

令和 3 年 5 月 31 日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2017～2020

課題番号：17H04918

研究課題名(和文) - 族化合物薄膜のモノライク・低温合成技術の構築とユビキタス太陽電池の創製

研究課題名(英文) Low-temperature synthesis of mono-like III-V compound thin films for ubiquitous solar cells

研究代表者

都甲 薫 (Toko, Kaoru)

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号：30611280

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 16,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、軽くて柔らかいプラスチックの上にIII-V族化合物半導体(GaAs)を薄膜で直接合成し、高い効率と広い汎用性を両立した「ユビキタス太陽電池」の基盤技術を構築することを目的とし、研究を推進した。多結晶GaAs薄膜の結晶粒径と分光感度の相関が初めて実験的に明らかになるとともに、ガラス上・プラスチック上として最大粒径のGaAs膜および最高の分光感度が実証された。フレキシブル多接合太陽電池実現の可能性を開拓する成果である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

IoT社会におけるエネルギーの確保のため、あらゆるシーンで太陽光発電を利用する技術が求められている。軽くて柔軟で設置場所を選ばず、かつ限られた面積で大きな電力が得られる「フレキシブル多接合太陽電池」はひとつの解決策であり、その基盤技術が構築された点に本研究の社会的意義がある。多結晶GaAs薄膜の結晶粒径と光学特性の相関が実験的に明らかになったことは学術的に特筆すべき点であり、多結晶系III-V族化合物太陽電池の設計指針としても有用である。

研究成果の概要(英文)：In this research, a group III-V compound semiconductor (GaAs) with a thin film will synthesized directly on a light and flexible plastic substrate to build a basic technology for a "ubiquitous solar cell" that has both high efficiency and wide versatility. For the first time, the correlation between the crystal grain size and the photoresponsivity of a polycrystalline GaAs thin film was clarified experimentally. The GaAs film with the largest grain size on glass and plastic substrates and the highest photoresponsivity were demonstrated. These achievements will open up the possibility of realizing flexible multi-junction solar cells.

研究分野：電気電子材料

キーワード：太陽電池

1. 研究開始当初の背景

ユビキタス・エネルギー社会の実現には、高い変換効率をもちながらどこにでも設置できる新しい太陽電池の開発が求められる。これまで、高効率 (>30%) な太陽電池は、III-V 族化合物半導体 (GaAs 等) とその多接合化によって達成されてきた。しかし、高コストな単結晶基板を含むため応用は限られている。

一方、軽くて柔らかいプラスチックを基板としたフレキシブル太陽電池は、効率で劣るものの汎用性は高い。もし III-V 族化合物をプラスチック上に直接合成できれば、優れた効率と汎用性をあわせつつ革新的な太陽電池が実現する (図 1)。

GaAs あるいはその多接合構造を基板から剥離してプラスチック上に「転写」する技術が国内外で研究されてきた。しかし、転写前の高価な基板や、転写時の均一・大面積形成に課題がある。そこで、安価な絶縁基板 (石英、ガラス、プラスチック) 上に GaAs を直接合成する技術が求められてきた。薄膜太陽電池では、膜厚より十分に大きな結晶粒を有する薄膜は、バルク級の変換効率をもつ「モノライク結晶 (擬似単結晶)」として働くため、大粒径化が高品質化の指針となる。しかし、絶縁基板上に直接合成した多結晶 GaAs 膜は微結晶の劣悪な膜であり、太陽電池の基礎特性である「分光感度」が取得された例もこれまでになかった。

2. 研究の目的

本研究では、軽くて柔らかいプラスチックの上に III-V 族化合物半導体 (GaAs) を薄膜で直接合成し、高い効率と広い汎用性を両立した「ユビキタス太陽電池」の基盤技術を構築することを目指す。具体的には、GaAs が Ge 上に高品質形成されることに着眼するとともに、研究代表者が培ってきた「絶縁体上 Ge 薄膜の結晶粒径制御技術」をシーズとし、プラスチック上に優れた光学特性を有する GaAs 膜を創出することを目的とする。

3. 研究の方法

GaAs は Ge と格子定数がほぼ一致する。したがって、Ge ウェハ上のエピタキシャル成長によって高品質な GaAs 薄膜が得られてきた。研究代表者は、「層交換」や「固相成長」を用いることで、絶縁体上における多結晶 Ge 薄膜の結晶粒径を広範に制御する技術を確認してきた。これらの手法で形成した Ge 薄膜をシード層としてエピタキシャル成長を誘起することで、モノライクな結晶粒径をもつ GaAs 薄膜をプラスチック上に合成する。

4. 研究成果

まずは石英ガラスを基板とし、Ge 薄膜上 GaAs 膜の合成技術確立を目指した。固相成長 (Solid Phase Crystallization: SPC) および Al 誘起層交換 (Al-induced crystallization) を用いることで、様々な結晶粒径を持つ Ge シード層を石英ガラス基板上に作製した (図 2)。SPC-Ge (Group A-C) では、不純物ドーピング (A: undoped, B: Sb-doped, C: As-doped) および熱処理温度 (375-450 °C)、AIC-Ge (Group D) では、AlO_x 界面膜厚 (大気暴露時間 1-10 min) を変調することで結晶粒径を制御した。その後、各 Ge 上に基板温度 550 °C で GaAs 層 (500 nm 厚) を分子線エピタキシャル成長した。

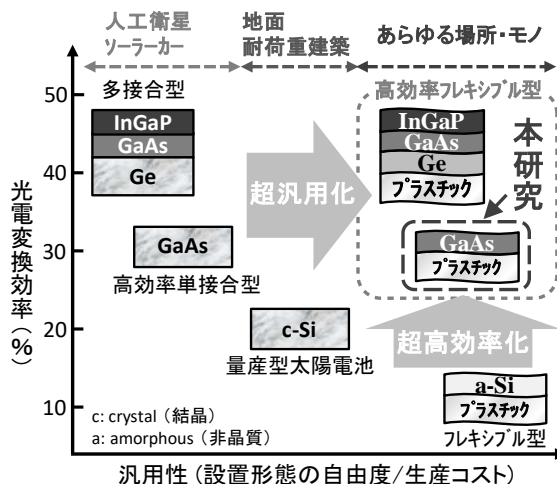


図 1. 本研究の位置づけ

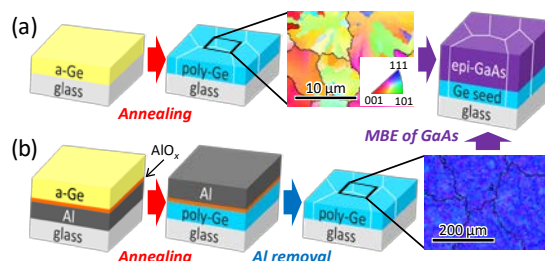


図 2. Ge 薄膜上 GaAs 膜の作成手順。(a) 固相成長で合成した Ge 薄膜 (Group A-C) の利用。(b) Al 誘起成長で合成した Ge 薄膜 (Group D) の利用。各々の試料群について、典型的な Ge 薄膜の EBSD 像を示す (黒線は結晶粒界)。

Group D の試料の断面について、透過型電子顕微鏡法 (TEM) およびエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) から、目的の試料構造が得られていることが分かった (図 3)。Ge 薄膜が大粒径であることに起因し、GaAs 膜中には視野内において結晶粒界は見られない。しかしながら、転位や積層欠陥が多数存在しており、GaAs 成膜条件の最適化の余地は未だ大きい。

電子線後方散乱回折 (EBSD) 測定の結果、SPC-Ge 上の試料 (Group A-C) はランダム配向している一方で、AIC-Ge 上の試料 (Group D) は (111) 配向していることが分かった (図 4 (a) - (d))。また、粒マップから GaAs は Ge シード層の結晶粒径を完璧に引き継いでいることが判った (図 4 (e) - (h))。これらは、各々の Ge シード層の方位・粒マップに酷似しており、GaAs がエピタキシャル成長したことを示している。絶縁体上において、粒径が数 μm を超える GaAs 膜が合成されたのはこれが初めての成果である。

すべての試料について、0.3 V のバイアスにより GaAs に起因した分光感度スペクトルが得られた。分光感度は結晶粒径の増加に伴い顕著に増加し、粒径 $330 \mu\text{m}$ において分 3.0 A W^{-1} に達した (Fig. 5)。これは、多結晶 GaAs 膜の分光感度として最高値である。以上より、多結晶 GaAs 薄膜における結晶粒径と光学特性の相関を実験的に明らかにし、単結晶 GaAs に匹敵する分光感度をもつモノライク GaAs 膜の形成に成功した。

以上で得られた知見を基に、耐熱プラスチック上に合成した AIC-Ge 薄膜上における GaAs 膜の合成を検討した。その結果、適切な成長温度を選択することによって、プラスチックのフレキシビリティを保ちつつ分光感度が得られることを明らかにした。プラスチック上で GaAs 膜の分光感度を取得した初めての例である。さらに、InGaAs や Ge を光吸収層とすることで、長波長領域においても分光感度を取得しており、フレキシブル太陽電池の多接合化に向けた新しい成果も得られた。

以上、本研究によって多結晶 GaAs 薄膜の結晶粒径と分光感度の相関が初めて実験的に明らかになるとともに、ガラス上・プラスチック上として最大粒径の GaAs 膜および最高の分光感度が実証された。当初計画にはなかった長波長領域における分光感度の取得にも成功した。安価で高効率なフレキシブル多接合太陽電池実現の可能性を開拓する成果である。本研究をご支援いただいた日本学術振興会に感謝申し上げます。

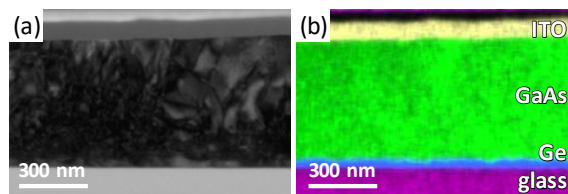


図 3. AIC-Ge 薄膜上に成長した GaAs 膜 (Group D) の断面像。(a) 明視野 TEM 像。(b) EDX 像。ITO 膜は分光感度測定用の電極として形成した。

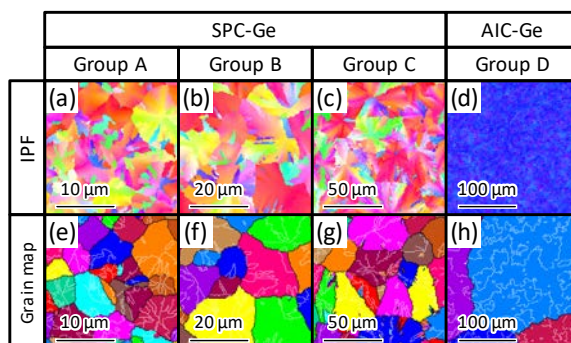


図 4. EBSD 法によって評価した Ge 上 GaAs 膜の結晶性。(a)-(d) 結晶方位。(e)-(h) 粒界マップ。黒線はランダム粒界、白線は双晶粒界を示す。Group A-D において、幅広い粒径をもつ GaAs 膜が得られていることが分かる。

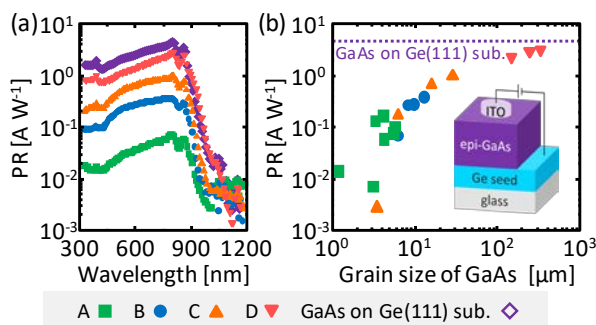


図 5. GaAs 膜における分光感度の評価。(a) 分光感度スペクトル。(b) 分光感度の最大値と GaAs 膜の結晶粒径の相関。点線は単結晶 Ge (111) ウェハ上に形成した GaAs 膜の分光感度。粒径の増加にしたがって分光感度は単結晶 GaAs 膜の値に漸近する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 M. Saito, T. Nishida, N. Saitoh, N. Yoshizawa, T. Suemasu, and K. Toko	4. 巻 124
2. 論文標題 Solid-phase crystallization of gallium arsenide thin films on insulators	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 105623
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.mssp.2020.105623	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 K. Toko and T. Suemasu	4. 巻 53
2. 論文標題 Metal-induced layer exchange of group IV materials	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Physics D: Applied Physics	6. 最初と最後の頁 373002
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-6463/ab91ec	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 T. Nishida, T. Suemasu, and K. Toko	4. 巻 10
2. 論文標題 Improving photoresponsivity in GaAs film grown on Al-induced-crystallized Ge on an insulator	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 15153
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5138677	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 M. Saito, K. Moto, T. Nishida, T. Suemasu, and K. Toko	4. 巻 9
2. 論文標題 High-electron-mobility (370 cm ² /Vs) polycrystalline Ge on an insulator formed by As-doped solid-phase crystallization	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 16558
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-019-53084-7	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 T. Nishida, M. Nakata, T. Suemasu, and K. Toko	4. 巻 681
2. 論文標題 Minority carrier lifetime of Ge film epitaxially grown on a large-grain seed layer on glass	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Thin Solid Films	6. 最初と最後の頁 98-102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tsf.2019.03.019	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 T. Nishida, K. Moto, N. Saitoh, N. Yoshizawa, T. Suemasu, and K. Toko	4. 巻 114
2. 論文標題 High photoresponsivity in a GaAs film synthesized on glass using a pseudo-single-crystal Ge seed layer	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 142103-1-4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5091714	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 T. Imajo, K. Moto, R. Yoshimine, T. Suemasu, and K. Toko	4. 巻 12
2. 論文標題 High hole mobility (>500cm ² V ⁻¹ s ⁻¹) polycrystalline Ge films on GeO ₂ -coated glass and plastic substrates	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 015508-1-4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1882-0786/aaf5c6	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24件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 12件)

1. 発表者名 西田 竹志, 末益 崇, 都甲 薫
2. 発表標題 ガラス上多結晶GaAs膜における粒径 分光感度の相関解明
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西田 竹志, 末益 崇, 都甲 薫
2. 発表標題 ガラス上多接合太陽電池の開発に向けたAl誘起層交換Ge薄膜のシード応用
3. 学会等名 第39回電子材料シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西田 竹志, 末益 崇, 都甲 薫
2. 発表標題 層交換Geシード層を利用した擬似単結晶GaAs膜の合成
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 斎藤 聖也, 西田 竹志, 茂藤 健太, 末益 崇, 都甲 薫
2. 発表標題 固相成長における前駆体高密度化: GaAs薄膜への応用
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 K. Toko
2. 発表標題 Group IV semiconductor thin films on insulators: polycrystallization and device applications
3. 学会等名 The 8th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1 . 発表者名 T. Nishida, T. Suemasu, and K. Toko
2 . 発表標題 Layer exchange technique of Ge for high-efficiency solar cells on glass
3 . 学会等名 The 8th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (国際学会)
4 . 発表年 2021年

1 . 発表者名 T. Nishida, T. Suemasu, and K. Toko
2 . 発表標題 High optical performance of pseudo-single-crystal semiconductors formed on glass using layer-exchanged Ge seed layer
3 . 学会等名 ECS PRIME (国際学会)
4 . 発表年 2020年

1 . 発表者名 M. Saito, T. Nishida, T. Suemasu, and K. Toko
2 . 発表標題 Impact of the Precursor Conditions on the Solid-phase Crystallization of Amorphous GaAs Thin Films on Glass and Plastic Substrates
3 . 学会等名 2020 International Conference on Solid State Devices and Materials (国際学会)
4 . 発表年 2020年

1 . 発表者名 T. Nishida, T. Suemasu, and K. Toko
2 . 発表標題 Seed Layer Technique Leading to High-photoresponsivity GaAs Films on Glass
3 . 学会等名 2020 International Conference on Solid State Devices and Materials (国際学会)
4 . 発表年 2020年

1. 発表者名 西田 竹志, 末益 崇, 都甲 薫
2. 発表標題 擬似単結晶 GaAs 膜のガラス上合成と高分光感度の実証
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 斎藤 聖也, 西田 竹志, 茂藤 健太, 末益 崇, 都甲 薫
2. 発表標題 ガラス上における非晶質GaAs薄膜の固相成長
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西田 竹志, 末益 崇, 都甲 薫
2. 発表標題 大粒径Ge薄膜をシードとしたガラス上多結晶GaAsのMBE成長と分光感度実証
3. 学会等名 第38回電子材料シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 斎藤 聖也, 西田 竹志, 茂藤 健太, 末益 崇, 都甲 薫
2. 発表標題 高品質多結晶Geの固相成長とそのGaAsへの応用?
3. 学会等名 第38回電子材料シンポジウム
4. 発表年 2019年

1 . 発表者名 T. Nishida, T. Suemasu, and K. Toko
2 . 発表標題 Low-temperature synthesis of GaAs films on insulators for wearable solar cells
3 . 学会等名 2019 European Materials Research Society (E-MRS) Fall Meeting (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 T. Nishida, T. Suemasu, and K. Toko
2 . 発表標題 Al-induced layer exchange of Ge for seed layer applications
3 . 学会等名 2019 European Materials Research Society (E-MRS) Fall Meeting (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 T. Nishida, K. Moto, T. Suemasu, and K. Toko
2 . 発表標題 Photoresponsivity of a Pseudo-single-crystal GaAs Film Synthesized on Glass Using a Large-grained Ge Seed Layer for Solar Cell Applications
3 . 学会等名 The 5th Asia-Pacific Conference on Semiconducting Silicides and Related Materials (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 T. Nishida, K. Moto, T. Suemasu, and K. Toko
2 . 発表標題 Structural and optical properties of GaAs film grown on a glass substrate using a large-grained Ge seed layer for solar cell applications
3 . 学会等名 Compound Semiconductor Week 2019 (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Toko and T. Suemasu
2. 発表標題 Low-temperature synthesis of group IV semiconductors on insulators
3. 学会等名 MRS Spring Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西田 竹志, 斎藤 聖也, 茂藤 健太, 末益 崇, 都甲 薫
2. 発表標題 Al誘起成長Ge薄膜をシードとした大粒径GaAs層の形成
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西田 竹志, 茂藤 健太, 都甲 薫, 末益 崇
2. 発表標題 非晶質基板上的多結晶GaAs膜における分光感度の初実証
3. 学会等名 第10回半導体材料・デバイスフォーラム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西田 竹志, 茂藤 健太, 末益 崇, 都甲 薫
2. 発表標題 大粒径Geシード層を利用したガラス上GaAs膜の合成と分光感度実証
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takeshi Nishida, Takashi Suemasu, Kaoru Toko
2. 発表標題 Epitaxial Thickening of a Large-grained Ge Layer on Glass for Solar Cell Applications
3. 学会等名 2018 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Nishida, T. Suemasu, and K. Toko
2. 発表標題 Epitaxial growth of a light absorbing Ge layer on an Al-induced crystallized Ge seed layer
3. 学会等名 60th Electric Materials Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西田 竹志, 中田 充紀, 末益 崇, 都甲 薫
2. 発表標題 Al誘起成長Ge薄膜をシードとした大粒径厚膜Ge層の形成
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 半導体装置とその製造方法および光電変換装置	発明者 都甲薫、末益崇	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2018-164916	出願年 2018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
---------	---------