

ウェアラブルデバイスに搭載可能なナノ構造太陽電池の プロセス技術開発

Development of process technology for nanostructured solar cells on wearable devices

2161012



研究代表者

筑波大学 数理物質系

助教

都 甲 薫

[研究の目的]

人間と一体化したウェアラブルな情報端末の発展に伴い、エネルギーをいつでも・どこでも・だれでもが自由に享受できるユビキタスエネルギー社会の実現が求められている。本研究では、小さな面積で大きな発電量が得られ、かつ軽くて柔らかい太陽電池である「フレキシブル・多接合ナノワイヤ太陽電池」を提案する。

太陽電池の最高効率を更新し続けているのは、異なる材料を積層した多接合太陽電池だが、基板となる Ge ウェハが高価であり、応用は限られている。

一方、ナノワイヤ構造は、バルクや薄膜に比べて 100 倍以上の受光面積を有しており、単位面積当たりの発電量を飛躍的に向上できる上、入射光を閉じ込めて反射を抑える効果を有する。

以上より、もし安価で軽くて柔らかいプラスチック基板上に、高品質な Ge ナノワイヤ・アレイが得られれば、高い効率と汎用性を両立した革新的太陽電池が創出される可能性がある。本研究では、プラスチック基板上に高品質な Ge ナノワイヤ・アレイを結晶成長し、その光学特性を評価・実証することを目的とし、研究を遂行した。

[研究の内容, 成果]

研究代表者はこれまでに、AI 誘起層交換法を用いることで、プラスチック基板上で結晶方位が揃った Ge 薄膜を形成した。本 Ge 薄膜をテンプレートとすることで、垂直に整列した Ge ナノワイヤ・アレイを創出した (図 1)。さらに、個々の Ge ナノワイヤは無欠陥の単結晶であり、単結晶 Ge 基板上に合成した Ge ナノワイヤと同等の品質を有していることも明らかにした。

本研究では、Ge ナノワイヤの光学特性の評価に向け、新しい Ge ナノワイヤの合成法を検討した。また、本研究の過程で、AI 誘起層交換 Ge 薄膜の結晶性がばらつくといった再現性の問題にも直面した。以下に、「AI 誘起層交換 Ge 薄膜の結晶性決定要因の解明」および「新規 Ge ナノワイヤのプロセス技術の検討」について、それぞれの実験結果を示す。

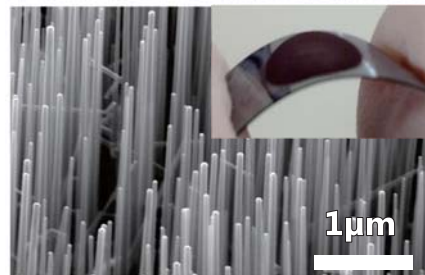


図 1 プラスチック上 Ge ナノワイヤ

(1) Al 誘起層交換 Ge 薄膜の結晶性決定要因の解明

ナノワイヤ・アレイ合成のテンプレートに用いる高配向 Ge 薄膜は、Al 誘起層交換法によって形成している [1, 2]。結晶成長の前駆体に用いる Ge および Al 薄膜は、スパッタリング装置で堆積している。このとき、得られる Al 誘起層交換 Ge 薄膜の結晶性（配向性、結晶粒径）は、堆積装置のコンディション（清浄度等）に大きく左右されることが、本プロジェクトの研究過程で明らかとなってきた。再現性良く高配向 Ge 薄膜を形成し、ナノワイヤ・アレイを合成するためには、Ge 薄膜の結晶性の決定要因を明らかにし、制御する必要がある。

層交換は、Ge 原子が Al の結晶粒界中に拡散する過程で起こる。そこで研究代表者は、Al の結晶粒径に着眼した。その結果、Al の結晶粒径がスパッタリング装置のコンディション（清浄度等）によって変化することを突き止めた。

もし、スパッタリング装置のコンディションに寄らず、Al 薄膜の結晶粒径を制御できれば、良好な層交換 Ge 薄膜をコンスタントに得られる可能性が高い。そこで、堆積温度を変調することにより、結晶粒径を制御する手法を検討した。堆積温度を室温から 200℃ まで変調した結果、堆積温度の上昇に伴い、Al の結晶粒径が拡大することが判明した（図 2）。

これらの Al 薄膜を用いて結晶成長した Al 誘起層交換 Ge 層の粒径および配向性について、電子後方散乱回折（EBSD: Electron Backscattering Diffraction）法を用いて評価した。こ

では、成長速度を高めて効率よく評価するため、Ge と Al の界面に形成する AlO_x 膜を通常より薄めに形成した。実験の結果を図 3 に示す。Al の堆積温度には最適値が存在し、堆積温度 100℃ の試料において、最大の結晶粒径および (111) 配向率が得られると判明した。以上の結果は、層交換 Ge 層の結晶性のばらつきの原因が、Al 薄膜の粒径のばらつきに起因していることを示唆している。その後の検討から、100℃ で加熱堆積した Al 薄膜を層交換に用いた場合、装置のコンディションに依らず、再現性よく良好な Ge 薄膜が得られることが判明した。層交換成長の研究は各国で活発化しているが、その発展に資する重要な知見である。

(2) 新規 Ge ナノワイヤのプロセス技術の検討

本研究では、図 4 に示すプロセスを検討した。本構造では、 SiO_2 絶縁膜により上下電極が分離されるため、上下方向にバイアスをかけることができる。したがって、Ge ナノワイヤ中の光励起キャリアを外部に取り出し、分光感度を評価することが可能となる。そこで、配向 Ge

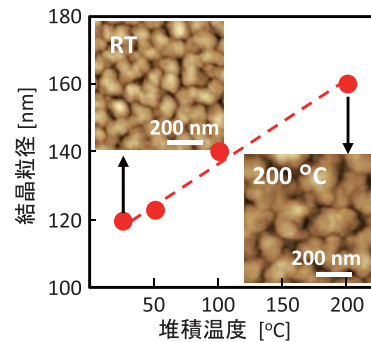


図 2 Al 薄膜の結晶粒径と堆積温度の関係

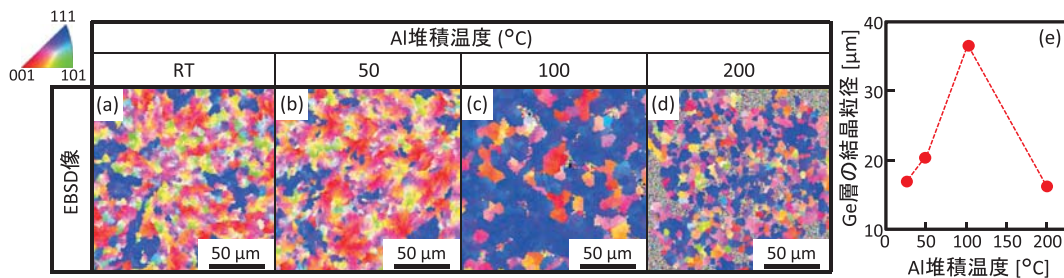


図 3 層交換 Ge 薄膜の結晶性と Al 薄膜堆積温度の関係

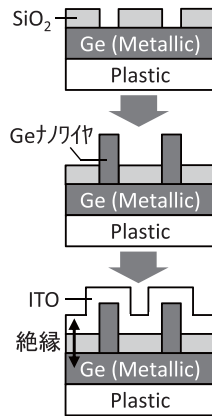


図4 デバイス化に向けたナノワイヤ合成プロセス

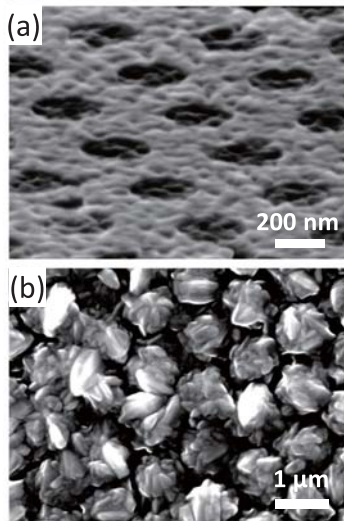


図5 (a) AlC-Ge 上の SiO₂ マスクパターン (b) 開口部から CVD 成長した Ge 結晶

シード上に約 200 nm 径の開口部を有する SiO₂ マスクパターン (図 5(a)) を形成し、Ge ナノワイヤの CVD 成長を検討した。

CVD 成長を VLS 成長時と同じ 400°C で行った場合、試料の表面様態に変化はなく、開口部からの Ge 結晶の成長は確認されなかった。Au 触媒がない場合、Ge 結晶の生成エネルギーが高いことが原因と考えられる。

そこで、CVD 成長温度を 500°C としたところ、開口部からの Ge 結晶の選択成長が見られた (図 5(b))。これは、SiO₂ には Ge 原子が付着しづらいこと、成長温度 500°C によって Ge 結晶の生成エネルギーを超えられたことに起因している。得られた結晶は、ラマン分光法から極めて高品質であることも確認された。

[今後の研究の方向, 課題]

本研究において、Al 誘起層交換 Ge 層の形成に関する再現性の問題に直面した。スパッタリングの諸条件を見直し、検討した結果、Al 成膜時の加熱堆積によって、再現性良く面方位の制御された Ge 薄膜を得ることに成功した。

一方、光学特性評価に向けた新規のナノワイヤ形成プロセスを検討したが、当初の目標であったナノワイヤ状の Ge 結晶は得られなかった。これは、開口部からの結晶成長は基板鉛直方向のみならず、横方向にも等方的に成長が起こることに起因している。今後、SiO₂ のパターンニングと Au 触媒の塗布を重畳することにより、開口部からの Ge ナノワイヤ成長を推進する。

[成果の発表, 論文等]

- [1] M. Nakata, K. Toko, T. Suemasu: Effects of Al grain size on metal-induced layer exchange growth of amorphous Ge thin film on glass substrate, *Thin Solid Films*. 626, 190-193 (2017).
- [2] M. Nakata, K. Toko, W. Jevasuwan, N. Fukata, and T. Suemasu: Highly (111)-oriented Ge on insulators formed by Al-induced crystallization leading to vertically aligned Ge nanowires, *ICCGE-18* (2016).
- [3] (招待講演) 都甲薫, 末益崇: 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 (2016).