Si 基板上に SeS_2 を用いて接着した 高品質 GaAs 薄膜の作製とそのデバイス応用

正員 田口 裕規^{*, **} 正員 曾我 哲夫^{*}
正員 神保 孝志^{*} 正員 梅野 正義^{***}

High Quality GaAs on Si Substrate by Epitaxial Lift-off Using SeS_2 and its Application to Devices

Hironori Taguchi^{*, **}, Member, Tetsuo Soga^{*}, Member,
Takashi Jimbo^{*}, Member, Masayoshi Umeno^{***}, Member

A new method of chemical bonding for GaAs on Si has been developed using SeS_2 . The bonding between GaAs and Si is very robust and withstands many processing steps. Using the epitaxial lift off (ELO) technique the thin film of GaAs is grafted to Si substrate. The film bonded by this method has longer minority carrier lifetime than heteroepitaxial GaAs film on Si. The current-voltage(I-V) characteristics of p-GaAs/n-Si, n-GaAs/n-Si, p-GaAs/p-Si and n-GaAs/p-Si were measured at room temperature. The I-V curve did not show a rectifying behavior when GaAs was bonded to Si with SeS_2 because of the formation of a high-resistance layer at the interface. The characteristics were greatly improved by small additions of Sn to SeS_2 during the bonding process. The very low resistance is obtained with adding Sn in SeS_2 during the bonding. The properties of solar cells using this method were compared with those grown on Si substrate by heteroepitaxy and GaAs substrate.

キーワード：接着，GaAs on Si，エピタキシャルリフトオフ，太陽電池

Keywords : Bonding, GaAs on Si, Epitaxial lift off, Solar cell

1. はじめに

GaAs/Si タンデム型太陽電池は、変換効率 30%を超える太陽電池として期待されている。しかし、Si 基板上に GaAs をヘテロエピタキシャル成長させた場合、両者の格子定数や熱膨張定数の差のために、GaAs 層に転位やクラックが発生し、それが太陽電池の効率低下の原因となっている⁽¹⁾。

このような問題を回避する手段として、Si 基板に GaAs 薄膜を接着するという方法が考えられる。本研究では、 SeS_2

を用いた張り合わせ技術⁽²⁾を用いて Si 基板上に GaAs 薄膜を作製し、Si 基板上にヘテロエピタキシャル成長した GaAs との比較を行った。また、得られた Si 基板上 GaAs 薄膜を用いて太陽電池への応用を行った。

2. SeS_2 を用いた Si 基板上 GaAs 薄膜の作製

張り合わせの工程を図 1 に示す。常圧 MOCVD 法を用いて、(100)GaAs 基板上に AlAs エッチング層(100nm)を挟んで GaAs 薄膜を結晶成長する(図 1(a))。次に GaAs 成長層と Si 基板を SeS_2 粉末を用いて張り合わせ、これを 350℃でアニールすることで接着する(図 1(b))。最後にエピタキシャルリフトオフ (ELO: Epitaxial Lift Off) 法により、 $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=1:3$ 水溶液を用いて AlAs 層を除去し、Si 基板上に GaAs 薄膜だけを残す(図 1(c))。以上の工程で Si 基板上に GaAs 薄膜が形成される。作製された Si 基板上 GaAs 薄膜は結合力が非常に強く、デバイス作製の様々なプロセスでも分離することはない。

* 名古屋工業大学
〒466-8555 愛知県名古屋市中区御器所町
Nagoya Institute of Technology
Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555

** レシップ株式会社
〒501-0401 岐阜県本巣郡糸貫町上保 1260-2
Lecip Corporation
1260-2 Kaminoho, Itonuki-cho, Motosu-gun, Gifu
501-0401

*** 中部大学
〒487-8501 愛知県春日井市松本町 1200
Chubu University
1200 Matsumoto-cho, Kasugai, Aichi 487-8501

図 1 接着，ELO プロセス
Fig. 1. ELO process.

3. 接着により得られた GaAs 薄膜の評価

〈3・1〉 結晶品質の評価 上記のプロセスにより作製した Si 基板上 GaAs 薄膜の結晶品質の評価を二結晶 X 線回折法，フォトルミネッセンス (PL) 法，時間分解フォトルミネッセンス (TRPL) 法，ならびにレーザーラマン分光法を用いて行った。

二結晶 X 線回折測定は，X 線源に Cu(その特性 X 線の波長=1.5406 Å)を用い，これにフィルタを通して Kβ線を減衰したものを用いた。測定は SeS₂を用いて Si 基板上に接着した GaAs 薄膜，(100)2° off Si 基板上に 2 段階成長法でヘテロエピタキシャル成長させて作製した GaAs 薄膜(熱サイクルアニール:TCA900°C)に対して行った。尚，GaAs 層厚さはいずれも 3 μm とした。測定の結果を図 2 に示す。

Si 基板上にヘテロエピタキシャル成長した GaAs 薄膜のスペクトルは半値幅約 137.6arcsec であったのに対し，SeS₂を用いて Si 基板上に接着した GaAs 薄膜のスペクトルは半値幅約 73.3arcsec と狭く，ピーク強度も 10 倍近くあり良好な結果が得られた。これらのことから，SeS₂を用いて Si 基板上に接着した GaAs 薄膜は，Si 基板上にヘテロエピタキシャル成長させて作製したものよりも欠陥が少なく，高品質な GaAs 結晶が得られていると考えられる⁽²⁾。

図 2 二結晶 X 線回折測定結果
Fig. 2. Double crystal x-ray diffraction pattern.

図 3 PL スペクトル
Fig. 3. PL spectra of GaAs.

PL 測定は，励起光源に Ar レーザ(514.5nm)を用いて，77K の条件下において，SeS₂を用いて Si 基板上に接着した GaAs 薄膜，Si 基板上にヘテロエピタキシャル成長させて作製した GaAs 薄膜(TCA900°C)，GaAs 基板上にホモエピタキシャル成長させて作製した GaAs 薄膜の 3 種類のサンプルについて行った。

PL 測定の結果を図 3 に示す。Si 基板上にヘテロエピタキシャル成長させて作製した GaAs 薄膜では Si と GaAs の間の熱膨張係数差によって引っ張り応力が働き，ピーク波長が長波長側へシフトしてしまっており，半値幅についても約 121.1 Å と広い値を示していた。SeS₂を用いた接着により得られた GaAs 薄膜のスペクトルでは，このようなピークシフトは発生せず，発光強度も強いものであった。また半値幅についても約 57.6 Å と，GaAs 基板上にホモエピタ

図4 TRPL 曲線

Fig. 4. TRPL decay curves.

キシャル成長させて作製した GaAs 薄膜の約 57.4 Å と比較してもほとんど差の無い、シャープなものが得られた。これらのことから、接着により得られた GaAs 薄膜は、ヘテロエピタキシャル成長を用いて作製された GaAs 薄膜に比べ結晶品質が良く、Si 基板上に作製された GaAs 薄膜としてはより GaAs 本来の特性に近い理想的な特性が得られていると考えられる⁽²⁾。

TRPL 測定から求められる少数キャリアライフタイムは、太陽電池などの少数キャリアの挙動によって特性が決まるデバイスにおいて、評価すべき最も重要なパラメータである。測定は、表面再結合の影響を低減し、光閉じ込め効果を利用して発光効率をあげる目的で AlGaAs/GaAs/AlGaAs というダブルヘテロ構造にした薄膜を、前述の接着プロセスを用いて Si 基板上に接着したもの、および同構造を Si 基板上にヘテロエピタキシャル成長(TCA1000°C)することで作製したものを用いた。Si 基板上には 1.5 μm の n⁺-GaAs 層を成長させた後、300nm の Al_{0.3}Ga_{0.7}As、1.5 μm の GaAs、300nm の Al_{0.3}Ga_{0.7}As を結晶成長させた。TCA は 0.7 μm の n⁺-GaAs を成長した後に 2 回、さらに 0.7 μm の n⁺-GaAs を成長した後に 3 回行った。従って TCA による構造劣化がライフタイムに及ぼす影響は無いと考えられる。測定結果を図 4 に示す。SeS₂ を用いて接着された GaAs 薄膜の少数キャリアライフタイムは 9.09 ns と、ヘテロエピタキシャル成長された GaAs 薄膜の 2.87 ns の、約 3 倍の値が得られた。このことから、SeS₂ を用いた接着、ELO プロセスにより作製した GaAs 薄膜においては、Si 基板上にヘテロエピタキシャル成長された GaAs 薄膜に存在するような GaAs と Si の物性値の違いから発生する応力および欠陥の発生が抑制されていると考えられる⁽³⁾。

図 5 にラマンスペクトル測定の結果を示す。スペクトルは GaAs 格子の TO フォノンと LO フォノンによる形状を示している。通常、GaAs (100) 面にレーザー光を入射したとき、選択則により TO モードは見られず、LO モードのみが観察される⁽⁴⁾。実際に、GaAs 基板上に成長された GaAs と

図5 ラマン分光スペクトル

Fig. 5. Raman spectra of GaAs.

Si 基板上に接着された GaAs 薄膜から小さな TO モードピークが見られる。対称的に、Si 基板上ヘテロエピタキシャル GaAs においては、TO フォノンモードの存在がはっきりと観察された。いずれの結晶も単結晶であることから、この TO フォノンモードは積層欠陥のような格子欠陥によるものであると思われる。また、Si 上にヘテロエピタキシャル成長した GaAs の場合は 2° off 基板を用いているのも TO フォノンモードのピークが増大する理由の一つである。GaAs 基板上に成長された GaAs と Si 基板上に接着された GaAs のスペクトルの形とピーク波数はほとんど一致している。これらのことから、Si 基板上に接着された GaAs 薄膜には応力が発生しておらず、Si 基板上ヘテロエピタキシャル GaAs に比べて結晶品質が良いことが確認された。ラマン測定はまた、接着された GaAs 薄膜の異なる数カ所で行われたが、ピーク強度とピーク位置は同じであった。このことから GaAs 薄膜は Si 基板に均一に接着されていると考えられる。

これらの結果から、接着により得られた GaAs 薄膜の結晶品質は、非常に良好なものであり、ヘテロエピタキシャル成長による転位やクラックを回避する方法として太陽電池としての利用に有効な手段であると考えられる。

〈3・2〉 接着界面の電気的特性 前述した SeS₂ を用いた接着、ELO プロセスを用いた場合、タンデム型太陽電池の作製において重要になってくる接着界面の電気的特性と光透過性を調査した。接着界面の電気的特性の測定のため、オーミック電極を裏面に蒸着した Si 基板 (1×1cm²)、GaAs 基板 (0.5×0.5cm²) を用いて Si 基板と GaAs 基板の接着を行い、p-GaAs/n-Si、n-GaAs/n-Si、p-GaAs/p-Si、n-GaAs/p-Si の構造を作製した。測定は GaAs に対して Si 側を正バイアスとして行った。各サンプルの電流電圧特性を図 6 に示す。

大半のサンプルでは 2.0V 印可時に流れる電流が 2.0mA 以下であり、高抵抗の電流特性であった。これは、接着界

図6 各サンプルの界面電流・電圧特性

Fig. 6. I-V characteristics of bonded GaAs/Si using SeS_2 .

面には SeS_2 から構成される層が存在しており、この層が薄い不完全な絶縁膜の状態となっているためである。

そこで、接着後のサンプルに 10.0V の電圧を印可し SeS_2 層の絶縁破壊による電流特性改善の方法、および SeS_2 に金属粉末を混合する方法の 2 種類の方法で接着界面の電気的特性の改善を試みた。 SeS_2 に混合する金属粉末は In、および Sn を用いた。両者とも低融点、低抵抗率で導電性に優れており、接着時に溶融化する SeS_2 に混合するのに適した材料と考える。

接着層に 10V の電圧を印可する方法の場合、約 70mA の電流を流したところ電流特性の改善はされたが、改善後の電気抵抗が最も低い n-GaAs/n-Si の場合で約 70 Ω と高く、タンデム型太陽電池の作製においては発電時のロスを考えると不十分であった。また、プロセス時に電圧印可用の電極作製が必要などの欠点があるため改善方法としては適していないとの結論に至った。金属粉末を混合する方法の場合、接着材料には SeS_2 に In、Sn の金属粉末を少量混合したものを使用した。金属粉末は余り含有量が少なく十分な低抵抗化がなされず、最適な含有量が存在する。Sn は In に比べて少量で電気特性の改善がなされたので Sn の場合は重量比 3%、In の場合は重量比 10%で混合した粉末を用

い実験を行った。10V を印可する方法の場合、電気抵抗が約 70 Ω だったのに対し、In を混合した場合約 20 Ω (p-GaAs/n-Si)、Sn を混合した場合は約 10 Ω (p-GaAs/n-Si) と低抵抗化を実現できた。また n 型 Si 基板を用いた場合は、電流-電圧特性は直線であり完全なオーミック特性となった。n-GaAs/n-Si の場合にも同様に低い抵抗値が得られた。しかし、p 型 Si 基板を用いてボンディングした場合は整流性が出ており、金属材料を混合することによる改善は n-Si の場合にのみ有効であると考えられる。

使用する金属材料については In、Sn とともに良好な特性を示しているが、いずれの組み合わせの場合も含有量が少ないにも関わらず Sn の方がより低い抵抗値を示している。

〈3・3〉 接着界面の光透過性評価 金属材料を用いて Si 基板上に化合物半導体薄膜を接着する方法は、電気的には良好な特性を表している⁽⁵⁾。しかし、タンデム型太陽電池の作製においてはボトムセルである Si 太陽電池の発電量が高効率化に寄与するため、接着層の高い光透過性が要求される。そこで、2 枚のカバーガラス間に SeS_2 粉末をはさみ、350℃でアニールすることによって形成された SeS_2 膜(膜厚 1.8 μm)の光透過率を測定した。結果を図 7 に示す。GaAs/Si タンデム型太陽電池においては GaAs 吸収端波長

図 7 各サンプルの光透過率

 Fig. 7. Transmission spectra for SeS₂.

から Si の吸収端波長までの波長域における光透過性が重要になるが、その波長域において 90%以上の透過率が得られた。膜厚をさらに薄くすれば透過率の向上が見込まれるため、SeS₂ を用いることによる光透過性の問題は無いと考えられる。

続いて SeS₂ に In 粉末を混合した場合と、Sn 粉末を混合した場合についても同様のサンプルを作製し接着界面の光透過性の確認を行った。透過率測定の結果を同様に図 7 に示す。SeS₂ のみを用いた場合、ボトムセルの発電領域で約 90%以上の透過率が得られたのに対し、In, Sn を混合した粉末を用いた場合は約 75%と透過率が低下している。透過率の低下の原因として In, Sn 粉末の遮光性が考えられる。また、Sn の場合は光透過率の経時劣化は殆ど測定されなかったが、In を用いたサンプルの場合は変色が原因と考えられる光透過率の劣化が観測された。

以上の結果から、SeS₂ を用いたボンディングによる接着界面の電気特性の改善には金属粉末を用いる方法が有効であり、使用する金属材料については、In に比べて良好な電気特性が得られ、光透過性に関しても有効性が高いことから Sn がより適していると考えられる。

4. 張り合わせ技術を用いた Si 基板上 GaAs 太陽電池の評価

Si 基板上に GaAs 太陽電池をヘテロエピタキシャル成長させた場合、両者の物性値の違いから GaAs 太陽電池に転位やクラックが生じ、それらが再結合中心として働き、効率を低下させる。SeS₂ を用いた接着、ELO プロセスにより作製された Si 基板上 GaAs 薄膜は、このような欠陥や応力を抑制できることが分かった。

そこで、SeS₂ を用いた接着と ELO プロセスにより、Si 基板上 GaAs 太陽電池の作製と評価を行った。比較のため同構造のホモエピタキシャル GaAs 太陽電池、および Si 基

(a) bonded S.C.

(b) homoepitaxial S.C.

(c) heteroepitaxial S.C.

図 8 太陽電池構造

Fig. 8. Structure of solar cell.

表 1 太陽電池の諸特性

Table. 1. Photovoltaic properties of solar cells.

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	E_{ff} (%)	FF (%)
bonded S.C.	14.7	0.89	7.2	71.1
homoepitaxial S.C.	25.2	1.00	14.3	72.8
heteroepitaxial S.C.	23.0	0.83	11.1	75.1

AM0, 1sun, 27°C

図 9 太陽電池の電流-電圧特性

Fig. 9. I-V characteristics of solar cells.

板上にヘテロエピタキシャル成長した太陽電池を用意した。ボンディング用 GaAs 太陽電池薄膜は、MOCVD 装置を用いて GaAs 基板上に AlAs 層(100nm)を挟んで、前述のホモエピタキシャル GaAs 太陽電池とは逆の p⁺層側から成長を行った(以下, bonded S.C.)。GaAs 太陽電池には InGaP 窓層を導入した。それぞれの構造を図 8 に示す。

太陽電池の諸特性を表 1 に、AM0 照射下での電流-電圧特性を図 9 に示す。また、比較として、前述の GaAs 基板上 GaAs 太陽電池(以下, homoepitaxial S.C.)および、Si 基板上 GaAs 太陽電池(TCA1000°C)(以下, heteroeptaxial S.C.) の特性も示す。bonded S.C. と homoepitaxial S.C. や heteroeptaxial S.C. を比較すると、bonded S.C. の短絡電流は、homoepitaxial S.C. や heteroeptaxial S.C. に比べて著しい低下が見られ、効率も 7.2% と低下した。この原因は、bonded S.C. は前述のように、逆方向の p⁺層側から成長を行ったため、InGaP 窓層を成長後その上に GaAs 電池の成長が行われた。このため、GaAs 上に直接成長された homoepitaxial S.C. と比較し、GaAs の結晶品質が悪化したり、拡散しやすい Zn を添加した p 層を成長してから n 層を成長したため pn 接合の深さが変わってしまったためだと考

図 10 InGaP 層上 GaAs の PL スペクトル

Fig. 10. PL spectra of GaAs on InGaP.

えられる。また、リフトオフプロセスでのダメージを考慮して bonded S.C. は最上層である p⁺-GaAs 層の膜厚が厚くなっており、短絡電流の減少に影響を与えていると考えられる。

そこで、実際に GaAs 基板上に InGaP を窓層膜厚(50nm)成長後その上に GaAs を 3 μm 成長させたサンプルを作製し、GaAs のみを 3 μm ホモエピタキシャル成長させたサンプルとの PL 測定による比較を行った。測定は励起光源に Ar レーザ(514.5nm)を用いて、77K の条件下で行った。結果を図 10 に示す。InGaP 層を挟んだサンプルは、GaAs のみを結晶成長したものと比較し、PL 発光強度が約 3 分の 1 と小さくなっており、これより InGaP 層上の GaAs 層の結晶品質の悪化が確認できる。

しかし、bonded S.C は heteroeptaxial S.C. と比較して高い開放電圧を持っており、また、電極形成のプロセスが原因であると考えられる直列抵抗に改善の余地があることから、InGaP 窓層の成長条件を最適化する事による GaAs 結晶の品質改善や GaAs 電池の構造の最適化、プロセスの改善を行うことにより、高効率な Si 基板上 GaAs 太陽電池の作成が可能であると考えられる。

5. まとめ

二結晶 X 線回折法、PL 法、TRPL 法、ならびにレーザーラマン分光法の測定結果から、SeS₂ を用いた接着、ELO プロセスを用いて作製した Si 基板上 GaAs 薄膜は、ヘテロエピタキシャル成長により作製した GaAs 薄膜よりも良質な薄膜ができることが分かった。

また、SeS₂ を用いた接着と、ELO プロセスを用いて Si 基板上 GaAs 太陽電池を作製したところ、ホモエピタキシャル成長により作製した GaAs 太陽電池に比べ主に短絡電流の減少がみられ、特性の劣化はあったものの、Si 基板上にヘテロエピタキシャル成長された GaAs 太陽電池に比べ高い開放電圧を持つ GaAs 太陽電池を作製することができた。今後 InGaP 窓層の結晶品質の改善や構造の最適化によ

って、より高効率な太陽電池の作製が可能であると期待できる。

本稿を終るにあたり、ご指導とご協力を頂きました Jesudoss Arokiaraj 氏、また、本実験に従事された奥井宏樹氏、板倉健太郎氏、ならびに岡田尚晃氏に厚く感謝の意を表します。

(平成 15 年 5 月 12 日受付, 平成 15 年 8 月 22 日再受付)

文 献

- (1) T.Soga, M.Uehiro, Y.Azuma, T.Jimbo, and M.Umeno : "Time-resolved photoluminescence characterization of GaAs and AlGaAs on Si substrate grown by MOCVD", *Solar Energy Materials and Solar cells*, 35, 45 (1994)
- (2) J.Arokiaraj, H.Okui, T.Soga, T.Jimbo, and M.Umeno : Technical Digest of the International PVSEC-11, Sapporo, Japan, pp.825-826 (1999)
- (3) H.Okui, J.Arokiaraj, H.Taguchi, T.Soga, T.Jimbo, and M.Umeno : Technical Digest of the International PVSEC-11, Sapporo, Japan, pp.823-824 (1999)
- (4) N.Hamaguchi, et.al. : *Journal of Crystal Growth* 93, p.449 (1988)
- (5) F.Omnes, G.Jean-Claude, G.Nataf, G.Jager-Waldau, P.vennegues, and P.Gibart : "Substrate free GaAs Photovoltaic Cells on Pd-Coated Silicon with a 20% AM 1.5 Wfficiency", *IEEE Trans. On Electron Devices.*, 43, pp.1806-1811 (1996)

田 口 裕 規

(正員) 1970 年 10 月 26 日生。1995 年 3 月名古屋工業大学卒業。同年レシップ(株)入社。1998 年より現在高効率太陽電池の研究開発に従事。現在、レシップ株式会社に勤務する傍ら、2001 年より名古屋工業大学博士課程に在籍。

曾 我 哲 夫

(正員) 1959 年 12 月 6 日生。1982 年 3 月名古屋工業大学卒業。1987 年 3 月名古屋大学大学院博士課程修了。同年 4 月より名古屋工業大学助手、1992 年 6 月より同大学助教授。現在に至る。現在、GaAs およびカーボン系太陽電池等の半導体電子材料の研究に従事。工学博士。

神 保 孝 志

(正員) 1948 年 1 月 17 日生。1970 年 3 月名古屋大学電子工学科卒業。同大学院を経て 1975 年 4 月同大学助手。1987 年名古屋工業大学電気情報工学科助教授、同大学極微構造デバイス研究センター教授を経て 1997 年より同大学都市循環システム工学専攻教授。この間半導体光デバイスの開発に従事。1991 年電気学術振興賞(進歩賞)受賞。工学博士。

梅 野 正 義

受賞。工学博士。

(正員) 1938 年 3 月 10 日生。1960 年 3 月名古屋工業大学卒業。1962 年 3 月東京工業大学修士課程修了。名古屋大学助手、講師、助教授を経て、1978 年 6 月より名古屋工業大学教授。この間共同研究センター長、極微構造デバイス研究センター長、副学長を歴任。2001 年 4 月より中部大学教授。この間半導体光デバイスの開発に従事。1991 年電気学術振興賞(進歩賞)