

報告番号	甲 第 13596 号
------	-------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 スクリーン印刷を用いた Si 系IV族半導体合金の結晶成長に関する研究
(Research on crystal growth of Si-based group IV semiconductor alloys using screen printing)

氏 名 中原 正博

論 文 内 容 の 要 旨

本研究では、III-V族多接合型太陽電池ボトムセル用エピウェハへの応用に向け、スクリーン印刷と短時間で熱処理を組み合わせた低コストで簡便、且つ高速プロセスを用いたSi基板上へのSiGe層やSiSn層の結晶成長に関する研究を行なった。

第一章では、太陽電池セルの現状やSi基板上へのSiGe層、SiSn層の作製技術と課題に関する研究背景、ならびに本研究の目的を述べた。近年、世界人口の増加と発展途上国における経済成長などにより、世界の一次エネルギー消費は拡大を続けている。エネルギー源ごとの内訳では、石油・石炭・天然ガスなどの化石燃料を使用した発電量が70%以上のシェアを占めており、地球温暖化の原因となる二酸化炭素排出量の伸びが懸念される。一方、発電の過程で二酸化炭素を排出しない原子力発電は、安全性や放射性廃棄物管理問題など、人類の健康被害に関する課題が露呈しており、世界各国が脱原発の姿勢を示している。そのような中、発電時に二酸化炭素を排出せず、地球や人体に害を与えないクリーンな発電である再生可能エネルギーが重要度を増してきている。特に、太陽光が降り注ぐ限り半永久的に利用可能である太陽光発電が市場拡大を続けており、今後も年間100GWを超える量が導入されると見込まれている。ここで、発電を司る太陽電池セルの変換効率について、現在市場で最も普及している結晶Si系太陽電池セルは、商用ベースにおいてもその理論効率である約30%に近づいてきており、高効率化の手段として、多接合型太陽電池セルが注目されている。しかし、代表的な多接合型太陽電池セルではボトムセルにSiに比べ高価なGe単結晶基板を用いているため、民生用として広く普及させるためには、Geに代わる安価なボト

ムセルの開発が求められている。そこで我々は、Ge ボトムセルの代替として、Si 基板上にエピタキシャル成長させた SiGe 層や SiSn 層に着目している。Si と Ge は全率固溶体を形成するため組成比によってバンドギャップを 0.66-1.1 eV の間で自在に制御できる。また、Si 基板上に段階状の組成傾斜層を用いて低転位密度とした SiGe 層をボトムセルとした研究では、32.5%という高い変換効率が報告されている。一方、SiSn は 20 %以上の Sn 添加により直接半導体となることが理論計算により示されており、また Si に比べてバンドギャップが狭くなることから、赤外領域での光吸収係数が向上するとの報告もあり、ボトムセルとしての高機能化が期待される。そこで、Si 基板上に SiGe 層や SiSn 層を結晶成長させるプロセスとして、従来の分子線エピタキシー法や化学気相成長法と比較して低コストで簡便なスクリーン印刷と短時間熱処理を組み合わせた高速プロセスに着目した。このプロセスは、今日の結晶 Si 系太陽電池セルにおける Al ペーストを用いた裏面電界効果形成技術として広く普及しており、Al ペースト中に Ge や Sn を添加することで、短時間で Si 基板上に SiGe 層や SiSn 層をエピタキシャル成長できることが期待される。そこで本研究の目的は、Si 基板上への SiGe 層や SiSn 層の結晶成長に関して、ペースト配合や熱処理条件の影響について調査することとした。

第二章では、本研究で用いた試料作製装置及び評価設備に関して、それらの測定原理と解析方法について述べた。

第三章では、Si 基板上への SiGe 層の結晶成長について、始めにペースト中のアルミニウム粉末、及びゲルマニウム粉末の影響について述べた。ここでは、アルミニウム粉末とゲルマニウム粉末の配合比率の異なる 5 種類のペーストを作製し、それぞれ Si(100)基板に印刷後、Ar 雰囲気下で 800°C1 分間の熱処理を行ない、得られた試料の結晶構造、断面観察、組成分析を実施した。その結果、ペースト中の Al 濃度が増加するにつれ SiGe/Si 界面が平坦になり、ペースト中の Ge 濃度が増加するにつれ SiGe 層中の Ge 濃度が高くなり、SiGe 層中で Ge は表面に向かって濃度が高くなることが分かった。つまり、一定時間での成長を考えると、SiGe/Si 界面の平坦性と高 Ge 濃度化はトレードオフにあることが明らかとなった。ここで、800°Cにおける Al-Si-Ge の等温断面図を見ると、ペースト中のアルミニウム粉末配合比が大きい場合、液相中に溶解する Si 量が多くなることが分かった。そこで、Si の溶解量が多くなると SiGe/Si 界面が平坦になり、逆に少ないとラフになるという仮説を立て、800°Cで平坦な SiGe/Si 界面が得られた Al:Ge=70:30 mol%のペーストを用いて、熱処理温度を 600°Cまで下げて SiGe/Si 界面の観察を実施した。その結果、600°Cでの Al-Si-Ge 等温断面図を見ると、800°Cと比較して液相中に溶解する Si 量が少なくなることが分かり、断面 SEM 観察の結果、SiGe/Si 界面がラフになることが分かった。つまり、ペースト中のアルミニウム粉末配合比を変化させることで Si 基板の溶解量が変化し、形成される SiGe/Si 界面の平坦性が変化することが明らかとなった。次に、Scheil モデルに基づき冷却過程における液相と固相の成分変化を計算した。その結果、冷却初期は液相中の Al の割合が増加し SiGe のダイヤモンド相が析出し、540°C以下では液相中の Al の割合が減少し Al-Ge の FCC

相が析出してくることが分かった。加えて、ダイヤモンド相中の Ge 組成は温度低下に伴い増加しており、EDX や XRD の評価結果を良く反映していることが明らかとなった。つまり、平衡状態図を用いた考察により実験事実が良く説明できたため、今回の成長では過飽和度が小さく、熱平衡に近い状態で結晶成長が起こっていることを見出した。次に、熱処理条件について 700°C から 900°C まで実験を行い、熱処理温度が低い方が高 Ge 濃度の SiGe 層を形成できることが明らかとなり、また熱処理温度が高くなるに伴い、SiGe 層が(111)をファセットにピラミッド型に成長することが明らかとなった。最後に、低温での熱処理による高 Ge 濃度の SiGe 層の作製を目指し、アルミニウム粉末よりも融点の低いアルミニウム-ゲルマニウム共晶合金粉末をアトマイズ法により作製し、SiGe 層の結晶成長を評価した。その結果、500°C で 1 分間の熱処理において、アルミニウム粉末とゲルマニウム粉末を個別に用いた場合よりも、高 Ge 濃度の SiGe 層が形成されることが明らかとなった。また、得られた SiGe 層の断面形状がピラミッド型に成長していることから、アルミニウム-ゲルマニウム共晶合金粉末を使うことで、低温での液相エピタキシャル成長が助長されることを見出した。

第四章では、Si 基板上への SiSn 層の結晶成長について、始めにペースト中のアルミニウム粉末、及びスズ粉末の影響について述べた。ここでは、アルミニウム粉末とスズ粉末の配合比率の異なる 5 種類のペーストを作製し、それぞれ Si(100)基板に印刷後、Ar 雰囲気下で 800°C、及び 900°C 1 分間の熱処理を行ない、得られた試料の結晶構造、断面観察、組成分析を実施した。その結果、ペースト中の Al 濃度を 70 から 80 mol% とした際に膜厚 10 μ m 以上の平坦な SiSn/Si 界面を有する SiSn 層が形成され、SIMS 分析の結果、SiSn 中の Sn は Al と同じプロファイルを示し、その濃度は熱平衡固溶限となる 0.1 % 程度であることが明らかとなった。また、SPring-8 での蛍光 X 線ホログラフィー測定の結果から、ダイヤモンド格子中において Si を置換した位置に Sn が存在していることが明らかとなった。しかし、SiSn 層内でのクラスタリングや、Si 基板表面への Sn の析出などが明らかとなり、熱平衡近傍で結晶成長が起きる本プロセスにおいての高 Sn 濃度化は限界であることが示唆された。そこで、非平衡状態での結晶成長として、レーザーアニールに挑戦した。レーザーアニールは、熱平衡から大きくずれた短時間パルス過程であることが特徴であり、パルスレーザー光と固体との相互作用により様々な相変化を誘発できる。また、Al ペーストのスクリーン印刷とレーザーアニールを組み合わせた手法は、太陽電池セルの裏面電界効果形成プロセスとして技術的に確立されており(Laser Fired Contact)、ペースト中に Ge や Sn を添加することで、Si 基板上への SiGe 層や SiSn 層のエピタキシャル成長が期待できる。そこで、Si(100)基板上に Al:Sn=70:30 mol% のペーストをスクリーン印刷により塗工し、波長 1080 nm の CW レーザーを用いてレーザーの出力密度を 3.8×10^5 W/cm² とし、大気中でのレーザーアニールを実施した。その結果、Si 基板の深さ方向に基板全体が溶融しており、均一な層形成ではなく、Si-rich、Al-Si、Sn-rich の結晶に分布していることが分かった。これは、今回用いたレーザーの照射エネルギーが大きすぎて、Si の固化温度以上になって

も熔融状態となっており、更なる温度低下において突然固化が始まる過冷却状態に移行したことで、粒径の小さな結晶が急激に増えたと考えられた。従来の太陽電池セルにおいては、赤外光 CW レーザーではなく、紫外や可視光領域のパルスレーザーを用いて、ペーストと Si 基板界面を局所的にアニールしており、今後レーザー条件の検討を進めていく。

第五章では、本研究の結論と今後の課題について述べた。本研究では、Al-Ge ペーストや Al-Sn ペーストを用いたスクリーン印刷と熱処理を組み合わせた低コストでかつ簡便なプロセスによって、Si 基板上に SiGe 層や SiSn 層をエピタキシャル成長させることに成功した。また、本手法で得られた SiGe 層は表面に向かって Ge 濃度が高くなる組成傾斜を有しており、格子不整合度が大きい多接合型太陽電池の場合、各セル間に組成傾斜層を設けることで、セル内の転位密度を低減できることもあり、本手法で得られた組成傾斜 SiGe 層をバッファ層として利用できる可能性があると考えられる。今後は、金属粉末の形状や粒度分布、またペーストを構成する樹脂や無機ガラスフリットの影響について調査するとともに、レーザーアニール条件の最適化も進めていきたい。スクリーン印刷とレーザーアニールによる結晶成長を実現できれば、ターンキープロセスで大面積に SiGe 層や SiSn 層を結晶成長させることが可能となり、飛躍的な市場の拡大が期待される。