

令和元年6月13日現在

機関番号：82108

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2017～2018

課題番号：17H07351

研究課題名(和文) 絶縁基板上におけるボトムアップ型Siナノワイヤ成長技術の創製

研究課題名(英文) Bottom up growth of Si based nanowires on insulating substrates

研究代表者

松村 亮 (Matsumura, Ryo)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・研究員

研究者番号：90806358

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：高効率を誇るナノワイヤ太陽電池を安価なガラス基板上で実現する基盤技術の創出を目的として研究を開始した。これを実現するためには、ナノワイヤ成長の起点となる結晶薄膜をガラス基板上で実現し、その薄膜からガラス基板の軟化温度以下の低温で縦型ナノワイヤ成長を成長する必要がある。採択者は、金属誘起層交換成長法という金属触媒を用いた半導体薄膜成長法を発展させ、ナノワイヤ成長のテンプレート層に適した半導体薄膜成長法を実現した。また、ハンダなどに使われる金属の共晶反応をナノワイヤ成長に応用することで、ガラス基板対応の低温プロセスでのナノワイヤ成長を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来より縦型半導体ナノワイヤを用いることで太陽電池の発電効率が効率化することは期待されていたが、その実現のためには高価な単結晶基板が必要であった。本成果は高価な単結晶基板から脱却した安価なナノワイヤ太陽電池を実現するうえで非常に有効な成果であるといえる。

また、本研究を進めている間に副産物として、新材料として注目されているゲルマニウム・スズ混晶のナノワイヤをSi基板上に成長することに成功した。この材料は次世代の高速演算素子や光通信デバイスの基盤材料として注目されており、太陽電池分野に限らない広い分野への波及効果がある研究成果である。

研究成果の概要(英文)：In order to expand application of high performance nanowire solar cells, vertical nanowire growth on cheap glass substrates is essential. To realize this, realize of template layer for nanowire growth on glass substrate is needed. Moreover, since softening temperature of glass substrate is lower than single crystal Si wafers, low temperature process to grow nanowire is also essential. In this work, we have realized semiconductor template thin film layer suitable for this purpose by developing metal induced crystallization technique. Moreover, by applying eutectic effects, we have successfully realize low temperature growth of nanowire below softening temperature of glass substrates. These results will facilitate realize of nanowire solar cells on cheap glass substrates.

研究分野：電気電子材料

キーワード：半導体ナノワイヤ 結晶成長 薄膜

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

電気エネルギーの消費量拡大や、環境保護の観点から、再生可能エネルギーを有効に活用する要求が世界的に高まっている。日本国内においても電力消費量は拡大の一途を辿っており、東日本大震災以降の原発不信も相まって、再生可能エネルギー、殊に太陽光発電への依存度が高まっている。しかし、現状の太陽光発電は、基幹電源発電と比べ、発電電力量に対するコストが高く、太陽電池の製造コスト削減、発電効率の向上が強く求められている。

単結晶 Si 基板を脱却し、安価なガラスやプラスチック等の非晶質基板上に太陽電池を形成した薄膜太陽電池は、太陽電池の製造コスト削減に非常に有用である。さらに柔軟性のあるプラスチック基板を用いた薄膜太陽電池は設置場所を選ばず、非常に応用範囲が広い。しかし、薄膜上に形成された Si は、単結晶 Si 基板と比較して結晶性が悪く、これらの薄膜太陽電池は従来の単結晶 Si 基板を用いて作られた太陽電池(バルク太陽電池)と比べて発電効率が劣るという問題がある。

一方、バルク太陽電池の発電効率上昇を目指し、Si 基板上に IV 族ナノワイヤを形成したナノワイヤ太陽電池が研究されている。もしこれらの技術を、Si 基板を用いずにガラス基板上、ないしプラスチック基板上へ応用することができれば、非常に高効率かつ汎用性(設置自由度、低コスト)の高い太陽電池を実現することができ、太陽光発電を大きく普及させることが可能となる。

### 2. 研究の目的

Vapor-Liquid-Solid 成長法(VLS 法)は、Si(111)基板上に触媒金属の微小な液滴を形成し  $\text{SiH}_4$  などの原料ガスを噴射することで縦方向のナノワイヤ成長を誘起し、最後に触媒金属をエッチングすることで高品質かつ残留金属の無い IV 族ナノワイヤを形成する手法である。しかし本手法は Si(111)基板を用いるという点から、ガラス基板などへ応用するには、基板上に成長の起点となる(111)面方位を持った Si 疑似基板(テンプレート)を形成する必要がある。

採択者は長年、ガラス等の絶縁基板上に IV 族半導体結晶薄膜を形成する研究をしており、本目的を達するため、VLS 法に金属誘起層交換成長法を重畳することを着想した。本手法は、絶縁基板上に極薄  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層を介して触媒金属と非晶質 Si を堆積し、低温で熱処理することで絶縁基板上に(111)面方位を有する多結晶 Si 薄膜を実現するというユニークな物である。これにより実現する絶縁基板上の多結晶 Si(111)薄膜は VLS 法のテンプレートとして非常に有用であると考えた。

即ち本研究では、以下の 2 点を目的として研究を開始した。

#### a. 絶縁基板(ガラス基板、プラスチック基板)上における疑似単結晶 Si(111)の実現

金属誘起層交換成長法で成長された Si(111)は多結晶であり、面内に多数の粒界が存在する。VLS 法のテンプレートとして応用するためには、粒界の位置を制御し、ナノワイヤ成長起点とマッチングのとれた「疑似単結晶 Si(111)」を実現する。

#### b. 低温 VLS 法( 400°C)の実現

VLS 法は、ナノワイヤの成長時に触媒金属を溶融する必要があることから、高温での熱処理が必要となる。ナノワイヤ薄膜太陽電池の応用拡大のため、プラスチック基板の融点(~400°C)以下まで VLS 法のプロセス温度を低温化する。

### 3. 研究の方法

#### a. 金属誘起層交換成長法を進展させた Si テンプレート層の実現

VLS 法のテンプレートとするためには、絶縁基板上に結晶粒の位置が精密制御された疑似単結晶 Si(111)薄膜を実現する必要がある。ここで採択者は「核発生密度」と「核発生位置」の二つの側面に着目して研究を開始した。

金属誘起層交換成長法では、熱処理中にある密度( $D_{\text{nucl}}$ )で発生する Si(111)核を起点として横方向に結晶成長が進行する。すなわち、成長初期に発生する核の個数によって、成長後の単位面積あたりの結晶粒の個数が決定する。そこで採択者は、成長領域を制限することで、領域内において単結晶 Si(111)薄膜が実現できると着想した。

#### b. VLS 法を進展させた極低温ナノワイヤ成長法

VLS 法低温化のためには、ナノワイヤ成長に用いる触媒金属の溶融温度を低温化することが求められる。はんだ等に用いられる、金属の共晶反応は金属の溶融温度を低温化する手法として有用である。

採択者は、VLS 法に用いられる触媒金属であるアルミニウムや金に、これらの金属と低温で共晶反応を示す金属を添加し、溶融温度の低温化を図った。添加金属種、および濃度をパラメータに、溶融温度及び Si(111)基板上での VLS 法の触媒作用の評価を行った。

### 4. 研究成果

#### a. 絶縁基板上における疑似単結晶 Si 薄膜の実現

採択者は非晶質基板上で金属誘起層交換成長法を用いた結晶成長を誘起する前に、フォトリソグラフィ法とリフトオフ法を用いて成長層をアイランド状に加工した。その後熱処理を加え、層交換成長を誘起することで、結晶成長領域がアイランド内のみに限定され、結晶成長の発現する箇所を制御することができると期待した。

この際、アイランドの大きさとその後の熱処理条件をパラメータとして実験を行った。これらの条件を最適化し、また周辺条件も整理することで、理想とする疑似単結晶 Si(111)薄膜を絶縁基板上で実現することに成功した。

本成果は 2018 年 9 月にポーランドで開催されたヨーロッパ材料研究学会の秋季大会で報告したと

もに、国際的に著名な論文誌である Materials Letters 誌に投稿し、現在査読を受けている。

#### b. 共晶反応を利用した極低温( 400°C)VLS 法の実現と、新材料ナノワイヤへの発展

元来ナノワイヤの成長には、触媒として金が用いられてきた。我々はこの金に、低融点材料であるスズを添加することで、ナノワイヤ成長温度の低温化に成功した。a. で実現したテンプレート層と重畳することで、フレキシブル基板上でのナノワイヤ成長が可能な基盤技術が確立したといえる。

また、この研究の副産物として、ナノワイヤ成長中にナノワイヤ中へのスズの取り込み現象が発生することを発見した。この発見を元に成長条件を変更することで、次世代半導体材料であるゲルマニウム・スズのナノワイヤを Si 基板上に成長することに成功した。

様々な成長条件(成長温度・材料ガスの圧力等)で実験を行うことで、ナノワイヤ中へのスズの取り込み現象が系統的に理解され、元来難しいとされていた高スズ濃度を有するゲルマニウム・スズ・ナノワイヤを実現するに至っている。

このように、本来の目的であったガラス基板対応のナノワイヤ成長技術に加え、新材料ナノワイヤの成長法へと研究が派生した意義は大きい。これらの成果はヨーロッパ材料化学会で発表したとともに、現在アメリカ化学会の論文誌への投稿へ向け、論文執筆中である。

### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 3 件)

[1] 松村亮, 王云帆, JEVASUWAN Wipakorn, 深田直樹, “Single domain poly-Si film on insulating substrate by limited region aluminum induced layer exchange growth” EMRS2018 Fall Meeting (国際学会), 2018 年

[2] JEVASUWAN Wipakorn, CHEN Junyi, SUBRAMANI Thiyagu, PRADEL Ken, Kei Shinotsuka, Yoshihisa Hatta, 武井俊朗, 松村亮, 深田直樹, “The Structural Controlled SiNWs by Wet and Dry Etching Processes for Photovoltaic Applications”, EMRS2018 Fall Meeting (国際学会), 2018 年

[3] 孫永烈, 松村亮, JEVASUWAN Wipakorn, 深田直樹, “Growth of Au/Sn-catalyzed Ge 1-x Sn x nanowires with high Sn content (~5 at.%)”, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018 年

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

出願状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年:

国内外の別:

取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

### 6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名:

ローマ字氏名:

所属研究機関名:

部局名:

職名:

研究者番号(8桁):

(2)研究協力者

研究協力者氏名:

ローマ字氏名:

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。