

《様式B》

研究テーマ 「 Si 基板上 GaAsPN 混晶をベースとした大面積フレキシブル多接合太陽電池の開発」

研究責任者 所属機関名 国立大学法人豊橋技術科学大学

官職又は役職 助教

氏 名 山根啓輔 メールアドレス yamane@ee.tut.ac.jp

共同研究者 所属機関名 該当なし

官職又は役職 該当なし

氏 名 該当なし

(平成 28 年度募集) 第 29 回 助成研究 完了報告書

上記様式記載後

1. 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要 (1, 000 字程度)

※産業技術として実用化の可能性や特許出願 (予定も含む) の有無についてもご記載ください。

本研究はSi基板上結晶成長技術と薄膜転写技術を組み合わせ、新規高効率フレキシブル太陽電池を提案するものである。これにより、従来のフレキシブル太陽電池に比べて2倍以上の効率が見込め、かつ既存Si基板のサイズ(化合物半導体基板の約10倍の面積)が実現可能となるものである。基礎となる独自技術は、申請者が世界で初めて見いだしたSi-化合物半導体ヘテロ成長技術である。従来、酸化や潮解性の問題から受発光層材料としては敬遠されてきたAIP系混晶に着目し、これを犠牲層として活用することで薄膜の転写を行う。具体的には、転写に適した犠牲層および薄膜を転写するプロセスを開発することを目的として研究開発を行った。

まず、Si 格子整合系 AIPN 犠牲層を組み込んだ GaAsPN 系太陽電池のヘテロ成長を行った。ここでは、無欠陥で結晶成長するための層構造を検討し、分子線エピタキシー法により Si 基板上に一貫成長した。III-V/Si ヘテロ界面の成長条件および構造を最適化することで、AIPN 犠牲層および GaAsPN pin 構造すべてにおいて無転位にて結晶成長することに成功した。成長中の RHEED 像は終始ストリークパターンを維持したことから原子レベルの平坦性も確認された。つづいて、成長した試料から GaAsPN 層を AIPN 犠牲層を介して分離するプロセス (エピタキシャルリフトオフ) の開発を行った。AIPN 混晶のエッチング例はないため、実際のエピタキシャルリフトオフプロセスに先立ち、下地となる GaP 層と AIPN のエッチング選択比や、エッチング後の残渣など基礎的な実験データを積み上げた。

次に 10%HF 溶液および 0.1 g のウエイトを用いて室温にて犠牲層のエッチングを行った。結果として、約 1 mm/h の速度で横方向に AIPN のエッチングが進行し、

GaAsPN 層の剥離に成功した。なお本結果は、無転位 III-V-N/Si 構造のエピタキシャルリフトオフとしては初の実施例となる（特許申請済）。また、下地の Si 基板上 GaP 緩衝層はほとんどエッチングされることなく基板全面に残ったことから、GaP/Si テンプレートをドナー基板として再利用できる見込みがある。これは、実用化に向けてコストの観点から重要なポイントと考えられる。本研究の要素技術は学術論文および特許申請という形でまとめた。結論として、Si 基板上 III-V-N 太陽電池を、格子整合系 AIPN 犠牲層を介して異種基板に転写できる事が実証され、当初の計画を達成した。

2. 実施内容および成果の説明（A4で、5ページ以内）

本申請課題では、第一段階として図1の構想を実現することを試みた。まず、Si 格子整合系 AIPN 犠牲層を組み込んだ GaAsPN 系太陽電池のヘテロ成長を行った。ここでは、無欠陥で結晶成長するための層構造を検討し、分子線エピタキシー法により Si 基板上に一貫成長した。つづいて、成長した試料から GaAsPN 層を AIPN 犠牲層を介して分離するプロセス（エピタキシャルリフトオフ）の開発を行った。AIPN 混晶のエッチング例はないため、実際のエピタキシャルリフトオフプロセスに先立ち、下地となる GaP 層と AIPN のエッチング選択比や、エッチング後の残渣など基礎的な実験データを積み上げた。得られた結果をベースとして GaAs/AlAs 系にて実施例のあるウエイト支援エピタキシャルリフトオフ法を応用し、AIPN 犠牲層のエッチングを行った。

GaAsPN/Siのエピタキシャルリフトオフ(ELO)に先立ち、Si基板上へ犠牲層を形成するための最適構造を検討した。図2に典型的な違いが見られた2種類の構造の断面透過型電子顕微鏡像を示す。図2(a)はGaP層を介してAIP犠牲層を形成するものであり、図2(b)はSi基板上に直接AIP犠牲層を形成し、GaP系太陽電池を成長することを想定した例である。図2(b)では高密度の結晶欠陥が発生し、結晶性が損なわれることが分かった。これは、Si基板上AIPの成長過程において、表面エネルギーの違いから三次元成長が進行することに起因している。成長初期に三次元島状成長が促進されると、三次元島の側面には、(001)面に比べて表面エネルギーの低い {111} 面

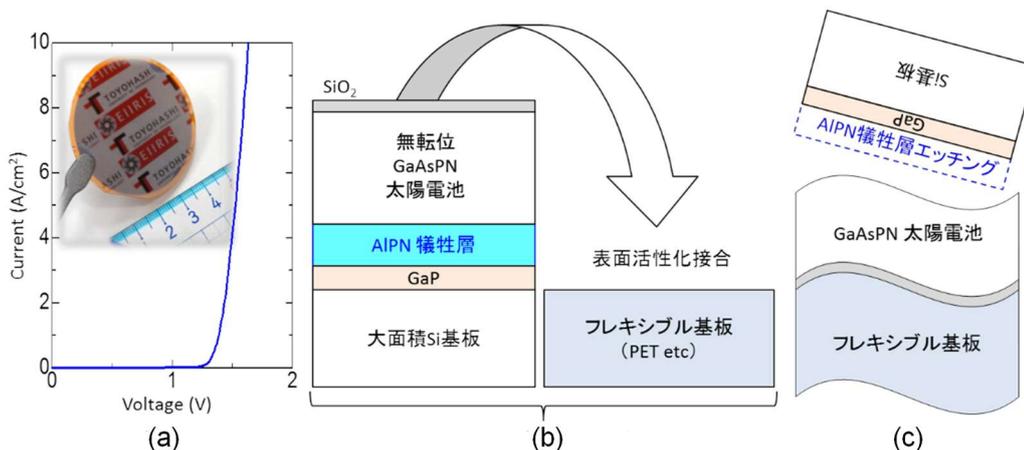


図1 提案する構想. (a) GaAsPN太陽電池材料の特性, (b) Si基板上に犠牲層を介してGaAsPN構造を成長, (c) エピタキシャルリフトオフによる薄膜転写.

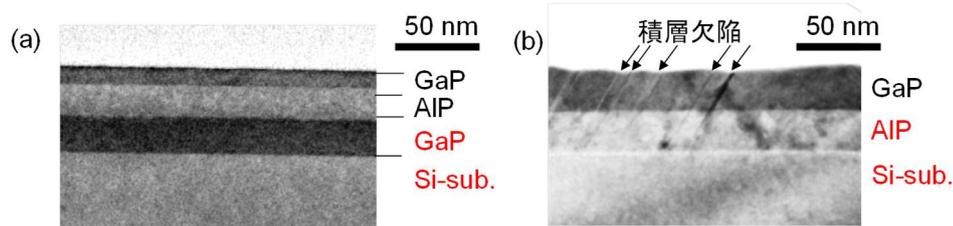


図2 Si基板上へ犠牲層を形成するための層構造の断面TEM像. (a) AIP/GaP/Si, (b) GaP/AIP/Si

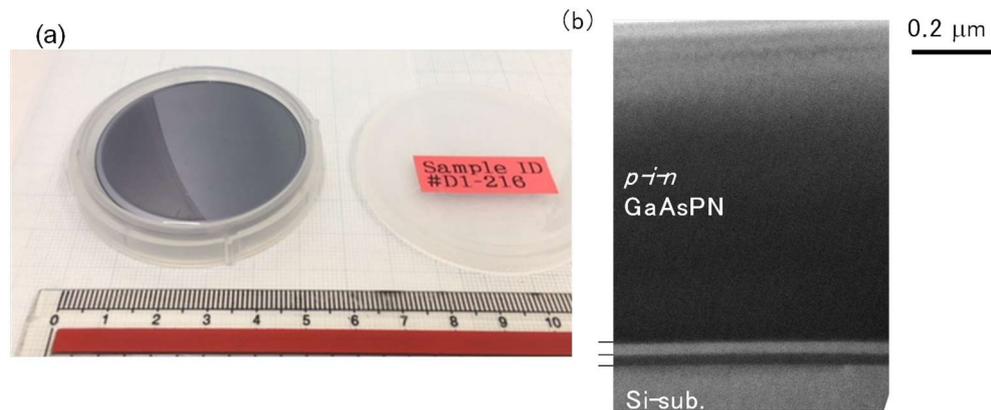


図3 格子整合系AIPN犠牲層/GaAsPN p-i-n構造. (a) 基板写真, (b) 断面TEM像

が形成される。 $\{111\}$ 面上での結晶成長では、吸着原子がウルツ鉱型結晶と閃亜鉛鉱型結晶の二種類の配置を取りうるため積層欠陥や双晶といった欠陥が生じやすくなる。同様の問題は高窒素組成のGaAsPN混晶の結晶成長においても生じることがわかった。これらの問題を回避するためには、高温成長が有効であるが、降温ではAl/Siの共晶反応が生じてしまう。このことから、低温で高品質な結晶性が得られるGaP層を介してAIP系犠牲層を形成することが適していると考えられる。また、結晶歪による格子不整合転位の導入を回避するために、リン(P)にくらべ原子サイズの小さい窒素(N)原子を数%程度含めたAIPN混晶が最適といえる。

以上の検討結果を踏まえて作製したn-Si微傾斜基板上にGaP緩衝層を成長したのち、格子整合系AIPN犠牲層/GaAsPN p-i-n構造を成長した。デバイス層として用いるGa(As_{0.2}P_{0.8})_{1-x}N_xは、Si基板と疑似格子整合する窒素組成 $x = 4 \sim 5\%$ の領域で、層厚1 μm を超える厚膜成長が可能で、X線ロッキングカーブ(XRC)の半値全幅は約10 arcsecと基板と同程度の結晶が得られる条件を採用した。図2(a)に試料の断面TEM像を示す。Si基板上GaP緩衝層、AIPN犠牲層およびGaAsPN pin構造すべてにおいて無転位にて結晶成長することに成功した。一般的に化合物半導体/Si界面で発生するとされているアンチフェーズドメインや積層欠陥は薄膜GaP層により完全に回避されている。成長中の高速反射電子回折(RHEED)像は終始ストリークパターンを維持したことから原子レベルの平坦性も確認された。

図2(b)にウェイト支援 ELO工程の概要を示す。10%HF溶液および0.1gのウェイトを用いて室温にて犠牲層のエッチングを行った。結果として、約1 mm/hの速度で横方向にAIPNのエッチングが進行し、GaAsPN層の剥離に成功した。なお本結果は、無転位III-V-N/Si構造のエピタキシャルリフトオフとしては初の実施例となる。また、

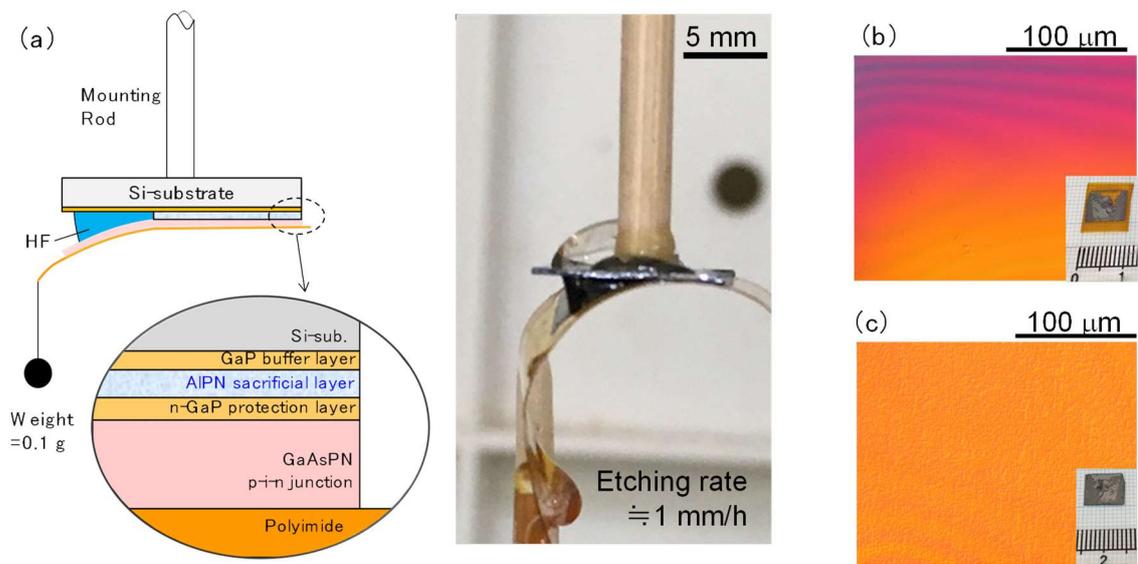


図4 提案したGaAsPN/AIPN/Siのエピタキシャルリフトオフプロセス。(a) 剥離の概念図と実験の様子、(b) 剥離後のGaAsPN薄膜表面、(c) 剥離後のSi基板表面

下地のSi基板上GaP緩衝層の断面TEM観察を行った結果、GaP層はほとんどエッチングされることなく基板全面に残ることが確認された。また、従来GaAs系ELOで発生が確認されていた意図しないV族酸化物の形成（エッチング残渣）は、P系混晶である本材料系では全く確認されなかった。これは、エッチング過程で生成されるアルシン(AsH_3)が分解されAs膜となり堆積し、それが酸化されるためにおこるものである。リン系材料でも同様に、ホスフィン(PH_3)が発生するが、P-Hの結合が、As-Hの結合エネルギーよりも高いため、分解されなかったものと考えられる。また、AIPN犠牲層の上下を薄膜GaPにしたことによって、デバイス層にGaAsPN混晶を用いた場合にもこの問題は生じなかったと考えられる。これらの結果から、ELOプロセス後のGaP/Siテンプレートをドナー基板として再利用できる見込みがある。これは、実用化に向けてコストの観点から重要なポイントと考えられる。実際、従来のGaAs系のELOプロセスにおいても産業応用に向け、基板再利用は必須の技術として位置付けられている。本研究の要素技術は文末に示す論文・発表という形でまとめた。

結論として、Si基板上III-V-N太陽電池を、格子整合系AIPN犠牲層を介して異種基板に転写できる事が実証され、当初の計画を達成した。また、剥離プロセスについては、特許申請を行った。三年を目途に審査請求の判断をしたいと考えている。また、出願した特許に関しては、日本科学技術振興機構主催の新技术説明会にて発表を行い、共同研究先企業の獲得を目指している。

今後は、剥離層の電気的特性の評価、効率的な剥離プロセスの開発とともに、フレキシブルデバイスの作製が必要である。今回剥離したデバイス層には、剥離の際に生じる応力によってクラックの発生が認められた。これは、図4に示すプロセスでは、剥離した際の曲率半径が小さすぎるため、剥離時の曲率半径を最適化する必要がある。

プロジェクト期間内に発表した成果 (申請日から採択日までの期間に発表した関連発表も含む)

論文

1. **K. Yamane**, M. Moriyama, B. Kerlee, H. Sekiguchi, H. Okada, A. Wakahara, “Metal organic vapor phase epitaxy of GaPN alloys assisted by surface nitridation using ammonia”, *Physica Status Solidi (b)* 254 (2017) 1600483.
2. **K. Yamane**, K. Sato, H. Sekiguchi, H. Okada, A. Wakahara, “Doping control of GaAsPN alloys by molecular beam epitaxy for monolithic III-V/Si tandem solar cells”, *Journal of Crystal Growth*, **473** (2017) 55.
3. **K. Yamane**, M. Goto, K. Takahashi, K. Sato, H. Sekiguchi, H. Okada, A. Wakahara, “Growth of lattice-matched GaAsPN p-i-n junction on Si substrate for monolithic III-V/Si tandem solar cells” *Applied Physics Express* **10** (2017) 075504.
4. **K. Yamane**, S. Mugikura, S. Tanaka, M. Goto, H. Sekiguchi, H. Okada, A. Wakahara, “Impact of Temperature and Nitrogen-Composition on the Growth Mode of GaAsPN Alloys”, *Journal of Crystal Growth* **486** (2018) 24.

知的財産権

1. **山根啓輔** (単願) 出願日 2017/2/24, 特願 2017-033467 「希薄窒化物犠牲層を用いた化合物半導体薄膜の製造方法」 (申請中)
ただし、本プロジェクト採択前に申請したため、届け出は割愛いたします。

講演発表

1. **山根啓輔**, 佐藤健人, 関口寛人, 岡田浩, 若原 昭浩, 「ヘテロ成長により作製した Si 基板上 III-V-N 太陽電池構造のエピタキシャルリフトオフ」 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 14p-B6-14, 2017.3.14-17, パシフィコ横浜, 神奈川.
2. 藤本純弥, **山根啓輔**, 後藤聖也, 関口寛人, 岡田浩, 若原昭浩, 「基板再利用に向けた III-V-N/Si エピタキシャルリフトオフ後の分離面の解析」 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 7p-S21-22, 9.5-8, 2017, 福岡国際会議場, 福岡県福岡市, 口頭発表.
3. **K. Yamane**, K. Sato, M. Goto, K. Takahashi, H. Sekiguchi, H. Okada, A. Wakahara, “Growth and device application of GaAsPN alloys on Si with lattice-matching conditions” American Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ACCGE) 2017, SantaFe, USA Jul.30th -Aug. 4th, 2017. (Oral Presentation)

新聞掲載

1. 電子デバイス産業新聞, 平成 29 年 7 月 20 日, 掲載タイトル” 豊橋技科大 Si 上に GaAs 安価に PV を製造”

解説記事

- [1] 若原昭浩, **山根啓輔** 応用物理 “Si 基板に格子整合した III-V-N 混晶の成長とデバイス応用” (2018 年 7 月号掲載予定)