

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2014～2016

課題番号：26709019

研究課題名(和文)プラスチックを基材とした高効率・多接合型薄膜太陽電池のボトムセル技術

研究課題名(英文) Bottom-cell technology for the high-efficiency tandem thin film solar cell on a plastic substrate

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,300,000円

研究成果の概要(和文)： 高い変換効率と広い汎用性を両立する新規な太陽電池の開発が望まれている。本研究では、高効率かつフレキシブルな多接合薄膜太陽電池の実現を目指し、そのボトムセルとなるプラスチック上Ge薄膜の低温合成手法を検討した。

研究代表者のシーズ技術である「金属誘起層交換法」を用いることで、大粒径のGe(111)薄膜をプラスチック上に形成することに成功した。一方、金属触媒を用いない固相成長法も併せて検討した。その結果、前駆体となる非晶質Ge層の原子密度を制御することで、最高品質の多結晶Ge薄膜を低温合成した。以上、本研究は、フレキシブル多接合太陽電池のボトム層として最高品質のGe薄膜に結実した。

研究成果の概要(英文)： The fabrication of advanced solar cells with a high efficiency and wide application is desired. This study investigates the low-temperature synthesis of Ge thin films on plastic substrates for realizing high-efficiency flexible tandem thin film solar cells.

We successfully fabricated a large-grained Ge(111) thin film on plastic substrate using “metal-induced layer exchange” according to the initial project plan. Moreover, we investigated solid-phase crystallization without using metal catalysts. As a result, we fabricated a high-quality polycrystalline Ge thin film at low temperature by controlling the atomic density of the precursor amorphous Ge thin film. Thus, this study resulted in Ge thin films of the highest quality as a bottom cell for flexible tandem solar cells.

研究分野：半導体工学

キーワード：薄膜 太陽電池 結晶成長 ゲルマニウム

1. 研究開始当初の背景

高い変換効率と広い汎用性を両立する新規な太陽電池の開発が望まれている。バンドギャップの異なる材料を積層する「多接合化」は、高効率化に堅実なアプローチだが、基板となる単結晶 Ge ウェハ等が高価であるため、広汎な普及は困難である。一方、プラスチックフィルムを基材とした「フレキシブル薄膜太陽電池」は、安価で量産性に優れる上、軽量かつ屈曲可能であるため、高い汎用性を有する。もし、プラスチック基板上に高品質な Ge 薄膜が形成されれば、高い効率と汎用性を両立した「フレキシブル多接合薄膜太陽電池」の創出が可能となる。

2. 研究の目的

研究代表者は、絶縁体上に大粒径の Ge 薄膜を低温合成する「Al 誘起層交換」の技術を保有している。本研究では、Al 誘起層交換を用いることでプラスチック基板上に大粒径 p 型 Ge 薄膜を形成し、さらに分子線エピタキシー (MBE: Molecular Beam Epitaxy) 法を用いることで、高品質な Ge 光吸収層を得ることを目指す。すなわち、「擬似単結晶 Ge 薄膜 / プラスチック」の創出を目的とする。

3. 研究の方法

本研究は、(1)プラスチック上 Ge 薄膜の Al 誘起成長、(2)Al 誘起成長 Ge 上における厚膜 Ge 層の MBE 成長、(3)Ge 薄膜の Ag 誘起成長、(4)無触媒多結晶 Ge 薄膜合成 の 4 つのテーマに分類できる。それぞれについて、下記の方法で研究を行った。

4. 研究成果

(1)プラスチック上 Ge 薄膜の Al 誘起成長

本研究のシーズ技術「Al 誘起層交換」の概要を以下に示す。Al と非晶質 Ge を非晶質基板上に形成し、熱処理を行うと、Al 中への Ge 原子の拡散、固溶、析出との過程を経て「層交換」が起こる。結果的に、基板上に多結晶 Ge 薄膜を得ることができる。このとき、Al と Ge の界面に、拡散を制御する層を形成することが重要となる。

これまで、ガラス基板を用いた実験から、Al と Ge の界面層を酸化 Al (AlO_x) とし、325 で 100 時間の熱処理を施すことによって、大粒径 (~100 μm) かつ高 (111) 配向率 (99%) の Ge 薄膜が得られることが判っている。本研究において、界面に酸化 Ge (GeO_x) を採用し、各層の膜厚を適正化することによって (Ge : 50 nm, Al : 50 nm, GeO_x : 2 nm), 180 という低温での層交換を可能とした。一般的なプラスチックの耐熱温度をクリアする温度である。

一方、通常の Al 層交換の条件 (AlO_x 界面、325 熱処理) を耐熱性のあるプラスチック (ポリイミド) 基板 (125 μm 厚) に適応した。得られた Ge 薄膜の結晶方位を電子線後方散乱回折 (EBSD: Electron Backscattering

Diffraction) により評価した結果、Ge 薄膜の結晶方位はほぼランダムであり、結晶粒径は数 μm と小さいことが判明した。この原因として、熱処理時においてポリイミド基板からガスが発生したこと、あるいは Al、Ge 原子がポリイミド中へ拡散・反応したことなどが考えられる。

そこで、ポリイミド基板を SiO_2 や SiN 等の絶縁膜 (100 nm) でコーティングした。その結果、(111) 面方位に高配向した大粒径 (100 μm) の Ge 薄膜が得られることが判明した。(111) 配向面積率および平均結晶粒径を算出し、比較した結果、ポリイミド基板のコーティング、すなわち下地層の挿入によって、(111) 配向率と結晶粒径が劇的に向上することが判った。 SiO_2 層膜上の Ge 薄膜は、 SiO_2 基板上のものと全く同等の結晶性を示している。さらに、SiN 層上の Ge 層においては、 SiO_2 基板の 2 倍に及ぶ極めて大きな結晶粒が得られていることが判明した。すなわち、Ge 層の結晶性が下地の種類に強く依存することが明らかとなった。これは、Ge と下地との界面で不均一核生成が起きていることを示唆している。Ge 層の強い (111) 配向の原因はこれまで未解明であったが、今回の結果より、Ge / 下地の界面エネルギーの最小化が主要因と考えられる。すなわち、核発生頻度が低いことによって、核密度が低くなり、結果として結晶粒径が拡大したと思われる。

得られた SiN 上 Ge 薄膜の結晶微細構造について、透過型電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscopy) で評価した結果、均一な Ge 薄膜が SiN 上に形成されていることが判った。また、Ge 薄膜中には目立った欠陥がなく、高品質であることが判った。

以上、本研究では耐熱性プラスチックを採用し、かつ絶縁膜でコーティングすることによって、ガラス基板上と遜色ない結晶性を有する擬似単結晶 Ge 薄膜を形成することに成功した。

(2) Al 誘起成長 Ge 上における厚膜 Ge 層の MBE 成長

プラスチック基板上に形成した Al 誘起成長 Ge 薄膜をシード (種結晶) とし、光吸収層となる厚膜 Ge 層を分子線エピタキシー法で高品質成長することを試みた。

Al 誘起成長 Ge 薄膜は擬似単結晶サイズの大きな結晶粒 (100 μm) を持っているものの、表面に低品質なアイランド上の Ge 層が発生するとの問題があった。今回、アイランド Ge 層を選択的に除去する技術を新たに開発することで、シード層として良質な表面状態を作り出すことに成功した。これにより、シード層の結晶粒径や方位を引きついで、低欠陥の厚膜 Ge 層 (1 μm) を MBE 成長することができた。

一方、二次イオン質量分析から、MBE-Ge 層中に約 10^{18} cm^{-3} の Al 原子が含まれている

ことが判った。これは、Al 誘起成長 Ge 層に含まれる Al 原子 (約 10^{20} cm^{-3}) が MBE 層へ拡散したことに起因している。太陽電池性能の指標となる少数キャリア寿命をマイクロ波光導電減衰測定で評価した結果、Al 含有量の増大に伴って劣化することが判明した。

以上、Al 誘起成長 Ge 層の高品質化と低欠陥厚膜 Ge 層の形成を達成し、さらに特性劣化要因を明らかにした。金属含有のない光吸収 Ge 層を形成することが今後の課題となる。

(3) Ge 薄膜の Ag 誘起成長

金属誘起成長後の Ge 層中には、固溶限程度の金属が残留することが判っており、Al 原子の場合、 10^{20} cm^{-3} 程度残留する。一方、Ge 中の Ag の固溶限は 10^{10} cm^{-3} 程度であるため、もし Ag 誘起層交換成長が可能となれば、残留金属のない Ge 層の形成が期待される。

Ge/Ag 界面種として様々な材料を検討した結果、 SiO_2 または GeO_2 を用いることで、250 という極めて低温で、Ge の層交換成長に成功した。しかし、得られた Ge 結晶中の Ag 原子はエネルギー分散型 X 線分析 (EDX: Energy Dispersive X-ray spectrometry) の検出下限以下である一方、膜中に Ag ドットが析出することが判明した。これに伴い、Ge 膜の結晶粒径は $1 \mu\text{m}$ 程度となり、Al 誘起成長と比して小粒径となった。

以上、Ge の Ag 誘起層交換においては、極低温での結晶化が可能となる一方、得られる Ge 膜の結晶性は不十分となった。

(4) 無触媒多結晶 Ge 薄膜合成

上記の金属誘起成長法と並行して、金属触媒を用いずに絶縁基板上に多結晶 Ge 薄膜を形成することを検討した。その結果、固相成長の前駆体となる非晶質 Ge 薄膜の密度を制御して大粒径化と粒界障壁の低減を促すことで、低温合成薄膜として最高の正孔移動度を更新した。

具体的には、石英ガラス基板上に、基板加熱 (T_d : 50-200) を行いながら、Ge 薄膜を約 100 nm 分子線堆積した。これらの堆積膜の密度を X 線反射率測定で評価した結果、 T_d の上昇につれて非晶質 Ge 膜が緻密化し、結晶の密度に近づくことが判った。ラマン分光測定から、 $T_d > 175$ においては堆積時の核発生が確認された。また、 T_d の上昇に伴い成長速度は上昇し、 $T_d \geq 100$ の試料では 375 、140 時間での結晶化が確認された。プラスチック上合成をクリアする温度である。成長 Ge 膜の結晶粒径は T_d に強く依存し、 $T_d = 125$ で最大値 ($\sim 5 \mu\text{m}$) となった。この結果は、非晶質 Ge の密度を結晶に近づけることで核成長が促進され大粒径化すること、および 堆積時に発生した初期核は高密度であり小粒径化を促すことを示唆している。電気的特性は結晶粒径を反映し、多結晶 Ge 膜として最低レベルの正孔密度 ($3 \times$

10^{17} cm^{-3}) および最高の正孔移動度 ($340 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) が得られた。

以上、世界最高品質の多結晶 Ge 膜を、プラスチックの耐熱温度以下で合成することに成功した。現在、得られた Ge 膜の光学特性の評価を行っている。また、本知見は Ge にとどまらず、様々な材料への応用も期待される。当初の研究計画には予定していなかった、インパクトある成果である。

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 21 件)

R. Yoshimine, K. Toko, and T. Suemasu: Effect of interlayer on Ag-induced layer exchange crystallization of amorphous Ge thin film on insulator, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 56, 05DE04 (2017). 査読有
DOI: 10.7567/JJAP.56.05DE04

M. Nakata, K. Toko, and T. Suemasu: Effects of Al grain size on metal-induced layer exchange growth of amorphous Ge thin film on glass substrate, *Thin Solid Films*, Vol. 626, 190-193 (2017). 査読有
DOI: 10.1016/j.tsf.2017.02.046

M. Nakata, K. Toko, N. Saitoh, N. Yoshizawa, and T. Suemasu: Orientation control of intermediate-composition SiGe on insulator by low-temperature Al-induced crystallization, *Scripta Materialia*, Vol. 112, 86-88 (2016). 査読有
DOI: 10.1016/j.scriptamat.2016.05.025

K. Toko, N. Oya, M. Nakata, and T. Suemasu: Sn-inserted Al-induced layer exchange for large-grained GeSn thin films on insulator, *Thin Solid Films*, Vol. 616, 316-319 (2016). 査読有
DOI: 10.1016/j.tsf.2016.08.046

K. Toko, M. Nakata, W. Jevasuwan, N. Fukata, and T. Suemasu: Vertically Aligned Ge Nanowires on Flexible Plastic Films Synthesized by (111)-Oriented Ge Seeded Vapor-Liquid-Solid Growth, *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 7, 18120 (2016). 査読有
DOI: 10.1021/acsami.5b05394

M. Nakata, K. Toko, W. Jevasuwan, N. Fukata, N. Saitoh, N. Yoshizawa, and T.

Suemasu: Transfer-free synthesis of highly ordered Ge nanowire arrays on glass substrate, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 107, 133102 (2015). 査読有
DOI: 10.1063/1.4932054

K. Toko, N. Oya, N. Saitoh, N. Yoshizawa, and T. Suemasu: 70 °C synthesis of high-Sn content (25%) GeSn on insulator by Sn-induced crystallization of amorphous Ge, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 106, pp. 082109-1-4 (2015). 査読有
DOI: 10.1063/1.4913744

K. Toko, M. Nakata, A. Okada, M. Sasase, N. Usami, and T. Suemasu: Influence of Substrate on Crystal Orientation of Large-Grained Si Thin Films Formed by Metal-Induced Crystallization, *International Journal of Photoenergy*, Vol. 2015, pp.790242 (2015). 査読有
DOI: 10.1155/2015/790242

K. Toko, K. Nakazawa, N. Saitoh, N. Yoshizawa, and T. Suemasu: Improved surface quality of the metal-induced crystallized Ge seed layer and its influence on subsequent epitaxy, *Crystal Growth & Design*, Vol. 15, pp. 1535-1538 (2015). 査読有
DOI: 10.1021/acs.cgd.5b00060

N. Oya, K. Toko, N. Saitoh, N. Yoshizawa, and T. Suemasu: Effects of flexible substrate thickness on Al-induced crystallization of amorphous Ge thin films, *Thin Solid Films*, Vol. 583, pp. 221-224 (2015). 査読有
DOI: 10.1016/j.tsf.2015.03.072

K. Nakazawa, K. Toko, and T. Suemasu: Effect of diffusion control layer on reverse Al-induced layer exchange process for high-quality Ge/Al/glass structure, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 44, pp. 1377-1381 (2015). 査読有
DOI: 10.1007/s11664-014-3521-7

K. Nakazawa, K. Toko, and T. Suemasu: Removal of Ge Islands in Al-induced layer-exchanged Ge thin films on glass substrates by selective etching technique, *Jpn. J. Appl. Phys. Conf. Proc.*, Vol. 3, 011402 (2015). 査読有
DOI: 10.7567/JJAPCP.3.011402

K. Toko, K. Nakazawa, N. Saitoh, N. Yoshizawa, and T. Suemasu: Self-organization of Ge(111)/Al/glass structures through layer exchange in metal-induced crystallization, *CrystEngComm*, Vol. 16, pp. 9590-9594 (2014). 査読有
DOI: 10.1039/C4CE01252F

N. Oya, K. Toko, N. Saitoh, N. Yoshizawa, and T. Suemasu: Direct synthesis of highly textured Ge on flexible polyimide films by metal-induced crystallization, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 104, pp. 262107-1-4 (2014). 査読有
DOI: 10.1063/1.4887236

K. Toko, R. Numata, N. Oya, N. Fukata, N. Usami, and T. Suemasu: Low-temperature (180 °C) formation of large-grained Ge (111) thin film on insulator using accelerated metal-induced crystallization, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 104, pp. 022106-1-4 (2014). 査読有
DOI: 10.1063/1.4861890

K. Toko, R. Numata, N. Saitoh, N. Yoshizawa, N. Usami, and T. Suemasu: Selective formation of large-grained, (100)- or (111)-oriented Si on glass by Al-induced layer exchange, *J. Appl. Phys.*, Vol. 115, pp. 094301 (2014). 査読有
DOI: 10.1063/1.4867218

K. Toko, K. Nakazawa, N. Saitoh, N. Yoshizawa, N. Usami, and T. Suemasu: Orientation control of Ge thin films by underlayer-selected Al-induced crystallization, *CrystEngComm*, Vol. 16, pp. 2578-2561 (2014). 査読有
DOI: 10.1039/c3ce42057d

K. Nakazawa, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu: Al-induced crystallization of amorphous-Ge thin films on conducting layer coated glass substrates, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 53, 04EH01 (2014). 査読有
DOI: 10.7567/JJAP.53.04EH01

R. Numata, K. Toko, N. Oya, N. Usami, and T. Suemasu: Structural characterization of polycrystalline Ge thin films on insulators formed by diffusion-enhanced Al-induced layer exchange, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 53, 04EH03 (2014). 査読有

DOI: 10.7567/JJAP.53.04EH03

R. Numata, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu: Large-grained (111)-oriented Si/Al/SiO₂ structures formed by diffusion-controlled Al-induced layer exchange, Thin Solid Films., Vol. 557, pp. 147-151 (2014). 査読有

DOI: 10.1016/j.tsf.2013.08.044

②R. Numata, K. Toko, K. Nakazawa, N. Usami, and T. Suemasu: Growth promotion of Al-induced crystallized Ge films on insulators by insertion of a Ge membrane below the Al layer, Thin Solid Films., Vol. 557, pp. 143-146 (2014). 査読有

DOI: 10.1016/j.tsf.2013.08.040

〔学会発表〕(計 33 件)

都甲薫 他: Al 誘起層交換による Si_{1-x}Ge_x 熱電薄膜の低温合成, 第 78 回応用物理学会春季学術講演会, 2017 年 3 月 16 日, パシフィコ横浜 (神奈川)

都甲薫 他: SiGe 薄膜の低温合成技術と熱電変換への応用, 応用物理学会シリコンテクノロジー分科会研究集会(招待講演), 2016 年 11 月 14 日, 産業技術総合研究所(つくば)

都甲薫 他: IV 族半導体薄膜の金属誘起層交換成長 現象の理解と制御, 第 8 回半導体材料・デバイスフォーラム(招待講演), 2016 年 11 月 5 日, くまもと県民交流館パレア(熊本)

都甲薫 他: プラスチック上 Ge 薄膜の結晶方位制御と垂直配向ナノワイヤ合成, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016 年 3 月 20 日, 東京工業大学(東京)

都甲薫 他: 金属誘起層交換成長による非晶質基板上 Ge 薄膜の結晶方位制御, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会(招待講演), 2014 年 9 月 17 日, 北海道大学(札幌)

都甲薫 他: 非晶質絶縁体上における大粒径 Ge(111)薄膜の Al 誘起低温成長, シリコン材料・デバイス研究会(招待講演), 2014 年 4 月 10 日, 沖縄県青年会館(沖縄)

K. Toko et al.: Large-grained Ge Thin Films on Glass Formed by Al-induced Crystallization for Inexpensive Tandem Solar Cells, 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Nov. 25, 2014, Kyoto International Conference

Center (Kyoto).

〔産業財産権〕

出願状況(計 2 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 2014-002023

出願年月日: 平成 26 年 1 月 8 日

国内外の別: 国内

名称: 半導体装置とその製造方法

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 2017-037505

出願年月日: 平成 29 年 2 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