

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月10日現在

機関番号：12102

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2011～2012

課題番号：23860011

研究課題名（和文） フレキシブル基板上における高効率タンデム型太陽電池の創製に向けた基盤技術の構築

研究課題名（英文） Research on high-efficiency tandem solar cells on flexible substrates

研究代表者

都甲 薫（TOKO KAORU）

筑波大学・数理物質系・助教

研究者番号：30611280

研究成果の概要（和文）：高効率なタンデム型太陽電池を汎用性の高いフレキシブル基板へ展開することを志向し、ガラス上における大粒径 Si 薄膜の形成手法として実績のある Al 誘起成長法を Ge に応用した。Al 誘起成長における重要パラメータを解明すると共に、それらを制御することにより、大粒径かつ(111)面方位を有する多結晶 Ge 薄膜を低温で形成することに成功した。Ge 結晶中には拡張欠陥はほとんど導入されておらず、良好な結晶性を有していることが判明した。

研究成果の概要（英文）：In order to develop high-efficiency tandem solar cells to versatile flexible substrates, I investigated Al-induced crystallization (AIC) of amorphous Ge thin films on amorphous insulating substrates; the AIC has been well investigated to form large-grained Si layers on glass. I clarified the important parameters on the AIC. By controlling these parameters, I accomplished the low-temperature formation of a highly (111) oriented polycrystalline Ge with large grains. In addition, the Ge layer contained almost no extended defects, and had a good crystal quality.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2012年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,500,000	750,000	3,250,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物性・結晶工学

キーワード：ゲルマニウム、太陽電池、結晶成長

1. 研究開始当初の背景

近年、エネルギー・環境問題が全世界的な緊急の課題となり、太陽電池への関心が飛躍的に高まっている。太陽電池のグローバルな普及には、高い光電変換効率に加えて広い汎用性、即ち生産コストが低く、設置形態の自由度が高いことが重要である。更に長期的

視野においては、量産による資源の枯渇や環境への悪影響の懸念がない、安全な材料で構成されることが望ましい。

従来型太陽電池の主流であるバルク結晶 Si 太陽電池の変換効率は20%程度に留まっており、理論計算からも大幅な向上は難しい。変換効率の飛躍的向上には、バンドギャップ

の異なる材料からなる太陽電池を積層したタンデム型太陽電池が有望である。現在、InGaP/InGaAs/Ge 構造から成る3接合タンデム型太陽電池が世界最高効率(~40%)を誇っている。しかしながら、In は資源寿命(採掘可能年数)が残り20年と短く極めて高価であるため、その応用は宇宙用に限られている。また、As は人体に有害である。太陽電池の普及推進には、構成材料を環境適合型の安全かつ安価な材料に置き換える必要がある。

一方、基材に金属シートやポリマーフィルムを用いたフレキシブル薄膜太陽電池の研究が活発化している。フレキシブル薄膜太陽電池は軽量かつ曲面設置が可能であることに加え、材料費を低減できるため量産性にも優れており、太陽電池の普及拡大の鍵となっている。しかしながら、フレキシブル基板上に太陽電池材料を高品質形成することが困難であるため、未だ高い変換効率(>20%)は達成されていない。

2. 研究の目的

太陽電池の普及拡大には、高い変換効率を有するフレキシブル薄膜太陽電池を、安全かつ安価な材料で創製することが鍵となる。そこで研究代表者は、BaSi₂/Ge/金属シートから成る新しい構造を提案する。

BaSi₂は、共同研究者である末益教授が太陽電池への応用を見出した新材料であり、太陽電池に適切なバンドギャップ(1.4 eV)と極めて大きな光吸収係数(Siの100倍)に加え、豊富な資源量を有することから、近年注目を集めている材料である。一方、Geは、バンドギャップが0.66 eVと主要半導体の中では最も小さく、タンデム型太陽電池のボトム層(即ち長波長光吸収領域)として最適な材料である。またGeは亜鉛や銅等の金属精製の副生成物として回収できる上、近年では集積回路(LSI)への応用も検討されており、今後身近なデバイス材料となる可能性が極めて高い。更に、BaSi₂及びGeは、Siと比して体積弾性率が小さい、即ち柔らかい材料であり、フレキシブル基板との相性も良い。BaSi₂/Geタンデム層の理論光電変換効率は35%を超えており、本提案はまさに、高い変換効率と広い汎用性を両立する次世代型太陽電池の創出である。

実現に向けた技術課題は、①BaSi₂/Ge/金属シート構造の結晶成長技術、②BaSi₂/Ge間のトンネル接合形成技術、③BaSi₂層及びGe層中のpn接合形成技術、④反射防止膜・表面電極形成のプロセス技術の4項目に絞られる。そこで本申請においては、最重要課題となる①:BaSi₂/Ge/金属シート構造の結晶成

長技術の構築に目的を定め、研究を遂行する。

3. 研究の方法

(1) Ge 溶融成長プロセスの確立と(111)面方位成長

単結晶Ge層の(111)面方位成長には、溶融エピタキシャル成長の種となるSi結晶の方位を(111)面に制御する必要がある。Al誘起成長法においては、Si/Al界面の酸化Al層の形成条件を制御することによって、Si薄膜の面方位を(100)と(111)に選択制御することが可能である。末益教授は既に、Al誘起成長法によるSi(111)薄膜形成技術を確立していることに加え、Ge溶融成長に必要な高真空堆積装置や急速加熱装置も保有している。また、研究代表者はSi(111)基板を溶融成長のシードとして単結晶Ge(111)/SiO₂膜を形成した実績がある。従って、Ge(111)溶融成長プロセスの確立は比較的容易であると考えられる。成長Ge層の結晶方位は電子後方散乱回折像(EBSP)法を用いて評価し、石英基板上における単結晶Ge(111)層(100nm厚)の横方向長距離(1cm)成長を実証する。

(2) 金属シート上における単結晶Ge(111)層の溶融成長と厚膜化

Ge層を金属シート(ステンレス等)に直接接触させた場合、熱処理(950°C, 1秒)時においてGe層中への金属拡散が懸念される。従って、Ge/金属シート界面に金属拡散防止膜を挿入する。このとき、金属シートを太陽電池の裏面電極として活用することを考え、金属拡散防止膜は導電性材料、即ちTiNやTa₂N等の非拡散金属とする。金属拡散防止膜(数nm)はスパッタリング法で堆積する。Si(111)種結晶(10µm角)をAl誘起成長法で形成し、非晶質Ge層をクヌーセンセル(新規購入予定)を用いて室温で分子線堆積する。その後、急速加熱(RTA)法によりSi種結晶からの横方向溶融エピタキシャル成長を誘起する。

このとき、以下の問題が想定される。太陽電池の非活性層となるSi種結晶の面積を小さくするため、金属シート上においても長距離(~1cm)の成長が望ましい。これまでの研究から、横方向成長距離は「冷却速度」と「Ge/下地の界面エネルギー」に対して単調減少することが判っている。金属は石英に比べて熱電伝導率が高い(約100倍)ため、Ge層の冷却速度が上昇することに加え、半導体/金属の界面エネルギーは、半導体/絶縁体のそれに比べ大きい。従って、Ge層の横方向成長距離の縮小が懸念される。そこで、RTAの降温レートをプログラム制御し、冷却速度を

低下させる。Ge 溶融の長時間化による凝集発生に注意しながら、表面モフォロジーを光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡 (SEM) 法、成長距離を EBSP 法で評価して RTA 条件及び金属拡散防止膜種を適正化し、金属シート上における単結晶 Ge 層 (100 nm 厚) の 1cm 成長を達成する。

また、Ge の光吸収係数 ($\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ @ 0.8 eV) を考慮すると、十分な光電変換効率を得るには $3\mu\text{m}$ の膜厚が必要である。厚膜の溶融成長は凝集 (表面凹凸) が顕著になることから、薄膜 Ge 層 (100 nm 厚) の溶融成長を行った後、MBE 法よりも高いレートでの堆積が可能な化学的気相成長 (CVD) 法を用いて Ge 層のホモエピタキシャル成長を行い、厚膜化する。成長 Ge 層について、過渡応答分光 (DLTS) 法及び電子線誘起電流 (EBIC) 法を用い、Ge 層の欠陥密度と少数キャリア拡散長の関係を明確化する。これらの値から CVD 条件 (成長温度、堆積レート) を最適化し、大きな拡散長 ($>3 \mu\text{m}$) を有する高品質 Ge 層を金属シート上に実現する。

(3) Ge (111) 基板上における BaSi₂ のエピタキシャル成長

Ge 基板上に BaSi₂ をヘテロエピタキシャル成長する際に問題となるのが、その格子定数差である。BaSi₂ (100) と Si (111) とのエピタキシャルサイトの格子定数差は約 1% と小さいため、良好なエピタキシャル成長を実現している。しかしながら、BaSi₂ (100) と Ge (111) とは約 3% の格子定数差があるため、成長層への欠陥導入が懸念される。

一方、BaSi₂ (100) の格子定数は、Ge 濃度 25% の SiGe (111) に一致する。そこで、BaSi₂/Ge 界面に Si_{1-x}Ge_x ($x: 0.25 \sim 1$) 組成傾斜層を導入する。Ge 基板上に、Ge 濃度勾配をもつ SiGe 層を MBE 成長し、再表面の格子定数を BaSi₂ に一致させる。このとき、SiGe 組成傾斜層は BaSi₂/Ge 間のトンネル接合層の一部となるので、極力低抵抗、即ち薄い膜 (<100 nm) であることが望ましい。堆積レートと成長温度をパラメータとして、SiGe 組成傾斜層を薄膜 (<100 nm) で高品質形成する条件を探索する。表面平坦性を原子間力顕微鏡 (AFM) 法、欠陥密度を DLTS 法、Ge 濃度及び歪率を顕微ラマン分光法 (紫外光) で評価し、表面平坦性に優れ、最低限の欠陥密度で歪緩和された (即ち BaSi₂ に格子整合した) SiGe 薄膜を形成する。

得られた SiGe 層上に BaSi₂ を MBE 成長する。成長層の欠陥密度を DLTS 法で評価すると共に、BaSi₂ 堆積条件及び SiGe 層の表面処理条件 (フラッシング温度等) を適正化し、低

欠陥 BaSi₂ 層を形成する。

(4) 高品質 BaSi₂/Ge/金属シート構造の創製

(2), (3) で構築した要素技術、即ち「金属シート上における Ge 溶融成長技術」と「Ge 基板上における BaSi₂ 層の MBE 成長技術」を融合し、BaSi₂/Ge/金属シート構造を創出する。

太陽電池用の結晶薄膜において、光電変換効率に直結する重要パラメータは少数キャリア拡散長である。少数キャリア拡散長の拡大には、キャリアの再結合中心となる欠陥の密度 (バルク及び界面) を低減することが重要となる。成長層の結晶粒界、欠陥密度、界面構造を EBSP 法、DLTS 法、透過型電子顕微鏡 (TEM) 法等でそれぞれ評価すると共に、EBIC 法を用いて少数キャリア拡散長を導出し、欠陥密度と少数キャリア拡散長との関係を明確化する。得られた結果からプロセス改善のポイントを絞り込み、要素技術へとフィードバックする。

以上のプロセスにより BaSi₂/Ge/金属シート構造の結晶性を極限まで高め、高変換効率を達成するのに十分に大きな少数キャリア拡散長 L (BaSi₂: $L > 1 \mu\text{m}$, Ge: $L > 3 \mu\text{m}$) を実現する。

4. 研究成果

研究代表者は、「Al 誘起成長 (AIC: Al-Induced Crystallization)」を開発すると共に非晶質絶縁基板上的非晶質 Ge 薄膜の結晶成長を検討した。ガラス上に Al と Ge を堆積して適切な温度 (<390°C) で熱処理すると、Al 中への Ge の拡散・固溶・析出との過程で層交換が起こる。この際、拡散制御層 (Al₂O₃) を Ge/Al 界面に挿入することで核発生頻度を制御でき、大粒径成長が可能となることを見出した。研究代表者は本法を開発し、Ge 層の大粒径成長 (平均直径: 280 μm)、及び (111) 面方位制御 (配向率: 99%) を低温プロセス (300°C) で達成した。金属箔に対して軽量・安価との利点をもつプラスチック基板への応用が期待できる成果であり、当初の研究計画を上回るインパクト有る成果である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

① K. Toko, N. Fukata, K. Nakazawa, M. Kurosawa, N. Usami, M. Miyao, and T. Suemasu: Temperature dependent Al-induced crystallization of amorphous Ge thin films on SiO₂ substrates, J. Crystal Growth, Vol.

372, 189-192 (2013). 査読有
DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2013.03.031

② R. Numata, K. Toko, N. Saitoh, N. Yoshizawa, N. Usami, M. Miyao, and T. Suemasu: Orientation Control of Large-Grained Si Films on Insulators by Thickness-Modulated Al-Induced Crystallization, *Crystal Growth & Design*, Vol. 13, 1767-1770 (2013). 査読有
DOI: 10.1021/cg4000878

③ K. Toko, M. Kurosawa, N. Saitoh, N. Yoshizawa, N. Usami, M. Miyao, and T. Suemasu: Highly (111)-oriented Ge thin films on insulators formed by Al-induced crystallization, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 101, pp. 072106-1-4 (2012). 査読有
DOI: 10.1063/1.4744962

④ A. Okada, K. Toko, K. O. Hara, N. Usami, and T. Suemasu: Dependence of crystal orientation in Al-induced crystallized poly-Si layers on SiO₂ insertion layer thickness, *J. Crystal Growth*, Vol. 356, pp. 65-68 (2012).
DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.07.015

[学会発表] (計 10 件)

① 沼田諒平, 都甲薫 他: 過飽和制御 Al 誘起成長による多結晶 Ge/非晶質基板の極低温形成, 第60回応用物理学会, 2013年3月28日 神奈川

② 中沢宏紀, 都甲薫 他: Al 誘起成長 Ge 薄膜/ガラスに与える Ge/Al 膜厚効果, 第60回応用物理学会, 2013年3月28日 神奈川

③ 都甲薫 他: Temperature dependent AIC of a-Ge thin films on glass sub., 2012 SSDM, 2012年9月25日 京都

④ 都甲薫 他: Al 誘起成長法による Ge 薄膜/ガラスの(111)面方位制御, 第72回応用物理学会, 2012年9月13日 松山

⑤ 都甲薫: Al 誘起成長法を用いた導電膜上における Si 層の結晶方位制御, 第14回シリサイド系半導体・夏の学校(招待講演), 2012年7月29日 三浦

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 半導体装置およびその製造方法
発明者: 都甲薫、末益崇
権利者: 国立大学法人筑波大学
種類: 特許
番号: 特願 2011-288652
出願年月日: 平成 23 年 12 月 28 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ

<http://www.bk.tsukuba.ac.jp/~ecology/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

都甲 薫 (TOKO KAORU)

筑波大学・数理物質系・助教

研究者番号: 30611280