

令和 4 年 5 月 13 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18H01475

研究課題名(和文) 超高効率太陽電池の実現に向けた単原子層材料を介する新規高性能半導体接合技術の創出

研究課題名(英文) Development of Novel High-Performance Semiconductor Bonding Mediated by Monolayer Materials for the Realization of Ultrahigh-Efficiency Solar Cells

研究代表者

田辺 克明 (Tanabe, Katsuaki)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：60548650

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、多岐に亘る新規高機能ウェハ接合技術の提案および実験的実証を行った。例えば、世界に先駆け、単原子層材料を介した半導体接合に成功した。また、半導体界面に接着性と柔軟性に富むハイドロゲルを導入することで、微粒子や表面の粗さといった接合阻害要因を緩和し、かつ高い光透過性と導電性を有する接合を実現した。さらに、ハイドロゲルに波長変換材料を担持することによって接合形成と光学的機能発現を同時に生み出す接合技術の開発を行った。また、液相より合成する透明導電材料を介した半導体接合も実現した。これらの新しい接合界面の特性として、高い接合強度、導電性、透光性、表面粗さ許容度を同時に達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ウェハ接合は低結晶欠陥密度の格子不整合ヘテロ構造形成法であり、高品質な半導体素子の作製法として期待されている。本研究では、界面特性として、高い接合強度、導電性、透光性、表面粗さ許容度を同時に達成した。これまでの半導体接合法として、直接接合、酸化物、金属、ポリマー材料を介した接合が存在していたが、これらの特性全てを満たすものはなく、初めてとなる高性能な接合技術である。また、採用した透明導電材料はハイドロゲルやZnOであり、従来のITO等と比較して、コスト、元素埋蔵量、環境負荷といった点で有利である。これらの新規接合技術は今後、多様な高性能光・電子デバイスの低コスト生産に繋がるものと期待される。

研究成果の概要(英文)：We proposed and experimentally demonstrated various novel high-functionality semiconductor wafer bonding technologies. We succeeded in the first-time realization of semiconductor bonding via a monolayer material. We also generated the concept of hydrogel-mediated semiconductor wafer bonding. The unique property of hydrogels was utilized to simultaneously realize high mechanical stability, electrical conductivity, and optical transparency in semiconductor interfaces. Furthermore, a new concept of semiconductor wafer bonding, mediated by optical wavelength conversion materials, is proposed and demonstrated. This bonding and interfacial scheme can improve the performance and structural flexibility of optoelectronic devices, such as solar cells, by allowing the spectral light incidence suitable for each photovoltaic material, and photonic integrated circuits, by delivering the respective preferred frequencies to the optical amplifier, modulator, waveguide, and detector materials.

研究分野：電子材料工学

キーワード：半導体接合 ウェハ貼り合わせ 単原子層材料 機能性材料 透明導電酸化物 波長変換材料 太陽電池 光電子デバイス

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ウェハ接合法は、従来のヘテロエピタキシャル気相成長法に代わり、格子整合にとらわれることなく自由な組み合わせの異種半導体材料の積層を可能とする。現在最も効率の高い太陽電池(46.0%)(*F. Dimroth et al, Prog. Photovolt. 22, 277, 2014*)は、申請者らが初めて作製したウェハ接合型太陽電池(*K. Tanabe et al, Appl. Phys. Lett. 89, 102106, 2006*)をベースとしているが、効率のボトルネックとなっている接合の性能には未だ大きな向上の余地がある。

その他の工学・産業分野においても、微細・精密製品から自動車のような重工業にわたり、異種材料の接合技術は、高密度集積化、複合材料等の重要性が叫ばれる今日、更にその需要を増す様相である。無数に存在する接合手法ならびに接合材料、およびそれらの組み合わせの選択については、生産現場における職人的経験に頼られているのが実情であり、極値的ではないグローバルな最適解であるかは議論の余地を残すところである。その一方で、近年は微小材料系の作製技術および物性の解明の発展が著しく、まさに接合手法再考の時期にある。

単原子層材料であるグラフェンは、突出した接着力(*S. P. Koenig et al, Nature Nanotechnol. 6, 543, 2011*)、熱・電気伝導性(*A. K. Geim and K. S. Novoselov, Nature Mater. 6, 183, 2007*)、光透過性(*R. R. Nair et al, Science 320, 1308, 2008*)を有する材料であるが、半導体接合に使用された例はなく、その応用の探索は意義深い。

### 2. 研究の目的

近年、グラフェンを初めとする単原子層材料を用いた高性能ナノ光・電子デバイスが注目を集めており、特にエレクトロニクスの高密度集積化、低消費電力化、高速化などに期待されている。しかし、これらのデバイスはいずれも単原子層材料を単体で用いており、光及び電子の閉じ込めの機構・構造を持っておらず、一定のロスを有していた。この問題を解決する方法の一つに、ダブルヘテロ(DH)構造の導入が考えられる。ダブルヘテロ構造とは、同種の2つの半導体(A:クラッド)の間に別の半導体(B:コア)を挿入した構造(A/B/A)のことを指す。このAとBのバンドギャップ・屈折率の違いから、コアである半導体(B)に光・電子を閉じ込め、増幅させることができ、デバイスの性能を大幅に向上させることができる。本研究では、コア層に代表的な単原子層材料であるグラフェン(Gr)を、クラッド層にシリコン(Si)を用いた Si/Gr/Si DH構造を、ウェハ接合法により作製することを目的とした。

また、グラフェンは通常バンドギャップをもたない物質であるが、2層グラフェン(BLG)への垂直電界の印加により、バンド構造の変化からバンドギャップを発現するという報告がある。本研究では、2層グラフェンを用いた DH 構造も作製し、コア層の2層グラフェンにおけるバンドギャップ発現の光学的観測にも取り組んだ。

直接ウェハ接合法は半導体の結晶格子定数によらず接合可能であるが、接合時に表面が密に接する必要があり、微粒子や表面粗さが接合を阻害する。そこで本研究では接着性と柔軟性に富むハイドロゲルを半導体界面に導入し、上記の接合阻害要因にとらわれない半導体接合法を検討した。また本手法を用いて、接合と同時に光学機能を発現する構造作製および太陽電池を用いたデバイスの駆動実験を行った。

### 3. 研究の方法

#### 3-1-1. Si/Gr/Si DH 構造の作製と評価

単結晶シリコン(Si)ウェハ(厚み 250~280  $\mu\text{m}$ , <100>, p 型, 比抵抗 0.005  $\Omega\cdot\text{cm}$  または 1~10  $\Omega\cdot\text{cm}$ )と、同様のウェハ上に単層または2層グラフェンが成膜されたもの(Gr/Si)を使用した。1 cm 角のチップの背面に電極(AI または Au/Au-Ge-Ni)を真空蒸着した。超音波洗浄(5 min 程度)後、アセトン・超純水でリンスし、ブロー乾燥した後、2枚のチップを重ね合わせ、大気中で、チップに対して垂直な方向に 0.1 MPaG の圧力をかけ、接合温度 20~500 の各条件で 3 h 接合を行った。グラフェンの表面の観察・分析には、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡、エネルギー分散型 X 線分析、X 線光電子分析、ラマン分光を用いた。

#### 3-1-2. 電圧印加中の赤外光透過測定

作製した Si/BLG/Si 試料の接合界面に対して垂直な方向に -20~20 V の電圧を印加し、同方向に照射した赤外光 (0.05 eV ~0.85 eV) の透過率をフーリエ変換赤外分光にて測定した。

#### 3-2. ハイドロゲルを介した半導体ウェハ接合

代表的なハイドロゲルであるポリアクリルアミド(PAM)、ポリビニルアルコール(PVA)、アガロース(AGR)をそれぞれ 2.5, 12.5, 2.5-w/v% aq. に調整した。8 mm 角の半導体 Si ウェハ(片

面研磨)表面に、ハイドロジェルを塗布し、スピンコーターで平滑化した。そこにもう一方の Si ウェハを上から乗せ、2 枚の Si ウェハを重ね合わせた状態で 0.1 MPaG の圧力をかけ接合した。接合した試料の両面に金属電極を蒸着し、電流 - 電圧(I-V)測定を行った。試料の引き剥がし試験を行った。カバーガラス上にハイドロジェルを成膜した試料を作製し、分光器を用いて透過光測定を行った。

#### 4. 研究成果

##### 4-1-1. 接合強度に対する接合温度の影響

単層グラフェン(MLG)を用いて作製した Si/MLG/Si 試料の各接合温度条件における垂直方向の接合強度の測定を行った。接合温度が上がるにつれて接合強度は増加し、300 以上では大きな強度の向上はみられなかった。よって、接合温度を 300 と設定した。

##### 4-1-2. 接合界面の電流-電圧特性

2 層グラフェンを用いて作製した Si/BLG/Si 試料と同条件で作製したグラフェンを介さない Si/Si 参照試料の接合界面の電流-電圧特性の測定を行った。原点付近の傾きから、Si/BLG/Si 接合界面抵抗は 0.5~10 k $\cdot$ cm<sup>2</sup> 程度であることがわかり、Si/Si と同程度の電氣的接続を持つことが確認できた。また、Si/Si は左右対称な特性を示しているのに対し、Si/BLG/Si では一方方向には電流が流れやすいダイオードの特性を示した。先行研究よりグラフェン/シリコンの接触がダイオード性を示すことが報告されており、これにより、接合界面にグラフェンが存在することが確認できた。しかし、電流-電圧特性の非対称性から、成膜による BLG/Si 界面と接合による BLG/Si 界面の状態に差があることが示唆される。

##### 4-1-3. 電圧印加中の赤外光透過測定結果

Si/BLG/Si, Si/Si 参照試料の電圧印加中の赤外光透過率の測定を行った。電圧印加なし(0V)の際の透過光スペクトルをバックグラウンドとして分析を行った。電圧の正負で大きな差異は見受けられなかった。光子エネルギー0.08, 0.2, 0.45, 0.65 eV 付近にみられる変化、また 0.3 eV 付近にピークが観測され、大気中の H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> 濃度変化によって引き起こされたものと考えられる。その他に、電圧印加をした際、Si/BLG/Si, Si/Si 両試料で 5~20%程度の透過率の波のような増減が観測された。これは、一定の周期をもって変化していることから、電圧印加で試料温度が上昇し、接合界面中の粒子によりできた空洞(ポイド)が膨張したことにより発生した干渉波である可能性がある。この他に、Si/BLG/Si, Si/Si に大きな差は見受けられず、本条件ではバンドギャップは発現しなかったと考えられる。原因は、接合界面の電気抵抗値が構造中の他の部分に比べ小さい、電源機器の出力が小さい、といった理由により、グラフェンに十分な電圧が印加されなかったことが考えられる。

##### 4-1-4. まとめ

グラフェンをコアとする Si/Gr/Si DH 構造を作製した。Si/MLG/Si で接合温度の上昇に伴い、接合強度が上昇することがわかった。Si/BLG/Si ではダイオード電気特性を示し、接合界面のグラフェンの存在を確認した。また、電圧印加による 2 層グラフェンのバンドギャップ発現を試みた。本研究の条件では、発現は見られなかったことから、接合界面状態や電圧印加の条件等の改善が必要と考えられる。

##### 4-2-1. 接合特性の評価とハイドロジェルの選定

PAM, PVA, AGR の 3 種類を比較し、デバイス応用上重要な接合強度、導電性、光透過性に特に優れたものを選定した。

接合強度：PAM, PVA, AGR を用いた試料の接合強度はそれぞれ 180, 290, 120 kPa であり、いずれもデバイスへの応用に求められる 100 kPa を超える十分強固な接合強度を示した。断面 SEM 像より、約 5  $\mu$ m の均一な PAM が Si 界面に導入されていることがわかった。また、赤外透過像(光源波長 1.2  $\mu$ m)の干渉縞から PAM は試料全面に存在することがわかった。

導電性：PAM, PVA, AGR を用いた試料の界面抵抗値はそれぞれ 0.84, 4.6, 4.9  $\Omega$  cm<sup>2</sup> であり、1  $\Omega$  cm<sup>2</sup> 以下であれば太陽電池の性能を損なわないとされることから、PAM は高い導電性を有するといえる。

光透過性：PAM, PVA, AGR いずれも 300~1800 nm の幅広い波長領域で 95 %以上の光透過性を示した。特に PAM は 99 %以上の高い光透過性を示した。

耐熱性：PAM を用いて接合した試料をそれぞれ 100~300 , 3 時間加熱し、導電性および光透過性におよぼす影響を調べた。加熱温度を上げることで導電性と光透過性は減少するものの、100 , 3 時間の加熱条件ではほとんど劣化は見られなかった。そのため実用の範囲内において PAM は耐熱性をもつといえる。

以上の結果から、3 種類のハイドロジェルのなかで導電性と光透過性に最も優れ、十分な接合強度と熱耐性を示した PAM を本手法に採用した。

##### 4-2-2. 粗い表面を有する半導体の接合

提案する本手法が表面粗さによる接合障害を緩和することを実証するため、フッ硝酸によ

て表面を粗面化した Si ウェハ(算出平均線粗さ 1  $\mu\text{m}$ )の接合を行った。その結果、従来の直接ウェハ接合法では接合は形成されなかったが、ハイドロジェルを用いる本手法では接合強度 320 kPa を有する接合が得られた。なお、研磨された Si ウェハの接合時の 180 kPa よりも大きな接合強度が得られたのは、粗い半導体表面の凹凸にハイドロジェルが入り込みアンカー効果をもたらしたこと、および Si ウェハとハイドロジェルの接触面積が増大したためであると考えられる。

#### 4-2-3. 半導体界面への光学機能の付与

波長変換材料(WCM)は、特定の波長の光を吸収し、異なる波長の光に変換する。多接合太陽電池は光の吸収可能域が異なる複数の発電層を接合した太陽電池である。多接合太陽電池の発電層界面に WCM を担持し、太陽光の波長を各発電層の吸収可能域に合致させることで、高効率化が期待される。本研究では柔軟性に富むハイドロジェルに WCM(Raycrea, 日東電工または Gaia photon, レンゴー)を混練し、先述のハイドロジェル材料を介した接合の実験で示した手法を用いて、半導体界面に波長変換という光学機能を付与した。

カバーガラス間に WCM(Raycrea)0.03 g/cm<sup>2</sup> を担持した光学測定用試料の透過光測定を行った。WCM(Raycrea)が接合界面において 380 nm 付近の波長の光を吸収し、480 nm 付近の波長の光に変換していることが示された。ハイドロジェルに WCM を混練することで、WCM のサイズ・形状によらず半導体界面に WCM を担持でき、接合と同時に光学機能を発現する構造を実現した。

WCM(Raycrea)の濃度( $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-2}$  g/ml)に対する接合強度と導電性の関係を調べたところ、WCM 濃度を高めるにつれ、導電性と接合強度は減少した。これは WCM の濃度を増やすことで WCM が凝集し、その凹凸をハイドロジェルが緩和しきれなくなったためと思われる。そのため WCM 濃度を高めつつ、高い導電性と接合強度を維持するには、ハイドロジェル濃度の最適化、WCM 粒径の微細化および分散化などが必要であると考えられる。

#### 4-2-4. 太陽電池への応用

本手法によって、太陽電池と Si ウェハを接合 (Bonded cell)し、太陽電池単体(Ref. cell)と性能を比較した。下層の Si ウェハには発電能力はなくバルク抵抗も無視できるほど小さいため、これらの比較によって、接合によって生じた界面抵抗による発電効率の損失を見積もることができる。最も性能の良い Bonded cell と Ref. cell の I-V 特性および作製した各々3 試料での平均値を比較したところ、平均発電効率は Bonded cell で 6.81%、Ref. cell で 6.73%と、ハイドロジェルを半導体界面に導入することで生じる損失は見られず、本手法が多接合太陽電池の応用に有望であることが示された。

#### 4-2-5. まとめ

ハイドロジェルを半導体界面に導入し、従来法の欠点を克服した半導体接合法を開発した。本手法により得られる接合界面は、導電性、光透過性、接合強度に優れ、実用の範囲内で熱による劣化も生じない。またハイドロジェルの柔軟性を活かすことで、半導体界面に WCM を担持し、接合と同時に光学機能を発現する構造を実現した。さらに本手法を太陽電池へ適用し、有用性を実証した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 11件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Naito Takenori、Tanabe Katsuaki	4. 巻 8
2. 論文標題 Fabrication of Si/graphene/Si Double Heterostructures by Semiconductor Wafer Bonding towards Future Applications in Optoelectronics	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 1048 ~ 1048
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/nano8121048	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Inoue Ryoichi、Tanabe Katsuaki	4. 巻 114
2. 論文標題 Ohmic InP/Si direct-bonded heterointerfaces	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 191101 ~ 191101
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5092436	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Inoue Ryoichi、Takehara Nagito、Naito Takenori、Tanabe Katsuaki	4. 巻 1
2. 論文標題 Direct Semiconductor Wafer Bonding in Non-Cleanroom Environment: Understanding the Environmental Influences on Bonding	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 936 ~ 944
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsaem.9b00118	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kishibe Kodai、Tanabe Katsuaki	4. 巻 115
2. 論文標題 Hydrogel-mediated semiconductor wafer bonding	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 081601 ~ 081601
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5096540	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamashita Tatsushi、Hirata Soichiro、Inoue Ryoichi、Kishibe Kodai、Tanabe Katsuaki	4. 巻 6
2. 論文標題 Solution Processed ZnO Mediated Semiconductor Bonding with High Mechanical Stability, Electrical Conductivity, Optical Transparency, and Roughness Tolerance	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Advanced Materials Interfaces	6. 最初と最後の頁 1900921 ~ 1900921
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/admi.201900921	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kishibe Kodai、Hirata Soichiro、Inoue Ryoichi、Yamashita Tatsushi、Tanabe Katsuaki	4. 巻 9
2. 論文標題 Wavelength-Conversion-Material-Mediated Semiconductor Wafer Bonding for Smart Optoelectronic Interconnects	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 1742 ~ 1742
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/nano9121742	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Nishigaya Kosuke、Kishibe Kodai、Tanabe Katsuaki	4. 巻 6
2. 論文標題 Graphene-Quantum-Dot-Mediated Semiconductor Bonding: A Route to Optoelectronic Double Heterostructures and Wavelength-Converting Interfaces	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Carbon Research	6. 最初と最後の頁 28 ~ 28
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/c6020028	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ishihara Shoji、Tanabe Katsuaki	4. 巻 1
2. 論文標題 Nanoscale silicon fluidic transfer for ultrahigh-density self-assembled integration	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nano Express	6. 最初と最後の頁 010063 ~ 010063
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/2632-959X/ab9d8e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Nishigaya Kosuke, Tanabe Katsuaki	4. 巻 9
2. 論文標題 III-V Light-Emitting Diodes on Silicon by Hydrogel-Mediated Wafer Bonding	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ECS Journal of Solid State Science and Technology	6. 最初と最後の頁 086002 ~ 086002
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/2162-8777/abb794	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Fujita Yutaka, Ishihara Shoji, Nakashima Yuki, Nishigaya Kosuke, Tanabe Katsuaki	4. 巻 2
2. 論文標題 Selective Transfer of Si Thin-Film Microchips by SiO2 Terraces on Host Chips for Fluidic Self-Assembly	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Mechanics	6. 最初と最後の頁 16 ~ 24
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/applmech2010002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Tanabe Katsuaki	4. 巻 60
2. 論文標題 Strain relaxation in semiconductor wafer bonding	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 055504 ~ 055504
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/abf9e4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 半導体構造物、多接合太陽電池及び半導体構造物の製造方法	発明者 田辺克明、岸部航大、平田桑一朗	権利者 京都大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-027609号	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 微細シリコンデバイスのセルフアッセンブリ方法	発明者 田辺克明、石原翔治	権利者 京都大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-088292号	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------