\text{c-Si}$ に相当する高い光感度が得られたため⁵⁾、これらを用いた光電変換素子の試作を試みた。素子の構造は、ZnO 透明導電膜をコーティングしたガラス基板上に pin 構造を形成し、ガラスを通して光を入射するスーパーストレート型である。図 7 に光起電力素子のエネルギーバンド図を示す。p 及び n 型 $\mu\text{c-Si}$ 層についてはプラズマ CVD により形成し、活性層である i 層を化学輸送堆積法により形成した。i 層の膜厚を約 300nm とし Ge 組成比を 0~34%の間で変化させた。図 8 は試作した光電変換素子の光照射下における

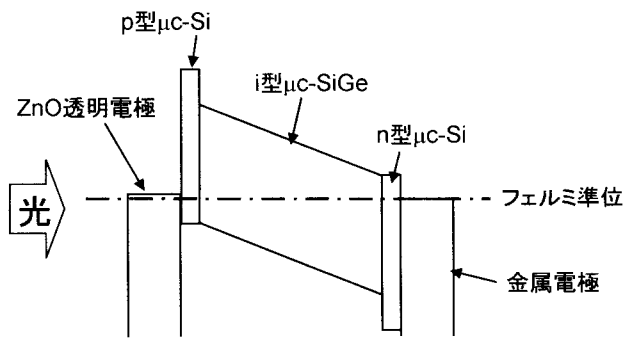


図 7 試作した光電変換素子のエネルギーバンド構造

I-V 特性を示す。図内の表は I-V 特性から算出した各光電変換特性の値である。尚、照射光は 100 mW/cm^2 の白色光である。すべての素子で光起電力特性が確認されており、本手法を用いた $\mu\text{c-SiGe}$ 素子では初めての報告である。しかしながら、Ge 組成比 0%の $\mu\text{c-Si}$ では開放電圧 (V_{oc}) が 0.271V 、短絡電流 (J_{sc}) が 9.60mA/cm^2 、曲線因子 (FF) が 0.452 、変換効率 (eff) が 1.18% であったのに対し、Ge 組成比 15%の $\mu\text{c-SiGe}$ では各特性が夫々 0.223V 、 6.74mA/cm^2 、 0.455 、 0.68% に低下、Ge 組成比 0.34%では夫々が更に 0.167V 、 4.70mA/cm^2 、 0.395 、 0.31% に低減した。Ge 組成比増加による V_{oc} の低下はエネルギーギャップの縮小に伴うもので予想されることであるが、 I_{sc} に関しては本来であれば光吸収量の増加により向上する必要がある。この結果は Ge 組成比を増加することによって $\mu\text{c-SiGe}$ 薄膜の品質が低下していることを示しており、欠陥密度の増加による光生成キャリアの再結合、キャリア移動度の低下等が原因として考えられる。微結晶材料では結晶粒が小さく多くの粒界未結合手欠陥が存在するため、成膜時に残留する水素原子 (H) による欠陥終端が不可欠である。Ge と H の結合エネルギーが Si と H に比べ小さくことから、おそらく Ge ではこの欠陥終端が Si に比べうまく機能していな

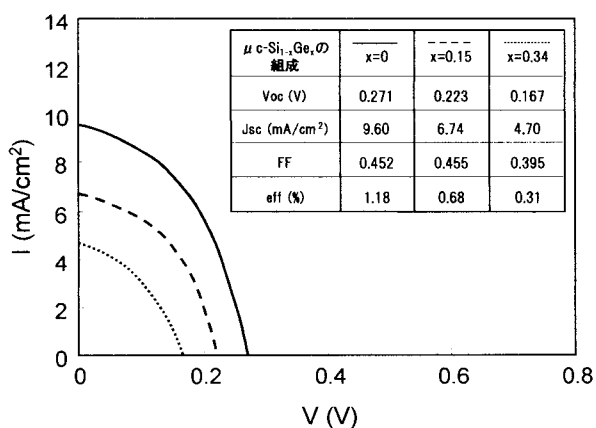


図8 Ge 組成比を変化させ化学輸送堆積法（水素 100%）により作製した $\mu c\text{-SiGe}$ 及び $\mu c\text{-Si}$ 光電変換素子の照射下 I-V 特性、図内の表は I-V 特性より求めた各種光電変換特性値

い可能性があり、今後は高 Ge 組成比における Ge の未結合手欠陥の低減が主な課題であると考えられる⁶⁾。

8. まとめ

H_2/Ar 反応性スパッターにより、すべての組成比の $\mu c\text{-SiGe}$ 膜を成膜温度 200°C で作製することに成功した。Ge 組成比に依存するが、この結果は Ar スパッター法に比べ結晶性 SiGe 薄膜の作製温度を $200\sim 500^\circ\text{C}$ 低減したことを示している。

化学輸送堆積法（水素 100%）では Ge 組成比 30% 未満において、素子への応用が可能な約 100 倍の光感度を達成し、試作した光電変換素子から光起電力効果を確認することが出来た。この結果は本手法を用いた $\mu c\text{-SiGe}$ 素子では初めての報告である。

H_2/Ar 反応性スパッターでは Ge 組成比 50% ~ 100% において、現在主流の製膜法であるプラズマ CVD によるものに比べ高い光感度を維持しており、高 Ge 組成比に限ってはプラズマ CVD より優れた製法であることが示唆される。

光電変換素子試作の結果から、高 Ge 組成比では Ge の未結合手欠陥が増加し、光生成キャリアの再結合、キャリア移動度の低下等を招いている可能性があり、Ge 未結合手の低減が今後の主な課題であると考えられる。

以上に示すような課題は残るものの、特殊材料ガスなどの危険性の高い原料を用いない手法により、大面積且つ低コストな赤外光受光素子作製に可能性を示す結果であり、今後の展開に期待したい。

参考文献

- 1) M. Isomura, K. Nakahata, M. Shima, S. Taira, K. Wakisaka, M. Tanaka and S. Kiyama, *Sol. Energy Mater. & Sol. Cells* 74, 519-524 (2002).
- 2) I. Nakamura, T. Ajiki, H. Abe, D. Hoshi, M. Isomura, *Vacuum*, 80, 712-715 (2006).
- 3) H. Kawauchi, T. Ajiki, I. Nakamura, M. Isomura, T. Matsui, and M. Kondo, *21st European Photovoltaic Solar Energy Conference* (Dresden, Germany, Sep. 4-8, 2006).
- 4) T. Matsui, M. Kondo, K. Ogata, T. Ozawa and M. Isomura, *Appl. Phys. Lett.* 89, 142115 (2006).
- 5) K. Yamamoto, *JSAP International* 7, 2003, 12.
- 6) K. Nakahata, M. Isomura and K. Wakisaka, *Solid State Phenomena* 93 (2003) 231.