

博士論文

AlGe ペーストを用いた Si 基板上への SiGe の
結晶成長に関する研究

鈴木 紹太

奈良先端科学技術大学院大学

先端科学技術研究科 情報機能素子化学研究室

主指導教員 浦岡 行治 教授

2023 年 3 月

目次

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
1.2.1 太陽電池セルの現状.....	2
1.2.2 太陽電池セルの高効率化	3
1.2.3 III-V族多接合型太陽電池.....	4
1.3 SiGe の製造手法	6
1.4 スクリーン印刷による Si 基板上への液相成長技術.....	7
1.4.1 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.....	7
1.4.2 AlGe ペーストを用いた SiGe 形成技術.....	10
1.5 本研究の目的とアウトライン	11
第1章 参考文献	13
第2章 試料作製及び評価手法.....	15
2.1 アルミニウム粉末製造方法.....	15
2.2 ペースト作製装置	16
2.2.1 遊星回転式 攪拌装置.....	16
2.2.2 3本ロールミル装置.....	17
2.3 スクリーン印刷装置.....	18
2.4 高速熱処理(RTA)装置	19
2.5 走査型電子顕微鏡(SEM)、エネルギー分散型 X 線分析法(EDX)	20
2.6 電子後方散乱回折法 (EBSD)	22
2.7 X 線回折法 (XRD)	22
2.7.1 2θ - ω 測定.....	22
2.7.2 逆格子空間マッピング(RSM)測定	23
2.8 Suns-Voc 測定	24
第2章 参考文献	25
第3章 SiGe 成長過程の解析	26
3.1 はじめに.....	26
3.1.1 試料作製方法.....	26
3.1.1.1 ペースト作製方法	26
3.1.1.2 評価基板作製方法	27
3.2 In-situ XRD によるアニール及び評価	28

3.2.1 In-situ XRD の測定結果.....	29
3.2.2 SEM / EDX による評価.....	42
3.2.3 EBSD による評価.....	45
3.2.4 SunsVoc による評価.....	47
3.3 結論.....	48
第3章 参考文献.....	49
第4章 アニール条件による SiGe 層成長への影響調査.....	50
4.1 はじめに.....	50
4.2 アニール中のガス雰囲気による影響.....	50
4.2.1 試料作製方法.....	50
4.2.1.1 ペースト作製方法.....	50
4.2.1.2 評価基板作製方法.....	50
4.2.1.3 アニール条件.....	50
4.2.2 SEM による評価.....	52
4.3 アニール温度プロファイルによる影響.....	57
4.3.1 試料作製方法.....	57
4.3.1.1 ペースト作製方法.....	57
4.3.1.2 評価基板作製方法.....	57
4.3.1.3 アニール条件.....	57
4.3.2 SEM による評価.....	58
4.3.3 XRD による評価.....	62
4.4 結論.....	64
第4章 参考文献.....	65
第5章 熱力学計算によるシミュレーション.....	67
5.1 はじめに.....	67
5.2 熱力学計算による計算状態図.....	67
5.3 熱力学平衡計算による凝固シミュレーション.....	71
5.4 結論.....	74
第5章 参考文献.....	76
第6章 結論.....	77
研究業績リスト.....	80
謝辞.....	83

第1章 研究背景

1.1 世界のエネルギー事情

近年にかけてエネルギーの世界的な消費量は年々増加傾向にある。経済産業省のレポート[1]、図 1-1 の世界のエネルギー消費量の推移から、1980 年から 2020 年にかけてエネルギー需要は 2 倍近く増加していることがわかる。しかしながら、原発事故や軍事衝突の影響による原子力発電への懸念の高まりや、新型コロナウイルスの流行などの世界的な情勢の影響により石油や天然ガスなどの化石燃料の市場価格が不安定になっている状況があり、エネルギー市場の需給バランスが崩れている状況にある。

一方、地球温暖化の対策として数年前からクリーンエネルギーへの関心が高まり、市場は急速に拡大し続けている。その中でも、太陽光発電は、太陽光をエネルギー源とするためエネルギー地域偏在性が小さく、メンテナンスも容易であることから、設置の制約が少なく、特に大きく導入量が増加している。近年では、技術の改良と、市場の拡大により、設置条件によっては従来電源の火力発電と同等かそれ以下の発電コストとなっており、コスト的な面からも普及が進んでいる。その結果、近年の太陽光発電の導入量は図 1-2 の世界の太陽光発電の導入量の推移のグラフのように年々増加し、さらに 2022 年では 1TW 以上と大きくなっている。太陽光発電の技術革新だけでなく、発電したエネルギーを貯蔵するための蓄電技術やエネルギー変換技術の研究開発も並行して進んでおり、太陽光発電の欠点であったエネルギー供給の安定性についても解決されつつある。太陽光発電の導入量は増加傾向にあるが現状においてもエネルギー需要全体に占める供給割合は小さいため、今後もさらに増加していくと予想される。

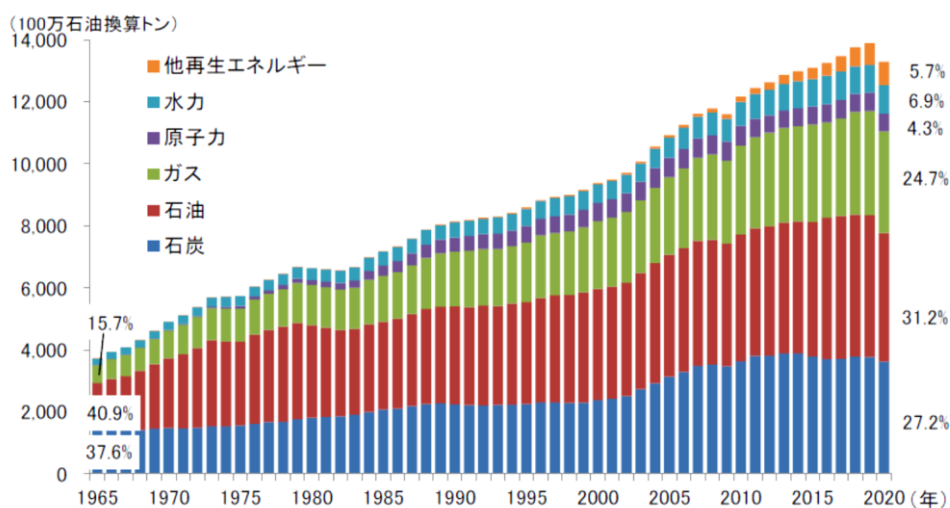


図 1-1 世界のエネルギー消費量の推移[1]

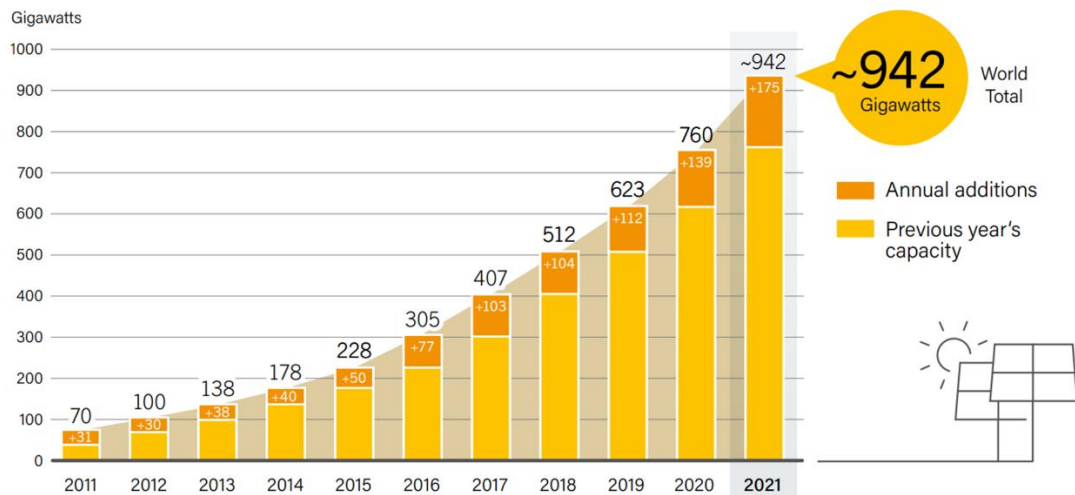


図 1-2 世界の太陽光発電導入量の推移 [2]

1.2 太陽光発電の現状

前述したように、太陽光発電は今後も導入量が増加していくクリーンエネルギーとして注目されており、メーカーや研究機関による技術革新や研究開発も進んできている。

1.2.1 太陽電池セルの現状

太陽電池の中でも最も普及しているのは、結晶系シリコン太陽電池である。ケイ素は、地殻中多く存在するために資源が豊富で、エネルギーバンドギャップが 1.12 eV と太陽光の吸収に適した素材であり、耐久性も高いことから、変換効率の向上のための研究開発が広く行われてきた。その結果として太陽電池の生産量でも最も高いシェアを有している。図 1-3 に示す結晶系シリコン太陽電池セルの構造別の市場シェアでは、2010 年頃まで高いシェアを有していた裏面電界 (BSF) 型と呼ばれるタイプのセルは 10% 以下へと低下している。一方で裏面にパッシベーション層を形成して、裏面での再結合損失を低減した **Passivated Emitter and Rear Cell (PERC)** セル、パッシベーション層とトンネル接合層を形成して電極コンタクト部での損失を低減した **Tunnel Oxide Passivated Contact (TOPCon)** セルと呼ばれる太陽電池セルにより変換効率は向上し、製造及び開発の主流となっている。**Silicon Hetero Junction (SHJ)** セルは変換効率の高いシリコン系太陽電池として 1990 年代より開発されてきたが[4]、コスト面からシェアは小さい状態であった。近年の製造技術の向上や材料コストの低減により今後のシェアは増加していくと予測されている。**SHJ** セルは、結晶系シリコン太陽電池では最も高い変換効率を有しており、**27.6%**の変換効率を実現している[5]。

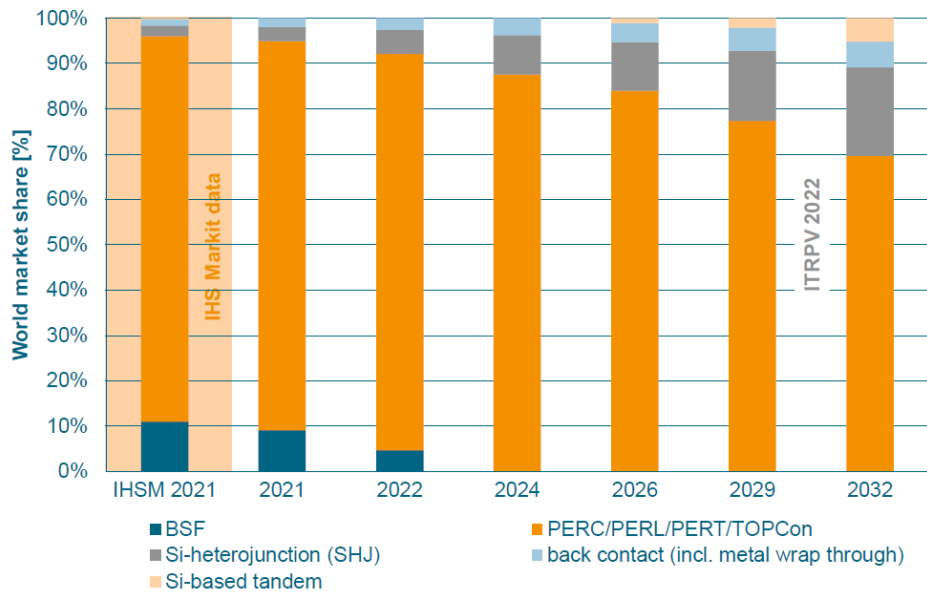


図 1-3 太陽電池セル構造別の市場シェア ITRPV 2022

1.2.2 太陽電池セルの高効率化

現在主流の結晶系シリコン太陽電池の発電効率の上限は、Shockley-Queisser (SQ) リミットと呼ばれる理論をもとに 30%程度に制限されると議論されており[6]、さらにパラメータが更新され 29.4%が限界であると報告されている[7]。現段階では、シリコンバルクの品質向上や表面パッシベーションやコンタクトでの再結合損失の改善により、研究レベルでは 27%以上の変換効率が実現されており理論限界に近づいている。再生可能エネルギーのさらなる普及のためには、30%を超える効率を持ち、例えばモビリティ用途の自動車の屋根のような面積の限られた空間でも使用できる太陽電池が必要とされている。モビリティ用途への適用による実証実験が、NEDO「太陽光発電システム搭載自動車検討委員会」にて検証されており、モジュール変換効率 31%の太陽電池にて 1kW 出力の太陽電池を車載することが可能となることが試算されている。それにより「近郊街乗り利用型」や「短距離通勤利用型」などの使用方法の場合、充電作業を不要とすることが可能となり、2050 年にすべての次世代自動車 (EV、PHV、HEV) に太陽光発電システムが搭載された場合、社会全体の CO₂ 排出量削減効果が最大 591 万 t-CO₂ と試算されている[8]。

結晶系シリコン太陽電池単体では変換効率 30%を超える太陽電池の実現は難しいことから、吸収波長の異なる III-V 族太陽電池を積層させることで広い波長の光を吸収する構造としている III-V 族多接合型太陽電池が提案され 1980 年代から研究が行われている。図 1-4 の太陽電池セルタイプごとの最高変換効率の推移のグラフから、変換効率 30%を超える太陽電池は III-V 族多接合型太陽電池と近年急速に研究が進んでいるペロブスカイトタンデ

ム太陽電池であることがわかる。ペロブスカイト太陽電池は、次世代の太陽電池として期待されるが、湿度や熱に弱いため信頼性や製造プロセスなど改善すべき課題があり生産には至っていない。

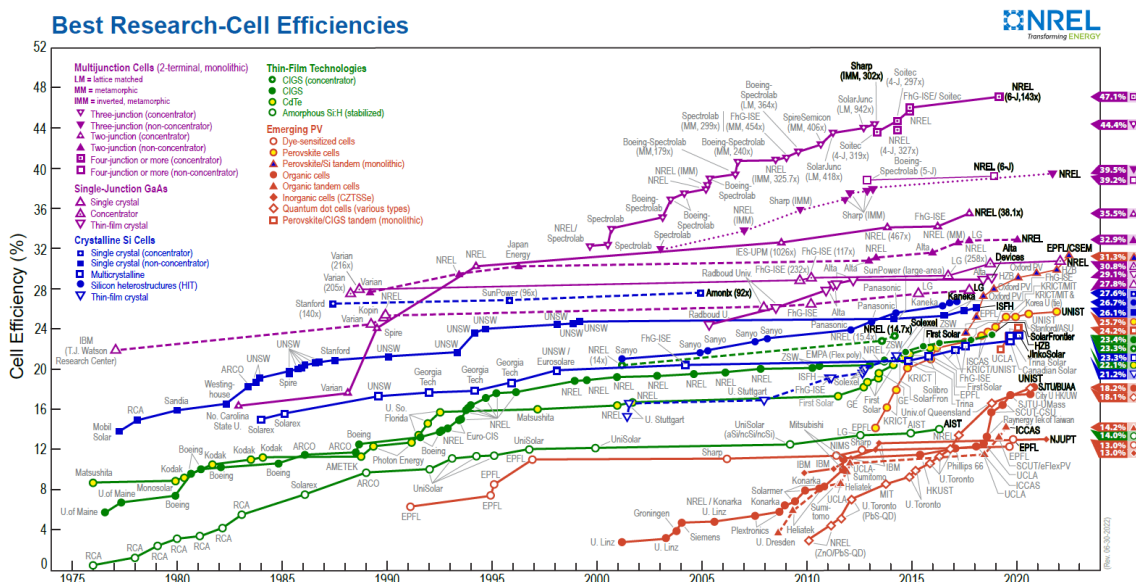


図 1-4 太陽電池セルごとの変換効率の推移[5]

1.2.3 III-V族多接合型太陽電池

III-V 族多接合太陽電池は、異なるバンドギャップを持つ材料を組み合わせることで、30%を超える変換効率を達成することができる太陽電池である[9]-[11]。より広い波長域で吸収するように複数のバンドギャップの III-V 族化合物層を積層する設計とすることで40%に近い変換効率を達成している[12]。しかし、図 1-5 に示すような InGaP/InGaAs/Ge などの構造の III-V 多接合太陽電池の製造コストは、図 1-6 に示すように、成膜に必要な加工費と III-V 太陽電池層との完全な格子整合に必要なゲルマニウム (Ge) や ガリウムヒ素 (GaAs)、インジウムリン (InP) などの高価な基板の使用により、製造コストはシリコン太陽電池よりも高価となる。そこで、Si などの安価な基板と III-V 族多接合太陽電池の複雑なセル構造を組み合わせ、安価なオンシリコン太陽電池を実現することが、近年注目される研究課題となっている。しかし、Si の格子定数 5.431 \AA は、GaAs の 5.653 \AA 、Ge の 5.658 \AA よりも約 4%小さく、このようなデバイスを結晶性よく成長させることは困難である。

Si 基板での III-V 族成長のミスマッチに対処するため、III-V 族太陽電池層のエピタキシャルリフトオフ[13]や、ウェハボンディング[14]、などの手法による Si 基板への貼り付け、高価な成長基板を再利用する手法等が検討されている。しかしながら、これらの手法は大面

積化や量産に対応するのは技術的課題が多く、基板の再利用では成膜の品質が劣化していく問題があるため、さらなる改良検討が必要とされている。

本研究にて着目しているもう一つの手法として、Si 基板上に直接 III-V 族太陽電池層を成長させるために、SiGe/Ge の厚膜バッファ層成長[15]や図 1-7 に示す構造の様に Si 基板上への SiGe の組成傾斜バッファ層の成長と SiGe ボトムセルの形成[16]-[18]などのアプローチが検証されている。この手法では、Si 基板を用いバッファ層を形成することで III-V 族層との格子不整合を緩和できるため、基板のコストを低減できるが、通常化学気相成長法により SiGe 層を成長させるため高真空かつ長時間のプロセスが必要となり大幅な低コスト化が現状難しい。そのため、本研究では、非真空かつ短時間のプロセスで厚膜のバッファ層を形成可能な Al-Ge ペーストのスクリーン印刷とアニールによる形成手法に着目して、SiGe 層形成の低コスト化を目的として研究を行う。SiGe をボトムセルとして用いた研究[18]では、Ge や GaAs 基板を使用した従来の III-V 族多接合型太陽電池と比較した場合に、変換効率では劣るとされているが、Si 太陽電池の限界を超える変換効率 30%以上を実現できる可能性が示されている。そのため、本研究の SiGe 層においても変換効率 30%以上の太陽電池を実現できる可能性がある。III-V 太族陽電池の寿命については、20 年以上の寿命を示すことが確認されており、特に劣化は電極部などから起こることが多いことから[9]、本研究の SiGe 層を成長基板とした場合においても大きな寿命の低減は見られないと考えられる。

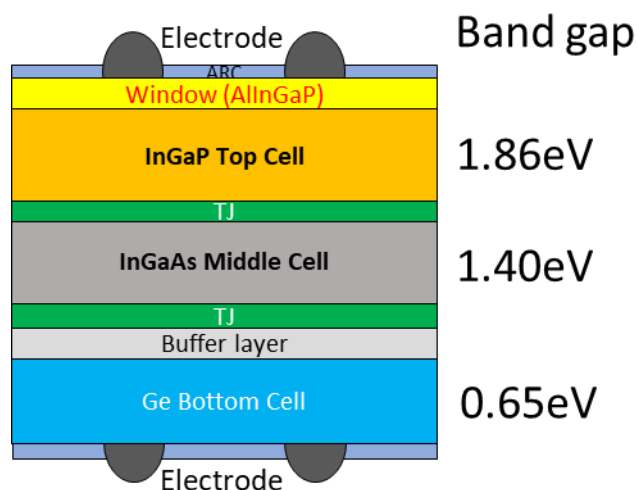


図 1-5 従来型の多接合型太陽電池セル構造例 [19]

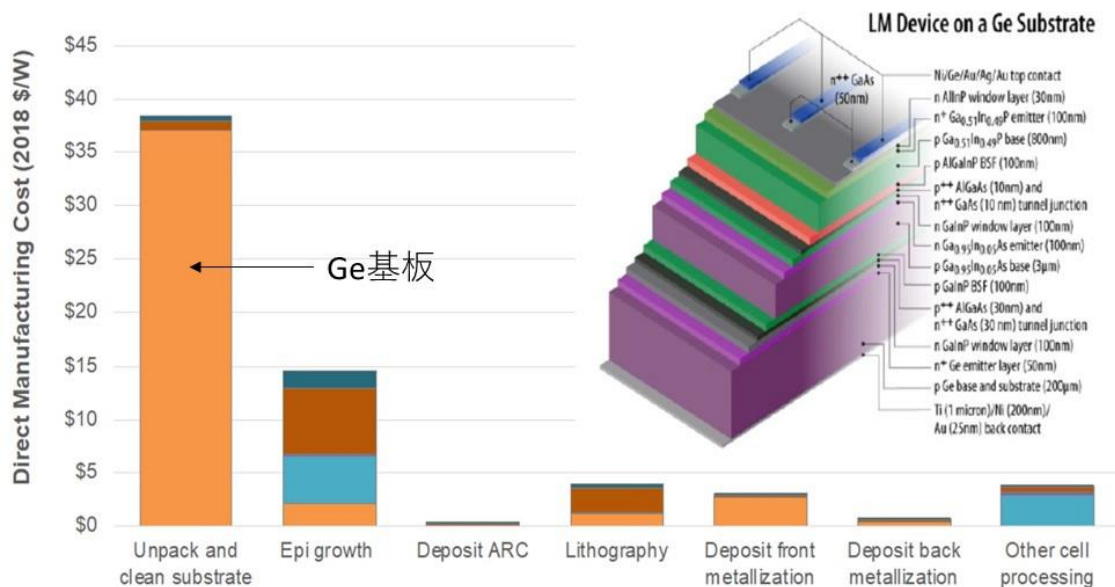


図 1-6 従来型のIII-V族太陽電池セルの製造コストの内訳 [20]

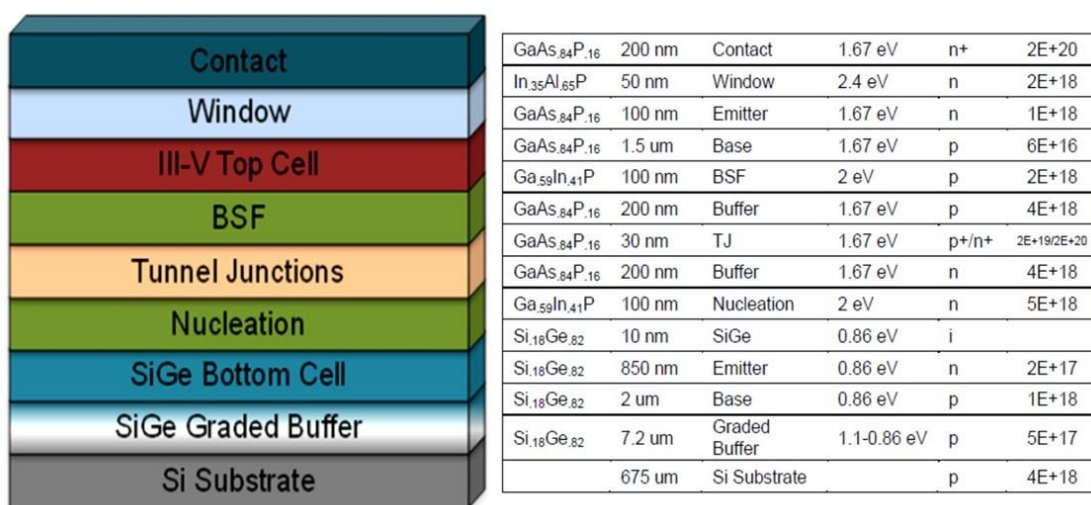


図 1-7 SiGe をボトムセルに用いたIII-V族太陽電池セル構造例[21]

1.3 SiGe の製造手法

SiGe バッファ層は、Si と III-V 太陽電池層間の格子不整合を緩和するために適したアプローチの一つであり、その作製方法が様々なグループによって集中的に研究されてきた[16]-[18]。分子線エピタキシー (MBE: Molecular Beam Epitaxial) や化学気相成長 (CVD:

Chemical Vapor Deposition) は、SiGe バッファ層の作製によく用いられる技術であるが、MBE や CVD システムは真空プロセスであり、高価な装置と長い処理時間を必要とし、超高真空の必要性や SiGe 成長にゲルマンやシランなどの毒性ガスを用いる必要がある。液相エピタキシー (LPE) 法は、その簡便性、汎用性、柔軟性から、III-V 族および IV-IV 族の材料のヘテロエピタキシャル成長によく知られている [22]。スライドボートを用いて 25 ~ 30 μm の SiGe 層が成長し、LPE のプロセスを制御することで欠陥を最小化できることが確認された [23]。しかし、これら従来の LPE プロセスで SiGe のバルク結晶や層を得るには、加熱のための専用の大型炉や LPE プロセスのための特殊な設備が必要となり、SiGe 成長用の原料と Si 基板の温度を安定化させるために、1 時間以上の加熱処理が必要となるため SiGe 結晶成長のための低コスト化は難しい。そのため、さらに低コストで簡便かつ高速な処理を利用した別の SiGe 作製法として、アルミニウム-ゲルマニウム (Al-Ge) 混合ペーストを用いた合金化プロセスを媒介して、Si 基板上に SiGe 層を液相成長させることが検討されている。この方法では、汎用技術のスクリーン印刷機と汎用の加熱炉を用いた簡単なプロセスで、SiGe 層を短時間のアニールプロセスで形成できることが確認されている [24]-[25]。そのため、スクリーン印刷と加熱炉を用いた手法では、従来の LPE 法による SiGe 層の形成と比較して設備コストやプロセスコストが大幅に低減することができる手法であると考えられる。本研究では、この Al-Ge ペーストとスクリーン印刷を使用した LPE プロセスに焦点を当てて研究を行った。

1.4 スクリーン印刷による Si 基板上への液相成長技術

スクリーン印刷による Si 基板上へのペースト塗工技術については、結晶系シリコン太陽電池の形成プロセスとして広く用いられている。結晶シリコン太陽電池の量産化に伴い、真空金属蒸着の代替技術として一般的に使用されるようになった [26]。蒸着などの技術などと比較してスクリーン印刷はスループットが高く、塗布厚みやパターンを制御できるため、量産に適したプロセスである。またペースト状であれば様々な材料を印刷できることから汎用性に優れたプロセスである。

1.4.1 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

前述した Al-Ge ペーストのスクリーン印刷とアニールによる液相成長手法は、太陽電池用の裏面に Al ペーストを印刷した Si 基板を熱処理することで、Al のドーパされた Si 層が形成される技術から応用された技術である。この熱処理には、一般的に IR ヒーターを備えたベルト炉が用いられ、図 1-8 (b) に示すような昇温から冷却まで 1 分程度のプロセスで行うことができる。連続で処理できることで高いスループットを得られることから一枚あたりのプロセスコストが抑えられ、量産されている結晶 Si 太陽電池の多くに採用されている。

Al ペーストを印刷した Si 太陽電池基板をピーク温度 800°C 程度にて大気圧中でアニールすることにより、Al が溶融して Si と合金液相化し、Si が再結晶化する際に Al 原子が p 型

シリコン中へ移動する。それにより、高濃度ドーパの p 型層(p⁺層)が形成され、p⁺層が裏面電解(BSF: Back surface field) 層として働くことで、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る[27]。この Al によって形成された Si 基板中の BSF 層については、液相エピタキシャル成長によって形成されたものであると報告されている[28]。太陽電池用に設計された Al ペーストは通常 99.7%以上の純度の Al 粉末が使用されており、他に有機・無機の添加材が含まれる。これらに含まれる不純物によるキャリア損失は BSF による表面キャリア再結合の抑制効果と比較して小さい。

形成過程については図 1-8 (a)に示すように、Al ペーストが塗布された Si 基板は、Al の融点 (660°C) 付近で液相化し、Si 基板と接している領域から Si 原子を取り込んで Al-Si 液相を形成する。温度上昇につれて Si 基板からの溶解量は増加し、冷却過程では液相中に取り込まれた Si が Si 基板側から再結晶化する。Si 結晶への固溶度の小さい Al は排斥され共晶温度付近で Al-Si の共晶合金層を形成する。Al ドープされた Si 層は太陽電池の BSF として動作し、Al-Si 合金層と Al 焼結層は電極として動作する。

このとき、溶解するシリコンの厚み($d_{Si,dis}$)はアルミニウムの印刷面積(A)とシリコンの密度(ρ_{Si})および溶解したシリコン重量($m_{Si,dis}$)によって決まり、溶解したシリコン重量はピーク温度時のシリコンの比率($L(T_{peak})$)と堆積させたアルミニウム量によって理論的に算出できる(式 1)。さらに共晶層の厚み(d_{eut})は共晶温度でのシリコン比率($L(T_{eut})$)を用いて算出できる(式 2)。このとき形成される Al ドープ p⁺層の厚みは $d_{Si,dis}$ から d_{eut} を差し引いた値となる(式 3)。以上の式から形成される共晶層の厚みおよび p⁺層の厚みは、堆積させたアルミニウムの量と焼成時のピーク温度に依存し、アルミニウム量の増加またはピーク温度の上昇により p⁺層の厚みが増加することがわかる。

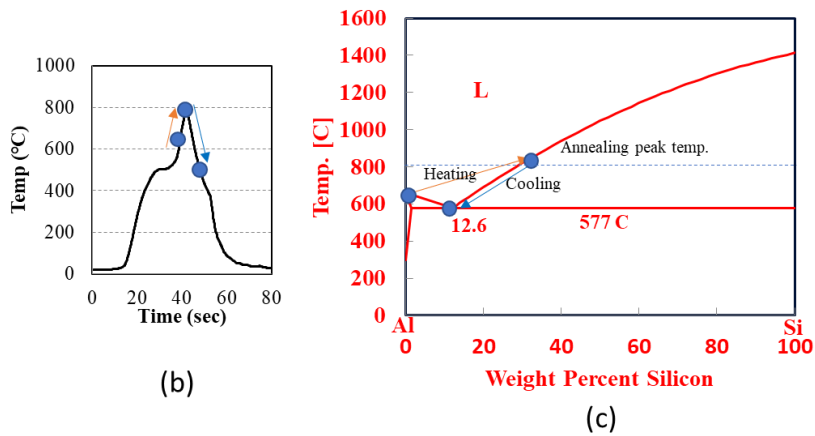
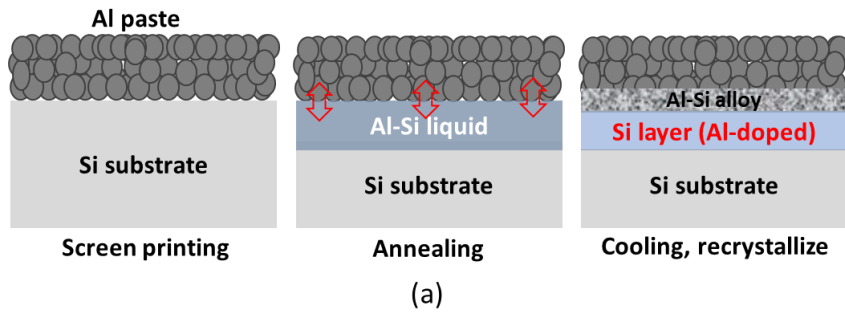


図 1-8 Al-ペーストによる BSF 形成プロセス (a)
太陽電池のアニールプロファイル例 (b) と Al-Ge 状態図 (c)

$$d_{Si,dis} = \frac{m_{Si,dis}}{A \cdot \rho_{Si}} = \frac{m_{Al}}{A \cdot \rho_{Si}} \cdot \frac{L(T_{peak})}{100 - L(T_{peak})} \quad \text{式 1}$$

$$d_{eut} = \frac{m_{Al}}{A \cdot \rho_{Si}} \cdot \frac{L(T_{eut})}{100 - L(T_{eut})} \quad \text{式 2}$$

$$d_{p+} = d_{Si,dis} - d_{eut} = \frac{m_{Al}}{A \cdot \rho_{Si}} \cdot \left(\frac{L(T_{peak})}{100 - L(T_{peak})} - \frac{L(T_{eut})}{100 - L(T_{eut})} \right) \quad \text{式 3}$$

1.4.2 AlGe ペーストを用いた SiGe 形成技術

Al-Ge ペーストを利用した SiGe 層の液相エピタキシャル成長のプロセスの概略図を図 1-9 に示す。前述した Al ペーストによる Al ドープ Si 層の形成と同様に、Al-Ge ペーストを Si 基板にスクリーン印刷しアニールすることで、冷却後に図 1-10 の断面 SEM と EDX のマッピング像の様に Si 基板表面に SiGe 層を形成できることが確認された[24]。この方法では、Si 基板上に Al と Ge を含むペーストをスクリーン印刷することで、Al との合金化により Si の融点以下の温度で Al-Ge-Si の液相を形成することができる。高温で液相を形成した後、冷却することで、Si 基板の界面に SiGe 層がエピタキシャル成長する。この過程で、Si 及び Ge の溶融を誘導するために使用される Al は、Si および Ge 結晶中への固溶度が低いため、置換型ドーパントとして微量のみ残留し、残りはペースト層へと移動する。この結果として、形成された SiGe 層の特性は、Al-Ge ペーストの Al:Ge 比、アニール条件、温度プロファイルなどの作製パラメータに依存することが示されている[25]。しかしながら、これまでの研究においては、形成される SiGe の厚みや均一性については考慮されず、ペーストとスクリーン印刷を利用した簡単な工程と、Al による誘起により Ge 融点以下の低温かつ短時間のプロセスにて SiGe 層が形成できることのみに着目した研究が進められてきており、SiGe 層の厚膜化と Ge 濃度の高濃度化については検証されていなかった。

本プロセスで形成した SiGe 層を、成膜用基板として利用するためには、高い表面平坦性を得る必要がある。形成された SiGe 層表面をラッピングや化学機械研磨 (CMP) により研磨する必要がある。そのためには、研磨により除去される SiGe 層を考慮した厚みと面内均一性が必要となる。予備検討では CVD 法などでの成膜に適した平坦性まで研磨するには 10 μm ~20 μm の表面研磨厚みが必要と見込まれている。さらに、SiGe 層の Ge 濃度については、III-V 族太陽電池の格子定数と近づけるためには、CMP 後の表面 (SiGe 形成後において表面 10 μm ~20 μm 深さ) での Ge 濃度が 80%程度以上であることが求められる[16]-[18]。しかしながら、これまで SiGe 層の厚み及び均一性と Ge 濃度の制御に注目した研究は実施されていない。

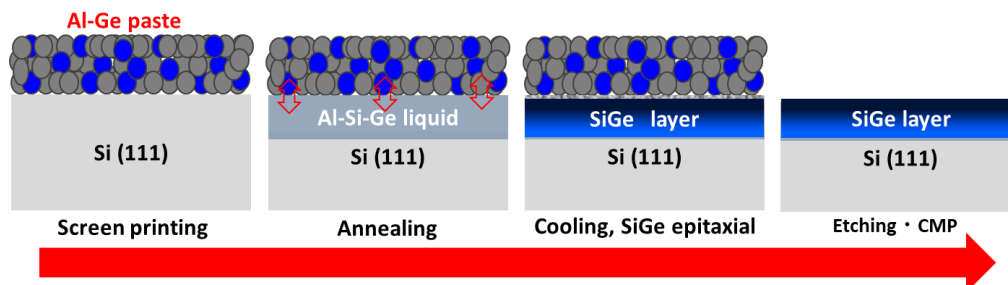


図 1-9 Al-Ge ペーストを用いた SiGe 形成プロセス

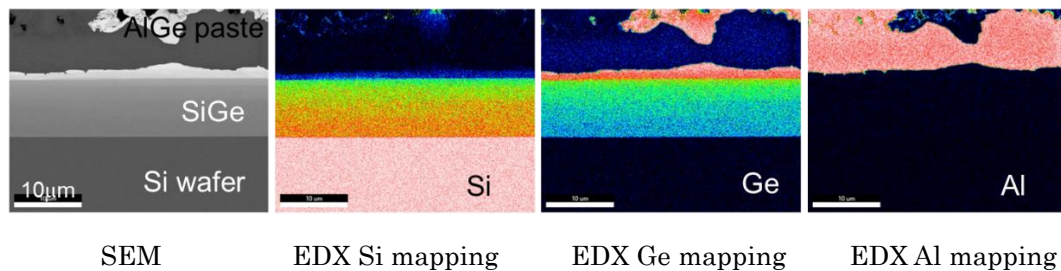


図 1-10 アニールと冷却により形成された SiGe 層の断面 SEM/EDX マッピング像

1.5 本研究の目的とアウトライン

本研究では、Al-Ge ペーストのスクリーン印刷とアニールによる、Si 基板上への SiGe 液相成長プロセスについて、これまでの研究を基に、さらにデバイスへの適用を目指して、形成される SiGe の膜厚と均一性、及び Ge 濃度の制御パラメータを明らかにすることで制御可能にし、III-V 族太陽電池の成膜用基板としての可能性を見出すことを目的としている。具体的には、本研究プロセスで形成する SiGe の厚みについて、表面研磨のためのマージンを $10\sim 20\mu\text{m}$ と想定し、 $30\mu\text{m}$ 以上の厚みの SiGe 層を一つの目標とする。さらに III-V 族太陽電池の基板としての利用を想定し、SiGe 層表面から $10\sim 20\mu\text{m}$ の深さでの Ge 濃度 80%以上を目標とする。本研究プロセスでは、合金液相を形成するための加熱プロファイルと、結晶が成長する冷却プロファイルにより、形成される SiGe 層の特性が変化すると考えられる。SiGe 層の厚みと Ge 濃度については、加熱プロファイルの影響が大きいと考えられることから、本研究では、加熱時のプロファイルに注目して研究を行う。

将来展望として、表面研磨は現状では $20\mu\text{m}$ 程度の切削膜厚必要であるが今後の研磨条件の最適化の研究次第では、切削膜厚 $10\mu\text{m}$ 以下で SiGe 層上へ積層させる III-V 族太陽電池層の成膜に必要な研磨表面（表面粗さ RMS 0.5nm 程度）が得られると考えられる。結晶性や欠陥についてもアニール条件によって異なると予想される。結晶欠陥の低減のためには、SiGe 成長過程の冷却プロファイルにおいても多様なパラメータを検討する必要がある。本研究ではまず、厚みと濃度プロファイルを制御するためのパラメータとして、特にアニール中のガス雰囲気とピーク温度についての影響を調査し、上述した目標値を目指す。

本論文第 2 章では、本研究に用いた実験試料の作製装置と作製した試料の評価装置について述べる。第 3 章では、まずアニール中の in-situ X 線回折による測定により、Si 基板上へスクリーン印刷した Al-Ge ペースト層の変化と SiGe 層の結晶成長過程を解析した結果および形成された SiGe 層についての解析について述べる。第 4 章では、本研究の LPE 手法において特に SiGe 層の成長に影響のあると考えられるアニールの熱処理条件について、アニール中のガス雰囲気を変化させた実験と温度プロファイルを変更した実験を行った。条件を変更した場合に形成される SiGe 層の厚みと Ge 濃度を評価し、アニールの条件が

SiGe 層の形成に与える影響について考察した結果を述べる。第 5 章では、熱力学計算による計算状態図からの SiGe 成長過程の考察、及び熱力学平衡計算による凝固のシミュレーションを行い、実験による結果と比較し、熱処理条件や Al-Ge ペーストを変更することによる成長プロセス制御の可能性を調査した。

第 1 章 参考文献

- [1] エネルギー白書 2022, 経済産業省 資源エネルギー庁
- [2] World Energy Outlook Report 2022, IEA
- [3] International Technology Roadmap for Photovoltaic 13th edition (2022)
- [4] Mikio Taguchi, ECS J. Solid State Sci. Technol., 10, 025002 (2021)
- [5] Best research cell efficiencies rev. 06-30-2022, NREL
- [6] W. Shockley and H. J. Queisser, J. Appl. Phys. 32, 510–519 (1961).
- [7] A. Richter, M. Hermle and S. W. Glunz, S. W., IEEE J. Photovolt. 3, 1184–1191 (2013).
- [8] 太陽光発電システム搭載自動車検討委員会中間報告書, NEDO (2018)
- [9] M. Yamaguchi, Energy Procedia, 15, 265-274 (2012).
- [10] J. F. Geisz, Sarah Kurtz, M. W. Wanlass, J. S. Ward, A. Duda, D. J. Friedman, J. M. Olson, W. E. McMahon, T. E. Moriarty, and J. T. Kiehl, Appl Phys Lett., 91, 2, 23502-23503 (2007).
- [11] R. R. King, D. C. Law, K. M. Edmondson, C. M. Fetzer, G. S. Kinsey, H. Yoon, D. D. Krut, J. H. Ermer, R. A. Sherif, and N. H. Karam, Advances in OptoElectronics, 2007, 29523 (2007).
- [12] R. M. France, J. F. Geisz, T. Song, W. Olavarria, M. Young, A. Kibbler, M. A. Steiner, Joule 6, 1121 (2022).
- [13] M. Konagai, M. Sugimoto, and K. Takahashi, J. Cryst. Growth 45, 277 (1978).
- [14] H. Kanbe, M. Hirose, T. Ito, and M. Taniwaki, J. Electron. Mater. 39, 1248 (2010).
- [15] V. A. Shah, A. Dobbie, M. Myronov, D. J. F. Fulgoni, L. J. Nash, and D. R. Leadley, Appl. Phys. Lett. 93, 192103 (2008).
- [16] M. Diaz, L. Wang, D. Li, X. Zhao, B. Conrad, A. Soeriyadi, A. Gerger, A. Lochtefeld, C. Ebert, R. Opila, I. Perez-Wurfl and A. Barnett, Sol. Energy Mater Sol. Cells 143, 113-119 (2015).
- [17] R. Lachaume, M. Foldyna, G. Hamon, J. Decobert, R. Cariou, P. Roca i Cabarrocas, J. Alvarez, J.P. Kleider, Solar Energy Materials and Solar Cells, 166, 276-285 (2017).
- [18] C. L. Andre et al., IEEE Transactions on Electron Devices, 52, 6, 1055-1060 (2005).
- [19] シャープ技報 第 100 号, シャープ株式会社 (2010)
- [20] Kelsey A. W. Jorowitz *et al.*, NREL Technical Report, (2018)
- [21] M. Diaz, The University of New South Wales, 2017, Doctor thesis
- [22] E. Kuphal, Appl. Phys. A 52, 380 (1991).

- [23] A. M. Sembian, F. Banhart, M. Konuma, J. Weber, S. Moorthy Babu, and P. Ramasamy, *Thin Solid Films* 372, 1 (2000).
- [24] S. Fukami, Y. Nakagawa, Mel F. Hainey Jr., K. Gotoh, Y. Kurokawa, M. Nakahara, M. Dhamrin and N. Usami, *Jpn. J. Appl. Phys.* 58, 4 (2019)
- [25] 中原 正博、名古屋大学博士論文 (2021)
- [26] DH. Neuhaus, A. Münzer, *Advances in optoelectronics*, vol. 2007, Article ID 024521 (2007).
- [27] M. Taguchi, *Journal of the Japan Institute of Energy*, 96 111 (2017)
- [28] F. Huster, *Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Barcelona, Spain, 1466 (2005)
- [29] J. A. Amick, F. J. Bottari, and J. I. Hanoka, *J. Electrochem. Soc.*, 141 6 (1994)

第2章 試料作製及び評価手法

2.1 アルミニウム粉末製造方法

本研究に使用した Al 粉末および Al-Ge 合金粉末は、金属粉末の製造方法として一般的で大量生産に適したプロセスであるガスアトマイズ法で製造された球状粉末である。この方法では、Al インゴット、Ge インゴットまたは Al-Ge 合金インゴットなどの金属原料を大気圧条件下の炉で熔融した後、図 2-1 に示すように高速不活性ガスまたは空気を注入して熔融金属を小さな金属スプレー滴に分解する方式である。噴霧後の冷却中に金属粉末を形成し、その後、サイクロン遠心分離プロセスでそれらを分離する[1]。ガスアトマイズ法で得られる粉の形状は、雰囲気と高圧ガスの種類によって球状や非球状粉となり、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。形状が雰囲気や高圧ガスによって変化するメカニズムとしては、ノズルから噴霧された金属溶湯粒子は、凝固するまでに表面張力により球になろうと変化する。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、式 4 の実験式が提案されている[2]。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、 ν_m は流体金属の動粘度、 ν_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。式 4 にウェーバー数の関係を代入することで式 5 が導かれる。

$$\frac{d}{d_m} = K \left\{ \frac{\nu_m}{\nu_g W} \left(1 + \frac{M}{A} \right) \right\}^{1/2} \quad \text{式 4}$$

$$d = \frac{K}{V} \left\{ \frac{d_m \nu_m \sigma}{\nu_g \rho} \left(1 + \frac{M}{A} \right) \right\}^{1/2} \quad \text{式 5}$$

式 5 から、粉の粒度を小さくするには、(1) 噴霧媒体の速度 V を早く(ガス圧力を高く)、(2) 流体金属の直径 d_m 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。スクリーン印刷用の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、中心径が $10\mu\text{m}$ 以下の粉末を使うことが適しており、それに合わせて噴霧・分級条件を調整して製造された。

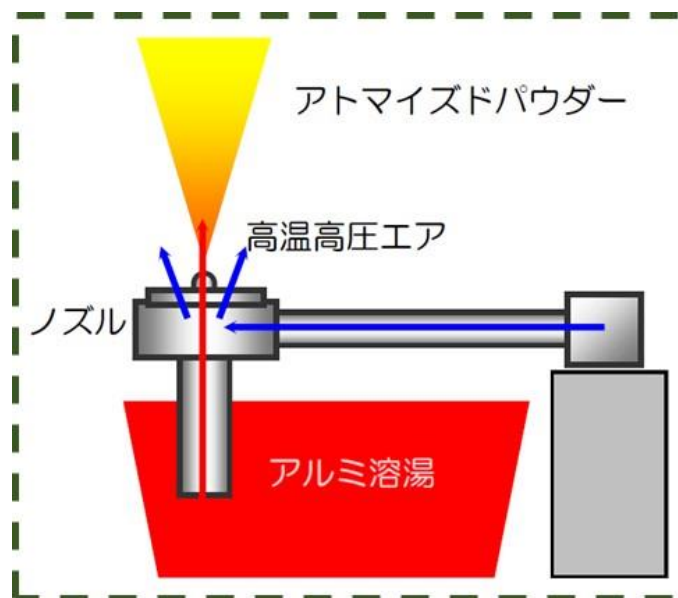
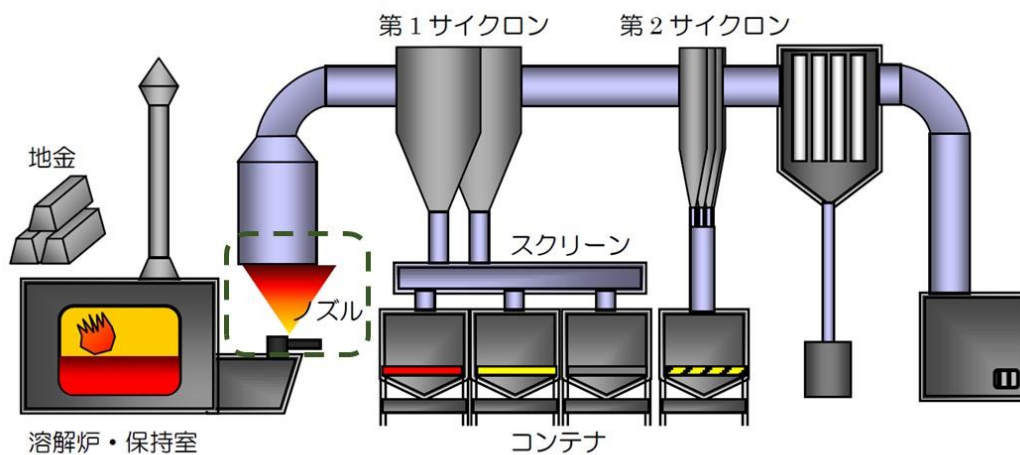


図 2-1 ガスアトマイズ製造装置(上)とノズル(下) [3]

2.2 ペースト作製装置

2.2.1 遊星回転式 攪拌装置

本実験に使用する Al-Ge ペーストを作製するにあたり、粉末と樹脂液及び有機溶剤の予備分散装置として、遊星回転式攪拌装置(クラボウ株式会社製 KK-400W)を使用した。遊星回転式攪拌装置は、図 2-2 の様に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することができる装置である。遊星回転式攪拌装置では、材料を投入した容器が 45° の角度で設置され、容器が自転と公転することにより、容器内に

投入した材料に遠心力が働く。公転速度 ω_1 、自転速度 ω_2 とした場合、容器内の公転半径 R と自転半径 r の位置の重量 m の材料には、公転による遠心力 $F=mR\omega_1^2$ 及び自転による遠心力 $f=mr\omega_2^2$ が加わる[4]。容器内でそれぞれの材料自身に加わる遠心力により対流が生じ、容器内に投入した材料が均一に分散される。公転速度と自転速度によって対流は変化し、混合した材料に含まれる空気等の脱泡にも使用される。

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 として粉末と樹脂液の分散を行った。

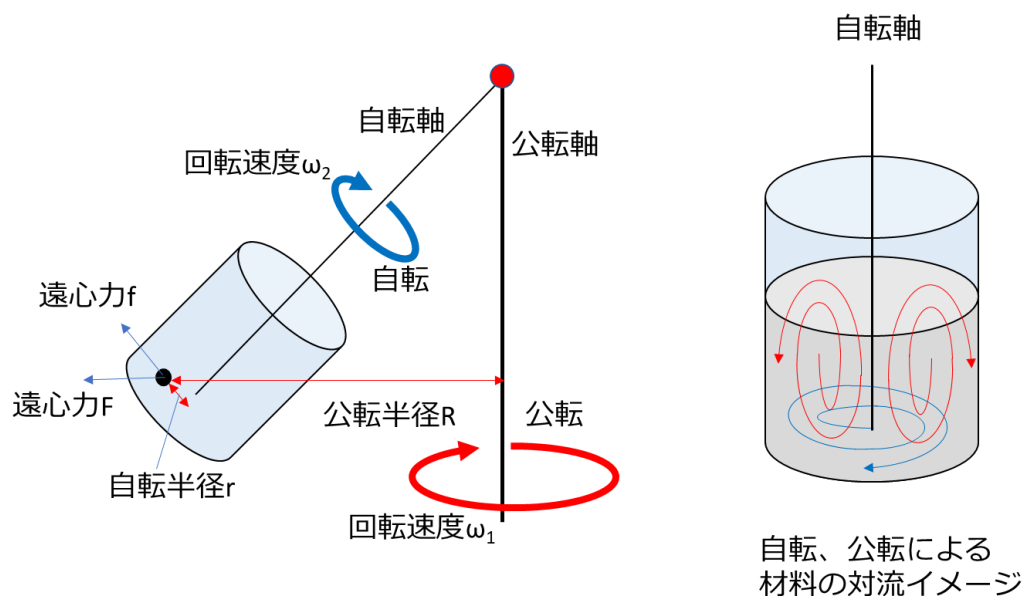


図 2-2 遊星式攪拌装置の原理概略図 [4]

2.2.2 3本ロールミル装置

Al-Ge ペースト中の粉末と樹脂液をより均一に分散させるための装置として、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 2-3 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る。各々のロールは異なる回転速度で逆方向に回転し、ロールの回転速度比は $U_f : U_c : U_a = 1 : 3 : 9$ となっている。ペーストは、フィードロールとセンターロールの間の回転速度差によるせん断とロール間ギャップによる圧縮を受け、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、ドクターブレードにて掻き取られる。3本ロールミルの分散効果は、ロール間ギャップ、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[5]。

本実験では、各ロール間のギャップを $30\mu\text{m}$ 、エプロンロールの回転速度を 200rpm、パス回数を 2 回として実施した。

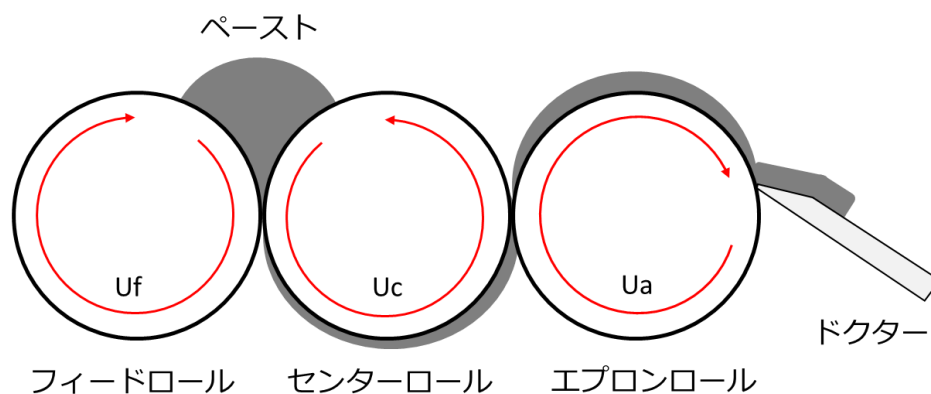


図 2-3 3本ロールミル構造図 [4]

2.3 スクリーン印刷装置

本実験では、Si 基板上に Al-Ge ペーストを塗布するにあたり、スクリーン印刷機（ニューロン社製 DP320）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）上へ、スクレッパーと呼ばれる金属ヘラによってペーストをコート・充填し、スキージと呼ばれる樹脂部材をスクリーンマスク上部から摺動させることにより、スクリーンマスクの開口部からペーストを押し出し、試料にペーストを転写する（図 2-4）。スクリーン印刷機は、スキージの圧力と印刷速度、スクリーンマスクと試料間のクリアランス、スキージの角度や材質などを変更することで印刷の調整を行うことができる[6]。

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（硬度 70° ）を使用し、取り付け角度を 70° とした。スクリーンマスクは、ステンレス製のメッシュを用い、線径 $30\mu\text{m}$ 、メッシュ数 250 本/inch、目開き $72\mu\text{m}$ 、厚み $63\mu\text{m}$ 、透過体積 $31.29\text{cm}^3/\text{m}^2$ のスクリーンメッシュを使用した。印刷条件は、スキージ圧力 0.16MPa 、印刷速度 $150\text{-}200\text{mm}/\text{sec}$ 、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、 $0.1\text{ mg}/\text{mm}^2$ となるように調整した。

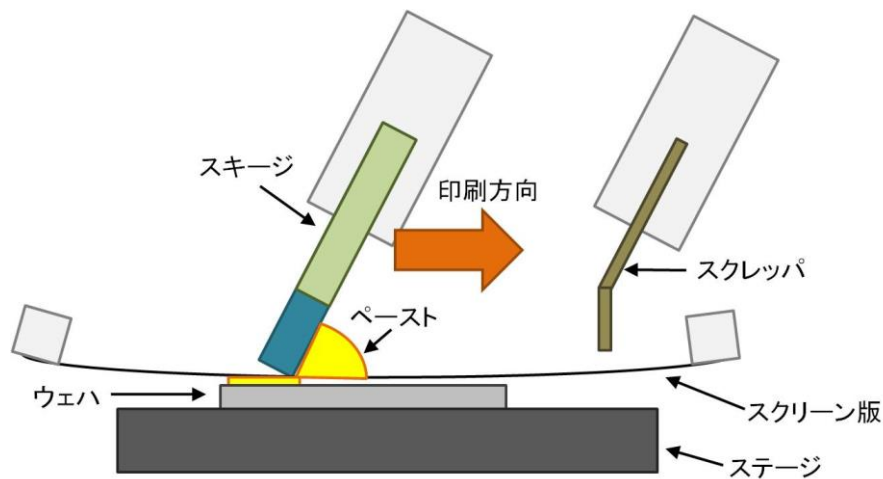


図 2-4 スクリーン印刷の概略図

2.4 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の高速熱処理 (RTA : Rapid Thermal Annealing) 装置として、卓上型ランプアニール装置(アドバンス理工株式会社製 MILA-5050)を使用した。図 2-5 に装置の概略図を示す。石英サンプルホルダーの上に赤外線(IR)吸収効率の高いカーボンサセプタを載せ、その上に試料を載せる構造となっており、石英チャンバーの周囲に設置された複数の IR ランプヒーターの赤外線をカーボンサセプタに集中させることで加熱する仕組みとなっている。本実験用装置では、チャンバー内の酸素濃度変化を測定するために、ガス排出側に酸素濃度分析計を設置した。試料のアニール手順としては、まず 50mm×50mm のカーボンサセプタに試料をのせ石英チャンバー内に挿入する。雰囲気ガスを変更する場合は、ガスを注入し、チャンバー内の雰囲気を置換する。その後、赤外線ランプによって設定した昇温速度と保持時間となるように加熱し、加熱完了後は冷却する。加熱速度は試料と目標温度に依存するが、20°C/s 以上の高速昇温が可能となる。冷却速度について、装置周辺の制御部は熱による損傷から保護するために冷却水によって冷却されるが、サンプルホルダー部は冷却水による冷却はされないため、本実験装置での最大の冷却速度は空冷の自然冷却となる。

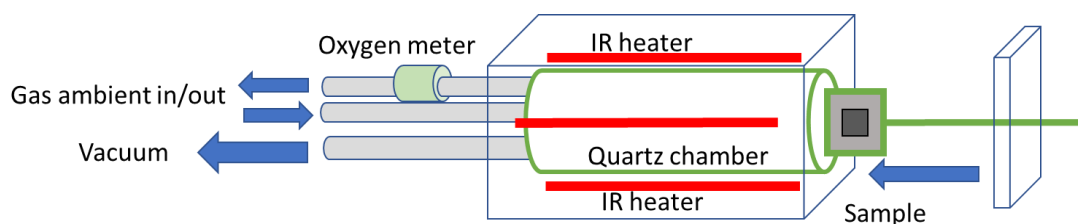


図 2-5 高速熱処理(RTA)装置の概略図

2.5 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: Scanning Electron Microscope) (日本電子株式会社製 JSM-6510A) 及び電解放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM: Field Emission Scanning Electron Microscope) (日立ハイテクノロジーズ製 SU8020) を使用した。

SEM は、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、後方散乱電子、特性 X 線などを検出する装置である (図 2-6、図 2-7)。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することができる。そのため、試料表面の微細な凹凸を反映した像を得ることができる。後方散乱電子 (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うけ、電子の進行と反対方向の真空中に飛び出してきたもので、試料の平均原子番号が大きくなるほど後方散乱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コントラストとして得ることができる。

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、空いた電子殻には他の電子軌道から電子が移動し定常状態へと戻る。電子が高い軌道から低い軌道へと遷移する際に特定の波長の電磁波をエネルギーとして放出する。放出される電磁波の波長が主に X 線であり、元素と軌道間の遷移によって固有となることから特性 X 線と呼ばれる。特性 X 線を測定し解析することで試料に含まれる元素の情報を得ることができる。この方法による元素分析法がエネルギー分散型 X 線分光法 (SEM-EDX: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) と呼ばれている [7]-[9]。

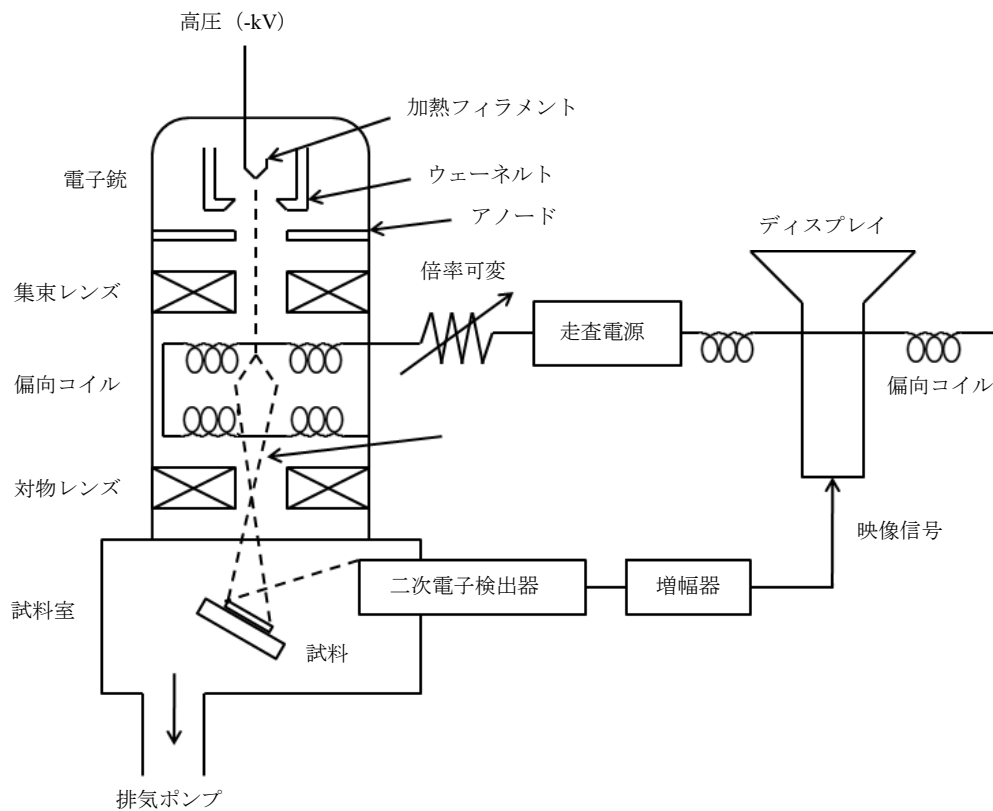


図 2-6 SEM 装置の概略図

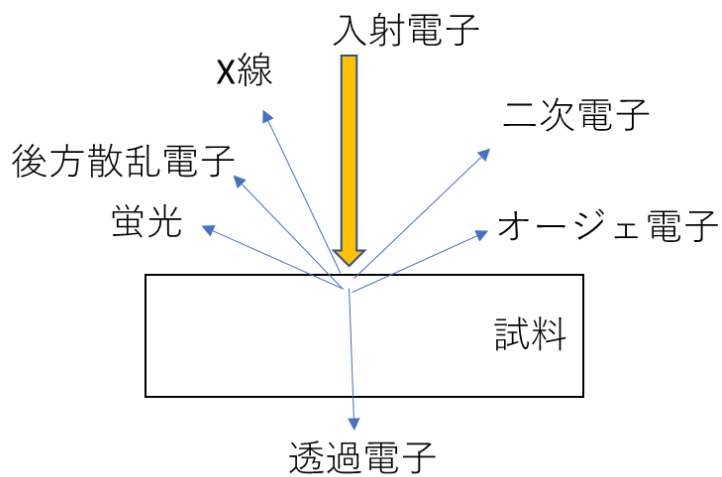


図 2-7 試料への加速電子入射により得られる信号例

2.6 電子後方散乱回折法 (EBSD)

電子後方散乱回折法 (EBSD: Electron BackScatter Diffraction) の測定装置は図に示すように傾斜した試料への電子線の照射と散乱電子を検出する検出器から構成される。電子線を傾斜した試料に照射すると、試料の結晶性が良好であれば、原子内で散乱した電子の一部が試料表面より放出される。散乱された電子は原子内をブラッグ条件に従い回折され結晶に応じたパターンとして検出される。パターンを検出し解析することで、電子線照射した領域の結晶方位の情報が得られることから、試料上へ電子線を走査させながら位置ごとに検出されるパターンを解析してマッピングすることにより、結晶方位のマッピング像を得ることが可能となる[10]。

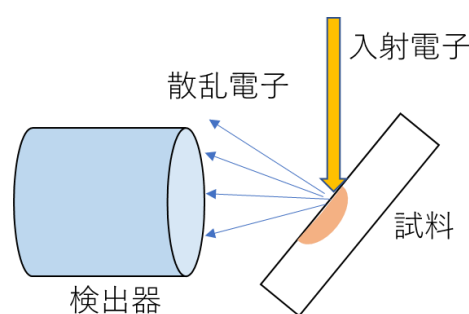


図 2-8 EBSD 測定装置構成

2.7 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するためにX線回折(XRD: X-ray Diffraction)装置を使用した。X線回折法とは、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。本実験では、全自動多目的X線回折装置 SmartLab (株式会社リガク社製) を使用し、X線源は $\text{CuK}\alpha$ 線(1.54056Å)を使用、出力は 40kV、30mA に設定した。

2.7.1 2θ - ω 測定

2θ - ω 測定の概略図を図 2-9 に示す。入射 X 線方向を固定し、試料を回転して X 線入射角 ω を変化させる際に、検出器の角度 θ を ω の変化量の 2 倍変化させることで検出器と入射 X 線の角度 2θ と試料と入射 X 線の角度 ω は、 $\Delta\omega = \Delta\theta$ となるように変化する。その際の回折した X 線強度を測定していくことで結晶の情報が得られる。逆格子空間で表すと、入射 X 線の波数ベクトル \mathbf{k}_0 、散乱 X 線の波数ベクトル \mathbf{k}_g 、散乱ベクトル \mathbf{g} とした場合に、 \mathbf{g} は試料表面から放射状に伸びていくことから、この測定によっては試料表面の原点を中心として放射方向の格子の情報が得られる[11]-[12]。

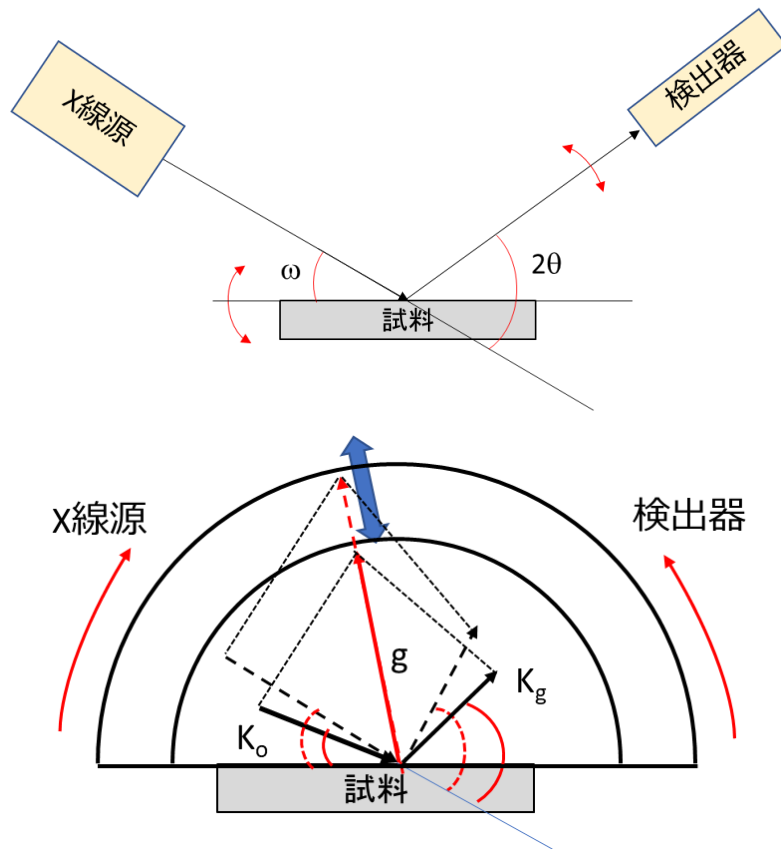


図 2-9 2θ - ω 測定概念図 (上) 試料配置図、(下) 逆格子空間での走査概略図 [12]

2.7.2 逆格子空間マッピング(RSM)測定

2θ - ω 測定では逆格子空間の半径方向のスキャンが行われるが、逆格子空間マッピング(RSM)測定は、 2θ - ω 測定とロックンクカーブ測定を組み合わせることで、逆格子空間を2次元的にプロットする手法である。実際の測定では、 2θ を固定した状態でロックンクカーブ測定を行い、その後 2θ を変化させて再度ロックンクカーブを測定する。この測定により、逆格子空間を2次元的にスキャンすることができ、回折強度をマッピングすることで逆格子マッピング像が得られる。RSM測定では、結晶の面垂直方向と面内方向の格子定数の情報を得ることができ、マッピング像のピーク位置から、成長膜の歪み情報や化合物の組成を算出することができる[12]。本研究では、Si(111)基板に対して135回折点付近のマッピング測定を行った。

2.8 Suns-Voc 測定

Suns-Voc 測定は、フラッシュ光を試料に照射し、光が減衰する間の試料の電圧を測定することで、疑似 I-V 曲線を得ることができる、太陽電池評価で広く用いられている技術である[13]。Suns-Voc 測定装置の構造は図 2-10 に示すように、フラッシュ光の発光装置と、光強度と電圧値との関係が既知であるリファレンスセルと、電圧をモニタリングする装置によって構成される。減衰する光の強度と測定したサンプルの電圧値の関係から疑似的な I-V 曲線を得ることができる。測定回路に電流が流れないため、サンプルの電極の直列抵抗の影響も受けないことから、通常の I-V 測定の結果からの差分を取ることで電極の直列抵抗成分による影響を評価することができる。一般に、電極形成後の太陽電池のバルク、pn 接合、パッシベーションの品質を評価するために使用される。本研究では、電極を形成せずに簡易に pn 接合の形成状況を調べるため、SiGe 層を形成した Si 基板を Suns-Voc 測定装置で測定した。

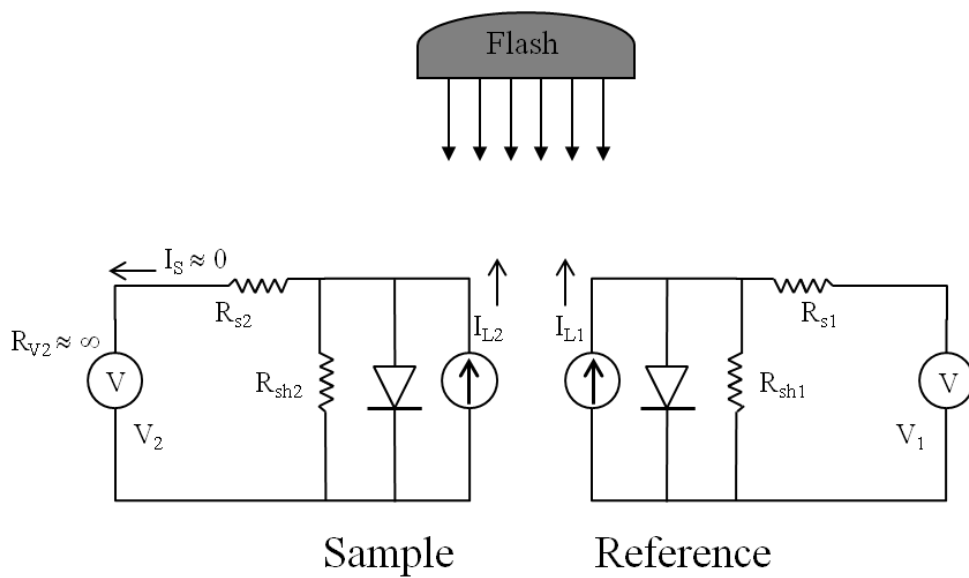


図 2-10 Suns-Voc 測定装置の概略図

第2章 参考文献

- [1] A. Ünal, Powder Metall., 33, 1, 53 (1990).
- [2] Lubanska H., Metals, J. Met., 22, 45-49 (1970).
- [3] 村上 勇夫著、「アルミニウムパウダーの製造技術」、東洋アルミニウム（株）技術紹介（2012）
- [4] EME Products Comprehensive Catalog、EME Corporation (2007).
- [5] 「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
- [6] 「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
- [7] 「走査型電子顕微鏡」、日本電子顕微鏡学会
- [8] 「分析化学 実技シリーズ 表面分析」、日本分析化学会
- [9] 渡邊 俊哉、「走査型電子顕微鏡」、J. Jpn. Soc. Colour Mater., 79, 3, 120-125 (2006)
- [10] 鈴木 清一、スマートプロセス学会誌 第9巻, 第1号, 20-27 (2020)
- [11] 「結晶工学の基礎」、応用物理学会
- [12] 応用物理学会結晶工学分科会結晶工学スクールテキスト第14版(2018)
- [13] M. J. Kerr, A. Cuevas and R. A. Sinton, Journal of Applied Physics 91, 399 (2002).

第3章 SiGe 成長過程の解析

3.1 はじめに

Al-Ge ペーストのスクリーン印刷とアニールにより、Si 基板上へ SiGe が液相成長する結果については、実験により確認されてきた[1]-[3]。これまでの研究では、アニール条件や Al-Ge ペーストの組成を変更した結果と Al-Si-Ge の三元の平衡状態図から、SiGe の成長過程が考察されてきた。本実験では、Al-Ge ペーストを印刷下 Si 基板について、アニール中の in-situ XRD 測定を行うことで、本手法による SiGe の成長過程の解析を試みた。

3.1.1 試料作製方法

アニール中の in-situ XRD 測定用のサンプルとして、Si 基板へ Al-Ge ペーストをスクリーン印刷したサンプルを作製した。図 3-1 に示す手順に示すように用意されたサンプルは、XRD 測定装置内で加熱と冷却され、その過程を XRD にて測定した。以下にペーストと評価基板作製方法について述べる。

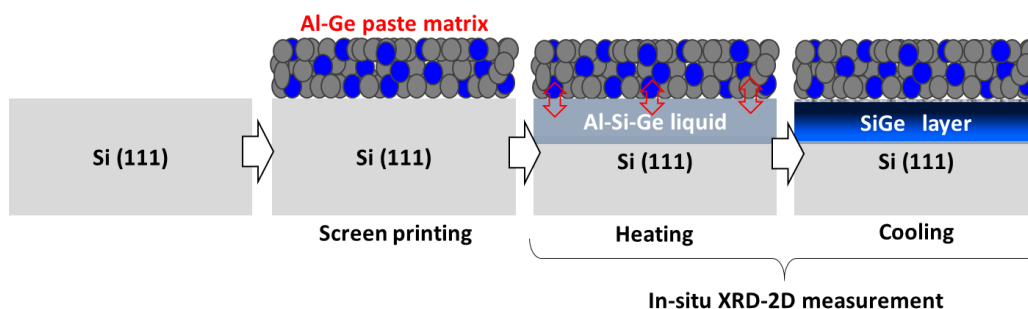


図 3-1 実験手順概略図

3.1.1.1 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%、D50：7.0 μ m）、アルミニウムゲルマニウム合金粉末（Al: 70 mol%、D50：7.0 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。図 3-2 の Al 粉末、Ge 粉末、Al-Ge 粉末の形状を SEM にて観察した結果から、Al 粉末と Al-Ge 粉末は球状の粉末となっていることが確認でき、Ge は粉碎粉であることから不定形の粒子となっていることが確認できる。スクリーン印刷用ペーストのビヒクルとして、エチルセルローズ(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使用した。先行研究[3]から、Al と Ge の mol 比率 Al:Ge = 70 : 30 以上で均一な SiGe 層が形成されていたことから、本実験では Al:Ge = 70 : 30 の比率のペーストとなるように粉末を混合した。粉末を用意したビヒクルに投入し遊星回転ミキサーにより分散しペースト化を行った。印刷性とペーストの均一性を良くするために、さらに三本ロールミルによる仕上げ分散を行いスクリーン印刷

用のペーストとした。試験用のペーストとして、Al 粉末と Ge 粉末をそれぞれ添加した混合ペーストと、Al-Ge 合金粉末のみを添加したペーストの 2 種類を作製した。

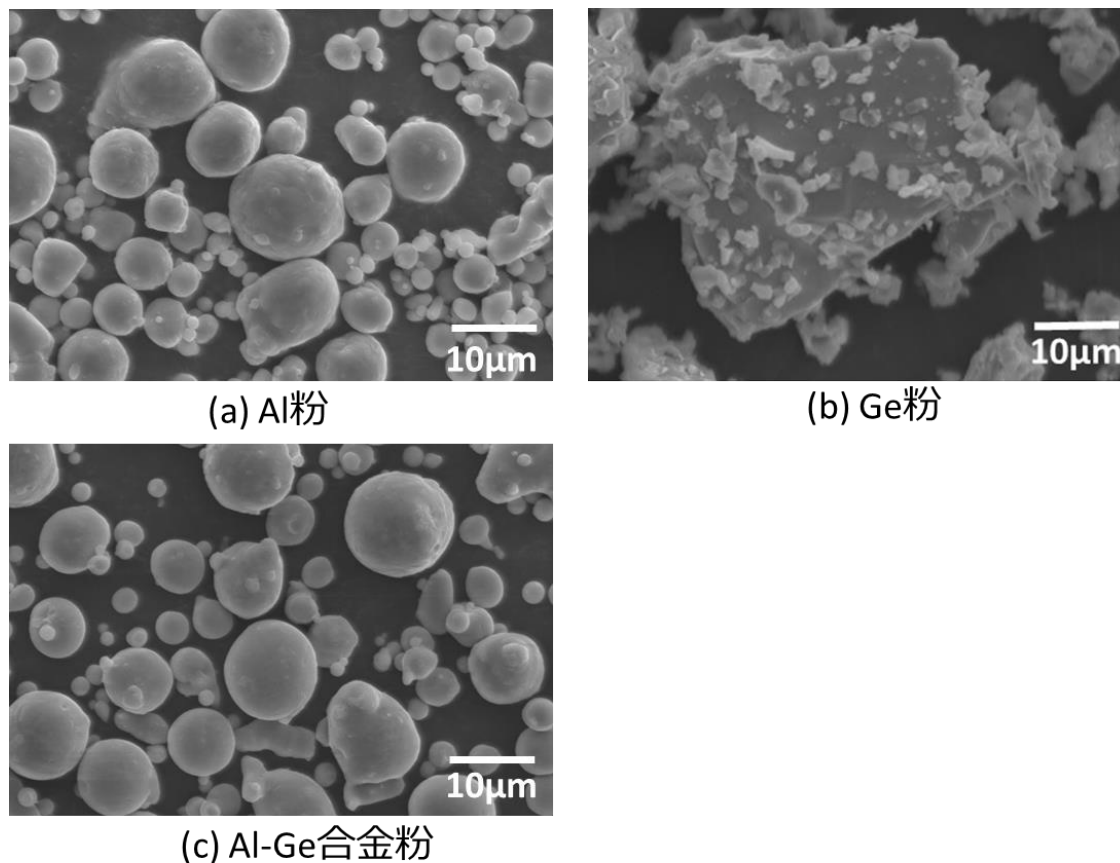


図 3-2 ペースト原料粉末の SEM 像 (a)アルミニウム粉、(b)ゲルマニウム粉、(c)アルミニウムゲルマニウム合金粉

3.1.1.2 評価基板作製方法

作製した 2 種類のペーストを、スクリーン印刷により、4inch、抵抗率 $10\Omega\text{cm}$ 、厚み $500\mu\text{m}$ の n 型 Si(111)ウェハに印刷した。Al-Ge ペースト塗布量は、 $0.1\text{mg}/\text{mm}^2$ 程度となるように条件を調整した。この時の Al-Ge ペースト塗膜厚みは $60\mu\text{m}$ 程度となる。Al-Ge ペーストの塗布量による差については、予備実験から、 $0.2\text{mg}/\text{mm}^2$ 程度までは、Al-Ge ペースト中の Ge が SiGe 層の形成に十分拡散すると考えられる結果であり、塗布量が少ない場合は Al-Ge 供給量が少なく SiGe 層の厚みが不均一となることから $0.1\text{mg}/\text{mm}^2$ とした。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、評価用の Al-Ge 層を有する Si 基板サンプルを得た。加熱ステージに投入するサイズに合わせて $20\text{mm}\times 20\text{mm}$ のサイズにレーザーによりダイシングした。

3.2 In-situ XRD によるアニール及び評価

Al-Ge ペーストが印刷された Si 基板を、加熱ステージ (Anton Paar DHS 1100) を備えた X 線回折装置 (Rigaku SmartLab) に配置し、2 次元検出器によりアニール中の XRD-2D 測定を行った。ペーストに有機物が含まれることから揮発成分による XRD 装置内の汚染を防ぐために、サンプル上部にカーボンドームを設置し、アニール条件として大気圧の空気雰囲気下を適用した。XRD の測定は、図 3-3 に示すプロファイルで、反応が始まると予想される範囲である 400°C から 600°C の間と 900°C のピークまでの温度、その後の 900°C から凝固が終了すると予想される 400°C 以下の温度までの温度領域で測定された。XRD 測定のために、各温度で 4 分程度温度を固定して一定温度で測定を行った。先行の研究では、結晶系 Si 太陽電池の BSF 形成のプロファイルに近い昇温から冷却まで 5-10 分程度の短時間で昇温と冷却のプロセスを検討しているが、本実験では各温度での XRD の測定のために長時間のプロセスとなる。合金液相化と固相化による結晶の生成は、温度による影響が大きいと考えられ、短時間でのプロセスと発生する反応は同様と考えられることから、変化が起こりうる各温度での変化を把握するために図 3-3 に示すプロファイルで評価した。

Si 基板と形成された SiGe 層は断面 SEM 観察を実施し、さらに EDX で元素分析を行った。また、断面からサンプルの結晶方位を EBSD 法で分析した。pn 接合の形成を調査するために、Al-Ge 層と SiGe 層の形成された Si 基板を Suns-Voc 測定システムにて Al-Ge 層の反対の面からフラッシュ光を照射し擬似 Voc 性能を測定した。

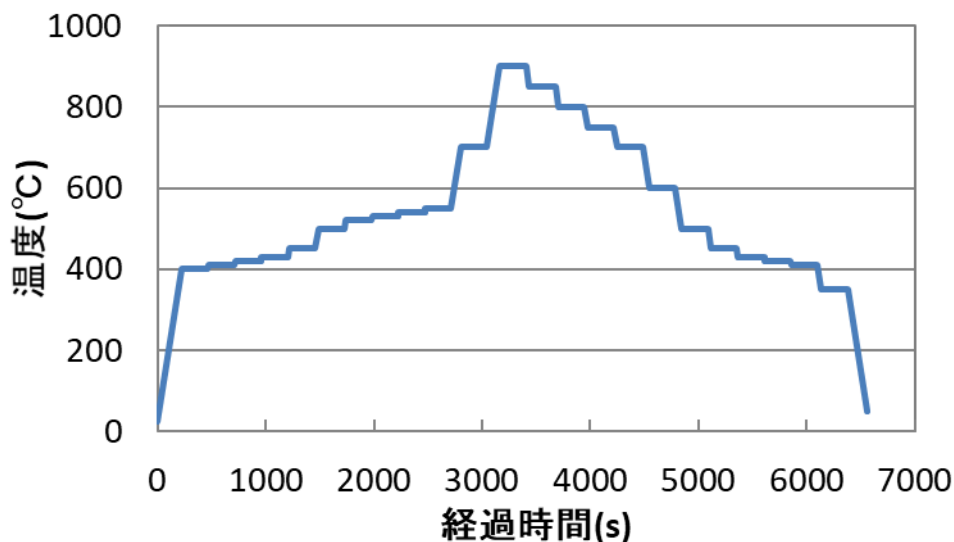


図 3-3 in-situ XRD 測定時の加熱温度プロファイル

3.2.1 In-situ XRD の測定結果

図 3-4 (左) は、Al と Ge の粉末を混合したペーストで印刷したシリコン試料を加熱・冷却する過程で、in-situ XRD-2D 測定を行った結果である。Si111 ピークの右側に現れる線状のピークは、ヒーターユニットに使用されているカーボンドームに由来するものであり、本研究では言及しない。

25°Cから 530°Cの温度範囲では、Al と Ge は粉末状固体のため、Al 111, 200, 220, Ge 111, 220, 311 等で連続した円弧状のピークが現れた。単結晶 Si (111) 基板から来るスポットのピークは、Si111, 333 で見られる。540°Cで Al-Ge ペーストに由来する円弧状のピークが消失していることから、この温度で Al-Ge ペーストのマトリックス中の Al と Ge の状態が固相から液相に変化していることがわかる。この温度は Al の融点よりも低い温度だが、図 3-6 の右に示す図のように Al の熱膨張によって生じた酸化アルミニウム (Al_2O_3) 薄膜のクラックを通して Al と Ge および Si が部分的に接触することにより、局所的に合金組成となり、融点よりも低い温度で液相変化が始まったと考えられる。900°Cまで昇温しても XRD-2D 測定のピークに変化はないが、ピーク温度での Al-Ge-Si 三元系から判断して、基板から一定比率の Si が供給され、安定した Al-Ge-Si 液相が形成されたものと考えられる。

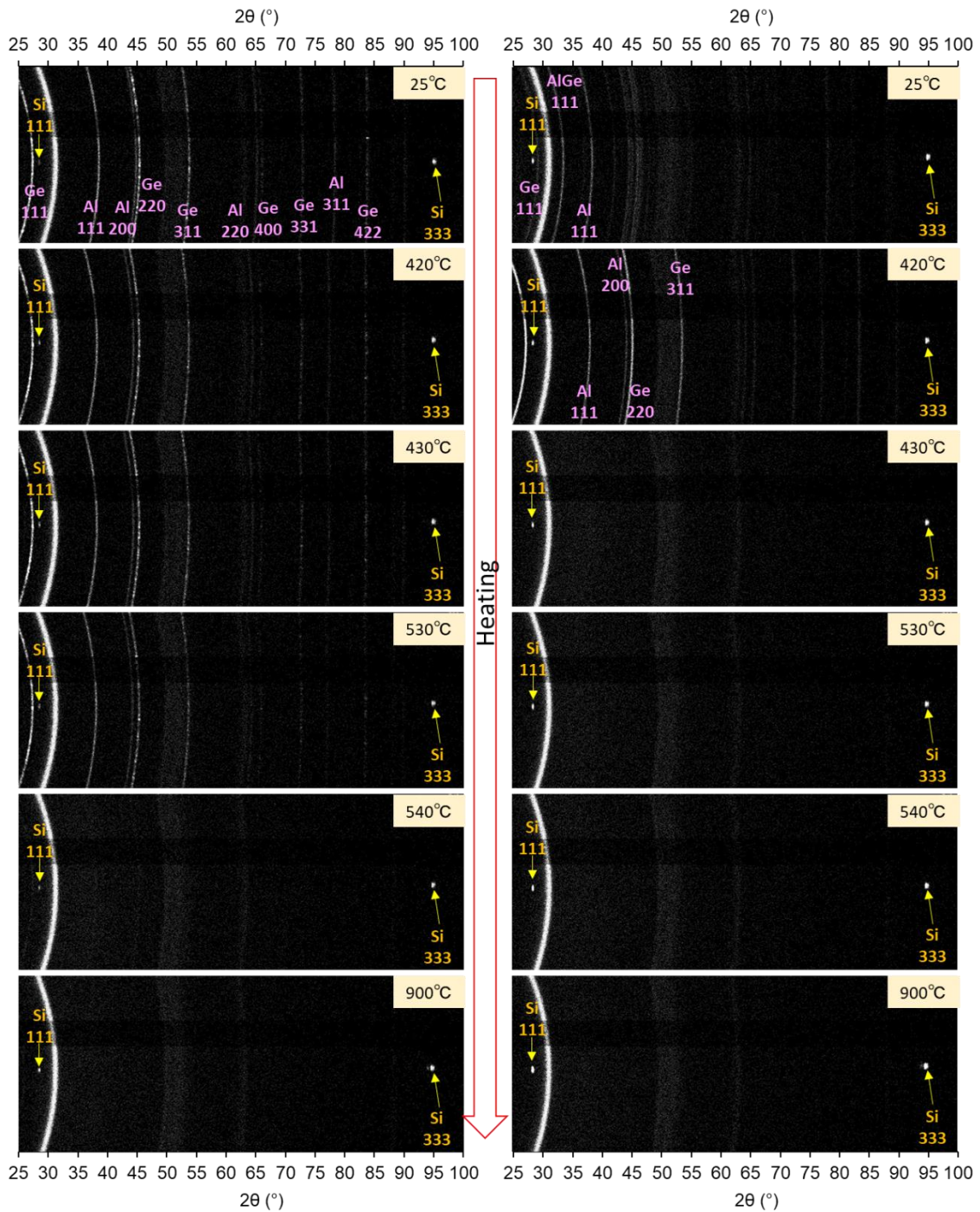
900°Cから 800°Cへの冷却過程で、Si 基板の Si333 ピークから左にシフトした領域に SiGe333 ピークが出現し始めることがわかった。これは、液体-Si 基板界面において、Si の結晶方位と同じ方向に単結晶 SiGe がエピタキシャル成長していることを示している。800°Cから 600°Cへの冷却により、Si 111 と Si 220 近傍に強配向の結晶ピーク現れ始める。先行の研究から、Al-Ge-Si 合金液相から Si 単体の結晶の析出はみられないことから、Al-Ge-Si 液相内での組成または温度の偏りにより Al-Ge ペースト層中に析出した SiGe の結晶が SiGe111, 220 のピークとして表れている可能性がある。試料温度が 430°Cになると SiGe ピークの左に Ge333 ピークと Al111 ピークが確認できるようになった。Al-Ge の共晶温度は 420°Cに近い[25]、430°C付近までは Al-Ge は液相として存在し、420°Cに達して Al-Ge 液相が固相に変化する際に、SiGe 層の上部に一部の過飽和 Ge がエピタキシャル成長し、残りの Al と Ge は Al-Ge ペースト層中で固相化すると考えられる。

同じ方法で Al-Ge 合金粉末を用いたペーストの XRD-2D をその場で測定した結果を図 3-4 (右) に示す。25°Cから 420°Cまでの変化で AlGe111 のピークが消失し Ge220, 311 のピークが現れているのは、熱処理により Al-Ge 粉末内部で Ge 結晶が粗大化したためであると考えられる。Al-Ge ペースト層粉末由来とみられる AlGe111, Al111, 200, 220, 311, Ge111, 220, 311 の円弧状のピークは 420°C~430°C付近で消失し、Al-Ge ペースト層が液相となっており、これは Al と Ge 粉末を混合したペーストより低い温度であることがわかる。この温度は、図 3-7 の Al と Ge の二元系状態図で示される 30at%の Ge を含む Al-Ge 合金の液相線温度に近い温度である。これにより、図 3-6 右図のように、Ge が Al-Ge 合金粉末の内部に均一に分布しているため、Al-Ge 合金粉末が Al-Ge 二元系状態図に従い液相

化していることを示している。900°Cまでの昇温過程では、Al-Ge 粉末混合物の場合と同様に、Si 基板のピークのみが検出され、基板中の Si の一部は Al-Ge 液相に溶融しているとみられる。

900°Cから 800°Cへの冷却過程では、Si 333 ピークの左側に結晶性のピークが現れており、Si 基板と同じ方向に SiGe の結晶成長が始まっているとみられる。さらに、800°Cから 450°Cまで冷却した結果から、温度が下がるにつれて SiGe のピークが左側に伸び、430°Cで Ge のピークが現れ、420°Cで反応が終了したことが確認された。Al-Ge 合金粉を使用したペーストでの冷却過程における SiGe の成長過程は、Al-Ge 合金粉末内部の Al と Ge 結晶が均一に接触しているために融点が異なる以外は、Al 粉末と Ge 粉末を用いたペーストの場合と同様であることがわかる。また、Al-Ge 合金粉末を用いた場合、降温過程で形成される強配向の SiGe_{111, 220} のピークが、Al と Ge の混合粉末に比べ弱くなっている。これは、Al-Ge 合金粉を使用したペーストでは、Al-Ge-Si 液相での組成の偏りが小さくなっているため、Al-Ge ペースト層での Si の析出が小さくなるためであると考えられる。

いずれの試料においても、冷却中の 430°Cまでは Al の結晶ピークが現れないことから、430°C付近までは Al はほとんど液相として存在し、液相成長のための溶媒として機能していることが示唆される。また、ピーク温度でも Si の結晶ピークが変化しないことから、Si 基板は Al-Ge-Si 液相を形成するための Si 源としての機能と、溶融せずに残存している Al-Ge-Si 液相/Si 固相界面近傍は結晶成長のための種結晶として機能していると考えられる。



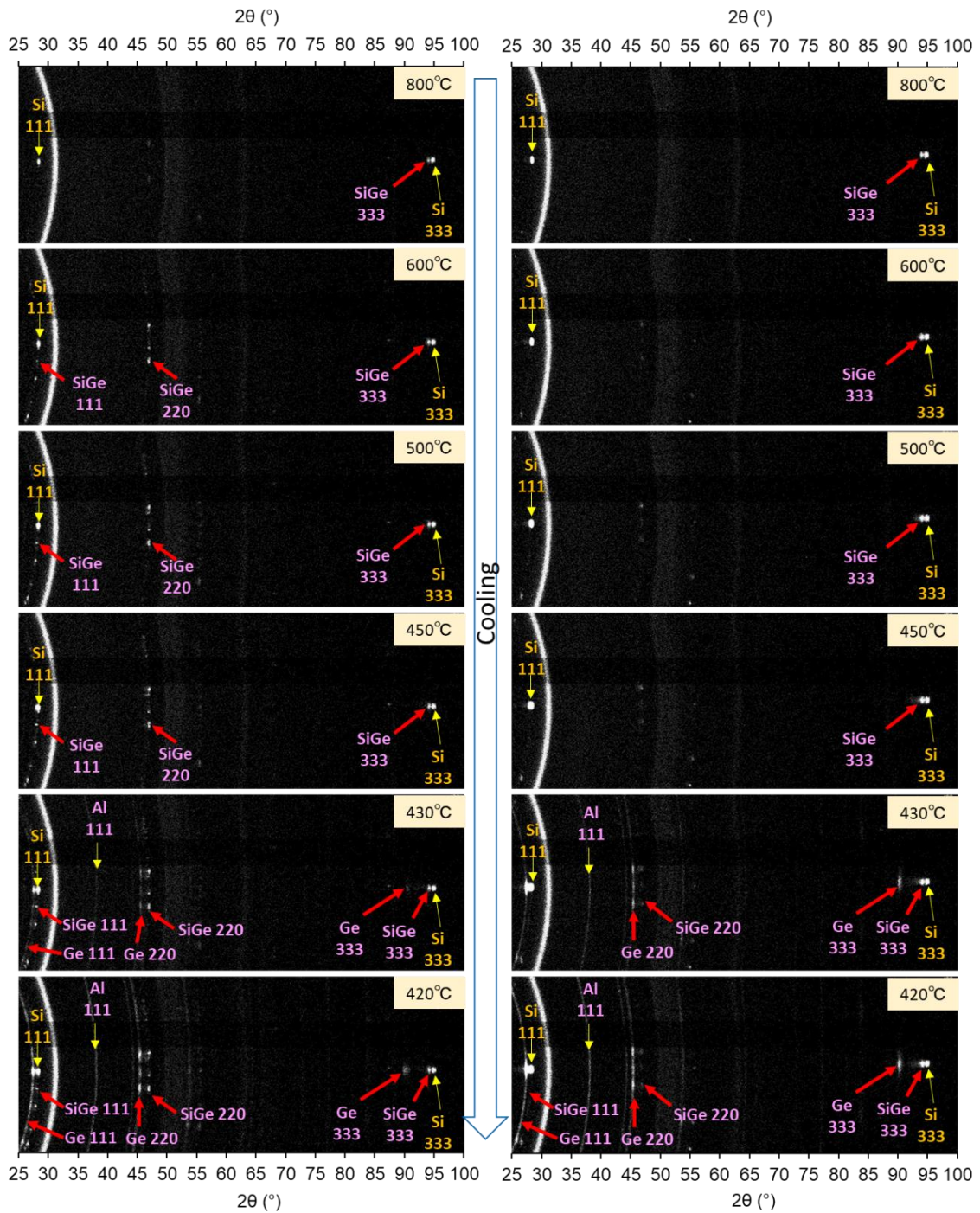
(a) Al and Ge powder mixed

(b) Al-Ge alloy powder

図 3-4 昇温中の in-situ XRD-2D 測定結果 (強度は対数スケール)

(a) Al 粉と Ge 粉を混合したペーストサンプル、

(b) Al-Ge 合金粉を使用したペーストサンプル



(a) Al and Ge powder mixed

(b) Al-Ge alloy powder

図 3-5 冷却中の in-situ XRD-2D 測定結果 (強度は対数スケール)

- (a) Al 粉と Ge 粉を混合したペーストサンプル、
- (b) Al-Ge 合金粉を使用したペーストサンプル

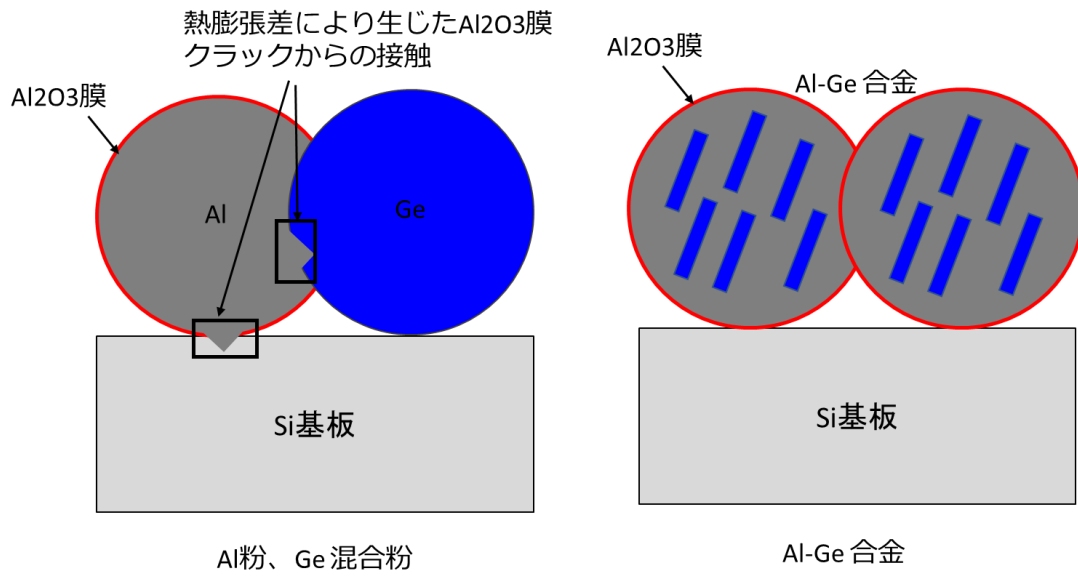


図 3-6 Al と Ge の粉末を用いたペーストと Al-Ge 合金粉末を用いたペーストの断面拡大略図

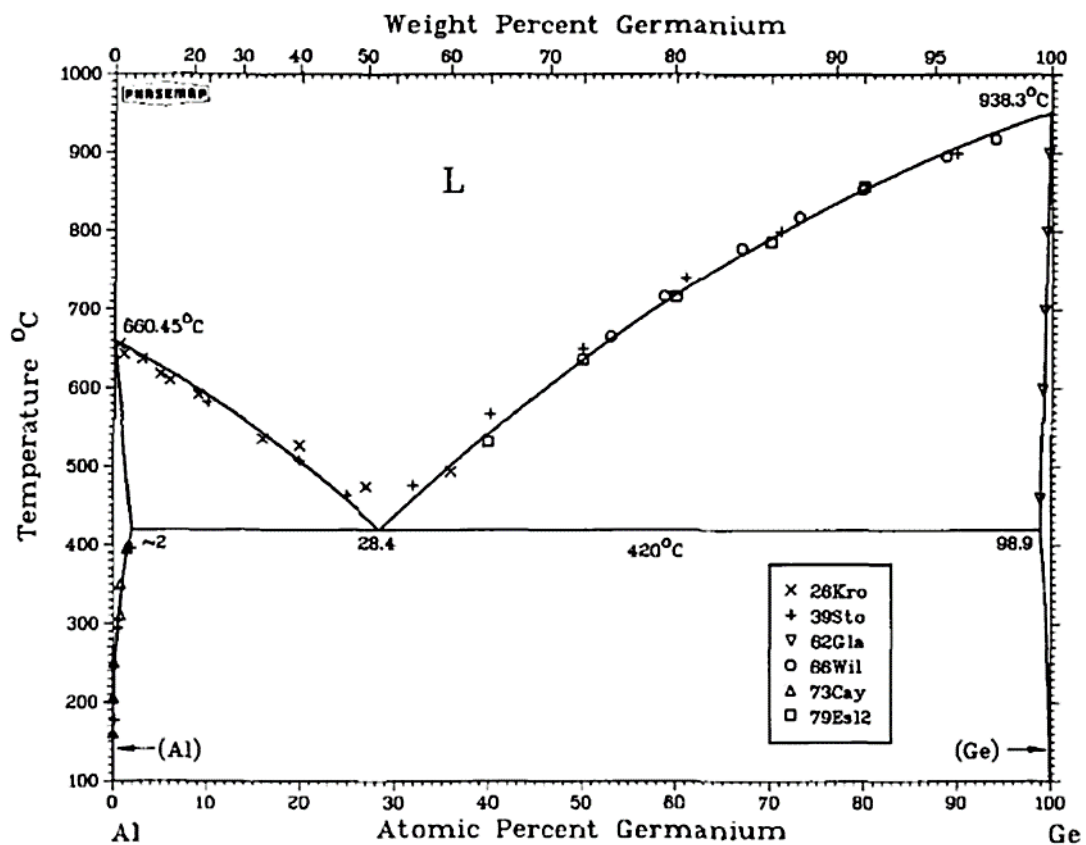


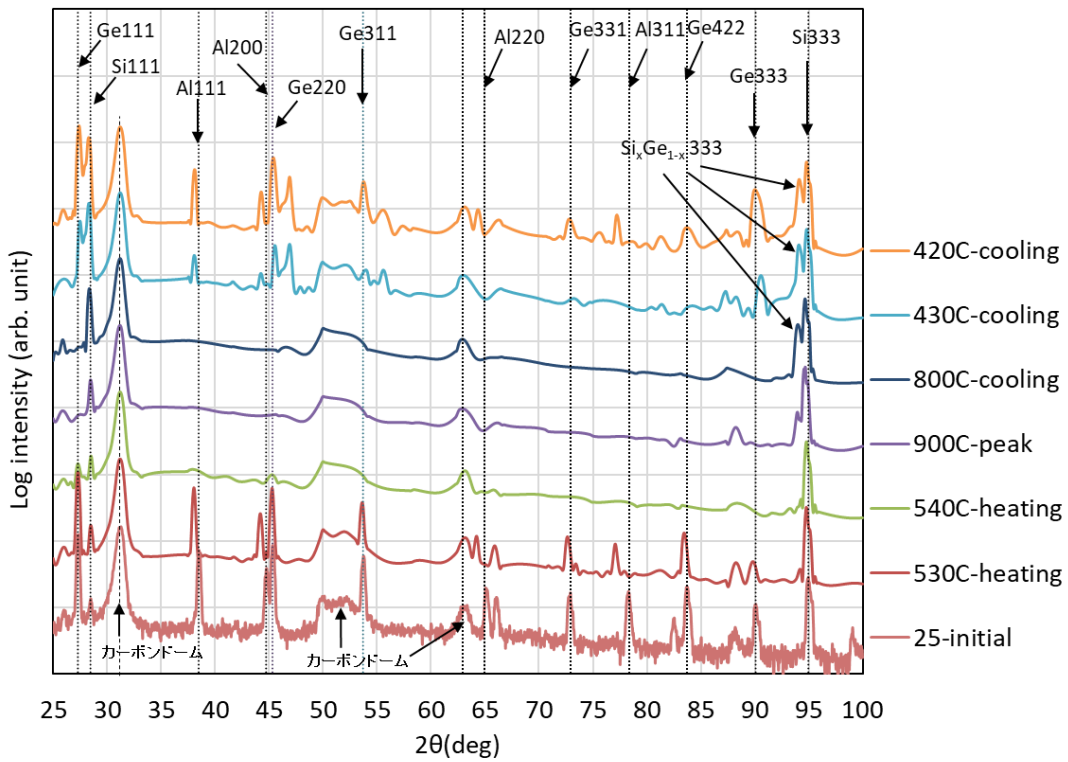
図 3-7 Al-Ge の二元状態図 [4]

図 3-8 は、ピークを確認しやすくするために、図 3-4 及び図 3-5 の XRD 結果の 2 次元測定の中央部から抽出した XRD 強度を示している。Al 粉末と Ge 粉末を混合したペーストを用いて作製した試料の場合、図 3-8 (a) からわかるように、基板上の Si111、Si333 以外の結晶ピークは 530°C から 540°C にかけて消失し、ピーク温度 900°C までは Al、Ge ともに液相であることを示している。

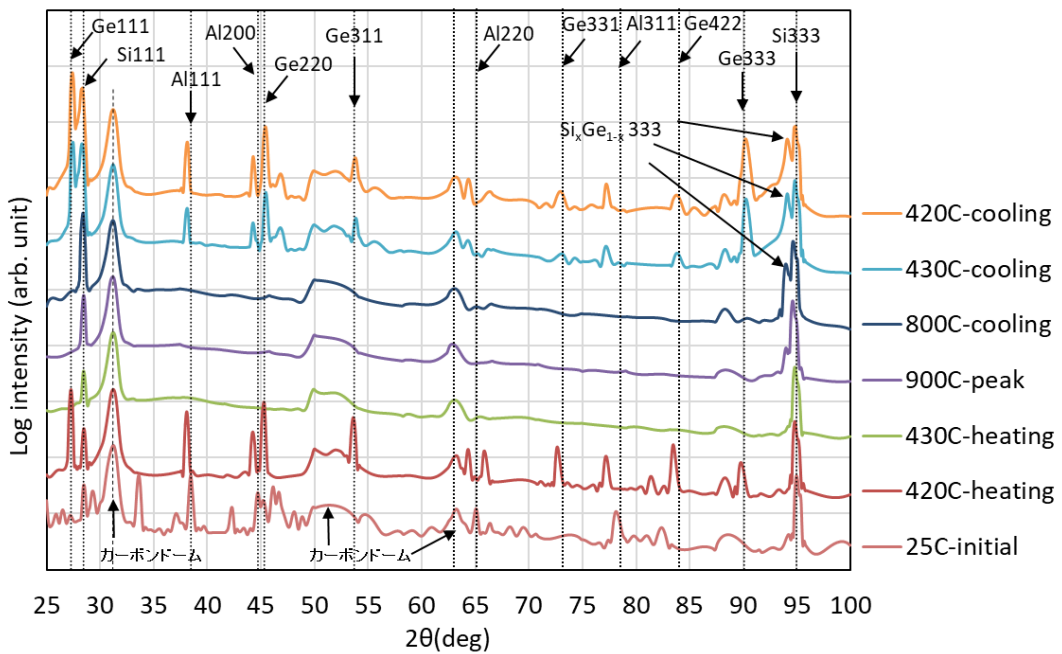
900°C からの冷却時の 800°C の XRD スペクトルを見ると、Si333 からシフトした SiGe のピークが現れ、その後 430°C で Ge111 と Ge333 のピークが再出現しており 420°C ではすべてのピークが現れ固相化していると考えられる。

図 3-8 (b) の Al-Ge 合金粉末を用いて形成した Al-Ge ペーストで作製した試料の場合、粉末が初期状態で既に合金化しているため、Al-Ge ペーストからの Al と Ge の XRD ピークが小さくなっていることがわかる。さらに、420°C まで加熱する間に、Al-Ge 合金粉末の内部に偏在する Ge 初晶が一度粗大化し、Ge220, 311 のピークが現れていると考えられる。420°C から 430°C では、ペースト層の Al と Ge のピークが消失し、Al-Ge 合金粉は全て液相に変化している。

900°C からの冷却中の SiGe 成長のピークの変化は図 3-8 (a) と同様で、SiGe ピークは 800°C で現れており、430°C で Ge ピークが出現し、420°C で Al 及び Ge のピークが強くなり固相化が完了していると思われる。



(a) Al and Ge powder mixed



(b) Al-Ge alloy powder

図 3-8 XRD-2D 測定中央部から抽出したスペクトル (対数スケール)

(a) Al と Ge の粉末を用いた Al-Ge ペースト

(b) Al-Ge 合金粉末を用いた Al-Ge ペーストを印刷した試料

アニール後の Al と Ge の混合粉末を用いた Al-Ge ペーストを塗布した試料へ、X 線を Si 基板の $[1\bar{1}21]$ 方向へ入射し、XRD-RSM 広域測定を行った結果を図 3-9 に示す。また、Si(111) と Ge(111)の逆格子点のシミュレーション結果を図 3-10 に示す。図 3-9 にて、スポット状に観測される Si 基板のそれぞれの格子点 Si333, 313, 113, 202 から原点法線方向のそれぞれに対応する Ge 格子点のピークに向かってピークが伸びていることから、Si 基板と同じ方位の結晶として歪み緩和した SiGe がエピタキシャル成長していると考えられる。一方、基板を 60° 回転させ、 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向へ入射した場合に現れる格子点 Si224, 113, 004 に近い格子点も同時に現れている。図 3-11 に Si313 と Si224 回折点付近を拡大した図を示す。Si311 の格子点ではピーク位置が一致しているが、Si224 の格子点とピーク位置が格子定数の大きくなる方向へずれていることから、SiGe224 のピークであると考えられる。基板を 30° 回転させて XRD 測を定した、図 3-12 に示す RSM 像からは、Si224 のピークは見られず、Si3-11 のピークのみしか現れていない。このことから、SiGe224 のピークは SiGe 層の成長中に生成された SiGe の積層欠陥である双晶によるものであると考えられる。そのため、図 3-9 のピークとして表れているのは双晶として成長した、SiGe224, 113, 004 のピークであると考えられる。SiGe は冷却過程に成長していくことから、この双晶の発生要因としては冷却の速度等の要因が考えられる。

リング状に観測される Ge のピークは Al-Ge ペースト残渣層に偏在する Ge とみられることから、SiGe エピタキシャル層の形成に使用されなかった Ge が、ペースト残渣層の粉末形状の中でランダムな方向に析出した領域が存在していると考えられる。

同様に Al-Ge 合金粉末を用いた Al-Ge ペーストのアニール後の試料における広域 XRD-RSM による広域測定結果を図 3-13 示す。混合粉末を使用した試料と同様に、Si 基板と同様の方向に SiGe が成長しているが、SiGe の双晶とみられるピークが観測される。

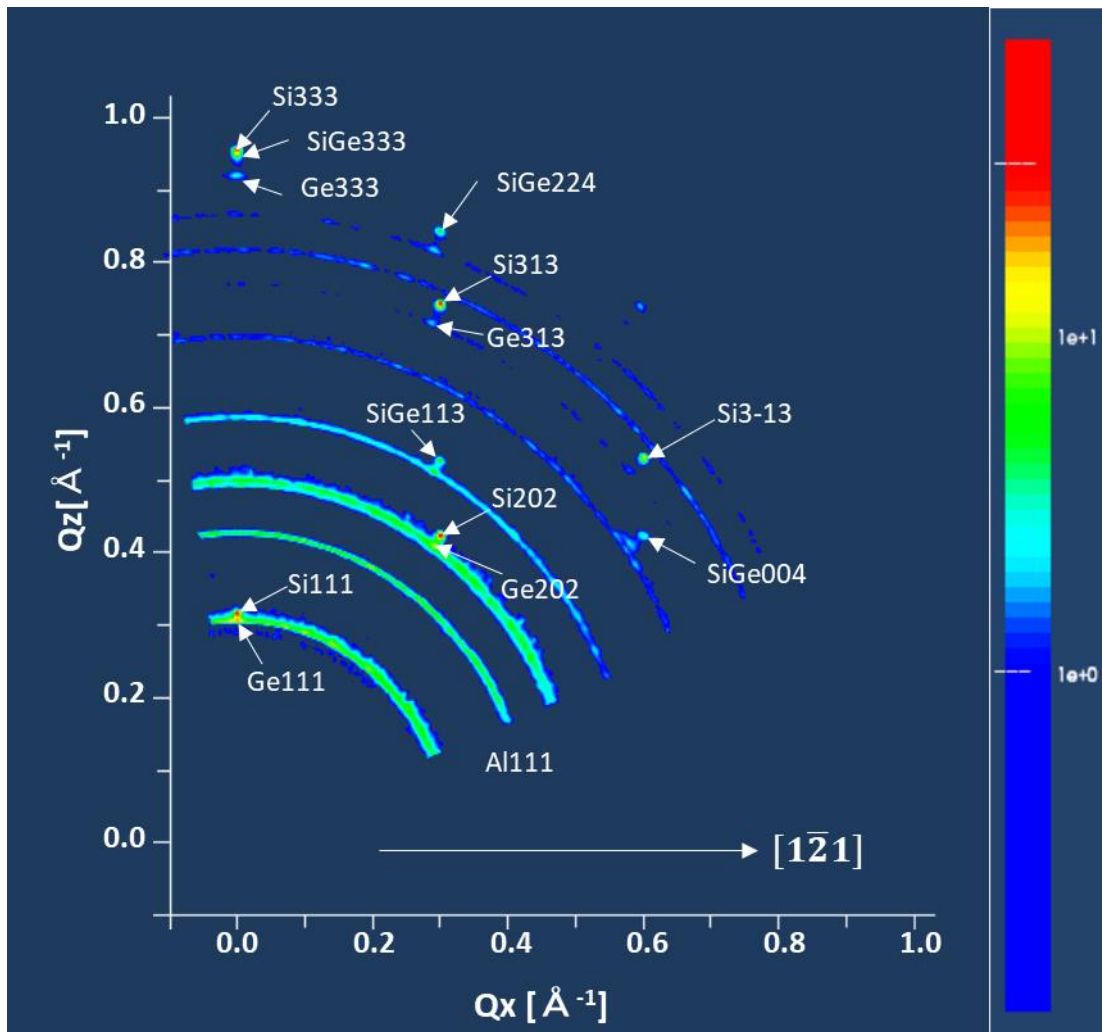


図 3-9 Al と Ge の粉末を用いた Al-Ge ペーストのアニール後のサンプルにおける広域 XRD-RSM 像 (Q_x が $[1\bar{2}1]$ 方向に平行)

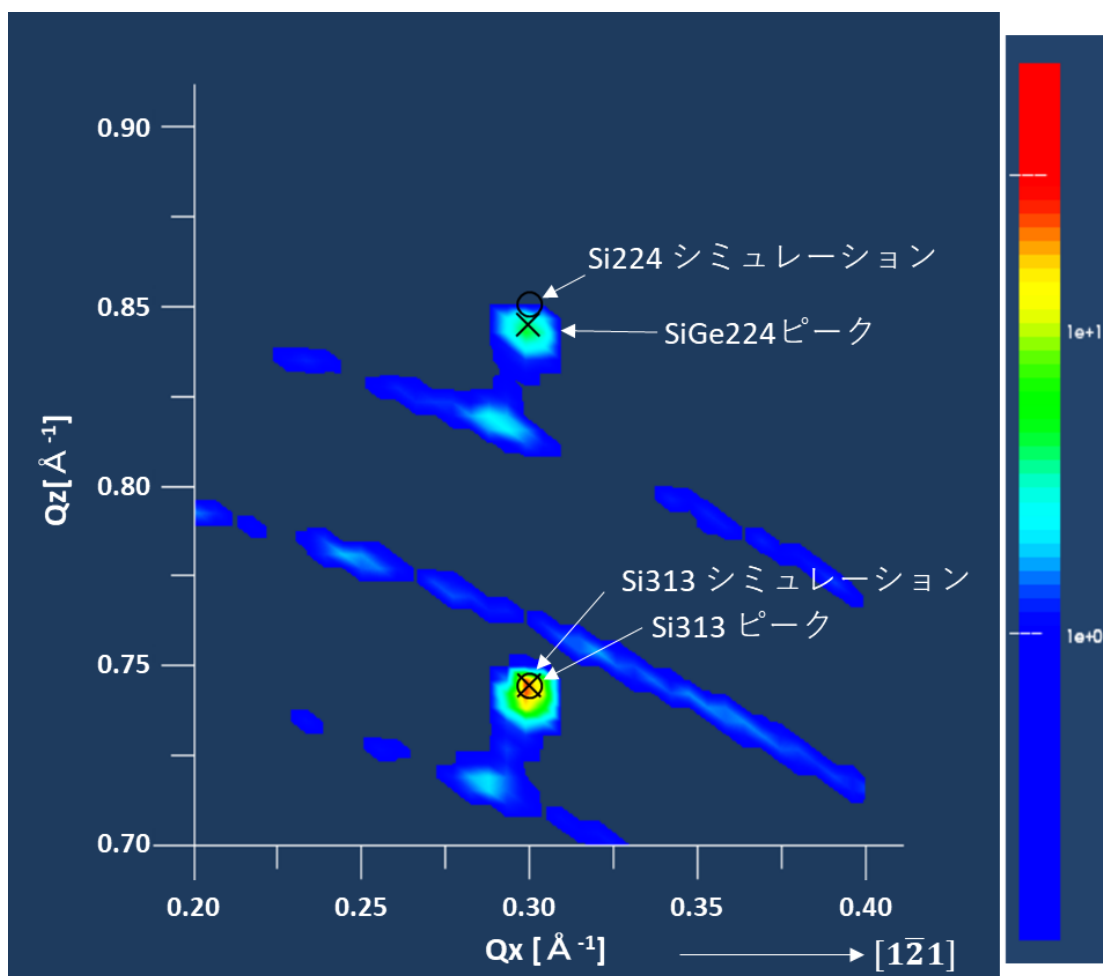


図 3-11 Al と Ge の粉末を用いた Al-Ge ペーストのアニール後のサンプルにおける XRD-RSM 像の Si313 格子点付近の拡大図 (Q_x が $[1\bar{2}1]$ 方向に平行) (図中の○がシミュレーションの格子点で×が測定ピーク値)

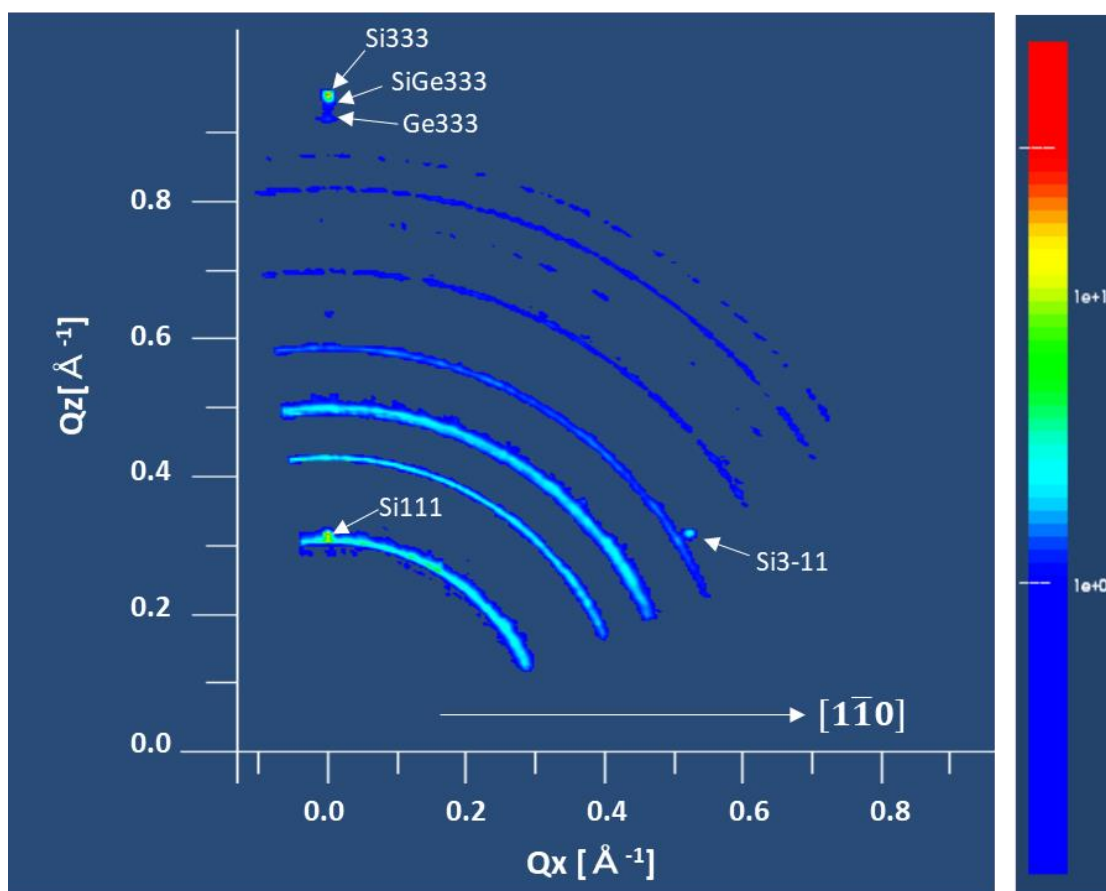


図 3-12 Al と Ge の粉末を用いた Al-Ge ペーストのアニール後のサンプルにおける広域 XRD-RSM 像 (Q_x が $[1\bar{1}0]$ 方向に平行)

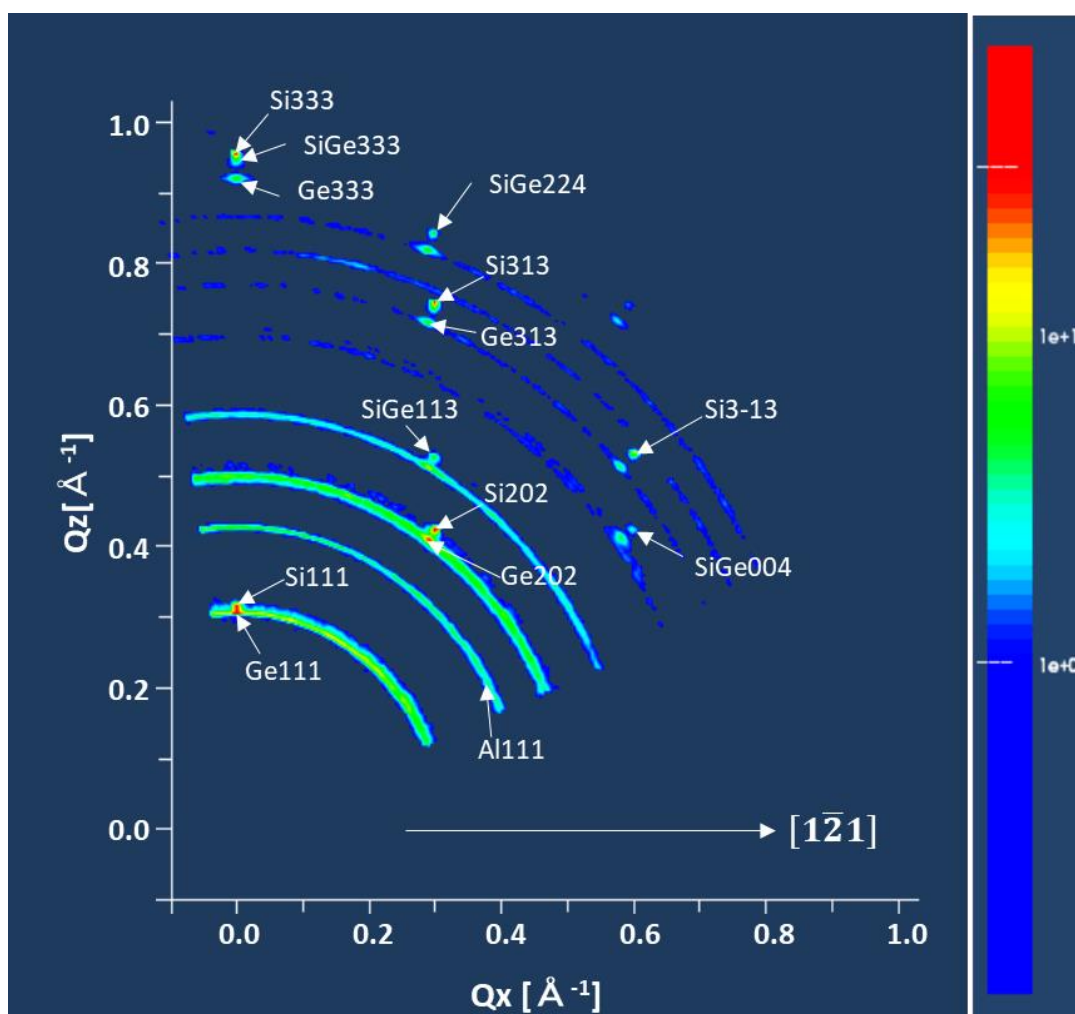


図 3-13 Al-Ge 合金粉末を用いた Al-Ge ペーストのアニール後のサンプルにおける広域 XRD-RSM 像 (Q_x が $[1\bar{2}1]$ 方向に平行)

3.2.2 SEM / EDXによる評価

アニール中の in-situ XRD 測定が終了した Al-Ge ペースト/Si 基板サンプルについて、SiGe 層の形成を確認するため、2種類のペーストを使用したそれぞれのサンプルの一部を切り出した。断面観察面を研磨して観察用サンプルを作製し、断面 SEM 観察及び EDX による元素分析を実施した。EDX による元素分析は、Al と Ge と Si についてマッピング及びラインスキャンを行った結果を図 3-14 と図 3-15 に示す。撮影した SEM 像は反射電子像でありコントラストが組成を反映している。

図 3-15 (a)、(b) はそれぞれ、Al 粉末と Ge 粉末を混合したペーストと Al-Ge 合金粉末を使用したペーストを印刷した試料の断面 SEM 像と EDX による元素マッピングを示したものである。いずれの結果でも、Si 基板表面に SiGe 層が形成されていることがわかる。ピーク温度である 900°C では、図中の SiGe と Si の界面まで Al-Ge-Si 液相が存在していたと推測される。冷却過程で、溶融していない Si 基板を種結晶として、液相と固相の界面で Si と Ge が固相化して SiGe 結晶を形成していると考えられる。SiGe は層状の上の Al 粒子形状の内部まで存在していることが Si と Ge のマッピング像から確認でき、Al 粒子の接点部分から原子が移動していることが推測される。

Al のマッピング像では、SiGe 層では Al は検出されていないことがわかる。図 3-16 の Si-Ge 二元状態図によると、Si と Ge は全率固溶体であり全ての組成比率で混晶固相を形成するが、Si 固相中の Al の固溶度は 900°C で 0.01% 以下[6]、Ge 層中の Al の固溶度は 0.2% 以下[4]である。従って、SiGe 中の Al の固溶量は、Si と Ge の比に依存するが、Si と Ge の固溶度の間の値になると予想される。冷却中に SiGe の結晶成長過程で結晶から排斥された Al 元素は、Al-Ge ペースト層に戻され、液相全体が凝固する 430°C 付近まで液相としてペースト層に存在していると考えられる。固溶限の微量 Al は、p 型 SiGe 半導体層を形成するアクセプター・ドーパントとして機能して SiGe 層中に残存すると考えられる。また Al 粉末は、Al 表面酸化膜の存在により、粒子形状を維持していることがわかる。

SiGe 層を横断するように EDX にて元素濃度プロファイルを測定した結果を図 3-15 に示す。Al 粉末と Ge 粉末を混合したペーストと Al-Ge 合金粉末を使用したペーストの両方の試料で同様のプロファイルとなっており、SiGe/Si 界面では 13at% 程度まで急峻に Ge 濃度は増加し、そこからは表面に向かって Ge 濃度の変化は小さいことがわかる。Al-Ge 合金粉末を用いたペーストの EDX プロファイル図 3-15 (b) では表面に向かって Ge 濃度が増加しているが、これは液相となった Al-Ge-Si からの固相化により SiGe が成長する過程において、Al-Ge 粉末と接点の多い(b)のような領域では、Si と Ge の拡散が面直方向に制限されず、温度の低下とともに Ge 濃度が増加する組成となるが、接点の少ない(a)のような領域では Al-Ge 粉末との接点に向かって Si と Ge がウェハ面内方向を二次元的に拡散すると考えられるために面直方向には Ge 濃度が変化していないと考えられる。

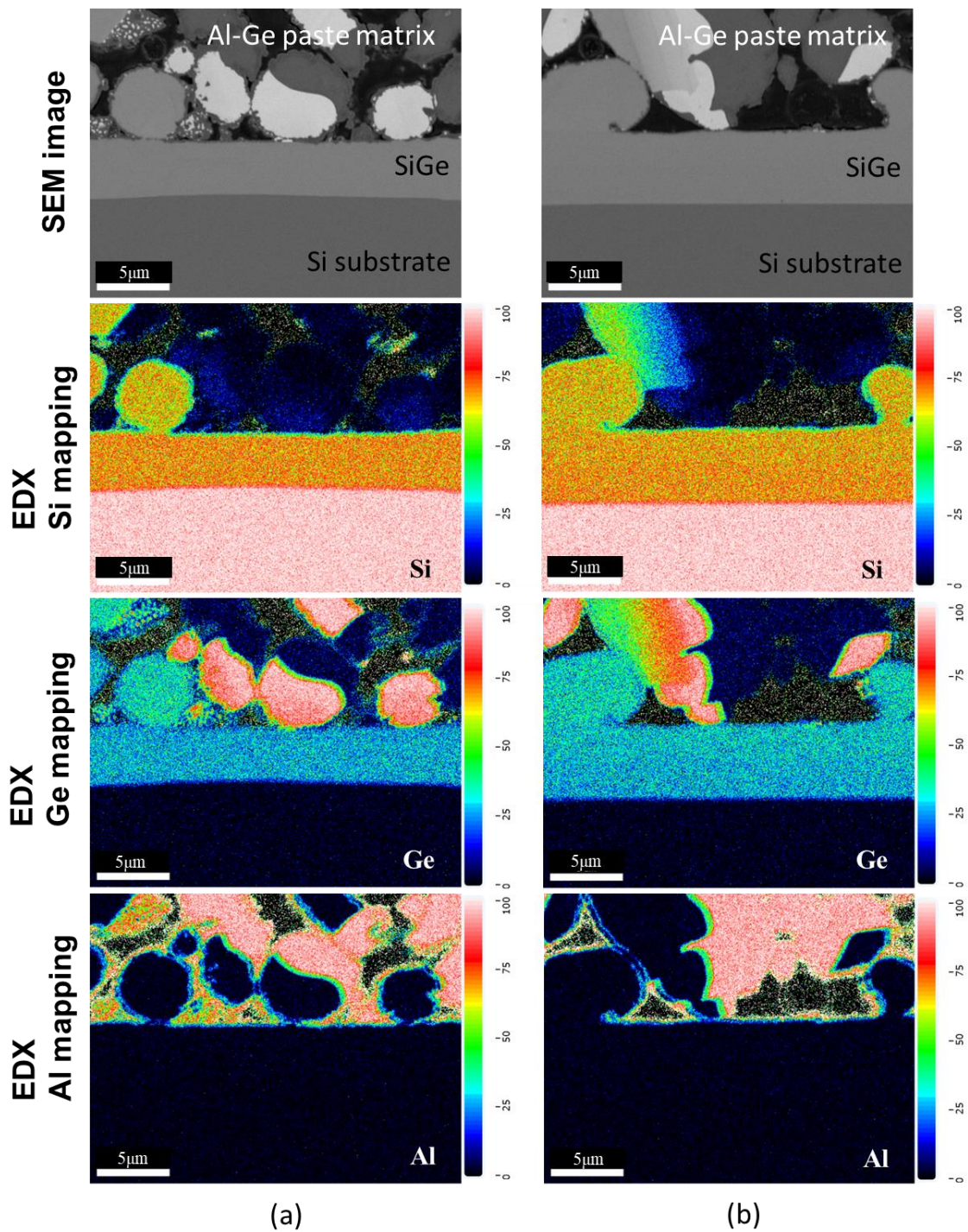


図 3-14 アニール後 (25°C→900°C→25°C) の断面 SEM 像と EDX 元素マッピング像
 (a) Al と Ge の粉末を用いた Al-Ge ペースト
 (b) Al-Ge 合金粉末を用いた Al-Ge ペースト

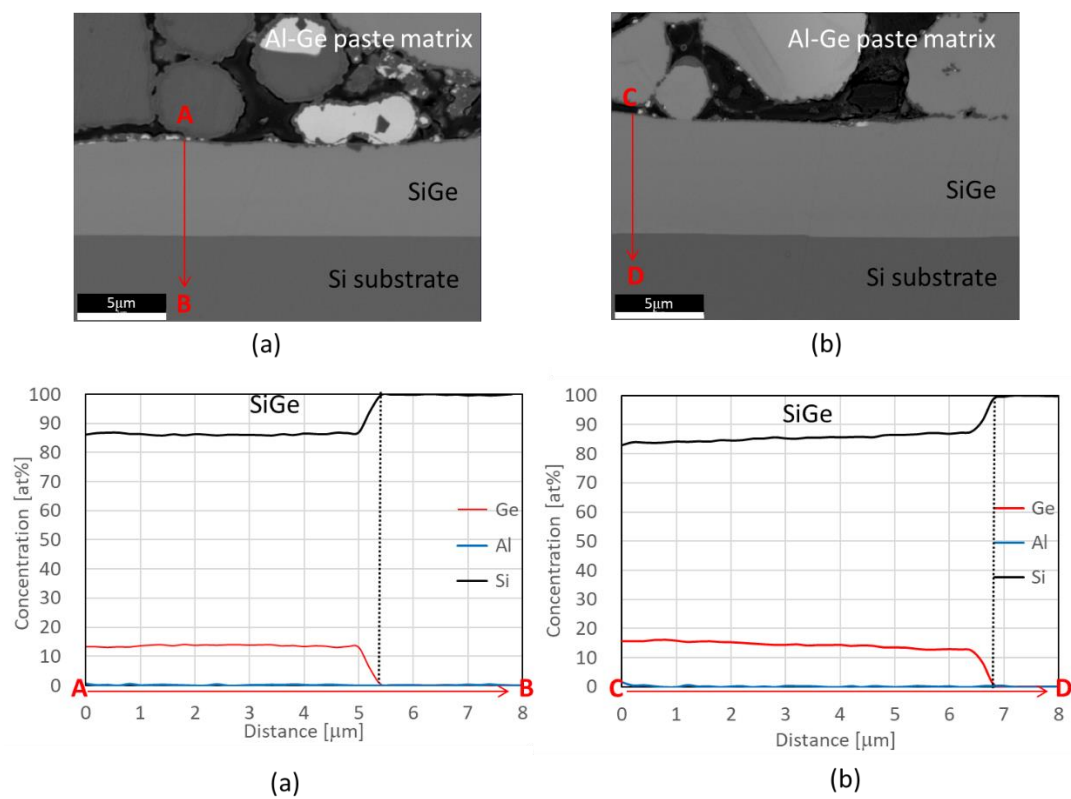


図 3-15 断面 SEM (上) と EDX ラインプロファイル測定結果 (下)

(a) Al と Ge の粉末を用いた Al-Ge ペースト

(b) Al-Ge 合金粉末を用いた Al-Ge ペースト

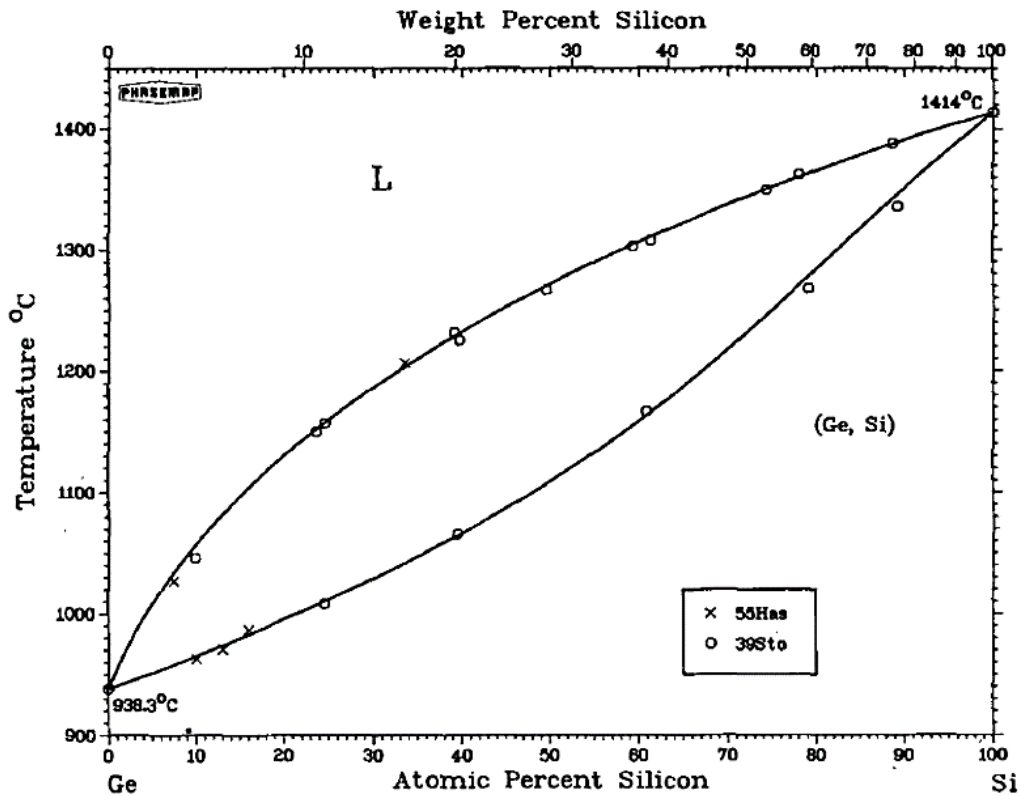
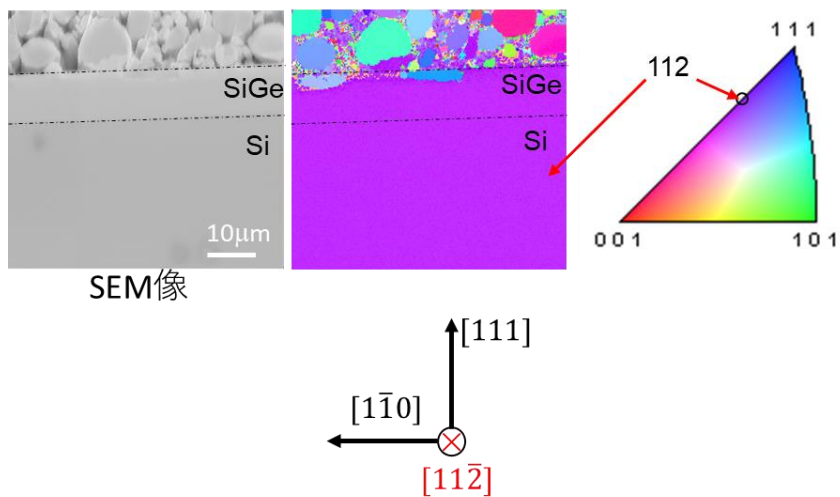


図 3-16 Si-Ge の二元状態図 [4]

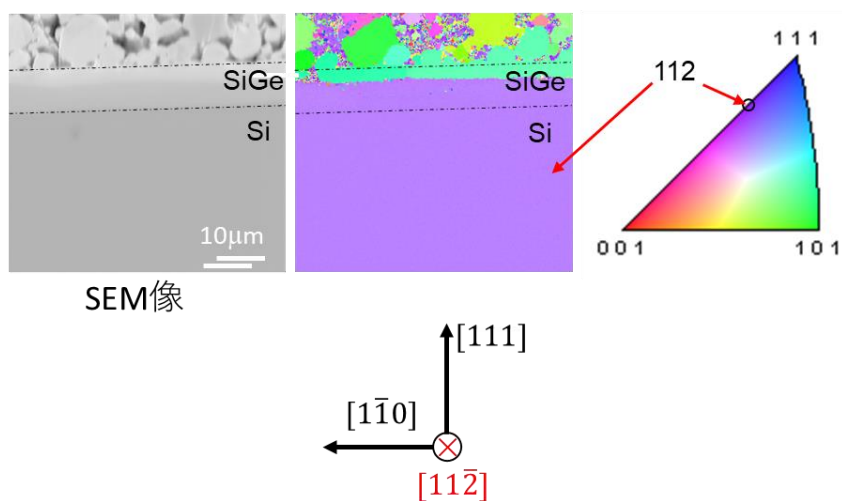
3.2.3 EBSD による評価

形成された SiGe 層の結晶方位を確認するため、各サンプルの一部をアルゴンイオンビームミリングにより断面加工し、EBSD 法により結晶方位を解析した。サンプルは $[11\bar{2}]$ 方向に対し垂直に切断し、断面の観察及び同視野の EBSD 法による結晶方位解析のカラーマップの結果を図 3-17 に示す。カラーマップから Si 基板は(112)面方向を示しており、SiGe 層は Si 基板と同様の方向を示しており、SiGe 層は SiGe/Si 界面において Si 基板と同じ面内方向へ成長していることが確認できる。面直方向へは図 3-4 および図 3-8 の XRD の結果に示される Si333 からシフトした SiGe のスポットピークから、Si 基板と同じ方位であることが示される。これらの結果より面内方向・面直方向へとエピタキシャル成長していることが示される。SiGe 層上部には、ランダムに異なる配向の結晶が形成されている。これは、冷却時に形成された SiGe の積層欠陥または Al-Ge ペースト残渣層に形成された結晶からの SiGe または Ge の逆方向成長に関連していると考えられ、成長温度プロファイルによって制御することができると考えられる。このような Al-Ge ペースト/基板界面近傍は後工程の研磨によって除去することもできることから、後工程の表面研磨により単結晶の SiGe

表面を得ることができると考えられる。



(a) Al and Ge powder mixed



(b) Al-Ge alloy powder

図 3-17 アニール後の試料を $[11\bar{2}]$ に対し垂直に切断した断面 SEM 像 (左) 及び EBSD マッピング像 (中央) とカラーキー (右)
 (a) Al と Ge の粉末を用いた Al-Ge ペースト
 (b) Al-Ge 合金粉末を用いた Al-Ge ペースト

3.2.4 SunsVocによる評価

形成された SiGe 層中の Al 濃度は、EDX の検出限界以下であり、以前の研究では、SIMS によって 10^{20} cm^{-3} 以下の Al 濃度として測定され、SiGe 層におけるアクセプター・ドーパントとみなされていた[7]。これをデバイス構造で検証するために、Suns-Voc を用いて pn 接合特性を測定した。図 3-18 に示すように、SiGe 層表面の反対側から減衰するフラッシュ光を照射して電圧をモニターする Suns-Voc 法により、擬似 IV カーブを測定した。その結果、Al と Ge の粉末を用いた試料では 0.412V、Al-Ge 合金粉末を用いた試料では 0.413V の開放電圧が測定された。これらの結果から、作製した試料は pn 太陽電池として動作し、本実験により n 型 Si 基板上に形成された SiGe 層は、ドーパント量については確認されていないが Al がドーパされた p 型の SiGe 層となっていることが確認された。本測定方法では電極抵抗の影響が小さくなることから、IV カーブの曲線因子(FF)に差がでてるのは、n 型 Si と SiGe 層界面または、SiGe 層中での結晶欠陥によるキャリアの再結合に差があると考えられる。結晶欠陥への影響については冷却条件の影響も考慮する必要があるため、本研究では詳細に調査していないが、結晶の形成される冷却過程の影響が大きいと考えられる。

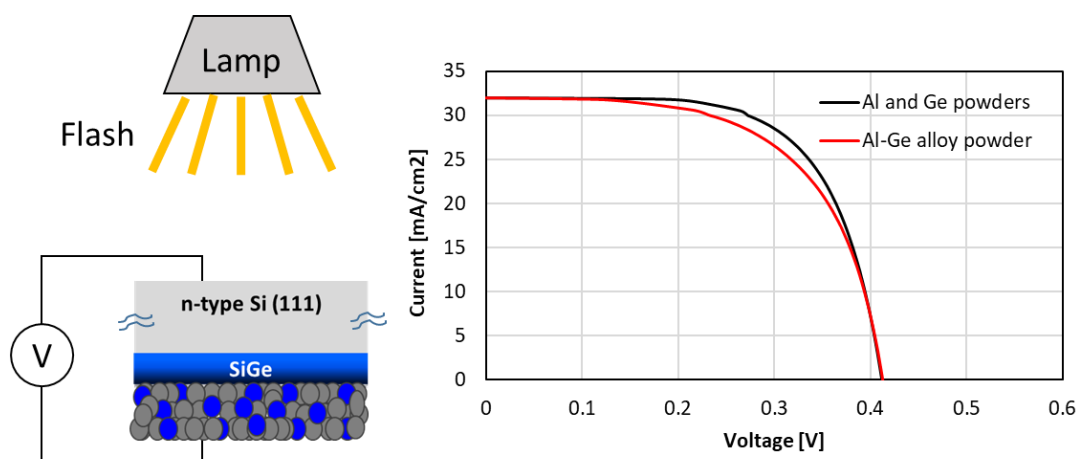


図 3-18 Suns-Voc 測定装置へのサンプル設置の概略図 (左) と測定された疑似 I-V カーブ (右)

3.3 結論

Al-Ge ペーストをスクリーン印刷し、アニールするという簡単な方法で Si 基板上に SiGe 層をエピタキシャル成長させる LPE 法について、アニール中の in-situ XRD-2D 測定により SiGe 層の形成過程を解析した。420~540°C で液相となった Al-Ge は基板表面の Si を溶解し、Al-Ge-Si 液相を形成している。その後の冷却過程で、SiGe は直ちに Si 基板と同じ方向にエピタキシャル成長を開始することが確認された。さらなる冷却により、Al-Ge 共晶温度付近の 430°C 付近で Si 基板と同じ配向の Ge の単結晶ピークが現れ、この温度まで Al-Ge 液相が存在することが確認された。420°C ではすべての液相が凝固し、液相成長反応は終了する。Al 粉と Ge 粉を混合したペーストを用いた試料と Al-Ge 合金粉末を用いた試料の比較から、Al-Ge 合金粉末を用いた場合、より低い温度で液相が形成され始めており、液相の組成の均一性の向上が期待される。

本研究の in-situ XRD 測定により、これまで Al-Ge-Si の三元状態図から予想されていたプロセスと同様の温度で、SiGe 層の成長と、液相成長反応の終了が起こることが確認された。一方で Al 粉と Ge 粉を混合したペーストでは熱膨張による接触による反応により、Al 融点以下での液相化が起こることが新たに確認された。これまでの結果から、本手法の形成プロセスは昇温による合金液相の形成と冷却時の凝固による成長プロセスであり状態図から考察できる熱平衡に近い反応であることが示唆された。形成された SiGe 層は、両ペーストを使用した試料において、SiGe 層では SiGe/Si 界面で 13at% 程度まで急激に Ge 濃度が増加した SiGe 層となっており、SiGe/Si 界面付近では Si 基板と同様の方向で SiGe 層が形成されておりエピタキシャル成長していることが確認された。SunsVoc による疑似 IV 測定からは SiGe 層が p 型であることが示唆された。

第3章 参考文献

- [1] S. Fukami, Y. Nakagawa, Mel F. Hailey Jr., K. Gotoh, Y. Kurokawa, M. Nakahara, M. Dhamrin and N. Usami, *Jpn. J. Appl. Phys.* 58, 4 (2019)
- [2] 中原 正博、名古屋大学博士論文 (2021)
- [3] M. Nakahara, M. Matsubara, S. Suzuki, S. Fukami, M. Dhamrin, and N. Usami, *MRS Adv.* 4, 749 (2019).
- [4] A. J. McAlister and J. L. Murray, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 5, 4, 341-347 (1984).
- [5] R. W. Olesinski and G.J. Abbaschian, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 5, 2, 180-183 (1984).
- [6] J. L. Murray and A. J. McAlister, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 5, 1, 74-84 (1984).
- [7] M. Dhamrin, Presented at PVSEC-26 in Singapore (2016).

第4章 アニール条件による SiGe 層成長への影響調査

4.1 はじめに

第3章では、Al-Ge ペーストのスクリーン印刷とアニール処理による SiGe 層の形成プロセスについての解析が行われた。アニールの条件は、本プロセスにて最も SiGe 層の特性に影響を与える要素であると考えられることから、本章ではアニール中のガス雰囲気とアニール温度プロファイルを変更した実験を行い、アニール条件による SiGe 層成長への影響を調査した。

4.2 アニール中のガス雰囲気による影響

本節では、Al-Ge ペーストを印刷した Si 基板をアニールする際の雰囲気の影響についての実験及び結果について述べる。

4.2.1 試料作製方法

4.2.1.1 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%、D50：7.0 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。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スクリーン印刷用ペーストのビヒクルとした。Al と Ge の mol 比率が、70：30 となるように Al 粉末及び Ge 粉末を添加し、遊星回転ミキサーにより分散しペースト化を行った。スクリーン印刷性とペーストの均一性を良くするために、さらに三本ロールミルによる仕上げ分散を行いスクリーン印刷用のペーストとした。

4.2.1.2 評価基板作製方法

作製した Al-Ge ペーストを、スクリーン印刷により、4inch、抵抗率 10 Ω cm、厚み 500 μ m の n 型 Si(111)ウェハに印刷した。Al-Ge ペースト塗布量は、0.1mg/mm² (塗膜厚 60 μ m) 程度となるように条件を調整した。その後、100 $^{\circ}$ Cに設定したバッチ式オーブンにて 10 分間の乾燥を行い評価用の Al-Ge 層を有する Si 基板サンプルを得た。アニール炉のサイズに合わせて 20mm \times 20mm のサイズにレーザーによりダイシングした。

4.2.1.3 アニール条件

Al-Ge ペーストの塗布された Si 基板サンプルは、RTA 炉によりアニール処理を行った。アニール温度は図 4-1 に示すプロファイルで行い、20 $^{\circ}$ C/s で 500 $^{\circ}$ Cまで加熱した後、ペースト中の有機物を揮発させるため 30s 保持し、その後 5 $^{\circ}$ C/s でピーク温度の 1000 $^{\circ}$ Cまで昇温した。ピーク温度に到達した時点で冷却を開始し自然冷却により室温まで冷却した。本実験では、本研究プロセスの元となった結晶系 Si 太陽電池の BSF 形成のプロファイルに近

い高速での昇温と冷却のプロセスにて実験を行った[1]-[2]。アニール中のガス雰囲気を表 4-1 に示す条件で行い、ガス雰囲気として空気、酸素、窒素、アルゴンと酸素濃度を 0.05%、0.1%、0.5%、1%と混合して添加したアルゴンガスを用いた。ガス流量とアニールプロファイルは同じ条件となるようにアニールを行った。

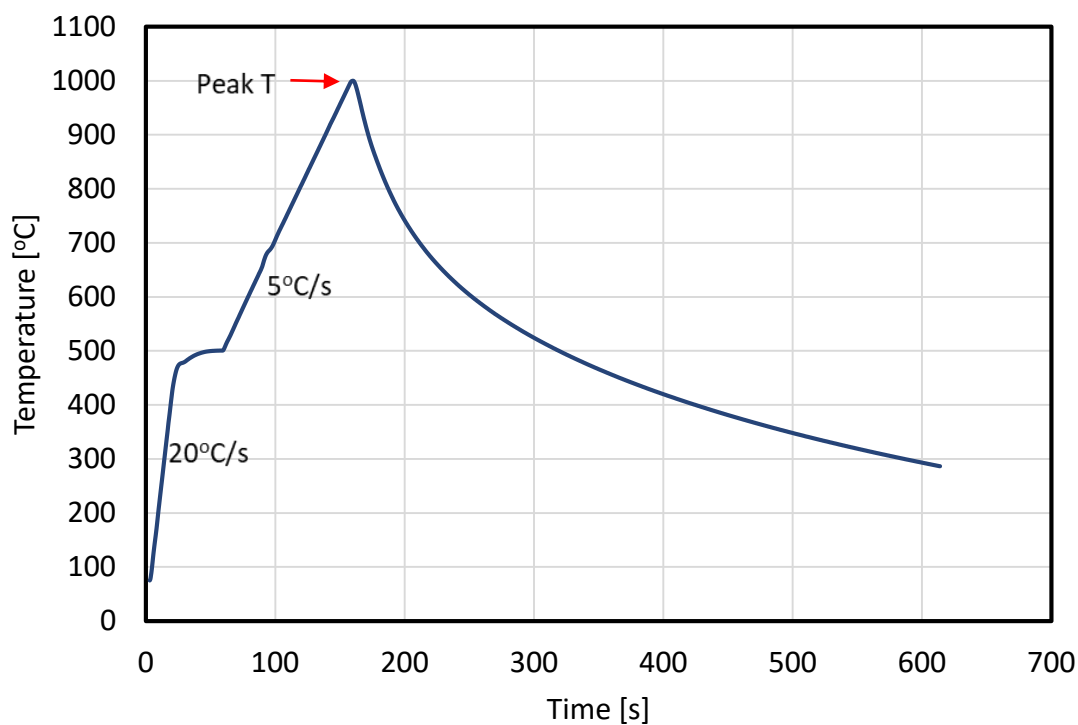


図 4-1 アニール温度プロファイル

表 4-1 アニールガス雰囲気条件

ガス雰囲気	酸素濃度	流量	ピーク温度	保持時間
Air	20-21 %	1 L/min	1000°C	0s
O ₂	>99 %	1 L/min	1000°C	0s
N ₂	100 ppm>	1 L/min	1000°C	0s
Ar	100 ppm>	1 L/min	1000°C	0s
Ar+O ₂ mix	0.05 %	1 L/min	1000°C	0s
Ar+O ₂ mix	0.1 %	1 L/min	1000°C	0s
Ar+O ₂ mix	0.5 %	1 L/min	1000°C	0s
Ar+O ₂ mix	1 %	1 L/min	1000°C	0s

4.2.2 SEM/EDX による評価

SiGe 層の形成状態を確認するため、Al-Ge ペーストを印刷した Si サンプルを、Air、O₂、N₂、Ar 雰囲気下でアニールし断面 SEM 観察を実施した結果を図 4-2 に示す。Air および O₂ 雰囲気でのアニールでは、すべてのペーストマトリックス層に Al および Ge の粉末形状が残っている。これは、雰囲気中の酸素によって Al 表面に Al₂O₃ 酸化膜が形成されて Si や Ge との反応が抑制されているとみられる。それにより、結果として形成された SiGe 層の厚みは薄く不均一であった。窒素雰囲気では、20 μ m 以上の SiGe 層が形成されたが、均一ではなく、Al-Ge ペースト残渣層には板状の層と Al の粉末粒子形状が残っている層が見られた。窒素も高温領域では Al と反応し窒化されるが、酸素より反応速度は緩やかなため[3]、Al 粉末表面の膜形成に差があることが示唆される。Ar 雰囲気では、SiGe 層の界面は均一で厚く形成されており、ペースト残渣層では Al 粒子の粉末形状は残っておらず全体が板状となっていることから、Al-Ge ペースト/Si 基板界面全体が均一に反応しているとみられる。

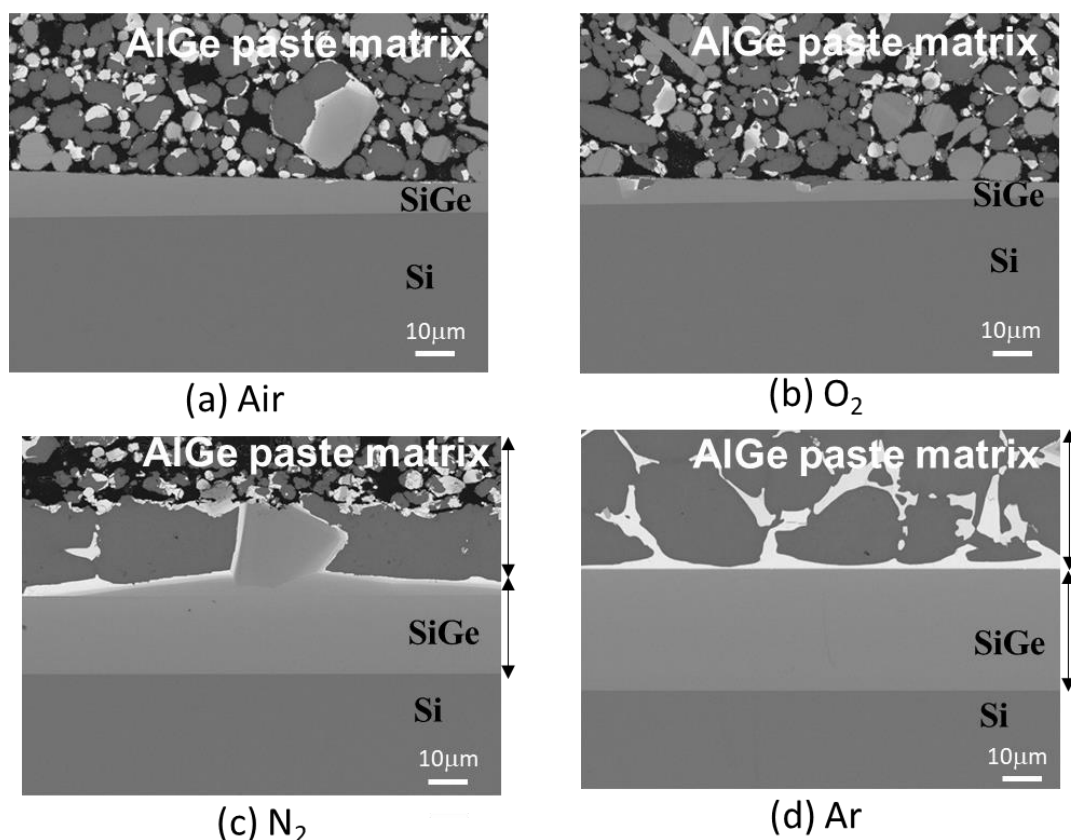


図 4-2 異なるガス雰囲気下、1000°Cにてアニールした試料の断面 SEM 画像
(a) Air, (b) O₂, (c) N₂, (d) Ar.

O₂ 雰囲気下の試料の基板とペースト残渣層との界面の SEM および EDX マッピングの画像を図 4-3 に示す。マッピングは、Si、Ge、Al の各元素について行われた。SEM 像と Al 元素マッピング像から、Al 粒子の周囲に厚い Al 酸化膜が形成されている可能性が高いことがわかる。

Si と Ge の元素マッピング画像から、Al 粒子の中が SiGe の組成に置き換わっており、粒子と基板、粒子間の小さな接触点から、Si と Ge が移動していると考えられる。Al 粒子表面の酸化により、接触面積が小さくなることで、Al と Si 基板との反応が少なくなると考えられる。

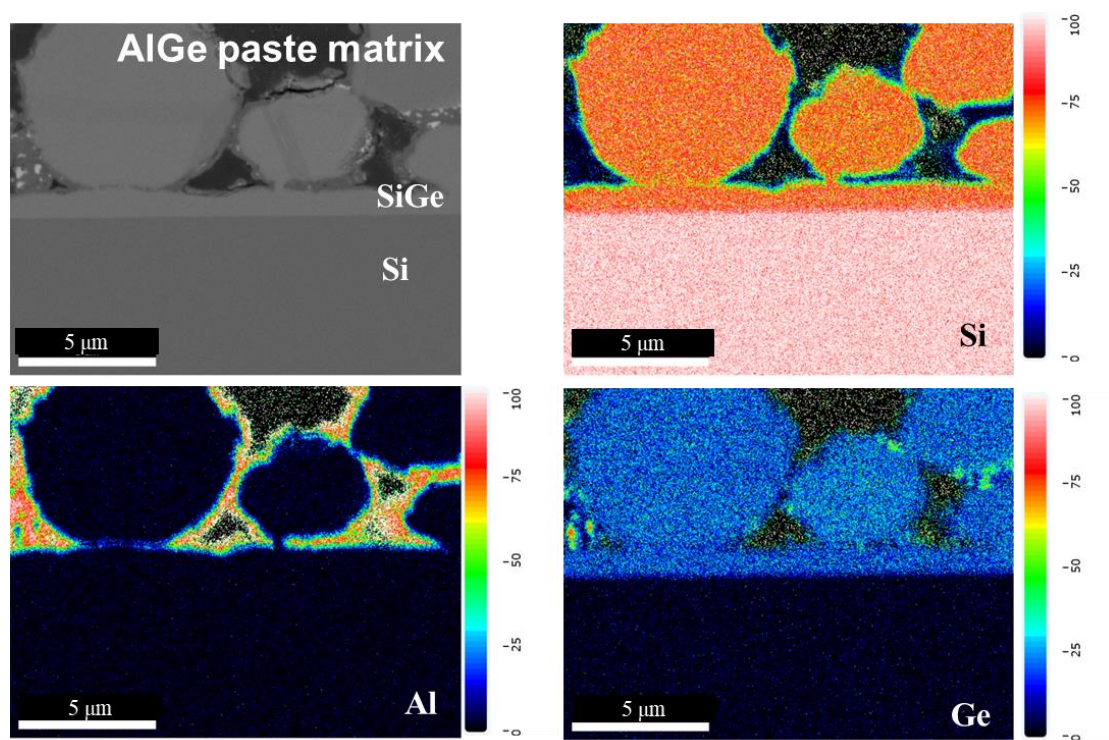


図 4-3 O₂ ガス雰囲気、1000°C でアニールした試料の断面 SEM 像と EDX マッピング像

以上の結果より酸素の影響が大きいと考えられることから、少量の酸素を混合した Ar ガス雰囲気下において同様にアニールを行った。それぞれの酸素含有 Ar 雰囲気下でアニールした試料の断面 SEM 像を図 4-4 に示す。Ar 雰囲気中の酸素含有量の増加に伴い、SiGe 層の厚さが減少し、不均一になっていくことが確認できる。同一条件でアニールした場合における SiGe 層の膜厚のバラつきの幅は±20%程度であることから、0.05%の酸素量の添加による SiGe 層の低下は有意な差であると考えられる。また酸素含有量の増加に伴い Al-Ge ペースト層の上側から、粒子形状が残存していくことが確認できる。これらの結果から、酸素含有量が 1%以下でも、Al 粉末の酸化に必要な酸素が供給され Al 表面を酸化し、酸化された Al は元素の移動経路が抑制され、Al-Si-Ge 合金化の反応が抑制されていると考えられる。

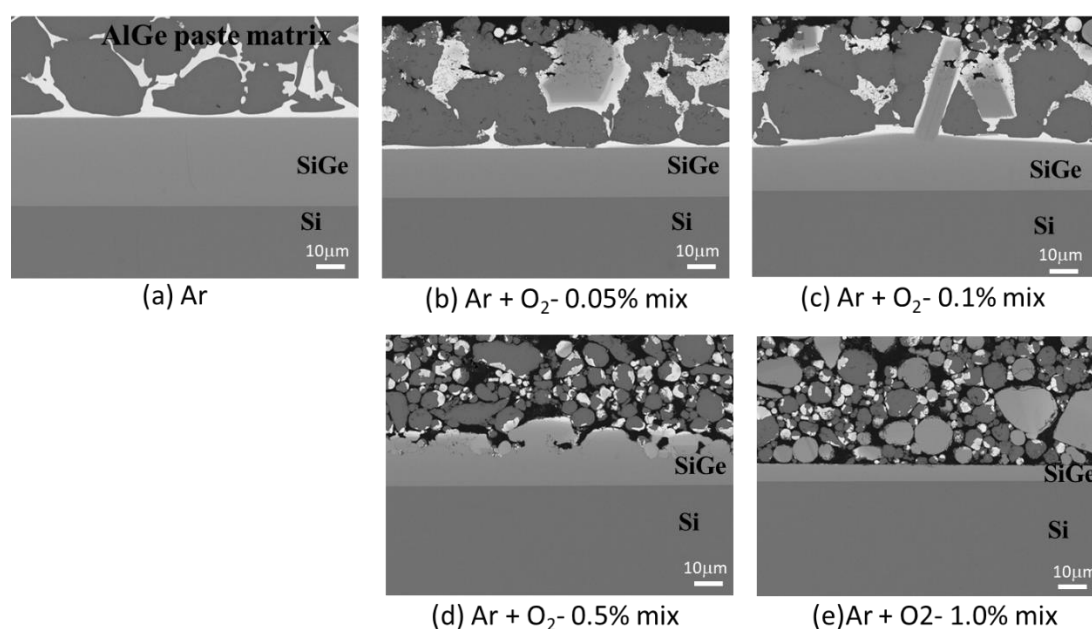


図 4-4 異なる酸素含有環境下、1000°Cでアニールされた試料の断面 SEM 像
酸素濃度：(a)0%, (b)0.05%, (c)0.1%, (d)0.5%, (e)1.0%, (e)0.5%

酸素を混合していない純粋な Ar 雰囲気下で 1000°Cのピーク温度でアニールした試料の断面 SEM/EDX マッピングの結果を、図 4-5 に示す。SiGe 層/Si 界面及び SiGe/Al-Ge ペースト界面は平行に形成されており、30µm 程度の厚膜の SiGe 層となっていることが確認できる。Al-Ge ペースト層中には Al-Ge ペースト/SiGe 界面からデントライド状に見える Ge 層も形成されていることが確認できる。第 3 章の結果から、Ge の単結晶ピークが 430°C 付近で現れることから、430°C 付近で表面に形成された Ge が Al-Ge ペースト/Si 界面に析出していると考えられる。Ar 雰囲気中では酸化の影響を受けないために、Al 粒子から液相

は溶出し全体が板状の Al-Si-Ge 液相となるために、状態図から予測される熱平衡に近い状態の Al:Si:Ge 組成が形成され、さらに Si 基板表面の全面が接触するため、元素の移動経路が多く、より熱平衡に近い状態の反応が行われると推測される。SEM 像と Al のマッピング像から Ar ガス雰囲気中でのアニールでは Al 粉末周囲の Al₂O₃ 自然酸化膜は Al 液相中に取り込まれ観測されず、粉末の Al が連結されることで板状の Al が形成されていると考えられる。その Al 液相内で Ge が析出することで SiGe 上部では図 4-5 のような構造となっていると考えられる。

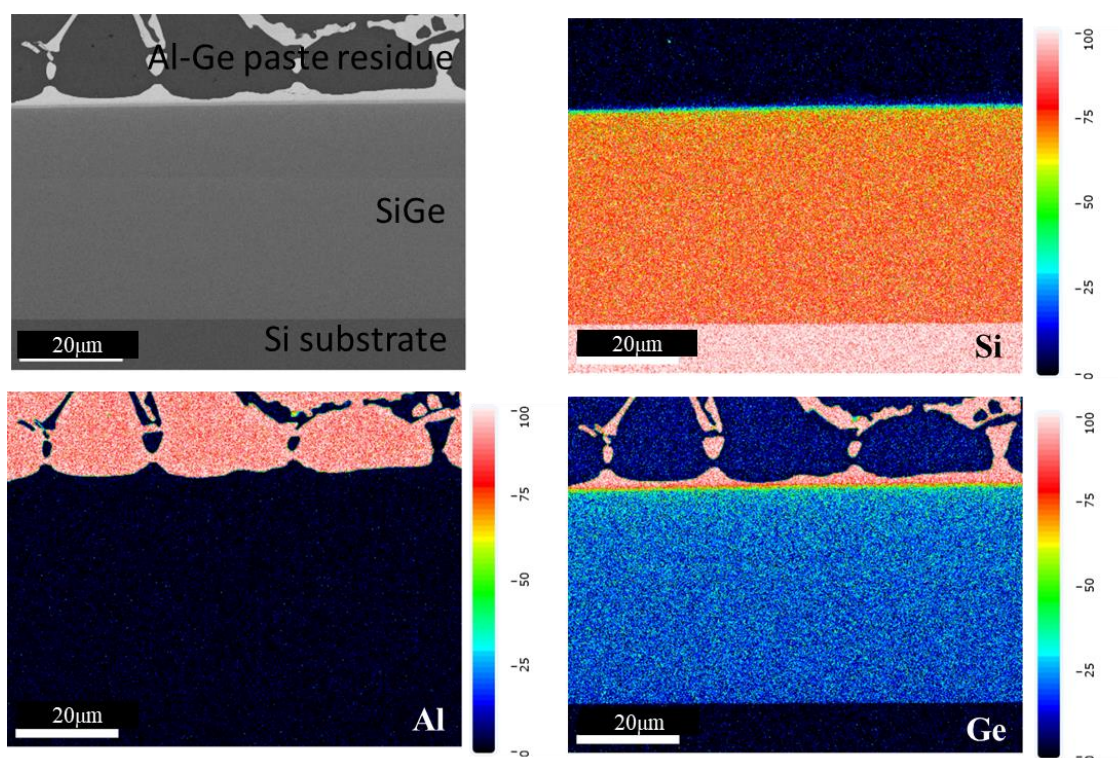


図 4-5 Ar ガス雰囲気下、1000°Cでアニールを施した試料の断面 SEM 像と EDX マッピング像

Al 粒子は、表面に自然酸化膜を有しており、アトマイズ後ではアトマイズ条件にも依存するが 50 Å程度であると報告されている[4]。その後の吸湿により表面は Al(OH)₃ の層が形成される。加熱により 250~350°Cで水和酸化物の分解が起こり結晶質の Al₂O₃へと変化する[6]。さらに高温になると、粉末粒子の表面 Al₂O₃と Al コアの間での熱膨張の差から、Al 粒子表面の Al₂O₃膜にクラックが生じ、雰囲気中に酸素が含まれている場合、顕著な酸化が起こる[4]-[8]。Al と Al₂O₃ の熱膨張係数はそれぞれ $24 \times 10^{-6}/K$ 、 $8 \times 10^{-6}/K$ 程度と差が大きいことから[9]-[12]、本実験においても、温度上昇に伴う Al コアの膨張により図 4-6 のよう

に表面の Al_2O_3 膜にクラックが生じ、酸化に必要な量の酸素に触れることで直ちに酸化し、Al 粒子間及び Si、Ge との接触が妨げられると考えられる。図 4-7 に示すように Al のクラック部と Si 及び Ge が接している場合、部分的に合金化の液相となり原子移動の径路が形成されることが考えられる。酸素含有雰囲気中では Al と Ge 及び Si との接点が少なくなり十分な Si が供給されず、原子の移動経路も制限されるため、薄く不均一な層となると考えられる。

Ar 雰囲気では熱膨張によるクラック部が酸化しないことから、クラック部から液相の Al が溶出し、Ge 及び Si と接触が増加し合金化による液相形成が進むと考えられる。Al 粒子同士も接触することで Al 粒子の自然酸化膜は液相中に取り込まれフラットな Al-Si-Ge の混合液相層となり Si 基板全面と接触すると考えられる。

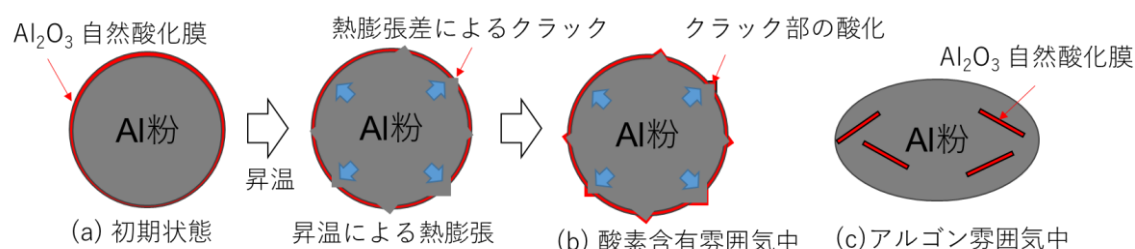


図 4-6 加熱中の Al 粒子の変化 (a)初期状態、(b)酸素含有雰囲気での昇温、
(c) アルゴン雰囲気中での昇温

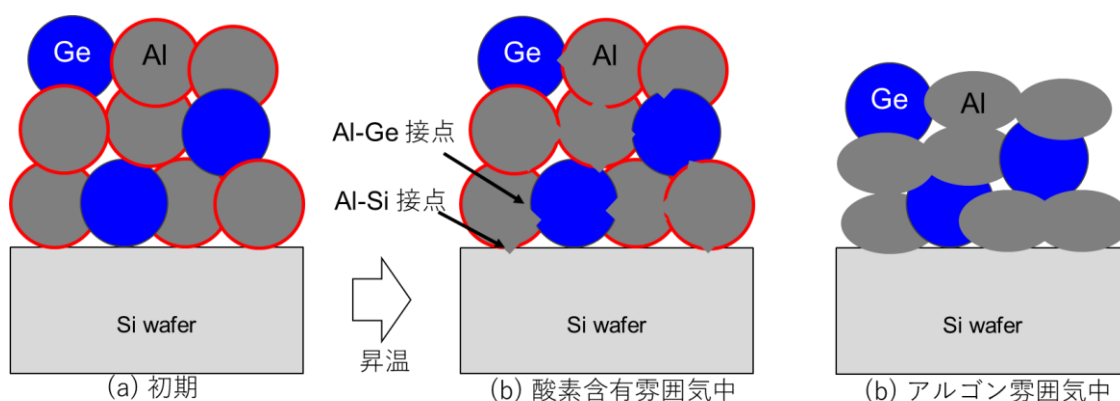


図 4-7 昇温時の Al-Ge、Al-Si 接点の形成断面概略図 (a)初期状態、
(b)酸素含有雰囲気での昇温、(c) アルゴン雰囲気中での昇温

4.3 アニール温度プロファイルによる影響

酸素の影響により Al と Ge 及び Si の反応が抑制されることが確認されたため、本節では、Ar ガス雰囲気下で Al-Ge ペーストを印刷した Si 基板をアニールする際のアニール温度プロファイルの影響についての実験及び結果について述べる。

4.3.1 試料作製方法

4.3.1.1 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%、D50：7.0 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。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スクリーン印刷用ペーストのビヒクルとした。Al と Ge の mol 比率が、70：30 となるように Al 粉末及び Ge 粉末を添加し、遊星回転ミキサーにより分散しペースト化を行った。スクリーン印刷性とペーストの均一性を良くするために、さらに三本ロールミルによる仕上げ分散を行いスクリーン印刷用のペーストとした。

4.3.1.2 評価基板作製方法

作製した Al-Ge ペーストを、スクリーン印刷により、2inch、抵抗率 1 Ω cm、厚み 700 μ m の p 型 Si(111)ウェハに印刷した。Al-Ge ペースト塗布量は、0.1mg/mm²程度となるように条件を調整した。その後、100 $^{\circ}$ Cに設定したバッチ式オーブンにて 10 分間の乾燥を行い評価用の Al-Ge 層を有する Si 基板サンプルを得た。アニール炉のサイズに合わせて 20mm \times 20mm のサイズにレーザーによりダイシングした。

4.3.1.3 アニール条件

Al-Ge ペーストの塗布された Si 基板サンプルは、RTA 炉によりアニール処理を行った。アニール温度は図 4-8 に示すプロファイルで行い、20 $^{\circ}$ C/s で 500 $^{\circ}$ Cまで加熱した後、5 $^{\circ}$ C/s でピーク温度まで昇温した。ピーク温度としては 800 $^{\circ}$ C、900 $^{\circ}$ C、1000 $^{\circ}$ Cの 3 つの条件で、ピーク温度に到達した時点で冷却を開始した場合とピーク温度で 5 分間保持した場合を検証した。保持時間について、ピーク温度に達した時点において、熱伝導の影響で Al-Ge 及び Si 基板内部での温度差がある可能性がある。装置の特性より、1 分程度の試料の加熱により、試料内部へ十分に熱が伝達し均一な熱分布となる。そこで、本研究では試料が十分に均一な熱分布になると考えられる 5 分間と設定した。ピーク温度からの冷却は自然冷却により行い室温まで冷却した。本実験で作製した試料のアニール条件は表 4-2 に示す。酸化による影響をさせるために、ガス雰囲気としては全てのサンプルで Ar ガスを用いた。

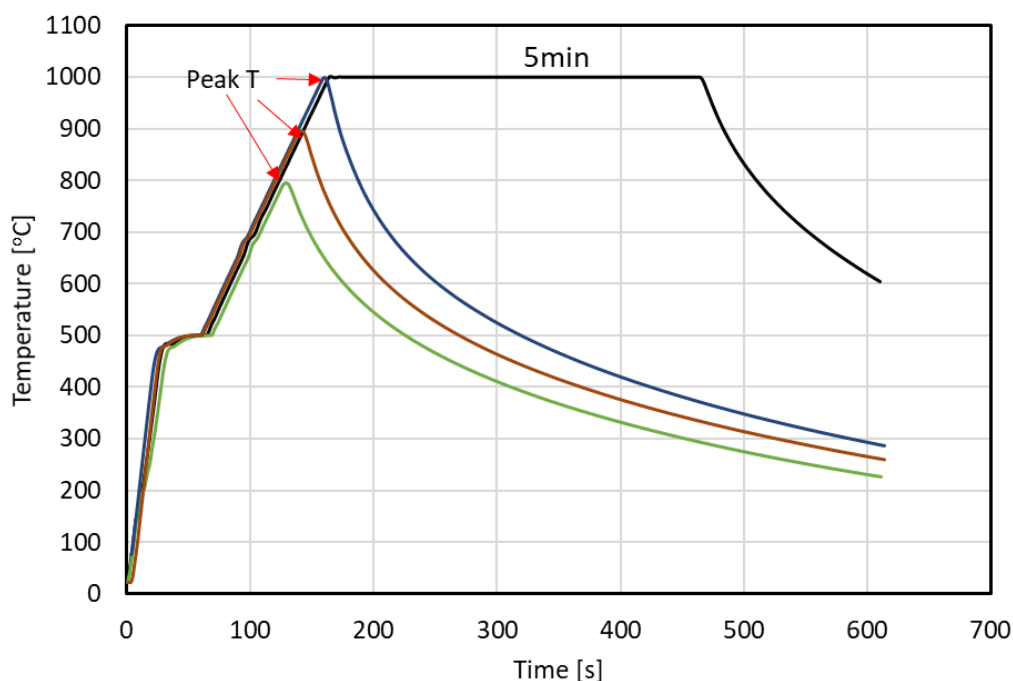


図 4-8 アニール温度プロファイル

表 4-2 アニール条件と試料名

Abbreviation	Peak temperature	Holding time	Ambient
800°C -0s	800°C	0s	Ar
900°C -0s	900°C	0s	Ar
1000°C -0s	1000°C	0s	Ar
800°C -5min	800°C	5min	Ar
900°C -5min	900°C	5min	Ar
1000°C -5min	1000°C	5min	Ar

4.3.2 SEM/EDX による評価

異なるアニールプロファイルで作製した SiGe 層形成サンプルの断面 SEM 画像を図 4-9 に示す。ピーク温度の上昇により、SiGe 層の厚みが明らかに増加していることがわかる。一方、ピーク温度での保持時間による SiGe 層の厚みの差は小さいことが確認された。基板から熔融した Si と固相のまま保持された Si の界面から SiGe が成長すると考えられることから、SiGe 層の厚みは、熔融する Si 量と比例すると考えられる。実験の結果から熔融する Si 量は温度に依存し、保持時間によつての差が小さいことから、温度を上昇するごとに熔融する Si 量は、本研究で用いた昇温速度と酸化の影響のない Ar ガス雰囲気下では、昇温と同時に平衡状態図から決まる飽和した Si 量が Al-Ge 液相に供給され Al-Si-Ge 液相を形成していると考えられる。

図 4-10 に示す Al-Si-Ge の 800°C、900°C、1000°Cにおける等温断面図から SiGe 層の厚みの変化について考察する。Al-Ge ペーストの Al:Ge 比率が 7:3 であることから、初期状態では図の点 a、点 c、点 e の組成であるが、昇温により Al-Ge 液相が形成され、そこに Si が Si 基板から供給されることで、図中赤矢印の方向に組成は変化していくと考えられる。800°C、900°C、1000°Cの温度では、それぞれ点 b、点 d、点 f へと変化し、その点での液相組成は青矢印で示す Al:Ge:Si 比率となることが示される。800°C、900°C、1000°Cの温度での Si 比率はそれぞれ、13%、23%、33%程度となっており温度によって Al-Si-Ge 液相として溶解する Si 量は増加していると考えられる。温度をピーク温度で保持した場合においても、Al-Si-Ge の液相組成は Al-Si-Ge の三元状態図で決まる特定比率を維持するため、Si 基板からの Si 溶解量は大きく変化せずに SiGe 層の厚みは同等になっていると考えられる。

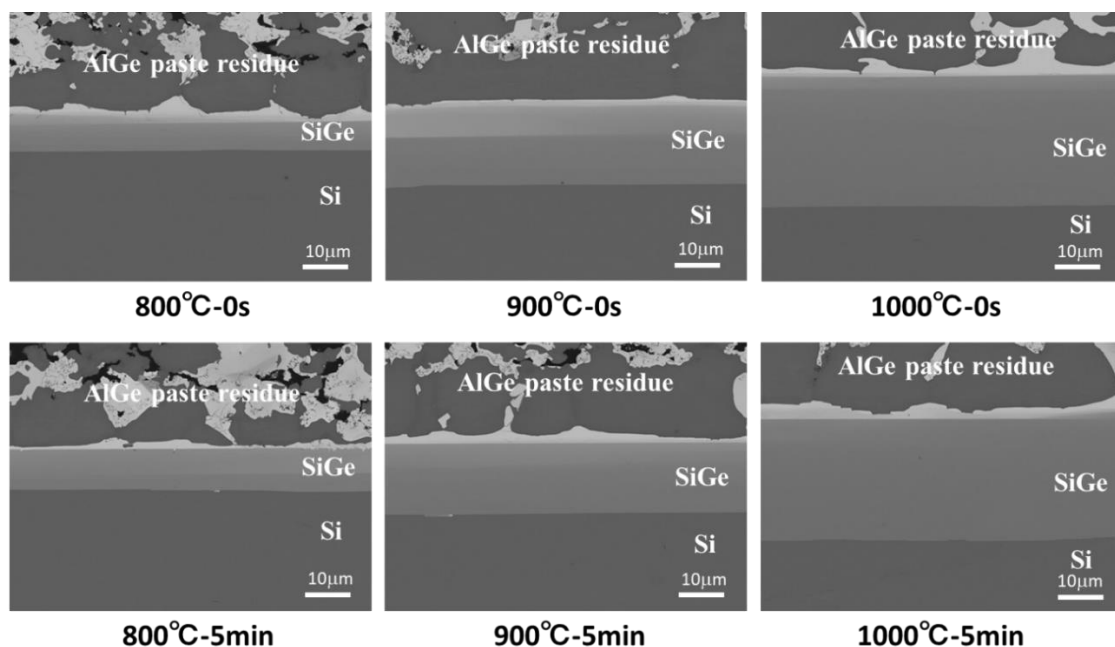


図 4-9 アニール条件を変化させて形成した SiGe の断面 SEM 画像

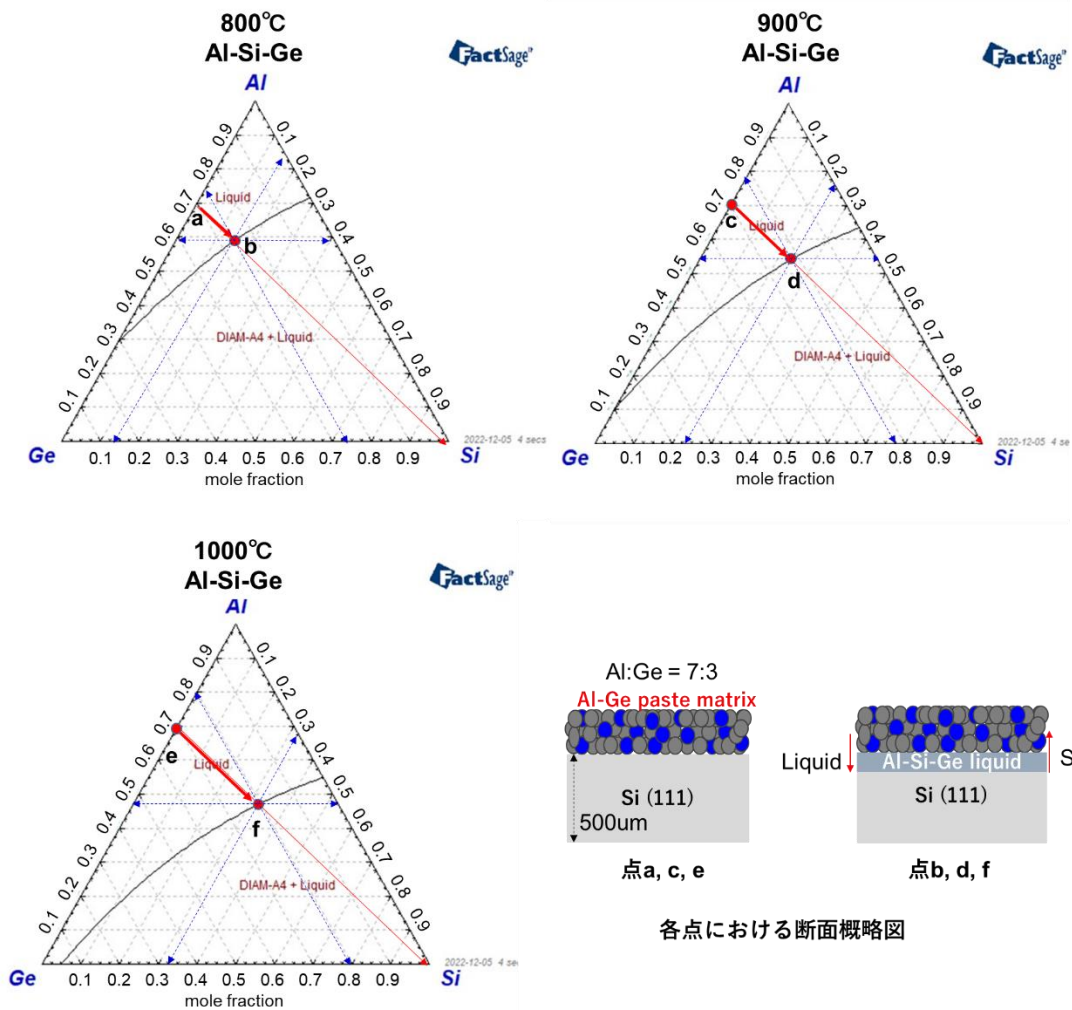


図 4-10 Al-Si-Ge の等温断面図（800°C、900°C、1000°C）と等温断面図中の各点における断面イメージ図（右下）

続いてアニール後の試料の SiGe 層と Al-Ge ペースト残渣層の元素分布について EDX にて評価した。図 4-11 に 1000°C-0s の試料、図 4-12 に 1000°C-5min の試料を SiGe 層の Si、Ge、Al 元素マッピングの結果を示す。これらのマッピング像からは、Al は SiGe 層では検出されず、固相の合金としては残留していないことがわかる。一方これまでの議論から、ドーパントとしての原子は残留していると考えられる。Al は Si 結晶及び Ge 結晶に対する固溶度が低いため、Al-Si-Ge 液相の冷却による SiGe エピタキシャル成長過程で Al-Ge ペースト残渣層に排斥されて Al が残留しないことが示唆される。Si と Ge の元素マッピングの結果からは SiGe 層/Si 界面は明確に分離され、界面はほぼ平坦であることが確認された。

図 4-13 は、SEM 像の赤線を横切るように撮影した EDX 分析による元素比のプロット

した 1000°C-0s 試料のグラフである。この図から、Si 基板側の SiGe/Si 界面で Ge 濃度が急峻に増加し、その後、表面に向かって Ge 濃度が徐々に増加していることがわかる。SiGe 層は Al-Si-Ge 液相をソースとして Si 基板側から成長し、表面に向かうにつれて液相中の Si 濃度が減少し、Ge 濃度が増加した組成傾斜 SiGe が形成されると考えられる。SiGe 層中の表面付近で階段状に Ge が増加しているのは、その近傍で積層欠陥が形成されたことにより、SiGe/Si 界面からの傾斜に従わず Ge 濃度が急激に変化したと考えられる。また、Al-Ge ペースト残渣/SiGe 界面にも Ge 結晶が見られ、これは 500°C 付近で Si が全て固相化した後に、Al-Ge の共晶温度である 420°C 付近で Ge と Al が固相化する際に析出した結晶であると考えられる。

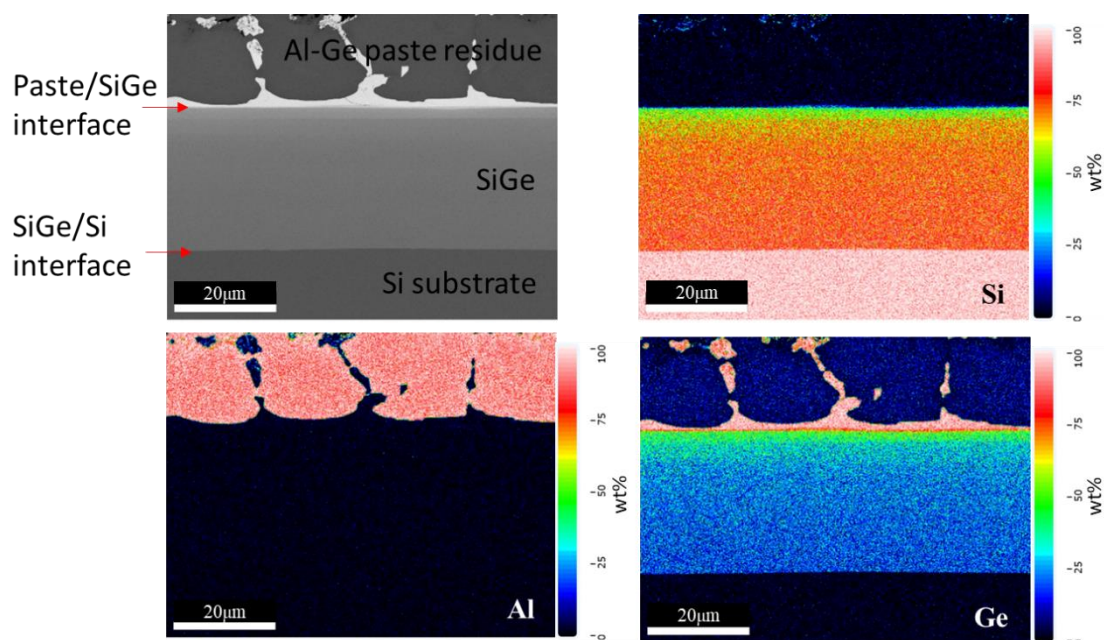


図 4-11 Ar 雰囲気、1000°C-0s でアニールして形成された SiGe の断面 SEM(左上)/EDX マッピング像 (Si, Al, Ge 元素マッピング)

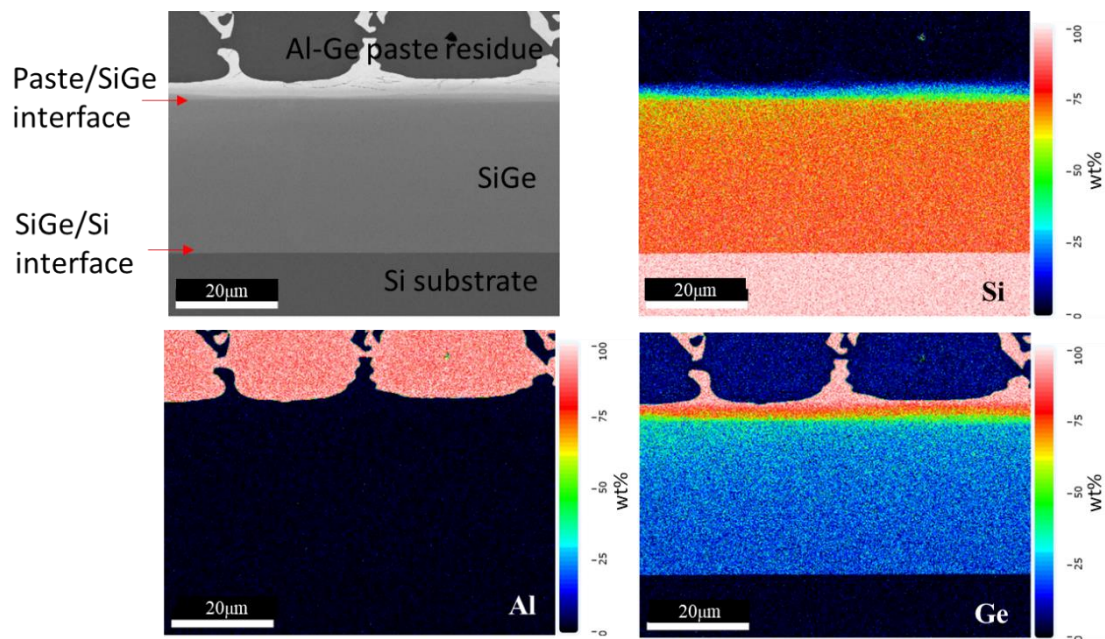


図 4-12 Ar 雰囲気、1000°C・5min でアニールして形成された SiGe の断面 SEM(左上)/EDX マッピング像 (各元素)

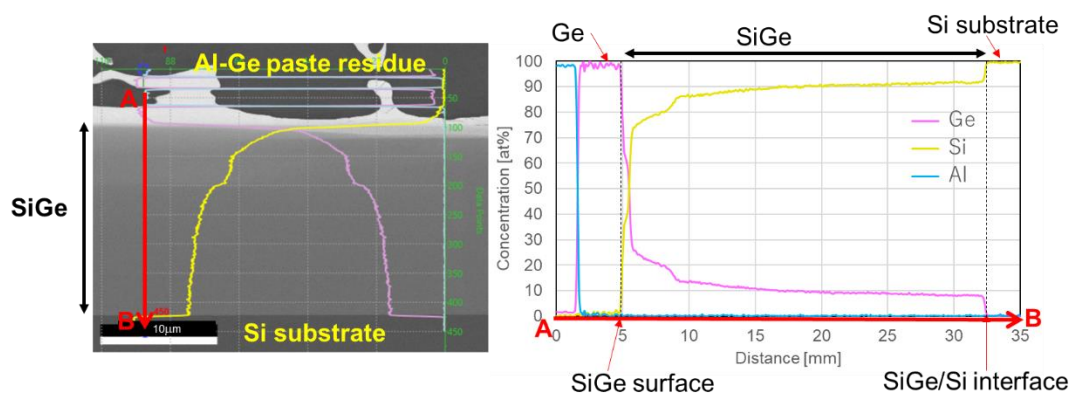


図 4-13 形成された SiGe の断面 SEM 像(左)及び EDX 分析による元素ラインプロファイル (右) (試料 1000°C・0s)

4.3.3 XRD による評価

アニール後の試料において、Al-Ge ペースト残渣層を希塩酸でエッチングした後、XRD 装置により Si135 回折点近傍の XRD-RSM 測定を行い、形成された SiGe 層の歪み状態を確認した。本測定では、図 3-11 に示した XRD-RSM 測定よりも、高精度の測定を行った。図 4-14 に、1000°C・5min 試料の SiGe を測定した結果を示す。Si 基板由来の Si135 回折点のピークと、成長した SiGe 層の $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 135 回折ピークの Q_x 、 Q_z 値から、面内方向

及び面直方向での格子定数は共に、Si ピークでは面内方向 5.431Å、面直方向 5.431 Å、SiGe ピークでは面内方向 5.448 Å、面直方向 5.448 Å と算出できる。面内方向と面直方向で同じ格子定数となっていることから、SiGe 結晶はほぼ緩和していると考えられる。緩和状態の $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ の格子定数と組成 x の関係は下式で表されることが示されている[15]。

$$a_{\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x} = (5.431 + 0.20x + 0.027x^2) \text{ \AA}, \quad T = 300$$

SiGe のピークの緩和した格子定数から Ge 濃度比率は 8.4%と算出され、図 4-13 右の EDX による Ge 濃度プロファイルの SiGe/Si 界面付近の濃度に一致する。格子定数の大きくなる方向へピークが伸びていることから EDX で測定されたプロファイルの様に、表面に向かって徐々に Ge 組成が増加していると考えられる。歪み緩和方向に成長する結果については、熱処理条件やペースト組成を変更した先行の研究[13]-[14]における、SiGe 厚みの異なる条件においても同様の結果となっているため、本手法においては SiGe/Si の界面付近での転位により歪みが緩和されると考えられる。

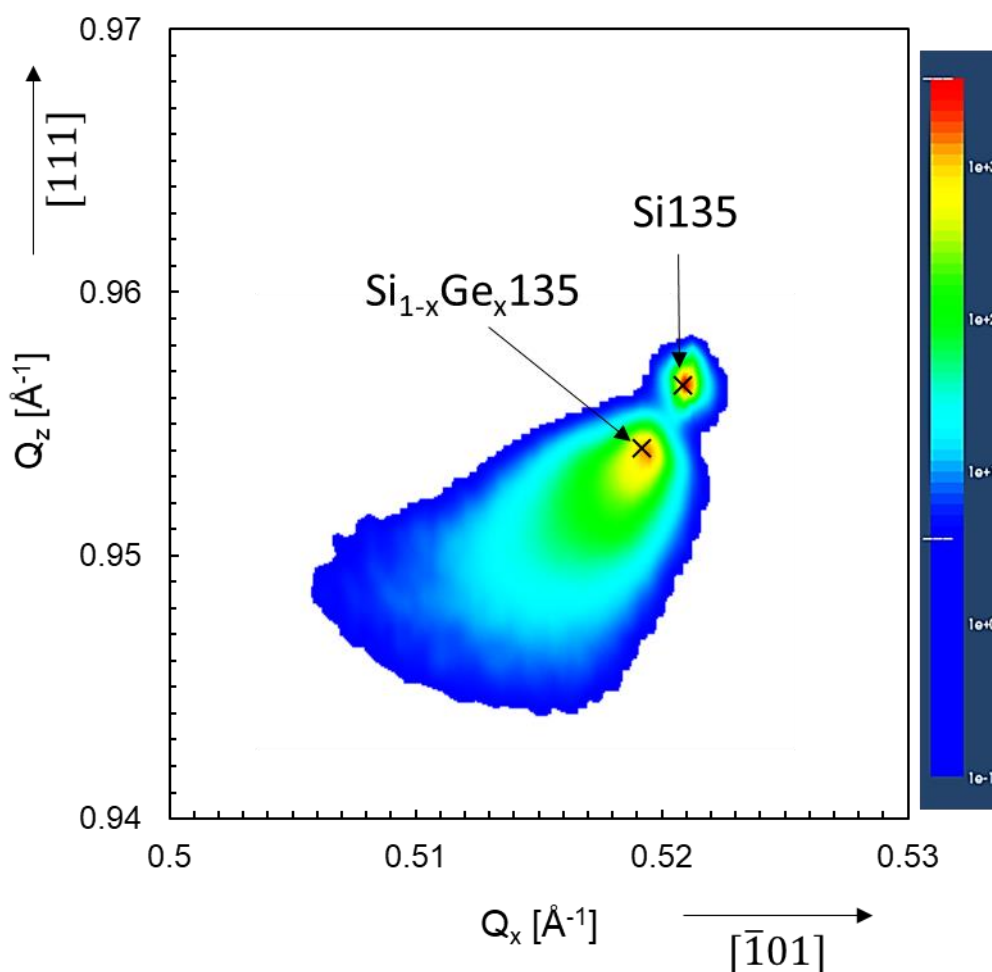


図 4-14 XRD-RSM 測定結果 (試料 1000°C-5min、Si135 回折点付近)

4.4 結論

これらの結果から、Al-Ge ペーストのスクリーン印刷と短時間のアニール処理により、歪みが緩和された厚さ 30 μm 以上の単結晶 SiGe のエピタキシャル成長が可能であることが示された。形成される SiGe 層の厚さはアニール中のガス雰囲気と温度プロファイルにより制御できることを確認した。

酸素を含む雰囲気下では Al-Ge ペースト中の Al 粒子が酸化により Ge や Si との接点が抑制されることから、SiGe 成長の反応が抑制されることが確認された。同時に酸素濃度を調整することで SiGe 層の厚みは制御できる可能性が示された。

アニール温度プロファイルによる影響としては、SiGe 層の厚みは、アニールのピーク温度による影響が大きく、ピーク温度での保持時間による影響は小さいことが確認された。これは、ピーク温度によって、液相となる Al-Si-Ge 液相の組成が決定することを示しており、本研究での昇温速度 5 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ では、Al-Si-Ge の三元状態図から予測される組成へと昇温中に直ちに变化してそれ以上は変化していないと考えることができる。さらに昇温速度を上げる場合は、Al-Si-Ge の状態図に従うかどうかは検証する必要があるが、本実験からは、昇温速度は 5 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ より遅い場合は、本実験と同様の Si が液相中へ溶融すると考えられる。そのため、短時間の昇温時間で SiGe 層の成長に必要な熱平衡状態の Al-Si-Ge 液相が形成できることが示された。

これらの結果は、本研究の簡便な方法で形成した SiGe 層を III-V 族太陽電池用の仮想基板として利用するために、SiGe 層の厚みを制御し 30 μm 以上の膜を形成できること示している。本手法はスクリーン印刷とアニールのみという簡便なプロセスであるため、大面積の基板にも容易に適用できることが期待される。

今後、SiGe を仮想基板として利用するためには、アニール後の Al 残留層や不均一な Ge 層をエッチングで除去し、さらに化学機械研磨 (CMP) により SiGe 表面を改良し、SiGe/Si 基板上に CVD や MBE で半導体デバイスを結晶成長するのに適した表面状態にする必要がある。本実験では、研磨に必要と考えられる 10~20 μm 深さでの SiGe 層中の Ge 濃度は 10at%程度であったことから、80at%の高濃度化にむけてさらに条件を検討していく必要がある。本研究では、欠陥についての評価は深く検証されていないが、SiGe/Si 界面での格子緩和のための転位が貫通転移として現れる可能性がある。同様のプロセスで形成した、SiGe 表面の貫通転移密度は $10^7\text{-}10^8\text{ cm}^{-2}$ であることから[16]、高品質なデバイス層の形成の為に SiGe 層表面の貫通転移密度をさらに低減する必要があり、アニール条件やその他の形成条件による転位密度への影響についても今後の課題として調査していく必要がある。

第 4 章 参考文献

- [1] F. Huster, Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, 1466 (2005)
- [2] Jonas Krause, Robert Woehl, Daniel Biro, 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Spain, pp1894-1904 (2005)
- [3] S. Ito, I. Ebato, H. Fukui, N. Koura, N. Yoneda, J Ceram Soc. Japan, 100, 5, 629-633 (1992)
- [4] A. Nylund, Doctoral thesis, Chalmers University of Technology (1993).
- [5] M. A. Trunov, S. M. Umbrajkar, M. Schoenitz, J. T. Mang, E. L. Dreizin, J. Phys. Chem. B 2006, 110, 26, 13094-13099 (2006).
- [6] M.A. Trunov, M. Schoenitz, E.L. Dreizin, Propell. Explos. Pyrot. 30 (2005) 36-43.
- [7] P. Krizik, M. Balog, E. Illekova, P. Svec, I. Matko, M. Stepanek, M. Nosko, F. Simancik, Euro PM2011, PM Lightweight Materials
- [8] P. Krizik, M. Balog, E. Illekova, P. Svec, I. Matko, M. Stepanek, M. Nosko, F. Simancik, J Mater Process Technol,214,6 (2014)
- [9] S. Hasani, M. Panjepour, M. Shamanian, Oxid Met 78, 179–195 (2012).
- [10] Kenichi Hirano, Netsu Sokutei 15, 1, 10-18 (1988)
- [11] White, G.K., Minges, M.L., Int J Thermophys 18, 1269–1327 (1997)
- [12] F. C. Nix and D. MacNair, Phys. Rev. 60, 597 (1941)
- [13] 中原 正博、名古屋大学博士論文 (2021)
- [14] S. Fukami, Y. Nakagawa, Mel F. Hainey Jr., K. Gotoh, Y. Kurokawa, M. Nakahara, M. Dhamrin and N. Usami, Jpn. J. Appl. Phys. 58, 4 (2019)
- [15] J. P. Dismukes, L. Ekstrom, and R. J. Paff, The Journal of Physical Chemistry 68, 10, 3021-3027 (1964).
- [16] K. Fukuda, S. Miyamoto, M. Nakahara, S. Suzuki, M. Dhamrin, K. Maeda, K. Fujiwara, Y. Uraoka and N. Usami, Scientific Reports, 12, 14770 (2022).
<https://doi.org/10.1038/s41598-022-19122-7>

第5章 熱力学計算によるシミュレーション

5.1 はじめに

本研究の SiGe 成長プロセスは Al 合金液相を媒介した液相成長であり、Al-Ge-Si の三元状態変化から、形成される SiGe の特性を予測できると考えられる。本章では、熱力学計算ソフトを使用して、計算状態図 (CALPHAD: Calculation of Phase Diagrams) からの成長プロセスの過程の考察と、熱力学平衡計算による Al-Ge-Si 液相の凝固シミュレーションを行い、実験の結果との比較を行った。これらの計算には熱力学データベースと熱力学の法則から熱力学平衡状態を予測する熱力学計算ソフト FactSage[1]-[3]を使用した。FactSage は汎用の熱力学計算ソフトであり、過去の実験から導出されている、様々な系の熱力学データベースのギブスエネルギーの値を用いて計算を行う。複数の元素とその混合比率を指定し、一定温度・一定圧力となる閉じた系において、ギブスエネルギーが最小となる状態を計算により導出することで、選択した複数元素の純物質と混合物の相状態を予測する。これにより、データベースのある組成の系について、計算状態図の描画や、温度と圧力を変化させたときの相状態変化を計算により予測することができる。本研究では、Al-Ge-Si の三元の系を用いて、各温度での等温断面図、及び Al-Ge 比率を固定した Al-Ge と Si の状態図を描画し、これまでの実験を元に、SiGe 層を厚くする条件についてを考察する。さらに、熱力学平衡計算により、本研究プロセスに合わせた条件での Al-Ge-Si 組成の冷却時の組成変化を計算することで、形成される SiGe 層中の Ge 濃度プロファイルを予測し Ge 濃度を上げる手法についてを検討した。

5.2 熱力学計算による計算状態図

Al-Si-Ge の三元の等温断面図 (800°C、900°C、1000°C、1200°C) を計算した結果を図 5-1 に示す。本研究のプロセスでは、初期状態の Al-Ge の組成は Al-Ge ペーストの組成としてみることができると考えられる。また、温度が上昇するにつれて、合金液相化により Si 基板から Si が供給されると考えることができる。供給可能な Si 量 (Si 基板) は Al-Ge の量 (ペースト塗布量) に対し十分大きいことから、温度が上昇するにつれて、Si が 100%となる点に向かって Al-Si-Ge 液相の組成が変化していくと考えられる。この前提から、本手法での Si の溶融する量を予測する。これまでの実験結果からは、Si の溶融した領域に SiGe 層が形成されると考えられ、Si の溶融量が SiGe 層の厚みに比例すると考えられる。そのため、Si の溶融量を計算することが SiGe 層の厚みの制御に関連するパラメータとなる。

Al-Si-Ge の等温断面図では液相線は温度が上昇するごとに Si の溶融量が増加する方向に変化する。各温度での Al-Si-Ge の液相組成 (図 5-1 中の赤点) は、液相線と Si が供給される (Si 比率が増加する) 方向である赤線上の交点となる。温度を上げると、Al-Si-Ge の組成は図中の赤矢印の方向に変化する。1200°Cまで上昇させた場合では、初期状態では、Al が 70%、Ge が 30%であった組成は、Si 基板から供給される Si により、Al が 29%、Ge が 12%、Si が 59%の液相となっていることが等温断面図から読み取れる。そこから、Al-Ge

ペーストの塗布量を 1 mol とした場合は 1.44 mol の Si が溶融すると計算することができる。

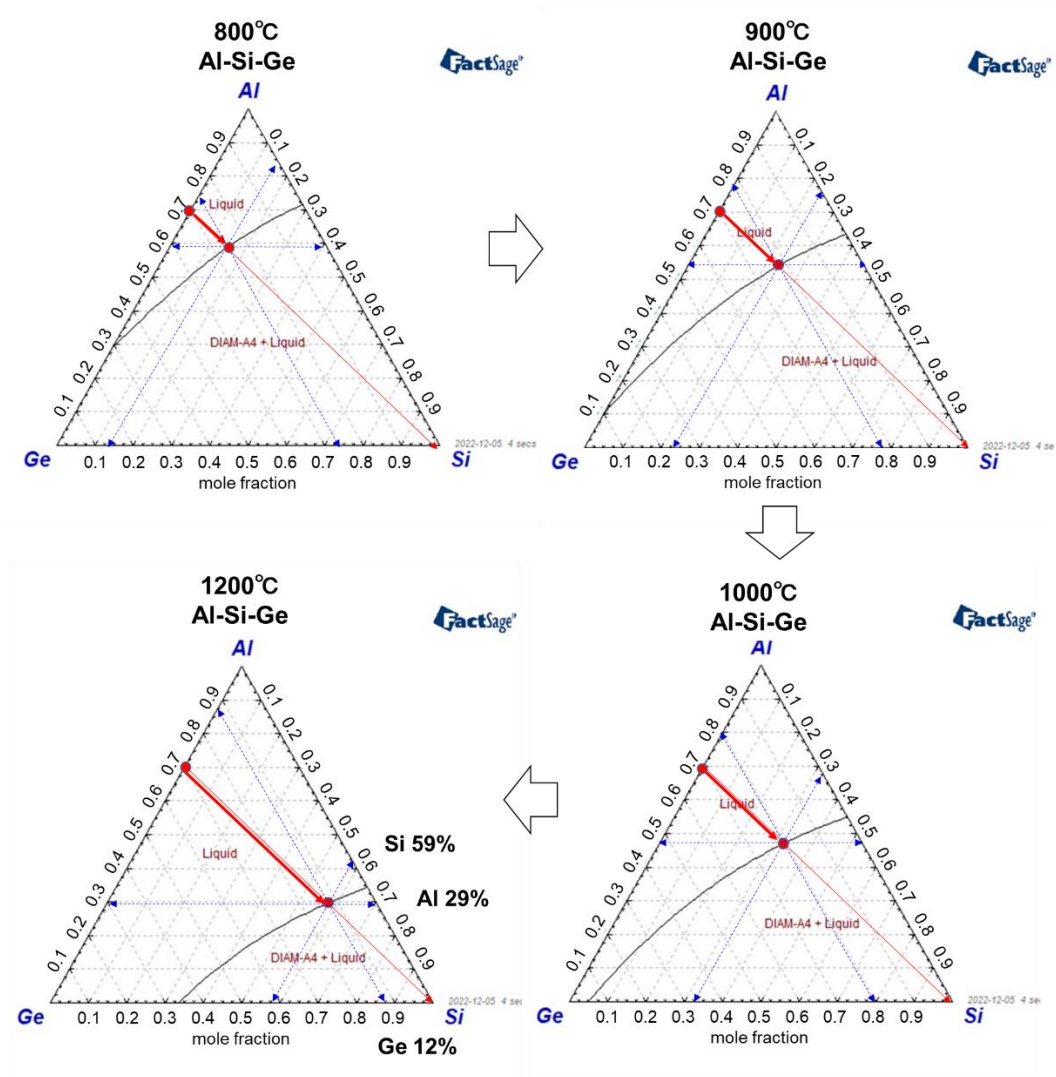


図 5-1 Al-Si-Ge 三元の 800°C、900°C、1000°C、1200°Cにおける等温断面図とアニール昇温中の組成変化

本研究の手法では、初期状態の Al-Ge 比率は Al-Ge ペーストと同じと考えることができることから、Al-Ge ペーストの比率を変更した場合の Si 溶融量を熱平衡状態図から計算するために、Al:Ge の mol 比率を変更した場合の Al-Ge と Si の擬二元系状態図を計算した。

横軸を mol 分率として計算した計算状態図を図 5-2 に示す。この状態図は、前述した各温度の三元等温断面図において、初期状態の Al-Ge 比率（ペースト中 Al-Ge 比率）から Si 100% へ向かう線に沿って切り出した状態図として見ることができる。これにより、Al ペーストによる 1.4.1 にて論じた Al ドープ Si の再結晶化プロセスの様に溶融する Si 量を計算できると考えられる[4]。

ここで計算状態図から Al-Ge の適用量（ペースト塗布量）を 1mol と仮定して Si の溶融量を推測する。これまでの議論から、Al-Ge ペースト層が溶融し、そこに Si 基板から Si が供給されると考えられることから液相線を Si 比率が増加する方向へ移動して最終のピーク温度で Si の溶融量は決定すると考えられる。ピーク温度 1000°C 及び 1200°C の場合を考えると、それぞれの状態図の赤線と液相線が交差する点がピーク温度での Si の比率となる。そこから Al-Ge の塗布量を n_{Al-Ge} mol とした場合の Si 溶融量 $n_{Si,dis}$ は、状態図のピーク温度の液相線の Si 比率 $L(T_{peak})$ から式 6 で計算することができる。Al-Ge ペーストを 1mol とした場合の 1000°C と 1200°C における Si 溶融量を各状態図から読み取り計算し、横軸を Al-Ge ペースト中の Al 比率、縦軸を Si 溶融量としてプロットした結果を図 5-3 に示す。この結果から、Si 溶融量は Al-Ge ペーストの Al 比率が多いほど増加し、ピーク温度を上げることでも増加することがわかる。ピーク温度を 1000°C から 1200°C まで上げた場合は、Al-Ge ペースト mol 比率 7:3 のペーストでは Si 溶融量は 3 倍程度増加し SiGe 層の厚みもそれに伴い 3 倍程度増加すると予測できる。この結果から、Al 比率を下げた Al:Ge=1:9, 3:7 の場合においても、温度を 1200°C まで上げることで、Al:Ge=7:3 の 1000°C の場合と同様の Si を溶融できると考えられる。それにより、Al:Ge=7:3 の 1000°C でアニールした場合に 30 μ m 程度の SiGe 層が形成されていたことから、それと同様の厚みの SiGe 層が形成できる可能性が考えられる。

$$n_{Si,dis} = n_{Al-Ge} \cdot \frac{L(T_{peak})}{1 - L(T_{peak})} \quad \text{式 6}$$

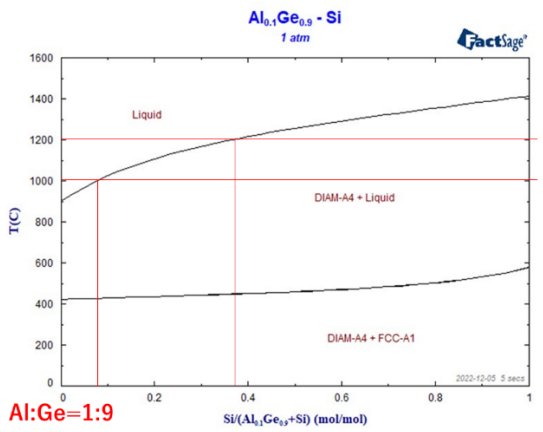
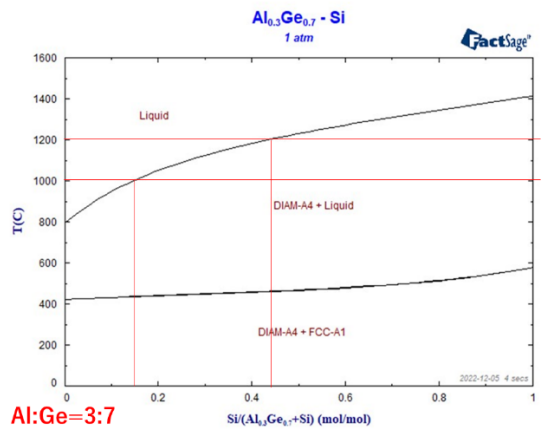
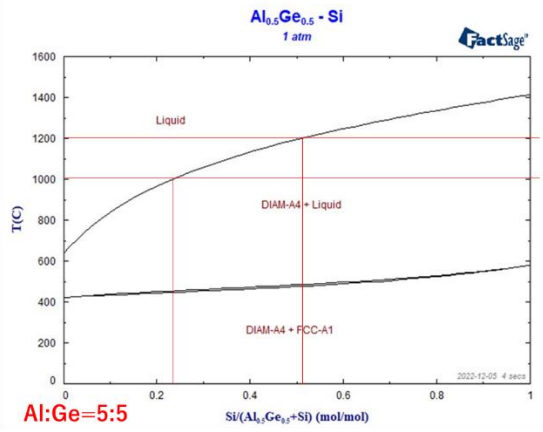
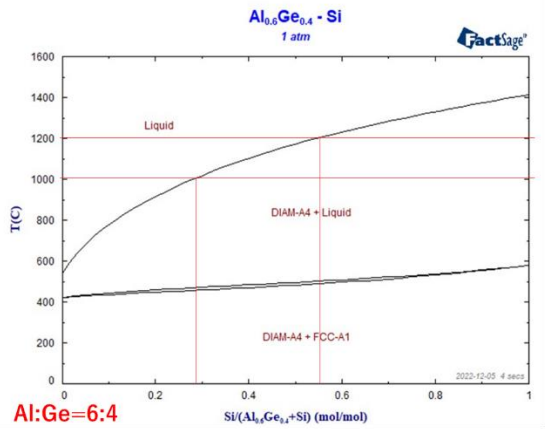
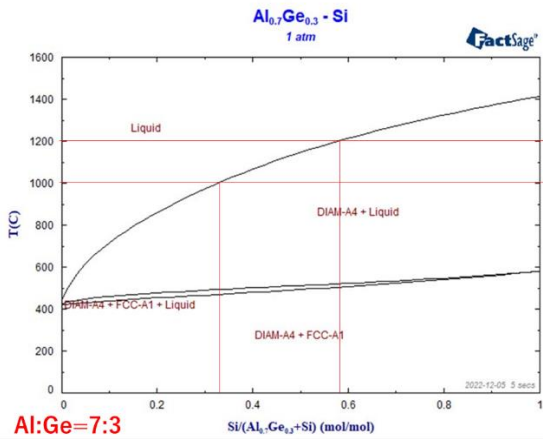
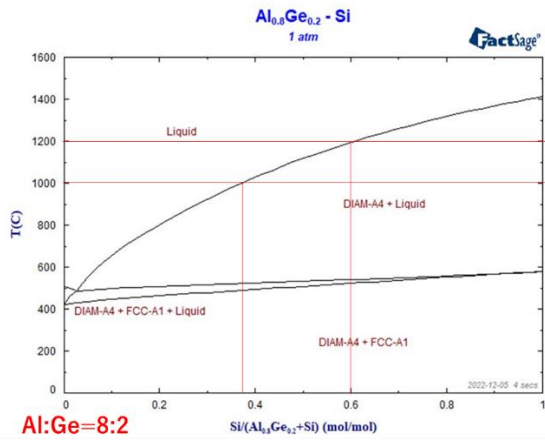


図 5-2 初期状態の Al-Ge 組成を変更した計算状態図

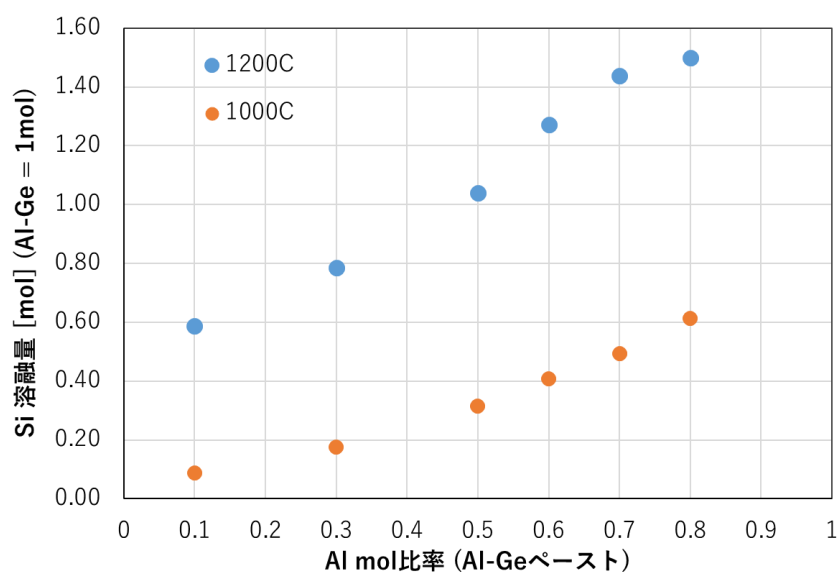


図 5-3 Al-Ge の比率と Si の溶融量の関係

5.3 熱力学平衡計算による凝固シミュレーション

高温での Al-Ge-Si 合金液相から、冷却されて固相への変化する際の各元素の変化に関する計算を熱力学平衡計算により行った。Al-Ge-Si 合金の凝固パスについては、Scheil モデル[5]から解析された値に近い実験値となることが確認されている[6]-[7]。Scheil モデルは、(1)液相から形成された固相内では拡散が起こらない、(2)液相内では無限に早い拡散係数を有する、(3)固液界面では平衡が存在している、といった仮定条件のあるモデルで実際の液相から固相への凝固パスと一致する場合が多い。本研究による Al-Ge ペーストを使用した手法でも Scheil モデルで計算した結果と類似した結果であることが報告されている[8]。本研究で用いている Al-Ge ペーストと Si 基板から形成された Al-Ge-Si 液相からの凝固パスについて、Scheil モデルを使用した計算により SiGe 形成のシミュレーションを行い、形成される SiGe 層中の Ge 濃度の予測を行った。シミュレーションの結果を実験の結果と合わせて SiGe 形成に関する考察を行った。

Al-Ge を 1mol、Si を 1.5mol を混合した状態から、1200°Cの熱平衡状態から Scheil モデルの凝固パスによる相状態の計算を行った。ここで Ge の供給量が多いほど SiGe 層中の Ge 濃度は増加すると予想でき、5.2 節の結果から、Al:Ge の Ge 比率を増やした場合でも 1200°C であれば SiGe 層の厚みを増加させることができると予測されるため、本検討ではこれまでの実験のピーク温度より高温の 1200°Cからの冷却とし、Al-Ge の mol 比率を Al:Ge = 7:3, 5:5, 3:7 とした場合の冷却時の液相変化を計算した。各元素の各温度における液相量の計算結果をプロットしたグラフを図 5-4 に示す。ここでの Al-Ge の mol 比率は、本研究プロセスでの Al-Ge ペーストの Al:Ge 比率として見るができることから、ペーストを変化させた際のそれぞれの液相変化として考えることができる。1200°Cの状態ではすべての Al:Ge 比率で添加された Al 量は全て液相化しており、5.2 節の結果と同様に Al 比率が多いほど Si

の液相量は多いことがわかる。Al は 430°C 付近まで全ての量が液相化していることから、Si と Ge を液相として保持するための溶媒として作用していると考えられる。第 3 章の結果においても、420°C~430°C で Al と Ge が固相化していると見られ、図 5-4 の 430°C 付近で液相量が急激に減少し固相化しているとみられることから本計算結果と同様に相変化が起こっていると考えられる。液相の減少分は固相変化すると考えられることから、冷却過程の特定の温度 T にて、Al-Si-Ge の液相から固相変化した Si と Ge は SiGe として固相を形成すると考えられる。Si の液相量の傾き $\Delta L_{Si}(T)$ は固相化した Si の量、Ge の傾き $\Delta L_{Ge}(T)$ は固相化した Ge の量とみることができることから、固相化する SiGe の Ge 濃度を式 7 で計算することができる。図 5-4 の液相変化から、それぞれの温度での SiGe の Ge 濃度を計算してプロットしたグラフを図 5-5 に示す。適用する Al-Ge ペーストの Al:Ge 比率において、Al 比率が増加するにつれて、Si 溶解量は増加し SiGe 層の厚みは増加するが、SiGe 層中の Ge 濃度は低下するトレードオフの関係であることが予測される。

$$C_{Ge,SiGe} = \frac{\Delta L_{Ge}(T)}{\Delta L_{Si}(T) + \Delta L_{Ge}(T)} \quad \text{式 7}$$

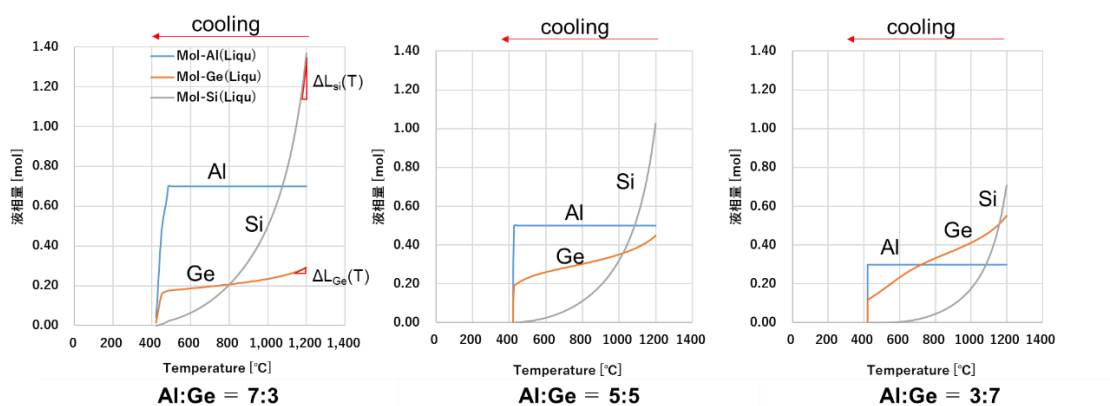


図 5-4 1200°Cからの冷却による Al, Ge, Si の液相変化計算結果
Al:Ge 比率 (左) 7:3 (中) 5:5 (右) 3:7

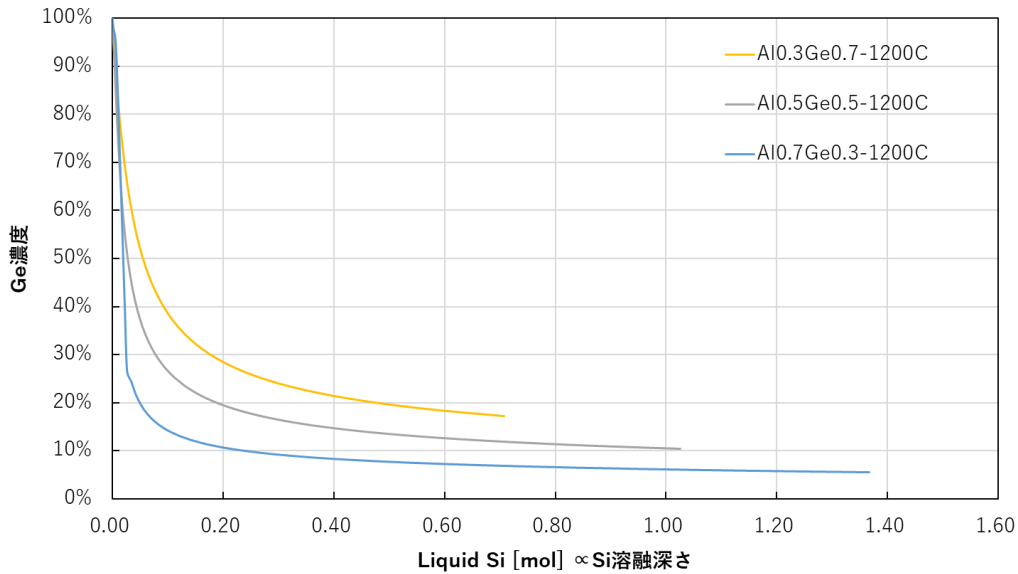


図 5-5 冷却の液相変化から算出した Ge 濃度プロファイル

計算の結果と実際のプロファイルと比較するために、Al 粉と Ge 粉の mol 比率を Al:Ge =7:3、5:5、7:3 の比率で混合したペーストを作製し、第 4 章と同様の条件にてスクリーン印刷を行い、1200°Cのピーク温度となるように Ar 雰囲気中でアニールを行った。作製したそれぞれのサンプルをカットし断面から形成された SiGe 層中の Ge 濃度を表面から SiGe 層を横断するラインプロファイルを EDX により測定した。Ge 濃度シミュレーションの結果に、実験により測定した Ge 濃度を、横軸を SiGe 層の深さとして測定値を点でプロットした結果を図 5-6 に示す。このとき、5.2 節の計算状態図からの Si 溶解量の予測値を示した図 5-3 において、Al-Ge ペーストの Al 比率 0.7 の 1000°Cにおける Si 溶解量は 0.48mol であり、前章までの実験結果では、Al:Ge=7:3 のペーストにおいて、1000°Cでアニールにより形成される SiGe 層は 30μm の結果が得られていることから、30μm/0.48mol = 62.5μm/mol となるように横軸をフィットさせた。1200°Cでアニールした実験計算と計算した値と比較すると、差分は 4%程度の近い値となっていることから、Si 溶解量から SiGe 層の厚みの傾向を予測できると考えられる。本シミュレーションでは、理論的には Al-Ge ペーストの Al:Ge 比率と適用量、及び冷却開始温度の初期状態を変更することで、Si 基板厚みまでの SiGe 層の厚み及び Ge 濃度 100at%までの予測が可能となる。しかしながら、実際の工程では Al-Ge 適用量及び温度を増加させ、Si 基板からの溶解深さが増加した場合、元素の拡散距離が大きくなり、Scheil モデル条件から外れる可能性があり、シミュレーションとの差が大きくなる可能性がある。それぞれの Al:Ge 比率で Ge 濃度は実測値の方がわずかに低い結果となっているが、表面近傍以外では似たプロファイルとなっていることが確認できる。今回の計算では、固相化した Si と Ge はすべて SiGe 層の形成に使用されると仮

定しているが、実際の凝固プロセスでは、SiGe 層のみでなく、Al-Ge ペースト層中にも SiGe が析出していることが前章までの結果から確認されており、その影響が反映されている可能性がある。熱分布等による組成分布についても考えられることから、さらに高精度にシミュレーションを行うためにはアニール中の試料内部の熱分布などの物理計算についても考慮していく必要があると考えられる。一方、深さと濃度についての相関は、本シミュレーションによっても確認できる。そのため、本 Scheil モデルによるシミュレーションにより、SiGe 層の厚みと Ge 濃度は、Al-Ge ペーストの比率や適用量、ピーク温度等の初期条件を変更することで、目標とする 30 μm と Ge 濃度 80at%以上となる条件を予測することができると考えられる。今回の実験結果と計算からは、Al:Ge 比率を 3:7 と Ge 比率を上げた場合においても 20 μm の深さでの Ge 濃度は 23at%程度であることから、1 回のアニールでは高濃度 Ge を得ることが難しい可能性がある。一方で SiGe 層形成後に Al-Ge ペースト層へ Ge を供給し再度アニールする等の条件を適用することで、一度形成された SiGe 上にさらに SiGe 層を形成することになり、Ge 濃度を高濃度化できる可能性がある。これらの条件についても本シミュレーションにより同様に計算できると考えられることから、目標とする SiGe 層の厚みと Ge 濃度となる条件を探索することで、SiGe 層の形成条件を絞ることができると予想される。

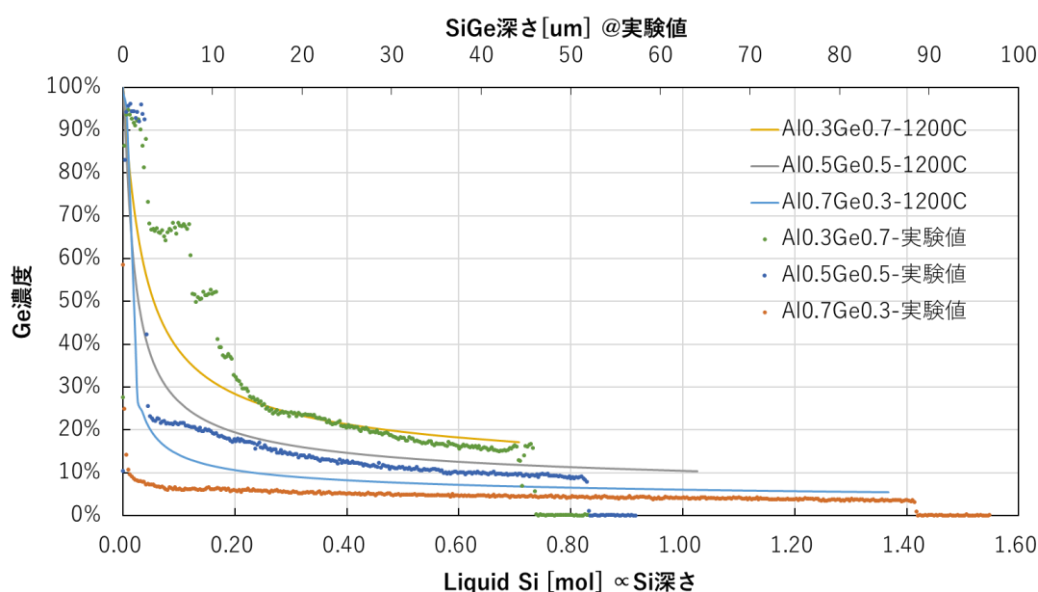


図 5-6 シミュレーションによる Ge 濃度プロファイルと
実験による Ge 濃度ラインプロファイル EDX 測定結果との比較

5.4 結論

Al-Ge と Si の反応を計算状態図と熱力学平衡計算から考察した。SiGe の厚みと相関のあ

る Si の溶融量は、Al-Ge の Al:Ge 比率と適用量が既知であれば計算状態図から予測できることが示された。さらに、熱力学平衡計算による Scheil モデルを使用した冷却中の液相変化の計算から、SiGe 層中の Ge 濃度プロファイルを予測した。Al-Ge の Al:Ge 比率を変更して Ge 濃度プロファイルを計算した結果と、Al-Ge ペーストの Al:Ge 比率を変更して実際にアニールし、EDX の分析から測定した Ge 濃度プロファイルと比較したところ相関のあるプロファイルとなっていることが確認された。適用する Al-Ge ペーストの Al:Ge 比率において、Al 比率が増加するにつれて、SiGe 層の厚みは増加するが、SiGe 層中の Ge 濃度は低下するトレードオフの関係であることが予測された。一方、Al-Ge の Ge 比率を上げた Al:Ge 比率 3:7 とした場合においても、アニールピーク温度を 1200°C まで増加させることによって、SiGe 層の厚みは 30 μ m 以上まで増加させることができることが確認された。

以上の結果より、本研究の SiGe の成長過程は、熱力学計算により予測できる合金液相の Scheil モデルの凝固プロセスにより説明できることが確認された。実際の反応では Si 基板からの固相形成と Al-Ge ペースト内部での析出の影響もあると考えられることから表面近傍での予測はさらにパラメータの考慮が必要となると考えられる。しかしながら、表面近傍は、後の工程で平坦化のために研磨される必要があるため、本研究における計算により、条件を探索することで目標とする SiGe 層の厚み 30 μ m と 20 μ m 深さでの Ge 濃度 80at% を実現するための条件を探索することができると考えられる。

第 5 章 参考文献

- [1] C.W. Bale, P. Chartrand, S.A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R. Ben Mahfoud, J. Melançon, A.D. Pelton, S. Petersen, *Calphad*, 26, 189-228 (2002)
- [2] C.W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S.A. Decterov, G. Eriksson, K. Hack, I.-H. Jung, Y.-B. Kang, J. Melançon, A.D. Pelton, C. Robelin, S. Petersen, *Calphad*, 33, 2, 295-311 (2009).
- [3] C.W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S.A. Decterov, G. Eriksson, A.E. Gheribi, K. Hack, I.-H. Jung, Y.-B. Kang, J. Melançon, A.D. Pelton, S. Petersen, C. Robelin, J. Sangster, P. Spencer, M-A. Van Ende, 54, 35-53 (2016)
- [4] F. Huster, Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, 1466 (2005)
- [5] E. Scheil, *Z. Metallkd.*, 34 70 (1942)
- [6] K. Ohsasa, M. Ohmiya, T. Ohmi and M. Kudoh, *Bulltein of the Faculty of Engineering Hokkaido University*, 156 (1991)
- [7] 大笹 憲一, 大宮 光裕, 大参 達也, 工藤 昌行, *軽金属*, vol43, 3, 139 - 145 (1993)
- [8] 中原 正博、名古屋大学博士論文 (2021)

第6章 結論

本研究では、III-V族太陽電池層成膜のための基板として使用できる可能性のある SiGe/Si 基板を形成する手法について検討した。Al-Ge ペーストのスクリーン印刷とアニール処理による簡便で低コスト、かつ高速なプロセスを用いて、Si 基板上へ SiGe 層のエピタキシャル成長させる手法について、プロセスの解析とアニール雰囲気やアニール温度プロファイルによる SiGe 層の厚み及び Ge 濃度への影響を評価した。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。

6.1 SiGe 成長過程の解析

Al-Ge ペーストに用いる粉末において、Al 粉末と Ge 粉末の混合粉、及び Al-Ge 合金粉末を使用しペーストを作製した。作製した Al-Ge ペーストを Si 基板上にスクリーン印刷を行い、ヒーターを備えた XRD 装置に設置し、900°Cをピーク温度とするアニール中の結晶変化を評価した。Al 粉末と Ge 粉末の混合粉と Al-Ge 合金粉の場合で、液相となる温度は異なることが確認された。混合粉においては、Al 単体では通常 660°C程度で液相となるが、熱膨張と Si 及び Ge の接触により液相化となる温度が低下していると考えられる。Al-Ge 粉末においては状態図から読み取れる液相化温度に近い値である 420°C前後となっていた。冷却中はどちらのペーストにおいても、ピーク温度から低下することで SiGe のピークが現れた。Al 液相は、430°C付近まで全て液相として存在しており、Si と Ge を溶融する溶媒として作用していることが示唆された。430°Cから 420°Cにかけて全ての液相が固相化して反応が終了していることが確認された。液相形成の均一性については Al-Ge 合金粉の方が優れると予想されるが、Al 粉と Ge 粉の混合粉でも形成される SiGe 層の厚みと濃度の差は小さいことが確認された。SiGe 層の厚みや Ge 濃度の高濃度化のための研究では、作製や Al:Ge 比率を変更することの容易な混合粉で条件を検討し、生産レベルでは Ge 組成の分散性の観点から Al-Ge 合金粉末を使用するのが好ましいと考えられる。

形成された SiGe 層は Si 基板と同じ方位に成長しており歪み緩和したエピタキシャル成長していることが XRD-RSM 及び断面 EBSD の測定から確認された。また、形成された SiGe 層へ微量の Al が残存しており、p 型 SiGe となっていることが SunsVoc 測定により確認された。

6.2 アニール条件による SiGe 層成長への影響

Al-Ge ペーストをスクリーン印刷した Si 基板をアニールする条件を変化させた評価を行った。雰囲気を変更した実験において、Air、O₂、N₂、Ar を使用した場合において、Air と O₂ 雰囲気下では形成される SiGe 層は薄く、N₂ と Ar 雰囲気下では厚い SiGe 層が形成された。Ar 雰囲気に 0.05~1.0%の O₂ を添加した雰囲気下では、酸素濃度が増加するごとに SiGe 層の厚みが低下しており、Al 粉末の酸化により Al と Ge 及び Si との接点が減少し Al-Si-Ge 液相形成が抑制されることが示された。アニール温度プロファイルを 800°C、900°C、

1000°Cのピーク温度及び保持時間を 0s と 5min で条件でアニールを行った結果、温度により SiGe 層の厚みは増加するが保持時間による影響は小さかった。このことから、昇温中において、温度により決まる飽和した量の Si が液相に供給されていることが示唆された。これにより、O₂ 濃度とピーク温度を制御することで SiGe 層の厚みを制御できることが確認された。これにより SiGe 層の厚みを 30μm 以上とすることを達成した。SiGe 層中の Ge 濃度は 10at%程度であるため 80at%の Ge 濃度に向けて高濃度化が必要である。

6.3 熱力学計算によるシミュレーション

Al-Ge ペーストと Si 基板を使用した SiGe 形成プロセスについて、熱力学計算ソフト FactSage の計算により、計算状態図を作図し、熔融する Si 量を予測した。Al-Ge ペーストの Al:Ge 比率と温度によって熔融する Si 量が変わることが確認でき、熔融する Si 量を制御することで SiGe 層の厚みを制御できることが確認された。また、熱力学平衡計算による、ピーク温度 1200°Cからの凝固シミュレーションにより、冷却中の Al、Ge、Si 液相の変化を計算した。Al:Ge 比率が、7:3、5:5、3:7 とした場合の計算において、各温度において固相となる Si と Ge の量から、Ge 濃度を計算し Ge プロファイルのプロットした。実験結果と比較するために、Al-Ge ペーストの Al:Ge 比率が、7:3、5:5、3:7 のペーストを作製、アニールし、EDX により Ge 濃度プロファイルを測定した。シミュレーション結果と同じグラフにプロットすると、表面以外の領域では相関のあるプロファイルとなっていることが確認された。これにより、適用する Al-Ge ペーストや温度プロファイルによって、Ge 濃度プロファイルを予測できることが示された。実際の凝固では Al-Ge ペースト層でも結晶が現れていたことから表面近傍での予測、及びより高精度な Ge 濃度予測するためには更なるパラメータ検討が必要となると考えられる。計算により、SiGe 層の膜厚と Ge 濃度を上げるための条件を予測できることから、多段階でのアニール等、別のアプローチにおいてもパラメータを調整し Ge 濃度プロファイルを予測することで、Ge 濃度を上げるための実験効率を上げることができると考えられる。

6.4 今後の課題と展望

本研究では、Al-Ge ペーストと Si 基板による、Si 基板上への SiGe エピタキシャル層形成についての形成プロセスの解析と評価を行ってきた。その結果、SiGe 層の厚みと Ge 濃度を制御できる可能性が示された。形成された SiGe 層は 30μm 以上の厚みを得られたが、SiGe 層中の 10μm 深さでの Ge 濃度については 10at%程度である。成膜用基板とするためには Ge 濃度 80at%以上が必要とみられるため、さらに条件を変更したシミュレーションと、SiGe 形成後にさらに Al-Ge ペースト層へ Ge 粉を供給し再度アニールする 2段階のアニールなどにより Ge 濃度を上げる方法が提案される。

本手法で形成された SiGe 層は、表面を平坦化するためのエッチング、ラッピング、CMP の条件について調査され、III-V 族太陽電池層成膜のための基板として使用できる表面状態

とする検討が求められる。さらに、アニール条件による結晶への欠陥についての評価をエッチピット密度や透過型電子顕微鏡、カソードルミネッセンス測定等による手法により評価し、欠陥量を制御するための検証が求められる。また、本研究プロセスで形成された SiGe 層は Ge 濃度の勾配があり、Al-dope された p 型となることから、SiGe 層上部へさらに III-V 族太陽電池層を成長させるデバイス化に向けて、この SiGe 層に適した成膜層や電極などのデバイス構造が設計される必要がある。今後、上記の課題が解決されることにより、低コスト III-V 族多接合型太陽電池用の実用化が期待される。

研究業績リスト

本研究に関する原著論文

- **Shota Suzuki**, Moeko Matsubara, Hideaki Minamiyama, Marwan Dhamrin and Yukiharu Uraoka, SiGe Epitaxial Growth on Si Substrate Using Al-Ge Paste, ECS Transactions, 108, 5, 71 (2022).
- **Shota Suzuki**, Moeko Matsubara, Hideaki Minamiyama, Marwan Dhamrin, Yasufumi Fujiwara, Yukiharu Uraoka, In-situ X-ray diffraction analysis of SiGe liquid phase growth on Si using Al-Ge paste, Materials Chemistry and Physics, accepted (2023).
- **Shota Suzuki**, Moeko Matsubara, Hideaki Minamiyama, Marwan Dhamrin and Yukiharu Uraoka, Effect of annealing ambient on SiGe layer formation using Al-Ge paste for III-V solar cell application, Japanese Journal of Applied Physics, submitted.
- Keisuke Fukuda, Satoru Miyamoto, Masahiro Nakahara, **Shota Suzuki**, Marwan Dhamrin, Kensaku Maeda, Kozo Fujiwara, Yukiharu Uraoka and Noritaka Usami, Epitaxial growth of SiGe films by annealing Al-Ge alloyed pastes on Si substrate, Scientific Reports, 12, 14770 (2022)
- 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 (2020)

本研究に関する特許

- 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

- **Shota Suzuki**, Moeko Matsubara, Kosuke Tsuji, Takashi Kuroki, Hideaki Minamiyama, Marwan Dhamrin and Yukiharu Uraoka, “Screen-Printing SiGe Layer on Si substrate for III-V Solar Cell Application”, SiliconPV, SiliconPV Conference 2022, Konstanz 2022, Poster
- **Shota Suzuki**, Moeko Matsubara, Hideaki Minamiyama, Marwan Dhamrin and Yukiharu Uraoka, “SiGe epitaxial growth on Si substrate using Al-Ge paste”, 241st ECS meeting, Vancouver 2022, Oral
- **Shota Suzuki**, Kaito Kitaura, Moeko Matsubara, Hideaki Minamiyama, Marwan Dhamrin, Yasufumi Fujiwara and Yukiharu Uraoka, “Effect of annealing ambient on SiGe layer formation using Al-Ge paste for III-V solar cell application”, PVSEC-33, Nagoya 2022, Oral
- **Shota Suzuki**, Moeko Matsubara, Kaito Kitaura, Hideaki Minamiyama, Marwan Dhamrin, Yasufumi Fujiwara and Yukiharu Uraoka, “In-situ XRD measurement of crystal growth process of SiGe layer on Si using Al-Ge paste for III-V solar cell application”, PVSEC-33, Nagoya 2022, Poster
- Keisuke Fukuda, Satoru Miyamoto, Masahiro Nakahara, **Shota Suzuki**, Marwan Dhamrin, Kensaku Maeda, Kozo Fujiwara and Noritaka Usami, “High Ge-Content SiGe Films Epitaxially Grown by Annealing Al-Ge Alloyed Pastes on Si Substrate”, SSDM, online 2021, Oral
- Keisuke Fukuda, Satoru Miyamoto, **Shota Suzuki**, Masahiro Nakahara, Marwan Dhamrin, Kensaku Maeda, Kozo Fujiwara, Noritaka Usami, “Host-crystal orientation effects on SiGe epitaxial films grown by annealing Al-Ge alloyed pastes”, PVSEC-33, Nagoya 2022, Oral
- Takeshi Sato, Satoru Miyamoto, **Shota Suzuki**, Marwan Dhamrin, Noritaka Usami, “Rapid growth of SiGe thin-films by pulsed laser annealing of Al-Ge alloyed pastes on silicon”, PVSEC-33, Nagoya 2022, Poster

国内学会発表

- 合金ペーストにより形成される SiGe 混晶層のその場観察と構造評価
福田 啓介, 宮本 聡, 中原 正博, **鈴木 紹太**, ダムリン マルワン, 前田 健作, 藤原 航三, 宇佐美 徳隆
第 82 回応用物理学会秋季学術講演会 2021 年 9 月 口頭
- Al-Ge 合金ペーストを用いた多接合型太陽電池のための SiGe 混晶層形成
福田 啓介, 宮本 聡, 中原 正博, **鈴木 紹太**, ダムリン マルワン, 宇佐美 徳隆
第 1 回日本太陽光発電学会学術講演会 2021 年 10 月 口頭

- Al-Ge 合金ペーストのパルスレーザー熱処理による Si 基板上への SiGe 薄膜成長
福田 啓介, 宮本 聡, 鈴木 紹太, 中原 正博, ダムリン マルワン, 前田 健作, 藤原 航三, 宇佐美 徳隆
第 69 回応用物理学会春季学術講演会 2022 年 3 月 口頭
- Al-Ge ペーストを用いた多接合太陽電池のための SiGe 層形成
松原 萌子, 鈴木 紹太, 黒木 崇志, 辻 孝輔, 南山 偉明, 浦岡 行治, ダムリン マルワン
第 142 回軽金属学会春季大会 2022 年 5 月 口頭
- Al-Ge 合金ペーストのパルスレーザー熱処理による Si 基板上への SiGe 薄膜成長
佐藤 剛志, 宮本 聡, 鈴木 紹太, ダムリン マルワン, 宇佐美 徳隆
第 83 回応用物理学会秋季学術講演会 2022 年 9 月 口頭

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。

浦岡行治教授には、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。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服部賢准教授、中村雅一教授、上沼睦典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、足高顧問、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。松岡本部長、南ユニットリーダー、南山チームリーダーには、研究を進める上でのアドバイスを頂いたことを御礼申し上げます。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、尽力させていただき所存です。

共同研究者の大阪大学 藤原康文教授には、研究遂行のためにご助言、ご指導をいただきました。名古屋大学 宇佐美德隆教授、宮本聡特任講師、Lingling Xuan 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。また実験の遂行に関して、中原正博氏には、これまでの実験の結果についてご教授頂きました。辻孝輔氏にはペーストの配合や実験結果に関して助言頂き、山野凌大氏にはペースト作製及びスクリーン印刷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。

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、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と日々の疲れを癒してくれる息子に感謝の意を表して結びといたします。

2023 年 3 月
鈴木 紹太