

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

中原 正博

Contents

第1章 研究背景	1
1-1 世界のエネルギー事情.....	1
1-2 太陽光発電の現状.....	2
1-3 太陽電池セルの現状.....	3
1-4 太陽電池セルの高効率化と課題.....	4
1-4-1 多接合型太陽電池.....	4
1-4-2 III-V族多接合型太陽電池の課題.....	5
1-5 Si系IV族半導体合金をボトムセルに用いたIII-V族多接合型太陽電池	6
1-6 Si基板上へのSiGe、SiSnの作製技術と課題.....	7
1-7 結晶Si系太陽電池におけるAlペーストを用いた裏面電界効果形成技術.....	8
1-8 スクリーン印刷によるSi基板上へのペースト塗工技術.....	9
1-9 本研究の目的とアウトライン.....	10
第1章 参考文献	11
第2章 試料作製装置及び評価設備.....	12
2-1 粉体物性評価装置.....	12
2-1-1 粒子径分布測定装置.....	12
2-1-2 熱重量示差熱分析(TG-DTA)	13
2-2 ペースト作製装置.....	14
2-2-1 遊星式攪拌装置.....	14
2-2-2 3本ロールミル装置.....	15
2-3 ペースト粘度測定装置.....	16
2-4 ペースト粒度分布測定 (グラインドゲージ).....	17
2-5 スクリーン印刷装置.....	18
2-6 高速熱処理(RTA)装置	19
2-7 その場観察装置 (顕微鏡用特殊結晶炉).....	20
2-8 走査型電子顕微鏡(SEM)、エネルギー分散型X線分析法(EDX)	21
2-9 二次イオン質量分析(SIMS).....	22
2-10 X線回折法 (XRD).....	23
2-10-1 2θ 測定.....	23
2-10-2 逆格子空間マッピング(RSM)測定.....	24
2-10-3 Ge組成の算出.....	24
2-10-4 緩和率の定義.....	25
第2章 参考文献	26
第3章 スクリーン印刷によるSi基板上へのSiGe層の作製.....	27
3-1 背景	27

3-2	ペースト中のアルミニウム粉末、及びゲルマニウム粉末配合比の影響	30
3-2-1	はじめに	30
3-2-2	試料作製方法	30
3-2-2-1	ペースト作製方法	30
3-2-2-2	評価基板作製方法	31
3-2-3	XRDによる評価	32
3-2-4	SEMによる評価	34
3-2-5	考察	36
3-3	熱処理条件の影響調査	44
3-3-1	はじめに	44
3-3-2	評価基板作製方法	44
3-3-3	XRDによる評価	44
3-3-4	SEMによる評価	47
3-4	アルミニウム-ゲルマニウム共晶合金粉末による影響調査	49
3-4-1	はじめに	49
3-4-2	試料作製方法	49
3-4-2-1	ガスアトマイズ法による Al-Ge 合金粉末作製方法	49
3-4-2-2	ペースト作製方法	54
3-4-2-3	評価基板作製方法	55
3-4-3	XRDによる評価	56
3-4-4	SEMによる評価	58
3-4-5	考察	59
第3章	参考文献	64
第4章	スクリーン印刷による Si 基板上への SiSn 層の作製	65
4-1	背景	65
4-2	ペースト中のアルミニウム粉末、及びスズ粉末配合比の影響	67
4-2-1	はじめに	67
4-2-2	試料作製方法	67
4-2-2-1	ペースト作製方法	67
4-2-2-2	評価基板作製方法	68
4-2-3	XRDによる評価	69
4-2-4	SEMによる評価	70
4-2-5	SIMSによる評価	72
4-2-6	考察	73
4-3	スクリーン印刷とレーザーアニールを組み合わせた SiSn の結晶成長	76
4-3-1	はじめに	76

4-3-2 試料作製方法.....	77
4-3-3 SEMによる評価.....	77
第4章 参考文献.....	80
第5章 結論.....	81
研究業績リスト.....	83
謝辞.....	85

第1章 研究背景

1-1 世界のエネルギー事情

2018年の世界の一次エネルギー消費は石油換算138.6億トンに達し、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、2040年まで毎年1.3%ずつ増加すると予測されている。また、図1-1に示す発電エネルギー源ごとの内わけでは、石油・石炭・天然ガスなどの化石燃料を使用した発電源が70%以上のシェアを占めており、地球温暖化の主な原因となる二酸化炭素の排出量の伸びが懸念される。更に、これらの化石資源の埋蔵量は有限であり、産出国が政治的に不安定な中東地域に偏在しているため、エネルギーの安定調達という観点からも不安要素が付きまとう。一方、ウラン燃料の核分裂時に発生する熱を利用することで、発電の過程で二酸化炭素を排出しない原子力発電は、地球温暖化防止の観点で優れた発電方法の一つである。また、燃料となるウランは、カナダ、オーストラリア、アメリカ、南アフリカ、インドなどでも採掘されており、資源の中東依存度を低下させるという点からも有望な発電方法である。しかし、2011年3月11日に発生した東日本大震災に伴う福島第一原子力発電所の事故により、その安全性、及び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されたことから、世界各国が脱原発への転換を検討し始めている。ドイツは2022年末までに、国内の全原子力発電を停止することを政策で定め、ベルギー、スペイン、スイスも、今後原子力発電の新設禁止を国として掲げている。このような背景から、エネルギー源が枯渇することなく、世界中のどこでもエネルギー源を調達することができ、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は、全世界でその重要度を増してきている。国際エネルギー機関（IEA）によると、2018年から2030年にかけて、風力、太陽光、地熱などの再生可能エネルギー発電は2.1~3.2倍に増加すると予測されている。

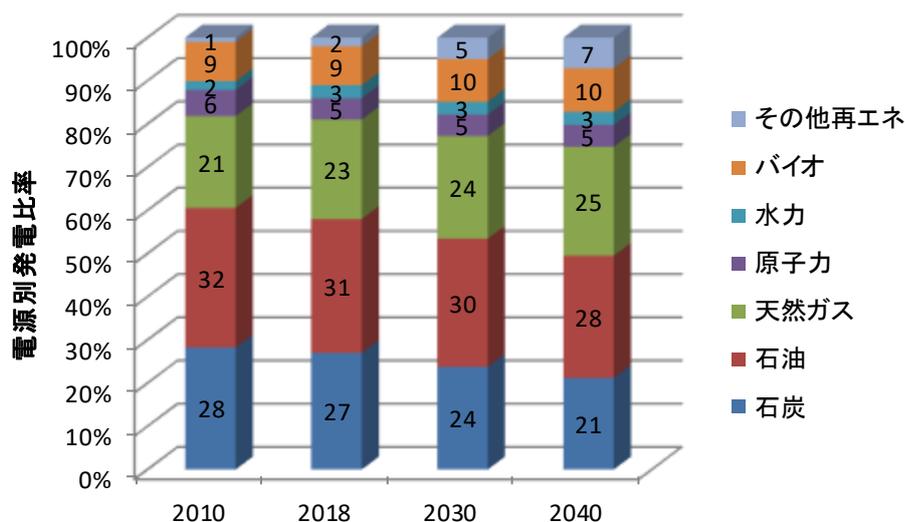


図 1-1 世界のエネルギー源別需要展望 [1]

1-2 太陽光発電の現状

代表的な再生可能エネルギーである太陽光発電は、太陽の光が持つエネルギーを電気に変えることで発電するため、太陽光が降り注ぐ限り半永久的に利用可能であり、地域偏在性が無いエネルギーである。世界の代表的な自然エネルギー政策ネットワーク組織であるREN21の2020年度報告書によると、図1-2に示す通り、2019年度に世界で導入された自然エネルギーの内、太陽光発電が約110GWと全体の55%を占め、今後も世界的な導入量は増えていくと予測されている [2]。また、図1-3に示す2018年の国別導入量を見ると、中国が45GWと全体のおよそ半分を占め、次いでインド、米国が10GWを超える量となっており、累積導入量で見ても、中国が176GWと2位の米国62GWに対して2倍以上の導入量となっており、脱炭素化へ向けた中国の国家政策が市場を牽引する構図となっている [3]。

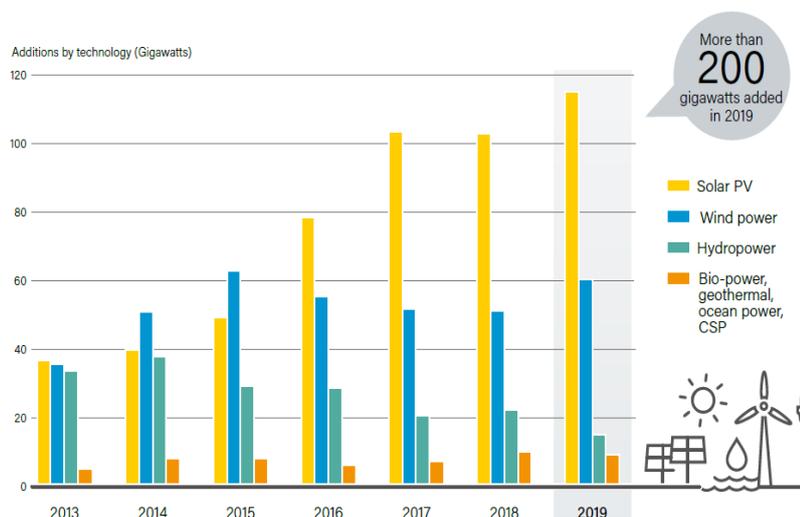


図 1-2 世界の自然エネルギー導入量推移 [2]

年間導入量				累積導入量	
	国名	年間導入量		国名	累積導入量
1位	中国	45.0GW	1位	中国	176.1GW
2位	インド	10.8GW	2位	米国	62.2GW
3位	米国	10.6GW	3位	日本	56.0GW
4位	日本	6.5GW	4位	ドイツ	45.4GW
5位	オーストラリア	3.8GW	5位	インド	32.9GW
6位	ドイツ	3.0GW	6位	イタリア	20.1GW
7位	メキシコ	2.7GW	7位	英国	13.0GW
8位	韓国	2.0GW	8位	オーストラリア	11.3GW
9位	トルコ	1.6GW	9位	フランス	9.0GW
10位	オランダ	1.3GW	10位	韓国	7.9GW

図 1-3 太陽光発電国別導入量 [3]

1-3 太陽電池セルの現状

現在、市場で最も普及しているのは結晶 Si 系太陽電池セルで、市場の 95%を占めている [4]。これは、地球上で Si が酸素に次いで 2 番目に多い元素であり、また、Si のバンドギャップが 1.12eV と太陽光の吸収に適した物性を有するため、太陽電池の大量生産に最適な材料であることが大きい。

図 1-4 に示す通りセル構造別に見てみると、太陽電池の技術ロードマップを提供している International Technology Roadmap for Photovoltaics (ITRPV)の報告によれば、p 型 Si 基板をベースとする Passivated Emitter and Rear Cell (PERC)の占める割合が最も多く、今後も市場シェアを拡大していくことが予想されている [5]。

一方、結晶 Si 系太陽電池セルの変換効率に関しては、2017 年に株式会社カネカが n 型 Si 基板をベースとするバックコンタクト型ヘテロジャンクションセルにて世界最高記録となる 26.7%を達成している [6]。また、近年目覚ましい技術革新を遂げている中国の大手太陽電池パネルメーカーである LONGi Solar は、2019 年に、156.75mm 角の商用サイズウェハーを用いて、PERC セルでの世界最高記録となる 24.06%を達成している。

このように、近年の目覚ましい技術革新により、結晶 Si 系太陽電池セルの変換効率は、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、これ以上の飛躍的な変換効率の向上は難しくなっている。しかしながら、太陽電池の更なる普及に向けては、商用ベースにおいて高い変換効率を有する太陽電池セルの開発が求められている。

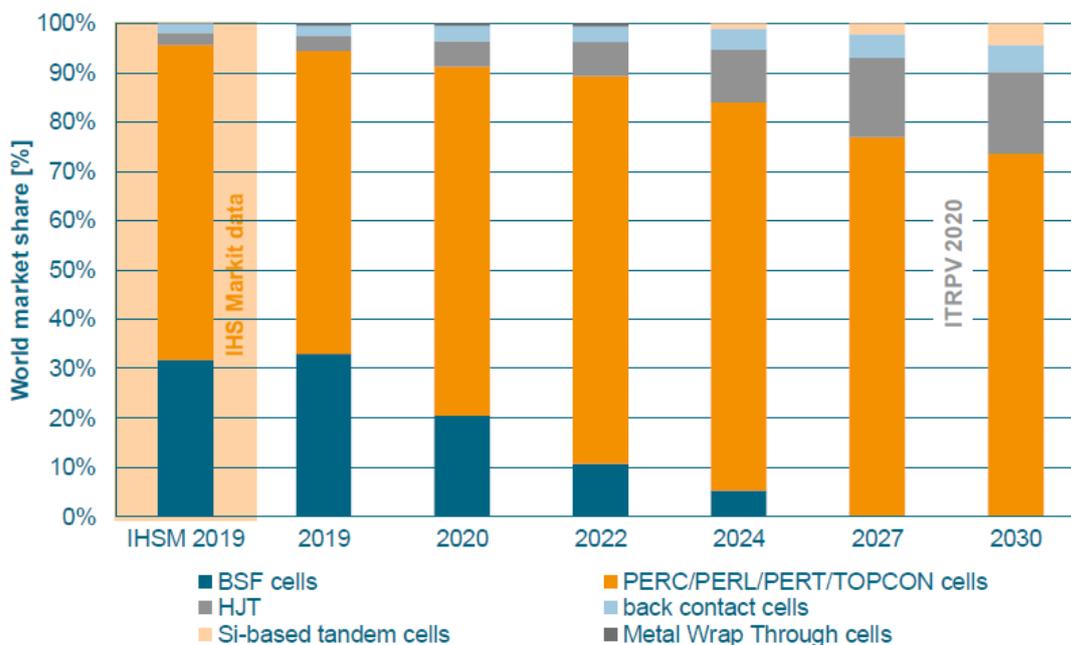


図 1-4 太陽電池セル構造別の市場シェア [5]

1-4 太陽電池セルの高効率化と課題

1-4-1 多接合型太陽電池

これまで述べてきた結晶 Si 系太陽電池のように、1つの半導体材料から成る太陽電池では、幅広いエネルギー分布を持つ太陽光をエネルギー変換する場合に、バンドギャップよりも低いエネルギーを持つ光を透過してしまう「透過損失」と、入射光の持つ半導体材料のバンドギャップ以上のエネルギーが熱として失われてしまう「熱損失」によって、理論変換効率は約 30%程度に制限されてしまう [7]。

そこで、図 1-5 に示すように、太陽光の入射側からワイドギャップ→ナローギャップとなるようにバンドギャップの異なる複数の太陽電池を積層することで、上部セルで吸収されない透過光を下部セルで吸収することができる多接合型太陽電池が、高効率化の手段として着目されている。

とりわけ、組成比や構成元素の制御により様々な組み合わせのバンドギャップエネルギー半導体を任意に形成でき、高品質の単結晶薄膜が作製できる III-V 族化合物半導体材料が盛んに研究されている。図 1-6 に示す人工衛星の電源として実用化されている III-V 族多接合型太陽電池では、InGaP (1.86eV) トップセル、InGaAs (1.40eV) ミドルセル、Ge (0.65eV) ボトムセルの 3 接合にて構成されており、350 倍集光時において 41.6%もの高い変換効率が記録されている [9]。この太陽電池においては、トップセル、ミドルセル、ボトムセルとそれぞれの結晶の格子定数がほぼ一致しており、発生した光子のロスを低減する工夫がなされている。また、2013 年には、シャープより、InGaP/GaAs/InGaAs の構成にて、非集光で 37.9%が報告されており、現在でも世界記録となっている [10]。

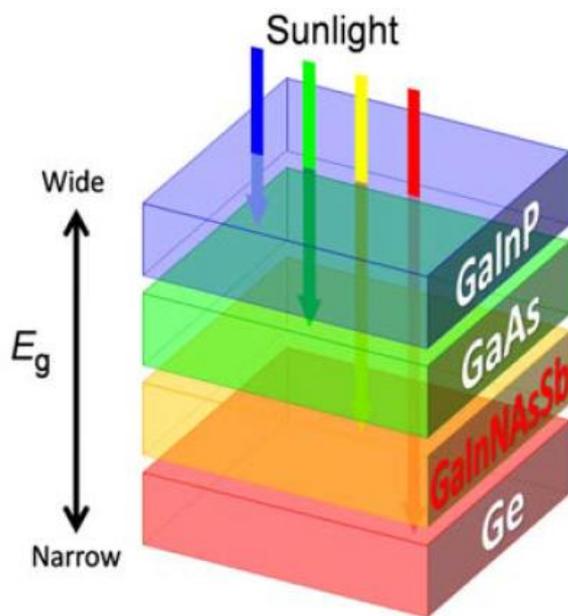


図 1-5 多接合型太陽電池セルにおける光吸収 [8]

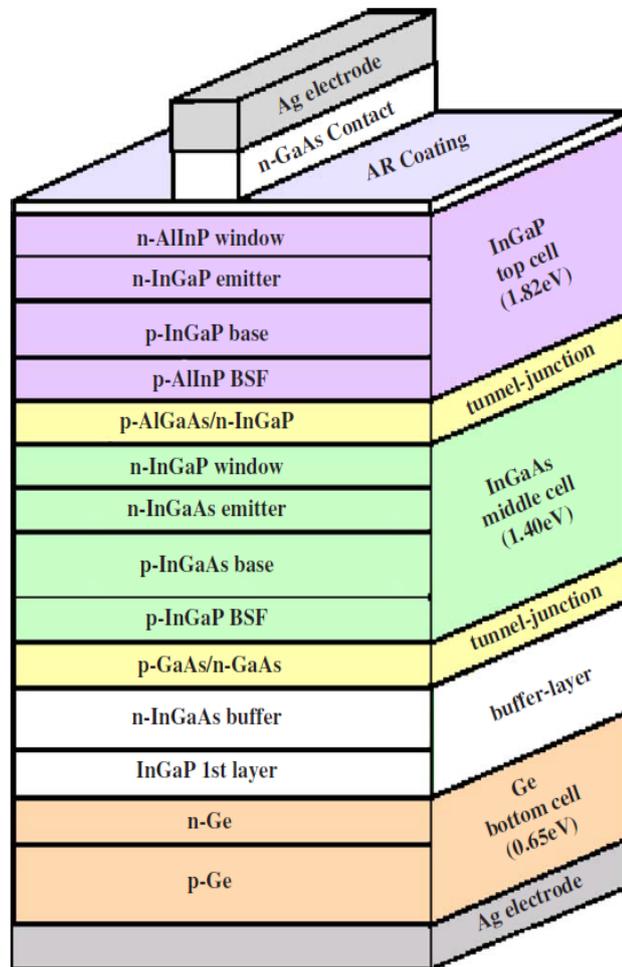


図 1-6 InGaP/InGaAs/Ge 3 接合型太陽電池セル構造 [9]

1-4-2 III-V 族多接合型太陽電池の課題

これまで述べてきたように、III-V 族太陽電池セルは、市場に普及している結晶 Si 系太陽電池セルに比べ高い変換効率を達成できるが、材料コストが高価であることが課題である。この要因として、In や Ga といった希少金属を原材料として使用していること、更に、基板材料に Ge を使用していることが挙げられる。特に、Ge 単結晶基板は、Si 単結晶基板に比べて非常に高価であり、Ge に代わる安価なボトムセル材料の開発が求められている。また、図 1-6 に示した Ge をボトムセルに用いた構造では、Ge のバンドギャップが 0.65eV と小さすぎることから、ボトムセルで発生する光電流が、トップセル、及びミドルセルで発生する光電流より大きく、余分な電流は電力として取り出すことができない。

1-5 Si系IV族半導体合金をボトムセルに用いたⅢ-V族多接合型太陽電池

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Si系IV族半導体合金であるシリコンゲルマニウム(SiGe)、及びシリコンスズ(SiSn)に着目している。これらの材料は、地殻中に豊富に存在するSiを含む材料であるため、Geと比較して低コスト、かつ環境的にも無害な材料である。

また、SiとGeは、全組成域でダイヤモンド構造の固溶体(混晶)を形成し、その格子定数は、図1-7に示す通り、組成比によってSiからGeまでの間で、5.43から5.66Åまで、約4.2%をVegard則に従って線形に変化し、バンドギャップ0.66-1.1eVの間で自在に制御できる。

一方、SiSnは、20%以上のSn添加によって、直接半導体となることが理論計算により報告されている[11]。また、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[12]。

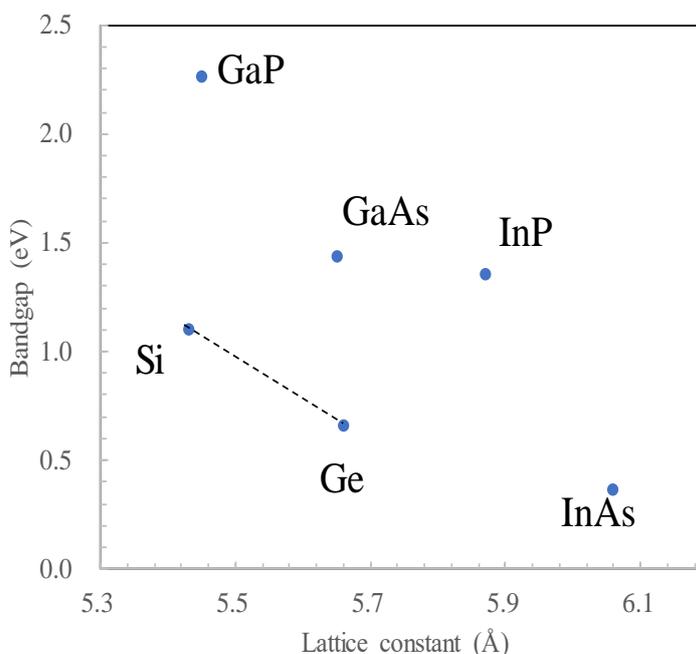


図 1-7 格子定数とバンドギャップの関係

1-6 Si 基板上への SiGe、SiSn の作製技術と課題

Si 基板の上に直接 SiGe 層をエピタキシャル成長させる場合、格子定数差に起因したミスフィット転位が発生し、太陽電池素子としての性能が大きく低下してしまう[13]。

そこで、段階状の組成傾斜層を用いて、低転位密度とした SiGe 層を太陽電池のボトムセルとした研究が報告されている。

Watanabe らは、分子線エピタキシー法 (Molecular Beam Epitaxy)を用いて Si 基板上に組成傾斜した SiGe バッファ層を成長させ、長波長領域の吸収感度増大に伴う短絡電流の向上を確認している [14]。Dun Li らは、化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition)を用いて 6 インチの Si 基板上に組成傾斜した SiGe バッファ層を成長させ、長波長領域の波長応答性の向上を確認している [15]。

一方、Si 基板の上に SiSn 層をエピタキシャル成長させる場合、図 1-8 に示す通り、Si に対する Sn の熱平衡固溶限が 0.1%以下と非常に小さいことから、これまで商用化の目途はたっていない。A.A. Tonkikh らは、熱力学的平衡状態から離れた環境における結晶成長手法である MBE を用いて、Si 基板上に Sn 濃度が 6-9at.%の SiSn 層をエピタキシャル成長させることに成功している [16]。M. Lozac'h らは、CVD により作製したアモルファス SiSn に、レーザー照射により結晶化させることで、ナノサイズの結晶化 SiSn を作製することに成功している [17]。

しかしながら、MBE 法では、固体ソースを蒸発させるため、 10^{-8}Pa 程度の超高真空が必要であり、装置コストが高価となってしまう。また、CVD 法では、 SiH_4 や GeH_4 等の有毒なガスを使用する上に、マイクロオーダーの薄膜を成長させるには、数時間の処理が必要となるため、工業化には障害となっている。

上述のように、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は、産業的な導入に向けていくつかの課題があり、更なる普及のためには、より低コストで簡便な高速プロセスの模索が必要である。

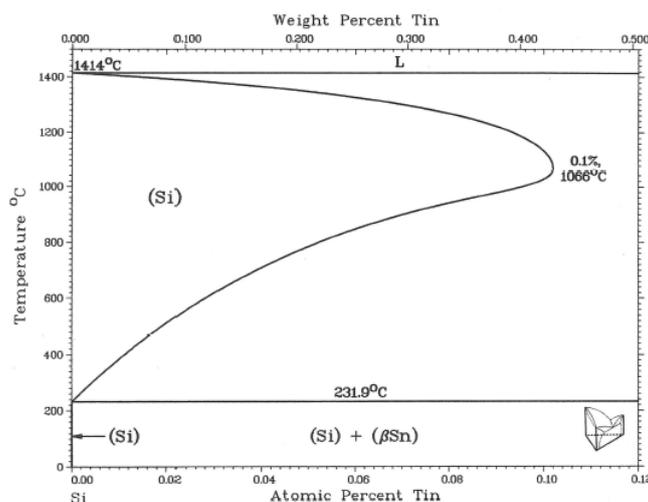


図 1-8 Si-Sn2 元系平衡状態図 [18]

1-7 結晶 Si 系太陽電池における Al ペーストを用いた裏面電界効果形成技術

そこで我々は、Si 基板上に SiGe 層や SiSn 層をエピタキシャル成長させるための低コストで簡便な手法として、結晶 Si 系太陽電池における Al ペーストを用いた裏面電界効果形成技術に着目している。

これは、Al ペーストを印刷した Si 基板を熱処理することで、Al が熔融して Si と合金化し、Al イオンが p 型シリコン中へ拡散することで高濃度の p 型層(p⁺層)が形成され、電極付近に到達する少数キャリアの数が減少し、裏面での再結合が抑制されるという技術であり、裏面電界(Back Surface Field : BSF)効果と呼ばれている [19]。

Huster らは、Al により BSF 層が形成されるメカニズムとして、図 1-9 に示すプロセスを提唱している。ここでは、Al の融点以上に温度が上がることで、Si 基板と Al の界面で Al-Si の液相が生成し、冷却時に Si 基板中に Al が固溶した Si がエピタキシャル成長するとされている [20]。また、James らは、この Al によって形成された Si 基板中の BSF 層について、Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)による組成分析の測定結果に基づき、液相エピタキシャル成長(Liquid Phase Epitaxy)によって形成されたものであると報告している [21]。

つまり、Al ペースト中に Ge や Sn 等の元素を添加することで、Si 基板中に 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。

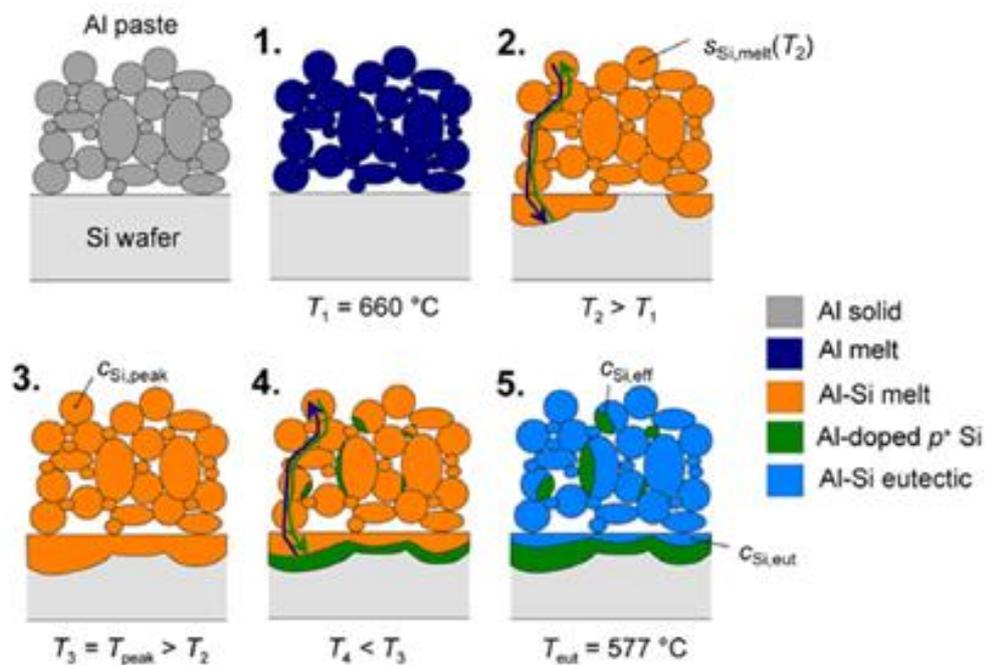


図 1-9 アルミニウムペーストによる BSF 層形成メカニズム [20]

1-8 スクリーン印刷による Si 基板上へのペースト塗工技術

Si 基板上へのペースト塗工技術については、今日の結晶 Si 系太陽電池における電極形成プロセスにて広く普及している、スクリーン印刷を採用した。

スクリーン印刷では、金属製の枠にポリエステルやステンレスにて作製したメッシュを張り、感光性乳剤を塗布し、フォトリソグラフィーにより印刷図形部のみを開口させた版を用いる。この版上で、基板と版の間に隙間を作って印刷する。図 1-10 に示す通り、最初は基板と版を接触させない状態で、スクレッパーにて開口部にペーストを充填させ、その後スキージで基板方向に力を加えながら、ペーストをローリングさせて開口部より落とし込む。その後、基板と版が離れる際に、基板とペーストの接着力により、ペーストが基板に残る。

このように、スクリーン印刷は、真空が必要な CVD を用いた製膜と比較し、高額な設備が不要であり、また有毒なガスを使用せずに薄膜が形成できるため、太陽電池以外にも多くのエレクトロニクス分野にて採用されている。

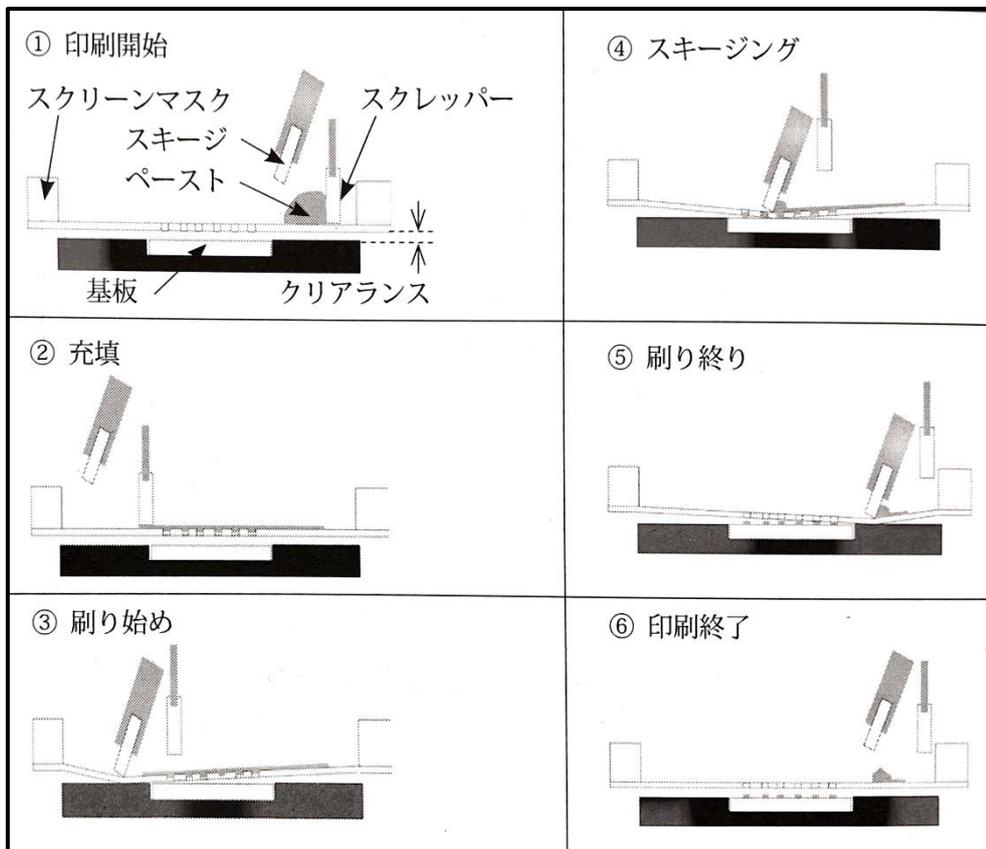


図 1-10 スクリーンマスクの印刷メカニズム [22]

1-9 本研究の目的とアウトライン

本研究の目的は、スクリーン印刷と熱処理を組み合わせた低コストで簡便、かつ高速プロセスを用いて、Si 基板上へ SiGe 層や SiSn 層を作製することである。そして、III-V 族多接合型太陽電池セルのボトムセル用エピウェハへの応用に向け、ペースト配合や熱処理条件等、SiGe 層や SiSn 層の結晶成長に及ぼす影響について調査し、高濃度の Ge や Sn を含んだ Si 系IV族半導体合金を作製するための指針を得ることである。

第 2 章では、本研究に用いた試料作製装置、及び作製した試料の評価設備について述べる。第 3 章では、ペースト中のアルミニウム粉末とゲルマニウム粉末の比率を変更したペーストを試作し、形成される SiGe 層の結晶構造、及び SiGe 層中の Ge 濃度の変化について述べ、合わせて熱処理条件の影響について述べる。また、ガスアトマイズ法にて作製したアルミニウム-ゲルマニウム共晶合金粉末をペースト原料として用いた際の、SiGe 層の結晶成長に及ぼす影響についても述べる。第 4 章では、同じくアルミニウム粉末とスズ粉末の比率を変更したペーストを試作し、形成される SiSn 層の結晶構造、及び SiSn 層中の Sn 濃度の変化について述べる。また、熱平衡状態から大きく乖離した非平衡状態での結晶成長へ向けた検討として、レーザーアニールによる検討状況について述べる。第 5 章では、本研究で得られた結論、及び今後の課題について述べる。

第 1 章 参考文献

- [1] IEA ; World Energy Outlook2019
- [2] REN21 ; PERSPECTIVE ON THE GLOBAL RENEWABLE ENERGY TRANSITION 2020
- [3] IEA ; Snapshot of Global PV Markets 2019
- [4] Fraunhofer Institute for Solar Energy System ISE, Photovoltaic Report May 2020
- [5] International Technology Roadmap for Photovoltaic 2019 Results
- [6] K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakano, T. Uto, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu, and K. Yamamoto, *Nature Energy*, **2** 17032 (2017)
- [7] W. Shockley, and H. J. Queisser, *Journal of Applied Physics*, **32**, 510 (1961)
- [8] 「次世代タンデム太陽電池」、東京大学先端科学技術研究センター 岡田研究室
- [9] M. Yamaguchi, T. Takamoto, K. Araki, and N. E. Daukes, *Solar Energy*, **79** 78 (2005)
- [10] K. Sasaki, T. Agui, K. Nakaido, N. Takahashi, R. Onitsuka, and Tatsuya Takamoto, *AIP Conference Proceedings*, **1556** 22 (2013)
- [11] J. Tolle, A. V. G. Chizmeshya, Y.-Y. Fang, and J. Kouvetakis, *Applied Physics Letters*, **89** 231924 (2006)
- [12] M. Kurosawa, M. Kato, T. Yamaha, N. Taoka, O. Nakatsuka, and Shigeaki Zaima, *Applied Physics Letters*, **106** 171908 (2015)
- [13] P.I. Gaiduk, A. Nylandsted Larsen, and J. Lundsgaard Hansen, *Thin Solid Films*, **367** 120 (2000)
- [14] Y. Watanabe, R. Oshima, I. Sakata, K. Matsubara, and I. Sakamoto, *Journal of Crystal Growth*, **378** 205 (2013)
- [15] Dun Li, X. Zhao, L. Wang, B. Conrad, A. Seoeriyadi, A. Lochtefeld, A. Gerger, I. Perez-Wurfl, and A. Barnett, *Applied Physics Letters*, **109** 243503 (2016)
- [16] A.A. Tonkikh, N. D. Zakharov, C. Eisenschmidt, H. S. Leipner, and P. Werner, *Journal of Crystal Growth*, **392** 49 (2014)
- [17] M. Lazac'h, V. Srcek, S. Askari, D. Mariotti, N. Ohashi, T. Koganezawa, T. Miyadera, and K. Matsubara, *Materials Today Energy*, **7** 87 (2018)
- [18] R. W. Olesinski, and G. J. Abbaschian, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, **5**,3 (1984).
- [19] M. Taguchi, *Journal of the Japan Institute of Energy*, **96** 111 (2017)
- [20] F. Huster, Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, 1466 (2005)
- [21] J. A. Amick, F. J. Bottari, and J. I. Hanoka, *J. Electrochem. Soc.*, **141** 6 (1994)
- [22] 「スクリーン印刷のペースト設計と印刷条件最適化」、技術情報協会

第2章 試料作製装置及び評価設備

2-1 粉体物性評価装置

2-1-1 粒子径分布測定装置

ペースト原料となる金属粉末の粒度分布を測定するにあたり、レーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置(マイクロトラック・ベル社製 MT3300)を使用した。粉体の粒子径分布は、粉体全体を一つの集団にとらえ、粒子の径とその存在比率で表す。その測定原理は、粒子に光を照射した時、各粒子径により散乱される散乱光量とパターンが異なることを利用している。一定波長の入射光が粒子に照射されると、散乱光強度の角度パターンは入射波長に対する粒子径の相対的な大きさによって変化する。

粒子が $10\mu\text{m}$ 程度以上の大きさでは、前方への散乱光がそれ以外の方向の光よりも強くなり、粒子径が $10\mu\text{m}$ 程度以下になると、回折散乱光のパターンは前方から周辺へ広がっていきミー散乱となる。

MT3300 では、波長 780nm のレーザー光を用いて、ミーの理論と光の回折現象を利用した下記の計算式を基に粒子径を求めている。

$$I_{\theta} = \frac{I_0 \lambda^2}{8\pi^2 l^2} \{i_1(\theta, N_p, \alpha) + i_2(\theta, N_p, \alpha)\} \quad (1)$$

ここで、 α は粒径パラメータ： $\alpha = \frac{\pi x}{\lambda}$ 、 N_p は複素屈折率： $N_p = n_p - ik_p$ であり、 I_{θ} は θ 方向の強度、 θ は散乱角、 l は粒子までの距離、 λ は光の波長である。また、 i_1 と i_2 はそれぞれ、観測平面に直角な成分と、観測平面に水平な成分である [1]。

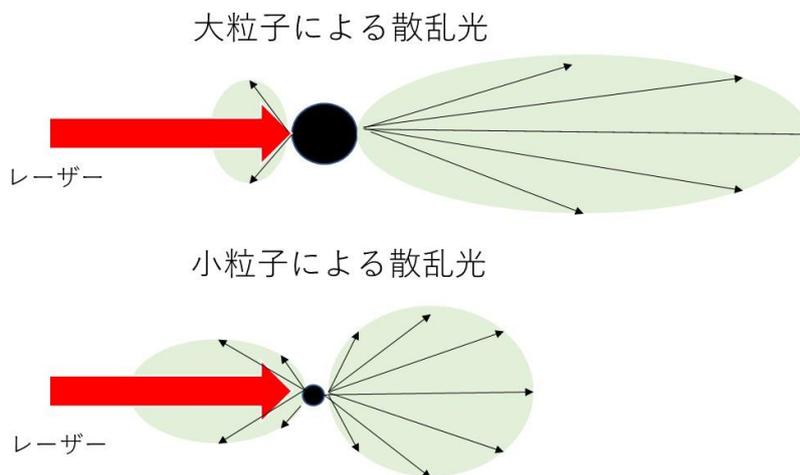


図 2-1 粒子の大きさによる散乱パターンの違い

2-1-2 熱重量示差熱分析(TG-DTA)

ペースト原料となる金属粉末の熱変化を調べるにあたり、赤外線加熱方式熱重量示差熱分析装置(株式会社リガク製 ThermoPlus Evo2)を使用した。

熱重量示差熱分析では、試料を一定の温度プログラムに従って変化させながら、その試料の重量、及び基準試料との温度差を、時間、若しくは温度の関数として測定することにより、試料内で発生する吸熱、発熱反応等の熱変化を検出できる。基準試料との温度差は、試料ホルダー感熱板に溶接された異なる 2 種類の金属ワイヤ接合点と末端との起電力を利用して、金属粉末の場合、重量変化と組み合わせることで、融解や酸化開始温度を見積もることができる。図 2-2 に示す通り、金属粉末の融解挙動が生じた場合、熱重量測定 (Thermogravimetry : TG)は変化しないが、示差熱分析 (Differential Thermal Analysis : DTA)は吸熱反応を示す。一方、金属粉末の酸化が生じた場合は、TG での重量増と DTA での発熱反応を示すことが知られている [2]。

本実験では、測定雰囲気窒素雰囲気として、室温から 1000℃まで、昇温速度 20℃/min にて測定を実施した。

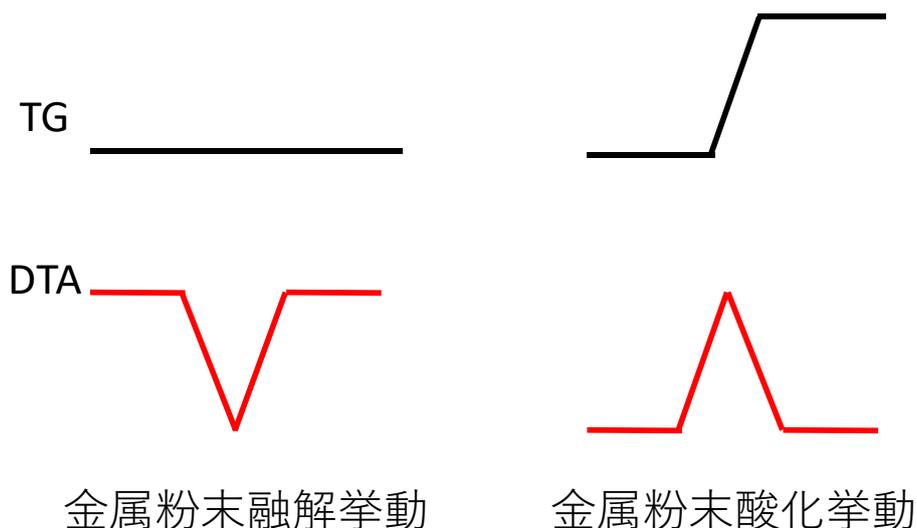


図 2-2 金属粉末の TG-DTA 測定における熱挙動 [2]

2-2 ペースト作製装置

2-2-1 遊星式 攪拌装置

一連のペーストを作製するにあたり、予備分散装置として、遊星式 攪拌装置(クラボウ株式会社製 KK-400W)を使用した。図 2-3 のように、遊星回転とは、公転させながら自転させることで、金属粉、樹脂、溶剤を、短時間で均一にペースト化できる。これは、装置内のカップが垂直線に対し 45° の傾斜を持つように設置されており、公転の回転数を $1000 \sim 3000\text{rpm}$ 、自転の回転数を $100 \sim 1000\text{rpm}$ とすることで、公転と自転を同時に行う場合、自転半径 r に比べ、公転半径 R がはるかに大きいため、 $F=mR\omega_1^2, f=mr\omega_2^2$ に於いて、 $F \gg f$ となり、容器内の原料が均一に分散されるという原理に基づいている。

本実験では、公転の回転数を 1000rpm 、自転の回転数を 300rpm 、処理時間を 90sec として実施した。

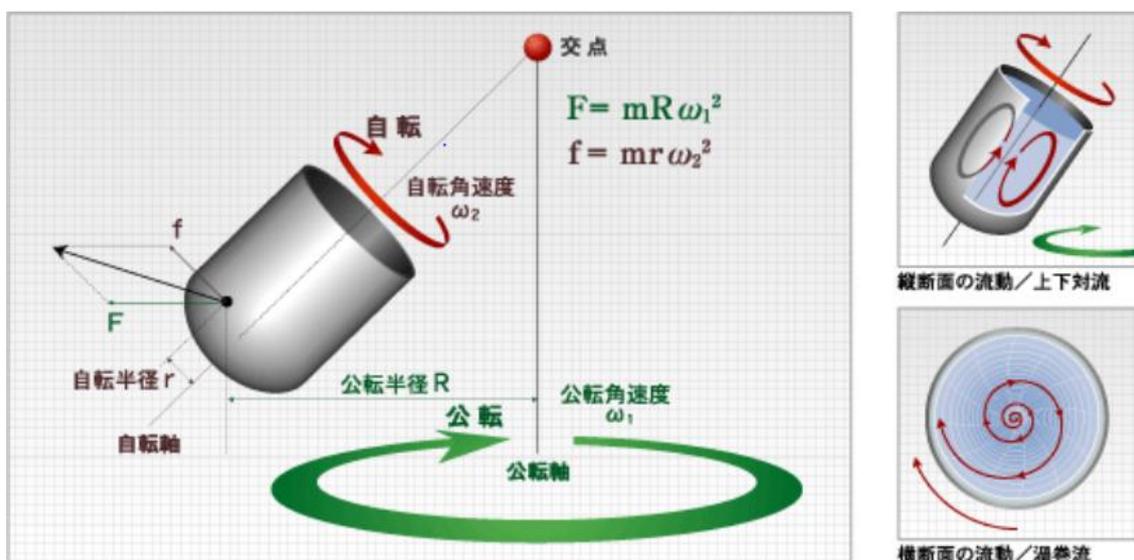


図 2-3 遊星式 攪拌装置の分散原理 [3]

2-2-2 3本ロールミル装置

一連のペーストを作製するにあたり、本分散装置として、3本ロールミル(EXAKT 社製 M-80S)を使用した。3本ロールミルは、図 2-4 に示すフィードロール・センターロール・エプロンロールの3本のロールで構成され、各々のロールは異なった周速で逆方向に回転する。予備分散されたペーストは、フィードロールとセンターロールの間のフィードニップでせん断と圧縮を受け、さらにセンターロールとエプロンロールでも同じ作用を受けて、ドクターで掻き取られる。3本ロールミルの分散効果は、隙間、及びロール回転数によって左右される。また、パス回数を増やすことで、分散性の向上が図られる。

本実験では、各ロール間のギャップを $30\mu\text{m}$ 、ロールの回転速度は 200rpm、パス回数は 1 回として実施した。

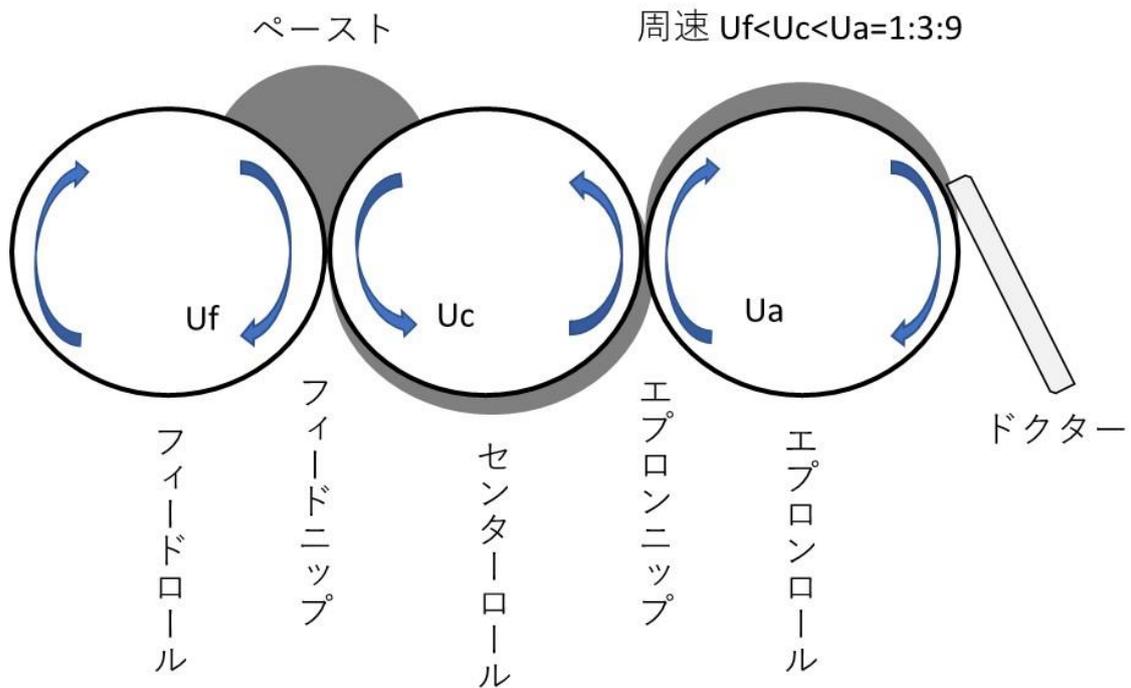


図 2-43 本ロールミル構造図 [4]

2-3 ペースト粘度測定装置

得られたペーストの粘度測定においては、回転式デジタル粘度計(BROOKFIELD 社製 DV2T)を使用した。回転式粘度計においては、サンプルにある一定の時間、速度の回転方向の変形(または応力)を与え、その応力(または変形ひずみ量)として求める測定手法である。図 2-5 にせん断粘度の概念図を示す。測定対象となるサンプルは、温度制御されたカップの中で回転体(スピンドル)との間に均一に挟むように設置される。スピンドルを回転方向に定速回転させ、スピンドルの同一方向に発生する回転方向のトルク、つまり応力を測定することにより、せん断粘度を求めることができる。本研究においては、コーン角度 1.5° 、コーン半径 12mm のスピンドル(CPA-51Z)を使用し、サンプル量は 0.5cc、コーンとカップ底部のギャップは $13\mu\text{m}$ 、回転数は 2.5rpm、測定時間は 2 分とした。せん断速度、せん断応力、せん断粘度は以下の式にて与えられる。

$$\text{せん断速度} \quad \gamma = \frac{v}{h} = \frac{\text{移動速度}}{\text{高さ (ギャップ)}} \quad [1/\text{s}]$$

$$\text{せん断応力} \quad \tau = \frac{F}{A} = \frac{\text{せん断方向の力}}{\text{面積}} \quad [\text{Pa}]$$

$$\text{せん断粘度} \quad \eta = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{\text{せん断応力}}{\text{せん断速度}} \quad [\text{Pa} \cdot \text{s}]$$

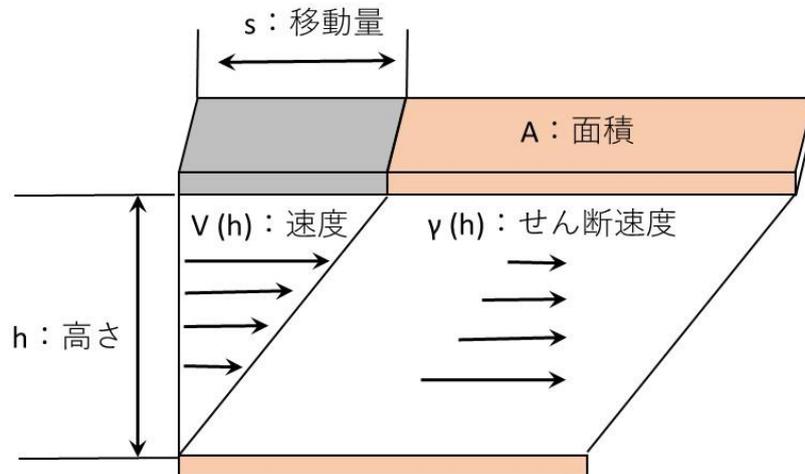


図 2-5 せん断粘度 概念図 [5]

2-4 ペースト粒度分布測定 (グラインドゲージ)

得られたペーストの分散性評価においては、図 2-6 に示すグラインドゲージ(太平理化社製 TW-2271)を使用した。グラインドゲージは、平坦なスケールのブロックであり、その表面にはブロックの一端で最大値を持ち、他端でゼロとなるように一様に深さが変化する2つの平坦な溝が形成されており、溝の深さは、測定粒子サイズに用いられる一つ以上のスケールに従ってブロック上で徐々に変化する。溝の深い端部にペーストをセットし、スクレーパーを用いてペーストを溝の浅い端部の方向へ引き、上から3本目のラインを読むことで評価した。

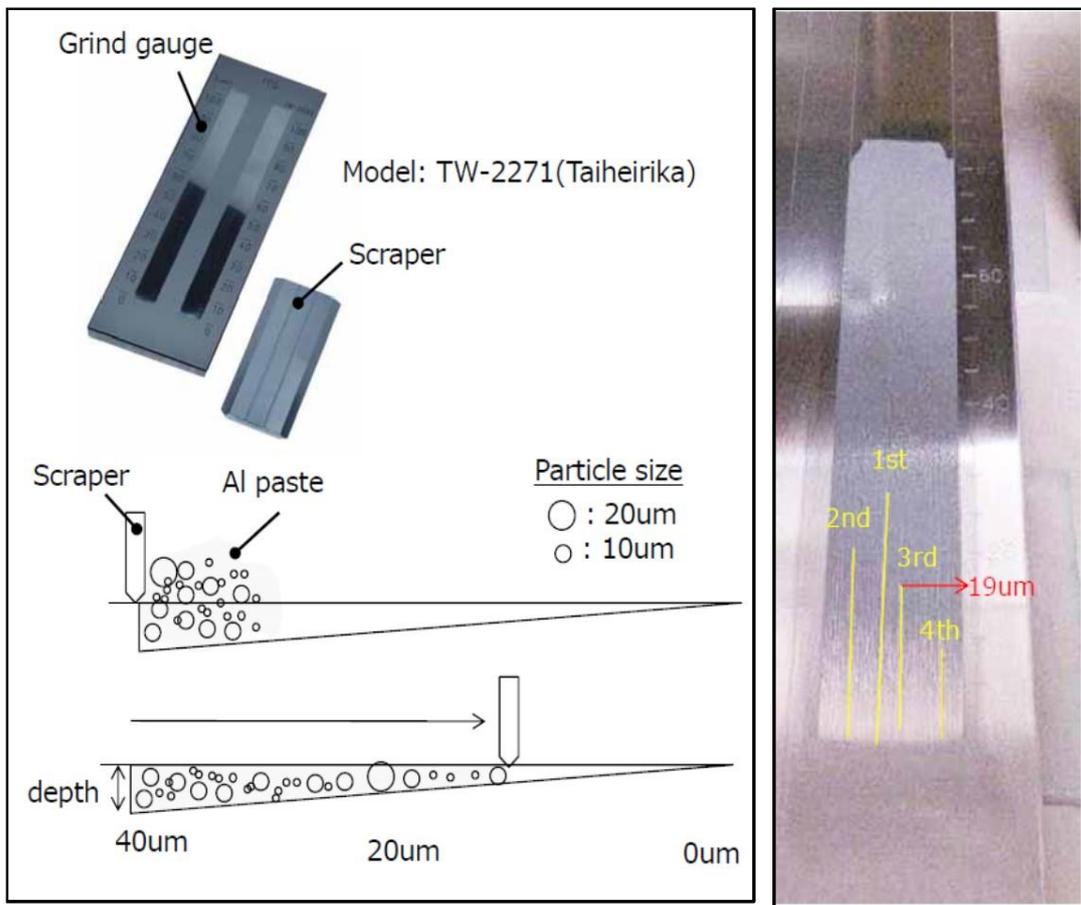


図 2-6 グラインドゲージ外観(左)と測定結果(右)

2-5 スクリーン印刷装置

本実験では、Si 基板上にペーストを塗布するにあたり、図 2-7 に示すスクリーン印刷機(ニューロング製 LS-25GX)を用いた。

スクリーン印刷工程においては、印刷部が開口した印刷製版(スクリーンマスク)から、インクを開口部に充填、吐出させる際、スキージと呼ばれる部材を、製版上部から摺動させる事により、被印刷物にインクを転写する。このように、スキージはスクリーン印刷特性に重要な影響を与える要素であり、スキージの材質、硬さ、厚み、形状、取り付け角度、押し出し圧力等が印刷性能に関係する。本実験では、スキージ材質の選定にあたっては、耐摩耗性、耐溶剤性の観点から、ウレタン製スキージ(ニューロング製 平スキージ ニュースーパーウレタン 硬度 70°)を使用し、取り付け角度は 70° とした。

スクリーンマスク(メッシュ株式会社製 ステンレススクリーンマスク)としては、母材としてステンレスメッシュのものをを用い、線径 30 μm 、メッシュ数 250 本/inch、目開き 72 μm 、厚み 63 μm 、透過体積 31.29 cm^3/m^2 とした。

印刷条件は、スキージ圧力 0.16MPa、印刷速度 200mm/sec、ステージと版のクリアランスを 2mm として実施し、ペーストの塗布量については、0.05-0.07 mg/cm^2 となった。



図 2-7 スクリーン印刷機の外観写真

2-6 高速熱処理(RTA)装置

本実験では、Si 基板に印刷したペーストを熱処理するために、卓上型ランプアニール装置(アルバック理工株式会社製 MILA-3000)を使用した。図 2-8 に装置の概略図を示す。サンプルホルダーに試料(20×20mm)を設置した後、試料挿入口から試料を挿入した。加熱室の酸素は、真空ポンプにて 1.0×10^{-4} mbar 以下になるまで真空引きを行い取り除き、ポンプを遮断し、Ar ガス(純度 99.9999%)を流量 0.5L/min で流して加熱室内に Ar ガスを十分に充填させた。その後、近赤外線ランプによって加熱し、試料を目標温度・時間で熱処理した。昇温速度は $10^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ であり、目標温度付近に達する直前は、オーバーシュート防止のため昇温速度を遅くした。炉内の温度は試料のサンプルホルダー付近に設置された熱電対によって測定した。加熱後、試料は炉内で 100°C 付近まで冷却された後、取り出した。

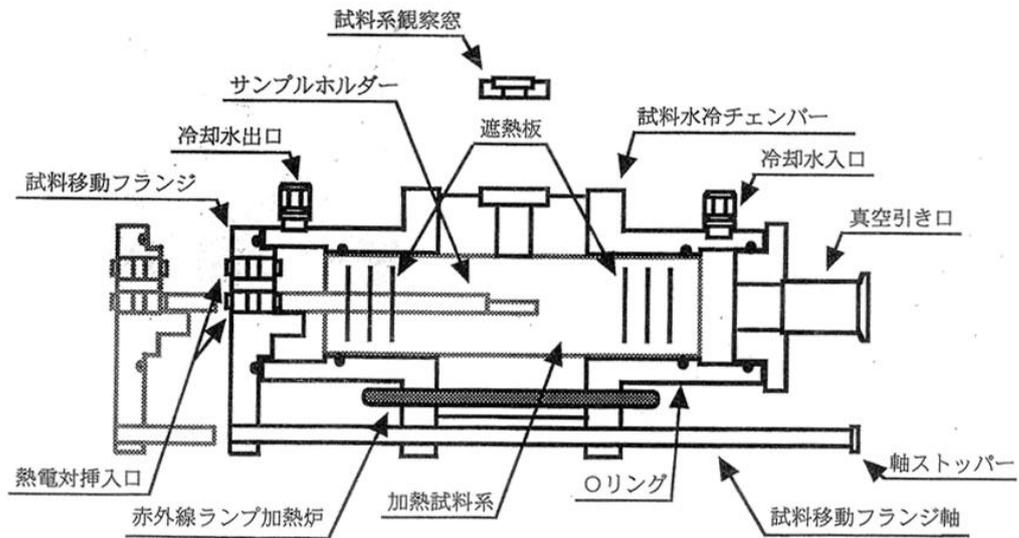


図 2-8 高速熱処理(RTA)装置の概略図

2-7 その場観察装置 (顕微鏡用特殊結晶炉)

本実験では、熱処理中の Si 基板とペースト界面の溶融反応を観察するため、東北大学金属研究所にて、その場観察装置(顕微鏡用特殊結晶炉)を使用した。図 2-9 に、その場観察装置の写真を示す。図のように、石英るつぼの中の Si ダミーウェハの間に試料を垂直に立て、炉の中に挿入した。加熱炉中の酸素は 5Pa 以下になるように真空ポンプにより真空引きを行い、アルゴンガスを流して十分に充満させた。その後、試料を目標温度まで昇温速度約 40°C/min で熱処理を実施した。炉内の温度はるつぼ付近に設置された熱電対により測定した。熱処理中は、炉の上方に取り付けられたデジタルマイクروسコープにより、録画・記録された。その動画とロガー熱電対のデータを対応させることにより、熱処理過程におけるペーストと Si 基板界面の様子を観察した。

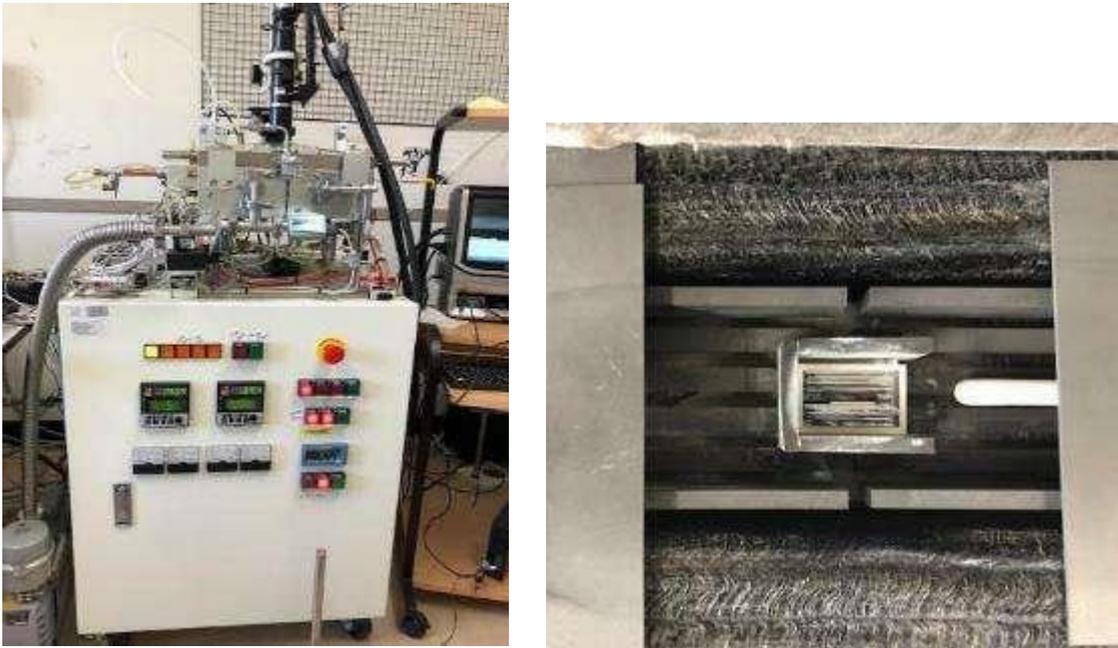


図 2-9 その場観察装置と炉内のサンプルの様子(左:装置全体、右:炉内サンプル)

2-8 走査型電子顕微鏡(SEM)、エネルギー分散型 X 線分析法(EDX)

本実験では、作製した試料表面、及び断面を観察するために、走査型電子顕微鏡(SEM)を使用した。装置については、東洋アルミニウムにて測定したものは、日本電子株式会社製 JSM-6510A を、名古屋大学にて測定したものは、日本電子株式会社製 JSM-7001FA を使用した。

SEM とは、図 2-10 に示す通り、真空中で細く絞った電子ビームで試料表面を走査し、そのとき試料から出てくる物質に固有の二次電子、反射電子、特性 X 線などを検出し、顕微画像を取得する装置である。

二次電子は、試料内の自由電子が入射電子を受けてエネルギーの一部を受け取り、真空中に飛び出したものであるが、受け取るエネルギーは数十 eV 以下と小さいため、試料表面から約 10nm 以内の深さで発生した二次電子のみが真空中に脱出できる。そのため、試料の微細な凹凸を反映することが得意である。

反射電子は、試料に入射した電子が試料構成原子との相互作用で散乱を受け、電子の進行と反対方向の真空中に飛び出てきたもので、後方散乱電子とも呼ばれる。試料の平均原子番号が大きくなるほど反射電子数の割合は大きくなっていく性質があるため、試料表面の組成分布情報をもたらしてくれる。

特性 X 線とは、入射電子が非弾性散乱する過程で試料構成原子の軌道電子を弾き飛ばして励起状態になると（原子がイオン化されると）、空いた電子殻には他の電子軌道から直ちに電子が捕らわれて定常状態に戻る。この際に生じた過剰なエネルギーのことである。ここで励起状態における二つの軌道エネルギーの差は、元素に特有の値を持つため、元素分析に用いることができる [6]。

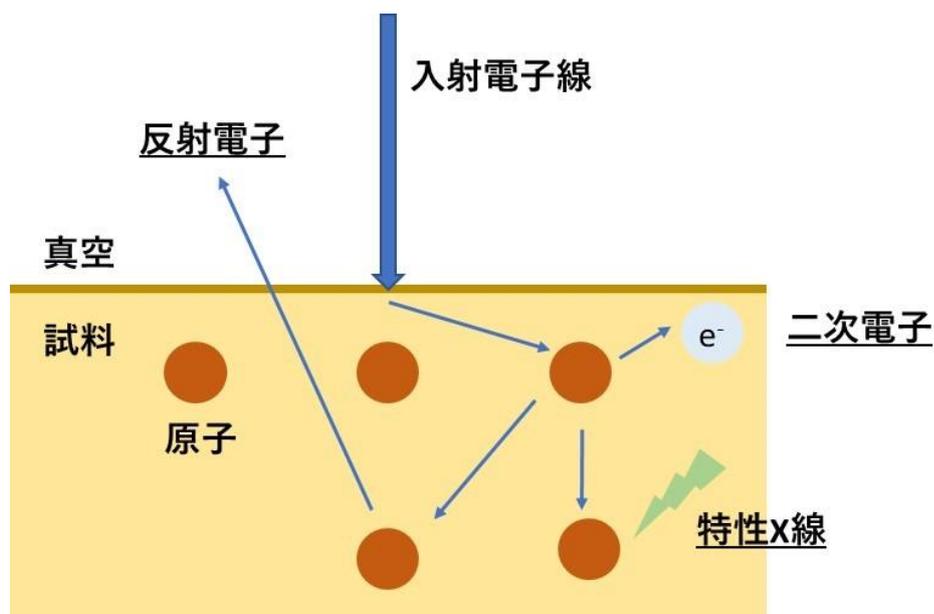


図 2-10 試料内部における入射電子の散乱過程

2-9 二次イオン質量分析(SIMS)

本実験では、作製した試料表面の組成分布を調べるために、二次イオン質量分析装置(SIMS、CAMECA 社製 IMS-7f)を使用した。

SIMS とは、真空中で固体表面に Cs^+ や O_2^+ などの一次イオンを照射すると、図 2-11 の様に、試料表面から電子・中性子・イオンが弾きだされる(スパッタリング)。この際、試料から放出された二次イオンの質量を分析することにより、元素の種類とその濃度を明らかにできる。また、イオン照射により試料が次第に削れていくため、連続的にデータを取得することにより深さ方向の組成分布を測定することができる。本実験では、一般財団法人 材料科学技術振興財団 MST にて、一次イオン種として O_2^+ 、加速電圧を 12.0kV、検出領域は $\phi 30 \mu\text{m}$ にて測定いただいた。

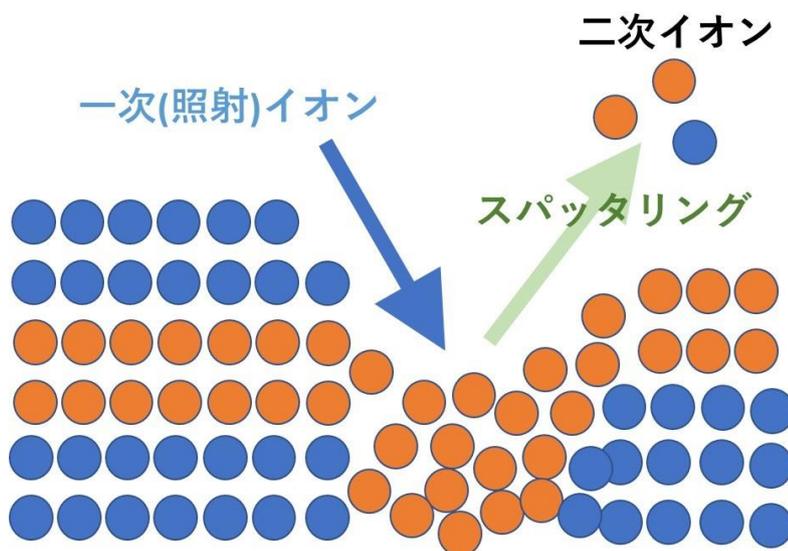


図 2-11 SIMS 分析における試料内部のイメージ図 [7]

2-10 X線回折法 (XRD)

本実験では、試料の結晶構造や結晶性を評価し、また SiGe 中の Ge 組成、SiSn 中の Sn 組成を算出するために X 線回折装置(XRD)を使用した。装置については、東洋アルミニウムにて測定したものは、株式会社リガク社製 全自動多目的 X 線回折装置 SmartLab を、名古屋大学にて測定したものは、BrukerAXS 社製 D8 Discover-TS を使用した。

XRD とは、X 線を結晶に入射し、結晶からの X 線の回折強度を測定することにより、結晶構造や結晶の配向性、歪などを評価する手法である。

本測定では、X 線源は CuK_α 線(1.54056 \AA)を使用し、出力は 40kV、30mA に設定した。

2-10-1 2θ - ω 測定

2θ - ω 測定は、入射角度 ω が散乱角度 2θ の半分ではなく、かつその半分からのずれ量を一定に保ったまま、入射 X 線と検出器の成す角 2θ と、入射 X 線の試料表面への照角 ω を走査する測定である。この際、走査する速度は ω と θ で等しい。このため、入射と回折の波数ベクトル \mathbf{K}_0 と \mathbf{K}_g の引き算で表せられる散乱ベクトル $\mathbf{g} = \mathbf{K}_g - \mathbf{K}_0$ は、試料表面から放射状に伸びていく。そのため、この測定によって得られる情報は、試料表面法線方向から傾斜した格子面の情報になる。概念図を図 2-12 に示す。

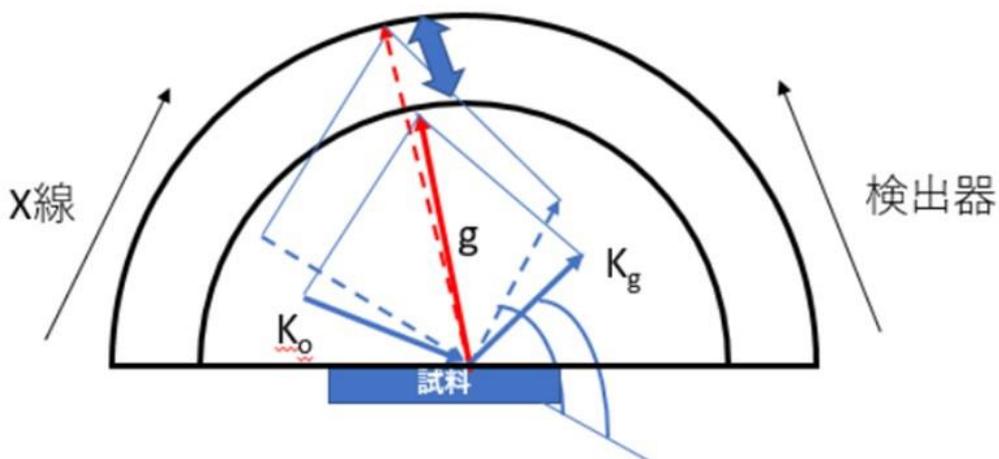


図 2-12 2θ - ω 測定 概念図 [8]

2-10-2 逆格子空間マッピング(RSM)測定

逆格子空間マッピング(RSM)測定は、回折点近傍における回折強度分布を逆格子空間中で2次元的にプロットする手法である。対称反射における $2\theta - \omega$ 測定が試料法線方向の情報を有しているのに対して、逆格子空間マッピング法は非対称反射配置において測定を行うことで、法線方向のみならず、試料面内方向における情報も同時に得ることができる。

これにより、結晶の面垂直方向と面内方向の格子定数情報が得られ、マッピング中のピーク位置を読み取ることで、SiGe 中の Ge 組成や歪み緩和率を算出できる。本研究では、Si(100) 基板に対して 224 回折点付近のマッピング測定を行った。

2-10-3 Ge 組成の算出

Si_{1-x}Ge_x 混晶の格子定数 a_0 は Vegard 則によって以下の式によって求められる。

$$a_0 = (1-x)a_{Si} + xa_{Ge} \quad (2)$$

ここで、 a_{Si} , a_{Ge} は Si と Ge の格子定数であり、それぞれ、 $a_{Si}=5.4307 \text{ \AA}$ 、 $a_{Ge}=5.6579 \text{ \AA}$ である。また、 x は Ge 組成を示す。

弾性理論より、平面歪をもつ薄膜の場合、Si_{1-x}Ge_x 混晶の格子定数 a_0 は

$$a_0 = a_p + k_D(a_n - a_p) \quad (3)$$

と記述できる。ここで、 a_p , a_n はそれぞれ面内方向の格子定数、垂直方向の格子定数を示す。また、 k_D は分散係数を示し、ポアソン比 ν と弾性定数によって次式のように記述される。

$$k_D = \frac{1-\nu}{1+\nu} = \frac{C_{11}}{C_{11}+2C_{12}} \quad (4)$$

表 2-1 に Si と Ge の弾性定数を示す。

表 2-1 Si と Ge の弾性定数 [9]

Si の弾性定数 [GPa]	Ge の弾性定数 [GPa]
$C_{11}^{Si} = 165.8$	$C_{11}^{Ge} = 128.5$
$C_{12}^{Si} = 63.9$	$C_{11}^{Ge} = 48.3$

ここで、Si_{1-x}Ge_x 混晶の弾性定数は体系的に測定されていないため、線形補間を利用し、Si_{1-x}Ge_x の分散係数 k_D を仮定する。

$$k_{D,SiGe} = (1-x)k_{D,Si} + xk_{D,Ge} \quad (5)$$

Si_{1-x}Ge_x 混晶の面内格子定数について、(224)逆格子点付近のマッピング測定結果から、それぞれの強度分布のピーク位置の Q_x と Q_y は、それぞれ(224)面の面間隔の[110]方向成分、[001]方向成分に対応し、

$$Q_x = \frac{1}{a_{[220]}} \quad (6)$$

$$Q_y = \frac{1}{d_{[004]}} \quad (7)$$

と表せられる。ここで、 $d_{[200]}$ は(220)面の面間隔、 $d_{[004]}$ は(004)面の面間隔である。一般に(hkl)面の面間隔 $d_{(hkl)}$ は、

$$d_{[hkl]} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (8)$$

で与えられ、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶の面内格子定数 a_p 及び面垂直方向の格子定数 a_n が求められる。

$$a_p = \frac{\sqrt{2^2+2^2+0^2}}{Q_x} \quad (9)$$

$$a_n = \frac{\sqrt{0^2+0^2+4^2}}{Q_y} \quad (10)$$

上記から、 x に関する方程式を解くことで、Ge 組成 x を導出した [10]。

2-10-4 緩和率の定義

Ge 組成を導出することで、式(2)より、完全に歪み緩和した $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶の格子定数 a_0 を求めることができる。無歪みの Si の格子定数は、歪み緩和率 $R=0\%$ 時の $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 層の面内格子定数と等しく、これを a_{Si} とする。また、面内格子定数 a_p は Q_x を用いて式(9)のように表され、これらの格子定数を用い、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 層の歪み緩和率 R は以下のように定義される。

$$R = \frac{a_p - a_{Si}}{a_0 - a_{Si}} \times 100 \quad [\%] \quad (11)$$

第2章 参考文献

- [1] 「粒子径測定技術」、粉体工学会
- [2] 「分析機器の正しい使い方 熱分析」、津越 敬寿著
- [3] 「EME Products Comprehensive Catalog」、EME Corporation.
- [4] 「3本ロールミルによるスラリー/ペーストの分散安定化とその評価」、技術情報協会
- [5] 「スクリーン印刷のペースト設計と印刷条件最適化」、技術情報協会
- [6] 「走査型電子顕微鏡」、日本電子顕微鏡学会
- [7] 「分析化学 実技シリーズ 表面分析」、日本分析化学会
- [8] 「結晶工学の基礎」、応用物理学会
- [9] E. Kasper, and E. H. C. Parker, *Journal of Crystal Growth*, **157** 68 (1995).
- [10] M. Imai, Y. Miyamura, D. Murata, and A. Ogi, *Solid State Phenomena*, **108** 451 (2005)

第3章 スクリーン印刷による Si 基板上への SiGe 層の作製

3-1 背景

近年、飛躍的に普及している結晶 Si 系太陽電池セルではあるが、図 3-1 に示す通り、変換効率については理論効率である約 30%に近づいてきており、更なる高い変換効率を有する太陽電池セルの開発が求められている。

そのような中、太陽光スペクトルを効率的に電気に変換することができる多接合型太陽電池、とりわけ、組成比の制御により様々な組み合わせのバンドギャップを有する高品質な単結晶薄膜が作製できる III-V 族太陽電池について盛んに研究されており、現在、ドイツの AZUR SPACE 社等が宇宙用として量産している。

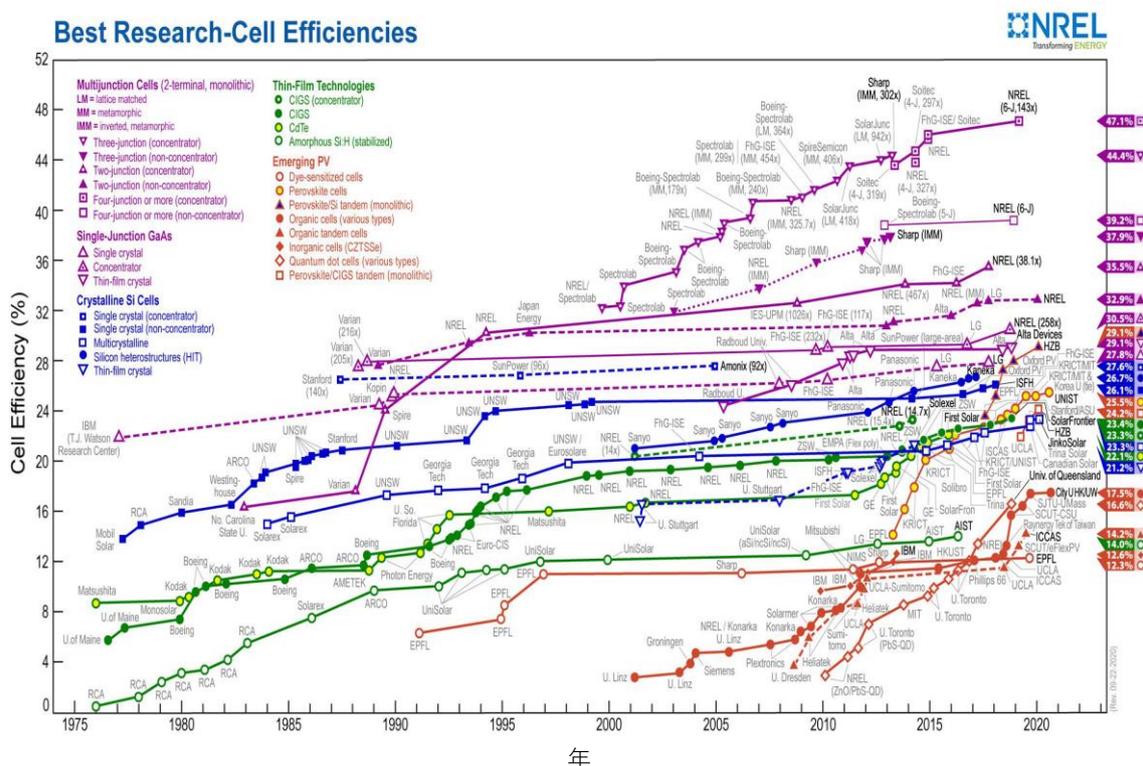


図 3-1 各種太陽電池セルの変換効率の推移 [1]

しかし、民生用として広く普及させるには、太陽電池セルを構成する材料のコストダウン、特にボトムセルとして使用している Ge に代わる安価な材料の開発が求められている。

アメリカの国立再生可能エネルギー研究所(NREL: The National Renewable Energy Laboratory)による III-V 族太陽電池セルのコスト分析報告書では、Ge 基板のコストは 35~40 \$/W と、直接加工費における全体の 50%を占めていると試算されている [2]。

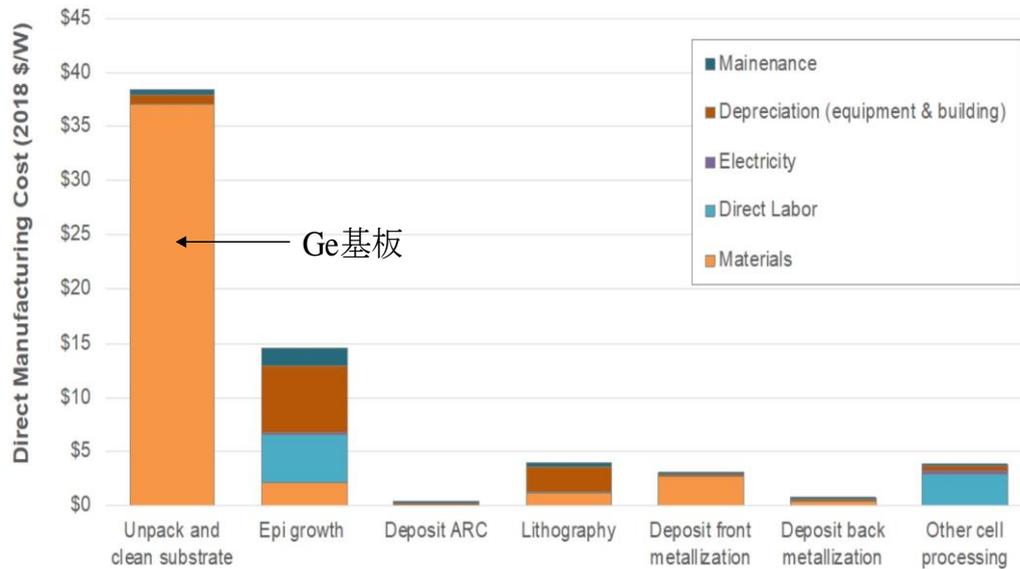


図 3-2 III-V族太陽電池セルの製造コストの内訳 [2]

そのような中、Si 基板上に SiGe 層を形成させ、III-V 族太陽電池セルのボトムセルとして利用するための研究がされている。

Diaz らの研究によると、アメリカに本社を置く AmberWave 社の Reduced Pressure Chemical Vapor Deposition (RPCVD)装置によって作製した SiGe により、図 3-3 に示す GaAsP/SiGe/Si のセル構成にて、32.5%という高い変換効率が報告されている [3]。

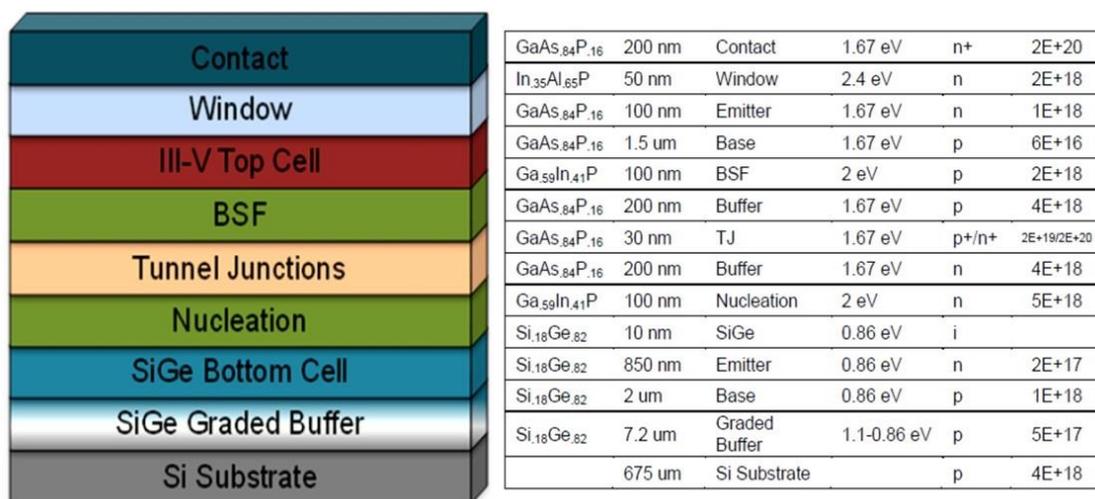


図 3-3 SiGe をボトムセルに用いた III-V 族太陽電池セル構造 [3]

これによると、図 3-4 に示す様に、Si 基板の上に組成傾斜した SiGe バッファ層を用いることで、転位密度を低減させることができ、高い変換効率が達成されると報告されている。

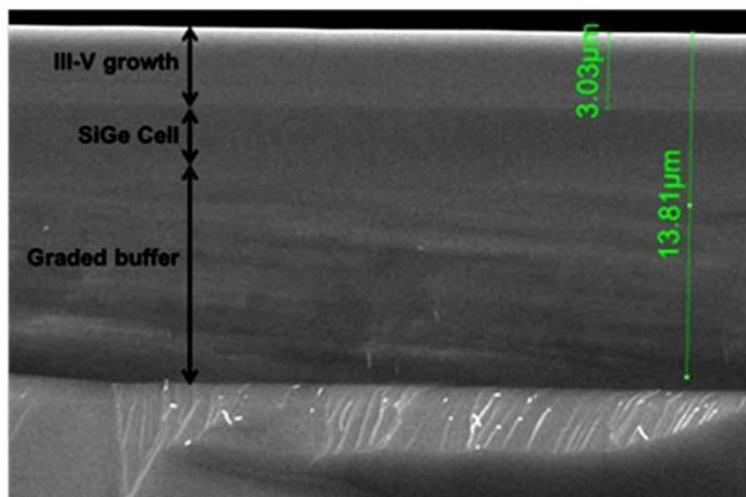


図 3-4. III-V on SiGe/Si の断面 SEM 写真 [3]

そこで、我々の提案するスクリーン印刷を用いたプロセスにおいて、III-V 族多接合型太陽電池セルにおけるボトムセル用エピウェハとしての応用に向けて、ペースト配合や熱処理条件等、各種パラメータが SiGe 層の結晶成長に及ぼす影響について興味を持たれる。

このような背景の中、本章では、ペースト中におけるアルミニウム粉末とゲルマニウム粉末の配合比の影響、熱処理条件の影響について調査した。

また、ガスアトマイズ法により作製したアルミニウム-ゲルマニウム合金粉末をペースト原料として用いた場合の、SiGe 層の結晶成長に及ぼす影響についても述べる。

3-2 ペースト中のアルミニウム粉末、及びゲルマニウム粉末配合比の影響

3-2-1 はじめに

III-V族多接合型太陽電池セルにおけるボトムセル用エピウェハとしての応用に向け、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配合比率が、SiGe層の結晶成長に及ぼす影響について明らかにする必要がある。そこで本節では、アルミニウム粉末とゲルマニウム粉末の配合比を変更したペーストを試作し、Si基板上に印刷し熱処理することで、SiGe層の結晶成長に与える影響について調査した。

3-2-2 試料作製方法

3-2-2-1 ペースト作製方法

ペーストの作製にあたっては、東洋アルミニウム社製ガスアトマイズアルミニウム粉末(純度：99.7%、メディアン径：7.0 μ m)、及びWuhan Xinrong Materials Co., Ltd.社製ゲルマニウム粉末(純度：99.999%、325meshパス)を用いた。それぞれのSEM像を図3-5に示す。これらを、AlとGeの比率が等しくなる50:50(P3)、及びAlとGeが共晶組成となる70:30(P2)をベースに、20mol%の等間隔となるように、表3-1に示すP1~P5の組成を設定した。ペースト化においては、エチルセルロース(Dow Chemical社製)をブチルジグリコール(Dow Chemical社製：Butyl CARBITOL)に溶解させた樹脂液を用いて、金属粉末の濃度が80wt%となるようにペースト化を行った。

表3-1 ペースト中のAlとGe濃度

	P1	P2	P3	P4	P5
Al (mol%)	90	70	50	30	10
Ge (mol%)	10	30	50	70	90

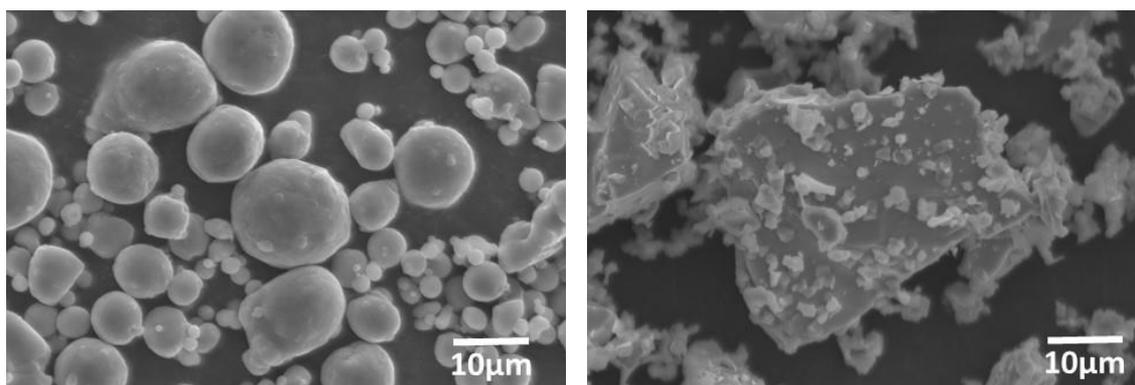


図3-5 ペースト原料金属粉末のSEM像 (左：アルミニウム粉、右：ゲルマニウム粉)

得られたペーストについては、印刷適性を評価するために、粘度測定、及びグラインドゲージによる粒度分布測定を実施した。表 3-2 にその結果を示す。

表 3-2 作製したペーストの粘度と粒度

	P1	P2	P3	P4	P5
粘度 (Pa · s)	35	32	26	22	20
粒度 (μm)	15	15	18	20	20

表 3-2 より、試作したペーストの粒度は、使用するスクリーンマスクの目開き $72\mu\text{m}$ の $1/3$ 以下であることから、スクリーン印刷により転写可能であると判断した。また、粘度は $100\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下であるため、印刷可能であると判断し、以下の実験を実施した。

3-2-2-2 評価基板作製方法

上記で作製した P1~P5 のペーストを、スクリーン印刷により、 $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ に切断した Si(100)基板上に印刷した。印刷後の試料の写真を図 3-6 に示す。その後、 100°C に設定したバッチ式オーブンにて 10 分間の乾燥を行い、ペースト中の有機溶剤を蒸発させ、アルミニウム粉末の溶解が進むように、Al の融点(660°C)を十分に超える温度として、 800°C にて 1 分間の熱処理を行った。熱処理後、Si 基板上の Al-Ge 混合ペースト由来の残留物を 60°C に保持したリン酸混合溶液($\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{CH}_3\text{COOH} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 16 : 1 : 1 : 2$)を用いてエッチングすることにより取り除いた。

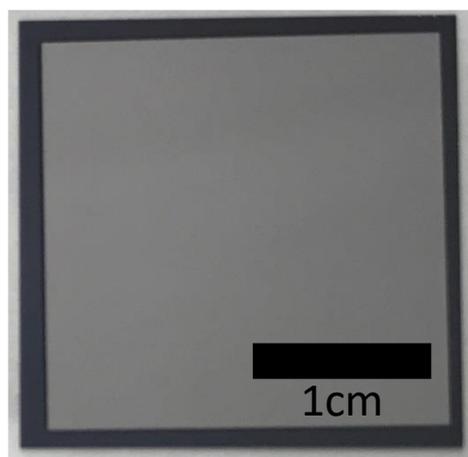


図 3-6 ペースト印刷後の Si 基板外観写真

3-2-3 XRDによる評価

得られた試料について、 $2\theta = 65 \sim 70 \text{ deg.}$ の範囲で測定した XRD $2\theta - \omega$ の測定結果を図 3-7 に示す。P1~P5 の何れのペーストを熱処理したサンプルにおいても、Si 基板に由来する $2\theta = 69.2 \text{ deg.}$ と、Ge に由来する $2\theta = 66.1 \text{ deg.}$ の間に、SiGe に由来するピークが確認できた。

また、より広い測定範囲の結果においても SiGe 由来のピークは [400] のみが検出されていることから、SiGe は Si(100) 基板に対してエピタキシャル成長していると考えられ、 $66.1 \sim 69.2 \text{ deg}$ の範囲に複数検出されていることから、SiGe に歪みが発生しているか、若しくは組成分布が生じている可能性が示唆された。

一方、それぞれのメインピークについて、P1 から P5 とペースト中の Ge 濃度が増加することで、低角度側へシフトしていくことが確認された。

より詳細に結晶構造を評価するため、XRD 逆格子空間マッピング測定を行った。図 3-8 に、(224) 逆格子点付近のマッピング像を、また得られたデータから導出した Ge 組成、及び歪み緩和率の結果を図 3-9 に示す。

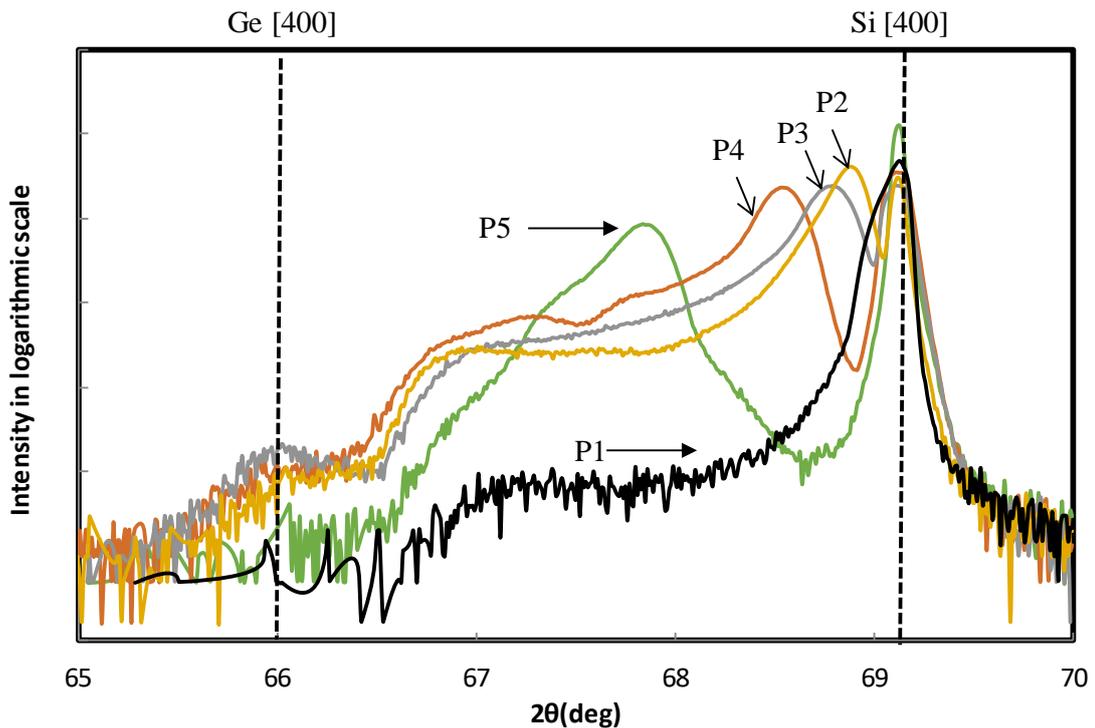


図 3-7 ペースト中の Al と Ge の比率を変更した試料の $2\theta - \omega$ 測定結果

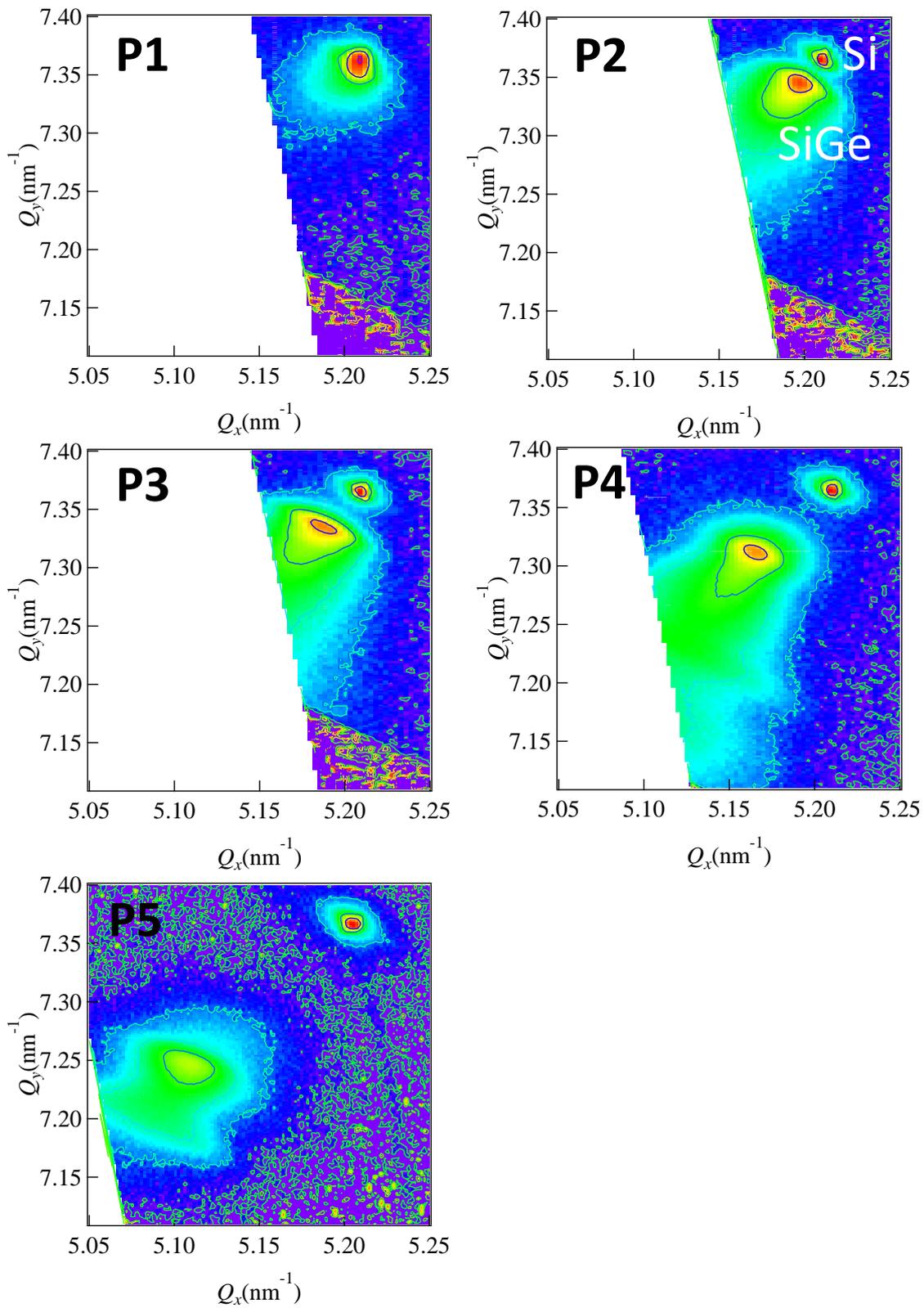


図 3-8 ペースト中の Al と Ge の比率を変更した試料の逆格子マッピング測定結果

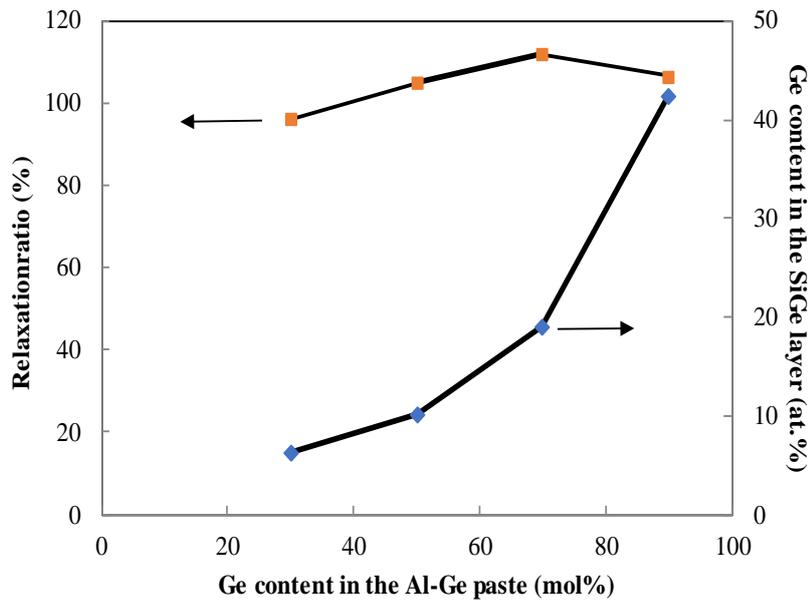


図 3-9 ペースト中の Ge 比率と SiGe 層中の Ge 濃度、及び緩和率の関係

これらの結果から、SiGe 層の緩和率の変化に比べ、Ge 濃度の変化の方が大きいことから、ペースト中の金属粉末比率を変更することで、SiGe 層中の Ge 濃度が増加していると考えられる。また、ペースト中の Ge 濃度増加に伴い、Ge リッチに変化していくことが確認され、逆格子マッピング測定における最も強い強度の値から算出した結果、最大で 40atm.% の Ge を含んだ SiGe 層の形成が確認できた。

3-2-4 SEM による評価

得られた試料について SiGe 層の状態を確認するため、断面 SEM 観察を実施した結果を図 3-10 に示す。

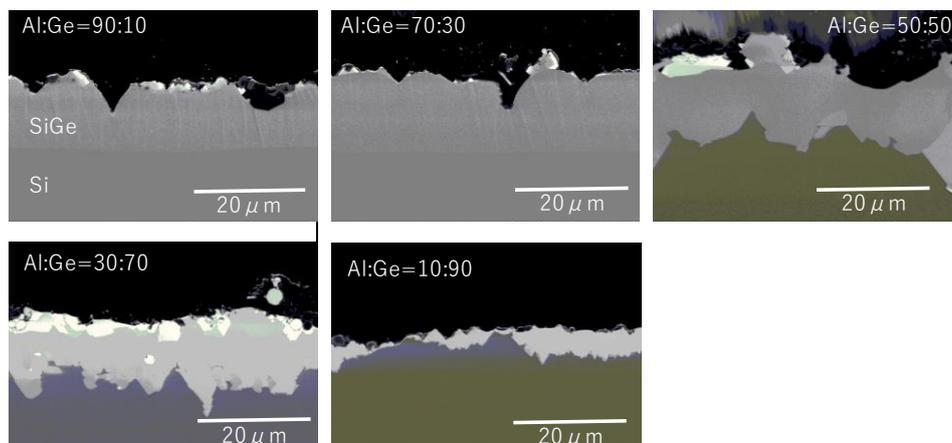


図 3-10 得られた試料の断面 SEM 像

これらの結果から、ペースト中の Al 濃度が増加するに伴い、SiGe/Si 界面の平坦性が増すことが確認できた。次に図 3-11 に P2 のサンプルの断面 EDX ライン分析の結果を示す。これを見ると、a の Si 基板側から、b のペーストが印刷されていた部分に向かい、Ge 濃度が組成傾斜していることが確認できる。また、SiGe 中の Ge 濃度を示す Ge/(Si+Ge) は、Si 基板側から 2 μm 程度 SiGe 層が成長したところまで急激に増加し、その後表面へ向かい緩やかに増加していた。尚、最表面においては、Al も検出されていることから、エッチングにより取り切れなかったペースト残留物の可能性が考えられる。

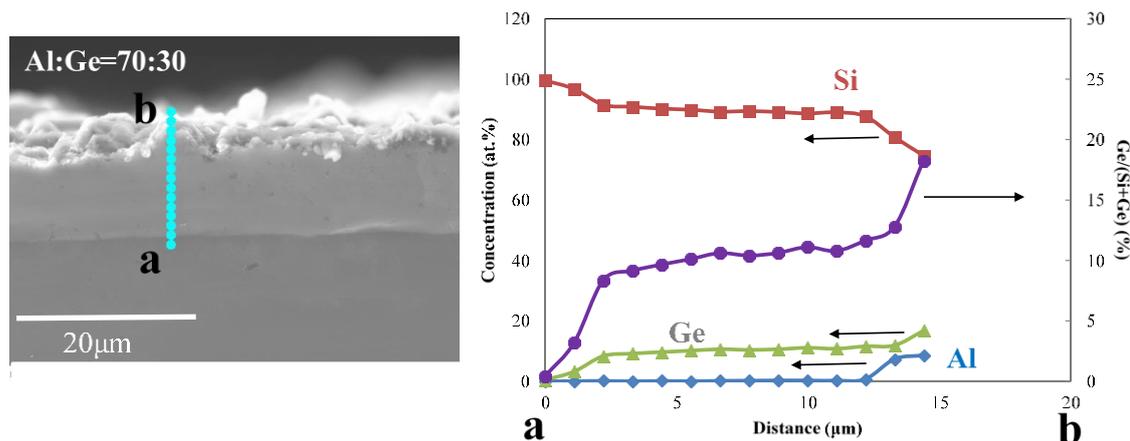


図 3-11 P2 の断面 EDX ライン分析結果

同様に、図 3-12 に P5 のサンプルの断面 EDX ライン分析の結果を示す。これを見ると、P2 の場合と同じく、c の Si 基板側から d のペーストが印刷されていた部分に向かい、組成傾斜していることが確認できた。また、Si 基板側から 5 μm 程度 SiGe 層が成長したところまで急激に増加し、最表面で Al が検出されている。

これらの結果から、熱処理中に生成した Al-Si-Ge 液相が、冷却過程において Si 基板側から Ge が SiGe として析出し、Al は Si 基板表面で析出したことが考えられる。

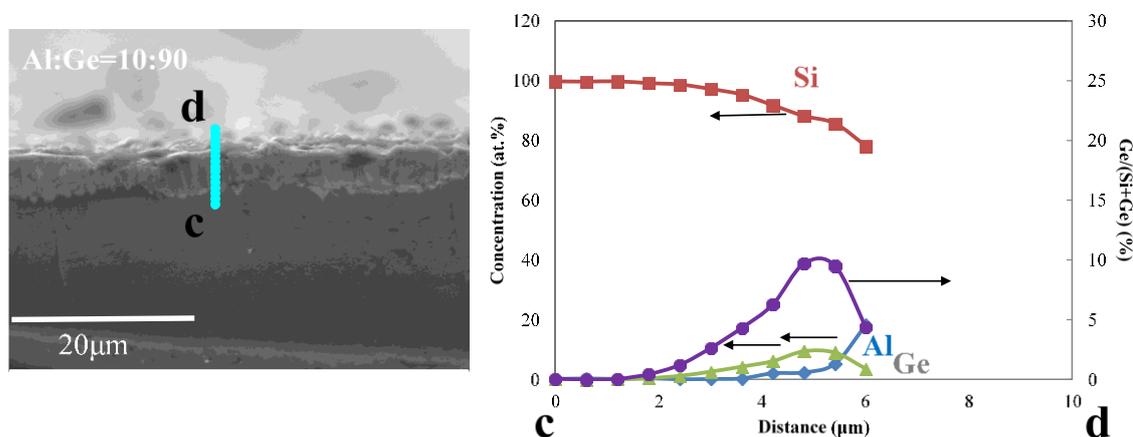


図 3-12 P5 の断面 EDX ライン分析結果

3-2-5 考察

ここまで、ペースト中のアルミニウム粉末とゲルマニウム粉末の配合比を調整したペーストを試作し、Si(100)基板を用いて、Ar 雰囲気中で 800°C1 分間の熱処理により、形成される SiGe 層の評価を実施してきた。その結果、ペースト中のゲルマニウム粉末比率が多いほど、形成される SiGe 層中の Ge 濃度が増加し、また、ペースト中のアルミニウム粉末比率が多いほど、SiGe/Si 界面の平坦性が増すことが確認できた。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確認できた。

これらの現象について、Si(100)基板にアルミニウムペーストを用いた大気中での熱処理プロファイルで結晶成長が進行する、p 型太陽電池セルにおける Al-BSF の成長メカニズムを基に考察する。図 3-13 に、一般的な熱処理プロファイルを示す。

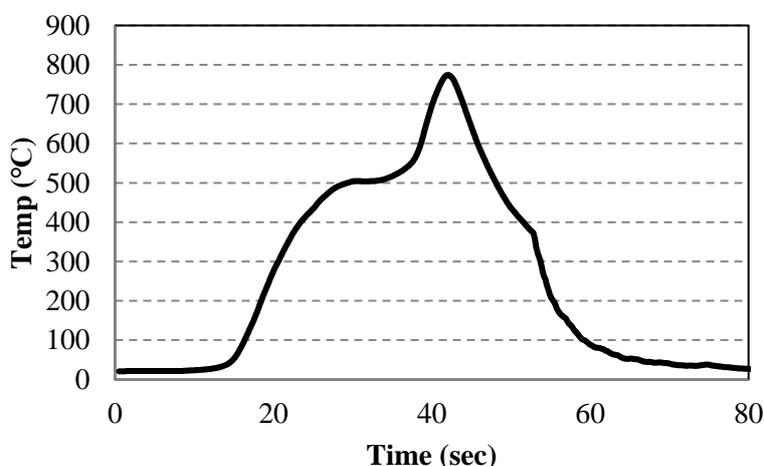


図 3-13 p 型太陽電池セルにおける Al-BSF 形成時の熱処理プロファイル

図 3-14 に示す通り、①660°Cにおいてペースト中のアルミニウム粉末の溶解が始まると同時に、図中の赤線で示した Si から Al、及び白線で示した Al から Si への液相拡散が始まる。尚、300°C近辺から始まる Si 基板から Al への熱拡散については、アルミニウム粉末の溶解による Si の液相拡散に比べ、本熱処理過程における影響が小さいため、ここでは図示していない。②更に熱処理温度上昇に伴い、Si と Al の液相拡散が助長され、③800°Cにおいては、図 3-15 に示す Al-Si 平衡状態図から、約 30at.%の Si が Al 中に溶解することとなり、Si 基板側には、溶解した Si とほぼ同量の Al が溶解した Al-Si 液相が生成する。尚、ここでは、アルミニウム粉末中への Si の溶解に伴う体積膨張は考慮していない。④その後、冷却過程において、過飽和状態となった Al-Si 液相から Al が固溶した Si の固相が析出する。溶液の体積が小さく、温度がほぼ均一である場合には、溶液中の均一核生成よりも、Al-Si 液相/Si 基板界面のステップへの付着成長が優先的に生じる。そのため Al が固溶した Si は、Si 基板に対してエピタキシャルに成長する。このようにして、太陽電池では BSF 層として作用する固溶限界まで Al が固溶した Si 層が形成される。この過程で Al-Si 液相の Si 濃度は低下していく。⑤Al-Si の共晶温度(577°C)まで温度が低下すると、共晶反応により凝固が完了する。

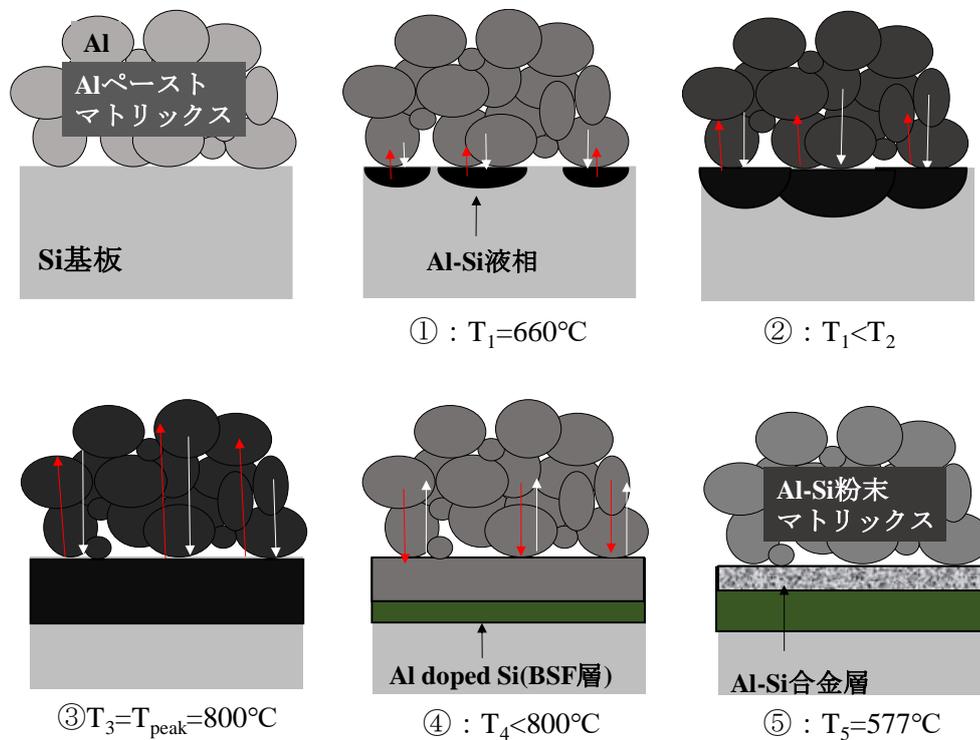


図 3-14 Al-BSF 形成プロセスにおけるアルミニウムペーストと Si 基板の反応について

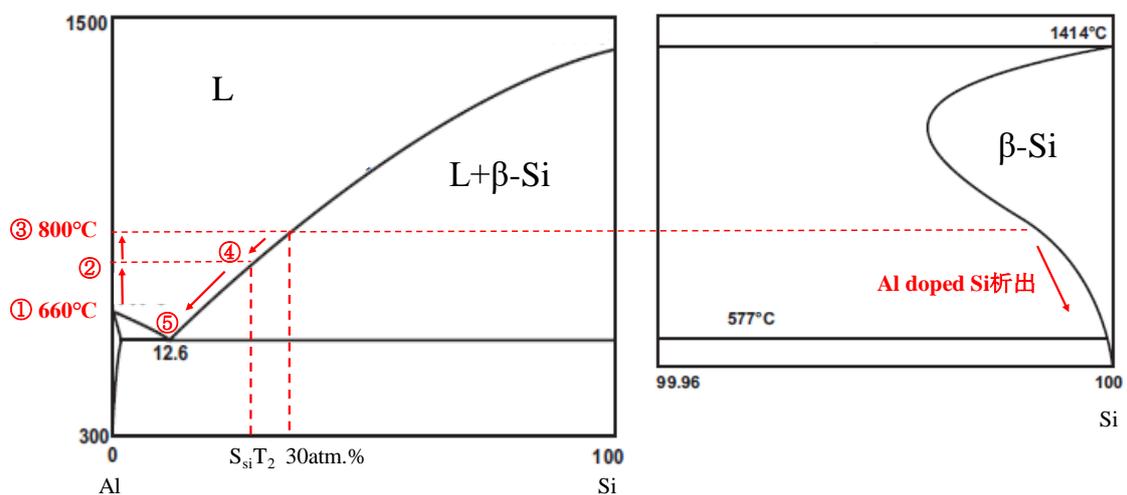


図 3-15 Al-Si 平衡状態図による熱処理プロセスの説明 [4]

ここで, Muller らによると, 形成される BSF 層の厚みについて, 下式が示されている [5].

$$W_{BSF} = \frac{P_{Al}}{A\rho_{Si}} \left\{ \frac{F}{100-F} - \frac{E}{100-E} \right\} \quad (12)$$

ここで、 W_{BSF} は形成されたBSF層の厚み、 A は印刷面積、 ρ_{Si} はSiの密度(2.33g/cm³)であり、 P_{Al} はペーストの塗布量、 F は液相のSi量、 E はAlとSiの共晶組成(12.6)である。この式から、液相中のSi濃度が高い程、BSF層は厚くなる事が分かる。

次に、本実験におけるペースト中のアルミニウム粉末とゲルマニウム粉末の配合比の影響について、図3-16に示す800℃におけるAl-Si-Geの等温断面図を用いて考えると、例えば、仕込み値が点aのペーストの場合、十分にSiが溶解したとすると、赤線上の点bでSiの溶解は飽和するが、仕込み値が点cのペーストの場合、ペースト中のゲルマニウム粉が全て溶解することは考え難いので、液相中の組成はAl側の点dにシフトすると考えられ、青線上の点eでSiの溶解は飽和することとなる。つまり、ペースト中のアルミニウム粉末配合比が大きいと、Siの溶ける量が多くなることでSiGe/Si界面が平坦になり、少ないとラフになるという関係があると考えられる。

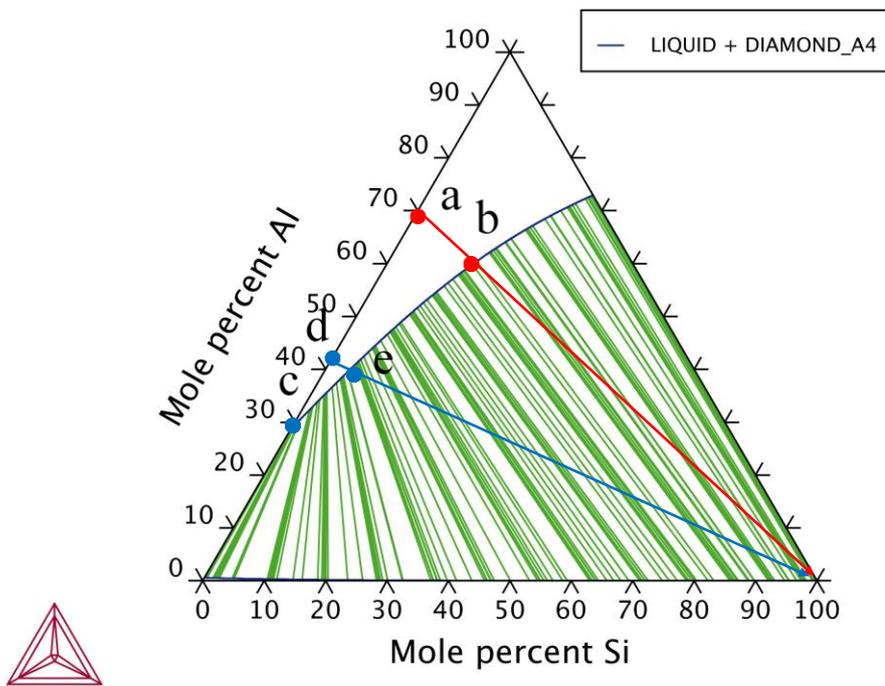


図 3-16 800℃における Al-Si-Ge の等温断面図

そこで、熱処理温度を下げてSiの溶解量を低下させると、アルミニウム粉末の配合比が大きいペーストでも、SiGe/Si基板界面がラフになるかどうかを確かめるため、P2のペーストを用いて600℃で5分間熱処理したサンプルを準備した。図3-17に、断面SEM-EDX像を示す。これを見ると、図3-10に示す800℃で1分間の熱処理では平坦なSiGe/Si界面が形成されたペーストでも、熱処理温度の低下に伴い、SiGe/Si界面が平坦でなくなることが確認できる。

これは、図 3-18 に示した 600°Cにおける Al-Si-Ge 等温断面図の結果から、熱処理温度低下に伴い液相線が低 Si 側にシフトし、点 a から Si 側へ引いた線との交点 f も、低 Si 側にシフトしていることから、溶解する Si 基板の量が減ったためであると考えられる。つまり、ペースト中のアルミニウム粉末の配合比が小さいと、Si 基板の溶解する量が減り、SiGe/Si 界面がラフになったと考えられる。

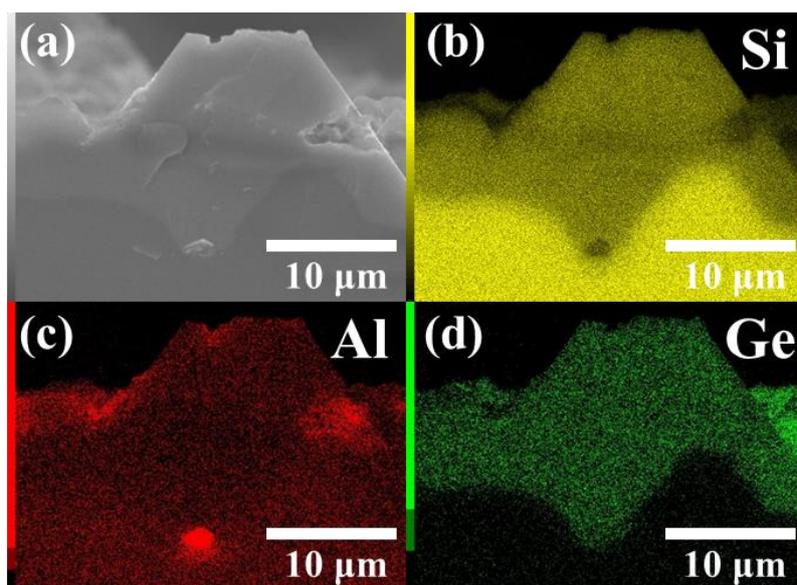


図 3-17 P2 のサンプルを 600°Cで 5 分間熱処理したサンプルの
(a) 断面 SEM 像及び(b)-(d) EDX 像

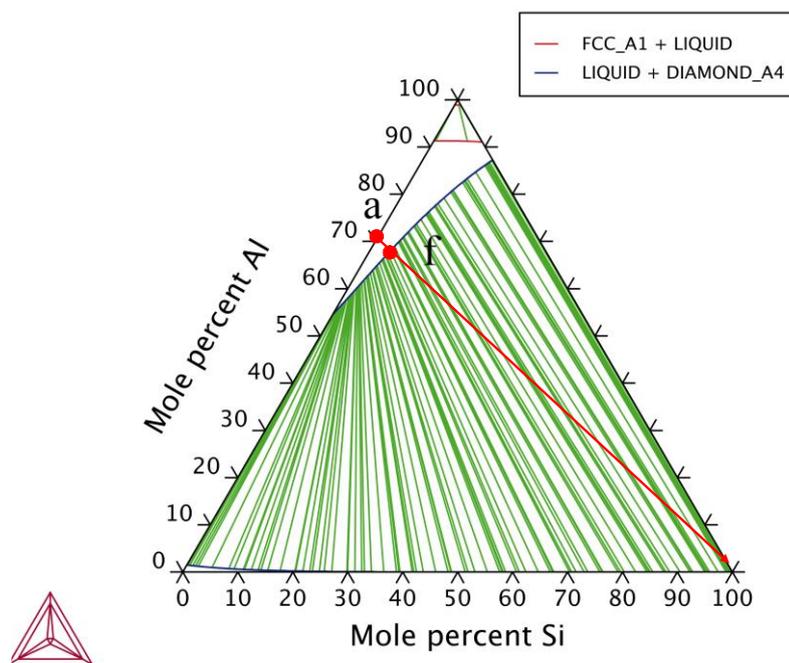


図 3-18 600°Cにおける Al-Si-Ge 等温断面図

次に、SiGe 層中の Ge 濃度について考察する。

Ohsasa らによる Al-Si-Ge 三元系合金の凝固パス解析によれば、凝固パスとして scheil モデルに基づく計算を行うことで、実測値と良い対応が見られている [6,7]。そこで、P2 のペースト組成である Al:Ge=70:30 (mol%)を用いて、800°Cで Si が十分に溶けた時の組成を等温断面図の液相線の値から読み取り、Al-Si-Ge の均一な液相状態が形成されたと仮定して、冷却過程における液相、固相の各成分を求めた結果を図 3-19,20 に示す。

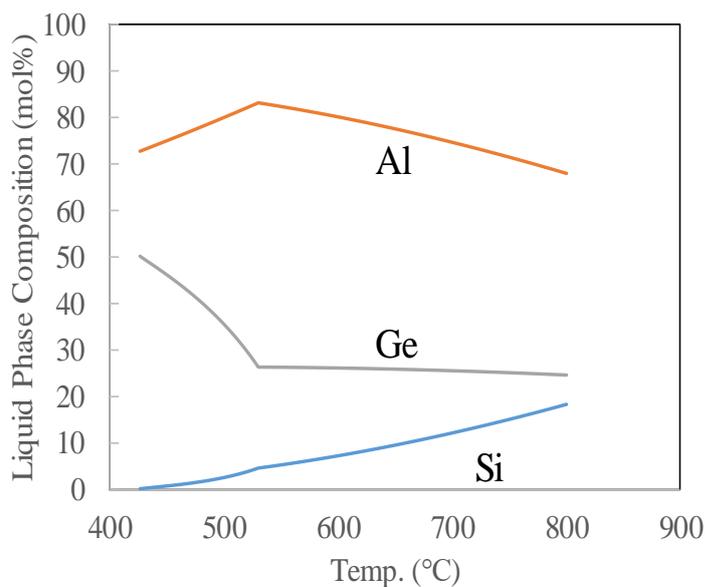


図 3-19 P2 ペーストを用いた冷却過程の液相成分の変化

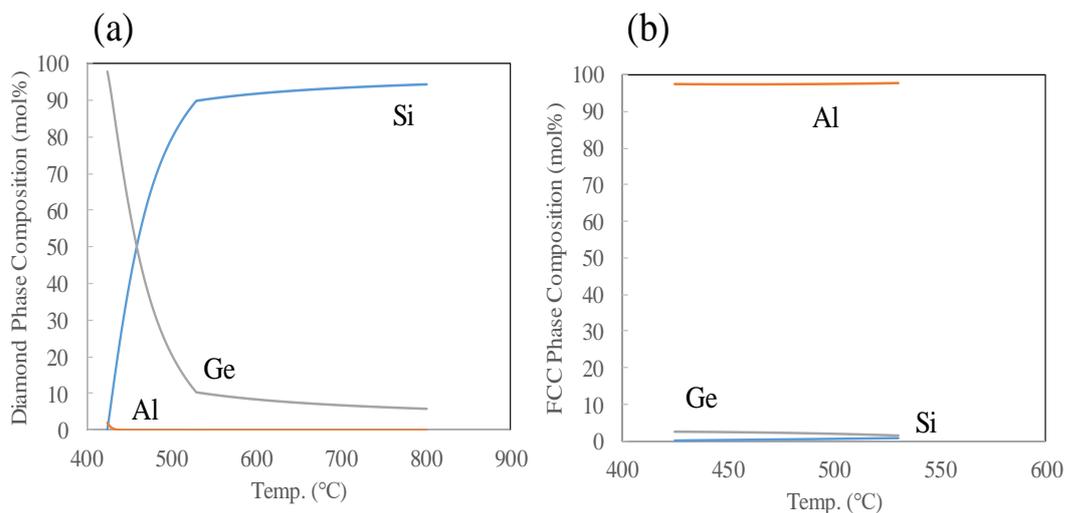


図 3-20 P2 ペーストを用いた冷却過程の(a) ダイヤモンド相及び(b) FCC 相の成分変化

図 3-19 より、冷却過程において 540°Cまでは液相中の Al の割合が増加し、540°Cで液相中の Al の割合が減少している。また、図 3-20 より、540°Cまでは SiGe のダイヤモンド相が析出し、540°C以下では Al-Ge 合金が析出してくることが分かる。加えて、図 3-20 に示す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、図 3-11 に示した EDX の組成傾斜を反映しており、約 10at.%という平均組成が、図 3-9 に示した SiGe 層中の Ge 濃度と良く合っている。

また、ペースト中の Al が全て溶解し、溶解した Si が SiGe 層となり析出したと仮定すると、SiGe 層の厚みは式 12 を参考に下式で与えられる。

$$W_{SiGe} = \frac{P_{Al-Ge}}{A\rho_{SiGe}} \left\{ \frac{F}{100-F} \right\} \quad (13)$$

ここで、 W_{SiGe} は形成された SiGe 層の厚み、 A は印刷面積、 ρ_{SiGe} は形成された Si の密度(2.33g/cm³)と Ge の密度(5.32g/cm³)から各温度での SiGe 層の組成を用いて計算した密度であり、 P_{Al-Ge} はペーストの塗布量、 F は液相の Si 量である。図 3-21 に、式 13 を用いて計算した温度に対する SiGe 層の厚み、及び、固相 SiGe 全体の平均的な Ge 組成変化を表した Ge/(Si+Ge)の結果を示す。これを見ると、何れも温度低下に伴い増加することが分かる。

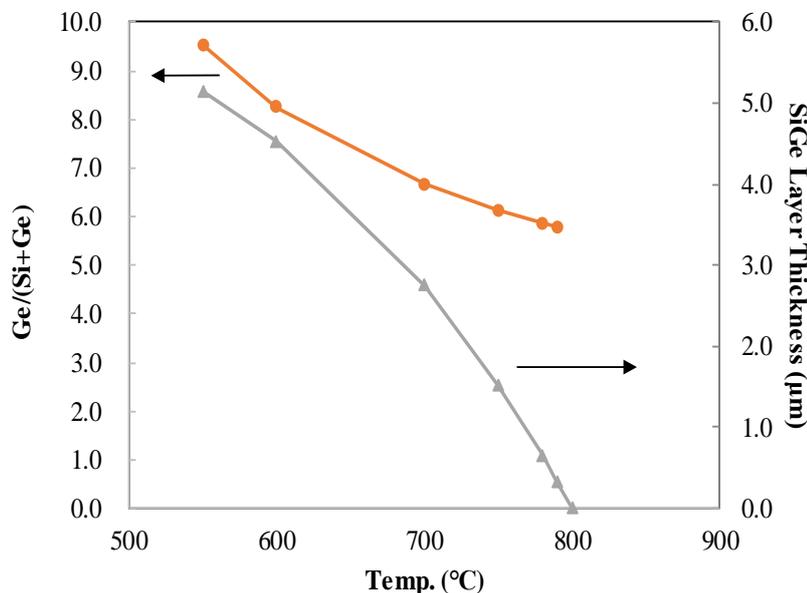


図 3-21 P2 ペーストを用いた際の冷却過程における SiGe 層の厚みと Ge/(Si+Ge)の計算結果

ここまで、平衡状態図を用いた考察により、XRD や SEM-EDX の結果を解釈することができた。これは、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たことを良く反映していると考えられる。

最後に、Al-rich の場合と Al-poor の場合に分けて、SiGe 層の成長メカズムを示す。先ず Al-rich の場合、図 3-22 に示す通り、①660°Cにおいてペースト中のアルミニウム粉末の溶解が始まると同時に、Al、Si、Ge の液相拡散が始まり、Al-Si-Ge の液相が生成する (図中の赤線と白線は、それぞれ Si、及び Al、Ge の拡散を示す)。尚、300°C近辺から始まる Si から Al への熱拡散、Ge の Al への熱拡散、及び Al-Ge 共晶温度(420°C)で考えられるアルミニウム粉末とゲルマニウム粉末界面での溶解については、アルミニウム粉末の溶解に比べ、本熱処理過程における影響が小さいため、ここでは図示していない。②更に熱処理温度上昇に伴い、Si の溶解量が増えるとともに、Al-Si-Ge 液相が Si 基板界面で拡大していき、③800°Cにおいて、図 3-16 に示した等温断面図上の液相線まで Si が溶解する。ここで、Al-rich の場合は、Si 基板が十分に溶解し、Al-Si-Ge/Si 基板界面が平坦になったと考えられる。④その後、冷却過程において、図 3-19,20 で示した通り、過飽和状態となった Al-Si-Ge 液相から SiGe が Si 基板側から組成傾斜を伴い析出して来る。⑤最後に、ペーストマトリックス中に Al-Ge 合金粉末が析出して、凝固が完了すると考えられる。ここで、Ohsasa らによる Al-Si-Ge 凝固パスの解析結果を考慮すると、SiGe 層の析出が完了する温度は、ペースト中のアルミニウム粉末とゲルマニウム粉末の比率に左右され(図 3-22 においては、P2 での計算結果から 540°C としている)、Al-Ge の析出が完了するのは、Al-Ge の共晶温度(420°C)であると考えられる。

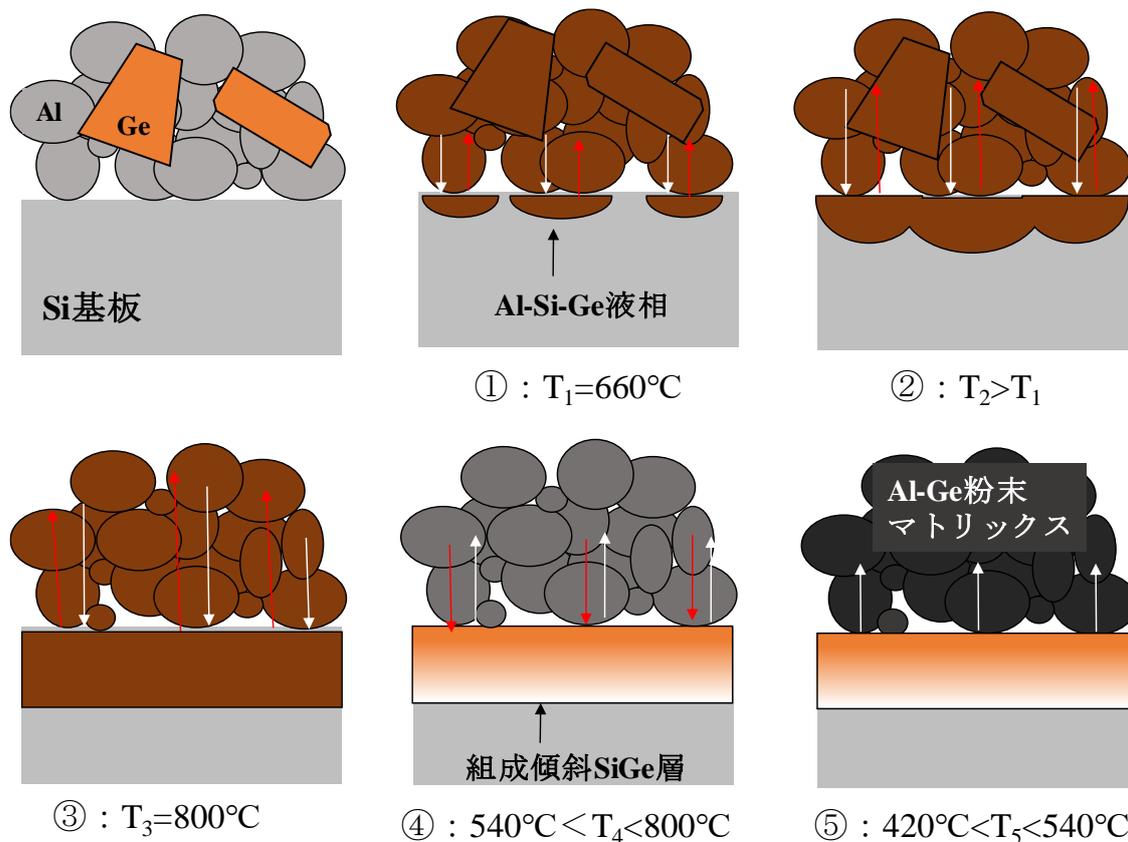


図 3-22 Al-rich の場合の SiGe 成長メカニズム

一方、Al-poor の場合、図 3-23 に示す通り、①660°Cにてアルミニウム粉末は溶解すると考えられるが、②熱処理温度が上昇しても、Al の絶対量が少ないため、ゲルマニウム粉末は全てが溶解するとは考え難く、また、ペーストマトリックス中で Al-Si-Ge の液相が生成する可能性も考えられる。また、溶解する Al の量が少ないため、Si 基板の溶解量も減少し、その形状は、Si(100)に比べ原子密度の高い Si(110)、若しくは Si(111)をファセット面に形成されるため逆ピラミッド型になりやすいと考える。③更に熱処理温度が上昇しても、溶解する Si の量が少ないため、Al-Si-Ge 液相は不連続となりやすく、800°Cでの Al-Si-Ge 液相/Si 基板界面は平坦でなくなると考える。④その後、冷却過程において、 T_5 まで SiGe 層は Al-rich の場合と同様に析出するが、溶解した Al が少ないため、ペーストマトリックス側に戻る Ge も少なくなり、高濃度の Ge を含んだ SiGe 層が組成傾斜を伴い成長したと考える。また、一部ペースト中にて SiGe となり析出する可能性も考えられる。⑤最終的に、Al-Ge の析出が完了するのは、Al-Ge の共晶温度(420°C)であると考えられる。

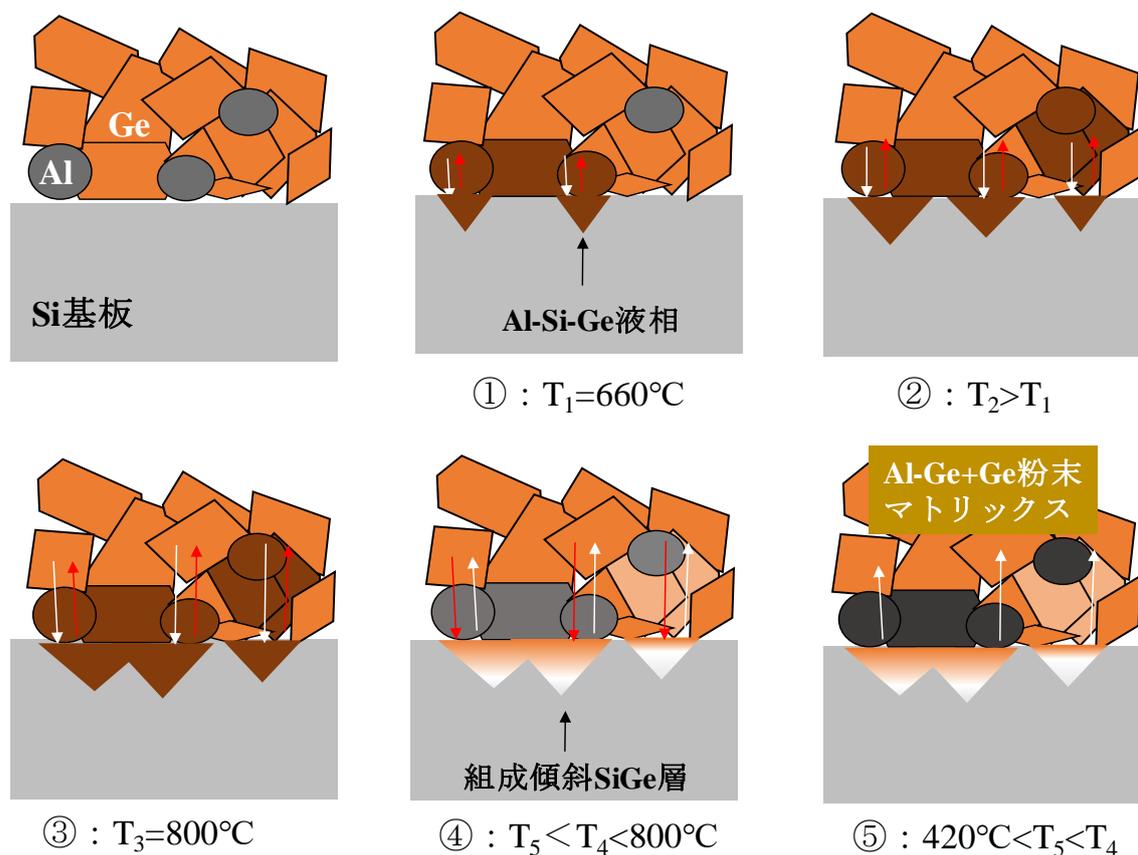


図 3-23 Al-poor の場合の SiGe 成長メカニズム

3-3 熱処理条件の影響調査

3-3-1 はじめに

前節では、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配合比の影響について、800℃にて1分間熱処理した条件におけるSiGe層の結晶成長について評価した。その結果、配合比によって、形成されるSiGe層中のGe濃度、及びSiGe/Si界面の平坦性が変化することが確認でき、液相エピタキシャル成長していることが確認できた。

これらの結果から、太陽電池セルにおけるアルミペーストを用いたBSF形成プロセス同様に、熱処理条件が結晶成長を支配する重要な因子であると推測される。

そこで本節では、熱処理温度・時間の違いがSiGeの結晶成長に与える影響を調査した。

3-3-2 評価基板作製方法

Si(100)基板上に、P2のペーストをスクリーン印刷した試料を作製し、Ar雰囲気中で700-900℃にて1,5,10分間熱処理した。その後、3.2節と同様に試料上部の残留物をリン酸混合溶液によるエッチングにより取り除いた。

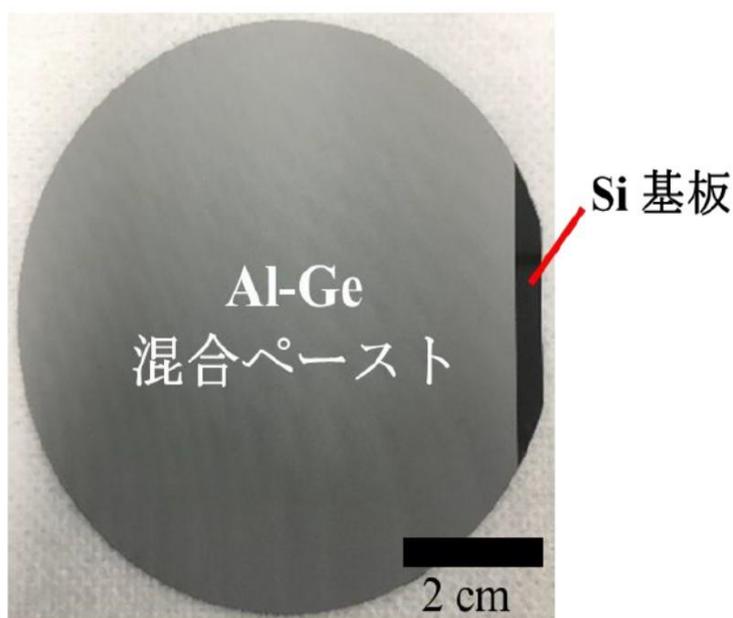


図 3-24 ペースト印刷後の Si 基板外観写真

3-3-3 XRD による評価

得られた試料について、 $2\theta = 65 \sim 70 \text{ deg.}$ の範囲で測定した $2\theta - \omega$ の結果から、SiGeに由来する最も強い回折線より算出したFWHMの結果を図3-25に示す。

これより、熱処理温度、時間が増加することでFWHM値は低下する傾向があり、結晶性が向上することが確認できた。

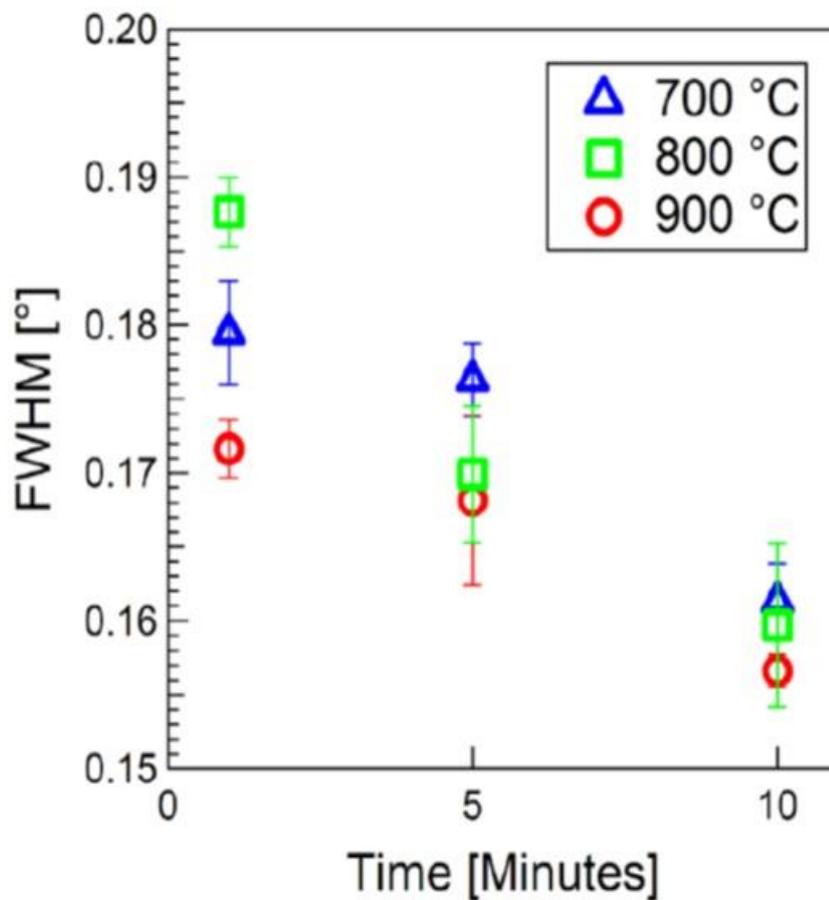


図 3-25 様々な条件で熱処理した試料の SiGe 層 FWHM 値

また、図 3-26 に様々な条件で熱処理した試料の(224)逆格子点付近のマッピング像を、図 3-27 に算出した Ge 組成を示す。

図 3-26 より、何れの熱処理条件で作製した試料も、SiGe は Ge 組成 0-60%の範囲で組成分布を生じていることが確認できた。また、すべてのピークは R=100%線上近くに存在していることから、SiGe はすべての組成域で結晶が歪み緩和していることが考えられる。

図 3-27 に示す最も強い強度の値から算出した Ge 組成については、熱処理温度の増加に伴い減少し、熱処理時間の増加に伴い増加した。つまり、低温で長時間熱処理することで、高 Ge 濃度の SiGe 層が得られる可能性が示唆される。

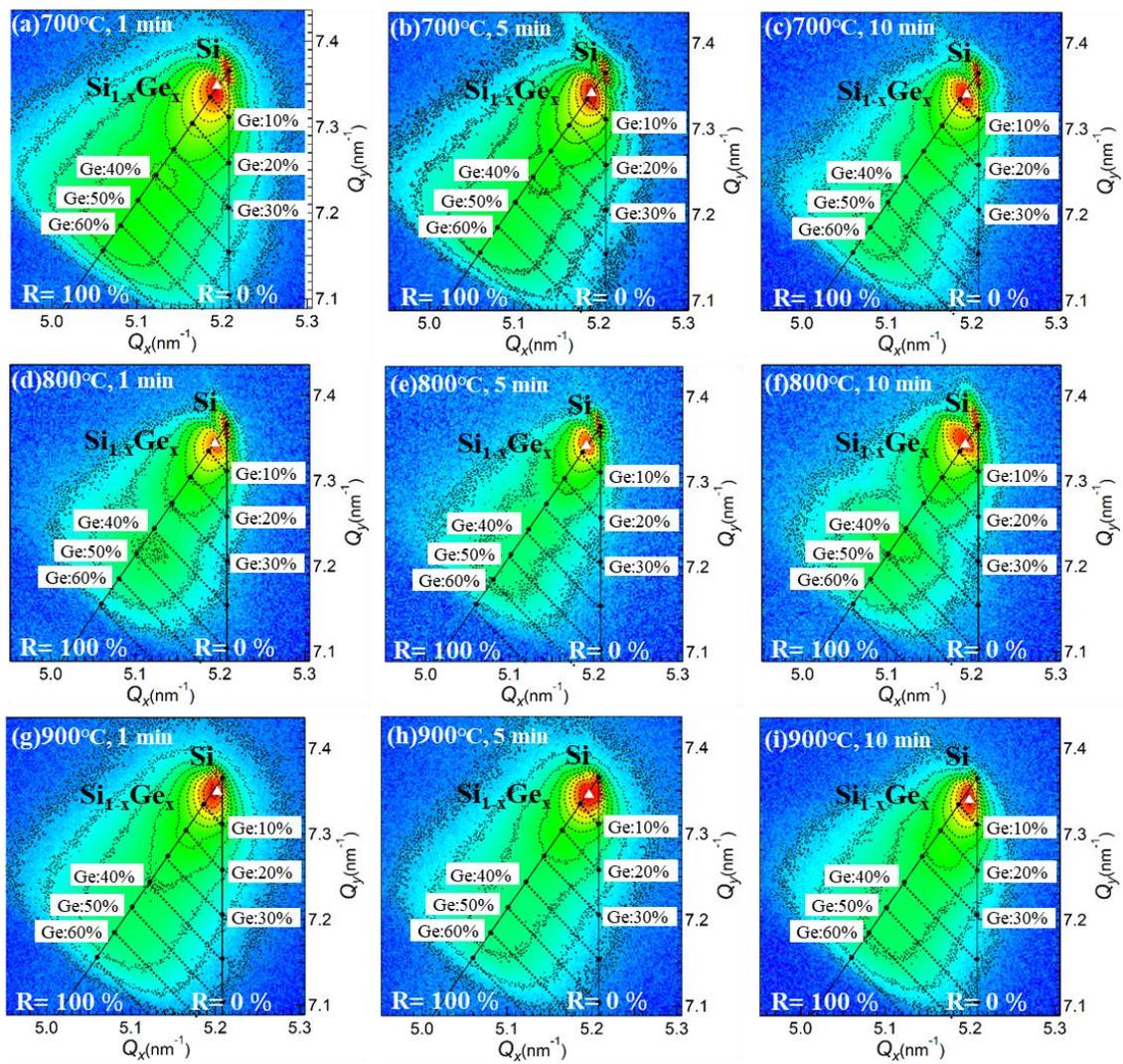


図 3-26 様々な条件で熱処理した試料の逆格子マッピング測定結果

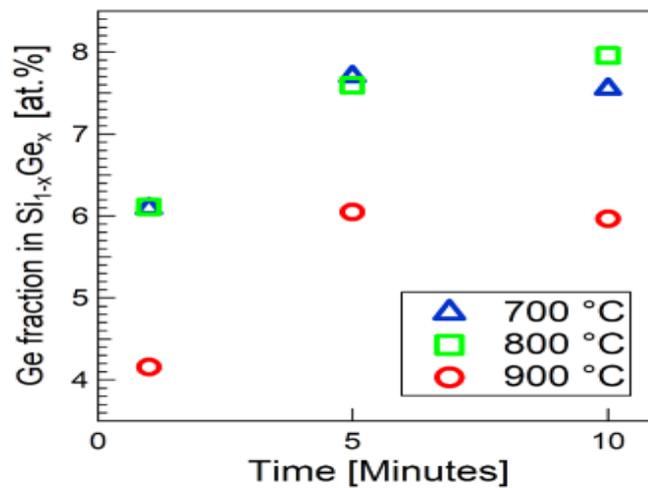


図 3-27 逆格子マッピングから算出した SiGe 層中の Ge 組成

3-3-4 SEMによる評価

得られた試料について SiGe 層の状態を確認するため、断面 SEM 観察を実施した結果を図 3-28 に示す。いずれの試料においても、SiGe/Si 界面は平坦であることが確認できた。また、SiGe 層の厚みについては、温度が高い程厚く形成された。これは、図 3-29 に示す等温断面図において、700°Cにおける液相中の Si 量を示す線 ab に対して、800°Cにおける液相中の Si 量を示す線 cd の方が長いことから、熱処理温度の増加に伴い、溶解する Si 量が増えたためであると考えられる。

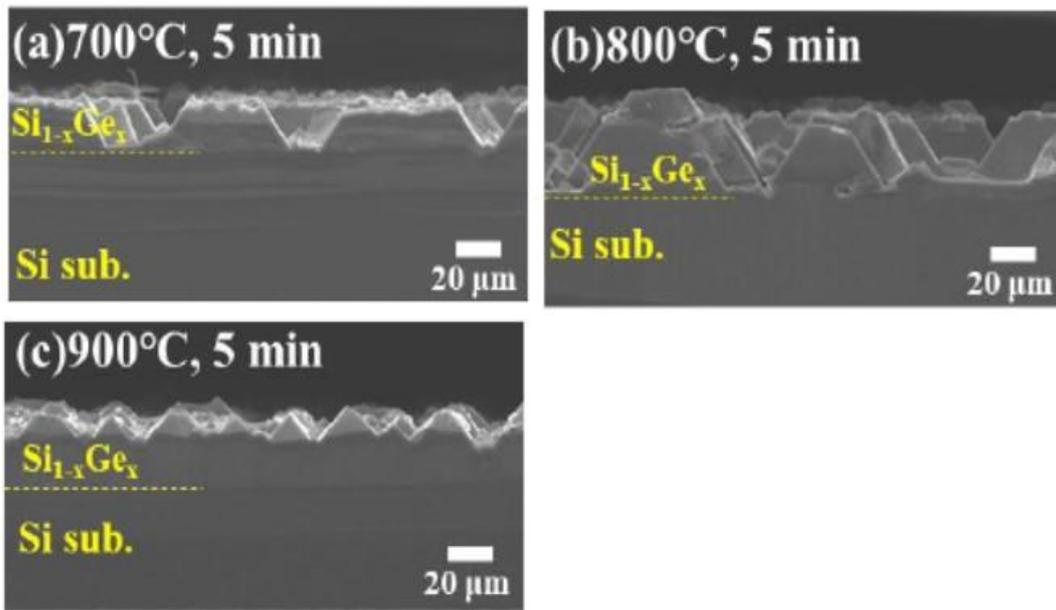


図 3-28 様々な熱処理条件で作製した試料の断面 SEM 像

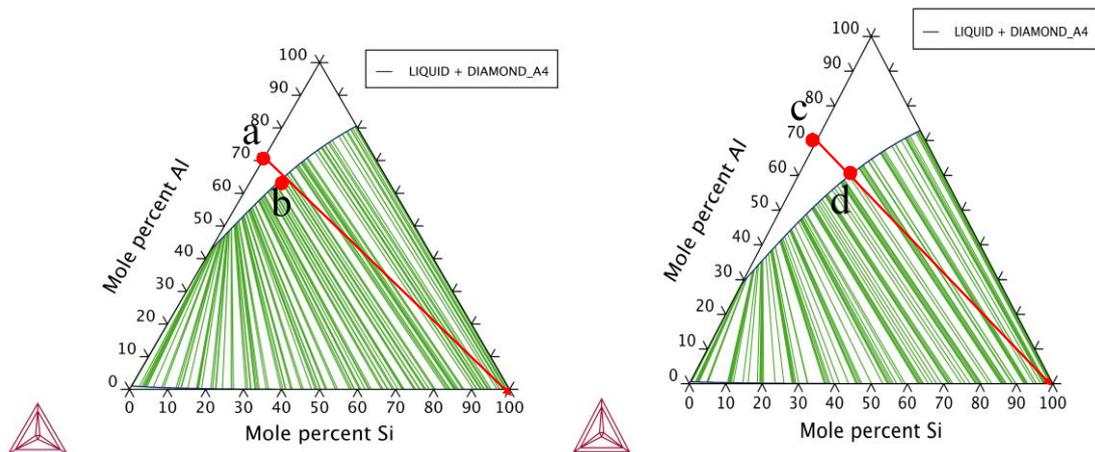


図 3-29 等温断面図から見積もられる熱処理中の Si 基板溶解量について
(左:700°C、右:800°C)

また、SiGe 層は、SiGe/Si 基板界面からピラミッド状に成長し、900°Cの高温で熱処理した図 3-28(c)では、SiGe/Si 基板界面から層状に成長し、表面付近からピラミッド状に成長していることが確認できる。

これは、Ge の格子定数が Si より約 4%大きいため、エピタキシャル成長初期の Ge 濃度が少ない領域においては、Ge の表面エネルギーが小さく、SiGe/Si 界面を作るエネルギーも大きくない。そのため、SiGe は Si 表面を一様に覆い層状になるが、SiGe 層の格子は格子定数差のため歪んでおり、この歪みエネルギーを緩和するため、Ge 濃度が高くなり SiGe 層の膜厚が厚くなると、界面エネルギーの小さい Si(111)をファセット面にピラミッド型に成長したと考えられる [8]。Nakajima らによると、SiGe/Si ヘテロ構造のエピタキシャル成長においては、Ge 濃度が少ない領域では Frank-van der Merwe (FM)型、Ge が多い領域では Stranski-Krastanov (SK)型となると報告されている [9]。また、Hanke らによると、Si(100)基板上に液相エピタキシャル成長させた SiGe 層の形状について、成長した SiGe 層のサイズがアスペクト比(横方向の長さ/縦方向の長さ)で 1.7 を超えると、SiGe 層が Si(111)をファセットに成長すると報告されている [10-12]。

つまり、熱処理温度が高くなるにつれ、Si 基板の溶解量が増え、SiGe 層中の Ge 濃度が低下すると、成長初期は SiGe 層中の Ge 濃度が低く層状に成長したが、冷却過程において Ge 濃度が高くなると、Si(111)をファセットに成長したと考えられる。

3-4 アルミニウム-ゲルマニウム共晶合金粉末による影響調査

3-4-1 はじめに

これまで、ペースト原料としてのアルミニウムやゲルマニウムの金属粉末については、アルミニウム粉末とゲルマニウム粉末という別々の形態で添加していた。

一方、前節で述べた通り、高 Ge 濃度の SiGe 層を作製するには、低温で熱処理することが望ましいと考えられる。また、熱処理中における Ge の溶解残りを鑑みると、予め Al と合金化させておくことが望ましい。つまり、アルミニウム粉末よりも融点が高いアルミニウム-ゲルマニウム共晶合金粉末(以下、Al-Ge 合金粉末とする)による SiGe 層の結晶成長に興味を持たれる。そこで本節では、ガスアトマイズ法にて Al-Ge 合金粉末を試作し、SiGe 層の結晶成長に及ぼす影響を調査した。

3-4-2 試料作製方法

3-4-2-1 ガスアトマイズ法による Al-Ge 合金粉末作製方法

ガスアトマイズ法とは、アルミニウム粉末の製造方法の中で、最も一般的かつ大量生産に適したものであり、図 3-30 に示すようにノズル先端周囲より高压ガスを噴出させてノズルからの溶湯を粉砕する方式をとる。ガスアトマイズ法で得られる粉の形状は、雰囲気と高压ガスの種類により、球状や非球状粉になり、空気の他に、アルゴンや窒素等の不活性ガスも使用される。

この機構としては、ノズルから出た粉砕された金属溶湯粒子が、凝固するまでは表面張力により球になろうとするが、アルミニウムの場合、空気中では球状化する前に即時に表面が酸化被膜で覆われ、その形状のまま凝固するため非球状となる。そのため、ペースト用に使用するアルミニウム粉末としては、スクリーン印刷後の粉末粒子の充填性を考慮して、不活性ガスでアトマイズされた球状粉を使用することが一般的である。

ガスアトマイズ法で得られる粉末の粒度は、Lubanska らにより下記の実験式が提案されている。

$$\frac{d}{d_m} = K \left\{ \frac{v_m}{v_g W} \left(1 + \frac{M}{A} \right) \right\}^{1/2} \quad (14)$$

ここで、 W はウェーバー数 ($=V^2 \rho d_m / \sigma$)、 d は粒子径の中心値、 d_m は流体金属の直径、 v_m は流体金属の動粘度、 v_g は噴霧媒体の動粘度、 V は噴霧媒体の速度、 ρ は流体金属の密度、 σ は流体金属の表面張力、 M は流体金属の容積流れ速度、 A は噴霧媒体の容積流れ速度、 K は定数である。この式にウェーバー数の関係を代入して次式が導かれる。

$$d = \frac{K}{V} \left\{ \frac{d_m v_m \sigma}{v_g \rho} \left(1 + \frac{M}{A} \right) \right\}^{1/2} \quad (15)$$

この式は、粉の粒度を小さくするには、①噴霧媒体の速度を早く(ガス圧力を高く)、②流体金属の直径を小さく(ノズル径を小さく)、③流体金属の動粘度を小さく(溶湯温度を高く)、④流体金属の表面張力を小さく(溶湯温度を高く)すれば良い事を示している。

ペースト用に用いるアルミニウム粉末の場合、印刷性を考慮して、メディアン径が5~10 μm の粉末を使うことが一般的である [13,14]。

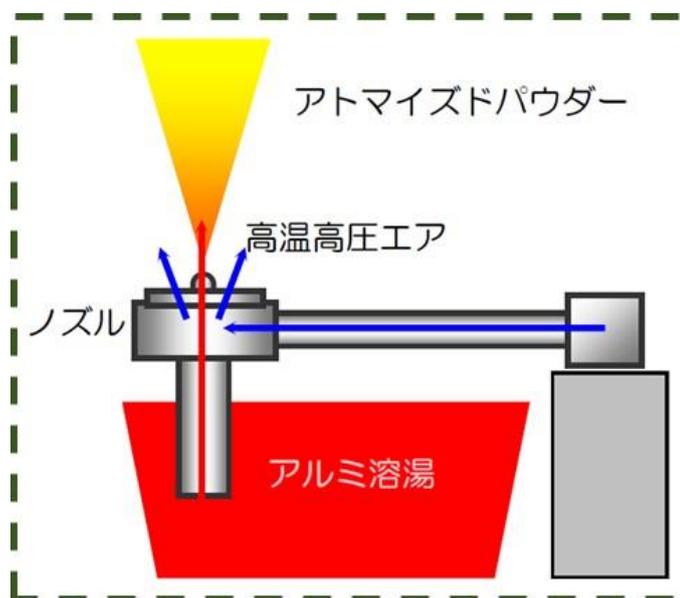
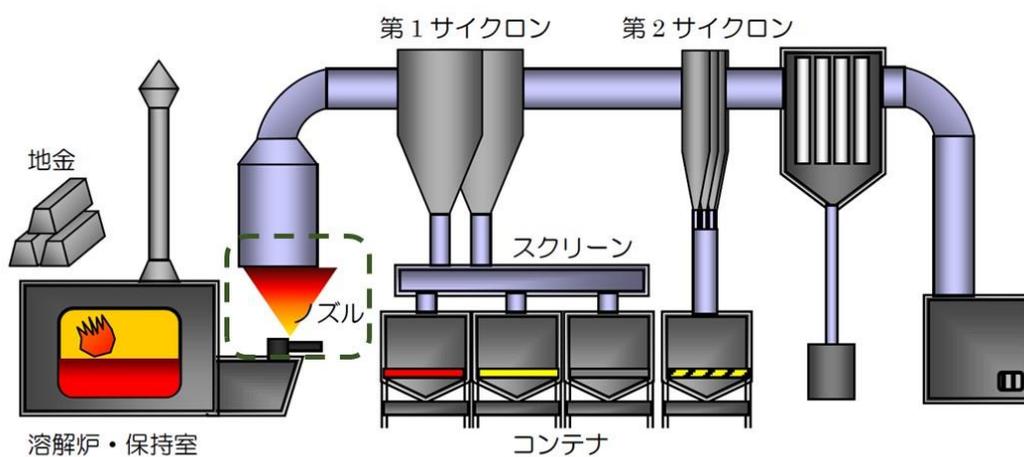


図 3-30 ガスアトマイズ製造装置(上)とノズル(下) [15]

得られた粉末の粒度分布を図 3-31 に、SEM 像を図 3-32 に示す。

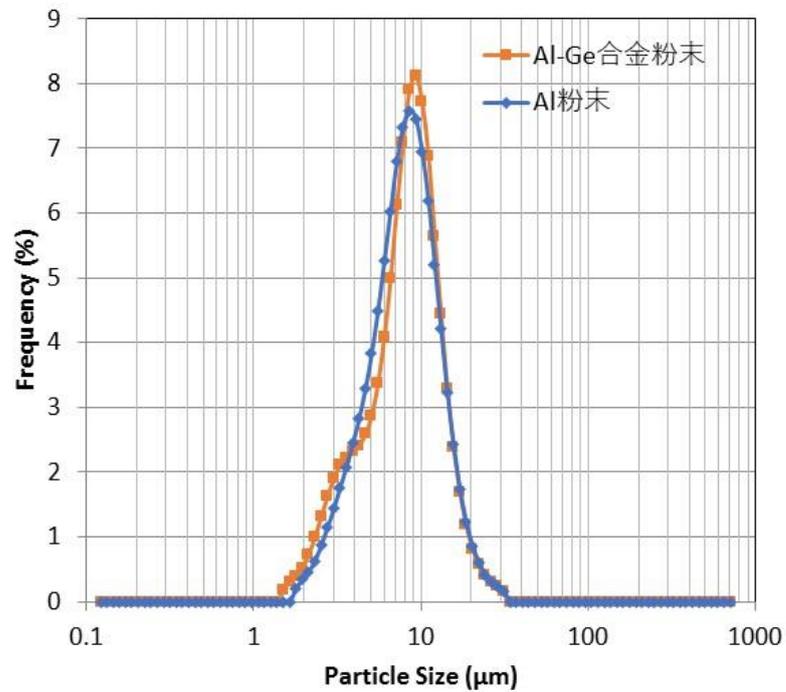


図 3-31 粉末粒度分布の比較

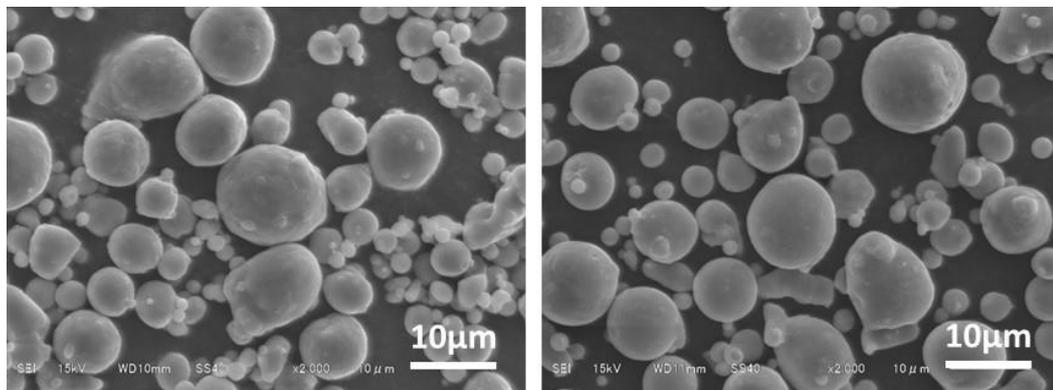


図 3-32 粉末形状の比較(左 : Al 粉末、右 : Al-Ge 合金粉末)

これらの結果から、得られた Al-Ge 合金粉末は Al 粉末と同等の粒度分布、及び粉末形状を有していることが確認できた。また、ICP による組成分析の結果、Ge 濃度は 30mol%であり、図 3-33 に示す Al-Ge 平衡状態図より、共晶組成に近い組成であることが確認できた。

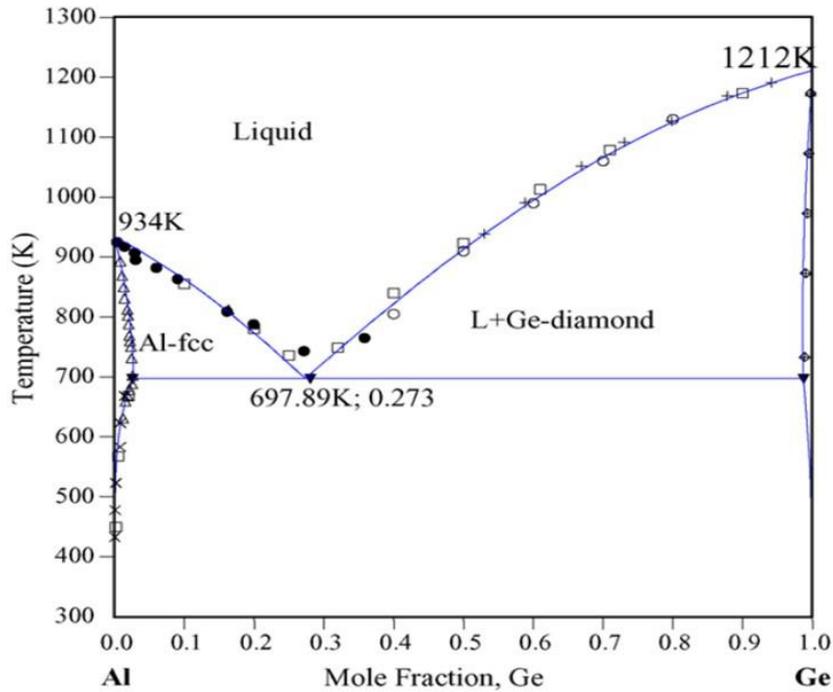


図 3-33 Al-Ge 平衡状態図 [16]

得られた粉末の熱挙動を確認するため、TG-DTA 測定実施した結果を図 3-34 に示す。これを見ると、Al 粉末では、融解に伴う吸熱反応が 660°C付近で観測されているのに対し、Al-Ge 合金粉末では、420°C付近に吸熱反応が確認される。つまり、Al-Ge 合金粉末は、Al 粉末に比べ低温で融解することが確認できた。

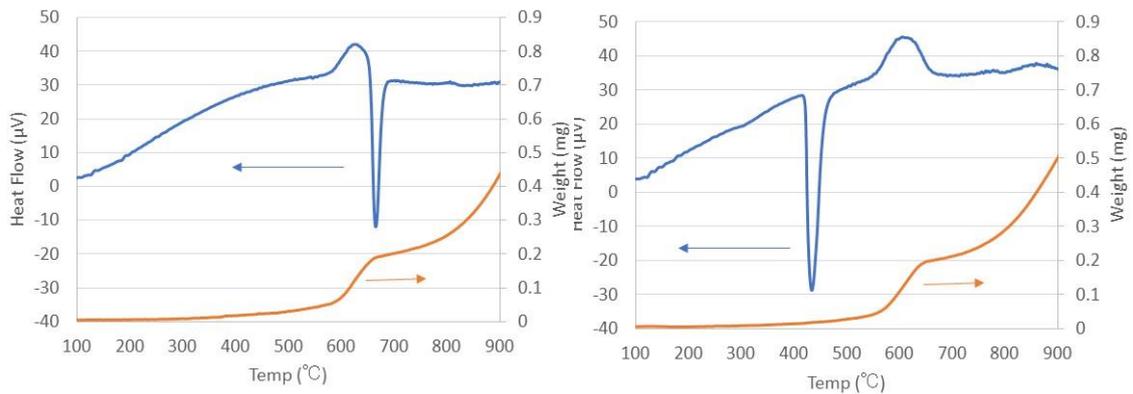


図 3-34 粉末熱物性の比較 (左：Al 粉末、右：Al-Ge 合金粉末)

また、図 3-35 に、Al-Ge 合金粉末の断面 SEM-EDX 像を示す。SEM 写真を見ると、粒子中にデンドライト状の微細な組織が観察されるが、EDX で観察されるレベルでは、Al と Ge は粒子内で均一に分散していると考えられる。これは、通常の溶製合金では、凝固の際にデンドライトが生成し、合金内部で偏析の原因となるが、アトマイズの様な過冷却で凝固させた場合、デンドライト組織が微細になり、偏析が抑制されたためであると考えられる。

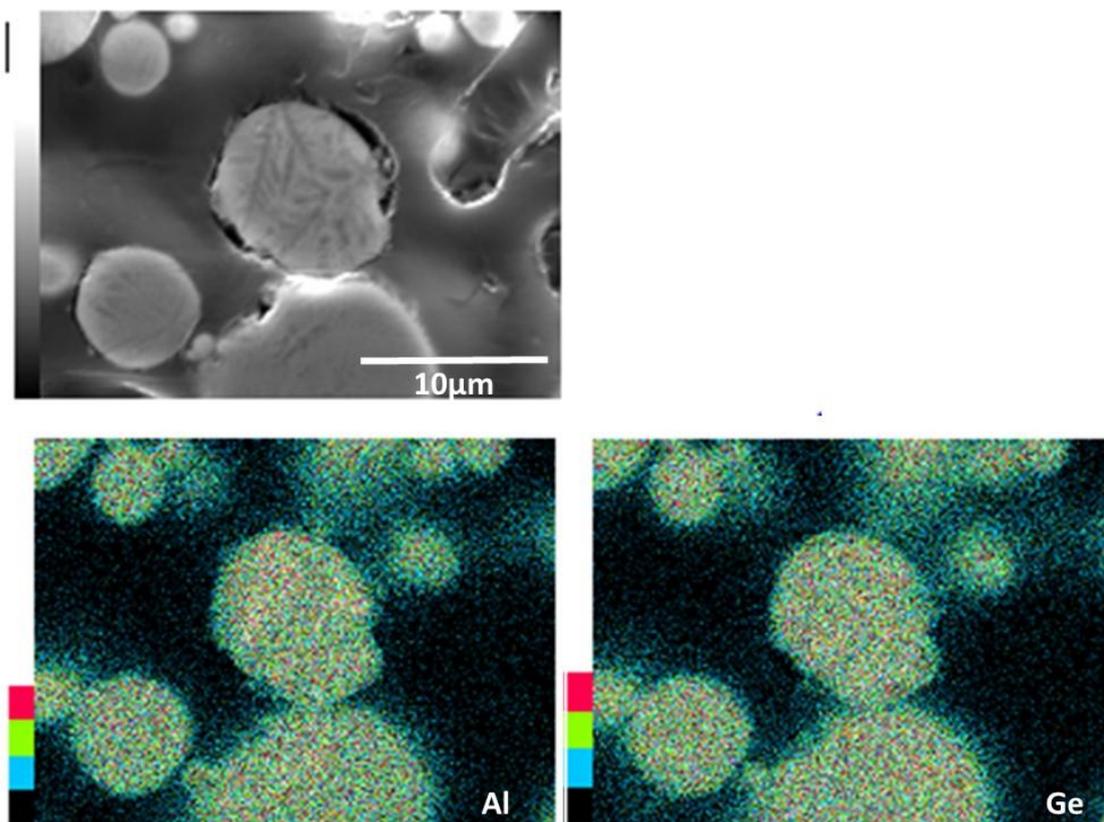


図 3-35 Al-Ge 合金粉末の断面 SEM-EDX 像

3-4-2-2 ペースト作製方法

ペーストの作製にあたっては、Al-Ge 合金粉末を、エチルセルロース(Dow Chemical 社製)をブチルジグリコール(Dow Chemical 社製: Butyl CARBITOL)に溶解させた樹脂液を用いて、金属粉末の濃度が 80wt%となるようにペースト化を行った。

比較として、東洋アルミニウム社製ガスアトマイズアルミニウム粉末(純度: 99.7%、メデファン径: $7.0\mu\text{m}$)、及び Wuhan Xinrong Materials Co., Ltd.社製ゲルマニウム粉末(純度: 99.999%、325mesh パス)を用い、ペースト中の Ge 濃度が 30mol%となるように、エチルセルロース(Dow Chemical 社製)をブチルジグリコール(Dow Chemical 社製: Butyl CARBITOL)に溶解させた樹脂液を用いて、金属粉末の濃度が 80wt%となるようにペースト化を行った。

表 3-3 にそれぞれの組成を示す。

表 3-3 ペースト中の Al と Ge 濃度

	G1	G2
Al (mol%)	70	70
Ge (mol%)	30	30
備考	Al 粉末+Ge 粉末	Al-Ge 合金粉末

得られたペーストについては、印刷適性を評価するために、粘度測定、及びグラインドゲージによる粒度分布測定を実施した。表 3-4 にその結果を示す。

表 3-4 作製したペーストの粘度と粒度

	G1	G2
粘度 (Pa · s)	33	29
粒度 (μm)	15	10

表 3-4 より、試作したペーストの粒度は、使用するスクリーンマスクの目開き $72\mu\text{m}$ の 1/3 以下であることから、スクリーン印刷により転写可能であると判断した。また、粘度は $100\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下であるため、印刷可能であると判断し、以下の実験を実施した。

3-4-2-3 評価基板作製方法

上記で作製した G1,2 のペーストを、スクリーン印刷により、2cm×2cm に切断した Si(100) 基板上に印刷した (図 3-36)。その後、100℃に設定したバッチ式オーブンにて 10 分間の乾燥を行い、卓上ランプ型アニール炉を用い、Ar 雰囲気中にて様々な温度条件で熱処理を行った。同様に、その場観察用として、4 インチの Si 基板 polished 面に、G1 と G2 のペーストを印刷したサンプルを準備した (図 3-37)。

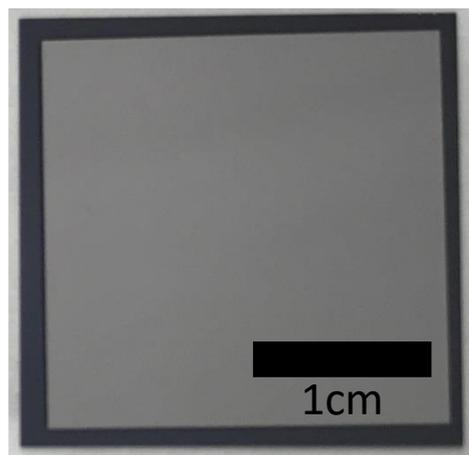


図 3-36 卓上ランプ型アニール炉熱処理用サンプル写真

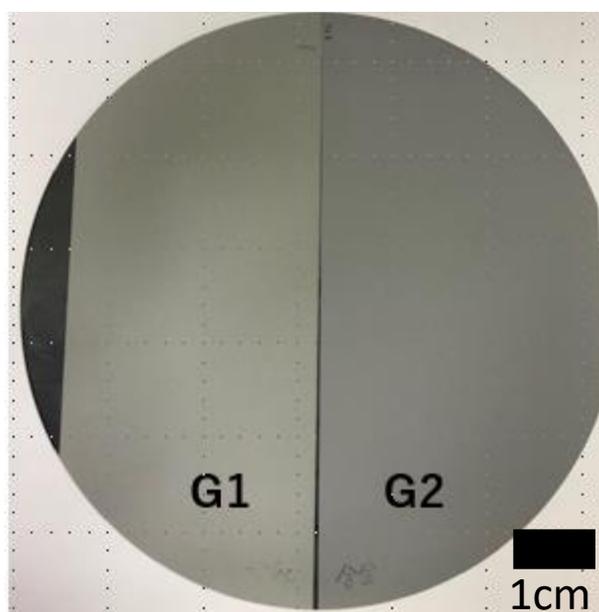


図 3-37 その場観察用サンプル写真

3-4-3 XRD による評価

卓上ランプ型アニール炉にて 700~900°C で熱処理した試料について、 $2\theta = 67.5 \sim 70.0 \text{ deg.}$ の範囲で測定した XRD $2\theta - \omega$ の測定結果を図 3-38 に示す。これを見ると、G1 と G2 の何れのペーストを用いた場合も、熱処理温度の上昇に伴い、SiGe に由来する回折線が高角度側にシフトしていることが確認され、それぞれの 2θ 位置については、何れもほぼ同じ場所に確認できた。また、完全緩和を仮定した場合の Ge 組成を Vegard 則により算出すると、図 3-39 より、平均組成はほぼ同等であることが確認できた。

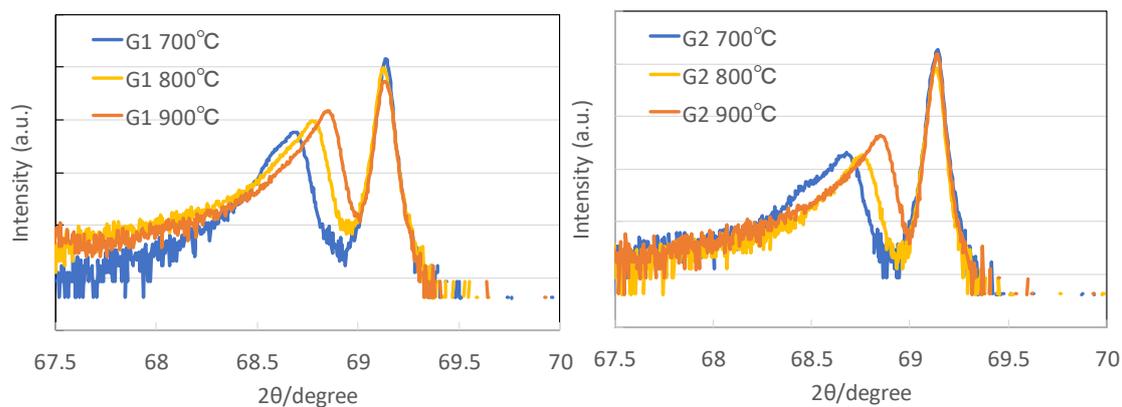


図 3-38 ペースト中の粉末形態を変更した試料の XRD $2\theta - \omega$ 測定結果

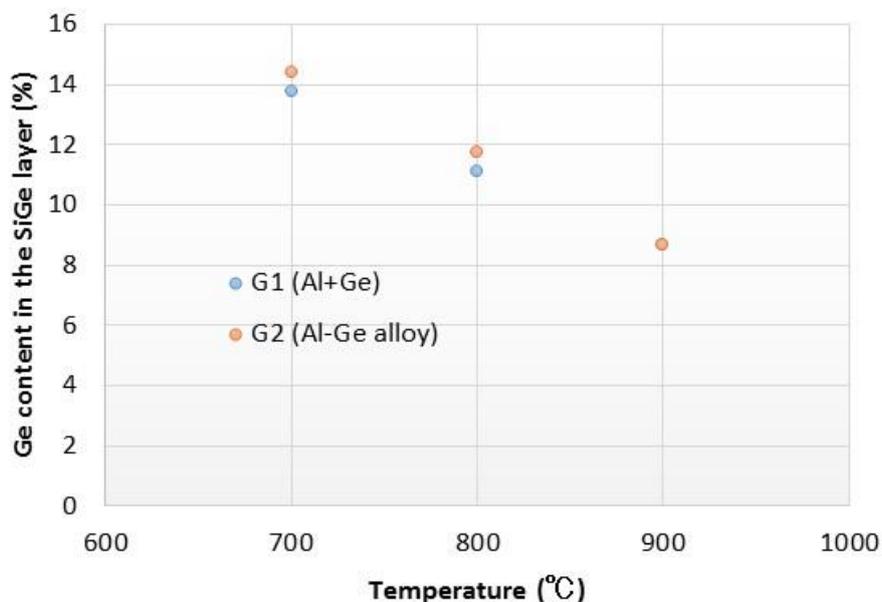


図 3-39 Vegard 則により見積もった平均 Ge 組成の比較

次に、より高濃度の Ge を含んだ SiGe 層を形成させるため、500°C で熱処理したサンプルの XRD-RSM 測定結果を図 3-40 に示す。

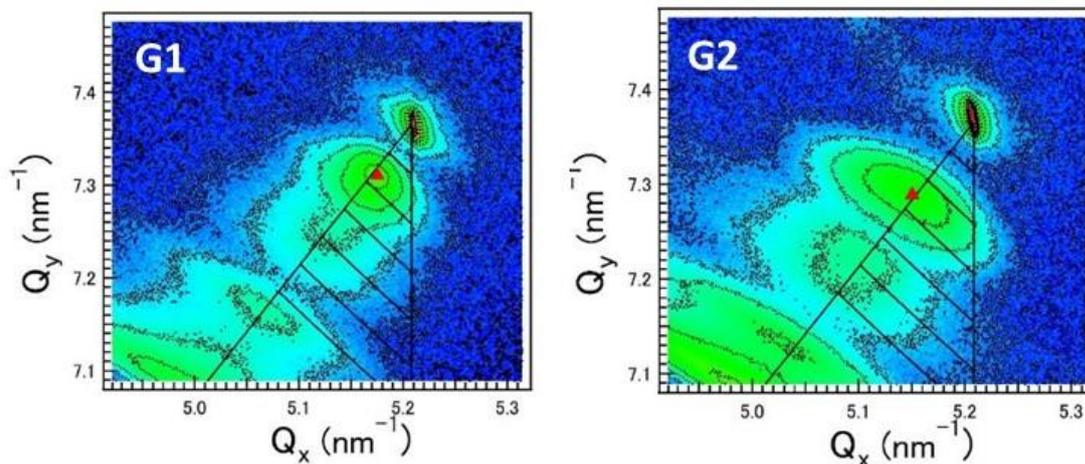


図 3-40 500°C 1 分間熱処理した試料の XRD-RSM 測定結果

これを見ると、G2 の方が SiGe に由来する回折線がより高 Ge 濃度側にシフトしており、最も強い強度から算出した Ge 濃度としては、G1 が 16.8%、G2 が 25.9% となり、G2 の方が高濃度の Ge を含んだ SiGe 層が形成されていることが確認できた。

一方、500°C で 1 分間保持した後に、900°C で 1 分間熱処理したサンプルの XRD-RSM 測定結果を図 3-41 に示す。これを見ると、何れも SiGe 層中の Ge 濃度は 8.0% 程度と等しくなった。

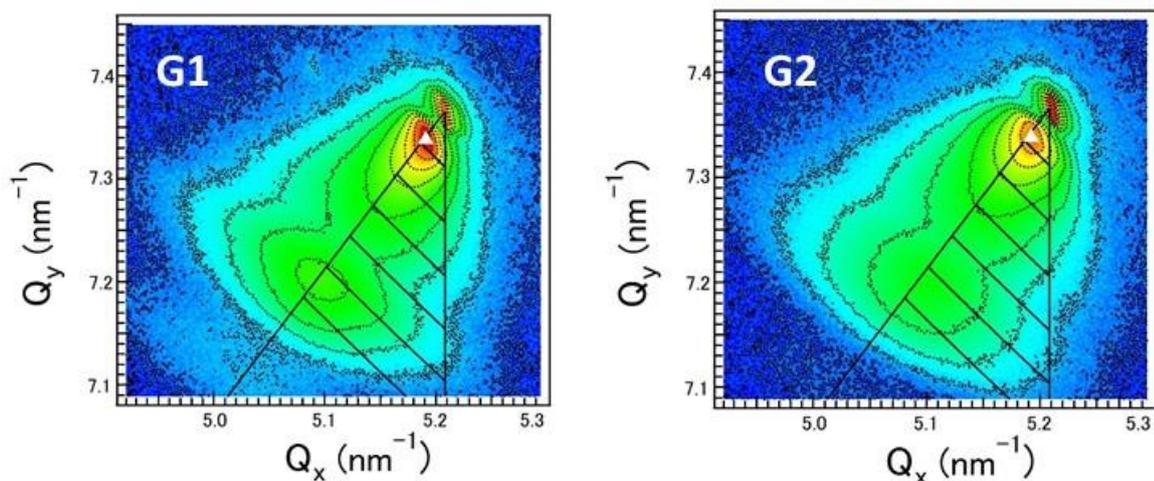


図 3-41 500°C 1 分保持後、900°C 1 分間熱処理した試料の XRD-RSM 測定結果

3-4-4 SEMによる評価

得られた試料について SiGe 層の状態を確認するため、500°C1 分間熱処理したサンプルの断面 SEM 観察を実施した結果を図 3-42 に示す。これを見ると、G2 の方が SiGe 層が均一に形成されていることが確認できる。また G1 では逆ピラミッド型の SiGe 層が多く、G2 ではピラミッド型の SiGe 層が多く析出していた。

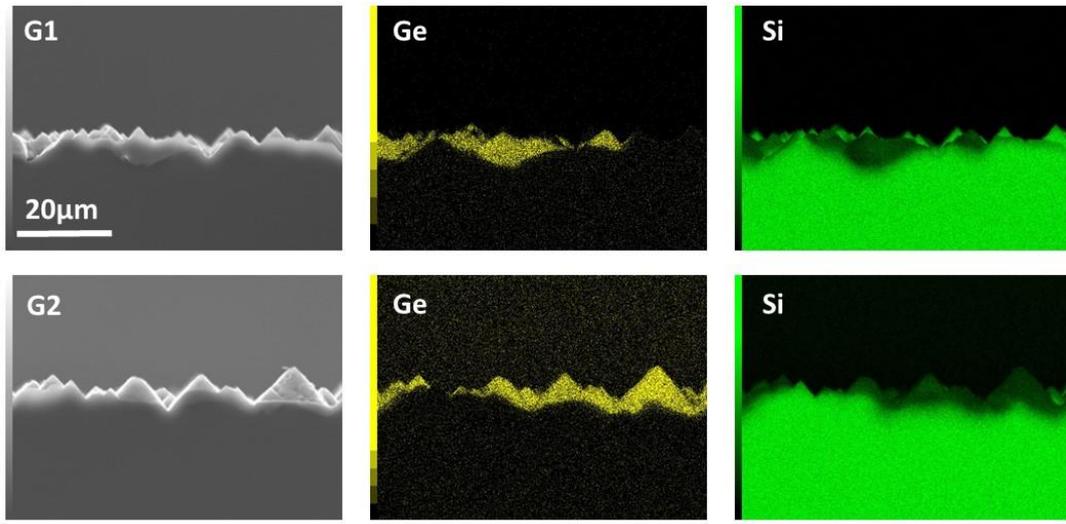


図 3-42 500°C1 分間熱処理した試料の断面 SEM-EDX 像

また、500°C1 分保持後に、900°Cで 1 分間熱処理したサンプルの断面 SEM 観察を実施した結果を図 3-43 に示す。何れのサンプルも、SiGe/Si 界面は平坦に形成されていることが確認できる。

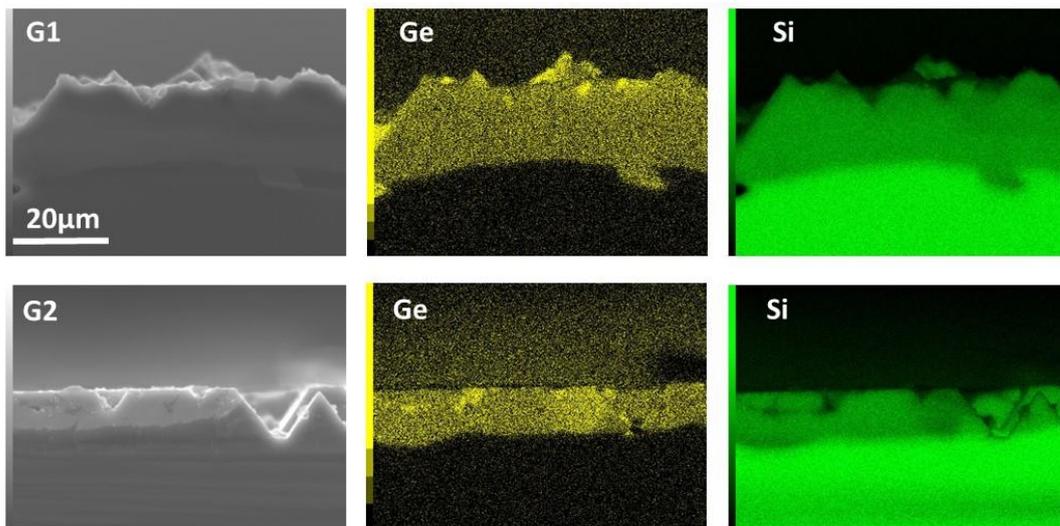


図 3-43 500°C1 分保持後、900°C1 分間熱処理した試料の断面 SEM-EDX 像

3-4-5 考察

Al-Ge 合金粉末を用いて 500°C で熱処理することで、アルミニウム粉末とゲルマニウム粉末を個別にペースト原料として用いた場合よりも、高 Ge 濃度のピラミッド状に成長した SiGe 層を作製できることが確認できた。これについて、成長メカニズムを考察する。

まず、図 3-34 に示した TG-DTA の結果から、500°C において Al-Ge 合金粉末は溶解していると考えられ、Si 基板との界面付近では Al-Si-Ge 液相が生成していると考えられる。そこで、図 3-44 に示す 500°C での Al-Si-Ge の等温断面図において、十分に Si が溶解したとすると、点 g の組成で飽和することとなる。その状態では、液相と Ge が 40~50mol% 固溶した SiGe 層が平衡しており、冷却過程において、SiGe 層が組成傾斜を伴いピラミッド型に成長したと考える。

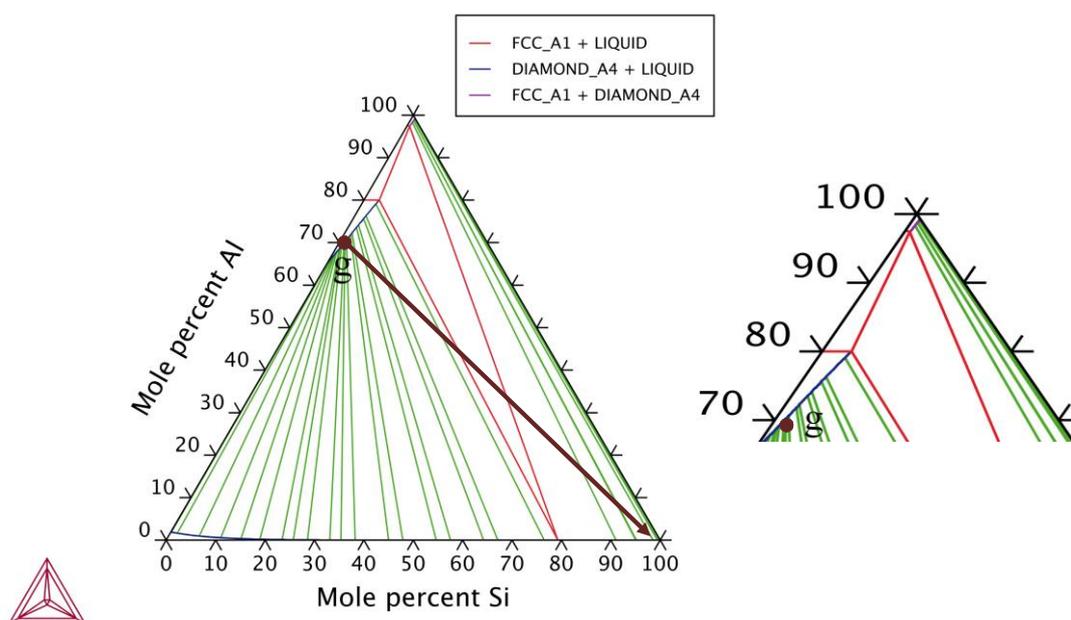


図 3-44 500°C における Al-Si-Ge 等温断面図 (左：全体、右：拡大)

一方、先行研究では、Al の融点である 660°C 以下で熱処理した場合、式 16 に示す反応によって Si 基板表面の酸化膜が除去され、Si が Al 中へ固相拡散し部分的に溶解されると報告されている。(以後、スピアリングと呼ぶ [17,18])

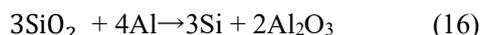


図 3-45 に 450°C で 5 分間熱処理したサンプルの表面、及び断面観察結果を示す。これを見ると、Si(111)をファセットに Si が 10 μm 程度溶解していることが確認できる。

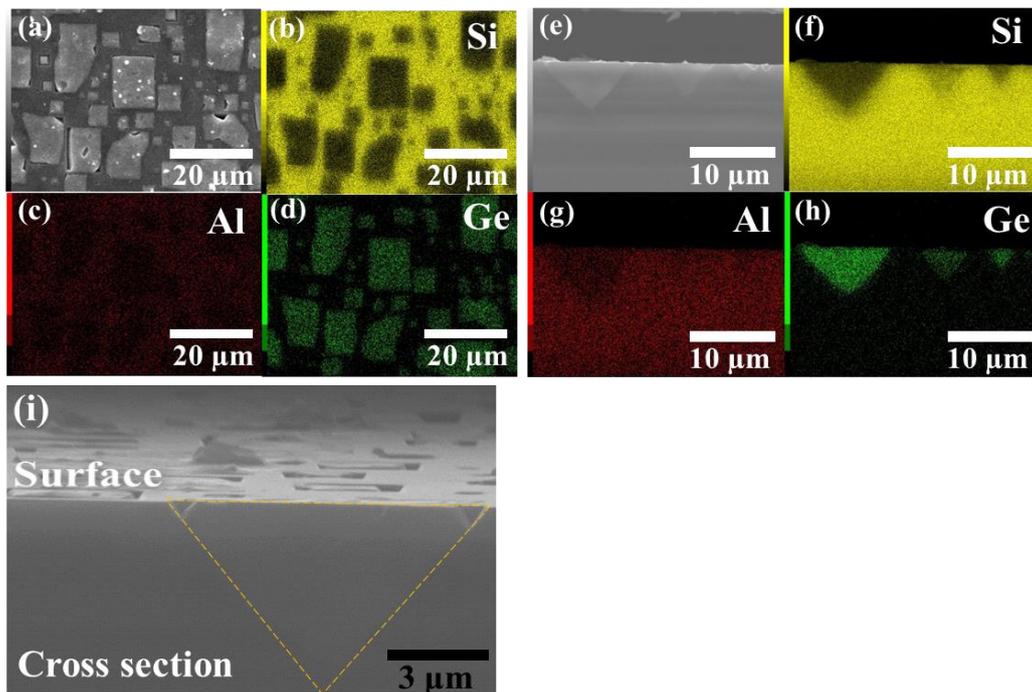


図 3-45 450°Cで5分間熱処理したサンプルの(a)表面SEM像及び(b-d)EDX像、(e)断面SEM像及び(f-h)EDX像、(i)斜め上から撮影したSEM像

つまり、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、スピアリングを起点として、アルミニウム粉末とゲルマニウム粉末界面で液層が生成し、Si(111)をファセットに逆ピラミッド型の SiGe 層が形成されたと考える。図 3-46 に考えられるメカニズムを示す。

図 3-46(a)に示した Al-Ge 合金粉末を用いた場合、①420°Cで Al-Ge 合金粉末が溶解し、図中の赤線で示した Si 基板界面から Si が液相拡散すると同時に、図中の青線で示す Al と Ge も Si 基板側へ拡散する。②その後、熱処理温度の上昇に伴い、Al-Ge 中に溶け込む Si の量が増加し、Al-Si-Ge の液相が増える。この時、十分に Si が溶解したとすると、図 3-44 に示す点 g で飽和する。③最後に、冷却過程において Al がペーストマトリックス中に戻り、Si 基板側から組成傾斜した SiGe 層が、Si(111)をファセットにピラミッド型に成長したと考える。

一方、図 3-46(b)に示したアルミニウム粉末とゲルマニウム粉末を個別に添加した場合、①400°C以上にてスピアリングにより部分的に Si 基板が Si(111)をファセット面に溶解し、②その後、熱処理温度が Al-Ge の共晶温度(420°C)以上に達して、アルミニウム粉末とゲルマニウム粉末界面で Al-Ge 液相が生成し、スピアリングにて溶解した部分に到達し、Al-Si-Ge の液相が生成する。ここで、赤線で示したのは Si 基板からの Si の拡散である。③最終的には、冷却過程において、Al がペーストマトリックス中に戻り、組成傾斜した SiGe 層が析出してくると考えられる。

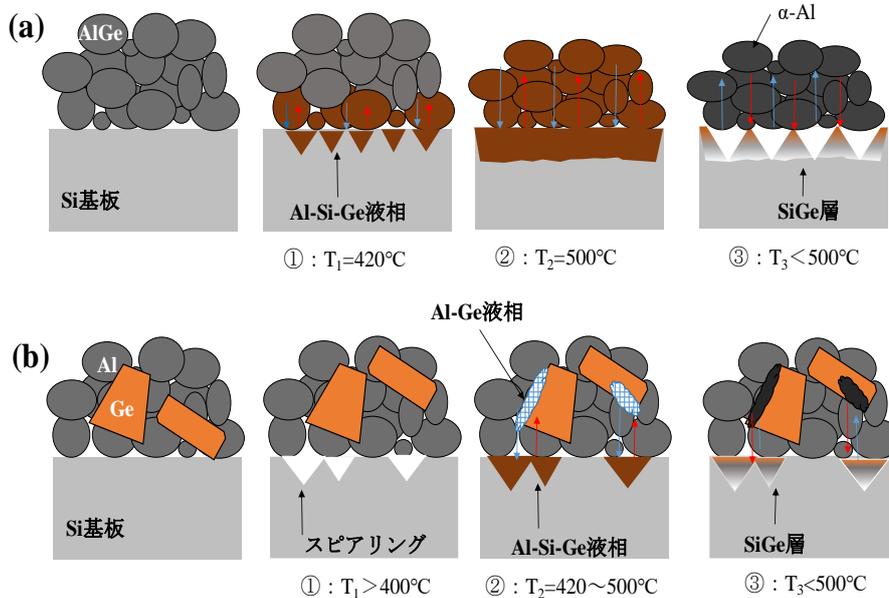


図 3-46 500°Cにおける SiGe 成長メカニズムについて
 (a) Al-Ge 合金ペースト (b) アルミニウム粉末+ゲルマニウム粉末ペースト

また、500°C1 分間の熱処理後に、再度 900°C1 分間の熱処理したサンプルについては、アルミニウム粉末+ゲルマニウム粉末と Al-Ge 合金粉末にて、同程度の Ge を含んだ SiGe 層が形成され、SiGe/Si 界面についても何れも平坦であった。これは、900°Cにおいて熱処理したことで、どちらも Al が 70mol%含まれているため Si 基板が十分に溶解することができ、同様の凝固過程を経た可能性が考えられる。

ここで、式 16 に示したスピアリングの反応式について、Kitahara らによると、反応生成物である Al_2O_3 を介して、Si の移動が生じているとされている [19]。そのため、ペースト中に用いる Al-Ge 合金粉末中の酸素量を少なくすることで、スピアリングによる Si 基板の溶解が促進される可能性が考えられる。これについては、アトマイズ条件により左右されるため、今後は低酸素量の Al-Ge 合金粉末の検討も進めていきたい。

また、更なる高 Ge 濃度化へ向けては、熱処理時間の延長や、ペースト中へのガラスフリットの添加により、Al-Ge 液相の表面張力を低下させること等が考えられる。

ここで、ガラスとは、①原子配列が X 線的に無秩序（非晶質）であり、②ガラス転移現象を示す固体と定義される [20]。②については、非晶質の中で特にガラスを区別するための条件であり、図 3-47 に示すように、加熱に伴い体積膨張し、ガラス転移温度 T_g で過冷却液体に変化し膨張の程度が大きくなる。逆に過冷却液体を冷却するときは、 T_g で固体に変化する。このガラスを $5\mu m$ 程度まで粉碎したものをフリットと呼び、ペースト中に添加することで、熱処理中に軟化し、構成元素がイオン解離することで、粉末表面の酸化被膜と酸化還元反応を起こし、液相の表面張力を低下させることができる。

M. Baulucan らは、太陽電池 p+形成用アルミニウムペースト中にガラスフリットを添加することで、Si 基板からアルミニウム粉末中への熱拡散が促進され、形成される BSF 層の不純物濃度が増加し、太陽電池セルの開放電圧が向上すると報告している [21]。

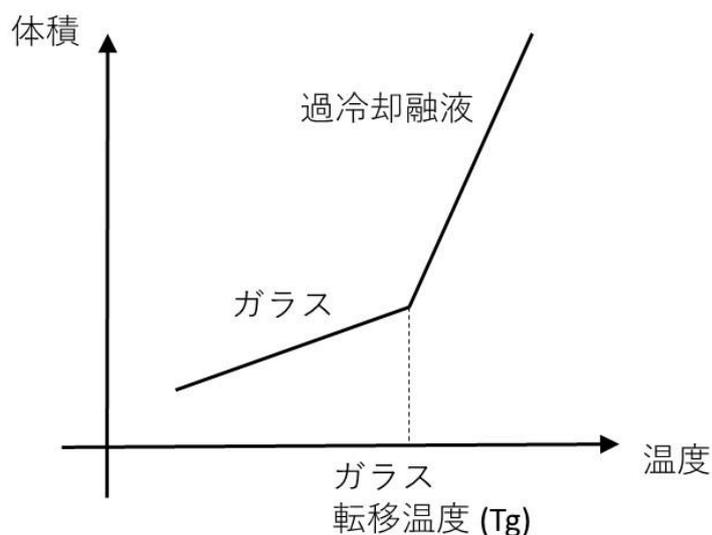


図 3-47 ガラス形成液体の体積と温度変化の関係

表 3-5 に、ガラスを形成できる無機物の分類を示す。これらの中で、 B_2O_3 - PbO - ZnO や B_2O_3 - PbO - SiO_2 系を基本骨格としたものは、 T_g が $500^\circ C$ 以下となることが知られており、低融点ガラスとして電子・磁気デバイスの被覆や接合に広く応用されている。

つまり、Al-Ge 合金粉末を用いたペーストにおいても、適切なガラスフリットの組成について調査することで、Al-Ge 液相と Si 基板の濡れ性をコントロールし、SiGe 層中の Ge 濃度が増加することが期待される。

表 3-5 ガラス形成無機物の分類 [22]

コンベンショナル ガラスフォーマー (単独でガラス化)	ノンコンベンショナル ガラスフォーマー (多成分とすることでガラス化)	モディファイアー (機能性付与元素)
SiO ₂	TiO ₂	Li ₂ O
B ₂ O ₃	TeO ₂	Na ₂ O
P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	K ₂ O
GeO ₂	Bi ₂ O ₃	MgO
BeF ₂	V ₂ O ₅	BaO
As ₂ S ₃	Sb ₂ O ₃	CaO
SiSe ₂	PbO	SrO
GeS ₂	CuO	LiCl
	ZrF ₄	NaCl
	AlF ₃	BaF ₂
	InF ₃	LaF ₃
	ZnCl ₂	
	ZnBr ₂	

第3章 参考文献

- [1] National Renewable Energy Laboratory, Research Cell Record Efficiency Chart (2020).
- [2] Kelsey A. W. Horowitz, T. Remo, B. Smith, and A. Ptak, NREL Technical Report, (2018)
- [3] M. Diaz, The University of New South Wales, 2017, Doctor Thesis
- [4] E. U. Davanzo, The University of Konstanz, 2012, Doctor Thesis
- [5] J. Muller, K. Bothe, S. Gatz and R. Brendel, *physica status solidi-Rapid Research Letters*, **6(3)** 111 (2012)
- [6] E. Scheil, *Z. Metallkd.*, **34** 70 (1942)
- [7] K. Ohsasa, M. Ohmiya, T. Ohmi and M. Kudoh, *Bulltein of the Faculty of Engineering Hokkaido University*, **156** (1991)
- [8] T. Ogino, Y. Homma, K. Sumitomo, H. Omi, D. Bottomley and Z. Zhang, *Journal of the Surface Science*, **25** 42-48 (2004)
- [9] K. Nakajima, T. Ujihara, N. Usami, K. Fujiwara, G. Sazaki, and T. Shishido, *Journal of Crystal Growth*, **260** 372 (2004)
- [10] M. Hanke, M. Schmidbauer, D. Grigoriev, H. Raidt, P. Schafer, and R. Kohler, *Physical Review B*, **69** 075317 (2004)
- [11] M. Hanke, T. Boeck, A. –K. Gerlitzke, F. Syrowatka, F. Heyroth, and R. Kohler, *Applied Physics Letters*, **86** 142101 (2005)
- [12] M. Hanke, M. Schmidbauer, and R. Kohler, *Applied Physics Letters*, **84** 25 (2004)
- [13] 「アルミニウム技術便覧」、軽金属学会.
- [14] 「ATOMIZATION」、Metal Powder Industries Federation
- [15] Technical Report of Toyol, 2012 Spring.
- [16] F. Islam, A.K. Thykadavil, and M. Medraj, *Journal of Alloys and Compounds*, **425** 129 (2006)
- [17] T.E. Prince, and L.A. Berthoud, *Solid State Electronics*, **16** 1303 (1973)
- [18] L.A. Berthoud, *Thin Solid Films*, **43** 319 (1977)
- [19] A. Kitahara, K. Imagawa, S. Nagata, S. Akiyama, H. Ueno, and Y. Tokuhiko, *J. JILM*, **24** 3 (1973)
- [20] 「ガラス工学ハンドブック」、朝倉邦造
- [21] M. Baulucani, K. Kholostov, P. Nenzi, R. Crescenzi, D. Ciamiello, D. Bernardi, L. Serenelli, M. Izzzi, and M. Tucci, *Energy Procedia*, **43** 100 (2013)
- [22] H. Rawson : *Inorganic Glass-Forming System*, Academic Press (1967)

第4章 スクリーン印刷による Si 基板上への SiSn 層の作製

4-1 背景

第3章にて、スクリーン印刷を用いた SiGe 層の結晶成長に及ぼす各種パラメータについて調査してきた。その結果、Si 基板上に、歪み緩和した $10\ \mu\text{m}$ 以上の厚膜な SiGe 層を形成することが確認できた。

また近年では、Si 系IV族半導体合金として、SiSn についても様々な研究がなされている。

Sn は、常温常圧下では体心正方晶の β -Sn として安定に存在するが、低温でダイヤモンド構造の α -Sn (格子定数: $6.489\ \text{\AA}$) となり、直接半導体的性質を示すことが知られている [1]。

J. Tolle らによると、20%以上の Sn を含んだ SiSn 半導体は、直接遷移型半導体となることが理論計算により報告されている [2]。

また、Kurosawa らによると、Si に比べてバンドギャップが狭くなることから、図 4-1 に示す通り、赤外領域での光吸収係数が向上するとの報告もされている [3]。

つまり、Si 基板上に直接半導体となる SiSn 層を作製することで、III-V 族太陽電池のボトムセルとしての高機能化が期待される。

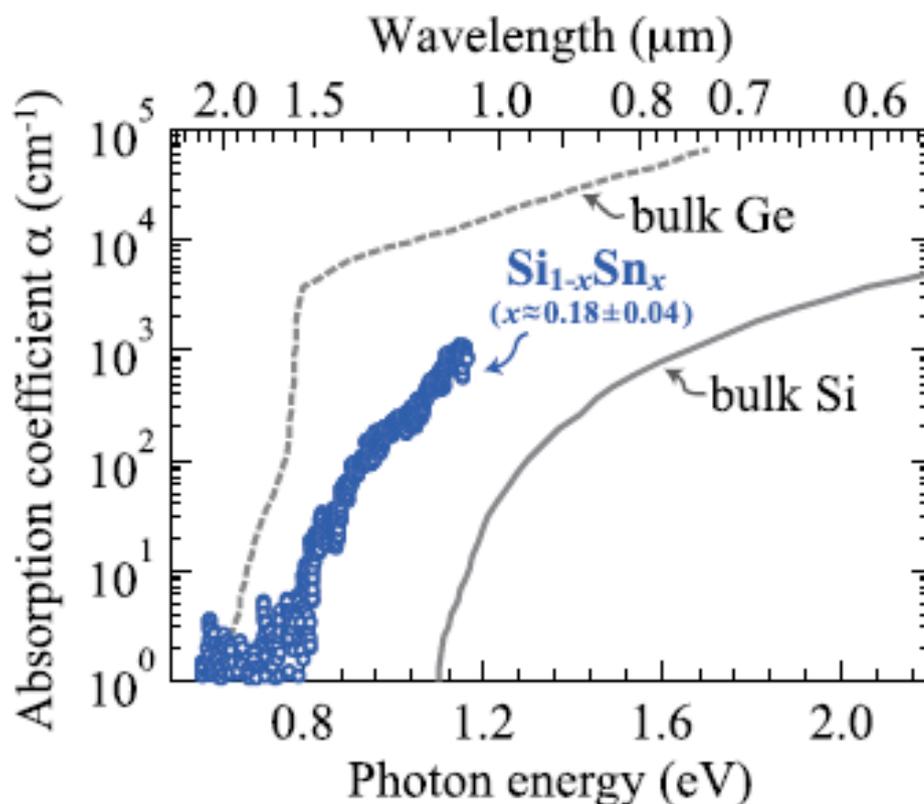


図 4-1 SiSn の光吸収係数 [3]

しかしながら、図 4-2 に示す通り、Si に対する Sn の熱平衡固溶限は 0.1%以下と非常に小さく、産業化の目途は経っていない。

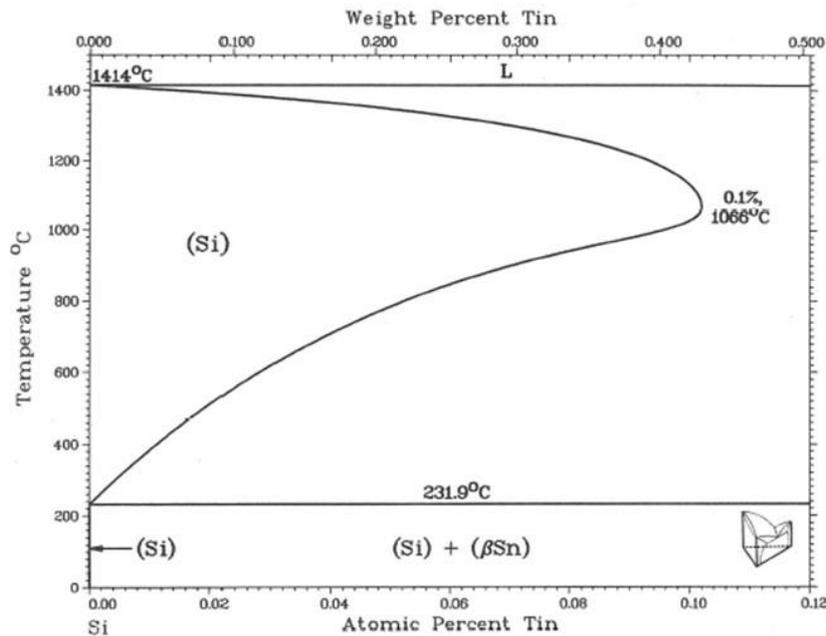


図 4-2 Si-Sn₂ 元系平衡状態図 [4]

そこで本章では、我々の提案するスクリーン印刷と熱処理を組み合わせた簡便なプロセスにて、SiSn 層が形成できるのを調査した。

一方、第 3 章での検討結果から、本プロセスにおける結晶成長は、熱平衡状態近傍で起きていることが推測された。そのため、高 Sn 濃度の SiSn 層を作製するためには、熱平衡状態から大きく乖離した、非平衡状態での結晶成長に興味を持たれる。非平衡状態は、例えば種々の急冷法によって作ることができ、レーザーアニールを使えば冷却速度が 10^9K にも達し、熔融状態から極めて速く結晶成長することが想定される [5]。そのため、非平衡状態下での結晶成長として、スクリーン印刷とレーザーアニールを組み合わせた結晶成長にも挑戦した。

4-2 ペースト中のアルミニウム粉末、及びスズ粉末配合比の影響

4-2-1 はじめに

3.2 節にて、ペースト中の金属粉末比率を変更することで、SiGe 層中の Ge 濃度、及び SiGe/Si 界面の平坦性が変化することが確認できた。そのため、SiSn 層についても、ペースト中の金属粉末の配合比率を制御することで、SiSn 層中の Sn 濃度が変化することが予測される。そこで本節においては、ペースト中のアルミニウム粉末、及びスズ粉末の配合比率を変更し、SiSn 層の結晶成長に及ぼす影響について調査した。

4-2-2 試料作製方法

4-2-2-1 ペースト作製方法

Al-Sn 混合ペーストの作製にあたっては、東洋アルミニウム社製アトマイズアルミニウム粉(純度:99.7%、メディアン径:7.0 μ m)、及び和光純薬工業株式会社製スズ粉(純度:99.5%、 -45μ m)を用いた。これらを、前章の SiGe 層の検討にて、Al が 70mol%以上のペーストを用いた時に SiGe/Si 界面が平坦となることが確認されたので、Al:Sn=70:30 (P3)から Al-rich に 10mol%変化させた Al:Sn=80:20 (P2)、Al:Sn=90:10 (P1)の 3 組成、及び Al と Sn が等しくなる Al:Sn=50:50 (P4)、加えて、Sn-rich として Al:Sn=20:80 (P5)の 5 水準を準備した。表 4-1 にそれらの組成を示す。ペースト化においては、エチルセルロース(Dow Chemical 社製)をブチルジグリコール(Dow Chemical 社製: Butyl CARBITOL)に溶解させた樹脂液を用いて、金属粉末の濃度が 80wt%となるように実施した。

表 4-1 ペースト中の Al と Sn 濃度

	P1	P2	P3	P4	P5
Al (mol%)	90	80	70	50	20
Sn (mol%)	10	20	30	50	80

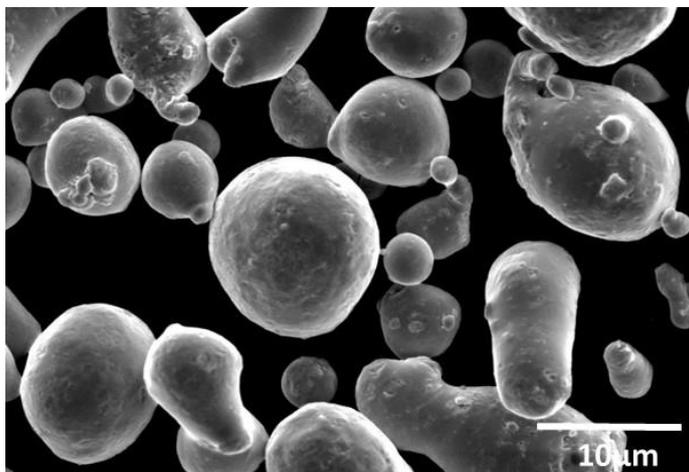


図 4-3 ペースト原料として用いたスズ粉末の SEM 像

得られたペーストについては、印刷適性を評価するために、粘度測定、及びグラインドゲージによる粒度分布測定を実施した。表 4-2 にその結果を示す。

表 4-2 作製したペーストの粘度と粒度

	P1	P2	P3	P4	P5
粘度 (Pa · s)	33	30	29	24	20
粒度 (μm)	15	17	19	22	23

表 4-2 より、試作したペーストの粒度は、使用するスクリーンマスクの目開き $72\mu\text{m}$ の 1/3 以下であることから、スクリーン印刷により転写可能であると判断した。また、粘度は $100\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下であるため、印刷可能であると判断し、以下の実験を実施した。

4-2-2-2 評価基板作製方法

上記で作製した P1~P5 のペーストを、スクリーン印刷により、 $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ に切断した Si(100)基板上に印刷した (図 4-4)。その後、 100°C に設定したバッチ式オーブンにて 10 分間の乾燥を行い、Ar 雰囲気中、 800°C 、及び 900°C にて 1 分間の熱処理を行った。熱処理後、Si 基板上的 Al-Sn 混合ペースト由来の残留物を 60°C に保持したリン酸混合溶液 ($\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{CH}_3\text{COOH} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 16 : 1 : 1 : 2$) を用いてエッチングすることにより取り除いた。



図 4-4 ペースト印刷後の Si 基板外観写真

4-2-3 XRDによる評価

得られた試料について、 $2\theta = 68.6 \sim 69.4$ deg.の範囲で測定した XRD $2\theta - \omega$ の測定結果を図 4-5 に示す。これを見ると、P2 と P3 のペーストを熱処理したサンプルにおいて、Si(400) の低角度側に SiSn に由来する回折線が確認できたが、P1,P4,P5 ではそれらが確認されなかった。また、図 4-6 に示す通り、 900°C において P3 のペーストを熱処理したサンプルについては、SiSn に由来する回折線がより低角度側にシフトすることが確認できた。得られた結果を元に、完全歪緩和を想定し、

$$a_{\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x} = (1-x)a_{\text{Si}} + xa_{\alpha\text{-Sn}} \quad (17)$$

Vegard 則(17)式に基づき SiSn 層中の Sn 濃度を計算したところ、約 0.35%含まれていることが確認できた。ここで、 $a_{\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x}$, a_{Si} , $a_{\alpha\text{-Sn}}$ はそれぞれ SiSn、Si、 α -Sn の格子定数である。

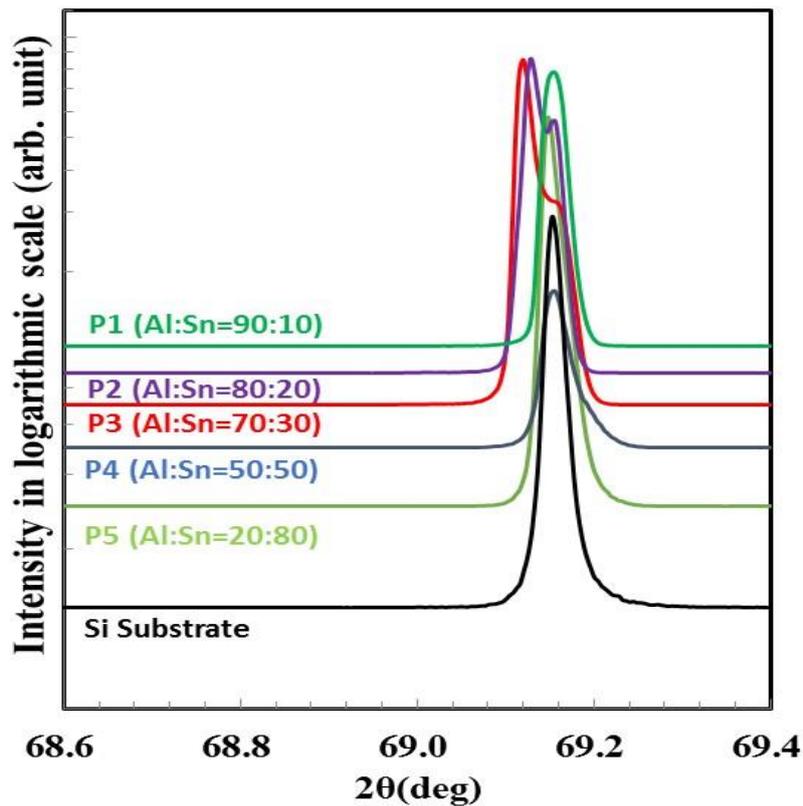


図 4-5 ペースト中の Al と Sn の比率を変更した試料の $2\theta - \omega$ 測定結果

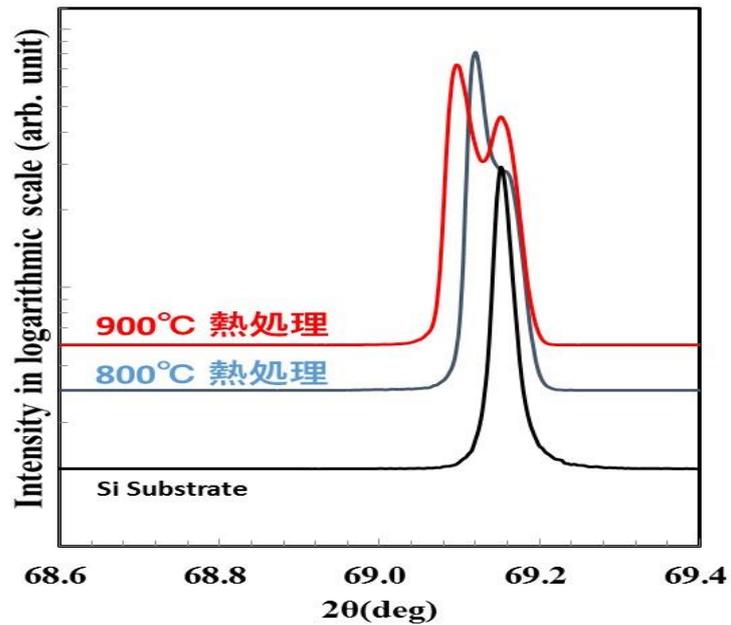


図 4-6 P3 ペーストを異なる温度で熱処理した試料の $2\theta - \omega$ 測定結果

4-2-4 SEMによる評価

800°Cで熱処理した試料について SiSn 層の状態を確認するため、断面 SEM 観察を実施した結果を図 4-7 に示す。これを見ると、Al が 70mol%以上含まれた P1~P3 では層形成が確認できるが、P4,P5 では確認されなかった。XRD の結果を考慮すると、P1 は Si 基板中への Al の固溶により形成された層であり、P2,P3 は Sn が固溶した SiSn 層である可能性が考えられる。

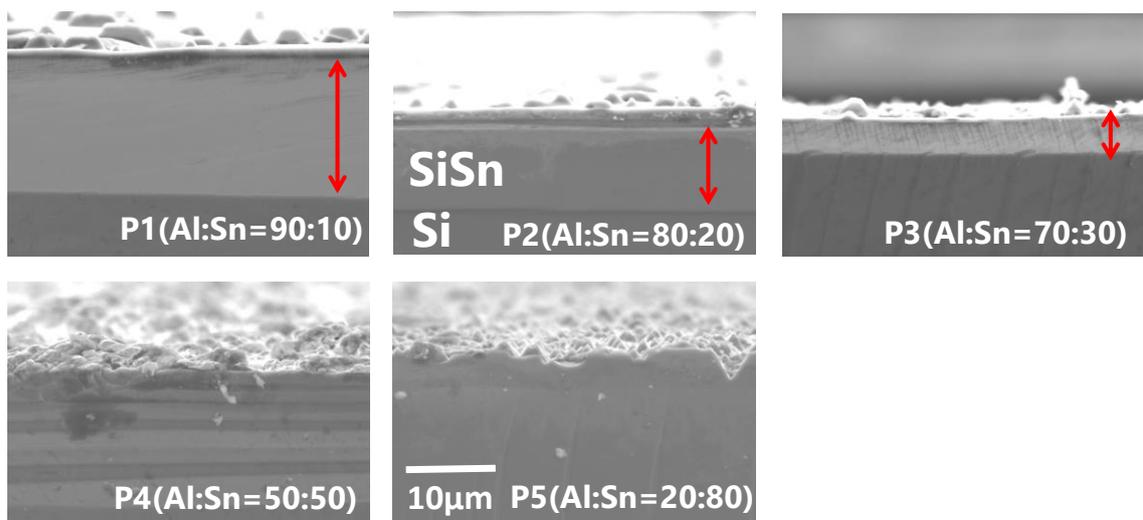


図 4-7 得られた試料の断面 SEM 像

ここで、P3 のペーストを 800°C で熱処理した試料について、FE-SEM を用いてより詳細に観察したところ、図 4-8 に示す様な SiSn の微細な結晶が SiSn 層内に確認された。また、ペースト残留物を除去した基板表面には、図 4-9 に示す様な特異的な模様が確認された。この模様について、反射電子像により組成変化を確認したところ、特異的な模様が白いコントラストで確認され、Si に比べ原子番号が大きい Sn の存在を示唆していると考えられる。

これは、ダイヤモンド型構造をとる α -Sn が熱力学的に不安定であることや、 α -Sn の格子定数 (6.489 Å) が Si の格子定数 (5.431 Å) と比較し大きいことが関係しているとの報告がされている [6-8]。

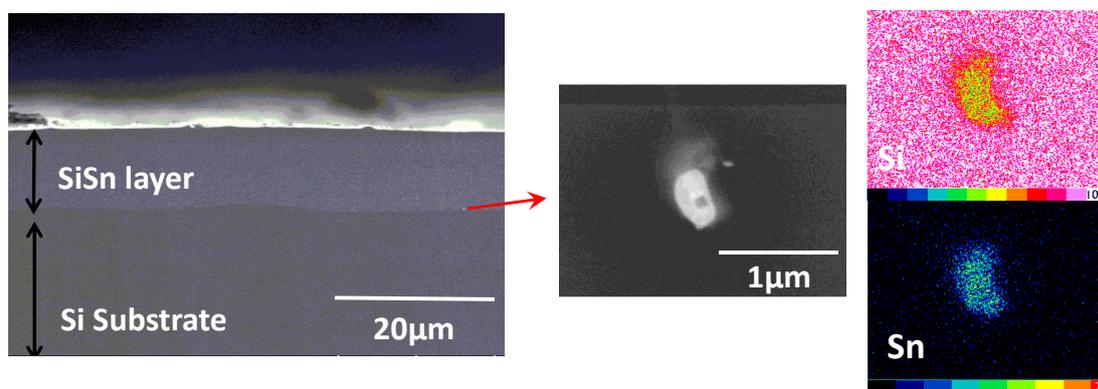


図 4-8 SiSn 層中における Sn の凝集について

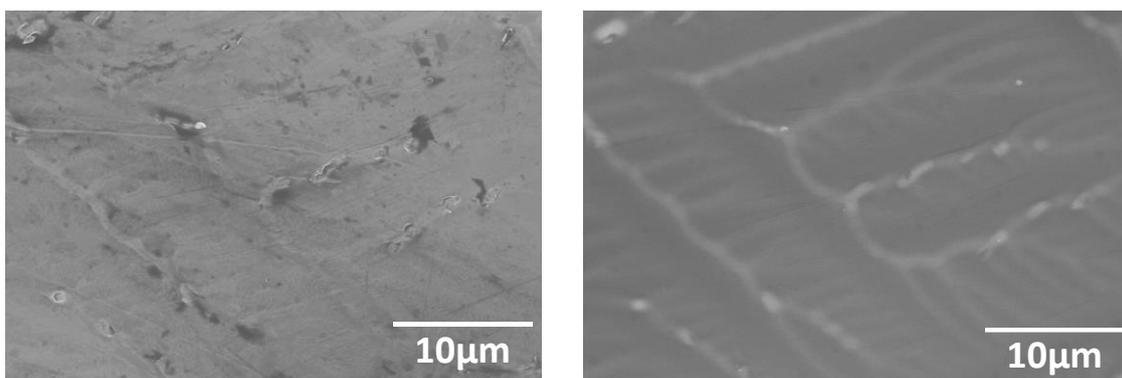


図 4-9 Si 基板表面への Sn の凝集について (左：二次電子像、右：反射電子像)

4-2-5 SIMS による評価

得られたサンプルの SiSn 層中における元素プロファイルを確認するため、P3 (Al:Sn=70:30)のペーストを 900°C で 1 分間熱処理したサンプルについて SIMS による深さ方向分析を行った結果を図 4-10 に示す。

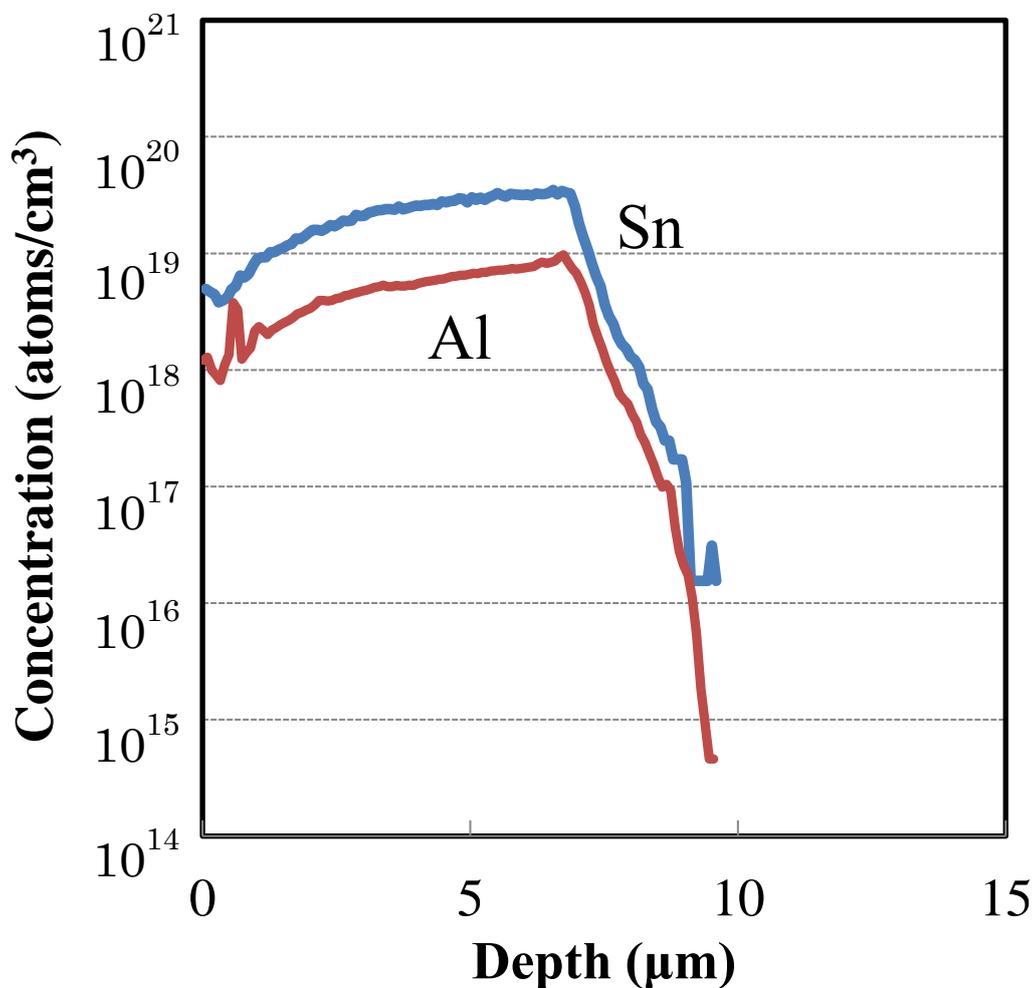


図 4-10 P3 のペーストを 900°C にて熱処理したサンプルの SIMS 測定結果

これより、Si 中において、Sn は Al と同じ濃度プロファイルを示していることから、液相エピタキシャル成長により、Si 中に取り込まれたと考えることができる。また、Si 中の濃度については、おおよそ 0.1% と計算でき、これは、図 4-2 に示す Si-Sn 系の 2 元系平衡状態図における固溶限と近いものとなっている。

これらの結果から、スクリーン印刷と熱処理を組み合わせることで 10 μm 程度の厚膜な SiSn 層を作製できることが確認され、その Sn 濃度は熱平衡状態図から見積もられる固溶限と同等の 0.1% 程度であることが確認できた。

4-2-6 考察

図 4-7 に示す SEM の結果から、Al の濃度が 70mol%以上のペーストを熱処理した場合において、Si 基板中に明確な層が確認された。

これについて、熱処理中の Al-Sn-Si の状態について考察するため、JMatPro を用いて各試料の 800°Cにおける液相組成を計算した結果を図 4-11 に示す。この JmatPro では、状態図を計算するため CALPHAD 法 (CAL-culation of PHase Diagram)を使用し、多元系合金の状態図を計算するため、合金系に存在する各相のギブス自由エネルギーを数学的に表現し、エネルギーが最小になるような混合状態を計算し、相境界を求めている [9]。

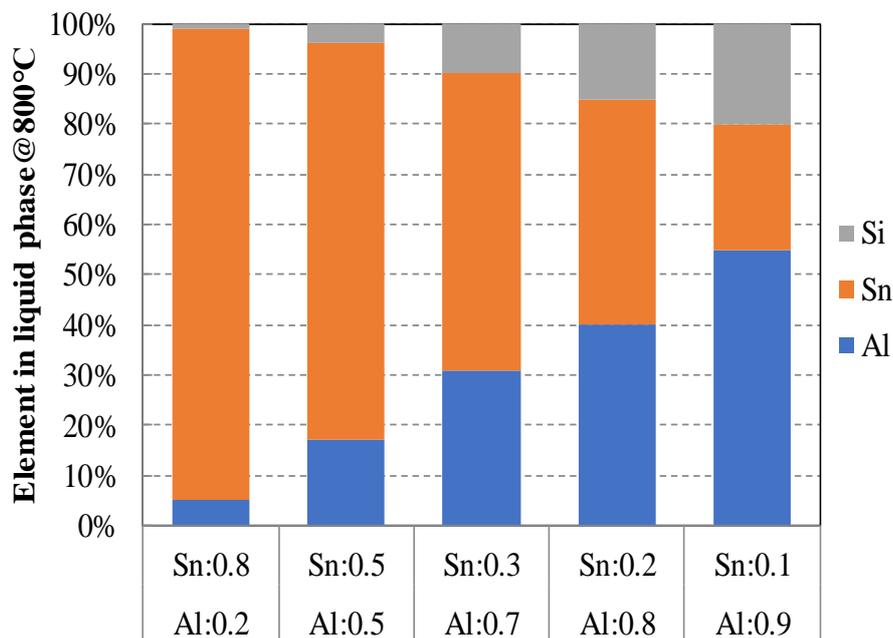


図 4-11 ペースト中の Al,Sn の比率と 800°Cにおける液相組成計算結果

図 4-11 を見ると、ペースト中の Al の比率が増えるに従い、液相中における Si の割合が増加していくことが確認できる。これは、図 4-7 で見られた Al の比率増加に伴う Si 基板上への液相エピタキシャル成長の傾向を良く説明していると考えられる。

つまり、第 3 章で述べた SiGe 層の結晶成長プロセスと同様に、熱平衡近傍での結晶成長であることが示唆された。

一方、Sn が Si のダイヤモンド格子中の何処に存在しているかを確認するため、茨城大学の大山研究室と共同で、原子分解能ホログラフィーを用いた Sn の局所構造解析を実施した [10]。測定には、SPring-8 の BL13XU ラインを用いて、4-2-5 にて SIMS 測定に用いたサンプルから発生した Sn の $K_{\alpha 2}$ 蛍光 X 線 ($E=25.04\text{keV}$) を測定し、予めシュミレーションした 0.1%Sn ドープ Si の Sn 周辺の構造と比較することで解析を実施した。

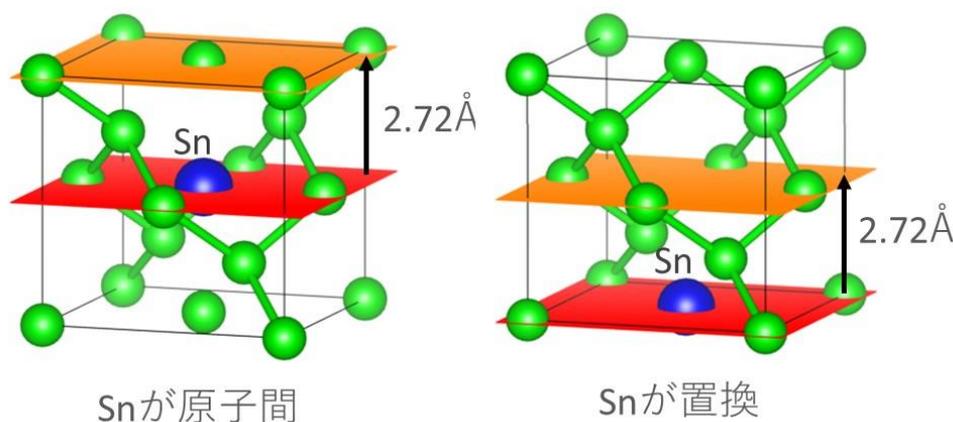


図 4-12 Sn 位置の違いによる周辺構造の見え方

この測定では、図 4-12 に示す通り、Sn が原子間に存在した場合と Si を置換した場合で、 2.72Å 離れた場所にある結晶構造に違いがあるため、Sn の存在位置を推測することが可能となる。

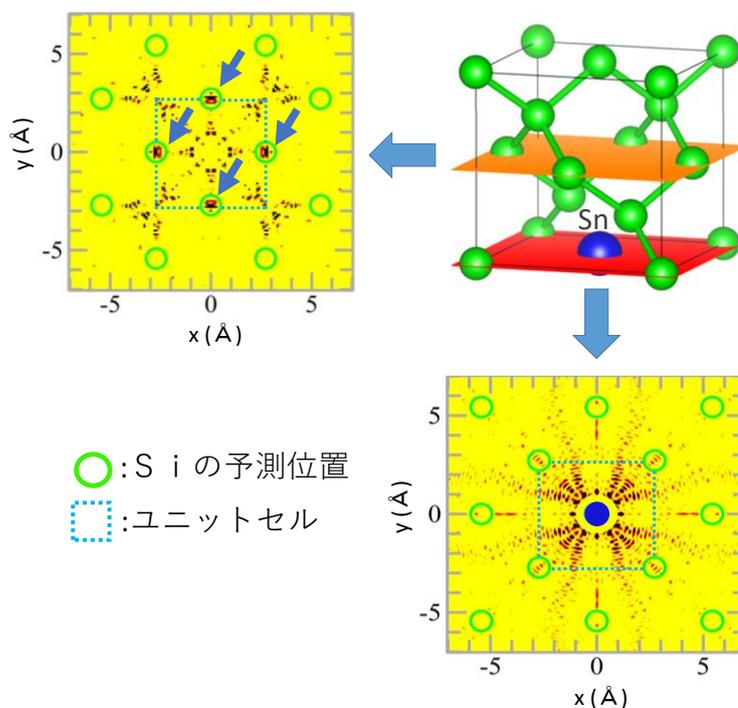


図 4-13 Sn が Si 原子を置換した位置に存在した場合のモデル

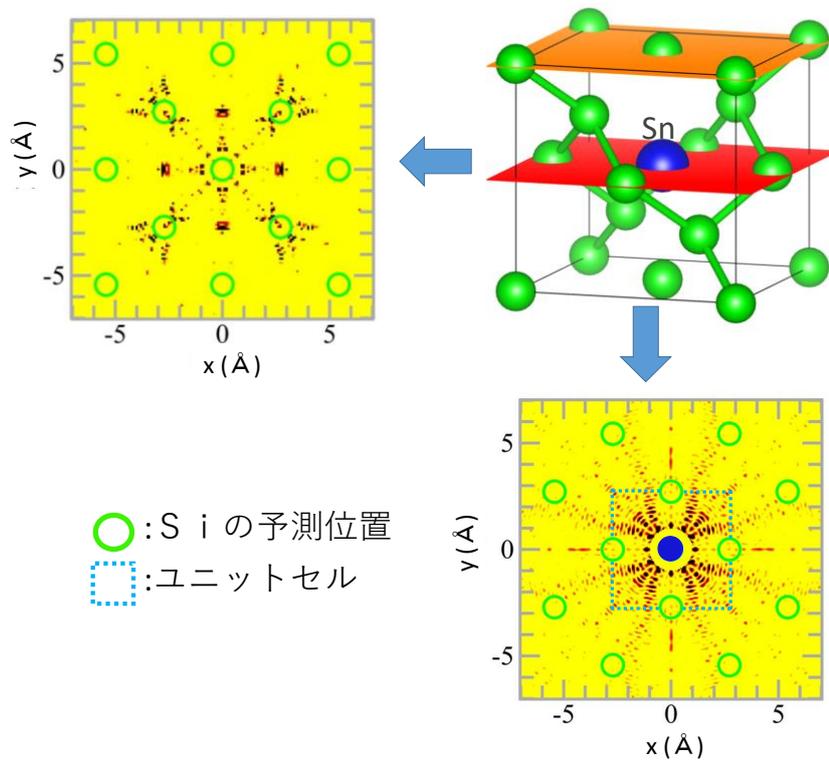


図 4-14 Sn が Si の原子間位置に存在した場合のモデル

図 4-13,14 に、観測された蛍光 X 線ホログラムの結果から、Sn が存在する面と、Sn が存在する面から 2.72 \AA ずらした面の原子像を算出した結果を示す。これを見ると、Si の予測位置は、図 4-13 に示す Sn が Si の位置を置換した場合に見える位置に観測されていることが分かる。つまり、Sn は Si の原子間ではなく、Si の一部を置換して存在していると考えられる。また、図 4-6 に示した XRD の回折線が低角度側にシフトしたことについては、Si のダイヤモンド構造中に、原子半径の大きな Sn が置換したためであると考えられる。

4-3 スクリーン印刷とレーザーアニールを組み合わせた SiSn の結晶成長

4-3-1 はじめに

非平衡状態における熱処理手法の一つとして、レーザーアブレーションがある。レーザーアブレーションは、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 [11]。

また、太陽電池セルにおけるスクリーン印刷とレーザーアブレーションを組み合わせた手法として、Laser Fired Contact (LFC)と呼ばれるプロセスが確立されており、図 4-15 の様に一部のセルメーカーにて量産化されている。

LFC プロセスでは、シリコンセルの裏面に形成された Al_2O_3 と SiN_x から構成される 100nm 程度の厚みのパッシベーション膜上にアルミペーストを印刷し、ナノ秒のパルス幅を持つ波長 1064nm のレーザーを用いて、パッシベーション膜を貫通してアルミニウムをシリコンの数 μm の深さまで運び、そこで局所的に BSF 層を形成できる [12,13]。

つまり、スクリーン印刷とレーザーアブレーションを組み合わせることで、シリコン基板上に SiGe や SiSn 層を形成できる可能性が示唆される。

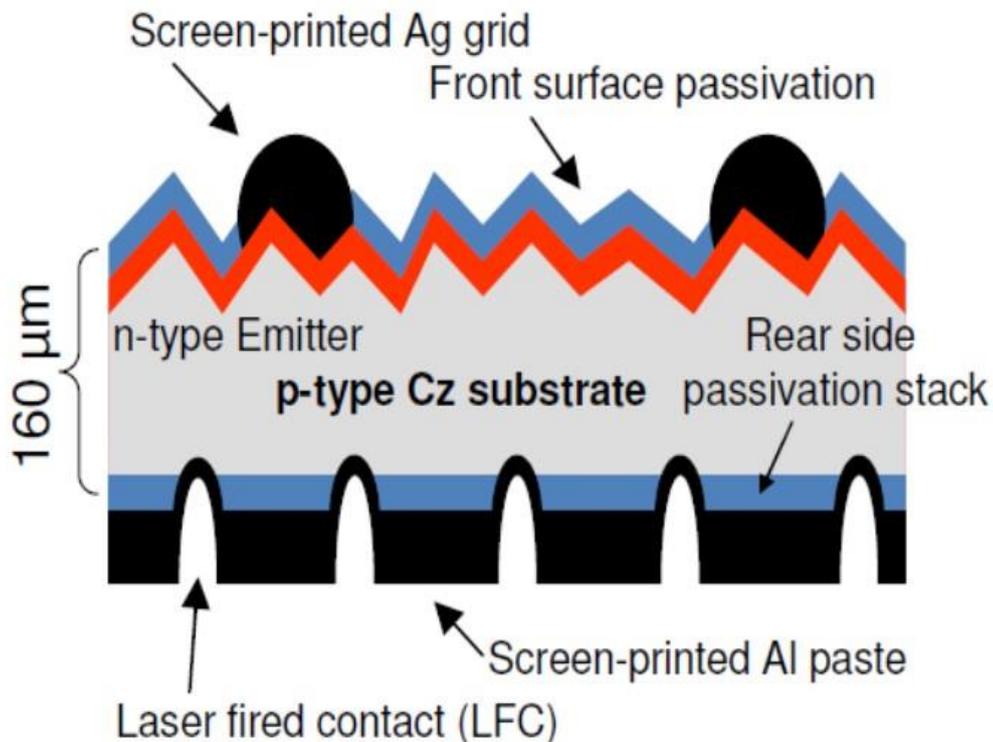


図 4-15 LFC セル断面図 [12]

4-3-2 試料作製方法

Si(100)基板上に Al-Sn 混合ペースト(Al:Sn=70:30)をスクリーン印刷した試料を、レーザー照射装置(図 4-16)を用いて、大気中でレーザーアニールを実施した。

レーザー光源としては波長 1080nm の CW ファイバーレーザーを用い、ビーム直径 0.01cm、周波数 1000Hz、スキャン速度 300mm/sec、出力 30W、出力密度 $3.8 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$ にて実施した。

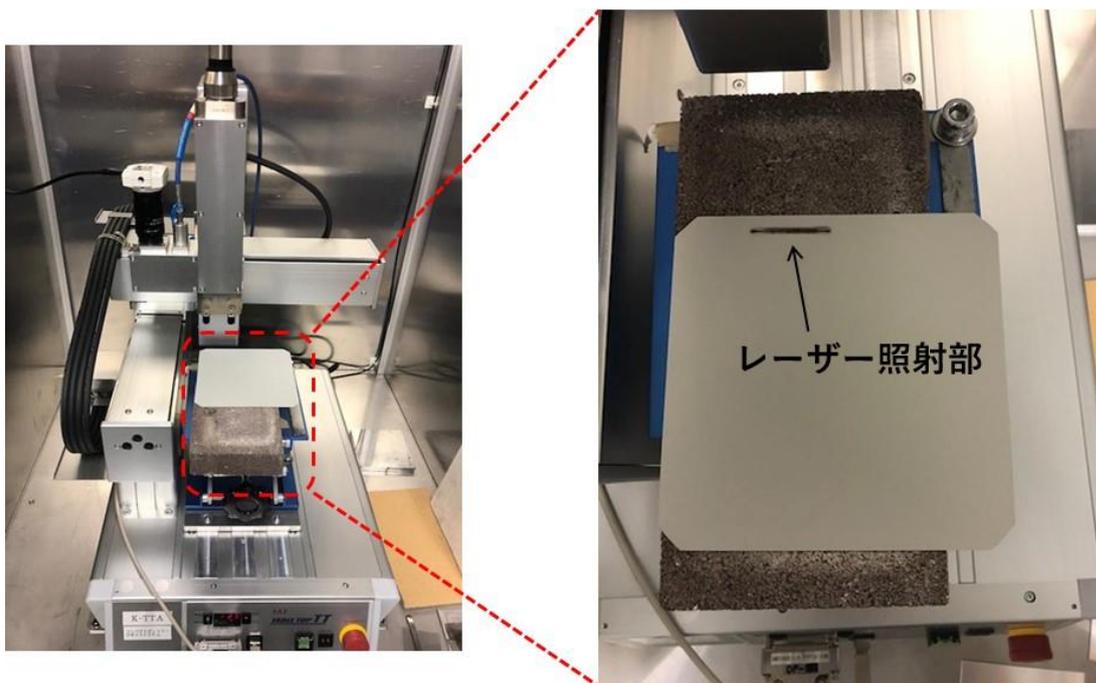


図 4-16 レーザーアニール装置

4-3-3 SEM による評価

図 4-17 に、レーザーアニール後の断面 SEM 像を示す。これを見ると、Si 基板の深さ方向全体に基板が溶融していることが確認でき、図 4-18 に示す EDX の結果からは、Si 基板中への Al 及び Sn の存在は確認できるが、Si 基板の界面からエピタキシャル成長によって層状に成長している様子は確認できなかった。また、EDX の結果からは、Si-rich、Al-Si、Sn-rich の分布に大別することができた。Sumie らによる a-Si 薄膜のレーザーアニールにおける照射エネルギーと結晶化に関する研究では、照射エネルギーが大きくなると、Si の固化温度以下になっても溶融状態となり、更に温度が下がると突然固化が始まる過冷却状態に移行し、粒径の小さな結晶が急激に増えるとの報告がされている [14]。ここで、図 4-19 に示す Si 基板の熱吸収係数と侵入長のデータより、今回用いた赤外光の波長領域においては、吸収係数が低く、侵入長が長いことが確認できる。そのため、レーザーの出力密度を高くして照射したが、エネルギーが強すぎて過冷却状態となり、結晶化が進行したのではないかと考える。

従来、太陽電池セルにおける LFC プロセスにおいては、赤外光の 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、Si 基板へのダメージを最小限に抑えている。Ezgi らによると、波長 532nm、パルス幅 10psec、周波数 1000kHz のレーザーを用い、フルエンスを 2.0~4.0J/cm² とすることで、5~6μm の Al-BSF 層を形成できると報告されており、今後はパルスレーザーにて、最適なアニール条件を検討していきたい。

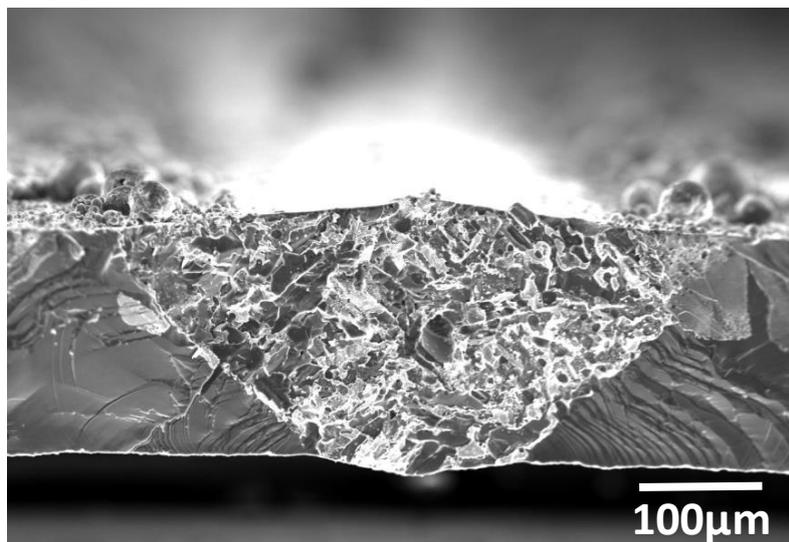


図 4-17 レーザーアニール試料の断面 SEM 像

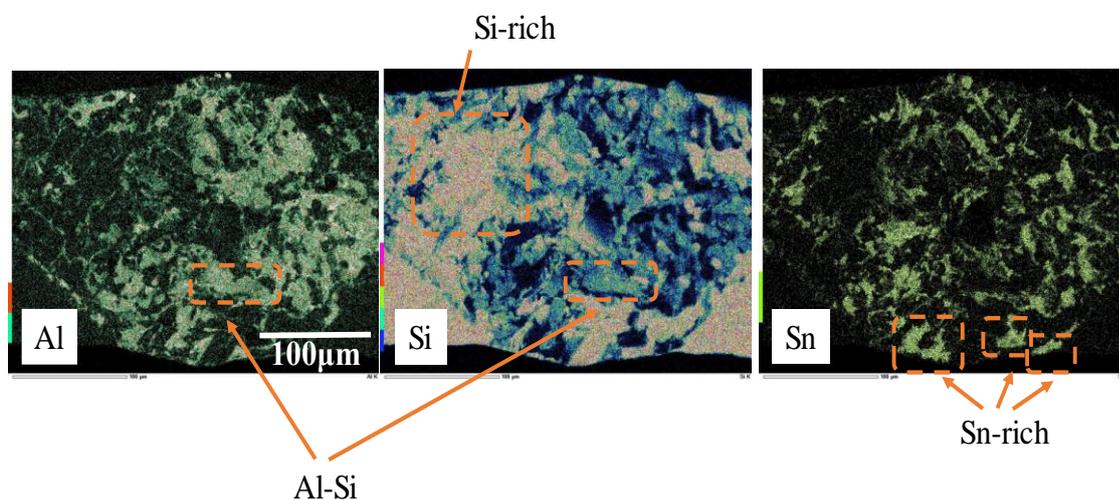


図 4-18 レーザーアニール試料の断面 EDX 像

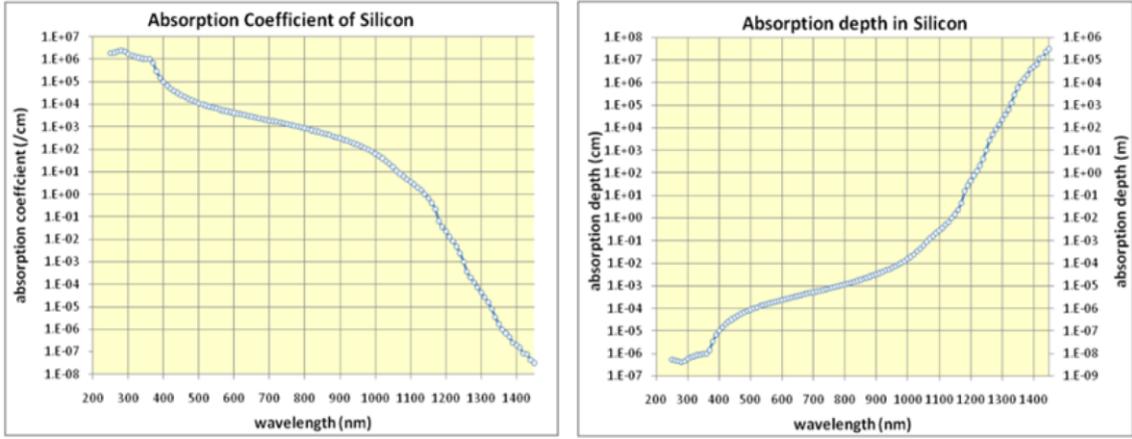


図 4-19 Si 基板における熱吸収係数と侵入長 [15]

第4章 参考文献

- [1] R. V. S. Jensen, T. G. Pedersen, and A. N. Larsen, *J. Phys.:Condens. Matter*, **23** 345501 (2011).
- [2] J. Tolle, A. V. G. Chizmeshya, Y. Y. Fang, and J. Kouvetakis, *Applied Physics Letters*, **89** 231924 (2006)
- [3] M. Kurosawa, M. Kato, T. Yamaha, N. Taoka, O. Nakatsuka, and S. Zaima, *Applied Physics Letters*, **106** 171908 (2015)
- [4] R. W. Olesinski, and G. J. Abbaschian, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, **5** (1984)
- [5] A. H. Oraby, K. Murakami, Y. Yuba, K. Gamo, S. Namba, and Y. Masuda, *Applied Physics Letters*, **38** 562 (1981)
- [6] M. F. Fyhn, J. Chevallier, A. Nylandsted, R. Feidenhans'l, and M. Sebit, *Physical Review B*, **60** 5770 (1999)
- [7] S. Wirths, D. Buca, G. Mussler, A. T. Tiedemann, B. Hollander, and P. Bernaldy, *ECS Journal of Solid Science and Technology*, **2** N99 (2013)
- [8] H. Li, C. Chang, T. P. Chen, H. H. Cheng, Z. W. Shi, and H. Chen, *Applied Physics Letters*, **105** 151906 (2014)
- [9] N. Saunders, and A. P. Midownik, *CALPHAD* (1998)
- [10] S. Hoshi, T. Sugano, M. Takano, S. Arase, T. Ishizaki, A. Noda, K. Kimura, N. Happou, M. Nakahara, D. Marwan, K. Hayashi, K. Ohyama, and N. Usami, Presented at the 20th JSNS (2020)
- [11] 「レーザーアブレーションとその応用」、電気学会編
- [12] S. W. Glunz, E. Schneiderlochner, D. Kray, A. Grohe, M. Hermle, H. Kampwerth, R. Preu, and G. Willeke, Presented at the 19th EUPVSEC (2004)
- [13] T. Boscke, R. Hellriegel, T. Wutherich, L. Bornschein, A. Helbig, R. Carl, M. Dupke, D. Stichtenoth, T. Aichele, R. Jesswein, T. Roth, C. Schollhorn, T. Geppert, A. Grohe, J. Lossen, and H. J. Krokoszinski, Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference (2011)
- [14] S. Sumie, *Kobe Steel Engineering Reports*, **57** 1 (2007)
- [15] EZGI GENC, The Middle East Technical University, 2019, Doctor Thesis

第5章 結論

本研究では、スクリーン印刷と短時間での熱処理を組み合わせた低コストで簡便、かつ高速プロセスを用いて、Si 基板上への SiGe 層、及び SiSn 層のエピタキシャル成長に成功した。また、それぞれについて、ペースト中の金属粉末比率の与える影響、熱処理条件について詳細に観察し、得られた結晶構造、組成について評価した。更に、平衡状態図を用いた考察により、熱平衡に近い状態で結晶成長が起こったことを明らかとした。以下に、本研究で得られた主要な結果とその意義、及び今後の課題を示す。

■ スクリーン印刷による Si 基板上への SiGe 層の作製

ペースト中の Al 粉末と Ge 粉末の比率を変更し、Si 基板上にスクリーン印刷を行い、卓上ランプアニール炉を用いて SiGe の結晶成長を検討した。XRD の結果からは、ペースト中の Ge 濃度が増加するにつれ、SiGe 層中の Ge 濃度も高くなることが確認され、SEM の結果からは、ペースト中の Al 濃度が高くなるにつれ、SiGe/Si 界面が平坦になることが確認された。更に、EDX の結果から、表面に向かって Ge 濃度が傾斜していることが確認できた。これらの結果から、短時間での成長を考えると、SiGe 層中の高 Ge 濃度化と、SiGe/Si 界面の平坦性については、トレードオフの関係にあることが確認できた。

一方、熱処理条件検討の結果、低温で長時間熱処理することで、SiGe 層中の Ge 濃度が高くなる傾向が確認できた。

また、アルミニウム-ゲルマニウム合金粉末をペースト原料として用いた場合、低温で熱処理することで、アルミニウム粉末とゲルマニウム粉末を個別に添加するよりも、高 Ge 濃度の SiGe 層を作製できた。

■ スクリーン印刷による Si 基板上への SiSn 層の作製

ペースト中の Al 粉末と Sn 粉末の比率を変更し、Si 基板上にスクリーン印刷を行い、卓上ランプアニール炉を用いて SiSn の結晶成長を検討した。XRD の結果からは、Al 粉末と Sn 粉末の比率を 70:30、80:20 とした際に、SiSn 層をエピタキシャル成長させることに成功した。また、SEM の結果から、作製した SiSn 層は 10 μm 程度の均一な層を形成しており、SIMS プロファイル測定の結果、Sn 濃度は熱平衡固溶限の 0.1%程度であることが確認できた。しかしながら、一部の Sn はクラスターや基板表面へ析出していることが確認された。

一方、蛍光 X 線ホログラフィー測定の結果から、Sn は Si のダイヤモンド格子中において、Si を置換して固溶していることが確認できた。これらの結果から、SiGe 同様に、SiSn についても、スクリーン印刷と熱処理による簡便なプロセスでの作製が可能であることが確認できた。一方、非平衡状態での結晶成長として、スクリーン印刷とレーザーアニールによる SiSn 層の結晶成長を検討した。その結果、Si 基板中への Al、及び Sn の存在は確認されたが、層状にはなっていなかった。今後、レーザー出力条件等の最適化を引き続き検討していく。

■ 本研究の結果の意義

本研究では、Si 基板上に、Al-Ge ペーストや Al-Sn ペーストを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、SiGe や SiSn をエピタキシャル成長させることに成功した。また、平均組成 40atm.% という高濃度の Ge を有する SiGe 層、及び 0.1atm% の Sn を有する 10 μ m もの厚膜 SiSn 層の結晶成長に成功した。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、ペースト中の組成を変更することで、Ge 濃度を調整できることが明らかとなった。更に、低温で Al-Ge 合金粉末をペースト原料として用いることで、SiGe 層中の Ge 濃度が高くなることが確認され、高 Ge 濃度化への指針を示すことができた。加えて、平衡状態図を用いた考察により、本プロセスの結晶成長は、過飽和度が小さく熱平衡近傍で起きていることを明らかとした。

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える。

■ 今後の課題と展望

本研究では、ペースト中の金属粉末比率に着目し、結晶成長への影響を評価してきたが、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は検討できていない。Si 基板上におけるペーストの充填性や、Si 基板との濡れを左右するこれらの因子については、熱処理過程において Si 基板との反応性に寄与する可能性があるため、今後検討していく必要があると考ええる。

また、熱処理においては、非平衡状態での結晶成長、特にレーザーアニールによる結晶成長に興味を持たれる。太陽電池セルの量産工程においては、レーザーによるエミッター種のドーピングやパッシベーション膜のアブレーション等、既存プロセスへの導入も進んでおり、スクリーン印刷と組み合わせることができれば、ターンキープロセスで大面積に SiGe や SiSn 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。

新たな半導体ビジネスの立ち上げに向け、今後も研究を継続していきたいと考える。

研究業績リスト

本研究に関する原著論文

- M. Nakahara, M. Matsubara, S. Suzuki, S. Fukami, M. Dhamrin and N. Usami, “Fabrication of Si_{1-x}Ge_x layer on Si substrate by Screen-Printing”, MRS Advances, 4 13 749-754 (2019)
- M. Nakahara, M. Matsubara, K. Tsuji, S. Suzuki, M. Dhamrin and N. Usami, “Fabrication of Si_{1-x}Sn_x layer on Si substrate by Screen-Printing”, ECS Transactions, 93 1 61 (2019)
- M. Nakahara, M. Matsubara, S. Suzuki, M. Dhamrin, S. Miyamoto, M. F. Hainey, Jr. and N. Usami, “ Fabrication of group IV semiconductor alloys on Si substrate applying Al paste with screen-printing”, Jpn. J. Appl. Phys. 56 05DB05 (2019)
- S. Fukami, Y. Nakagawa, Mel F. Hainey Jr., K. Gotoh, Y. Kurokawa, M. Nakahara, M. Dhamrin and N. Usami, “Epitaxial growth of SiGe on Si substrate by Screen-Printing”, Jpn. J. Appl. Phys. 58 4 (2019)
- ペースト組成物及びシリコンゲルマニウム層の形成方法、特許第 6766054、発明者：ダムリン マルワン, 鈴木 紹太, 菊地 健, 中原 正博, 森下直哉, 登録日：2020 年 9 月 18 日

国際会議発表

- Fabrication of Si_{1-x}Ge_x layer on Si substrate by Screen-Printing, M. Nakahara, M. Matsubara, S. Suzuki, S. Fukami, M. Dhamrin and N. Usami, MRS Fall Meeting Boston 2018 Oral
- Fabrication of Si_{1-x}Sn_x layer on Si substrate by Screen-Printing of Al-Sn paste, M. Nakahara, M. Matsubara, K. Tsuji, S. Suzuki, M. Dhamrin and N. Usami, ISTD/ICSI Meeting Madison 2019 Poster
- Fabrication of group IV semiconductor alloys on Si substrate applying Al paste with Screen-Printing, M. Nakahara, M. Matsubara, S. Suzuki, M. Dhamrin, S. Miyamoto, M. F. Hainey, Jr. and N. Usami, SSDM Aichi 2019 Oral
- Silicon Based Alloy Semiconductors Fabrication by Screen-Printing Technique, M. Nakahara, M. Matsubara, S. Suzuki, M. Dhamrin and N. Usami, PVSEC-29 Xi'an 2019 Oral
- Epitaxial growth of SiGe on Si substrate by printing and firing of Al-Ge mixed paste, S. Fukami, Y. Nakagawa, M. F. Hainey, Jr., K. Gotoh, Y. Kurokawa, M. Nakahara, M. Dhamrin and N. Usami, MRS Fall Meeting Boston 2018 Oral
- Fabrication of Si_{1-x}Ge_x layer on Si substrate by Screen-Printing, M. Nakahara, M. Matsubara, S. Suzuki, M. Dhamrin, S. Miyamoto, K. Fukuda, N. Usami, K. Maeda and K. Fujiwara, CGCT-8 online 2021 to be presented

国内学会発表

- 高効率太陽電池用アルミニウムペースト開発
中原正博
平成 30 年度半導体新規化学プロセス研究会 2018 年 7 月 口頭
- スクリーン印刷による Si 系 IV 族半導体合金の結晶成長について
中原正博
第 4 回フロンティア太陽電池セミナー 2019 年 11 月 口頭
- 印刷と焼成による Si 基板上への SiGe 層のエピタキシャル成長における Si 基板方位の影響
深見昌吾、**中原正博**、M. F. Hainey, Jr.、中川慶彦、有元圭介、後藤和泰、黒川康良、前田健作、藤原航三、Marwan Dhamrin、宇佐美徳隆
第 66 回応用物理学会春季学術講演会 2019 年 3 月 口頭
- 放射光 X 線回折パターンの特徴抽出と空間マッピング
沓掛健太郎、神岡武文、井上憲一、深見昌吾、宇佐美徳隆、**中原正博**、Marwan Dhamrin、佐々木拓生、藤川誠司、高橋正光
第 66 回応用物理学会春季学術講演会 2019 年 3 月 口頭
- 印刷と焼成によるシリコン系混晶半導体のエピタキシャル成長その場観察
福田啓介、**中原正博**、宮本聡、Marwan Dhamrin、前田健作、藤原航三、宇佐美徳隆
第 67 回応用物理学会春季学術講演会 2020 年 3 月 口頭
- 印刷と焼成で形成した SiGe 混晶薄膜層の顕微ラマン分析
福田啓介、宮本聡、**中原正博**、沓掛健太郎、Marwan Dhamrin、宇佐美徳隆
第 81 回応用物理学会秋季学術講演会 2020 年 9 月 口頭
- 原子分解能ホログラフィーを用いた太陽電池材料 Sn ドープ Si 薄膜の Sn 位置の決定
星翔太、菅野友哉、高野元輝、荒瀬将太郎、石崎嵩人、野田新太、木村耕一、八方直久、**中原正博**、ダムリンマルワン、林好一、大山研司、宇佐美徳隆
日本中性子科学会第 20 回年会 2020 年 11 月 ポスター

謝辞

本研究を遂行するにあたり、多くの方々にご協力を頂きました。ここに感謝の意を表します。この場を借りて、深く感謝申し上げます。

名古屋大学大学院工学研究科 宇佐美德隆教授には、ご多忙のところ、研究遂行のために多くのご助言、ご指導をいただきまして、厚く御礼申し上げます。様々な学会で登壇させていただく機会を演出いただき、多くの方々に研究内容を披露することができました。また、会社の知名度向上も図ることができました。新たなビジネス創出目指し、今後ご指導ご鞭撻のほど宜しくお願いします。

また、ご多忙の中、博士論文審査委員を務めていただいた名古屋大学大学院工学研究科小橋眞教授、名古屋大学未来材料・システム研究所 宇治原徹教授、名古屋大学大学院工学研究科 中塚理教授、黒川康良准教授にお礼申し上げます。

東洋アルミニウム株式会社の山本相談役、足高常務、マルワンシニアスペシャリストには、私を社会人博士後期課程にご推薦いただき、全面的にバックアップいただきましたこと、厚く御礼申し上げます。在学中に得られた貴重な経験や研究結果につきましては、今後の東洋アルミニウムの発展に貢献できるよう、尽力させていただく所存です。

共同研究者の名古屋大学 宮本聡特任講師、M1 の福田啓介氏、卒業生の深見昌吾氏には、実験の進め方や解析についてご協力いただき、また議論を通じて研究の質を高めることができました。心より感謝申し上げます。

東北大学金属材料研究所の藤原航三教授、前田健作助教には、その場観察の装置を借用させていただき、実験や解析方法についてご指導いただきました。心より感謝申し上げます。

茨城大学の大山研司教授には、蛍光 X 線ホログラフィーを用いた解析にご協力いただきました。心より感謝申し上げます。

大阪大学の小泉雄一郎教授、奥川将行助教には、Thermo-Calc による平衡状態図を用いた解析にご協力いただきました。心より感謝申し上げます。

東洋アルミニウム株式会社の松原萌子氏、西山和典氏には、ご多忙の中、XRD や SEM の測定、解析をご協力いただきました。心より感謝申し上げます。

東洋アルミニウム株式会社日野製造所製造部生産技術課の皆様には、ペースト化や印刷のサポートを、同期の村上勇夫氏には、合金粉のアトマイズについてご協力いただきました。心より感謝申し上げます。

最後に、仕事に育児に多忙な中、献身的に私を支えてくれている妻に感謝の意を表して結びといたします。

2021 年 3 月
中原 正博