

非晶質半導体ターゲットの撮像管 「サチコン」の開発

Development of "Saticon" — a TV Pickup Tube with an Amorphous Semiconductor Target

このたび、Se-As-Te非晶質半導体とSnO₂とのヘテロ接合を、受光ダイオードとして用いた新しい撮像管「サチコン」を開発した。セレンは非晶質でありながら、整流性接触を形成することができるという特異な性質をもっているが、これにヒ素を添加して耐熱性を改善し、更にテルルを添加して赤色光感度を増強し、カラー撮像管用として色バランスが良く、暗電流が低く、且つ残像が少なく、解像度の高い特長をもった光導電膜を得ることができた。「サチコン」のターゲット構造は、バンドモデルを用いて解釈することができる。

後藤直宏* Naohiro Gotô
丸山瑛一** Eiichi Maruyama
平井忠明** Tadaaki Hirai
藤田 努*** Tsutomu Fujita

1 緒 言

非晶質半導体はゲルマニウム、シリコンなどの結晶半導体とは異なり、一般に不純物効果が少なく、またpn接合を作ることができないと考えられている。そのため、これまで提案されている非晶質半導体デバイスは、電気的メモリやスイッチ素子、あるいは光メモリなど、従来の半導体素子とは異なったメカニズムで動作するものが大部分である⁽¹⁾。結晶半導体装置の大多数を占める整流性の接合をもったデバイスは、非晶質半導体では作られていない。

我々は非晶質のセレンが、結晶半導体に類似の不純物効果や整流特性を示すことを見だし、セレンを主体とするカルコゲナイド非晶質半導体の大面積ホトダイオードを受光部とする新しい高性能撮像管を開発した⁽²⁾⁽³⁾。

この撮像管は低暗電流、低残像であるという特長をもち、また高解像度のため、画質を損うことなく管径を小さくすることができる。従って、この撮像管を用いることにより放送用カラーカメラの小形化が期待される。

この撮像管は、光電面に使用されているセレン(Se)-ヒ素(As)-テルル(Te)非晶質半導体の頭文字を連ねて“SATICON” (サチコン)と命名された。本稿は「サチコン」のターゲット構造とその特性の概略について述べる。

2 非晶質半導体の電気的特徴

非晶質半導体は、結晶半導体のような長距離の原子配列の規則性をもっていない。図1は二次元ガラスの網目構造の一例を示すものであるが、このような構造は、原理的にはどのような原子価の不純物原子をも原子価の過不足なく中に組み込むことができる。従って、不純物元素を添加しても結晶半導体におけるように大幅な抵抗変化や伝導型の変化が起こりにくい。このことから、通常、非晶質半導体では成分元素がパーセントの程度で変化しないと電気伝導の大きな変化はみられないと考えられてきた。

図2は、多くの非晶質半導体を考えるとき、その基本とされている状態密度とキャリア移動度のエネルギー依存性である。非晶質半導体は、図1のように遠距離秩序が欠除していることから、同一成分から成る結晶半導体のバンド構造に比

べ、はるかに多くの局在準位をもっている。これらの局在準位は、伝導帯や価電子帯の「尾」となって禁止帯中に入り込み、あるいは禁止帯の中央付近に切れた結合手による準位を作る。キャリアの伝導は、局在準位濃度が高いところではバンド伝導であり、低いところではホッピング伝導となる。この両者の境界で、キャリア移動度の大幅な変化が期待され、いわゆる「モビリティギャップ」が生じるのである。

図2に示すように、禁止帯の中央付近に高い濃度の局在準位が存在することから、非晶質半導体のフェルミ準位は、禁止帯の中央付近に固定されている。従って、ほとんどの非晶質半導体は「真性」的な振る舞いを示し、また、金属電極と接触しても整流性を示さない。

これが非晶質半導体の電気的特徴である。

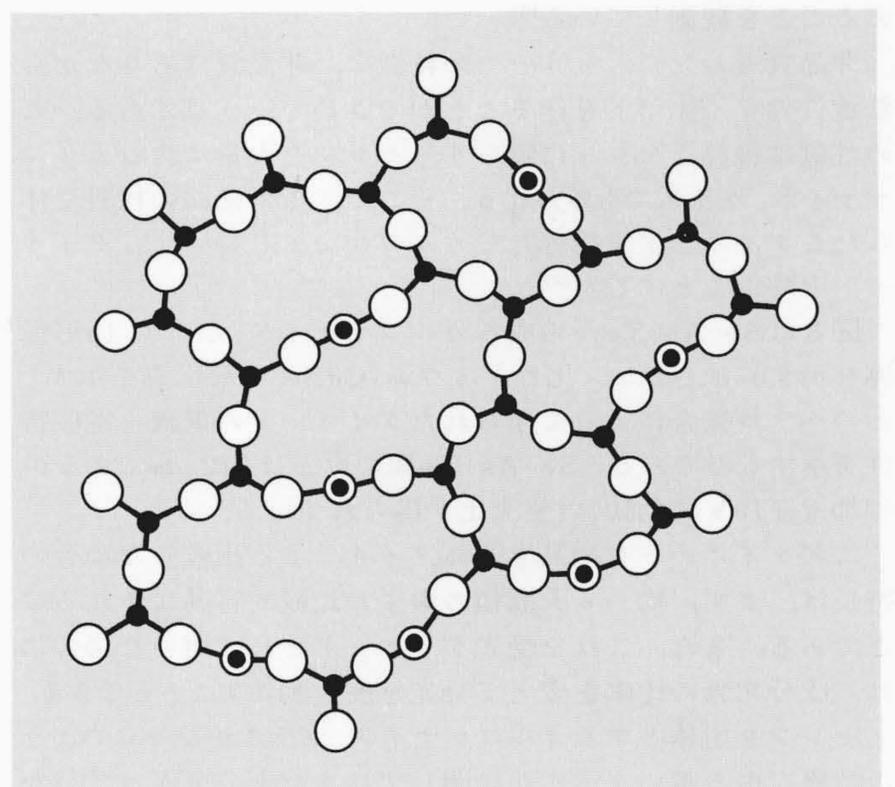


図1 二次元ガラスの網目構造 図はSiO₂-B₂O₃系ガラスについて提案されたモデルであって、●はSi, ⊙はB, ○はOを表わしている。

* 日本放送協会総合技術研究所 主任研究員 ** 日立製作所中央研究所 *** 日立製作所電子管事業部

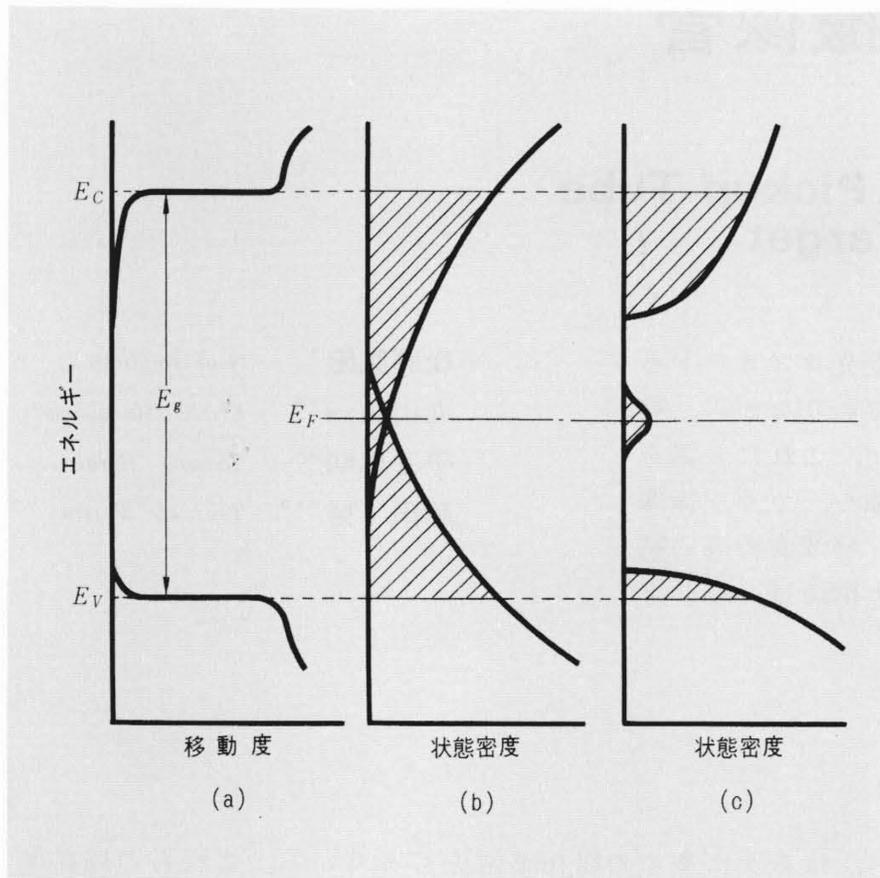


図2 非晶質半導体の状態密度と移動度のエネルギー依存性
非晶質半導体においては(a)の E_g で示される移動度のギャップが存在する。しかし状態密度は(b)又は(c)のようにギャップの中に尾を引いている。

3 カルコゲナイド ガラス ダイオード

非晶質のセレンは、2.で述べた、非晶質半導体一般の性質と若干異なった振る舞いを示す。

その一つは、ある種の不純物に対して顕著な電気伝導度の変化を示すことである。例えば、純粋なセレンに数十ppmのシリコンをドーピングすることによって電気抵抗が数けた上がるという報告⁽⁴⁾があるし、我々も、純セレンにナトリウムをドーピングすることによって、光電流の担い手が正孔から電子に変わることを観測している⁽⁵⁾。

非晶質セレンの、もう一つの特徴は、非晶質でありながら整流性のダイオードを作ることができるという点である。この性質は純粋なセレンに限らず、セレンを大量に含むカルコゲナイド ガラスでもみられる。そこで、この系統の材料で作られるダイオードを総称してカルコゲナイド ガラス ダイオードと呼ぶことにした⁽²⁾。

図3はSe-As-Teから成るカルコゲナイド ガラス (p形伝導を示す) と、セレン化カドミウム(CdSe, n形伝導を示す) とのヘテロ接合によって作られたダイオードの電流-電圧特性を示すものである。Se-As-Te膜の厚みは約2 μm であるが、印加電圧10Vで約 10^3 の整流比が得られている。

このダイオードを結晶半導体ダイオードと比較した場合の特長は、まず、均一・大面積の素子が比較的容易に作れることである。また、これを受光ダイオードとして用いた場合には、成分元素の比率を変えて分光感度を動かすこともできる。

セレンを主体とするカルコゲナイド ガラスがなぜこのような特異な振る舞いを示すかに関してはまだ十分分かっていないが、非晶質セレンが鎖状分子と環状分子の混在した高分子型の非晶質であること、また、切れた結合手が禁止帯中に局在準位を作りにくいことが原因と考えられる。

新撮像管「サチコン」のターゲットは、上記のような原理に基づく受光ダイオードを用いており、ダイオード型ターゲッ

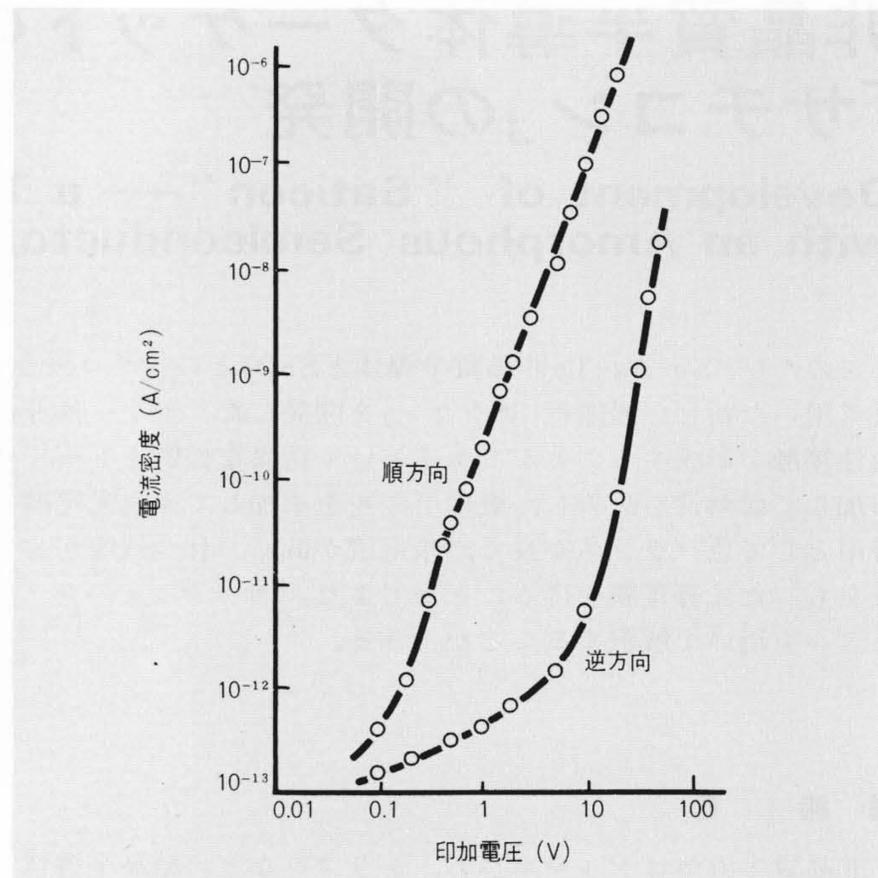


図3 (CdSe)-(Se-As-Te)ヘテロ接合ダイオードの電流電圧特性
CdSe, n形を負にバイアスすると順方向, 正にバイアスすると逆方向となる。

トの特長である低暗電流, 低残像という特性と, 非晶質半導体を使ったターゲットの特長である高解像度という特性を併せもっている。

4 カルコゲナイド ガラスの熱特性

非晶質のセレンを用いたデバイスで最も問題になるのは、非晶質セレンが室温においても徐々に結晶化して低抵抗の三方晶系セレンに変化することである。非晶質セレンの比抵抗は $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であって極めて高いが、三方晶系セレンの比抵抗は $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度であり、撮像管ターゲットの中で局所的な結晶化が起ると、その部分の暗電流が増大して画像に白点が生ずる。

非晶質セレンの結晶化を防止する方法はヒ素やリンを添加して、分子間の架橋により材料の粘性を高めることである。図4はSe-As系ガラスにおける成分比とガラス転移温度の関係を示したものであるが、純セレンのガラス転移温度が36°C付近にあるのに対し、As10原子%, 20原子%, 30原子%, 40原子%の添加によって、それぞれガラス転移温度が、74°C, 91°C, 125°C, 177°Cと順次増大してゆくことが分かる。

ガラス転移温度は、材質の軟化の目安になると考えられ、Asの添加によって非晶質Seが再配列を起こしにくくなり、結晶化が妨げられると解することができる。

一方、光電的特性もAsの添加によって変化し、赤色光に対する感度は増大するが、キャリア移動度は減少する。従って、応答特性を劣化させないためには、添加できるAsの量に上限が存在する。

Seの結晶化を防ぐもう一つの手段は基板の選択である。図5は厚さ4 μm の純Se膜が結晶化する時間の温度依存性を、基板の種類をパラメータにして測定したものである。ガラス基板の場合と三セレン化ヒ素(As_2Se_3)基板の場合とでは、結晶化時間が約一けた異なることが分かる。この原因は、基板の材質とSe膜との接着強度に関係があり、接着性のよい基板

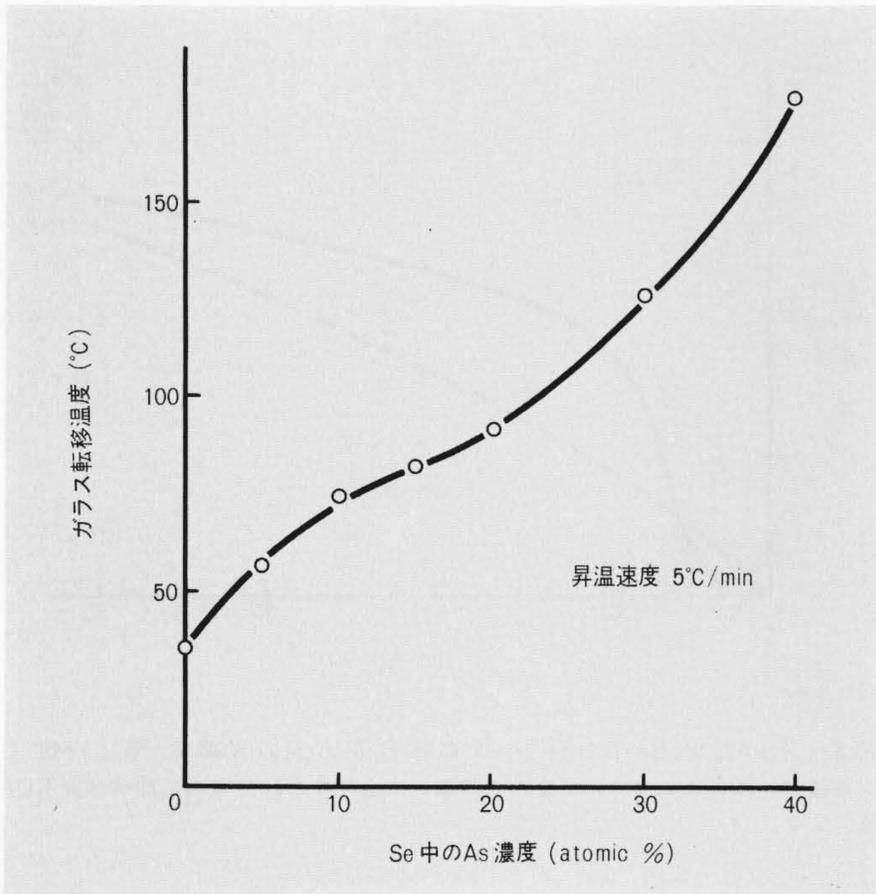


図4 Se-As系ガラスのガラス転移温度と成分比の関係 非晶質SeにAsを添加するとガラス転移温度が上昇する。ガラス転移温度が高いほど、材料は軟化しにくく、結晶も起こりにくいと考えられる。

上のSe膜は実効的に粘性が高められて、Asを添加した場合と同様の効果を受けるためと考えられる。

「サチコン」では、Asの添加と基板の選択との二つの手段によって非晶質膜の結晶化が抑制されており、実用に十分な信頼性が確保されている。

5 「サチコン」のターゲット構造

「サチコン」のターゲット構造を図6に示す。ガラス基板上に設けられた酸化スズ(SnO₂)の透明電極の上にn形導電層、Se-As-Te層、三硫化アンチモン(Sb₂S₃)層が順次に重ねてある。n形導電層は硫化カドミウム(CdS)、セレン化カドミウム(CdSe)などの光導電体層であってもよいし、SnO₂膜で兼用してもよい。Se-As-Te層の厚みは約4μm、Sb₂S₃層は低圧Ar中で蒸着され、厚みは約0.1μmである。

整流性の接合はn形導電層とSe-As-Te層との間に形成されており、SnO₂透明電極を正にバイアスする向きがダイオードの逆方向になっている。Sb₂S₃層はSe-As-Te層表面での二次電子放出を防ぎ、ビームのランディングを良くすると同時に、再結合層として働き、走査電子がSe-As-Te層に注入されるのを妨げて暗電流を低下させている。

Se-As-Te層の中のAs成分は、4.で述べたように、この膜の結晶化を防止しており、Te成分は赤色光に対する感度を増強している。

「サチコン」のターゲット構造のなかで、最も特徴のあるのがTe成分の膜厚方向の分布である。すなわち、Teが膜全体に分布していると、キャリアの移動度が低下し、ターゲットの応答特性が劣化する。また、n形層との界面付近に高濃度のTeが存在すると、ダイオードの逆耐電圧が低下する。そのため、十分な赤色光感度を得ながら、ダイオード特性を劣化させない膜構造として、Teをn形層との界面より内部で極大をもたせて分布させるような、いわゆる傾斜濃度分布構造が考案された。

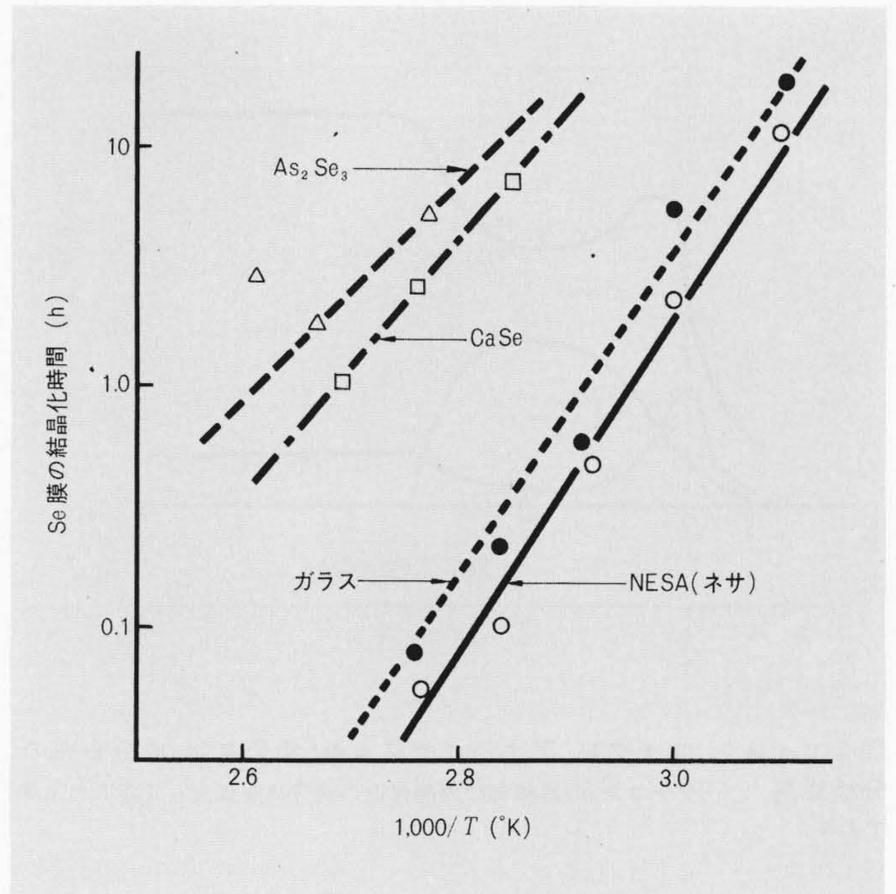


図5 Se膜の結晶化時間に対する基板の影響 Seの膜厚は4μm、一定温度T°Kに保持して光の透過率が初期の1/2になるまでの時間を結晶化時間と定義した。

この構造は、Se-As-Te膜の結晶化防止の点でも好都合である。なぜなら、カルコゲナイドガラス薄膜の結晶化は、まず基板との界面に結晶核が発生し、その核を中心として結晶粒が成長するという過程をとるから、基板との界面付近にセレンの結晶化を促進する性質のあるTeが存在せず、Se-As膜だけで界面が形成されることは、Teの添加で膜の耐熱性が損なわれる効果を最小限に止めていることになるからである。

「サチコン」における傾斜濃度分布を実際にイオンマイクロアナライザ(IMA)によって分析した結果が図7であり、Teが山形に分布していることが明確に示されている。この分析データでは基板との界面付近にも成分のピークが認められ、基板の中まで成分が尾を引いているように見えるが、これは

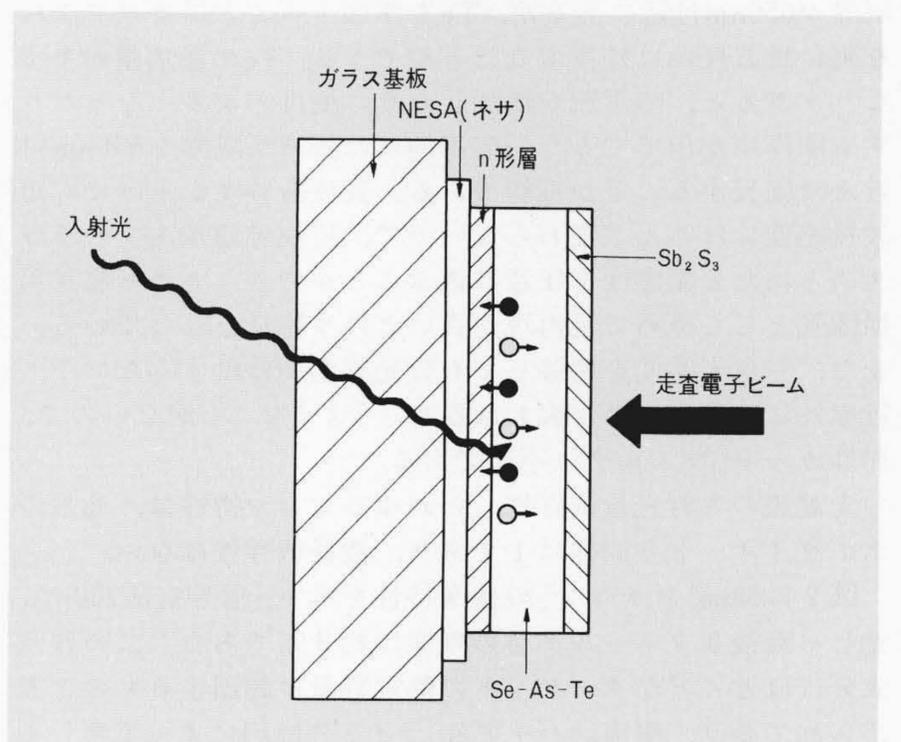


図6 「サチコン」のターゲット構造 「サチコン」のターゲットは、基本的にはn形導電層と非晶質Se-As-Te層との間に形成されるヘテロ接合から成っている。

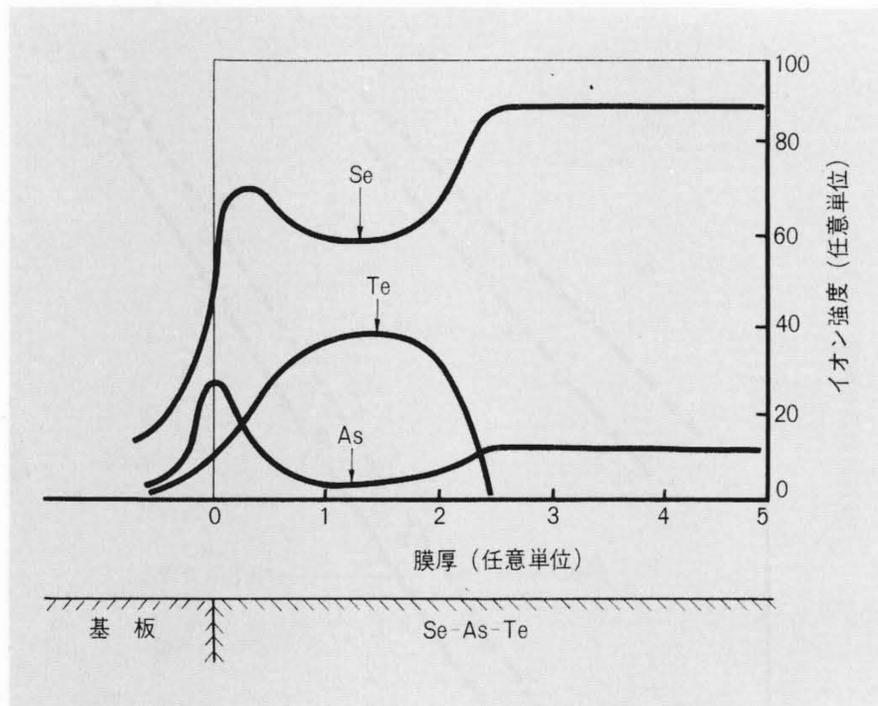


図7 イオンマイクロアナライザによる「サチコン」成分分布の分析結果 「サチコン」の基板との界面付近の成分比を拡大して示したものである。

分析手法からくる偽信号である。

このような傾斜濃度分布構造は、ホットダイオードとしての「サチコン」ターゲットの特性に様々な特徴を与えている。以下でその幾つかについて述べる。

6 光電変換特性

「サチコン」は、 SnO_2 膜とSe-As-Te非晶質膜のヘテロ接合を逆バイアスして用いているが、その逆方向の光電流の電圧依存性を図8に示す。光電流は印加電圧の上昇に伴い、飽和の傾向を示すが、Teを添加してないダイオードとTeを添加したダイオードとを比較すると、後者のほうが飽和の傾向が顕著である。また、Te添加のダイオードの光電流には、立上り電圧 V_{th} が存在する。このことは、傾斜濃度分布型ダイオードで光起電力が発生していないことを示しており、ダイオードのモデルを考える際の一つの大きな手掛かりとなる。

「サチコン」ターゲットの特色の一つに分光感度が可変であるということがある。純粋な非晶質Seは分光感度の長波長限界が650nm付近にあるが、Teを添加することによってこれを更に長波長側に延長することができる。Teの添加量が多くなりすぎると、暗電流が増加したり、焼付きが多くなったりする副作用が出てくるが、実用的には長波長限界を850nm付近まで延長することが可能である。長波長感度を上げて短波長感度はほとんど変わらないので、可視光領域内でバランスのとれた分光感度を任意に選ぶことができ、カラー放送用撮像管として極めて色再現が良いという特長を持っている。また、赤色光感度を増強しても分光感度が移動するだけで、近赤外に感度ピークが表われるというようなことがないので、赤外カット フィルタは不要である。

光電流の入射光量依存性、いわゆるガンマ特性は、通常のホットダイオードと同様に1であり、波長依存性はない。

図9に18mm「サチコン」の残像特性を示す。信号電流200nA、光しゃ断後3フィールド目の残像は約3%である。この残像成分はほとんどがターゲットの静電容量に起因するものと考えられており、事実、バイアス ライトの併用によって著しく低減することができる。信号電流20nA相当のバイアス ライトを用いた場合は、信号電流50nAにおける残像もほとんど0%となり、実用上全く問題のないレベルに達している。

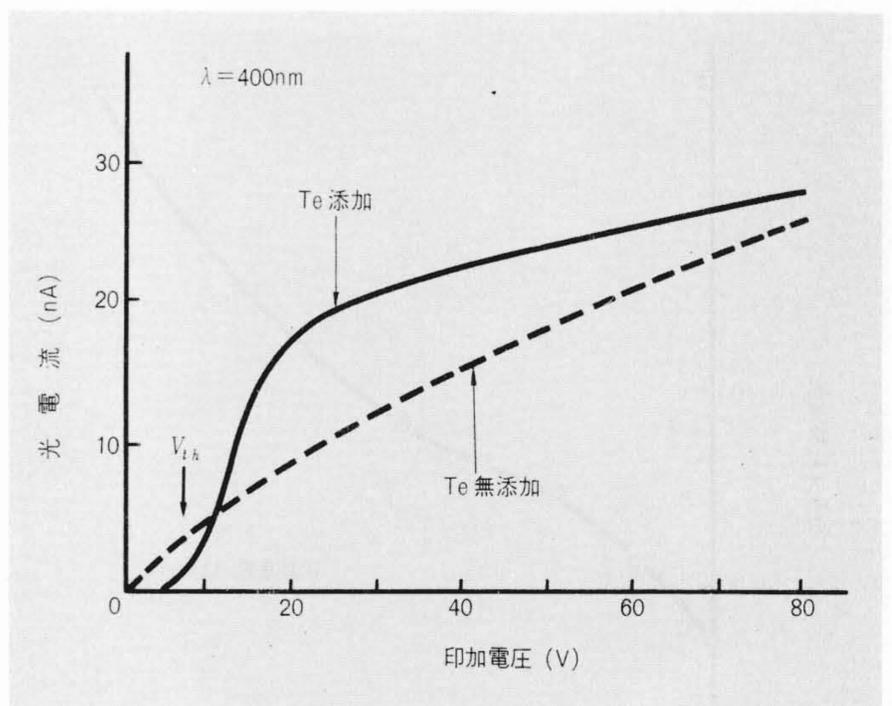


図8 (SnO_2) -(Se-As-Te)ヘテロ接合逆方向の光電流-電圧特性 Teを添加することにより、感度の絶対値が向上するが、光電流の飽和傾向も明確になる。

7 p-n接合との相違

「サチコン」ターゲットの暗電流は極めて低く、例えば、印加電圧80Vにおいても1nA以下である。これはシリコンターゲット ビジコンの破壊電圧などと比較して「サチコン」が著しく高い逆耐圧をもっていることを示している。その理由は、「サチコン」に用いられている非晶質半導体が極めて高抵抗であり、シリコンなどの結晶半導体ダイオードのように、大部分の電界が接合近傍に集中するのではなく、電界がターゲット膜全体にほぼ均一に分配されているためと考えられる。その一つの証拠は、「サチコン」ターゲットの破壊電圧が、ターゲットの膜厚にほぼ比例して増加する、ということであり、もう一つの証拠はターゲット容量に印加電圧依存性が表われないことである。

図10はサチコン ターゲットのC-V特性であるが、容量に電圧依存性が全くないこと、また、かなり大きな周波数依存性があることなどが分かる。

これらが結晶半導体ダイオードと著しく異なる点である。

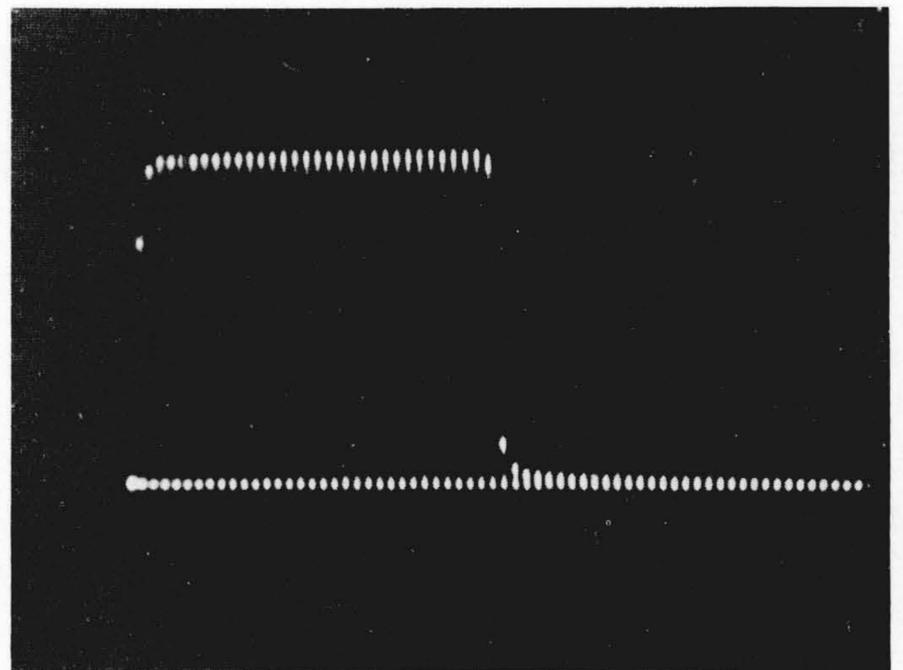


図9 18mm「サチコン」の残像特性 信号電流200nA。横軸のマーカは1フィールドごとに入っている。

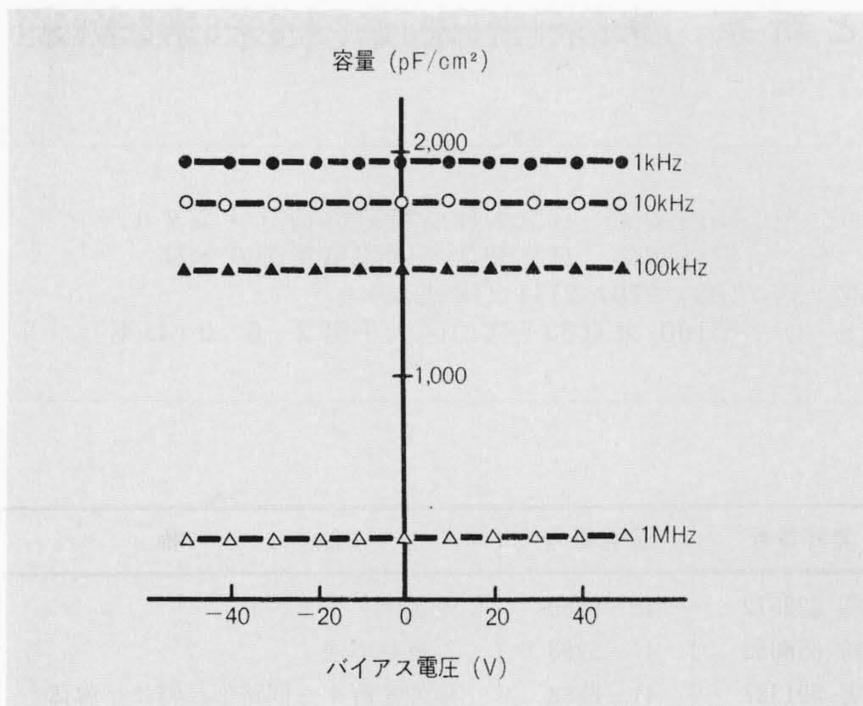


図10 「サチコン」ターゲットの容量-電圧特性 容量に周波数分散があり，印加電圧には依存しない。これはシリコン単結晶のp-n接合などかなり様相を異にしている。

8 「サチコン」ターゲットのモデル

これまでに述べてきた現象を定性的に説明できるバンドモデルを図11に示す。基本的には禁止帯幅が 3.5eV の SnO_2 と 2.0eV の Se-As とのヘテロ接合である。

Te が添加されている部分は禁止帯幅が狭くなり，ネックになっていると考えられる。また，電界は7.で述べたようにターゲット全体にほぼ均一に掛かっているものとする。

SnO_2 と Se との界面にバンドの曲りが存在するかどうかに関しては，光起電力の測定から約 0.5eV の曲りがあると推定されている。しかし，この曲りは Te の添加によって生じたネックの電界によって打ち消され，「サチコン」ターゲットにおいて光起電力はほとんど観測されない。

SnO_2 側から光が入射すると， Te の添加部分で大きな吸収が起こり，キャリアが発生する。しかし，この部分は正負のキャリアを分離するよりは収集する電界をもっているため，印加電圧ゼロの状態では光電流は観測されない。外部電界によって Te 添加部分の電界が打ち消され，励起キャリアに対するバリアがなくなってはじめて光電流が流れ出す。これが「サチコン」の $V-I$ 特性における V_{th} の存在の説明である。

Te 添加部分のネックから流れ出した電子は同図の左方にドリフトし，信号電極である SnO_2 に流れ込む。また正孔は右方にドリフトして， Sb_2S_3 膜の中で走査電子ビームからの電子と再結合して消滅する。こうして光電流が観測される。

「サチコン」ターゲットの膜内で電界がほぼ一様に掛かっていることは，ターゲット容量が膜厚によって制御できることを意味する。これは単結晶半導体の接合容量が，基板の比抵抗を変えないと制御できないことと大きく異なっており，撮像管の容量性残像を低減するうえで好都合である。

9 結 言

カルコゲナイド非晶質半導体を用いた撮像管「サチコン」のターゲット構造と動作に関する概略を述べた。ターゲットの主要部分が高抵抗の非晶質体から成っていることは，撮像管のような蓄積型の光電変換デバイスにおいて，シリコンピジコンのようなモザイク構造を作ることなく高解像度が得られ

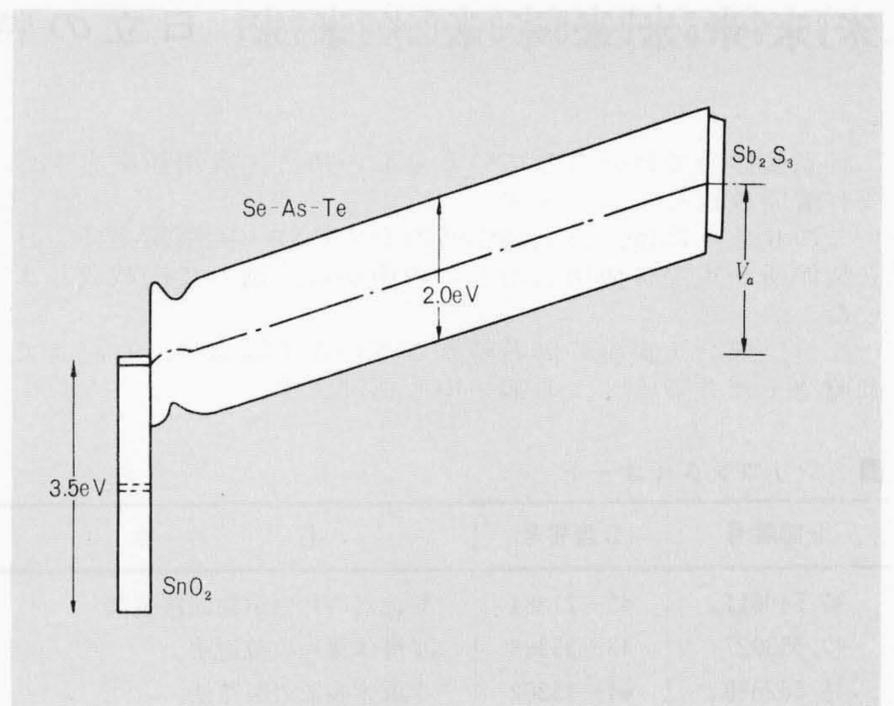


図11 「サチコン」ターゲットのバンドモデル Te を添加した部分にバンドのくびれがあるのが特徴である。また印加電圧 V_a は， Se-As-Te 膜全体にほぼ均一に掛かっている。

る点で大変有利である。また，プロセス的にも，高温熱処理，化学エッチングなどの工程を必要としない点，空気に触れさせても特性が変化しない点など，現存する他の撮像管光導電面と比較して取扱いが容易であるという利点をもっている。

分光感度が可変であり，可視光の領域でバランスのとれた感度をもっていることは，特に単管カラー撮像管用の光導電面として適している。単管カラー撮像管用としては既に周波数分離型が実用化されており，位相分離型としても，母体材料が高抵抗である点が有利と考えられる。

本光導電膜の開発当初の唯一の懸念は，非晶質ターゲットの耐熱性及び信頼性であったが，プロセスの向上によりこれらの問題は克服され，1万時間以上の使用実績のデータからみて，実用上の問題はなくなったものと考えている。

終わりに，「サチコン」光導電面の開発に当たって終始御指導をいただいた静岡大学電子工学研究所西田所長をはじめ，日本放送協会総合技術研究所，日立製作所中央研究所，日立製作所電子管事業部の関係各位に対し深謝する次第である。

参考文献

- (1) 丸山：「非晶質半導体とその応用」，信学誌，56，348 (昭48-3)
- (2) E. Maruyama, T. Hirai, N. Goto, Y. Isozaki and K. Shidara: "Photoelectric Properties of Chalcogenide Glass Diodes and their Application to T. V. Pickup Tubes," Proc. 5th Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors (Garmisch 1973) p. 581
- (3) N. Goto, Y. Isozaki, K. Shidara, E. Maruyama, T. Hirai and T. Fujita "SATICON: A New Photoconductive Camera Tube with Se-As-Te Target," IEEE Trans. Electron Devices, ED-21, 662 (1974)
- (4) W. C. Lacourse, V. A. Twaddell and J. D. Mackenzie: "Effects of Impurities on the Electrical Conductivity of Glassy Selenium," J. Non-Crystalline Solids 3, 234 (1970)
- (5) E. Maruyama, T. Hirai, T. Fujita, N. Goto, Y. Isozaki and K. Shidara "Graded Composition Chalcogenide-Glass Photodiode" Proc. 6th Conf. Solid State Devices (Tokyo 1974) p. 97