

修士論文

表面活性化接合を用いた
高効率多接合太陽電池の作製

Fabrication of high efficiency multi-junction
solar cell with surface activated bonding

2020年1月30日提出

指導教員 杉山正和 教授

工学系研究科 電気系工学専攻

37-186492 福谷貴史

目次

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | 序論 | 3 |
| 1.1 | 背景 | 3 |
| 1.1.1 | 太陽電池の必要性 | 3 |
| 1.1.2 | 変換効率とその損失要因 | 3 |
| 1.1.3 | 集光型太陽電池による変換効率の向上 | 7 |
| 1.1.4 | 多接合太陽電池による変換効率の向上とその作製のための制限 | 9 |
| 1.1.5 | より高効率な多接合太陽電池の作製方法 | 12 |
| 1.1.6 | 高効率な太陽電池の先行研究 | 15 |
| 1.2 | 背景を踏まえた本研究の目的 | 16 |
| 2 | 原理 | 17 |
| 2.1 | Transmission line method (TLM)による電極の抵抗測定 | 17 |
| 2.2 | 表面活性化接合の原理と特性 | 19 |
| 2.3 | 表面活性化接合による多接合太陽電池作製とトンネルダイオード | 21 |
| 2.4 | 多接合太陽電池の電流-電圧特性と量子効率 | 24 |
| 2.5 | 太陽電池の従来構造とリアエミッタ・リアヘテロ構造 | 28 |
| 2.6 | 具体的な原理を踏まえた本研究の方針 | 30 |
| 3 | 実験結果と考察 | 31 |
| 3.1 | 基板に対する電極の接触抵抗 | 31 |
| 3.1.1 | 本研究で用いた基板とそれに対して採用した電極 | 31 |
| 3.1.2 | 両面に電極を蒸着することによる測定 | 32 |
| 3.1.3 | TLMによる測定 | 36 |
| 3.1.4 | アニーリングによる変化 | 40 |
| 3.2 | 表面活性化接合による基板接合サンプル作製 | 44 |
| 3.2.1 | 表面活性化接合の接合条件 | 44 |
| 3.2.2 | p-GaAs/n-InP サンプル | 45 |
| 3.2.3 | p ⁺ -GaAs/n ⁺ -InP サンプル | 47 |
| 3.2.4 | p ⁺ -GaAs/n ⁺ -InGaAs サンプル | 49 |
| 3.2.5 | アニーリングによる変化 | 51 |
| 3.2.6 | ダイシングによる接合界面材料と FAB 照射時間の適正評価 | 57 |
| 3.3 | GaAs//InGaAs 2 接合セル | 64 |

| | |
|--|----|
| 3.3.1 GaAs//InGaAs 2 接合セルの作製..... | 64 |
| 3.3.2 GaAs//InGaAs 2 接合セルの測定・評価・考察..... | 67 |
| 3.4 InGaP/GaAs//InGaAsP 3 接合セル..... | 70 |
| 3.4.1 InGaP/GaAs//InGaAsP 3 接合セルの作製..... | 70 |
| 3.4.2 InGaP/GaAs//InGaAsP 3 接合セルの測定・評価・考察..... | 72 |
| 4 まとめと結論 | 76 |
| 4.1 各実験のまとめと結論..... | 76 |
| 4.2 本研究の成果..... | 77 |
| 5. 参考文献 | 78 |
| 6. 本研究に関わる発表..... | 82 |
| 7. 謝辞 | 83 |

1 序論

1.1 背景

1.1.1 太陽電池の必要性

現在、世界におけるエネルギーの多くは石炭・石油・天然ガスなどの化石燃料に依存しており、2016年現在で89%を占めている[1]。しかし、それらの化石燃料が持つエネルギーの大元は、地球が誕生した時から蓄え続けてきた太陽光によって生じたエネルギーであるため、その総量には限界がある。現在のペースで化石燃料を使い続けた場合、石油は51年、天然ガスは53年、一番総量の多い石炭でも153年で採り尽くしてしまう[2]。そのため現在は、水力・風力や太陽光発電などの再生可能エネルギーが注目されている。その中でも、持続的に地球に降り注いでいる太陽エネルギーを利用した太陽光発電が重要であると考えられる[3]。

しかし太陽光発電は、その材料・設備・維持にかかるコスト面の問題から普及が十分に進んでおらず、太陽光発電の占めるエネルギー供給の割合は依然としてかなり低いというのが現状である。そのため更に普及を進めるためには、エネルギー変換効率を増加させ、作製コストを下げる必要がある。私は、このエネルギー変換効率を増加させることに焦点を当てて研究を行った。

1.1.2 変換効率とその損失要因

まず、太陽電池の発電の仕組みについて簡単に説明する。半導体に対してその材料固有のバンドギャップのエネルギーを超える光子エネルギーを持った波長をもつ光を照射すると、光子一つ当たり的一对の光キャリアが生成され、電気伝導度が増加する。これを光導電効果という。半導体単独では、この効果は光スイッチとしてのみしか使えず、光照射をやめると生成された光キャリア対は再結合を起こすだけである。

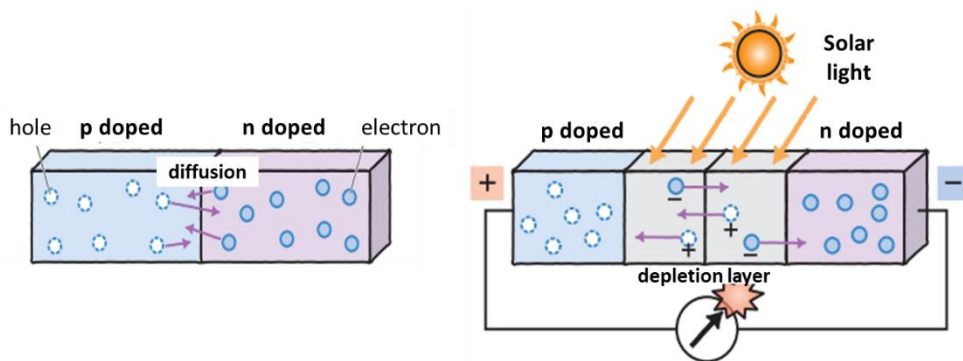


図 1. 太陽電池の仕組み[4]

そこで、ホールを多量にドーピングされた P 型半導体と電子を多量にドーピングされた N 型半導体を接合すると、拡散が生じてそれぞれの半導体にとっての多数キャリアであるホールと電子が接合界面に向かって移動する。これによりキャリアの再結合が起こり、図 1 の通り各半導体間に空乏層が生じる。本来、各半導体内の領域は中性だったが、拡散が起こったことにより電荷のバランスが崩れ、空乏層の P 型側がマイナス、N 型側がプラスに帯電して内蔵電位差が生じる。このように PN 接合を持つ半導体に光を照射すると、再結合されていた電子とホールを分け、更にそれが図 1 の通りに内蔵電位差によって分離し、N 型側がマイナスに、P 型側がプラスに帯電し、光起電力が両端に現れる。この現象により、太陽電池は光を吸収して光起電力を生じさせる[4]。

太陽電池の変換効率とは、太陽光のエネルギーを太陽電池から取り出せる電気エネルギーに変換する能力を表すための尺度で、その変換効率 η は以下のように定義される。

$$\eta = \frac{P_{max}}{E \times A} \times 100 [\%] \quad (1)$$

ここで、 E は放射強度[kW/m²]、 A は受光面積[m²]、 P_{max} は取り出せる最大の電力である。図 2 は太陽電池の典型的な電流電圧特性 (IV 特性) を示している。 I_{sc} は短絡電流であり、 V_{oc} は開放電圧である。これらは太陽電池から得られる最大の電流と電圧ではあるが、これらの値が同時に出力されるわけではない。つまり P_{max} はこれらの電流と電圧の積とは等しくならず、図 2 において V と I の積を最大にする点において P_{max} を取り出すことが出来る。図 2 の最大出力電力を得る点により作られる長方形の面積 A と、 $V_{oc} \times I_{sc}$ によって求まる面積 B との比を曲線因子 FF (fill factor)という。この FF の値は、 IV 特性の形が長方形に近い

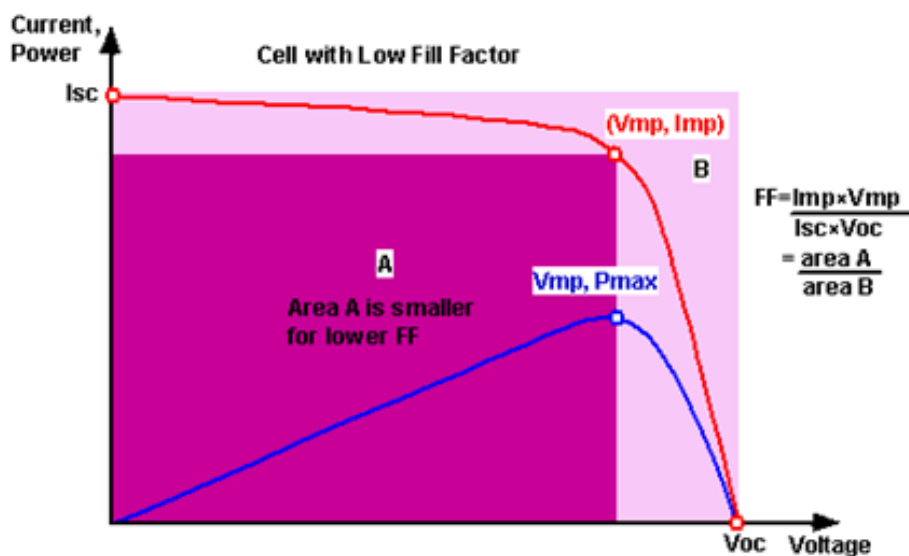


図 2. 太陽電池の電流電圧特性の模式図[5]

ほど大きくなり、その太陽電池の性能に対して密に関わってくるパラメータである。

FF, V_{oc}, I_{sc} の値を用いることで、太陽電池の変換効率を求めることが可能であり、しばしばこの手法でエネルギー変換効率を算出する。

現在普及している太陽電池の変換効率は大きくても20%程度で、10%以下であるというデバイスも少なくない。このように変換効率は100%に達することは無く、その理由は知用電池には様々な損失要因が存在するためである。

一つ目が透過・緩和による損失である。太陽電池は、その発電の仕組みから、その材料固有のバンドギャップよりもエネルギーが大きい、すなわちある波長よりも短い波長の光のみしか吸収することが出来ないため、それよりも長い波長を持つ光は図3右のように透過してしまふ。また、バンドギャップよりもエネルギーの大きい光を吸収した場合にも、バンドギャップ分のエネルギーのみしかエネルギーとして取り出すことが出来ないため、この点においても図3左のように余剰分のエネルギーは損失となってしまっている。

二つ目は、表面での反射や散乱による損失である。そもそも太陽電池の部分まで光が到達しなければその光はエネルギーに変換することは出来ないもので、もちろんこれも損失となる。しかし、これは反射防止コーティングをすることにより大幅に改善が可能である。

三つ目は電圧要因による損失である。前述の通り、太陽電池のエネルギー変換はPN接合の内蔵電位差に起因するため、いくら光キャリアを生成してもその内蔵電位差を超える光起電力を得ることは出来ない。

他にもいくつかの損失の要因があげられる。生成された光キャリアのペアが表面再結合・バルク再結合・裏面電極再結合などによる再結合損失、半導体バルク内部や電極等に存在する電気抵抗における発熱などによるジュール熱損失などが損失要因としてあげられる。

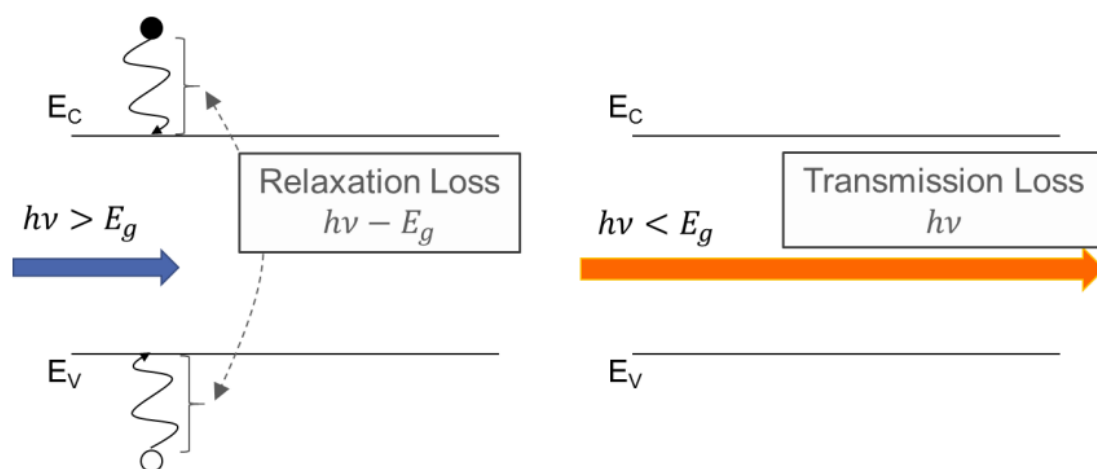


図 3. 透過損と緩和損の概略図[6]

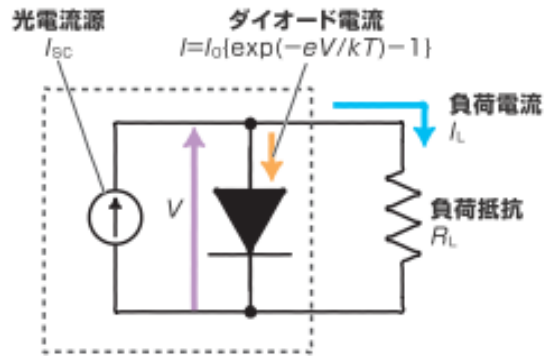


図 4. 太陽電池の等価回路[4]

これらの損失を除いた、理論的な最大の変換効率を理論限界最大効率という。これは、図 4 のような太陽電池の等価回路を考えることで求めることができる。この回路における回路方程式を解いて、最大電力 P_{max} を求めると、

$$P_{max} \approx \frac{I_{sc} \left(\frac{eV_{max}^2}{kT} \right)}{1 + \frac{eV_{max}}{kT}} \quad (2)$$

$$I_{sc} = Q\{1 - \exp(-al)\}en_{ph}(E_g) \quad (3)$$

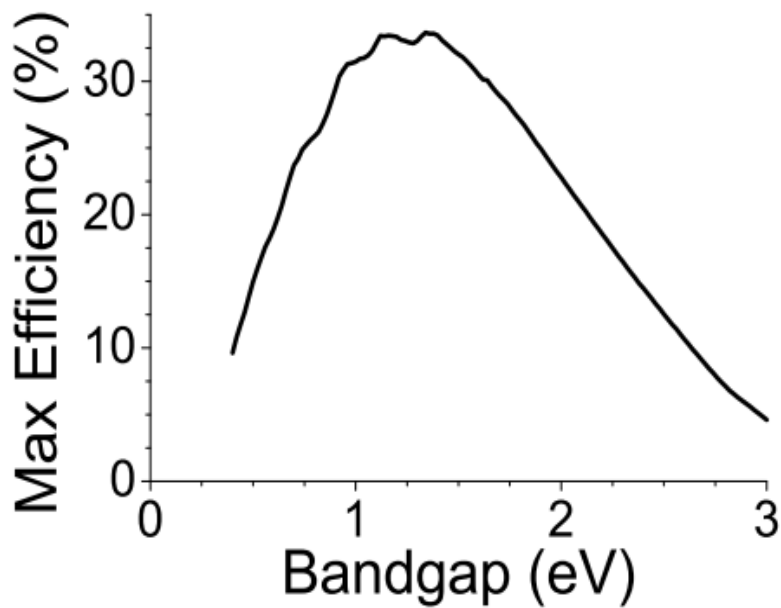


図 5. バンドギャップ毎の単接合太陽電池の理論限界最大変換効率[7]

となる。 V_{max} は出力を最大にする電圧、 Q はキャリア収集効率、 a は吸収係数、 l は吸収層の厚み、 $n_{ph}(E_g)$ は光キャリア対を生成するのに十分な光子エネルギーを持った光子数である。この式より E_g が小さくなると、単純に V_{max} が小さくなるため、変換効率が下がる。また、 E_g が大きくなると太陽光スペクトルの長波長成分を利用出来ないため、 $n_{ph}(E_g)$ が減少し、変換効率が下がる。このように理論限界変換効率の推移を示したグラフを図5に示す。これらの考え方により、 E_g には最適地が存在し、 $E_g = 1.34$ eVでピークとなる。具体的な理論限界変換効率としては、CuInSe₂は23%、Siは26%、GaAsは28%である。これはSchottkyとQueisser等による詳細釣り合い論(Detailed balance theory)として知られている[7]。

1.1.3 集光型太陽電池による変換効率の向上

太陽電池の変換効率を向上させるために、集光型太陽電池を用いるという手法もある。集光方法としては、図6のようにレンズを用いた集光と鏡を使った集光の二種類の方法があげられる。集光をすると、100~1000倍程度の集光が可能となり、光の照射面積に対してかなり小規模の太陽電池で発電することが可能になるため、高価な太陽電池の使用料を大幅に削減することが出来る。また、集光すると変換効率自体も上昇するという利点からも、集光型太陽電池は有用であると言える[8]。

集光型太陽電池の効率向上の仕組みについて述べる。まず、短絡電流密度が集光比CRに

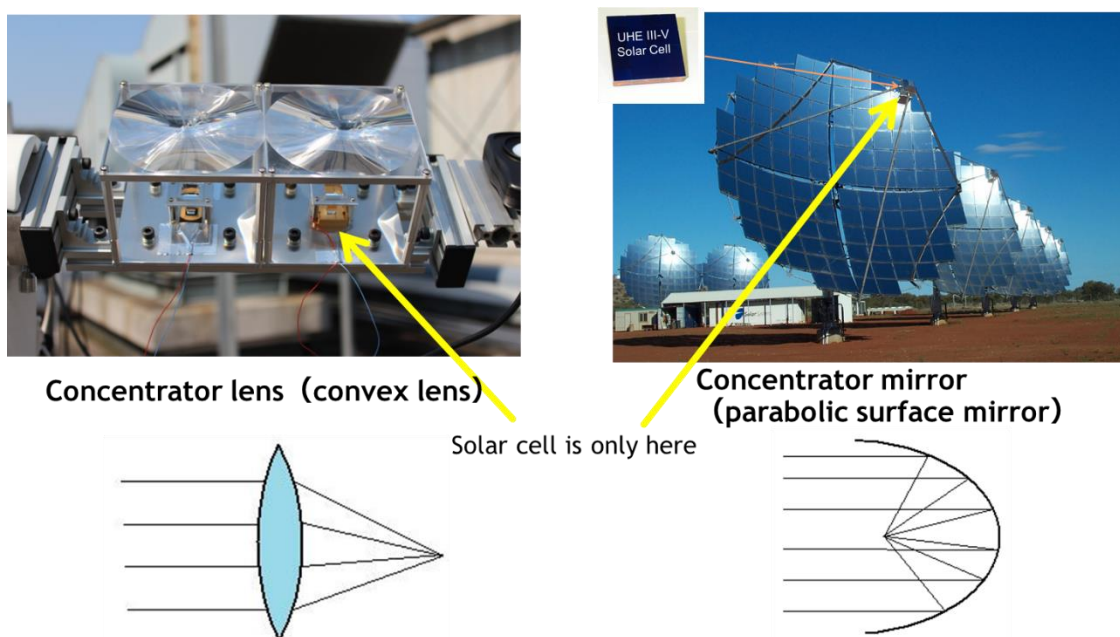


図 6. 集光型太陽電池の原理と種類

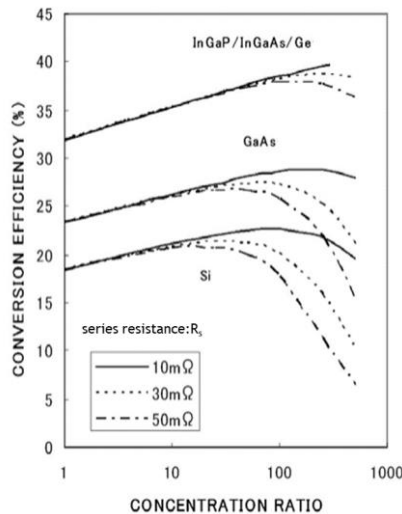


図 7. Si セル、GaAs セルおよび InGaP/InGaAs/Ge 3 接合型セルの変換効率の集光比依存性および直列抵抗による変化[8]

比例して増加するが、これは入射面積当たりでみると変わらない。しかし開放電圧は、

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{J_{sc}}{J_0} + 1 \right) \quad (4)$$

の式より、集光比の対数に比例して増加する。また、曲線因子 FF は直列抵抗やスペクトル変化による影響がなければ、開放電圧の増加に伴って増加するため、集光時の変換効率は開放電圧及び FF の増加により、図 7 のように増加することとなる。100 倍集光時には Si セルは 5%、GaAs セルも 5% の変換効率の改善、500 倍の集光時に InGaP/InGaAs/Ge 3 接合セルは 8% もの変換効率を改善することが可能となる[8]。

しかし、変換効率は図 7 の通り、ある集光比で最大値を取り、それ以上の集光比の場合には減少するという特性を持つ。これは、太陽電池内部の直列抵抗におけるジュール熱に起因する。集光時には、その集光比に比例して短絡電流も増加する。一方、ジュール熱損失は電流の二乗に比例するので、電流値が大きくなると、その直列抵抗におけるジュール熱による損失が無視できなくなる。これより、集光比が大きいほど、また直列抵抗値が大きいほど変換効率が減少してしまう。このため、集光により変換効率を向上させることを考えた場合、そのデバイスの内部抵抗値を出来るだけ低くしなければならない[9]。

この時に必要となる理想的な抵抗値を定量的に評価する。太陽電池の非集光時の短絡電流は一般的に数 10mA 程度、そして開放電圧は数 V 程度である。集光比 CR を 1000 倍とする。ここで仮に、太陽電池の内部抵抗が 100mΩ 程度であったとすると、この時に生じる電圧降下は、 $1000 \times \text{数 } 10\text{mA} \times 100\text{m}\Omega = \text{数 V}$ となり、得られる開放電圧と同じオーダーの

損失であるため、集光する意味がなくなってしまう。そのため、最低でもこれよりも1桁小さい $10\text{m}\Omega$ 以下の抵抗値にしなければならない。集光することを考えた場合、このように低い直列抵抗値を持つ太陽電池を作製する必要がある。

1.1.4 多接合太陽電池による変換効率の向上とその作製のための制限

また、変換効率を向上させるために、多接合太陽電池がしばしば用いられる。この太陽電池は、異なるバンドギャップの値を持つ太陽電池セルを積み重ねた構造となっている。この構造を取ることで、損失の一種である、透過損・緩和損となった光エネルギーを電気エネルギーへと変換し、有効活用することが出来る。半導体は、そのバンドギャップよりも低いエネルギーを持つ光は透過し、高いエネルギーを持つ光を吸収する。そのため、バンドギャップの異なる太陽電池セルを、バンドギャップの大きいものが上になるように積み重ねた構造を考える。この構造を用いると、一番上のセルで透過した光を、それより下のよりバンドギャップの小さいセルにおいて吸収することで、透過損を減らすことが出来る。また、バンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を吸収した際の緩和損も、図8のように波長ごとに強度が異なる光を持つ太陽光スペクトルを各セルで分割して吸収することで、緩和損も減らすことが出来る。

そのため、連続的にバンドギャップの異なる太陽電池を積み重ねれば、原理上太陽光を無駄なく吸収することが可能である[10]。しかし、現実的にはそのような素子を作るのは簡単ではない。高効率である多接合太陽電池を作製するためには、用いる各太陽電池セルの材料間に様々な制限が存在する。

一つ目の制限は格子整合である。多接合太陽電池を作製する場合、生産性の良い有機金属気相成長法（MOVPE法）を用いる場合が多い。一般的にはエピタキシャル成長と呼ばれる手法であり、このエピタキシャル成長は全く同一の材料間で成長する場合（ホモ接合）と異種材料間で成長する場合がある。ホモ接合、もしくはヘテロ接合で格子定数が等

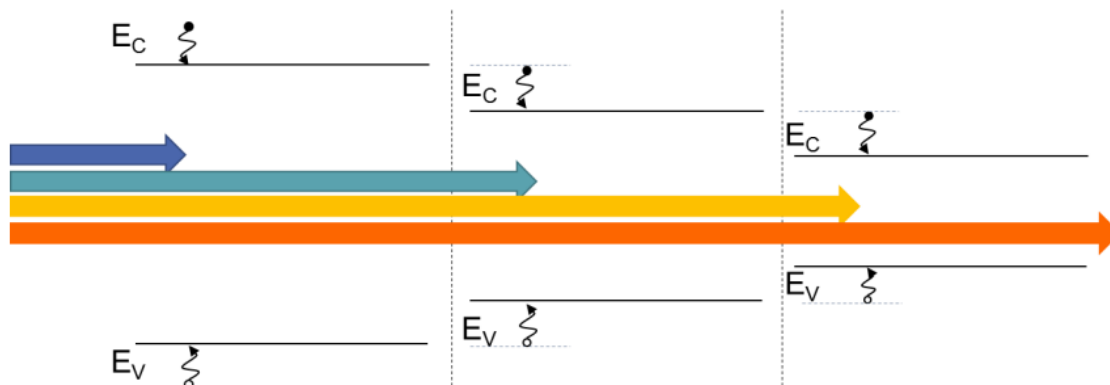


図 8. 多接合太陽電池における緩和損と透過損の概略図[6]

しい材料間でエピタキシャル成長をした場合は、両者の格子定数が一致している格子整合している状態であるため、図9左のように最も欠陥の少ない良質な結晶が得られる。一方、エピタキシャル結晶と基盤結晶の格子定数が異なっている場合、その両者の格子定数の違い、すなわち格子不整合が小さい時（一般的には0.1%以下）には欠陥の少ない良質な結晶が得られる。しかし、格子不整合が大きくなると、図9右のように両者の界面からミスフィット転位と呼ばれる欠陥が入り、良質な結晶が得られなくなってしまふ。このようなミスフィット転位の入った太陽電池を作製した場合、その部分において電子とホールの非発光再結合による損失が増加してしまい、多接合太陽電池を作製しても効率の低いものとなってしまふ。そのため、このように多接合太陽電池を作製する際には、それらの材料の格子定数を出来る限り一致させる必要がある。

もう1つの制限は電流整合である。多接合型太陽電池の等価回路は、その構造上ダイオードがその接合数分だけ直列に接続した図10のようなものと見なすことが出来る。この等価回路から、各太陽電池セルを流れる電流は一致していることがわかる。一方、各太陽電池セルにおいて生み出される電流電圧は、そのセルのバンドギャップや吸収された太陽光の光子数に依存する。しかし、各セルを流れる電流値は一致させなければならないので、各セルで生み出された電流値のうち、最も小さい電流値を生み出したセルによって律速されてしまふ。この時、律速しているセル以外のセルにおいて生み出された、それを上回る分の電流がそのまま損失となってしまふ。そのため、各セルに生み出される電流値を出来るだけ一致させた場合が、最も電流の損失が少なく効率が良いことがわかる。

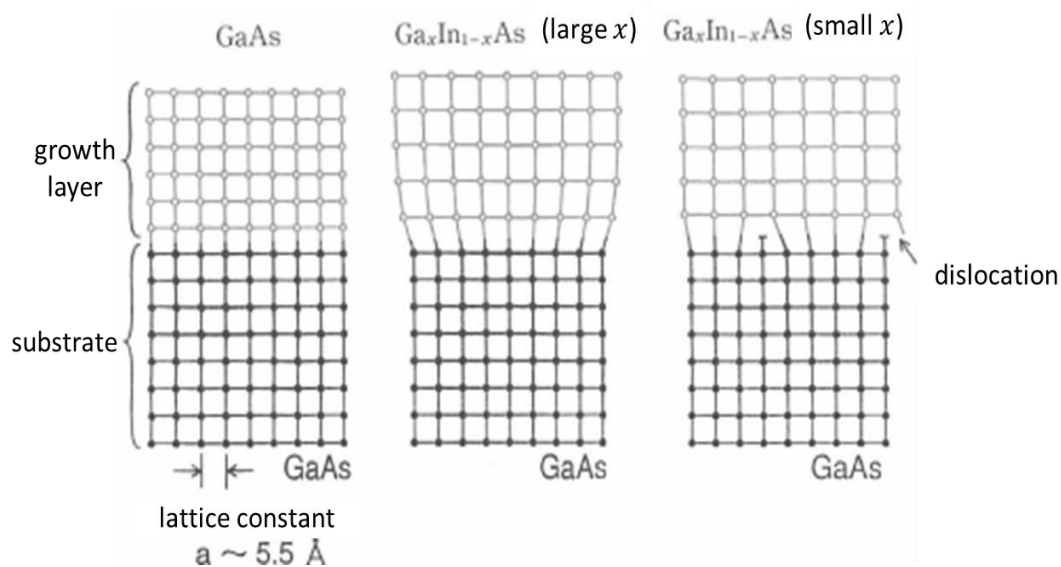


図9. 格子整合と格子不整合[11]

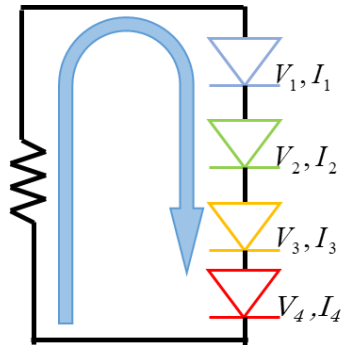


図 10. 多接合型太陽電池の等価回路

これらのように、多接合太陽電池には多種の制限が存在するが、その制限を満たしつつ太陽電池を作製した場合、高効率の太陽電池を作製することが出来る[12]。図 11 に接合数毎の理論限界最大効率とそのバンドギャップ値の割り振りの計算結果を示す[13]。この図からわかる通り、理論的には集光時に 2 接合太陽電池で 50%以上の変換効率を得ることが可能であり 3 接合で 60%以上の変換効率を得ることも可能である。しかし、多種の損失の要因や使用可能な材料の種類が有限であることから、現実的にはそのような多接合太陽電池を作製することは出来ない。

より効率の良い多接合太陽電池を作製するためには、用いた各サブセルの材料のバンドギャップに適切な値を採用しつつ、格子整合・電流整合の条件を満たしつつ積層しなければならず、材料への要求水準が高くなる。これらの条件をある程度満たしつつ、現在実用化もされている材料が III-V 族半導体である。III-V 族半導体は、13 族の元素である Al・Ga・In などと 15 族の元素である N・P・As・Sbなどを混ぜて作られた材料であり、それぞれの材料の組成比を細かく調整することによって、図 12 のようにその材料のバンドギ

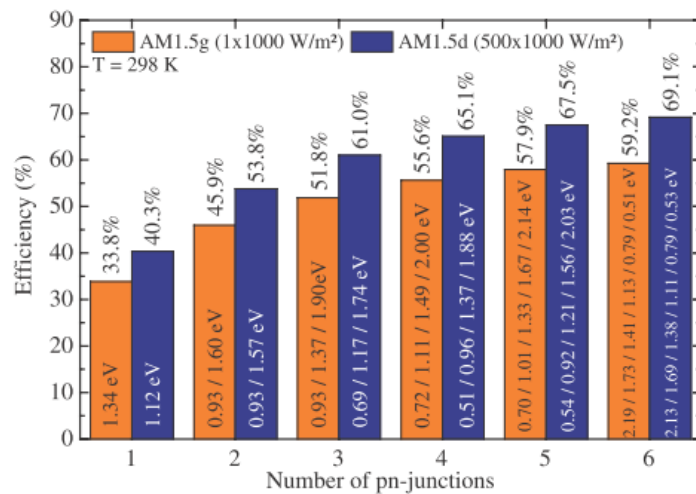


図 11. 多接合太陽電池の理論限界最大効率[13]

ヤップ・格子定数を調整することが可能である。この優位性から、多接合太陽電池を作製する材料としては、一般的に III-V 族半導体が用いられる。

このように、III-V 族半導体を用いて高効率な多接合型太陽電池を作製する際に、効率を最大化するバンドギャップ構成を格子整合する材料系のみで実現できる可能性は高くない。3 接合太陽電池までは、Ge 基板上に結晶成長を行った InGaP/GaAs/Ge 3 接合太陽電池が高い効率を実現している[14]。しかし、接合数を 4 以上とした上で、格子整合する材料系のみから多接合太陽電池を作製することは、現在の材料の種類が有限であるために、作製不可能である。

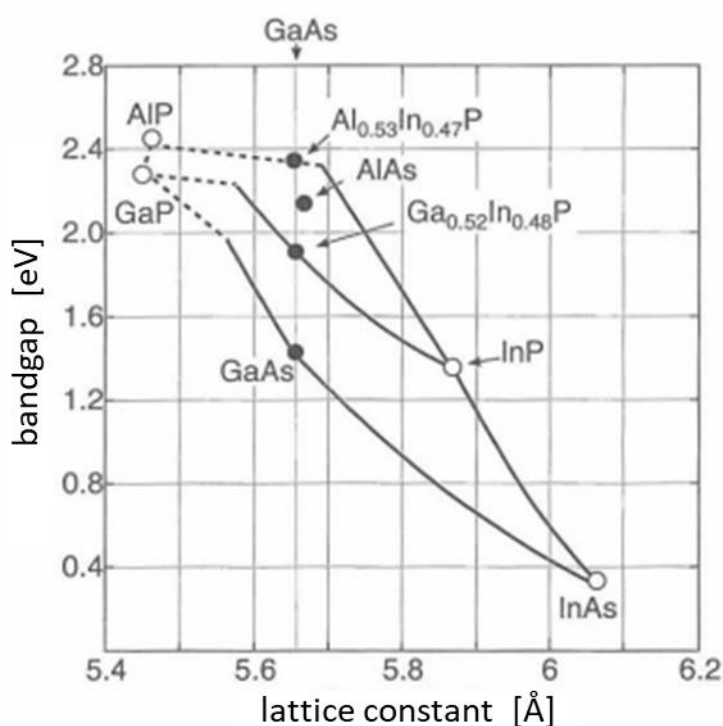


図 12. III-V 族半導体の格子定数とバンドギャップの関係[6]

1.1.5 より高効率な多接合太陽電池の作製方法

しかし、格子整合しない III-V 族半導体の積層構造を結晶成長により作製することは不可能ではなく、メタモルフィック成長と呼ばれる一つの多接合太陽電池作製のための重要な技術となっている[15]-[17]。この技術を用いることで、図 13 のように InGaP/GaAs/InGaAs 格子不整合系 3 接合太陽電池が作製され、3 接合太陽電池では最も高い効率を示している(302 倍集光、44.4%)。メタモルフィック成長は、格子定数が異なる層を成長する際にバッファ層という組成が段階的に変化する層を挟むことで、格子定数の変化を緩やかに

し品質の高い結晶の積層を可能にする。バッファ層内では結晶欠陥がバルクよりも多く生じるが、格子定数差とそのため生じる結晶欠陥を組成や成長条件のコントロールによりバッファ層内に閉じ込め、バッファ層以外での欠陥密度を低減することが可能である[6]。

しかし、バッファ層内に完全に結晶欠陥を閉じ込めることは困難であり、バッファ層を挟んだ後の層では欠陥密度が増加してしまう。またバッファ層は多接合太陽電池にとっては単に欠陥の多い発電に寄与しない層であるため、この部分が存在することによるロスも若干存在する。メタモルフィック結晶成長により高効率を実現している多接合太陽電池は、このロスよりも、より最適なバンドギャップ構成に近い構造にしたことによる利点が大きいということになる。また、欠陥が蓄積されるその性質から、メタモルフィック成長を2回以上行って多接合太陽電池を作製する研究例は、そうでない例と比較して若干低い程度の効率にとどまっており、結晶欠陥による損失が無視できない事に触れている[18]-[20]。

上述のような理由から、高効率な、つまり接合数の多い多接合太陽電池を結晶成長のみで作製するには、格子定数による制限が問題となっていた。格子定数が異なっても、半導体結晶の積層構造が可能な半導体プロセス技術として、メカニカルスタックという手法がある。これは、太陽電池同士を物理的に接合させて多接合太陽電池を作製する手法の総称であり、その一種としてよく用いられるのがウエハー接合である。近年この技術が多接合太陽電池作製プロセスに応用される例が増えている[21]-[24]。

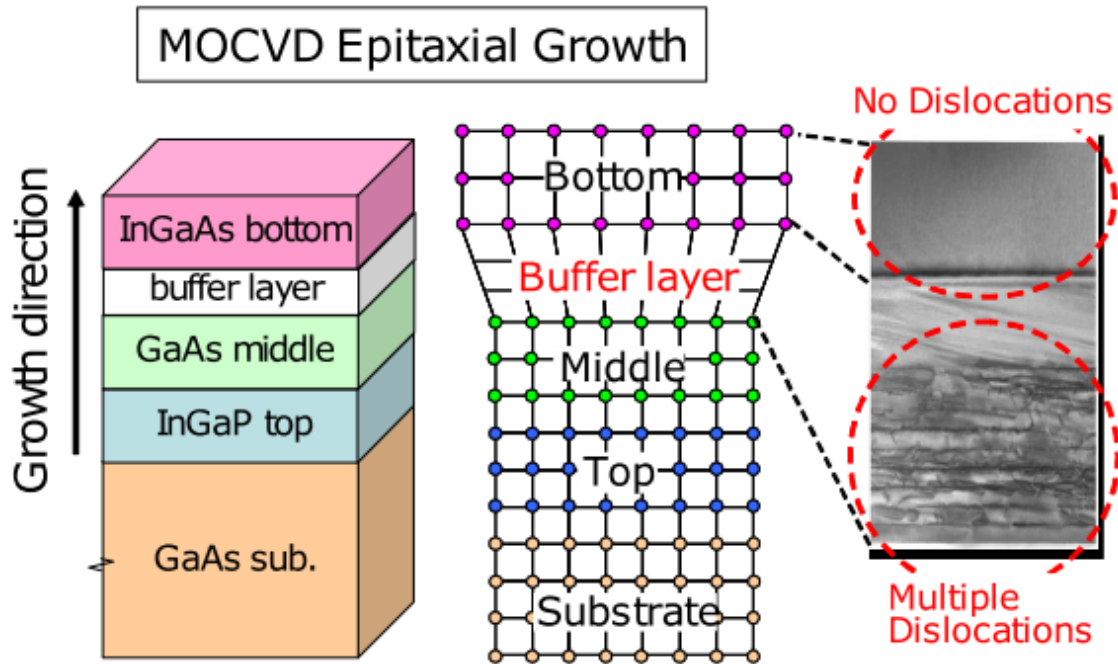


図 13. メタモルフィック成長技術の概要[15]

接合方法には、太陽電池として動作させることから、高い光透過率と低い電気抵抗を両立する方法が必要となる。多接合太陽電池は宇宙利用と地上利用の2つが行われており、地上利用の際には集光を行い、低コストと高効率を両立することが重要となる。そして集光を行う場合には、前述の通り、 $10 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ 以下の低い抵抗を実現しなければならない。そのような低い抵抗を実現できる、透明な接合界面の作製方法は複数の種類検討されている。

まず、透明で導電性の高い接着剤を用いる接合方法が研究されている[25]-[27]。しかし、接合界面の抵抗や光の損失の低減が十分ではなく、 $100 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ オーダーまでしか実現されていない。

基板の間に接着剤などの他の材料を用いずにウエハー接合をする技術を応用することも検討されている。従来直接ウエハー接合と言えば、薬品による表面処理と仮接合の後に加熱処理を行い、表面原子同士の縮合反応により接合する技術を指し、英語では“fusion bonding”と表現される場合が多い[28][29]。この手法を用いる際には、機械的な強度と低抵抗の実現のためには高温での加熱処理が必要である。この際に接合を試みる2つの材料に熱膨張係数差が存在すると、ウエハーが反ってしまったり剥離してしまったりといった問題が生じる。多接合太陽電池を作製するためにウエハー接合を行う場合、格子定数の異なる異種材料同士の接合を行うので、熱膨張係数差がどうしても存在してしまう。また太陽電池には、ドーピング濃度の高い層が少なからず存在し、高温状態においてはドーピングされた不純物が拡散してドーピング濃度が下がってしまう可能性がある。そのため、このように高温の加熱処理を行う“fusion bonding”は、太陽電池を作製するためには適さない。

対して表面活性化接合 (Surface Activated Bonding, SAB) という手法が存在する。原理については後述するが、この手法は常温で半導体ウエハー同士を接合することが可能な接合技術である。そのため、接合界面に用いることの出来る材料の組み合わせの可能性は多岐にわたり、この利点から、多接合太陽電池を作製するための手法として、表面活性化接合は注目できる手法である[6]。

1.1.6 高効率な太陽電池の先行研究

図 14 に示すのが、年代・材料毎の最高変換効率の推移を表した年表である[30]。現状最も普及の進んでいる Si 系、主に GaAs や CIGS などがある、材料の組み合わせが多様な化合物半導体、また薄膜太陽電池やペロブスカイトなどの種類も存在することがわかり、その材料系の多様性が見てとれ、それらの変換効率は年々増加していることもわかる。また、材料が同じでも、単結晶か多結晶か、単接合なのか多接合なのかによって、作製コストやエネルギー変換効率に大きな違いがあり、それぞれ用途などが使い分けられている。最も主流な多結晶シリコンを用いたモジュールは、ある程度の効率を持ちつつコストが低いため、個人の家庭用太陽電池モジュールとして用いられている。その一方で、化合物半導体を用いた多接合型のモジュールは、コストは高いが高い変換効率を持つ。そのため重量当たりの発電量が大きく、打ち上げコストを抑えるためにも人工衛星によく搭載される。これらの種類の中でも、特に高い変換効率を持つ太陽電池は、化合物半導体を用いた多接合太陽電池である[31]。

ウエハー接合によって作製された多接合太陽電池の先行研究に触れていく。図 15 に示しているのが、昨年度まで世界最高効率を記録していた 4 接合太陽電池である。この太陽電池は InGaP(1.9eV)/GaAs(1.4eV)/InGaAsP(1.1eV)/InGaAs(0.7eV) 4 接合太陽電池であり、508 倍集光下で変換効率 46.0%を記録している。この太陽電池は、その構造からわかる通り、ウエハーボンディングを用いて作製されている[32]。

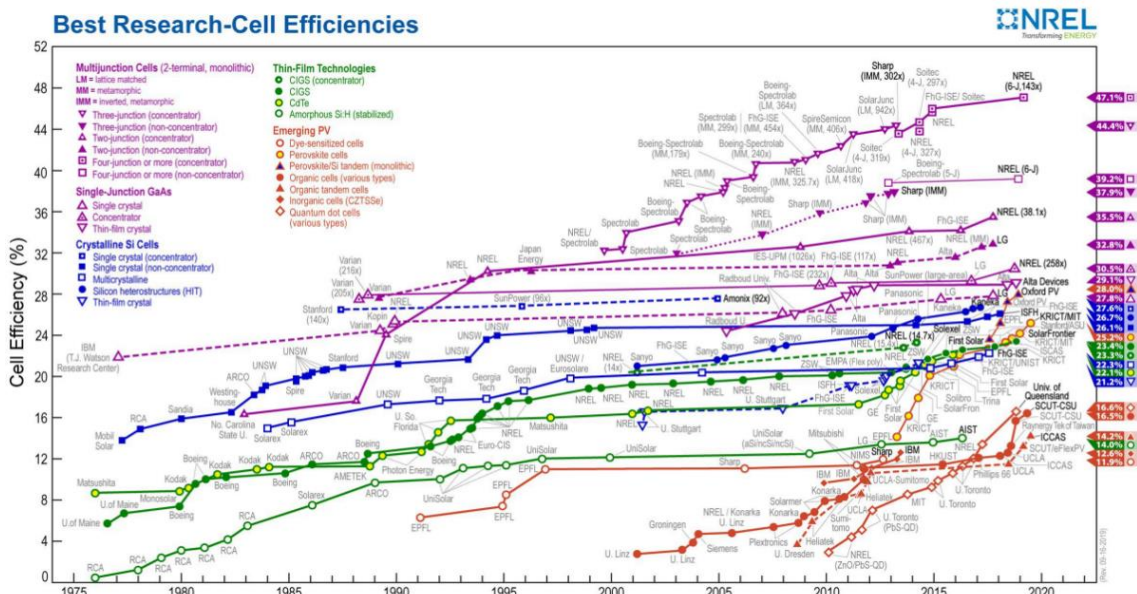


図 14. 太陽電池の種類毎の変換効率の推移[30]

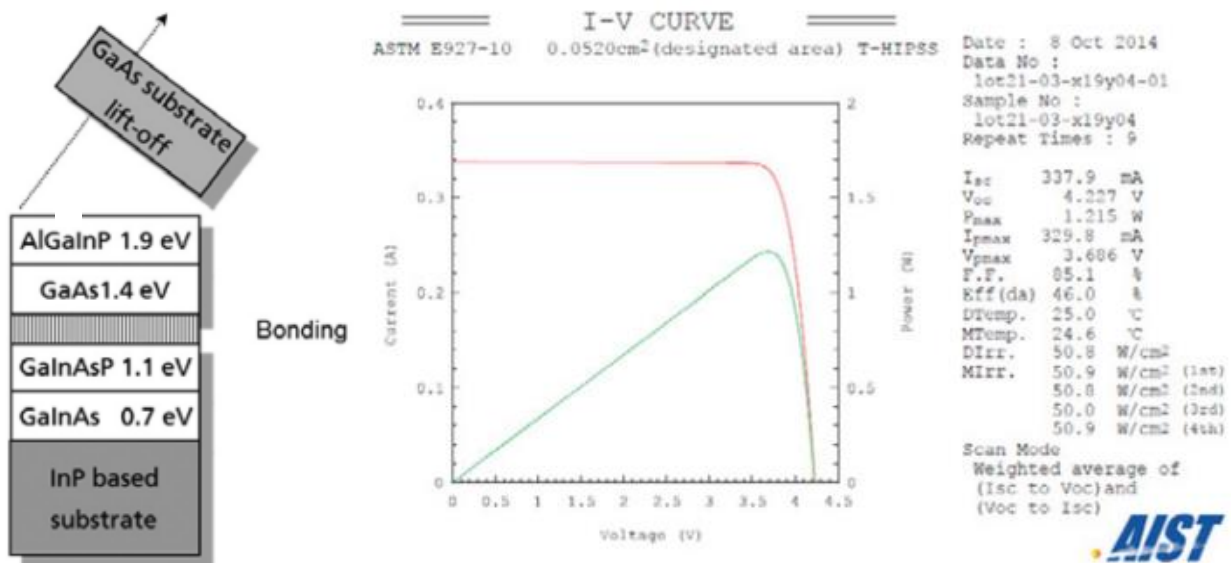


図 15. 4 接合太陽電池の構造、電流電圧特性、量子効率の測定結果[21]

1.2 背景を踏まえた本研究の目的

そこで私は、よりエネルギー変換効率の高い太陽電池を作製するための研究を行った。より高効率な太陽電池を作製するためには、多接合太陽電池を用いるのが必須である。そして多接合太陽電池を用いる際にも、より接合数を増やすことを可能にするため、ウエハー接合の一種である表面活性化接合を用いて、多接合太陽電池を作製することを試みた。しかし、表面活性化接合を用いて、更に III-V 族半導体の異種材料間で接合を行った研究例は未だに少なく、この接合法による接合界面や太陽電池セル自体に与える影響などは不透明な点が多い。そのため私は、表面活性化接合によって多接合太陽電池を作製するのみでなく、その接合界面の抵抗値や材料の組み合わせ等による影響、接合における歩留まりやその改善方法などにも言及した。

2 原理

2.1 Transmission line method (TLM)による電極の抵抗測定

オーミック電極と半導体との間には、電極の接触抵抗と呼ばれる電気抵抗が存在する。基板の接合界面の電気特性を測定する際にはあらかじめその大きさを求めておき、接合界面の抵抗に対して無視できない程度であれば差分を取るなどする必要がある。

接触抵抗を求める手法の一つに、Transmission line method(TLM)という手法がある。この手法では、薄い膜状または板状の試料に対して、特定のパターン状に複数の電極を作製した試料が用いられる。電極パターンは、ある一つの電極から半導体導電層を介して別の一つの電極に電流を流した際に電流の流れる位置が予想でき、複数の電極の組み合わせに対して半導体中を電流が流れる距離がわかりかつそれが異なる組み合わせが存在するものが望ましい。例として、主に TLM において用いられるパターンである短冊状と同心円状の例を図 16 に示す。どちらも電流の経路を予想でき、半導体中を流れる電流経路の長さを計算することが容易である。また、電流経路の長さが異なる組み合わせが複数存在している。

なお、短冊状の電極パターンについては電極間隔が広い場合に電流が広がって流れることも予想され、測定誤差が大きくなってしまう可能性も考えられる。この電流の広がる程度を予想するのは困難であるので、この効果が無視できない場合にはパターンの周りをエッチングにより深く掘り下げるかダイシングや劈開により切り取ってしまうことが対策と

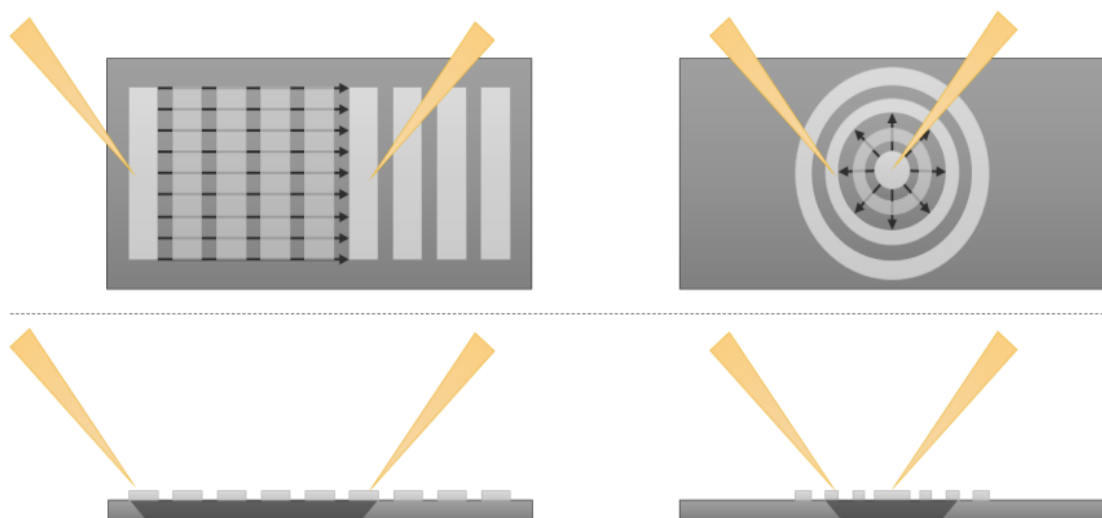


図 16. TLM で主に用いられる電極のパターンと、電流が流れる経路の概要[5]

して考えられる。しかしエッチングや劈開、ダイシングを行った端面を電流が流れる場合に、結晶内部を流れる場合と異なる現象が起こることの影響を考慮しなければならない。

同心円状のパターンを用いれば電流の平面方向の経路は1通りに限定されるので、これらの電流の経路を限定するためのプロセスやそれに伴う問題点は存在しない。しかし、後述する接触抵抗を抜き出す計算手続きに多少の困難が伴う。また電流の水平方向の経路の問題と同様に、試料の厚さによる効果も存在すると考えられる。この効果を確実に小さくするためには、導電層厚みに対して電極の縦横両方の大きさを十分大きくするか、薄い伝導層を持った構造に対して TLM を適応することが有効である。以下、短冊状のパターンに対して電流の経路が理想的になると仮定して、電極の接触抵抗を見積もる手続きを示す。

まず、測定している電極間の距離が異なるように、複数の電極の組み合わせで電流-電圧特性を測定し、その測定結果からそれぞれの抵抗値を算出、そしてその結果を、横軸を電極間距離 l 、縦軸を抵抗値 R とする座標平面上にプロットする。そのプロットした各点に対して最小二乗法によって一次関数でフィッティングを行い、図 17 の通りにグラフを書き込む。この時、 y 切片に着目すると、これは電極間の距離が0の場合の抵抗値、すなわち電極の接触抵抗2つ分の抵抗値である。そのため、電極の接触抵抗を R_c とすると、 y 切片の大きさは $2R_c$ と記述される。そのため、このグラフから、電極の接触抵抗の値を算出することが可能である。

基板のシート抵抗を R_s 、電極の横幅（電流の流れる向きに対して垂直方向の幅）を W とすると、単位長さ当たりの電極間の抵抗は R_s/W となるので、フィッティングした一次関

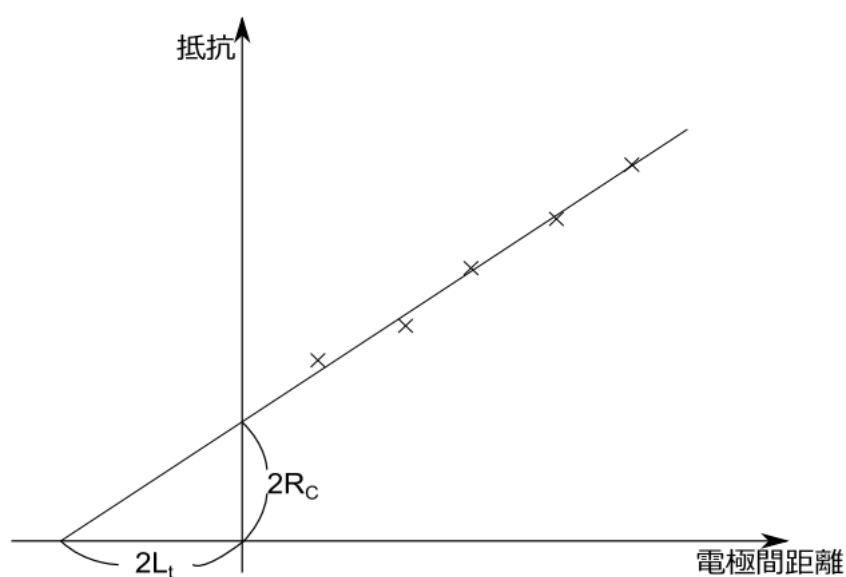


図 17. 電極間距離に対する電気抵抗の変化[6]

数の傾きも R_s/W となるはずである。そのため、フィッティングして描かれた一次関数の式は、

$$R = 2R_c + \left(\frac{R_s}{W}\right)l \quad (5)$$

で記述される。この式に対して既知の値を用いることで、 R_s も求めることが可能である。

また、 x 切片を半分にした値 L_t は、電極の長さ（電流の流れる向きに対して平行方向の幅） d に対して、十分に小さい場合のみ、電極の接触抵抗の面積抵抗密度 ρ_c を

$$\rho_c = R_s L_t^2 \quad (6)$$

と表せる[33][34]。

2.2 表面活性化接合の原理と特性

表面活性化接合は、基板間に接着剤等の他の材料を用いることなく、常温で基板同士を直接接合することが可能な手法である。その手法からわかる通り、直接接合をしているため光学的に透明であることは間違いなく、接合界面における直列抵抗値も十分低い抵抗値を示すことが可能である[35]。そのため、前述の通り多接合太陽電池を作製するために使われ始めている、有用な技術である。

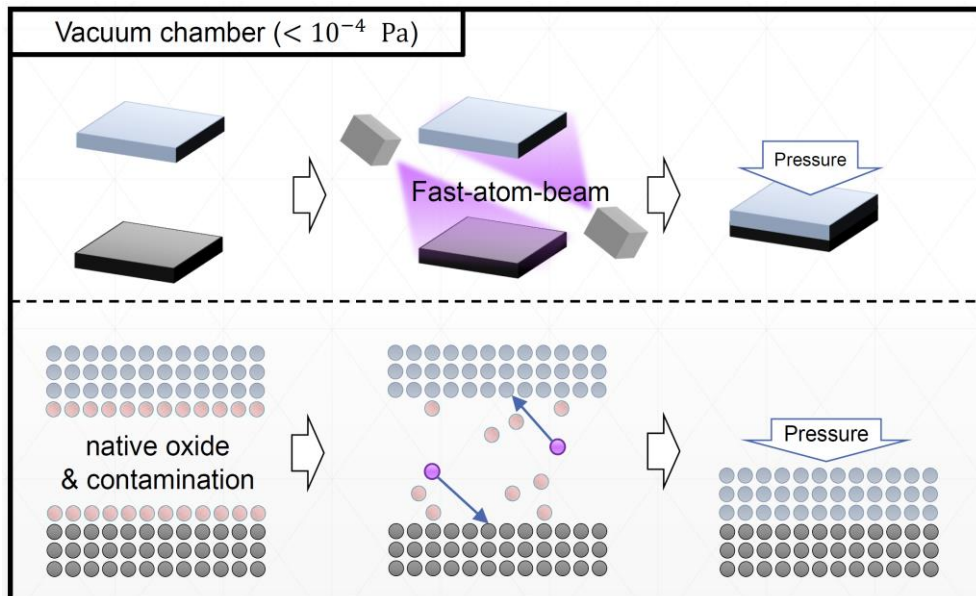


図 18. 表面活性化接合の原理[6]

その接合の原理を図 18 に示す。空気中では自然酸化膜や付着した分子による汚染層が存在するため、そのまま接合したい材料を押し付けても材料を構成する原子同士が直接化学結合を形成することは無い。そのため表面活性化接合は、真空度が 10^{-4} Pa以下の高真空中の真空チャンバー中にて行う。そして直接接合したいそれぞれの基板表面に高速に加速した中性化されたイオンビームである原子ビームを照射することによって、基板表面に付着しているゴミや酸化物を取り除くことにより、基板を構成する元素の未結合手を生み出す。この高速原子ビームを Fast atom beam(FAB)と呼ぶ。この状態でそのまま真空中で速やかに表面を接触させ圧力を加えると、各基板表面の未結合手同士が結合し、アモルファスのような構造となり、強固な接合が得られる[36][37]。その接合強度は数 MPa の引っ張り応力に耐えられる程度の強度を得ることが出来る[38]。

表面活性化接合における最も重要なプロセスである接合界面の自然酸化膜および汚染層の除去には、中性化されたイオンビームである高速原子ビームが用いられる。この原子ビームを発生させる装置において、照射する原子となる不活性ガスに印加電圧を加えることによってプラズマを生成させ、その印加電圧がおよそ原子ビームの加速電圧となる。プラズマ生成の電圧と原子ビームの加速電圧は完全に別々のコントロールは出来ず、ビームに用いるガスの流量による間接的なコントロールが行われる。ガスの流量を増やすと、プラズマ生成のために必要な印加電圧は小さくなり、逆にガスの流量を減らすと、プラズマ生成に必要な電圧が大きくなり、加速電圧も大きくなる[39]。

高速原子ビーム自体はイオン化しているため、肉眼で観察することも可能である。図 19 に Ar の高速原子ビームを照射している様子を示しており、紫色に光っているのが Ar イオンの色である。この色が見えるかどうかと、プラズマ生成時の電流値から、適切にプラズマが生成されているかを確認することが出来る。

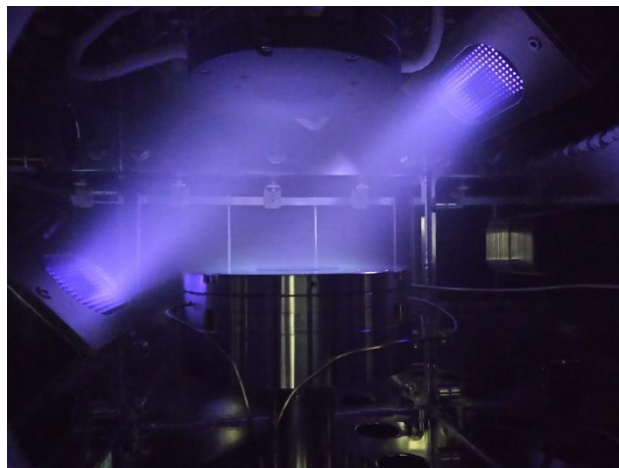


図 19. Ar イオンによる表面活性化接合中の FAB 照射時の様子

他のウエハー接合法においても共通する点であるが、接合する基板の表面状態も重要な要因の一つである。接合前の基板表面に肉眼で見える塵等が付いていれば、もちろんその周辺の領域において接合はうまくいかない。肉眼で見えない場合でも、元々の基板表面の凹凸や結晶成長時に表面が荒くなってしまった可能性等は考えられる。また、表面粗さは高速原子ビームを照射した際にも変化する。照射時間が長い場合、その照射時間に比例して表面粗さは大きくなってしまい、良好な接合が得られなくなる[40]。しかし一方で、照射時間を短くしつつ、代わりに不活性ガスに加える印加電圧を大きくすると、原子ビームの速度が増し、照射された基板表面に対して原子ビームが深く侵入してしまい、内部に結晶欠陥の生んでしまう可能性も考えられる。そのため、照射時間を長くすることと印可電圧を大きくすることは、サンプル作製においてはトレードオフの関係にあり、理想的なウエハー接合を行うための最適な条件を発見することは難しい。

表面活性化接合はその手法の自由度の高さから格子定数の異なる材料同士で用いる場合が多く、接合界面においては酸化膜を除去した後の原子の未結合手同士が結合していると考えられることから、アモルファス構造になっていると考えられる。その接合界面において、より強固で低抵抗な接合を生むために、高温でアニーリングを行うことによりアモルファス構造の厚さを薄くすることも可能である[41]。

2.3 表面活性化接合による多接合太陽電池作製とトンネルダイオード

多接合型太陽電池は、複数の太陽電池のサブセルの積層構造となっている。そして太陽電池は、その原理上、PN接合を含む構造となっている。そのため、単純にサブセルを積層した場合、P-N-P-Nという接合が続き、逆バイアスのダイオードの構造が生まれ電流が

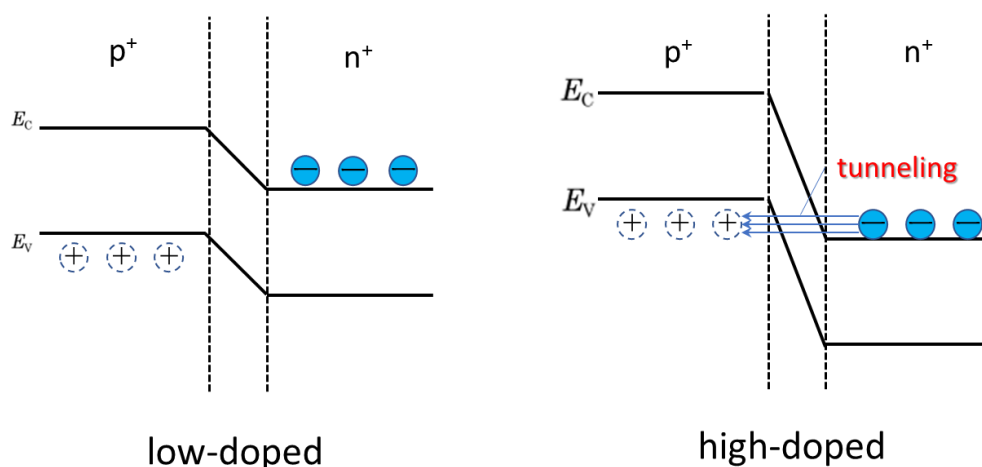


図 20. トンネルダイオードにおけるバンド図の概略

流れなくなってしまう。そのままでは太陽電池として動作することが出来ないため、ダイオードの構造になってしまう部分をトンネルダイオードとして動作させることによって、抵抗値の小さい単純な直列抵抗として扱うことが出来る。図 20 左のように、低濃度にドーピングされた p 型半導体と n 型半導体の場合、ホールと電子がポテンシャルの壁を越えることが出来ず単純なダイオードとして動作して、電氣的に導通しなくなる。しかし図 20 右のように、高濃度にドーピングされた p 型半導体と n 型半導体の場合、キャリアがポテンシャルの壁を越えることは出来ないが、p 型半導体の価電子帯と n 型半導体の伝導帯間のポテンシャル障壁が薄くなるために、トンネル効果が起こり、電子とホールの再結合が生じるようになり、電氣的に導通する。この構造は線形で低抵抗な電流電圧特性を得ることが可能であり、その電気抵抗は極低い $10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下程度を取ることが出来る[42]。

そこで、表面活性化接合によって多接合太陽電池を作製することを考えると、接合界面の構造は大まかに 2 通りに分けられ、図 21(a)のように n/n の薄いポテンシャルの山が生じる構造か、図 21(b)のように p/n のトンネルダイオードを含んだ構造のどちらかを選択することになる。n/n の構造で高濃度にドーピングされた半導体同士の接合の場合、ポテンシャルの山がより薄くなりトンネル効果が生じる、もしくは表面活性化接合による影響で生じると考えられる欠陥準位を介して電子が移動することで、電氣的に導通する。p/n の構造で高濃度にドーピングされた半導体同士の接合の場合、前述の通りのトンネル効果が起こりつつ、接合界面の欠陥準位を介することで、電氣的に導通すると考えられる[43]。しかし一方で、通常の結晶中に欠陥が多い場合は、それは再結合要因となりそのまま電氣的な損失や抵抗として結果に表れる。そのため、接合界面においてどの程度欠陥準位が存在するのが最適なのか、未だ不透明な状態である。

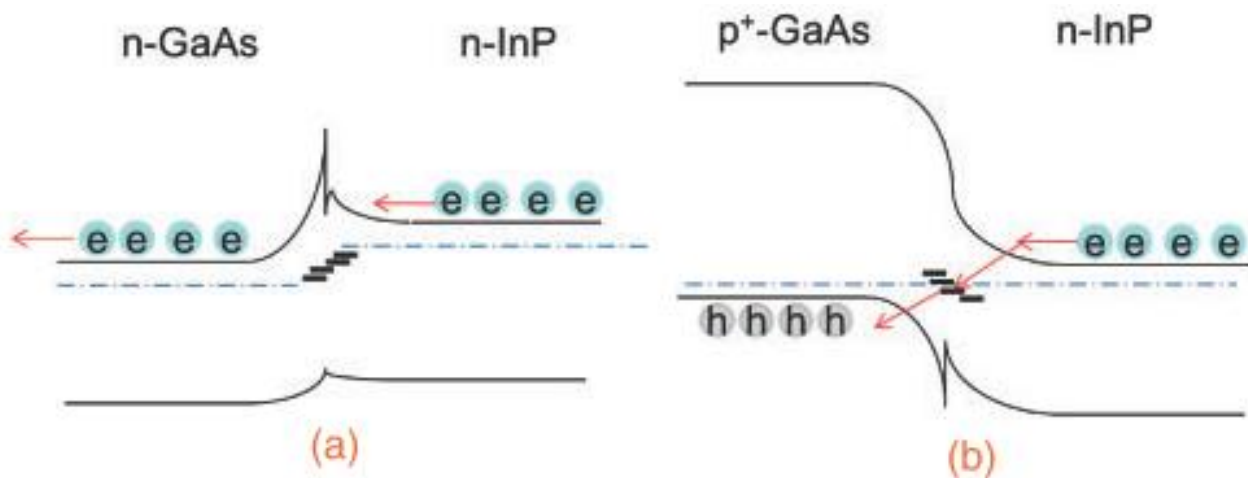


図 21. (a)n-GaAs//n-InP と(b)p⁺-GaAs//n-InP のバンド図の概略[35]

InGaP/GaAs//InGaAsP/InGaAs 4 接合太陽電池においては、n/n の構造を採用しており、その接合界面における抵抗値は、太陽電池の I-V 特性から $10\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であるとされている[21]。一方、太陽電池セルになってはいないものの、表面活性化接合を用いた p//n の構造によって非常に低抵抗の接合界面を作製することは出来る。表面活性化接合を行う時の各種条件（時間、温度、加速電圧、圧力等）を調節することによって、 $\text{p}^+\text{-GaAs//n-InP}$ の構造において、 $2.5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ の低抵抗を実現している[35]。

高効率な多接合太陽電池を作製するに当たって、結晶成長等のプロセスを理想的に行うことが出来れば、接合数がより多い方がより高い変換効率を得ることが出来るのは明らかである。そして接合数が増えれば増えるほど、サブセルの数が増えるので、それに応じてトンネルダイオードの数も増えることになる。そこで、接合界面に p//n の構造を採用してトンネルダイオードを作製する場合、結晶成長によって作製するトンネルダイオードの数を減らすことが出来るというメリットが存在する。

また、トンネルダイオードとして動作する際に、よりトンネル現象が起こりやすい構造を考える。先行研究においては p-GaAs と n-InP という材料系の組み合わせでの接合界面を作製していた。しかし、この接合界面の材料の組み合わせに関しては、III-V 族半導体同士の場合はほとんど研究例が存在しておらず、他種の材料の組み合わせの場合にどのような結果が出るかはわかっていない。そこで、よりバンドギャップの小さい材料を用いることで、トンネル現象が起こるポテンシャルの壁の部分に薄くなり、トンネルダイオードとしてより理想的に動作し、その接合界面における抵抗値も下げることが出来るのではないかと考えられる。

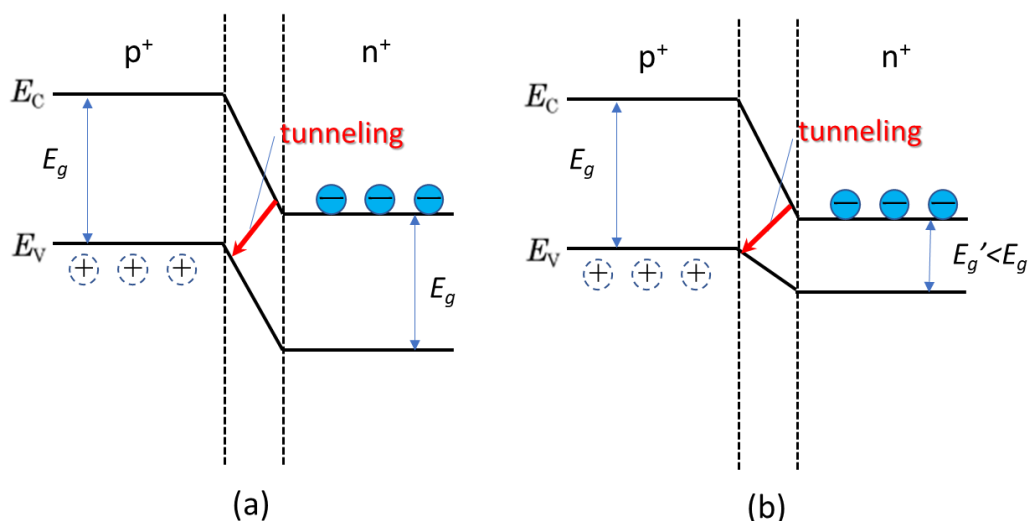


図 22. (a)同一バンドギャップの材料同士でのトンネルダイオードのバンド図と、(b)片方が低バンドギャップの材料を用いているトンネルダイオードのバンド図

2.4 多接合太陽電池の電流-電圧特性と量子効率

太陽電池の電流-電圧特性と量子効率は、Solar simulator という装置を用いて測定する。Solar simulator は Xe ランプを用いて疑似的に太陽光に近いスペクトルを持つ光を太陽電池に照射することで、測定を行う。

ここで、多接合型太陽電池の特性とその測定方法を、3 接合太陽電池を例にとって説明する。ある 3 接合太陽電池において、その各サブセルが単接合太陽電池として動作している時の電流-電圧特性は、図 23 のように短絡電流も開放電圧も異なる特性を持っている。これらのサブセルが多接合太陽電池として動作している場合、各サブセルの電流-電圧特性

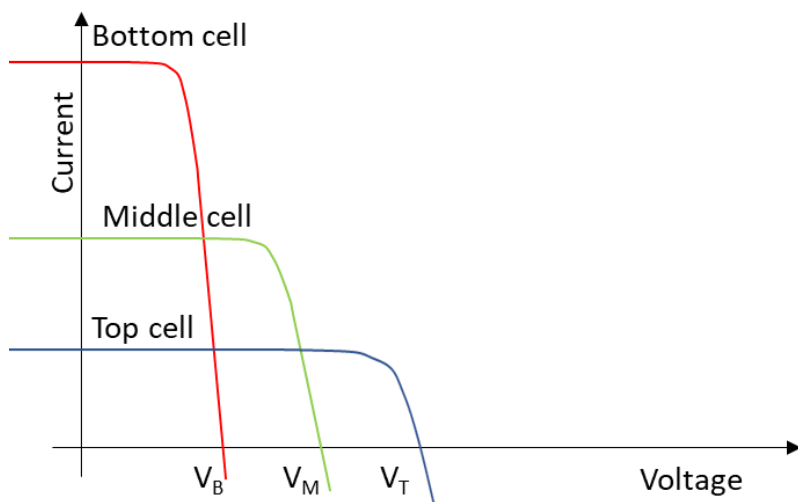


図 23. 3 接合太陽電池の各サブセルを、別々の単接合セルとして AM1.5G の太陽光下で動作させた時の電流-電圧特性の模式図

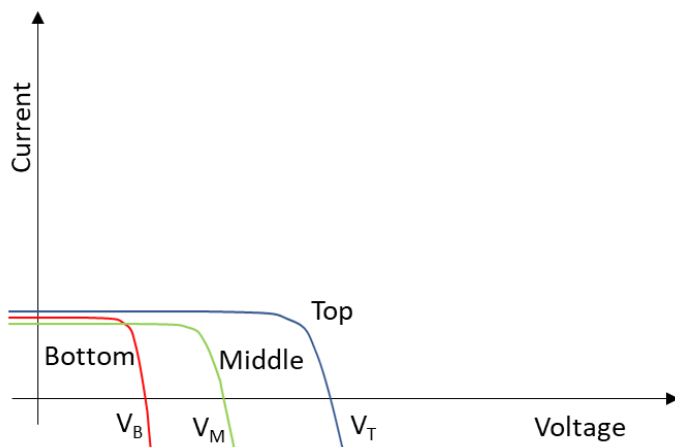


図 24. 3 接合太陽電池の各サブセルを別々の単接合セルとして、多接合太陽電池として動作時の各サブセルの電流-電圧特性

は図 24 のようになる。これは各サブセルに吸収される太陽光スペクトルが分割されるためである。そして実際に多接合太陽電池としての電流-電圧特性は図 25 のようになる。多接合太陽電池の等価回路が図 26 の通りであることから、多接合太陽電池の電流-電圧特性において、開放電圧は各サブセルの開放電圧の総和となっており、短絡電流は電流整合の条件から、最も低い電流を持つサブセルによって律速される。今回の例においては、図 24 からわかる通り middle セルによって律速されている。

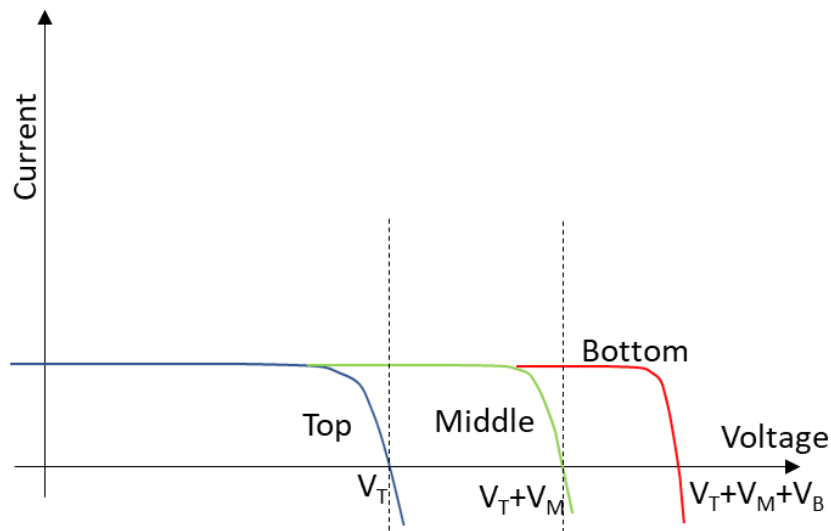


図 25. 3 接合太陽電池の電流-電圧特性（各サブセルが単接合として動作した場合の電流-電圧特性の総和となっている）

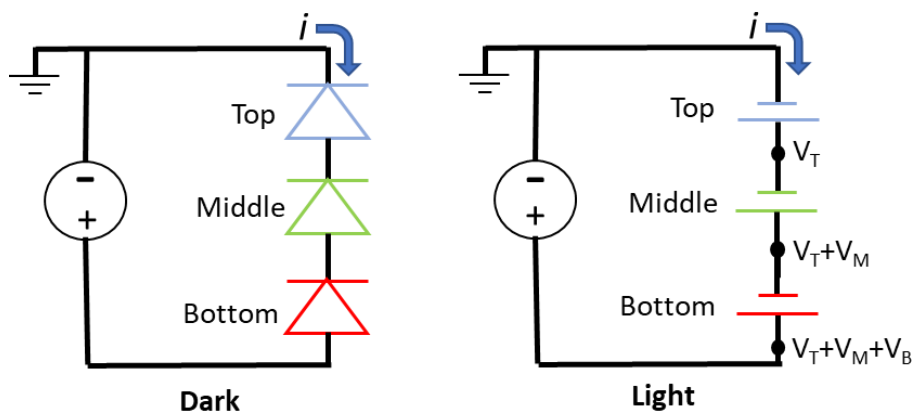


図 26. 3 接合太陽電池の Dark 時（左）と Light 時（右）の等価回路

そして次に 3 接合太陽電池の量子効率に関して説明する。まず量子効率とは、太陽電池に対して入射した光の光子数に対して、どの程度の光キャリアを電流として取り出すことが出来たかを示すものであり、外部量子効率（External Quantum Efficiency, EQE）と内部量子効率（Internal Quantum Efficiency, IQE）の二種類が存在し、Solar simulator を用いて直接測定することが可能なのは EQE の方である。

EQE を測定する際、単接合太陽電池の場合は簡単に測定することが可能であり、光のエネルギー密度が既知の値である各波長光を入射し、流れる電流値を測定するだけでよい。しかし、多接合太陽電池の場合には話が複雑になってしまう。まず、多接合太陽電池に対してある短波長の光を入射した場合、図 27 のようにある一つのサブセルのみが太陽電池として動作するが、その他のサブセルは動作しておらず、逆バイアスのダイオードとしての特性が得られ、電流が流れない。そのため図 28 右のように全てのサブセルが太陽電池として動作している状態であることが必須である。そのため測定のための各波長の光を入射する以外に、バイアス光として白色光などを入射して、全てのサブセルを動作させる必要がある。そして、実際に EQE を測定するためには、各波長の光を入射した際に電流が変化するため、バイアス光を照射している状態で、測定したいサブセルが電流値を律速している必要がある。そのため測定したいサブセルによってバイアス光を変化させる必要があり、短波光のみ・長波光のみを透過するフィルタ等を用いて工夫して測定を行う。今回例にとった 3 接合太陽電池の場合、バイアス光として白色光を用いた場合は図 24 からわかる通り middle セルによる律速、長波光のみを入射する場合には図 28 左からわかる通り top セルによる律速、短波光のみを入射する場合には図 28 右からわかる通り bottom

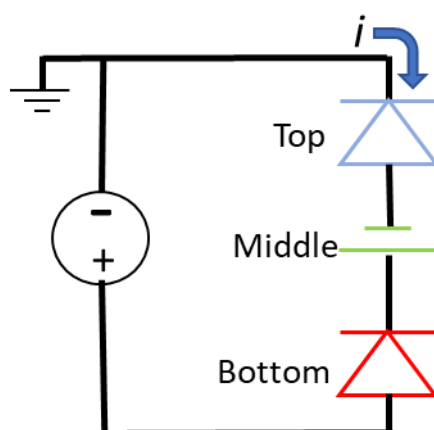


図 27. 3 接合太陽電池が単色光のみを受光している場合の等価回路

セルによって律速されており、それぞれの状況下でそれぞれ律速しているサブセルの EQE を測定することが可能である。

また EQE をより正確に測定するためには、入射した各波長の光に対して正確な電流値が変化する必要がある。その正確に測定できるのは、各サブセルの短絡電流が測定できる点、すなわちそのサブセルの直前の電位が 0 である場合である。そのような状況下で測定するために、EQE の測定時にバイアス電圧を加えて調整を行う必要がある。今回の 3 接合太陽電池の例において、middle セルの測定を行う際には、図 29 のように V_T のバイアス電圧を加え、middle セルの直前の電位が 0 になるようにして測定する必要がある。

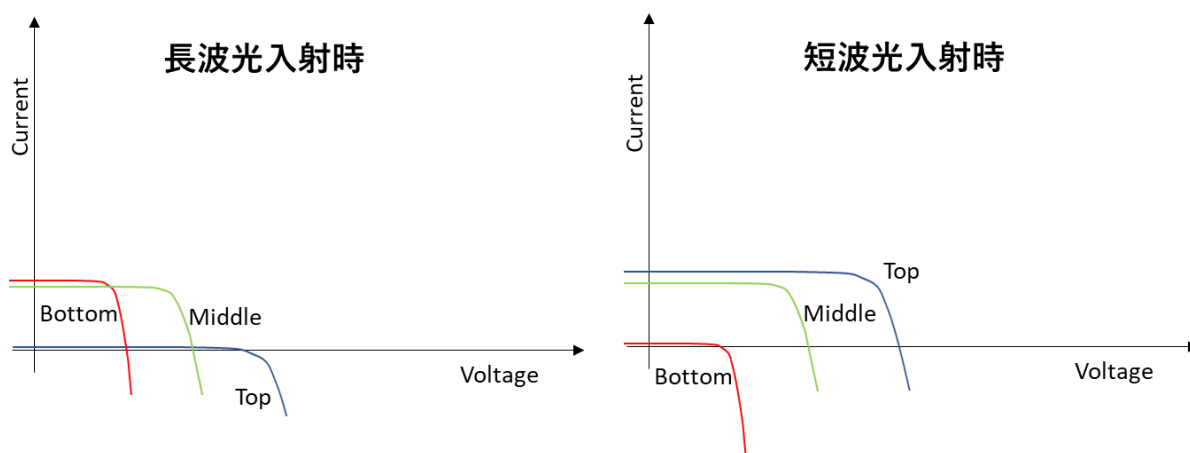


図 28. 3 接合太陽電池に長波の光のみを入射した場合（左）と短波の光のみを入射した場合（右）の各サブセルにおける電流-電圧特性

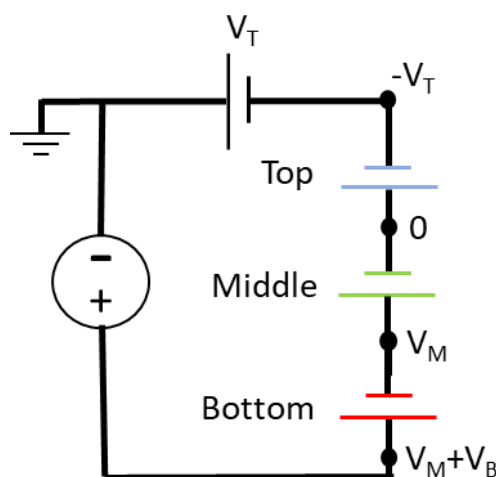


図 29. トップセルの開放電圧と同一のバイアス電圧を加えた際の 3 接合太陽電池の等価回路と各点における電位

2.5 太陽電池の従来構造とリアエミッタ・リアヘテロ構造

太陽電池は従来、図 30 左のようにセルの表面に近い側にセルを形成する薄いエミッタ層、その下に厚いベース層が存在しており、そしてその下にヘテロ接合を介して再結合を減らすための BSF 層が存在している。それに対してリアエミッタ構造は図 30 真ん中のように、表面に近い側にセルを形成する厚いベース層、その下に薄いエミッタ層、そしてその下に BSF 層が存在している。更にリアヘテロ構造というものも存在し、これは図 30 右のようにまず厚いベース層が存在し、そのすぐ下にヘテロ接合を介して BSF 層が存在している。太陽電池として動作するためには PN 接合が必要であるが、リアヘテロ構造の場合にはこのヘテロ接合の部分が太陽電池の PN 接合として動作している。そして以下では、これらの構造が太陽電池として動作する際の違いに関して述べる。

1.1.2 節で述べた通り、太陽電池には様々な損失要因が存在し、それらの要因を出来る限り無くすることが効率向上のためには必要である。そしてその損失要因として重要なものの一つとして、キャリア再結合があげられる。損失となるキャリア再結合には様々な種類が存在し、バルク再結合、表面再結合、オージェ再結合、そして欠陥準位を介した非発光再結合などを総称した Shockley-Read-Hall(SRH)再結合などが存在する。

太陽電池は光が照射されると、そのセル部分の表面に近い側から先に光を吸収し、図 31 のバンド図の通りに、照射表面に近いほど生成される光キャリア密度が大きくなり、光が減衰している表面から遠い場所ほど生成される光キャリア密度が小さくなる。また、太陽電池は空乏層に生じている内臓電位差に、生成された光キャリアが到達することによって起電力を生じる。そのため、図 31 のように空乏層に近い位置により多くの光キャリアが生成される従来型の構造は、キャリアがセル表面に拡散することによって生じる表面再結

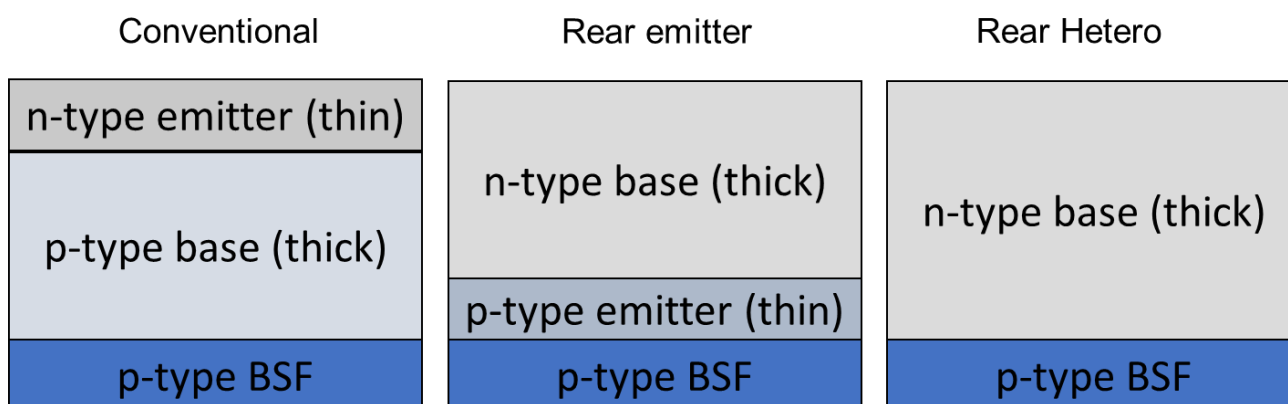


図 30. 従来構造、リアエミッタ構造、リアヘテロ構造の太陽電池

合や、半導体中に長時間存在するほど大きく生じるバルク再結合による損失を抑えることが可能であり、これまで一般的にこの構造が太陽電池の構造として用いられてきた。

しかし、別の再結合の種類である SRH 再結合は、キャリア密度の小さい空乏層付近において支配的に起こる。そのためその空乏層において多数のキャリアが生成される従来型の太陽電池は、SRH 再結合による影響が大きく出てしまうという欠点がある。これに対して、リアエミッタ構造やリアヘテロ構造は、空乏層がセル表面から遠い位置にあるため、図 31 のように空乏層近辺で生成される光キャリア密度は小さくなる。そのため、SRH 再結合による損失を減少させることが出来る。この構造ではセル表面付近に生成された多数の光キャリアが表面再結合やバルク再結合による損失を生む恐れがあるが、その表面再結合は window 層への不純物ドーピングを十分に行うことで防止することが可能であり、バルク再結合はセルの結晶性が十分良ければあまり起こらない。そのため結晶性が良く、表面再結合が十分小さくできるような window 層を作製している場合には、リアエミッタ・リアヘテロ構造の方が、より効率の良い太陽電池として動作すると言える[44]。

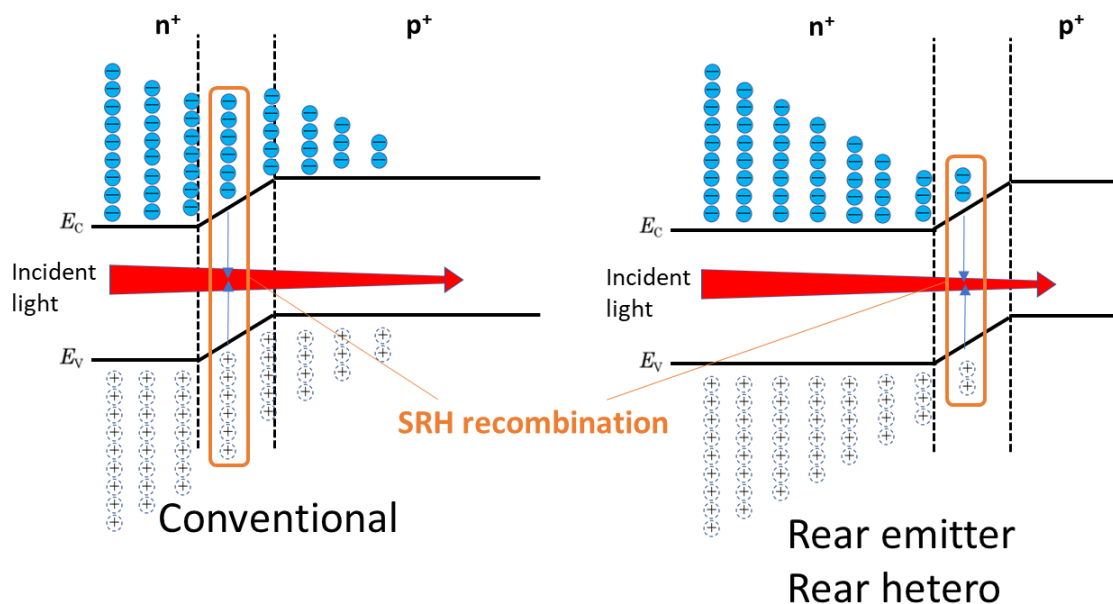


図 31. 太陽電池の従来構造とリアエミッタ・リアヘテロ構造のバンド図とそれぞれの損失の差

2.6 具体的な原理を踏まえた本研究の方針

これまでの話を踏まえて、私が研究・実験によって実証を試みる具体的な内容について述べる。まず、表面活性化接合による接合界面の抵抗値に関して正確に言及するために、接合サンプル作製の際に用いた p-GaAs 基板と n-InP 基板に対してオーミックな接合を得る電極に関して、その電極部分の接触抵抗の測定を行った。この測定には、TLM 法等の手法を用いた。

そして、p 型基板の表面に p 型にハイドープした層を結晶成長したサンプルと、n 型基板上に n 型にハイドープした層を結晶成長したサンプルを表面活性化接合により接合し、接合界面にトンネルダイオードを形成することを試みた。この際、接合界面の材料の組み合わせとして、先行研究と同一の p-GaAs//n-InP のみではなく、InP よりもバンドギャップの小さい InGaAs を採用した p-GaAs//n-InGaAs という接合界面の作製とその抵抗値の評価を世界で初めて行った。

また、安定性が定かではない、本研究で採用した材料の組み合わせの表面活性化接合に関して、その歩留まりや接合強度・接合界面の抵抗値の改善を試みた。その試みの具体的な手法として、接合後サンプルのアニーリングによる接合界面の結晶性や抵抗率の改善、ダイシング・劈開による接合強度テスト、また表面活性化接合のプロセス時の FAB の照射時間を変化させることによる接合強度・安定性の向上を図った。

そして表面活性化接合を用いて、実際に多接合型太陽電池の作製及びその性能の評価を試みた。作製した太陽電池セルは、GaAs//InGaAs 2 接合セルと InGaP/GaAs//InGaAsP 3 接合セルであり、この材料系の組み合わせでの 2 接合・3 接合セルの作製を試みたのは世界初である。またこれらのセルの表面活性化接合による接合界面にも InGaAs を用いたトンネルダイオードを形成しており、このトンネルダイオードを組み込んだ太陽電池セルの作製も、世界で初めての試みである。

3 実験結果と考察

3.1 基板に対する電極の接触抵抗

3.1.1 本研究で用いた基板とそれに対して採用した電極

本研究では、単純な表面活性化接合の評価用に p-GaAs 基板と n-InP 基板、また太陽電池作製用に n-GaAs 基板と p-InP 基板を用いた。これらの基板の性能は、納入時に付属しているスペックシートからわかる。その中でも、電極の接触抵抗と表面活性化接合に関する具体的な評価に用いた p-GaAs 基板と n-InP 基板の性能に少し触れる。p-GaAs 基板に関して、ドーパントには Zn を用いており、そのドーピング密度は $3.12 \times 10^{18} \sim 3.39 \times 10^{18} \text{ 1/cm}^3$ 、抵抗率は $1.62 \times 10^{-2} \sim 1.71 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、n-InP 基板に関して、ドーパントには S を用いており、そのドーピング密度は $4.0 \times 10^{18} \sim 6.0 \times 10^{18} \text{ 1/cm}^3$ 、抵抗率は $1.1 \times 10^{-3} \sim 8.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ である。

また p-GaAs 基板と n-InP 基板に対してはホール測定も行い、以下の表 1 の通りになった。ホール測定は、流す電流値を二種類ずつ用いた。本来はどちらの電流値の場合にも同じ測定値を得られるはずであるが、装置の不具合のために、多少値がずれてしまっている。しかし、ここでは詳細な測定値ではなく、その値のオーダーのみが重要な点であるので、この測定結果でも期待した結果は得られたと言える。今後ホール測定による測定結果を用いる場合には、電流値が 1.000E-3 の場合の測定結果を用いるものとする。

それぞれの基板に対して用いた電極は図 32 の通りであり、p-GaAs 基板には Ag10nm と Au400nm、n-InP 基板には AuGe200nm と Ni50nm、n-GaAs 基板には Au200nm と AuGe200nm、p-InP には Ag10nm と Au400nm を用いた。

表 1. p-GaAs と n-InP 基板のホール測定時の使用電流値毎の、各種ドーピング密度と抵抗率の測定結果

| p-GaAs | | | |
|----------|-------------------------------|--------------------------------|--|
| I [A] | Bulk_con [cm^{-3}] | Sheet_con [cm^{-3}] | Resistivity [$\Omega \cdot \text{cm}$] |
| 1.000E-3 | 4.336E+18 | 1.301E+17 | 1.105E-2 |
| 1.000E-2 | 5.102E+18 | 1.531E+17 | 1.203E-2 |
| n-InP | | | |
| 1.000E-3 | -4.126E+18 | -1.238E+17 | 6.195E-4 |
| 1.000E-2 | -5.602E+18 | -1.681E+17 | 6.760E-4 |

これらの電極は全て、熱蒸着装置を用いて各基板の上に蒸着した。また、n-GaAs 基板に電極を蒸着する際には、太陽電池セルのグリッドとなる電極を蒸着したい場合が多いが、この場合フォトリソグラフィによってコーティングされているフォトレジストが基板表面に存在し、これは高温状態においては沸騰して気泡等が生じる可能性があり、その後のプロセスに対して影響を及ぼしかねない。そのため、温度がかなり上昇する熱蒸着装置ではなく、温度変化が小さいEB 蒸着装置を用いた場合もある。

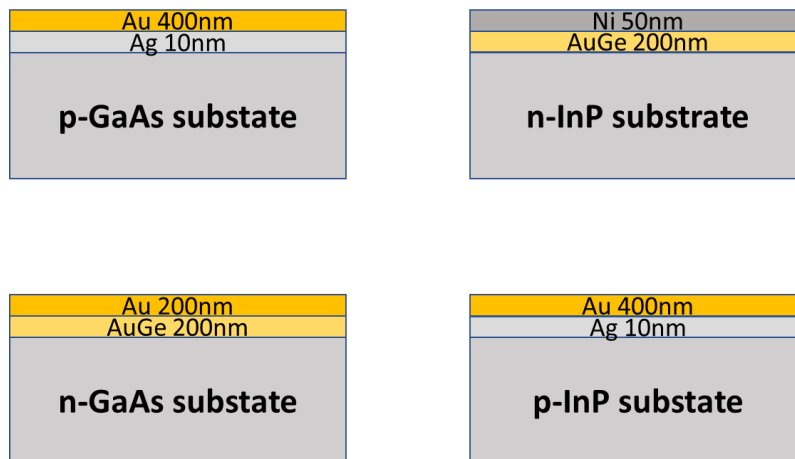


図 32. 本研究で用いた基板の種類と各基板に使用した電極構造

3.1.2 両面に電極を蒸着することによる測定

基板の両面に電極を蒸着し、そのサンプルの抵抗率を測定することで、電極部分の接触抵抗率を求める手法を取った。サンプルサイズは5mm四方の正方形、基板の厚さは350 μm であり、サンプルの構造・等価回路は図 33 の通りである。

そしてこのサンプルの電流-電圧特性を測定すると図 34 の通りになった。この測定結果の傾きから GaAs サンプルの抵抗値は0.42 Ω 、InP サンプルの抵抗値は0.67 Ω であることがわかる。また、前節のホール測定の結果とサンプルサイズから、基板の抵抗値を導き出すことが可能であり、それぞれの基板の抵抗値は、

$$R_{\text{GaAs}} = \frac{1.105 \times 10^{-2} [\Omega \cdot \text{cm}] \times 350 \times 10^{-4} [\text{cm}]}{0.50 \times 0.50 [\text{cm}^2]} = 1.5 \times 10^{-3} [\Omega]$$

$$R_{\text{InP}} = \frac{6.195 \times 10^{-4} [\Omega \cdot \text{cm}] \times 350 \times 10^{-4} [\text{cm}]}{0.5 \times 0.5 [\text{cm}^2]} = 8.7 \times 10^{-5} [\Omega]$$

となる。そしてこれらの抵抗値は、前述した図 33 のサンプルの抵抗値に比べて十分小さいため、電極の接触抵抗を算出するに当たって無視することが出来る。これより、この測

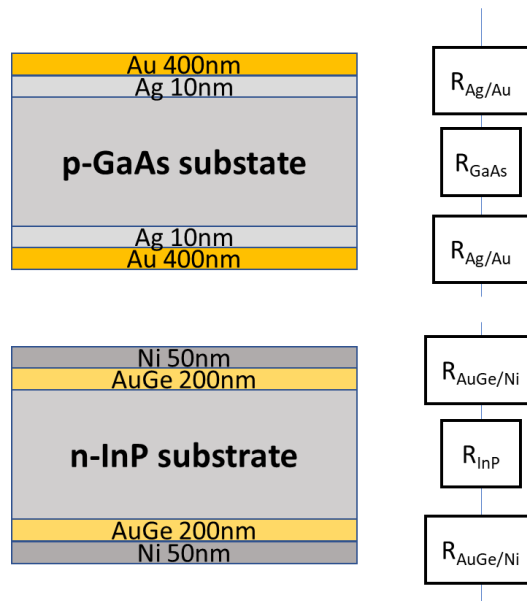


図 33. 両面に電極を蒸着し、抵抗率を測定したサンプルと、その等価回路

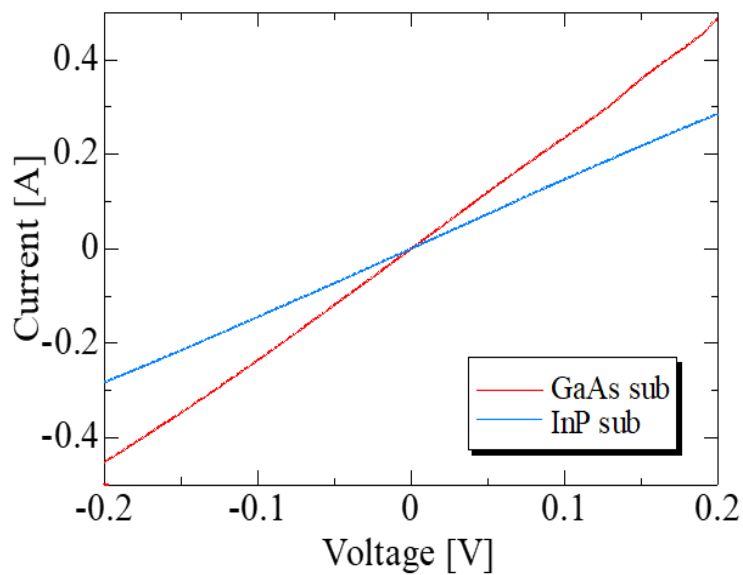


図 34. p-GaAs 基板と n-InP 基板に両面電極を蒸着した 5mm×5mm サンプルの電流-電圧特性

表 2. 両面電極サンプルによって求められた電極の接触抵抗

| | $2R$ [Ω] | R [Ω] | ρ [$m\Omega \cdot cm^2$] |
|---------------|-------------------|------------------|---------------------------------|
| p-GaAs/Ag/Au | 0.42 | 0.21 | 53 |
| n-InP/AuGe/Ni | 0.67 | 0.34 | 84 |

定値は電極の接触抵抗 2 つ分であると言えるので、それぞれの抵抗値、抵抗率は表 2 の通りとなる。

また、電極蒸着後のサンプルの電流-電圧特性の測定時、測定を重ねるごとに特性が改善していく様子が図 35,36 のように確認できた。図 35 は GaAs サンプルの測定結果であり、印加電圧を変化させていない first と second でも、わずかに傾きが大きくなり、特性が改善している様子が確認できる。そして印加電圧の上限値を増加させた third の場合、更に大幅に特性が改善していることがわかる。また、図 36 の InP サンプルの測定結果においても、程度の違いはあるが、同様に特性が改善している様子が確認できる。なお、上記の図 34 の特性は、図 35,36 の third の測定結果を抜粋したものである。

このように特性が改善していく様子は、電極蒸着後には実際にはまだ電極と基板間は導通しておらず、電圧を加えて電流を流すという操作を行うことで初めて導通しているためではないかと考えられる。また、一度導通した場合にも、電極と基板の接触エリアにおいて、導通している部分は限られており、何度も電流を流すうちに導通しているポイントが増えているのではないかと考えられる。印加電圧を増やした場合には、電流値は電圧値に比例して増加するため、導通させるのに必要な電流が流れるポイントが増え、特性が改善したのではないかと考えられる。そのため、よりよい特性を得るためには、電極全体に電圧を加え万遍なく電流を流しつつ、高電圧を印加する必要があると思われる。

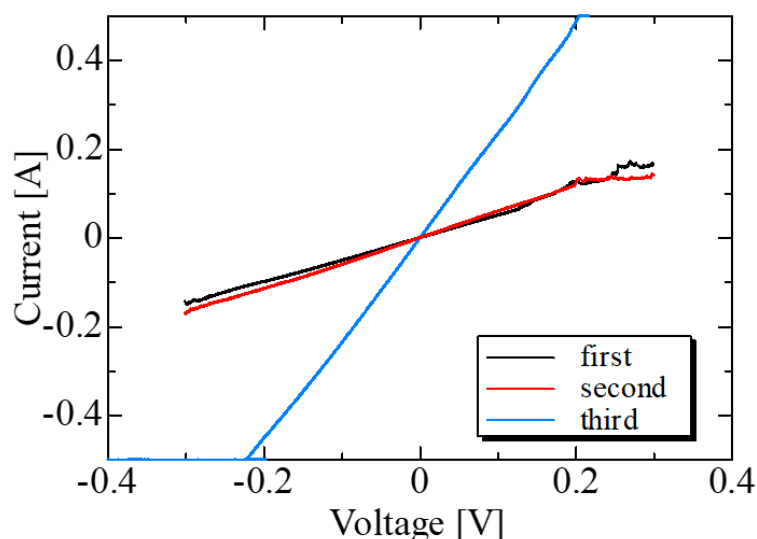


図 35. 両面に電極を蒸着した p-GaAs 基板の 5mm×5mm サンプルの測定回数による電流-電圧特性の変化(印加電圧は first,second が±0.3V、third が±0.4V、電流値は±0.5A で compliance がかけられている)

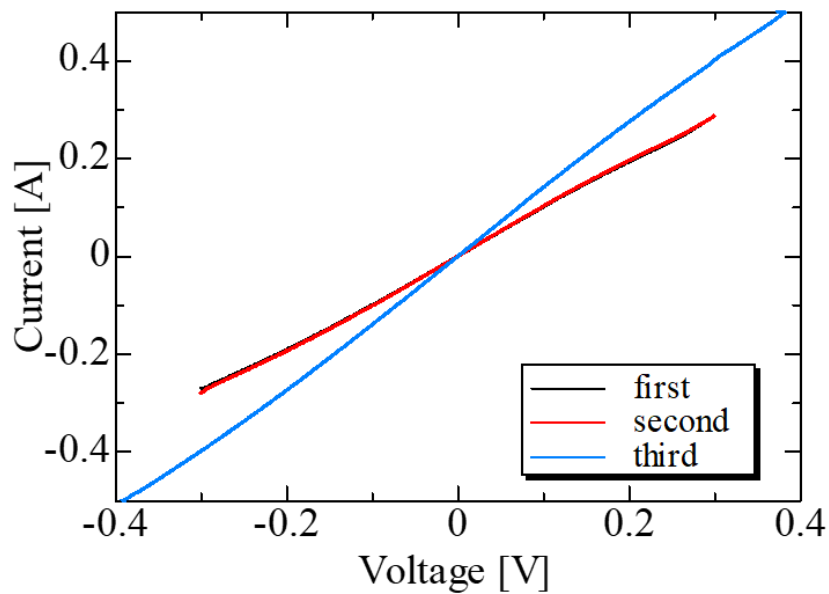


図 36. 両面に電極を蒸着した n-InP 基板の 5mm×5mm サンプルの測定回数による電流-電圧特性の変化(印加電圧は first,second が±0.3V、third が±0.4V、電流値は±0.5A で compliance がかけられている)

しかし、電流はそもそも抵抗値の低く流れやすいところを流れるものであるため、万遍なく電流を加えることは難しい。また、電極は太陽電池セルに用いることを想定したものであり、太陽電池はダイオードを含む構造であることから、高電圧を加えた場合ブレークダウンを起こして壊れてしまうため、高電圧を加えるのも現実的ではない。

電極の抵抗率を下げることは太陽電池の性能向上において重要な要因の一つではあるが、今回の電極の接触抵抗の評価は、表面活性化接合による接合界面の抵抗率の評価のために行っていることであり、本質と外れた難しい話になってしまうので、この導通ポイントに関する議論はここまでとする。

3.1.3 TLM による測定

TLM によっても、電極の接触抵抗を測定した。TLM のサンプルは、フォトリソグラフィによって電極パターンを作製した。そして熱蒸着装置によって電極を蒸着し、フォトレジストを除去することによって、所望の TLM 用の電極パターンを作製した。使用した電極パターンは図 37 の通りである。この図 37 の電極サイズから各電極間の距離もわかり、その電極間の距離を変えた時の各電極間の電流-電圧特性を得ることで、電極の接触抵抗等を求めることが出来る。

n-GaAs/AuGe/Au の電極における、測定結果は以下の通りである。電極間の距離を変えた時の各電極間の電流-電圧特性を図 38 に示す。このグラフの様子から、電極間の距離が広がる程傾きが若干小さくなり、抵抗値が上昇していることがわかる。そして、この測定結果から各電極間距離での抵抗値を求めて、横軸を電極間距離、縦軸を抵抗値としてプロットし、最小二乗法を用いて一次関数の近似曲線を書いた結果が図 39 の通りとなる。その近似曲線の式の y 切片の値より、本 TLM サンプルの電極一つ当たりの抵抗値は 4.43Ω であり、またその電極サイズから電極の接触抵抗率を求めることが可能であり、その抵抗率は $16.9 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ である。また、その傾きから基板のシート抵抗 R_s も求めることが可能であり、その値は 4.67Ω である。

p-GaAs/Ag/Au の電極における電流-電圧特性は図 40 の通りであり、この測定結果から同様にして近似曲線を描くと図 41 のようになる。これより本 TLM サンプルの電極一つ当たりの抵抗値は $9.08 \times 10^{-2} \Omega$ であり、その抵抗率は $0.352 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ である。

同様にして、n-InP/AuGe/Ni の電極における電流-電圧特性は図 42 の通りであり、この測定結果から同様にして近似曲線を描くと図 43 のようになる。この測定結果から、本 TLM サンプルの電極一つ当たりの抵抗値を求めることが可能であるはずだが、本測定結果では図の傾きが負であることから、基板のシート抵抗が負になるという結果となってしまっている。何かしらの問題が生じているのは間違いないが、現在求めたいのは接合界面の抵抗

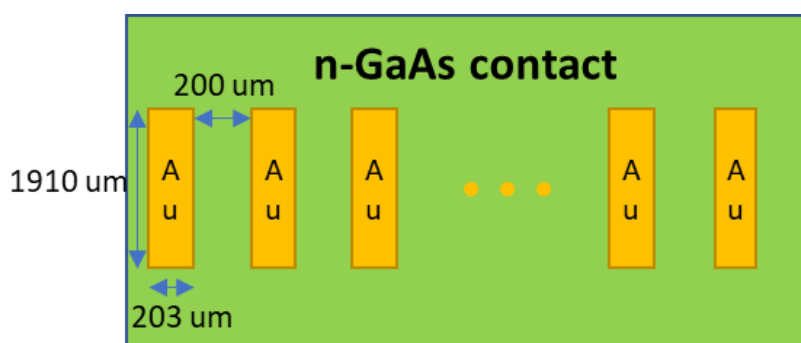


図 37. TLM の電極パターン (n-GaAs/AuGe/Au の場合の例)

値に言及するための電極の接触抵抗率であるので、大まかな値が求めればよい。そこで、基板のシート抵抗による影響が十分に小さいと仮定して、各抵抗の測定値を平均することにより、電極の接触抵抗率を概算した。その結果、抵抗率が $1.05 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ であることがわかった。

また、p-InP/Ag/Auの接触抵抗についても議論するためにTLMの測定を行ったが、図44のようなショットキー接合の特性が得られ、各電流-電圧特性より抵抗値を求めることが出来なかった。

これらのTLM法による測定結果は、両面に電極を蒸着したサンプルから得られた結果と異なっているが、なぜこのような結果が生じたのかは不明なままである。今回は、測定法の種類からTLMの方がより信頼性が高いと考えられるので、今回のTLMによる測定値を採用することにする。しかし、今後の表面活性化接合による接合サンプルの測定結果から、より確からしい結果がどちらであるかの議論をされる可能性もある。

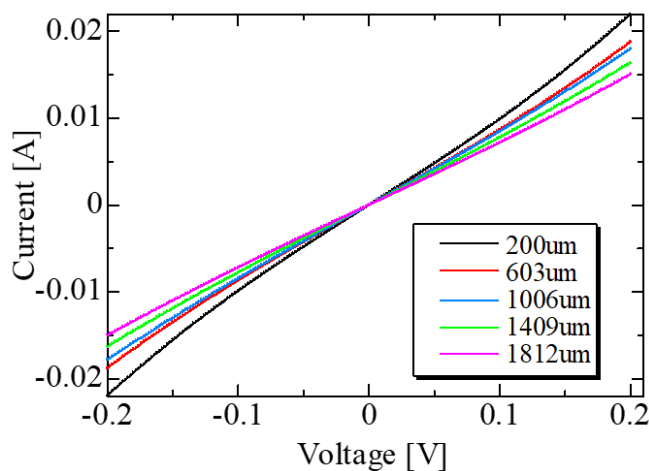


図 38. n-GaAs/AuGe/Au の TLM サンプルの電極間距離毎の電流-電圧特性

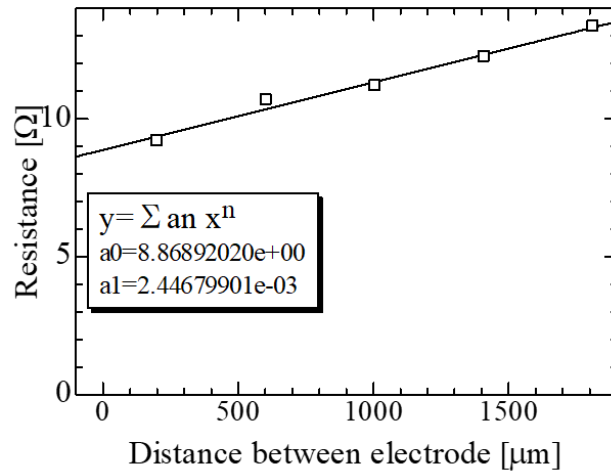


図 39. n-GaAs/AuGe/Au の TLM サンプルの電極間距離毎の抵抗値の測定結果と、最小二乗法によって書かれた 1 次関数

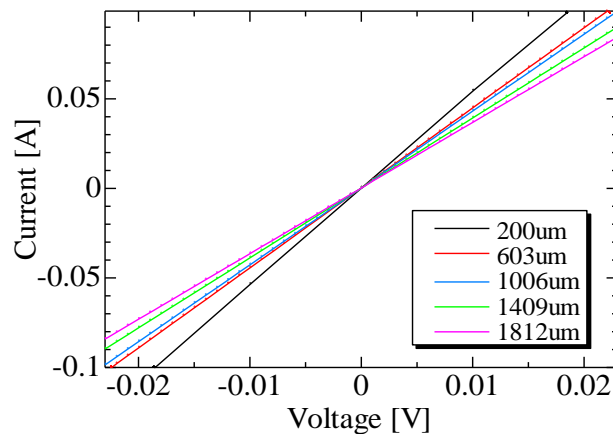


図 41. p-GaAs/Ag/Au の TLM サンプルの電極間距離毎の電流-電圧特性

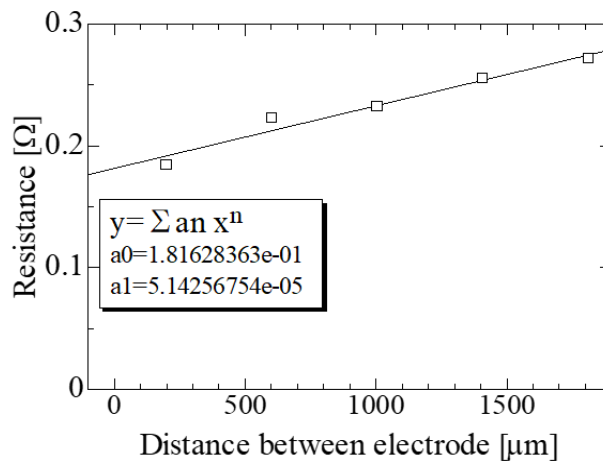


図 40. p-GaAs/Ag/Au の TLM サンプルの電極間距離毎の抵抗値の測定結果と、最小二乗法によって書かれた 1 次関数

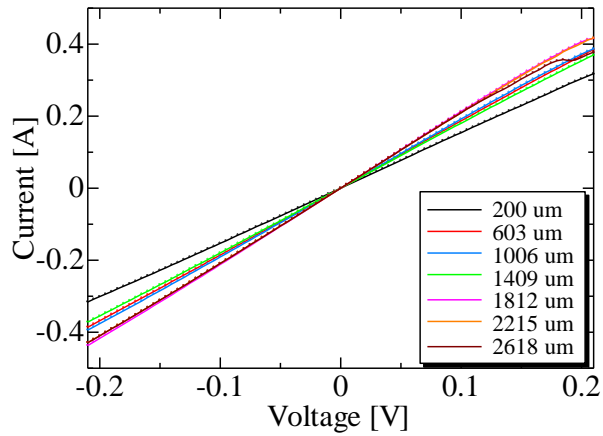


図 44. n-InP/AuGe/Au の TLM サンプルの電極間距離毎の電流-電圧特性

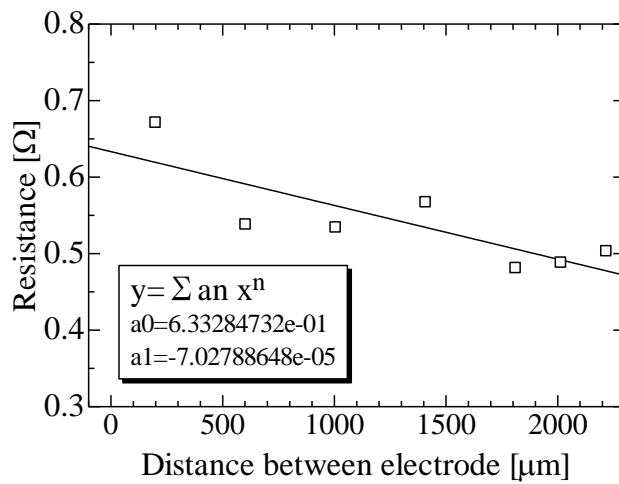


図 43. n-InP/AuGe/Au の TLM サンプルの電極間距離毎の抵抗値の測定結果と、最小二乗法によって書かれた 1 次関数

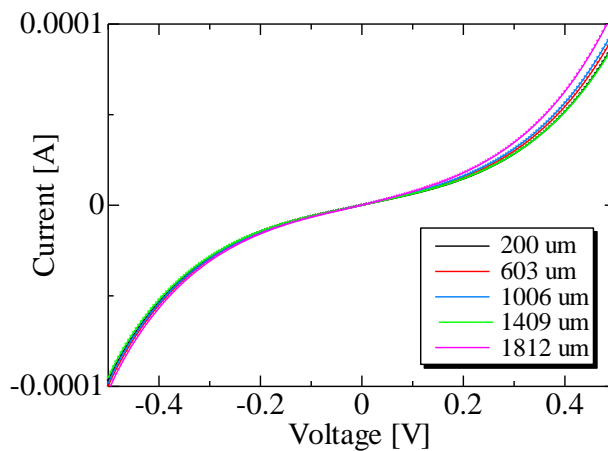


図 42. p-InP/Ag/Au の TLM サンプルの電極間距離毎の電流-電圧特性

3.1.4 アニールによる変化

電極の抵抗率は、アニールを行うことによっても改善する可能性がある。そのためこれまで作製したサンプルにおいて、アニールによって抵抗率が改善するかどうかを実験的に確かめた。

まずは、アニール時間によって、どの程度抵抗率が変化するか評価を行った。p-GaAs と n-InP 基板の両面に電極を蒸着し、5mm 四方にカットしたサンプルを、各基板 3 枚ずつ用意した。そして、それぞれのサンプルに対して、アニール無し、300°Cで 5 分間、300°Cで 1 時間の 3 種類の操作を行い、電流-電圧特性を測定し、抵抗値を算出した。電流-電圧特性の測定結果は図 45,46 の通りであり、算出した抵抗値を表 3 にまとめた。

p-GaAs のサンプルはアニールを行わなかったサンプルの抵抗値が最も高く、5 分間アニールを行ったサンプルの抵抗値が最も低くなった。n-InP のサンプルにおいては、1 時間アニールを行ったサンプルの抵抗値が最も高くなり、5 分間アニールを行ったサンプルの抵抗値が最も低くなった。この結果から、アニール時間が長いと抵抗値が必ずしも改善するとは限らず、今回測定した範囲内では 5 分間のアニールが最適であることがわかった。非アニール時から 5 分間アニールを行ったことによる抵抗値の改善率を測定結果から見積もると、p-GaAs サンプルの場合には 39%の改善、n-InP サンプルの場合には 28%の改善が確認された。

表 3. アニール時間を変えた時のサンプル抵抗値

| サンプル | 非アニール | 300°C – 5 m | 300°C – 1 h |
|--------|---------|-------------|-------------|
| p-GaAs | 0.465 Ω | 0.284 Ω | 0.382 Ω |
| n-InP | 0.695 Ω | 0.503 Ω | 0.850 Ω |

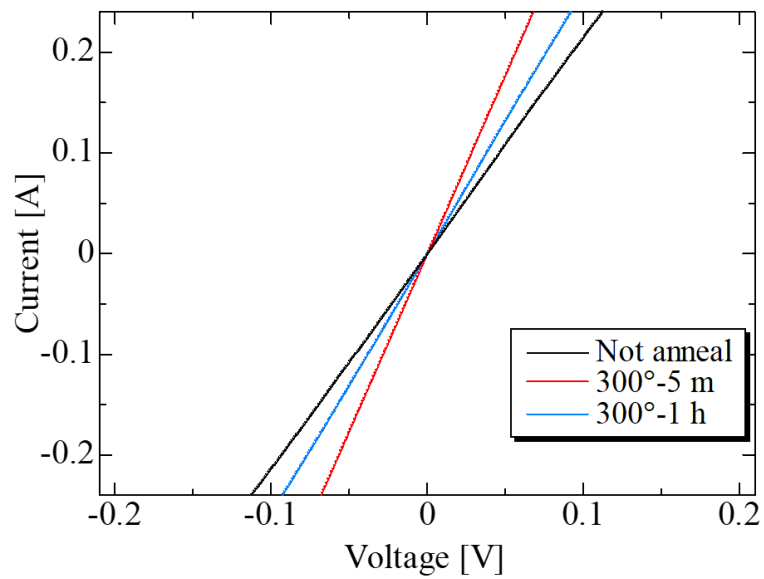


図 45. 両面に電極を付けた p-GaAs 基板 5×5mm サンプルの
アニーリング時間ごとの電流-電圧特性の差

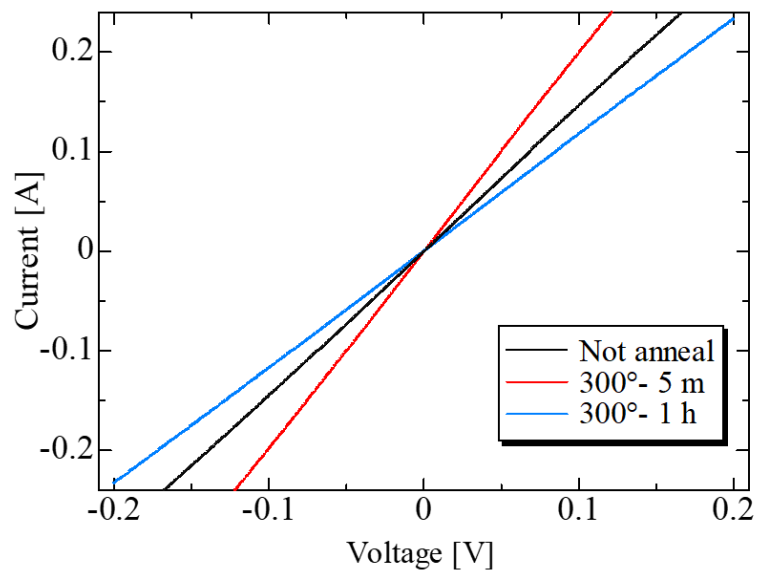


図 46. 両面に電極を付けた n-InP 基板 5×5mm サンプルの
アニーリング時間ごとの電流-電圧特性の差

次に、アニーリング温度によって、どの程度抵抗率が変化するかの評価を行った。今回は同種の p-GaAs と nInP のサンプルを各基板 5 枚ずつ用意した。測定条件として、非アニール時と 250~450°C まで 50°C 刻みで温度を振って 5 分間のアニーリングを行った。このプロセスを経た各サンプルの電流-電圧特性の測定を行い、抵抗値を算出した。電流-電圧特性の測定結果は図 47,48 の通りであり、算出した抵抗値を表 4,5 にまとめた。

p-GaAs サンプルにおいて、アニーリングを行った結果、非アニール時のサンプルと比較して、いずれの温度でも抵抗値の上昇が確認された。そして n-InP サンプルにおいては、測定した温度の中でも高温域である 400,450°C において抵抗値が上昇し、それ以下の温度のアニーリングによって、抵抗値の改善が確認された。

しかし、今回測定したサンプルは、それぞれが異なるサンプルであり、アニーリングを行ったことによる正確な抵抗値の差を算出できたわけではない。そのため今回の実験で得られた結果が、アニーリングによる影響か、それとも熱蒸着の歩留まりの問題か、定かではない。

この電極部分の抵抗率は、接合部分の抵抗率を算出するために測定している物である。また、実際のデバイスに同じ電極を用いることを考えると、電極の抵抗値は集光可能な集光比に直結しており、集光比は指数関数的に大きさを評価することが多い。このことを考慮した場合、今回の測定結果では抵抗値のオーダーの変化は起こっておらず、指数関数的に見るとあまり大きな変化ではないため、アニーリングの有無によって太陽電池特性に大きな影響を与える可能性は低いと言える。

表 4. p-GaAs 基板 5×5 mm サンプルのアニーリング温度ごとの抵抗値

| Temperture[°C] | Not | 250 | 300 | 350 | 400 | 450 |
|----------------|------|------|------|------|------|------|
| Resistance[Ω] | 0.47 | 0.65 | 0.66 | 1.42 | 0.49 | 0.56 |

表 5. n-InP 基板 5×5 mm サンプルのアニーリング温度ごとの抵抗値

| Temperture[°C] | Not | 250 | 300 | 350 | 400 | 450 |
|----------------|------|------|------|------|------|------|
| Resistance[Ω] | 0.70 | 0.45 | 0.51 | 0.44 | 0.73 | 1.28 |

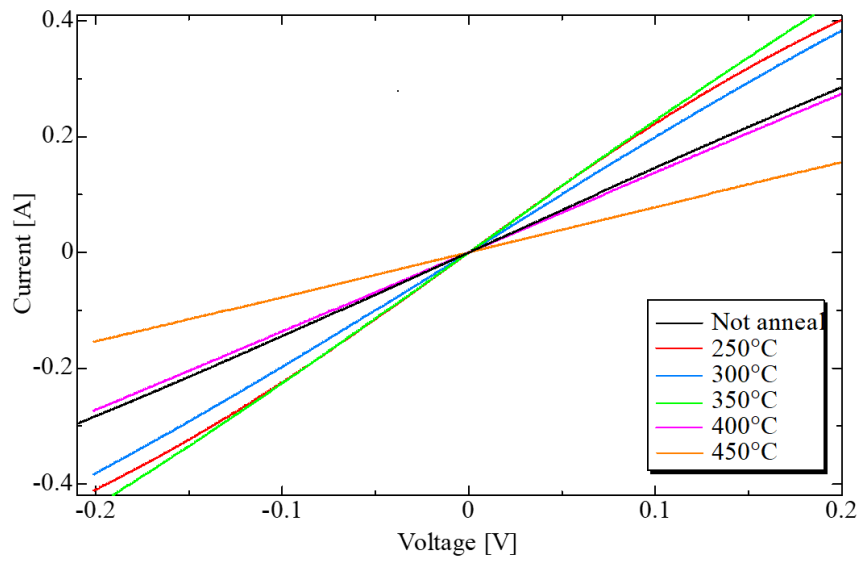


図 47. 両面に電極を付けた n-InP 基板 5×5mm サンプルのアニーリング温度ごとの電流-電圧特性の差 (5 分間アニーリング)

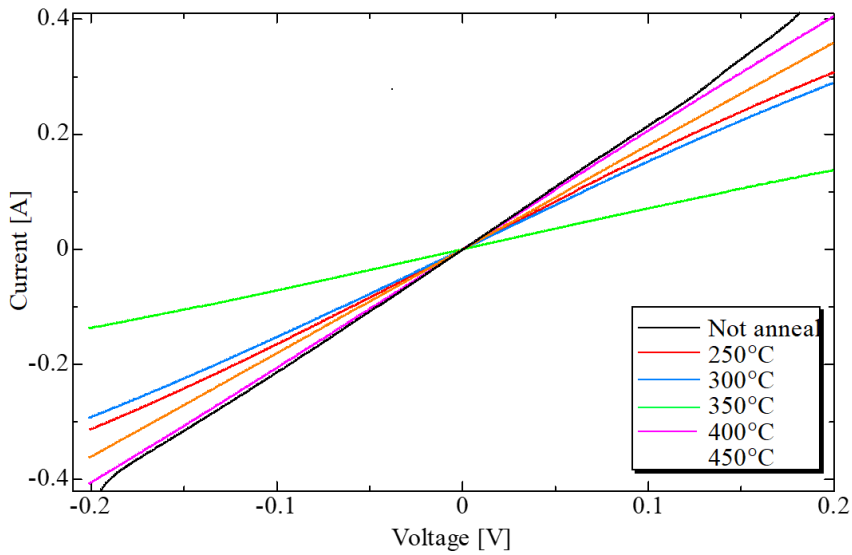


図 48. 両面に電極を付けた p-GaAs 基板 5×5mm サンプルのアニーリング温度ごとの電流-電圧特性の差 (5 分間アニーリング)

3.2 表面活性化接合による基板接合サンプル作製

3.2.1 表面活性化接合の接合条件

表面活性化接合界面においてトンネルダイオードを構築する構造を作製するために、p型基板とn型基板を採用する材料のベースにして、接合を行った。

表面活性化接合の接合条件は基本的に同一の条件下で行い、それは以下の通りである。まず、装置を操作してサンプルをロードロックチャンバー内にセットし、ターボ分子ポンプにより 1.0×10^{-5} Pa以下の圧力になるまで真空引きを行った。そして Ar の高速ビームを印加電圧 1kV、電流 100mA で 180 秒間照射し、基板同士を 10 kN の力 300 秒間を加えることで接合させた。

表面活性化接合を行う際には、そのサンプルの表面状態が大きく影響すると考えられる。この接合を行う際には、FAB を用いて表面をクリーニングする。しかしこの際、行っていることは表面のエッチング、すなわち FAB を当てられた材料の原子を弾き飛ばしているため、その弾き飛ばされた原子が真空チャンバー内に残存している可能性が考えられる。そのため毎実験の条件を等しくするために、本研究のサンプルを表面活性化接合で作製する際には、直前に本研究で基本的に用いた 2-inch 基板よりも大きい、3-inch の Si 基板の接合を行った。材料に Si を採用した理由は、III 族や V 族と比較して、接合界面に混在した場合に、予期せぬ未結合手を生み出しにくいただろうと考えたためである。

以後の節では、表面活性化接合による接合界面の抵抗値に関しても可能な限り言及する。一般に、物体中には様々な抵抗成分が存在する。その中でもある一つの抵抗成分を求

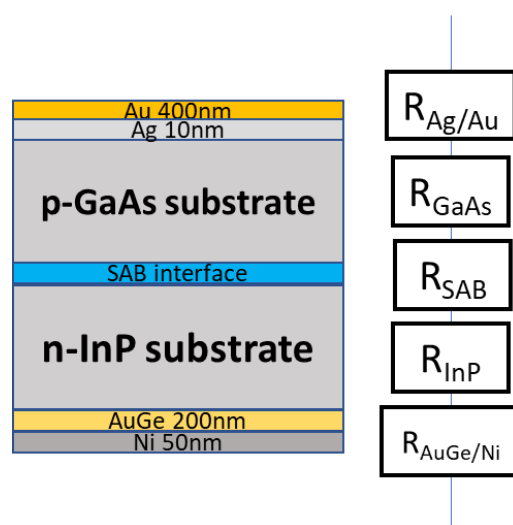


図 49. 表面活性化接合によって作製された測定サンプルの模式図とその内部抵抗の等価回路

めたい場合には、サンプル全体の直列抵抗を求め、余分な抵抗成分を除くことで求めることが出来る。ここで、今回用いている接合サンプルの構造は、図 49 のような等価回路で表すことが可能である。そのため接合界面の抵抗値を求めるためには、サンプル全体の直列抵抗から、各基板の抵抗値と電極の接触抵抗を引くことで求めることが出来る。また、基板の抵抗値は 3.1.1 節の結果からわかり、電極の接触抵抗値も 3.1 節の結果より既知である。これらより、今後作成するサンプルの接合界面の抵抗値に関して議論することが出来る。しかし、基板の抵抗値や電極の接触抵抗の値が、接合サンプルの直列抵抗値と比較して十分小さい場合、接合界面の抵抗値は接合サンプルの抵抗値とほぼ等しいと考えることが出来る。

3.2.2 p-GaAs//n-InP サンプル

p-GaAs 基板と n-InP 基板を表面活性化接合することによりサンプルを作製した。接合条件は、3.2.1 節にて述べた内容と同様である。接合後、p-GaAs 側に Ag と Au、n-InP 側に AuGe と Ni を電極として蒸着し、ある程度の大きさまで劈開されたサンプルを作製した。実験を始めた当初は、電極の接触抵抗を議論する際に用いたサンプルのサイズ、5mm 四方程度にまで劈開したサンプルを作成しようとした。

しかし、表面活性化接合の接合強度はその基板の表面状態にも大きく左右され、サンプルの接合界面において、接合が成功している部分もあれば失敗している部分も存在するなど、依然として歩留まりが大きなプロセスである。そのため、劈開によってある程度小さなサンプルを作ろうとする場合、劈開によって接合界面に対して生じる衝撃等のために、接合したサンプルが分離してしまうことが多々あった。

そのため、一組の基板からある程度の測定可能で接合されているサンプルを得るために、元の 2-inch 基板を 4 分の 1 にするまでで劈開を留め、測定を行った。作製したサンプルは図 50 の通りであり、その電流-電圧特性の測定結果を図 51 に示す。この電流-電圧特性より、線形な特性が得られていることがわかり、トンネルダイオードが形成され導通していることがわかった。またその抵抗値は、電流-電圧特性の傾きから 0.39Ω 、またサンプルサイズを 2-inch ウエハーの $1/4$ 、すなわち半径 2.5 cm の四分円として考えると、面積は 4.91 cm^2 であると言えるため、抵抗率は $1.91 \Omega \cdot \text{cm}^2$ であることがわかる。そして TLM による電極の抵抗率を用いて接合界面に対して言及した場合、サンプルの抵抗率と比較して電極抵抗率が十分小さいため、接合界面における抵抗率も今回の測定結果とほぼ等しい。

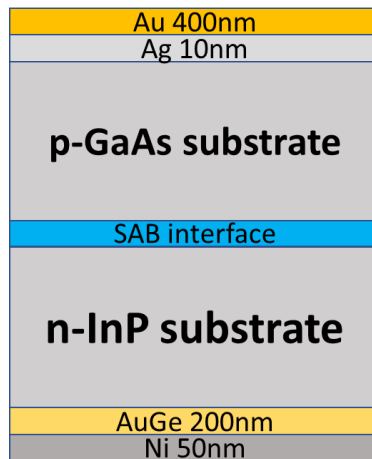


図 50. 非追加ドーピング p-GaAs//n-InP の測定サンプル
(2-inch 基板の 1/4 サイズ)

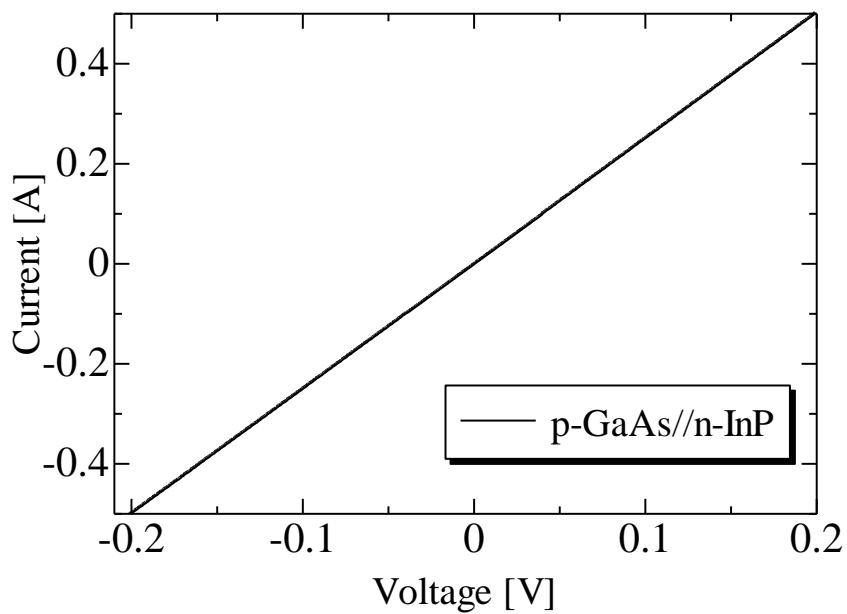


図 51. 非追加ドーピング p-GaAs//n-InP サンプルの電流-電圧特性

3.2.3 p⁺-GaAs//n⁺-InP サンプル

p-GaAs 基板上に不純物を 10^{20} ドーピングした薄い p⁺-GaAs のコンタクト層を結晶成長したサンプルと、n-InP 基板上に不純物を 10^{20} ドーピングした薄い n⁺-InP のコンタクト層を結晶成長したサンプルを用いて、表面活性化接合によってウエハー接合したサンプルを作製した。3.2.2 節におけるサンプルと同様にして電極を蒸着し、本サンプルは 5mm×5mm のサイズまで劈開することに成功した。

高ドーピングのコンタクト層を接合界面に挿入することによって、PN 接合の空乏層幅が狭くなり、トンネル効果が起こりやすくなるため、トンネルダイオードとしてより理想的に動作しうると考えられる。作製したサンプルの構造は図 52 のようになっており、その電流-電圧特性は図 53 の通りの結果となった。この結果において線形な特性を得られていることから、本サンプルにおいてもトンネルダイオードが形成されていることが確認できた。また、本サンプルにおいても 3.1 節の電流-電圧特性の場合と同じように、測定回数・印加電圧を変化させるごとに電流-電圧特性が改善していく様子が確認された。最終的には電流-電圧特性より、抵抗値が 1.58Ω であることがわかり、その抵抗率はサンプルサイズが 5mm×5mm であることから、 $0.395 \Omega \cdot \text{cm}^2$ であることがわかった。前節と同様の議論により、接合界面の抵抗率もこれとほぼ等しい。非追加ドーピングの基板同士をウエハー接合させたサンプルの測定結果から得られた抵抗率 $1.91 \Omega \cdot \text{cm}^2$ と比較して、接合界面に高ドーピングのトンネルダイオードを形成することによって、抵抗率が大幅に改善していることがわかった。

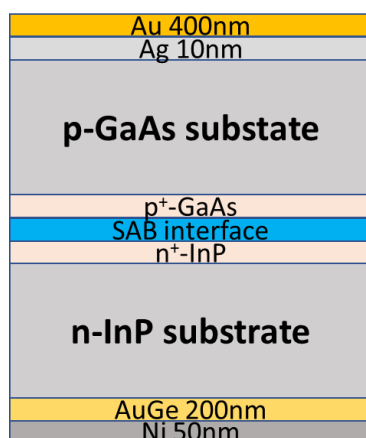


図 52. 表面に薄い高ドーピング層を成長した p-GaAs 基板と n-InP 基板の表面活性化接合によって作製した、p⁺-GaAs//n⁺-InP サンプルの構造

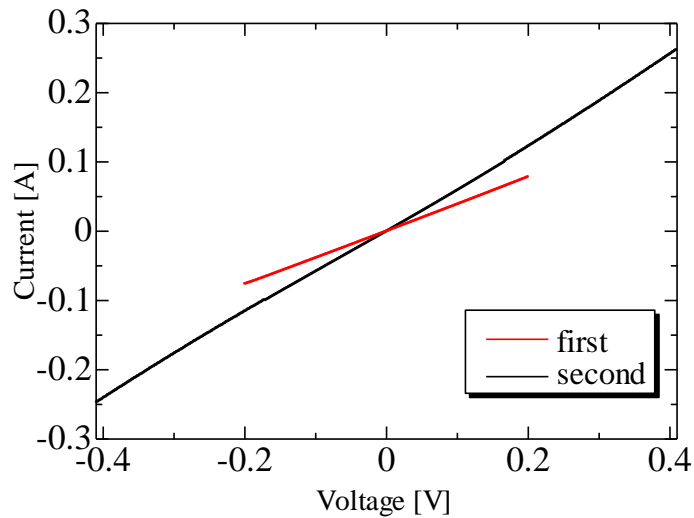


図 53. p⁺-GaAs//n⁺-InP 5mm×5mm サンプルの電流-電圧特性
(印加電圧±0.2 V の 1 回目と±0.5 V の 2 回目の測定結果)

また本研究において表面活性化接合を行う場合、基本的には結晶成長されたサンプルを、特別な表面処理は行っていない。ブローワーや窒素ガン等を用いて表面の塵を吹き飛ばす処理のみを行った後、装置にサンプルをセットし、3.1.1 節のような条件の下で表面活性化接合を行っている。しかし一方で、前述した通り、表面活性化接合は基板の表面状態によって大きく左右されるプロセスである。そのため、より良い表面状態での接合を行うために、HF によって数十秒ほどの洗浄を行い、表面の酸化膜や塵を取り除くプロセスを行ってから、表面活性化接合によりサンプルを作製した。本サンプルは、劈開による基板の分離を避けるため、2-inch 基板の 1/4 サイズまでの劈開で留め、電流-電圧特性の測定を行った。そしてその測定結果を、前述の洗浄を行わなかったサンプルの測定結果と比較出来る形で、図 54 に示した。それぞれのサンプルのサイズが異なるため、本測定結果に関しては、電流値ではなく電流密度を縦軸にとって比較した。

図 54 より、HF 洗浄を行ったサンプルにおいても、線形な測定結果が得られ、トンネルダイオードが形成されていることが確認できた。その特性の傾きから $3.39 \Omega \cdot \text{cm}^2$ であることがわかり、未洗浄のサンプルと比較して、大幅に抵抗率が落ちていることがわかる。これは HF 洗浄を行う環境の問題ではないかと考えられる。通常は、洗浄を行った場合はもちろんきれいになるが、実験室内のドラフトやビーカーを用いて洗浄したのみであり、専門の装置等を用いたわけではない。そのため、洗浄を行った際に、ビーカー等に付着していた塵やゴミがサンプルに付着してしまった可能性が考えられる。

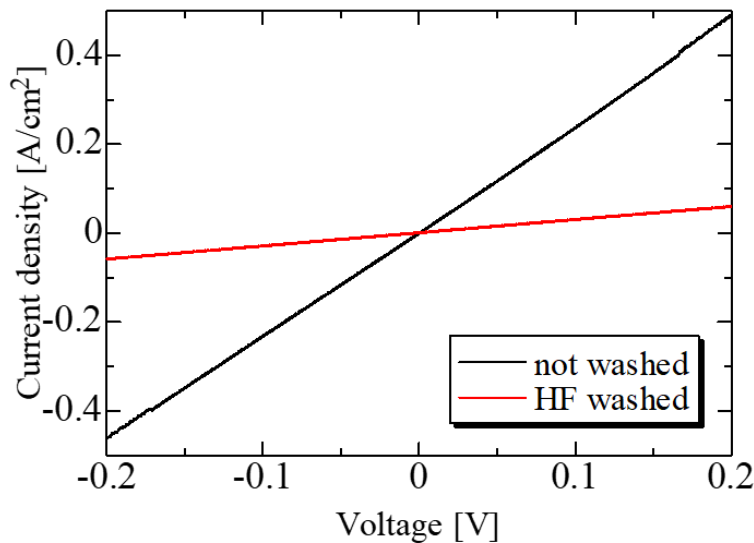


図 54. HF 洗浄を表面活性化接合前に行った p^+ -GaAs/ n^+ -InP サンプルの電流-電圧特性

また、サンプルサイズの違いも原因の一つとして考えられる。表面活性化接合によって接合されたサンプルは、劈開を続けると基板が分離してしまう問題点がある。これは接合を行ったものの、接合界面においては接合されていない部分と接合されていない部分があるということである。5mm 四方の大きさになるまで劈開を行い、基板が分離しなかった場合、その接合界面の大部分は接合が成功していると考えてよい。それに対して 1/4 までの劈開の場合、接合界面における接合が成功している面積の割合は小さくなり、接合されていない面積の割合が大きい。そのため、面積抵抗率に変換して比較した場合、サイズが小さいサンプルの方が、抵抗率が低く出る可能性が考えられる。

3.2.4 p^+ -GaAs// n^+ -InGaAs サンプル

前節までは、接合界面の材料として p -GaAs と n -InP という材料の組み合わせを採用していた。これに対して、本節ではそれとは異なる材料の組み合わせである p -GaAs と n -InGaAs という材料の組み合わせを採用した。 p -GaAs 基板上に不純物を 10^{20} ドーピングした薄い p^+ -GaAs のコンタクト層を結晶成長したサンプルと、 n -InP 基板上に不純物を 10^{20} ドーピングした、InP に格子整合しているバンドギャップ値 0.74eV の n^+ -InGaAs のコンタクト層を結晶成長したサンプルを用いて、表面活性化接合によってウエハー接合したサンプルを作製した。この材料の組み合わせの場合、InGaAs の基板というものは存在しないため、非追加ドーパの材料同士をウエハー接合したサンプルは作製しておらず、高ドーパ層を接合したサンプルのみを作製した。3.2.2 節におけるサンプルと同様にして電極を蒸着

し、図 55 の通りのサンプルを作製した。本サンプルはある程度小さいサイズまで劈開を行った。InGaAs は InP と比較すると、バンドギャップの値が小さい。このように、バンドギャップが小さい材料を用いることで、トンネル効果が起こりやすくなり接合界面が低い抵抗値を持つことが期待できる。

小さいサイズまで劈開したサンプルのうち一つを用いて、電流-電圧特性を測定した。この測定で用いたサンプルのサイズは 0.275cm^2 であり、その測定結果を図 56 に示す。この測定結果から、本サンプルの抵抗値は $0.375\ \Omega$ であり、そのサンプルサイズから抵抗率は $9.82 \times 10^{-2}\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ であることがわかった。この算出された結果は、前述の $\text{p}^+\text{-GaAs}/\text{n}^+\text{-InP}$ サンプルの抵抗率 $0.395\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ と比較して、約 $1/4$ の低い抵抗値を持つサンプルを作製することに成功した。

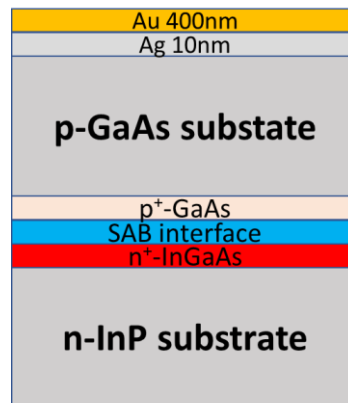


図 55. 表面に薄い高ドープ層を成長した $\text{p}^+\text{-GaAs}$ 基板と n-InP 基板の表面活性化接合によって作製した、 $\text{p}^+\text{-GaAs}/\text{n}^+\text{-InGaAs}$ サンプルの構造

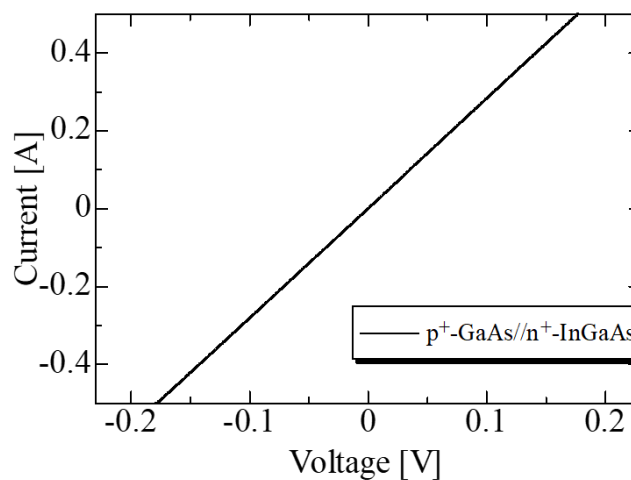


図 56. $\text{p}^+\text{-GaAs}/\text{n}^+\text{-InGaAs}$ サンプルの電流-電圧特性(サンプルサイズ 0.275cm^2)

3.2.5 アニールによる変化

これまでに表面活性化接合によって作製した接合サンプルや同一材料の組み合わせの別のサンプルのアニールを行い、接合界面における抵抗値や結晶性の改善を図った。

まずは p-GaAs/n-InP の基板同士を接合したサンプルに関して述べる。2-inch 基板同士を表面活性化接合によって接合した後、劈開を行うことにより 1/4 サイズのサンプルを 4 つ作製した。そしてそれぞれのサンプルを 200, 250, 300, 350°C で 1 時間アニールした。アニール後、サンプルの両面に適切な電極を蒸着することで測定サンプルを作製した。しかしその後、ピンセットによって移動させる程度の衝撃で、250, 350°C でアニールしたサンプルは基板同士が分離してしまった。そのため接合を保っていた、200, 300°C でアニールを行ったサンプルの電流-電圧特性の測定を行った。その測定結果を図 57 に示す。この結果からわかる通り、200°C でアニールしたサンプルは線形な特性を得られていることから、トンネルダイオードを形成し導通していることがわかる。一方、300°C でアニールしたサンプルはほとんど電流が流れておらず、トンネルダイオードの形成に失敗し、接合がうまくいっていないことがわかる。

本測定のみでは、接合に成功したサンプル数が少なく、実験結果としては不十分であるので、もう一度別のサンプルを作製して、アニール温度の違いによる特性の変化を評価した。次の測定においては、1/4 サイズのサンプル数を 1 つ増やした 5 つ用いて、アニール温度を 200, 250, 300, 350, 400°C の 5 通りで実験を行った。そうしてサンプルを作製した結果、300°C でアニールしたサンプルは、基板が分離してしまった。そのためそれ以外のサンプルの電流-電圧特性の測定を行い、またアニールによる変化を見やすくするために、アニールを行っていないサンプルの測定結果も併せてプロットした結果を図 58 に示す。その特性の傾きから算出された各サンプルの抵抗値、またサンプルサイズも用いて算出された抵抗率を表 6 にまとめた。これらの結果から、ほとんどのサンプルにおいては線形な特性を得られているものの、350°C でアニールを行ったサンプルはほとんど電流が流れておらず、トンネルダイオードの形成に失敗していることがわかる。また、線形な特性を得られ、トンネルダイオードが形成出来ると言える各サンプルの抵抗率は、オーダーが変わる程の大きな変化は無く、アニールを行ったサンプルの中では 200°C のサンプルが最も抵抗率が低いという結果となった。最も抵抗率が低く良いサンプルと言えたのは、アニールを行っていないサンプルであり、その抵抗率は他のアニールを行ったサンプルの抵抗率と比較して、半分程度の抵抗率を持つという結果が得られた。

表 6 . p-GaAs//n-InP 2-inch 1/4 サンプルのアニーリング温度別の各サンプル抵抗値と面積抵抗率 (アニーリング 1 時間、サンプルサイズは 4.91cm² として計算)

| temperature [°C] | Not | 200 | 250 | 350 | 400 |
|------------------------------------|------|------|------|-----|------|
| Resistance [Ω] | 0.39 | 0.74 | 0.86 | × | 0.82 |
| Resistivity [Ω · cm ²] | 1.91 | 3.63 | 4.22 | × | 4.03 |

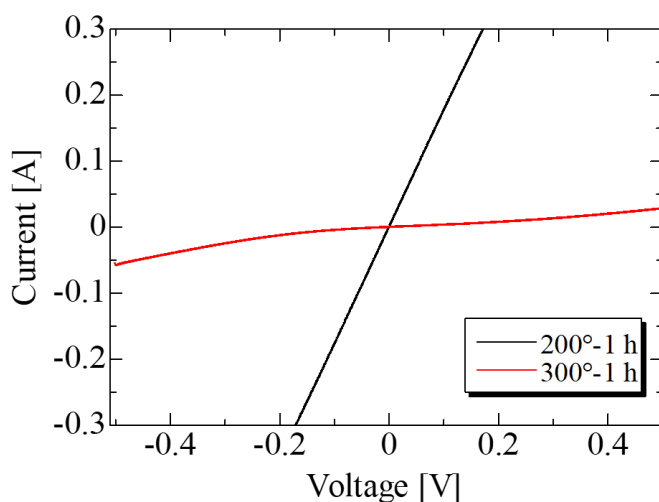


図 58. 非追加ドーピング p-GaAs//n-InP 2-inch 1/4 サンプルのアニーリング温度別の電流-電圧特性(1 回目)

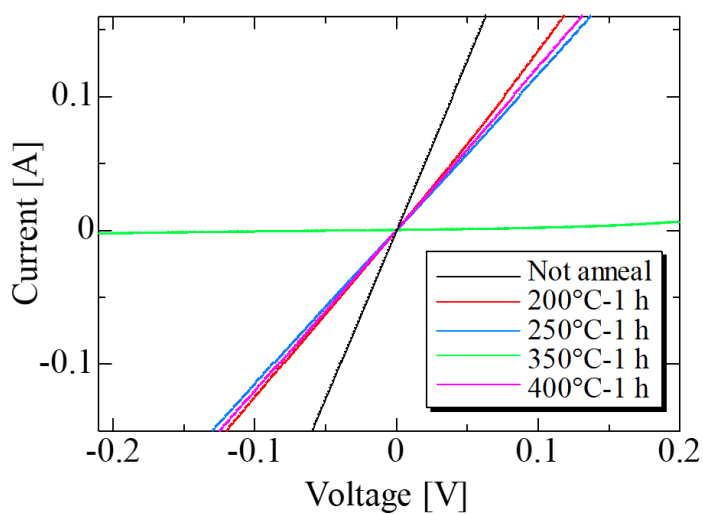


図 57. 非追加ドーピング p-GaAs//n-InP 2-inch 1/4 サンプルのアニーリング温度別の電流-電圧特性(2 回目)

しかし、アニーリング後に基板が分離してしまったサンプルと接合を保持したサンプルがそれぞれ複数存在していることから、表面活性化接合による接合の安定性は、基板の表面状態はもちろんその他の様々な要因を含めて、未だに不安定なものである。本測定では、同一サンプルのアニーリングによる抵抗値の変化を測定したわけではなく、別サンプルをそれぞれアニーリングして比較を行った。そのため、本測定結果がアニーリングによって得られた変化であるか、それとも表面活性化接合の不安定性に起因する歩留まりであるのかの判断が付かないのが現状である。

次の測定においては、 p^+ -GaAs/ n^+ -InP の接合サンプルのアニーリングによる影響を述べる。3.2.3 節で作製したものと同一の 5mm 四方のサンプルを用い、アニーリングを行ったことによる抵抗率の変化を評価した。アニーリングは 300°C で 1 時間行い、アニーリング前と後の電流-電圧特性を図 59 に示す。3.2.3 節の結果より、アニーリング前のサンプルの抵抗値は $1.58\ \Omega$ 、それに対してアニーリング後の抵抗値の測定結果は $4.16\ \Omega$ である。この測定結果より、本サンプルにおいて、 300°C で 1 時間のアニーリングを行うと、2.6 倍の抵抗値の悪化が確認された。

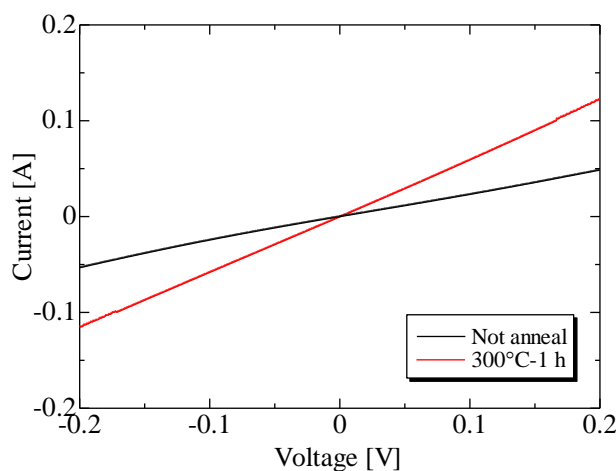


図 59. p^+ -GaAs/ n^+ -InP サンプルのアニーリングの有無による電流-電圧特性の変化

p⁺-GaAs/n⁺-InGaAs のアニーリングによる影響も測定した。本測定には 3.2.4 節で用いたサンプルと同一基板から劈開したサンプルを用いた。劈開により接合している部分のみをサンプルとして用いたため、各サンプルのサイズは異なる。サンプルは全部で 5 つ作製し、各サンプルを 200, 250, 300, 350, 400°C の温度で 1 時間アニーリングを行った。各サンプルはアニーリング前と後に電流-電圧特性を測定し、サンプル毎の抵抗値の変化を具体的に評価した。

電流-電圧特性の測定結果を図 60~64 に示し、その測定結果から算出した抵抗値・抵抗率を表 7 にまとめた。200, 250°C でアニーリングを行ったサンプルは、抵抗値の変化はほとんどなかったのに対して、300°C でアニーリングをしたサンプルは抵抗値の大幅な改善が確認できた。しかし一方で、350, 400°C でアニーリングを行ったサンプルは、アニーリングを行ったことによって抵抗値の大幅な低下が確認された。最も低い抵抗率を得たサンプルとその抵抗率は、アニーリング前の場合、400°C のサンプルで抵抗率は 0.098 Ω・cm²、アニーリング後の場合、300°C のサンプルで抵抗率は 0.104 Ω・cm² である。

これらの結果より、接合界面を p⁺-GaAs/n⁺-InGaAs とする材料の組み合わせの表面活性化接合の場合、300°C でのアニーリングが最も抵抗率の改善に良いが、その改善後の抵抗率は接合に成功したサンプルの中で最も小さい抵抗率とほぼ同じであることがわかった。

また、アニーリングを行う前の測定サンプルにおいて、3.1.2 節で述べたものと同様の、何度か電流を流さなければ導通しない現象が起こった。そのように導通させたサンプルをアニーリングして、電流を流して測定を行った際、再び電流を流すたびに抵抗率が改善していく様子が確認できた。このことから、アニーリングをすることで、電極もしくは接合界面における導通具合がリセットされるということがわかった。

表 7 . p⁺-GaAs/n⁺-InGaAs サンプルのアニーリング温度毎の各抵抗値・抵抗率の変化

| temperature [°C] | 200 | 250 | 300 | 350 | 400 |
|---------------------------------------|----------|--------|---------|---------|----------|
| Area [cm ²] | 0.275 | 0.20 | 0.15 | 0.12 | 0.275 |
| R_{before} [Ω] | 0.673 | 0.643 | 1.81 | 0.831 | 0.357 |
| R_{after} [Ω] | 0.653 | 0.623 | 0.696 | 2.08 | 1.08 |
| r_{before} [Ω・cm ²] | 0.185075 | 0.1286 | 0.2715 | 0.09972 | 0.098175 |
| r_{after} [Ω・cm ²] | 0.179575 | 0.1246 | 0.1044 | 0.2496 | 0.297 |
| $r_{difference}$ [Ω・cm ²] | -0.0055 | -0.004 | -0.1671 | 0.14988 | 0.198825 |

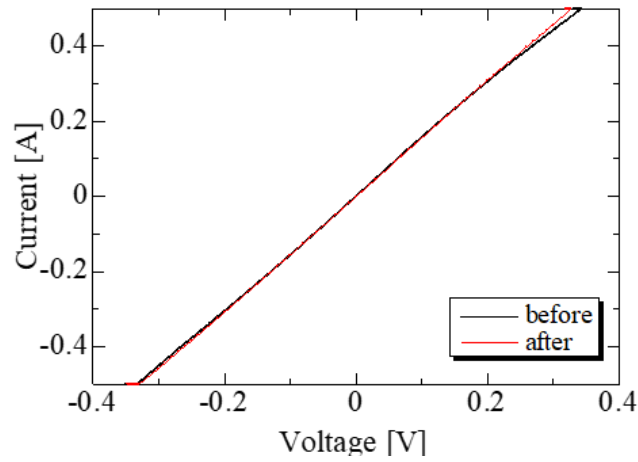


図 60. p⁺-GaAs/n⁺-InGaAs サンプルの 200°C 1 時間アニーリング時の電流-電圧特性の変化

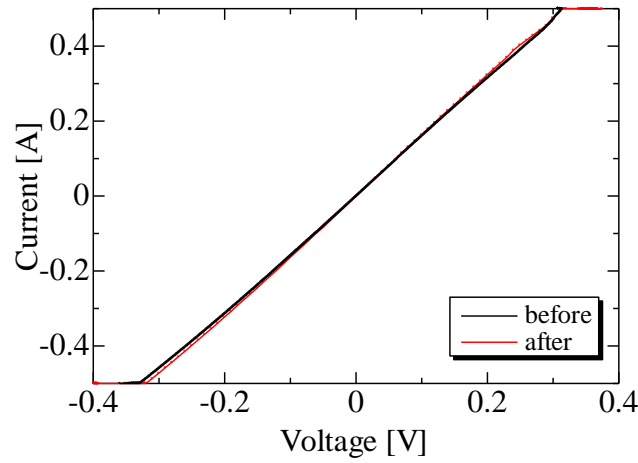


図 62. p⁺-GaAs/n⁺-InGaAs サンプルの 250°C 1 時間アニーリング時の電流-電圧特性の変化

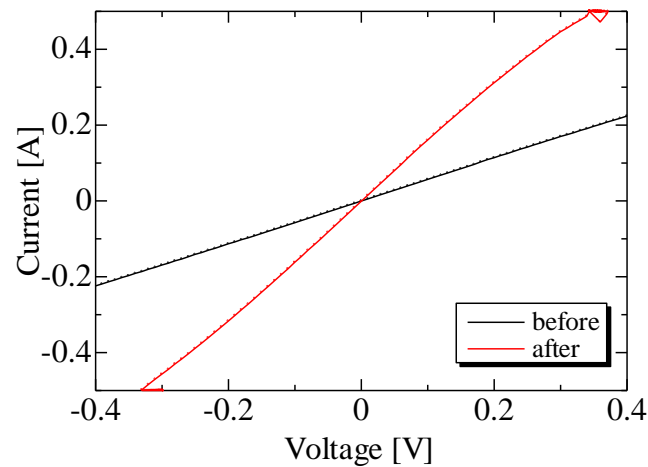


図 61. p⁺-GaAs/n⁺-InGaAs サンプルの 300°C 1 時間アニーリング時の電流-電圧特性の変化

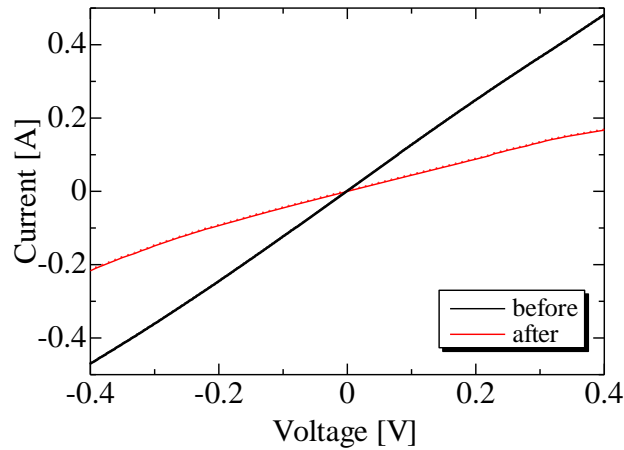


図 64. p⁺-GaAs/n⁺-InGaAs サンプルの 350°C 1 時間アニーリング時の電流-電圧特性の変化

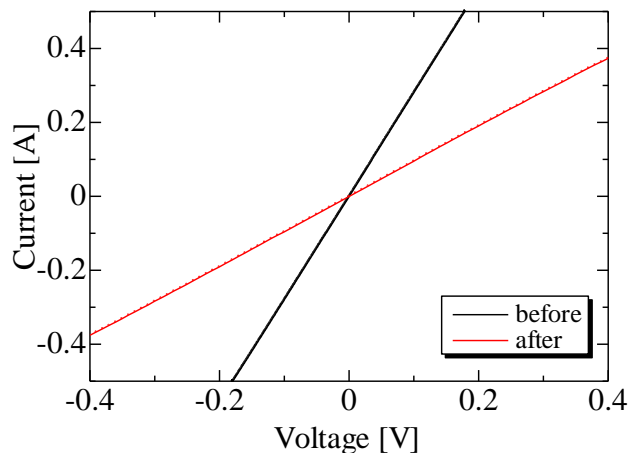


図 63. p⁺-GaAs/n⁺-InGaAs サンプルの 400°C 1 時間アニーリング時の電流-電圧特性の変化

そして、後述する GaAs/InGaAs の 2 接合太陽電池においても、アニーリングによる変化の評価を行った。本サンプルは接合界面に p⁺-GaAs/n⁺-InGaAs の構造を採用している。そのサンプルの接合界面において、アニーリングを行ったサンプルと行わなかったサンプルの TEM 画像を撮影した。その撮影された画像を図 65 に示す。この図より、アニーリング前の画像において、単結晶の領域が少なくアモルファス構造の領域が多い。それに対してアニーリング後の画像においては、アモルファス構造の領域が少なく、単結晶の領域が多い。この結果から、アニーリングを行うことによって、一部のアモルファス構造が単結晶構造に変化し、結晶性が向上していると言える。

これらのアニーリングを行ったサンプルの測定結果より、アニーリングを行うことによって接合界面の結晶性を改善することは可能であることは分かった。しかし、それによってサンプルの抵抗率が改善するかどうかは、表面活性化接合のプロセスの歩留まりが大きいため、明らかにすることは出来なかった。

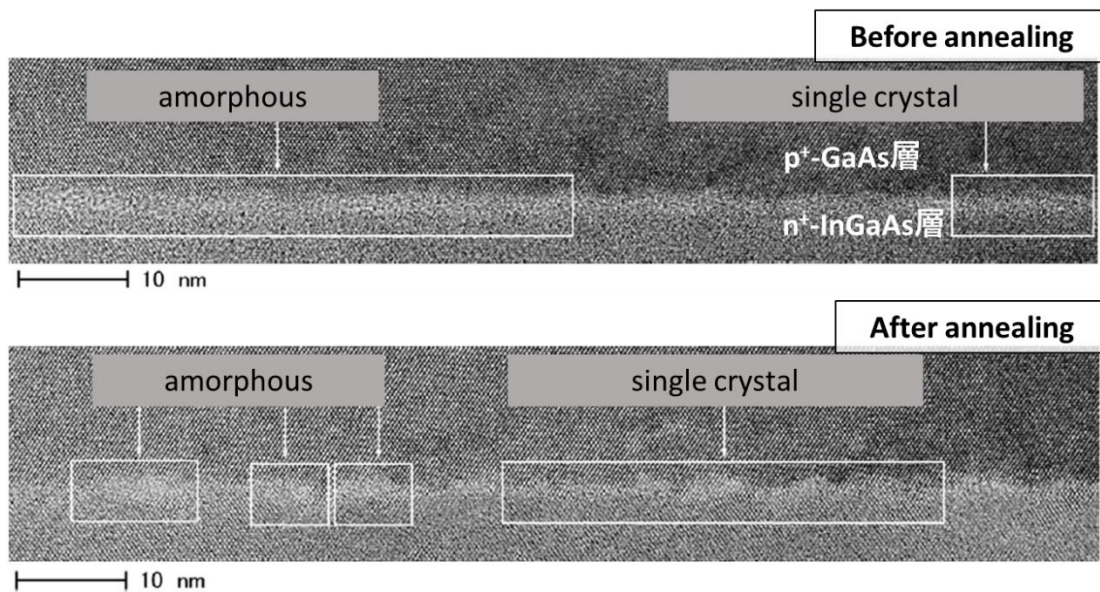


図 65. アニーリング前後の p^+ -GaAs/ n^+ -InGaAs の表面活性化接合界面における結晶性の変化

3.2.6 ダイシングによる接合界面材料と FAB 照射時間の適正評価

ここまでの実験・測定によって、 p^+ -GaAs/ n^+ -InP の接合界面と p^+ -GaAs/ n^+ -InGaAs の接合界面をもつサンプルをそれぞれ作製し、抵抗率の評価を行った。結果的には、 p^+ -GaAs/ n^+ -InP と比較して、 p^+ -GaAs/ n^+ -InGaAs のサンプルの方がより低い抵抗値を持つサンプルを作製することが出来た。

しかし、表面活性化接合の歩留まりの問題から、接合に成功したサンプルを作製するのも難しく、測定結果にある程度のばらつきも存在している。そこで、その歩留まりの問題を評価するために、 p^+ -GaAs/ n^+ -InP の 2-inch サンプルと p^+ -GaAs/ n^+ -InGaAs の 2-inch サンプルに対して、基板を切断するダイシングを行い、どの程度接合が保持されるのかを評価した。さらに、ダイシング後の多量にあるサンプルの中から一定数ずつを用いて、電極を蒸着した後に電流-電圧特性を測定し、そこから算出される抵抗値の平均を取ることで、妥当な抵抗値を求めることを目指した。

また本実験においては、表面活性化接合における FAB 照射時間の適正值を探るために、 p^+ -GaAs/ n^+ -InGaAs の材料の組み合わせにおいて、FAB 照射時間がこれまで用いてきた 180 秒に加えて 300 秒、600 秒の場合のサンプルも作製し、同様のダイシング・電流-電圧特性による評価を行った。

まず、 p^+ -GaAs/ n^+ -InP の 2-inch サンプル、 p^+ -GaAs/ n^+ -InGaAs の 2-inch サンプルを FAB 照射時間 180, 300, 600 秒に変化させた 3 種類、計 4 種類のサンプルを表面活性化接合により作成した。そして接合界面の様子を観察するために、InGaAs カメラを用いてサンプルの

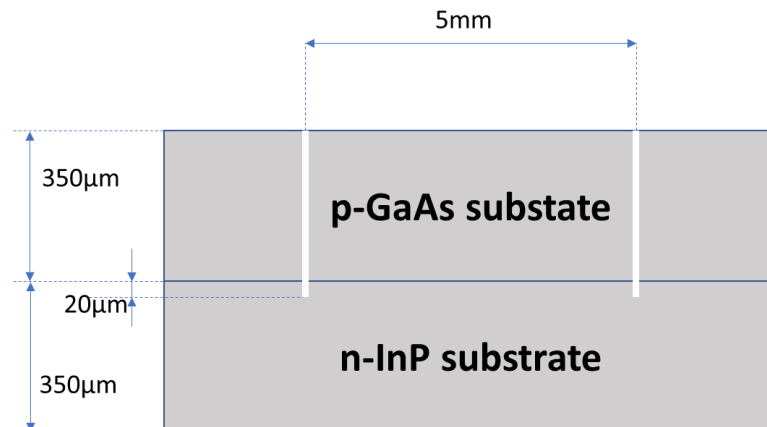


図 66. ダイシングの深さを示したダイシング後のサンプル構造

透過像を撮影した。この測定に用いた InGaAs カメラは、量子井戸を用いることで InGaAs よりも低いバンドギャップを実現しているカメラであるため、InGaAs 層も透過して撮影することが出来る。

そしてそのサンプルを全て半分に劈開した後、ダイシングソーの装置を用いて、表面に置いた厚さ $350\mu\text{m}$ の GaAs 基板は全て切断しつつ、裏面に置いた InP 基板を $20\mu\text{m}$ 程度の深さの溝を作るようにダイシングを行った。カットラインの間隔は 5mm で設定して、表面活性化接合で作製したサンプルを全て別々にダイシングした。ダイシング後のサンプルの構造は図 66 のようになっている。そしてダイシングした後、再び InGaAs カメラで透過像を撮影し、ダイシングによりどの程度接合が保たれたのかを評価した。

図 67~70 に各サンプルのダイシングによる透過像の変化を示す。図 67 より、 $\text{p}^+\text{-GaAs}/\text{n}^+\text{-InP}$ の材料の組み合わせの場合、ダイシング前には全体的に接合されているように見えるが、ダイシング後には基板の一部分離してしまっている。図 68 において、 $\text{p}^+\text{-GaAs}/\text{n}^+\text{-InGaAs}$ (FAB:180 s) のサンプルはダイシング前の時点で全体の $\frac{3}{10}$ 程度の接合に失敗している様子が確認できた。しかし一方で、ダイシング後の様子は、全体的に基板が分離した部分が多いものの、接合に失敗していたと思われる領域は、接合を保持していた。

図 69 において、 $\text{p}^+\text{-GaAs}/\text{n}^+\text{-InGaAs}$ (FAB:300 s) のサンプルはダイシング前の基板の中心付近に少し接合されていない部分があるが、大半は接合に成功している。しかし、表面活性化接合後にサンプル裏面を観察すると、基板の中心付近を縦にまっすぐ亀裂が生じている様子が目視で確認できた。この亀裂の存在のためにダイシング後の透過像において、基板が分離してしまった領域が多かったのだと考えられる。また、本サンプルにおいては、ダイシング後の右半分のサンプルにおいて、ダイシングを行ったラインの交差している部分において接合が少し弱くなっている様子が確認できる。これはダイシングを行った

際の回転刃から与えられた衝撃によるものだと考えられるが、何故本サンプルにのみこのような様子が確認されたのかは不明である。

そして図 70 において、 p^+ -GaAs// n^+ -InGaAs (FAB:600 s) の透過像の変化を示しているが、ダイシング前は一部を除いてほとんどの領域で接合が成功しており、ダイシング後も同様にほとんどの領域が接合を保持したままである。このため、本サンプルにおいては十分に強い接合強度を得ることが出来たと言える。

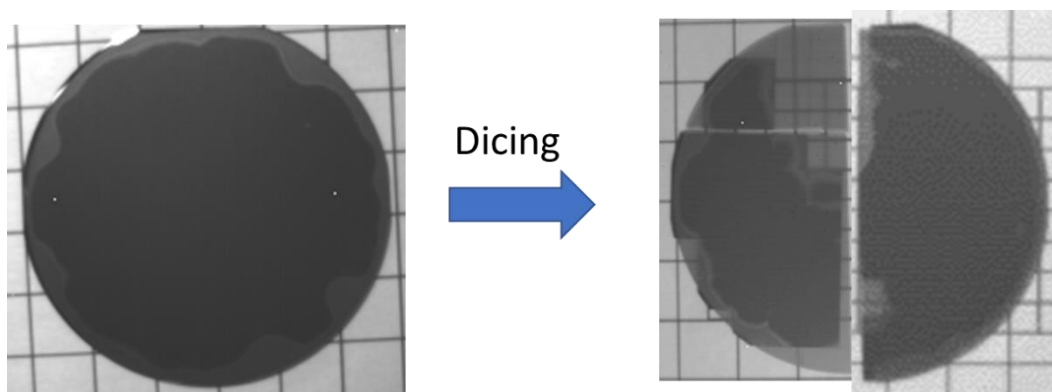


図 67. p^+ -GaAs// n^+ -InP サンプルのダイシング前後の InGaAs カメラによる透過像の変化（色の濃い部分）

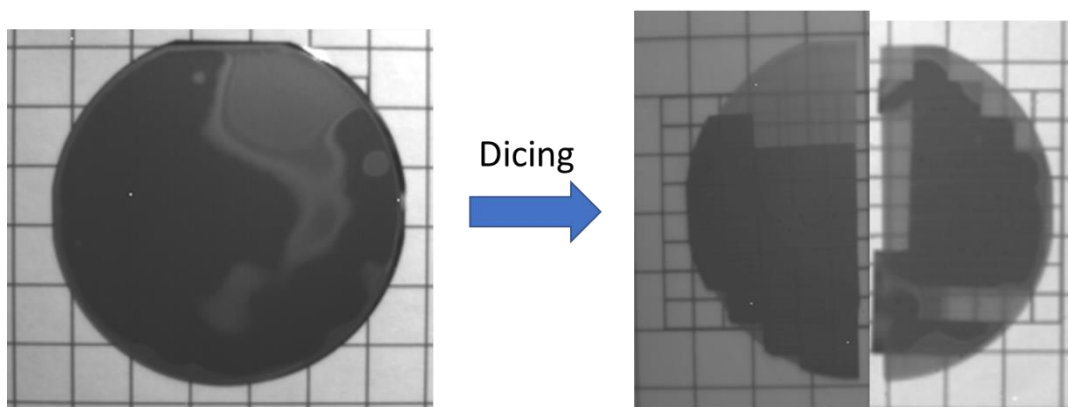


図 68. p^+ -GaAs// n^+ -InGaAs(FAB:180 s) サンプルのダイシング前後の InGaAs カメラによる透過像の変化

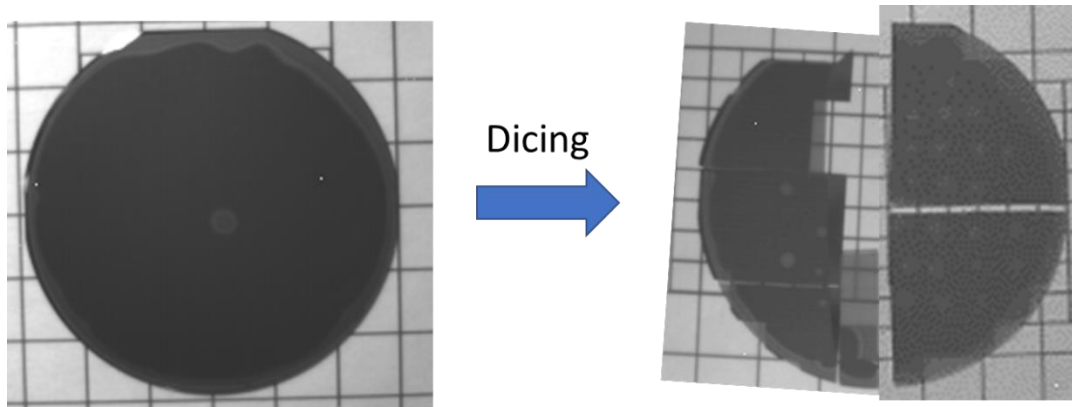


図 70. p^+ -GaAs/ n^+ -InGaAs(FAB:300 s)サンプルのダイシング前後の InGaAs カメラによる透過像の変化

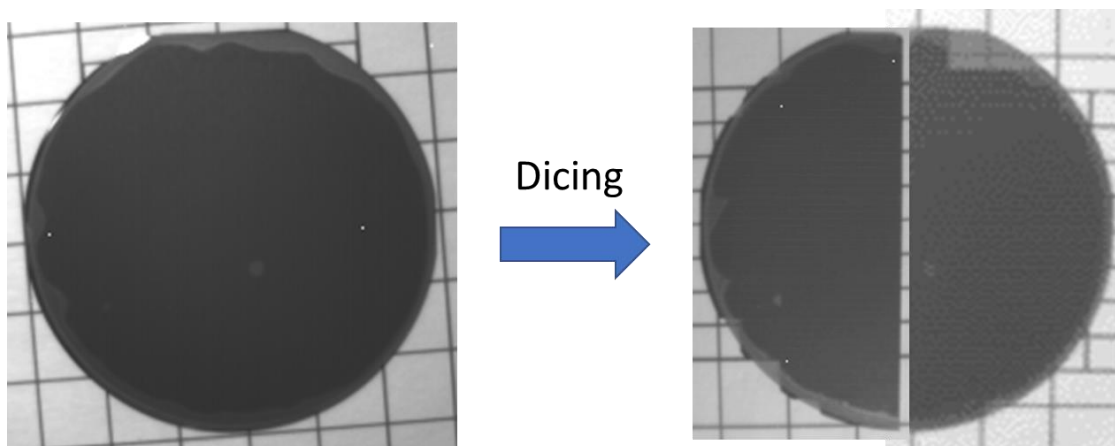


図 69. p^+ -GaAs/ n^+ -InGaAs(FAB:600 s)サンプルのダイシング前後の InGaAs カメラによる透過像の変化

ダイシング後のサンプルを、そのカットラインに沿って劈開を行い、5mm 四方のサイズのサンプルを多数作製した。その際、どの程度の接合部分面積が接合を保持したのかを測定した。測定範囲は図 67~70 の左半分であり、その元々のサンプルサイズは 9.81 cm^2 である。そしてサンプルの種類ごとの接合保持面積を表 8 に示す。 p^+ -GaAs/ n^+ -InGaAs

(FAB:300 s) サンプルは基板に生じた亀裂のため、 p^+ -GaAs/ n^+ -InGaAs (FAB:180 s) は図 68 からわかる通り接合されていない部分があり、その影響で基板全体の接合強度が弱かったのではないかと考えられる。また、 p^+ -GaAs/ n^+ -InGaAs (FAB:600 s) はほとんどの面積が接合を保持していたことから、より長い時間 FAB を照射することによって接合強度が強くなると考えられる。

**表 8、各接合サンプルのダイシング後接合保持面積（元面積は 2-inch 基板の半分、
9.81 cm²）**

| | |
|---|---|
| n⁺-InP//p⁺-GaAs (FAB:180 s) | n⁺-InGaAs//p⁺-GaAs (FAB:180 s) |
| 5.59 cm ² | 3.81 cm ² |
| n⁺-InGaAs//p⁺-GaAs (FAB:300 s) | n⁺-InGaAs//p⁺-GaAs (FAB:600 s) |
| 4.11 cm ² | 9.60 cm ² |

そしてその劈開後のサンプルから、4 種類 6 個ずつ計 24 個のサンプル全ての両面に適切な電極を蒸着し、全てのサンプルに関して電流-電圧特性を測定した。その測定結果は図 71~74 に示し、それらから算出された抵抗値を表 9 にまとめた。平均抵抗率は p⁺-GaAs//n⁺-InGaAs(FAB:600s)のサンプルが最も低く出る結果となり、その平均抵抗率は237 [mΩ・cm²]であった。そして最も平均抵抗率が高いのは p⁺-GaAs//n⁺-InGaAs (FAB:180s)のサンプルであったが、これは図 68 の透過像からわかる通り、接合があまりうまくいかなかったためだと考えられる。これらの測定結果より、接合界面の抵抗率に関する材料依存性は確認することが出来なかった。

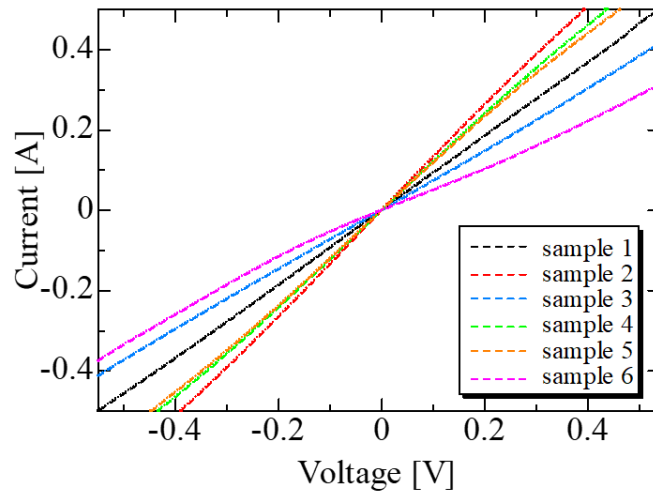


図 72. p⁺-GaAs/n⁺-InP のダイシング後サンプル 6 個の電流-電圧特性

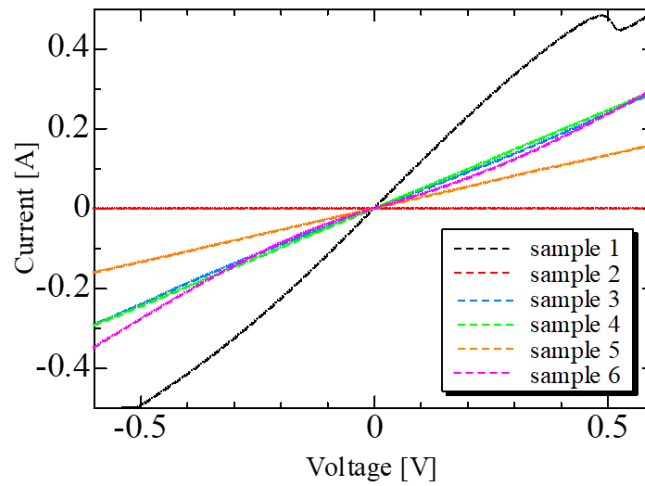


図 73. p⁺-GaAs/n⁺-InGaAs(FAB:180 s) のダイシング後サンプル 6 個の電流-電圧特性

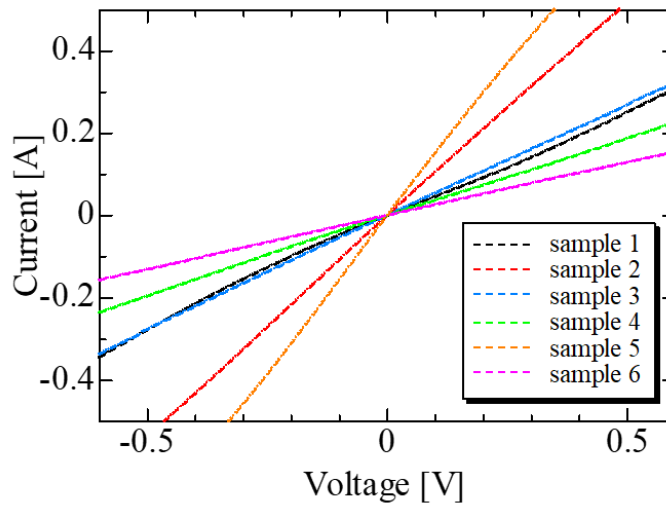


図 71. p⁺-GaAs/n⁺-InGaAs(FAB:300 s) のダイシング後サンプル 6 個の電流-電圧特性

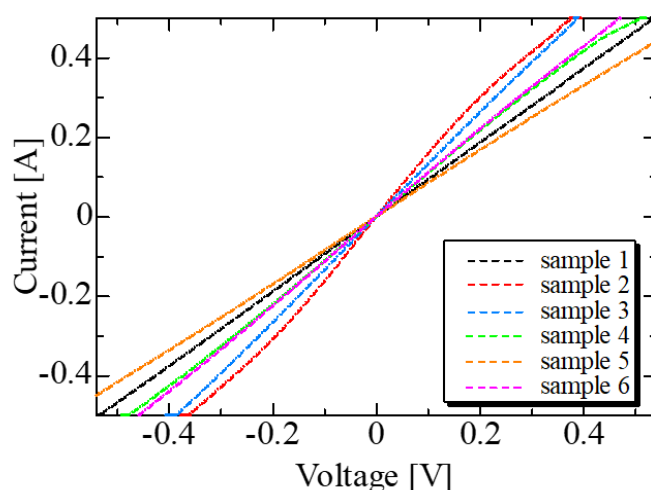


図 74. p⁺-GaAs/n⁺-InGaAs(FAB:600 s)のダイシング後サンプル 6 個の電流-電圧特性

表 9. ダイシング後の p⁺-GaAs/n⁺-InP(FAB:180 s)と p⁺-GaAs/n⁺-InGaAs(FAB:180, 300, 600s)の 4 種類の基板から、各 6 個ずつ 5mm 四方サンプルを作製し、その電流-電圧特性から算出した、各抵抗値とその平均値 R_{ave} ・最小値 R_{min} 、また平均抵抗率 ρ_{ave} と最小抵抗率 ρ_{min} を示す。平均値を求める際、導通していない値は外れ値として数に入れずに計算。

| Sample | GaAs//InP (180s) | GaAs//InGaAs (180s) | GaAs//InGaAs (300s) | GaAs//InGaAs (600s) |
|---------------------------------------|---------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Sample 1 [Ω] | 0.920 | 0.908 | 2.03 | 1.08 |
| Sample 2 [Ω] | 0.767 | × | 0.962 | 0.725 |
| Sample 3 [Ω] | 1.32 | 2.15 | 1.87 | 0.771 |
| Sample 4 [Ω] | 0.848 | 2.03 | 2.70 | 0.959 |
| Sample 5 [Ω] | 0.880 | 3.73 | 3.86 | 1.22 |
| Sample 6 [Ω] | 1.78 | 2.36 | 0.679 | 0.918 |
| R_{ave} [Ω] | 1.09 | 2.24 | 2.02 | 0.946 |
| ρ_{ave} [$m\Omega \cdot cm^2$] | 273 | 560 | 504 | 237 |
| R_{min} [Ω] | 0.767 | 0.908 | 0.679 | 0.725 |
| ρ_{min} [$m\Omega \cdot cm^2$] | 192 | 227 | 170 | 181 |

3.3 GaAs//InGaAs 2 接合セル

3.3.1 GaAs//InGaAs 2 接合セルの作製

2-inch の n-GaAs 基板の上に逆積みで、GaAs の太陽電池セルを結晶成長された単接合サンプルと、p-InP 基板の上に順積みで InGaP の太陽電池セルを結晶成長された単接合サンプルを、表面活性化接合を行うことによって作製した。具体的な作製プロセスは以下の通りである。また、本サンプル作製において、GaAs セル部分が従来構造のものとリアエミッタ構造であるものの2種類を作製した。

まず、前述した太陽電池セルが結晶成長されたサンプルを表面活性化接合により接合した。接合条件は 3.2.1 節の条件と同一であり、FAB の条件としては照射時間 180 秒、電圧 1 kV、電流 100 mA であり、300 秒間 10 kN で圧力を加えることで接合を行った。本サンプルにおいては、その後 300°C で 1 時間のアニーリングを行った。

そしてサンプルの劈開を行い、1 cm 四方程度の大きさの接合サンプルを作製し、図 75 のようなプロセスフローにより 2 接合セルを作製した。まず GaAs 基板を上にしてウェットエッチングを行い、GaAs 基板部分を除去した。このウェットエッチングで用いたエッチング溶液は NH₄OH:20ml, H₂O₂: 40ml, H₂O: 40ml を混合した溶液であり、この溶液を 3 等分し、各溶液に関して 10 分間、75°C でスターラーの回転数 100 rpm の条件下で計 30 分間ウェットエッチングを行うことによって GaAs 基板を完全に除去した。そして HCl を用いて etch stop 層として用いられている InGaP 層を除去し、GaAs の contact 層が露出した状態にする。その後サンプルの裏面である p-InP 基板に Ag:10 nm/ Au:400 nm を電極として蒸着した。更にフォトリソグラフィを行うことによってセルの表面の電極パターンを作製し、AuGe:200 nm/ Au:200 nm を電極として蒸着した。そしてアセトン中でリフトオフを行うことにより、所望の電極パターンを作製した。作製した電極パターンのサイズは、一つのセルのサイズが 2 mm × 2 mm となる図 76 のようなパターンを用いた。

その後フォトリソグラフィを行い、基板に複数作成されているセルをフォトレジストで保護し、選択的ウェットエッチングによるメサエッチングを行って、各セルを独立させた。そしてアセトンでフォトレジストを除去し、最後に GaAs の contact 層をウェットエッチングすることにより、2 接合セルを完成させた。作製した 2 接合セルの具体的な構造は図 77 のようになっている。

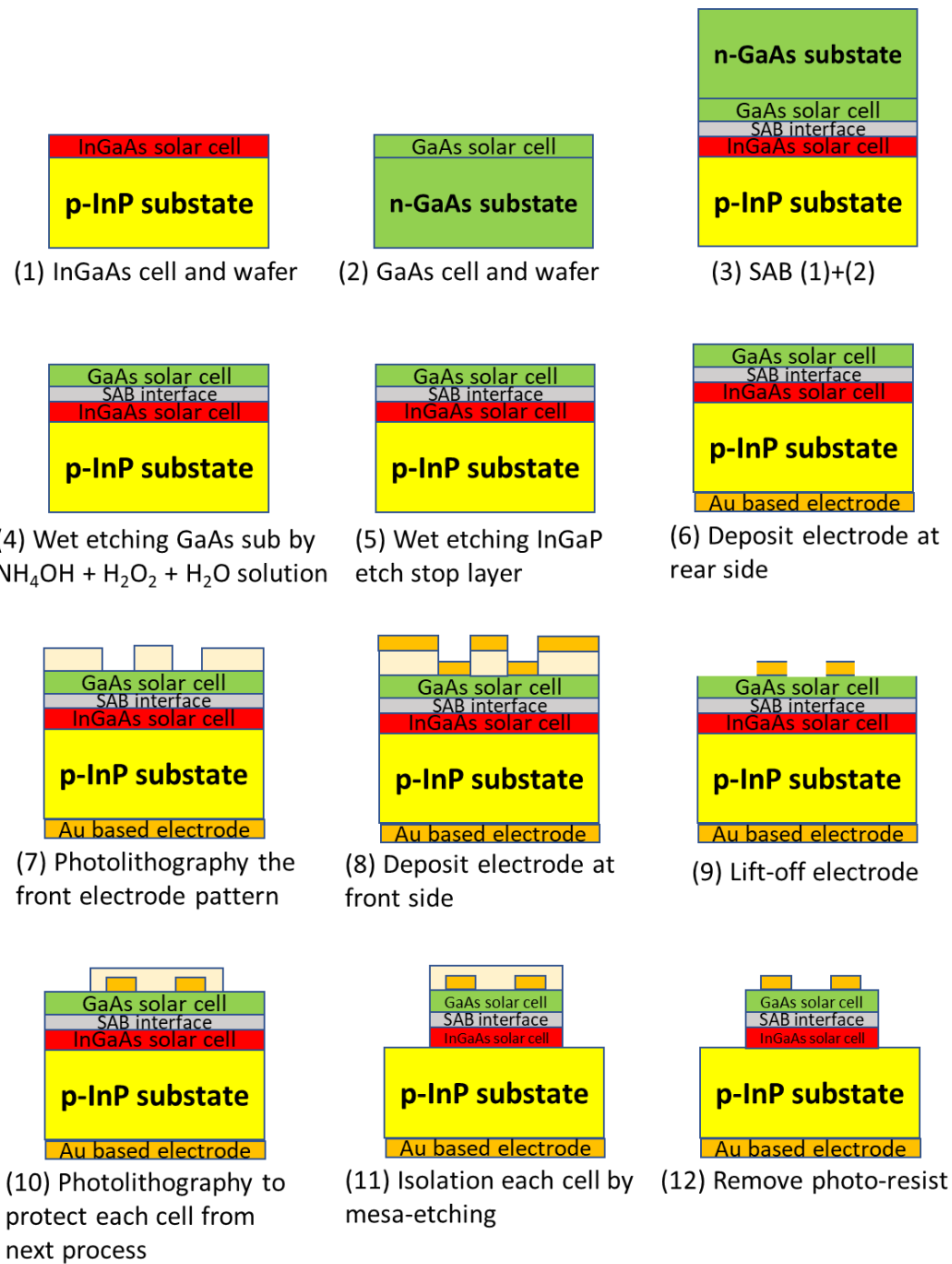


図 75. 太陽電池セル作製のプロセスフロー

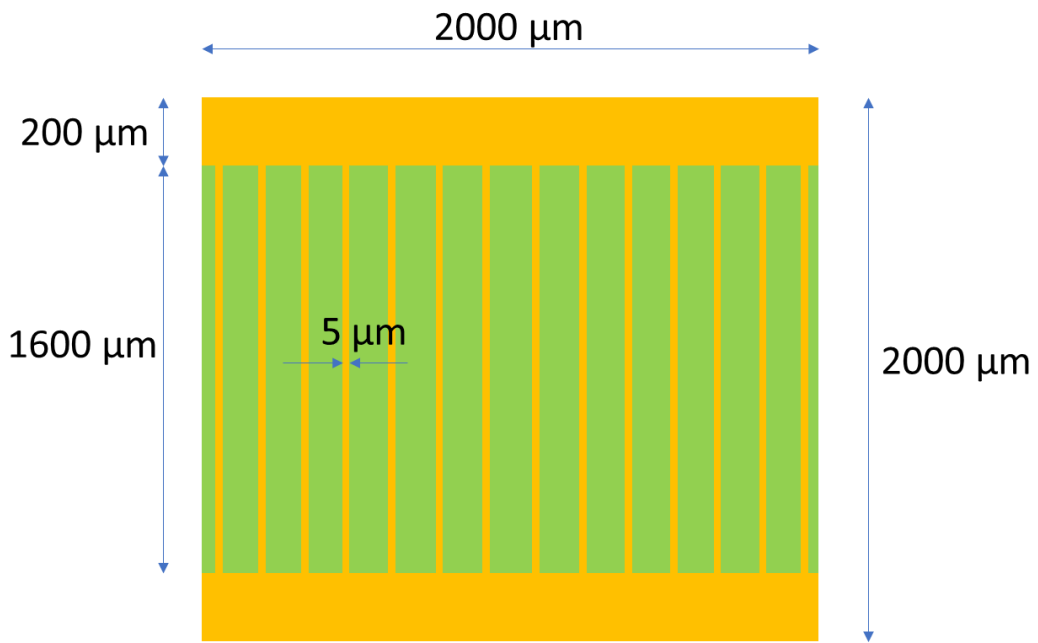


図 76. 作製した 2mm×2mm の電極パターン

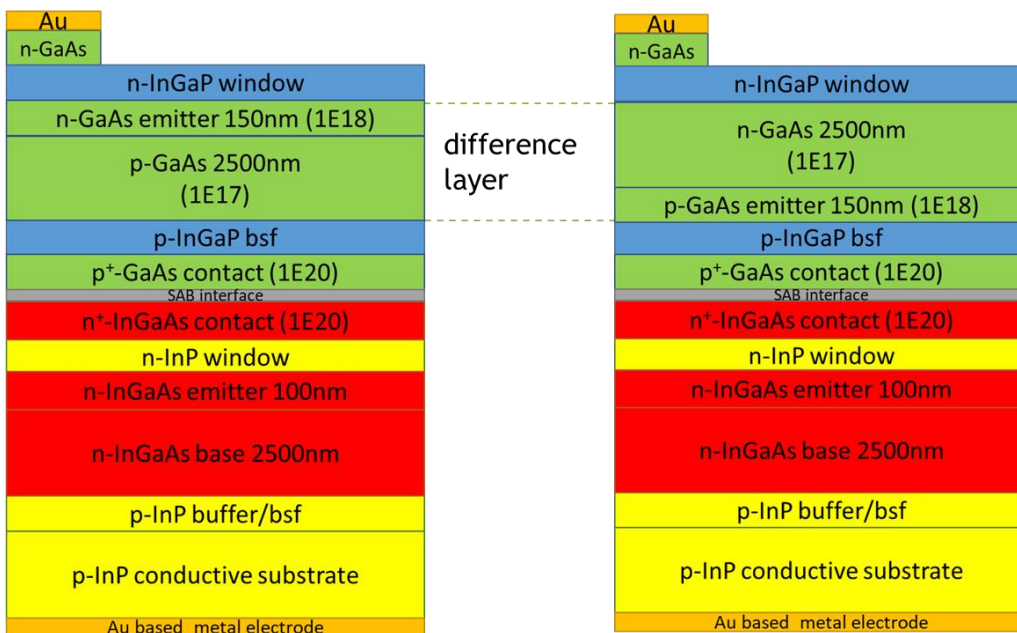


図 77. GaAs/InGaAs 2 接合セルの具体的な構造(左：従来構造、右：リアエミッタ構造)

3.3.2 GaAs//InGaAs 2 接合セルの測定・評価・考察

作製した 2 接合セルの電流-電圧特性と外部量子効率 (External Quantum Efficiency, EQE) を評価した。その測定結果を図 78,79 に示す。従来型・リアエミッタ型のいずれのセルにおいても開放電圧1.30 V程度が得られた。本サンプルにおける開放電圧は、理想的には GaAs セルにおいて1.05 V、InGaAs セルにおいては0.40 V程度であるのに対して、本セルはその総和の1.45 Vには届かないものの、GaAs や InGaAs の単接合としては得ることの出来ない開放電圧を得られているため、開放電圧の観点からは十分結晶性の良い太陽電池セルを作製することが出来たと言える[45]。

短絡電流密度に関しては、従来型が 16.75 mA/cm^2 、リアエミッタ型が 11.5 mA/cm^2 であり、従来型の太陽電池の方がより良い測定結果が得られた。その結果、変換効率に関しては従来型が17.92%、リアエミッタ型が12.2%という測定結果が得られた。本サンプルにおける短絡電流密度は、理想的には $20\sim 25 \text{ mA/cm}^2$ 程度得られるはずだったが、それよりも低い短絡電流値のみしか得ることが出来なかった。これは図 79 の外部量子効率の測定結果から、本セルの短絡電流密度は GaAs トップセルによって律速されていることがわかる。

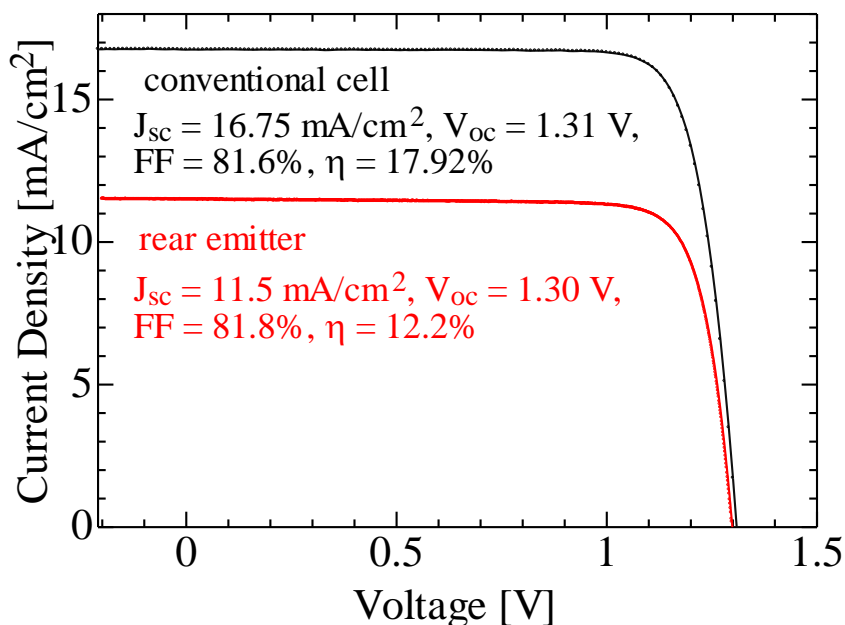


図 78. GaAs//InGaAs 2 接合太陽電池の電流-電圧特性の測定結果
(黒：従来型、赤：リアエミッタ型)

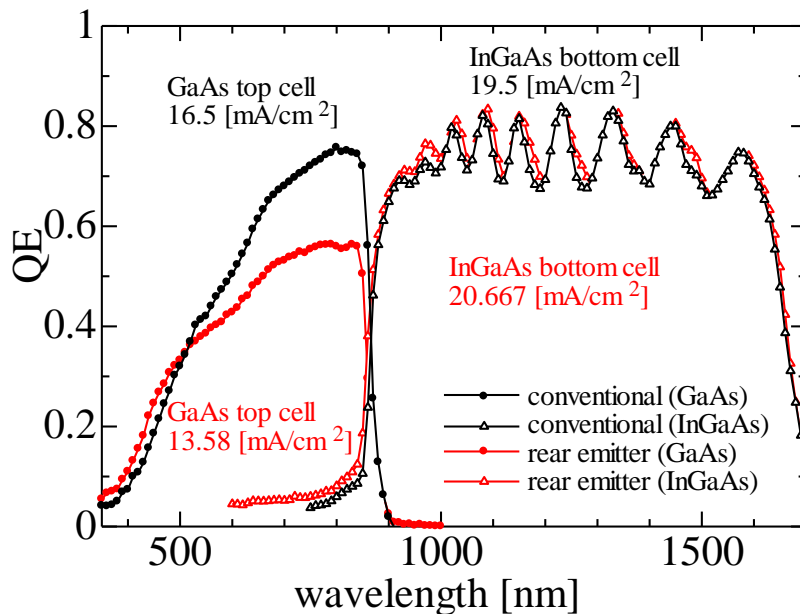


図 79. GaAs//InGaAs 2 接合太陽電池の外部量子効率の測定結果 (黒 : 従来型、赤 : リアエミッタ型)

ここで GaAs セル部分の EQE のシミュレーション結果と実際の測定結果を合わせて図 80 に示した[46]。シミュレーション結果と比較して、いずれのセルにおいてもより短波長でエネルギーの高い入射光に対しての量子効率が低くなっていることがわかる。これは、GaAs サブセルの窓層である InGaP が、ポテンシャル障壁として表面再結合を十分に減らすことが出来なかったためではないかと考えられる。この InGaP 層は、本サンプルが SAB によって作製されたことから、GaAs 基板の上に contact 層の次に結晶成長により作られる層であり、その次に厚い GaAs サブセルの成長が行われる。つまり InGaP 層が作製されたのち、結晶成長中という高温状態下において長時間存在することになる。この影響で InGaP 層にドーピングされた不純物が拡散してしまい、ドーピング密度が下がり、十分なポテンシャル障壁の高さが得られなかったのではないかと考えられる。

またリアエミッタ型のセルに関しては、従来型と比較して更に量子効率が下がってしまっている。これは、リアエミッタ型というものが、元々表面再結合が十分に小さいという条件の下でより高効率を得られる構造であるためである。このため、InGaP の窓層のドーピング密度が不十分であることがリアエミッタ型のセルにはより大きい影響を及ぼし、このような結果が得られたのだと考えられる。

本セルの直列抵抗値を電流-電圧特性から算出したところ、234 mΩであることがわかった。この結果から、集光を行うにはまだ不十分ではあるが、非集光時の動作としては問題ない抵抗値であることがわかった。

本実験で作製・評価した GaAs/InGaAs 2 接合セルにおいては、InGaP 窓層のドーピング密度を十分に高くしなければならないという課題が得られたものの、SAB を用いて多接合型太陽電池を作製するという観点からは、十分な開放電圧が得られていたため、成功したと言える。

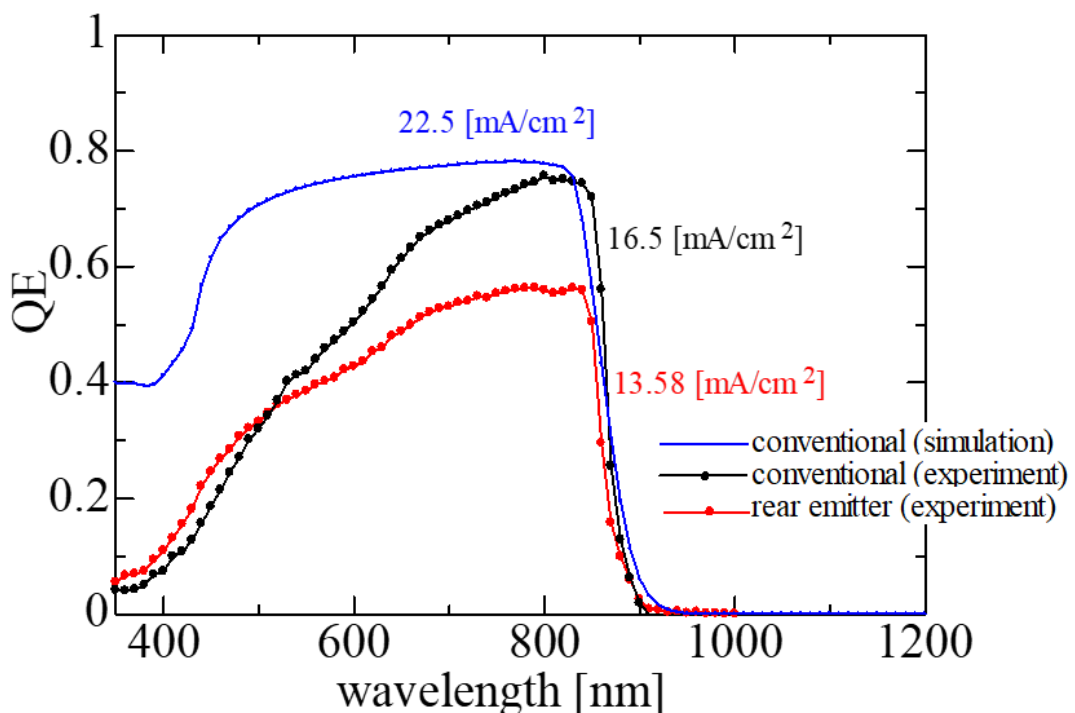


図 80. GaAs サブセルの外部量子効率のシミュレーション結果と測定結果の比較

3.4 InGaP/GaAs//InGaAsP 3 接合セル

3.4.1 InGaP/GaAs//InGaAsP 3 接合セルの作製

SHARP に提供していただいた、4-inch の n-GaAs 基板上に逆積みで、GaAs/InGaP の太陽電池セルを結晶成長された 2 接合サンプル (Inverted Lattice-matched Metamorphic, ILM) と、p-InP 基板上に順積みで InGaAsP の太陽電池セルを結晶成長された単接合サンプルを、表面活性化接合を行うことによって作製した。

まず、前述した太陽電池セルが結晶成長されたサンプルを表面活性化接合により接合した。接合条件は 3.2.1 節と同一条件で行った。接合後のサンプルの InGaAs カメラによる透過像を図 81 に示す。4-inch の n-GaAs 基板の裏面が汚れている関係から多少汚れて見えるが、接合界面に関しては縁の部分以外は接合されている様子が確認できる。そして 3.3.1 節の 2 接合セル作製プロセスとほぼ同一の手順によって 3 接合セルを作製した。完成した 3 接合セルの具体的な構造は図 82 の通りである。

しかし、本サンプルにおいては、SAB による接合後にアニーリングを行わなかった。また、InGaAsP のウェットエッチングが難しいことから、選択的ウェットエッチングによるメサエッチングをミドルセルの GaAs までのみ行い、ボトムセルの InGaAsP のエッチングは行わなかった。そのため、必要に応じて 2 mm×2 mm 劈開、HF による劈開面の洗浄を行い、測定を行った。

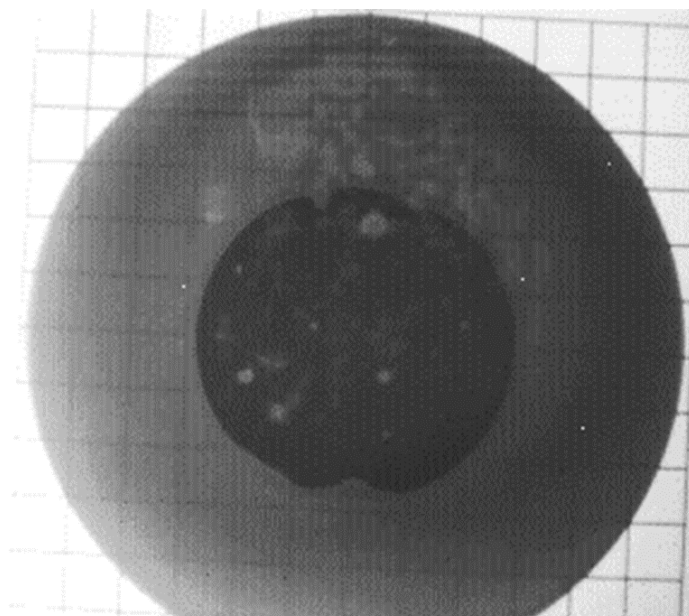


図 81. InGaP/GaAs//InGaAsP 3 接合セルの InGaAs カメラによる透過像

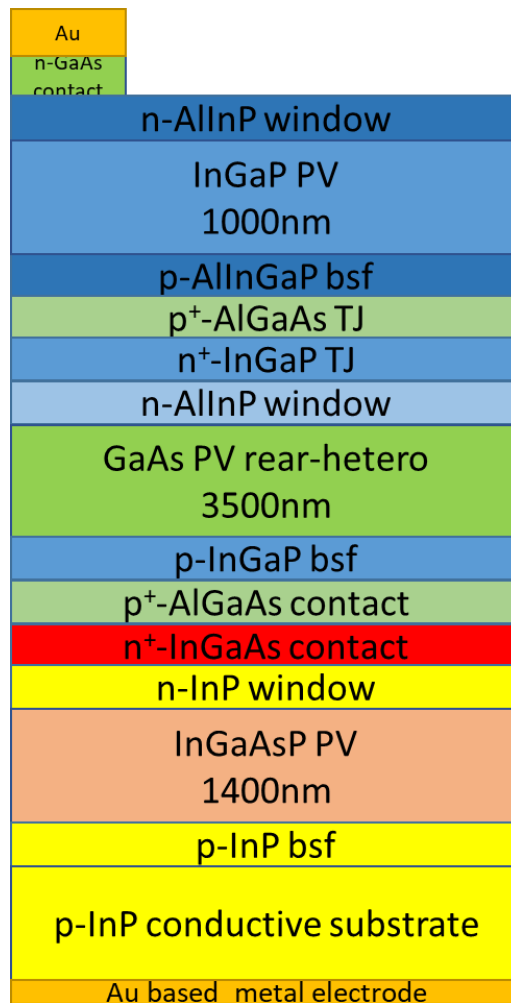


図 82. InGaP/GaAs//InGaAsP 3 接合太陽電池の具体的な構造

3.4.2 InGaP/GaAs//InGaAsP 3 接合セルの測定・評価・考察

まず、GaAs セルまでメサエッチングを行った状態のセルの電流-電圧特性と外部量子効率を測定した結果を図 83,84 に示す。本サンプルは InGaAsP のサブセルが十分大きい状態であるため、この電流-電圧特性の測定結果は、各サブセルが同一の面積を持つ 3 接合セルとして動作する際にこの InGaAsP セルが電流値を律速していない場合に得られる測定結果と同じはずである。そのため、そのような InGaAsP セルが作製出来ていると仮定して、この測定結果を本 3 接合太陽電池の特性として評価する。

本サンプルは、図 83 の通り、開放電圧として 2.827 V が得られた。一方各サブセルは単接合太陽電池として動作する際に、InGaP セルが 1.5 V、GaAs セルが 1.0 V、InGaAsP セルが 0.5 V 程度の開放電圧が見込まれ、その総和は約 3.0 V である。この開放電圧と比較した場合、0.2 V 程度の電圧の低下が確認されたが、本材料系で 2 接合以下の太陽電池では得ることが難しい開放電圧を得ることが出来たため、3 接合太陽電池として動作していることを確認することは出来た。

また図 83 からわかる通り、短絡電流密度は 9.586 mA という結果が得られた。トップセルの InGaP とミドルセルの GaAs に関して、この 2 接合セルの部分に関しては理想的には 13~14 mA 程度の電流を生み出すことが可能であるとわかっている[47][48]。しかし本サンプルには反射防止膜が付いていないため、入射光の約 30% は反射していることを考えると、高い短絡電流密度を得ることが出来たと言える。図 84 の EQE の測定結果から、GaAs セルの電流密度が InGaP セルの電流密度より小さいことがわかり、セル全体を流れる GaAs セルによって電流値が律速されていることわかる。この電流値の違いは、本サンプルの GaAs セルが表面活性化接合を行った際に FAB を照射された面であることに起因する可能性があると考えられる。

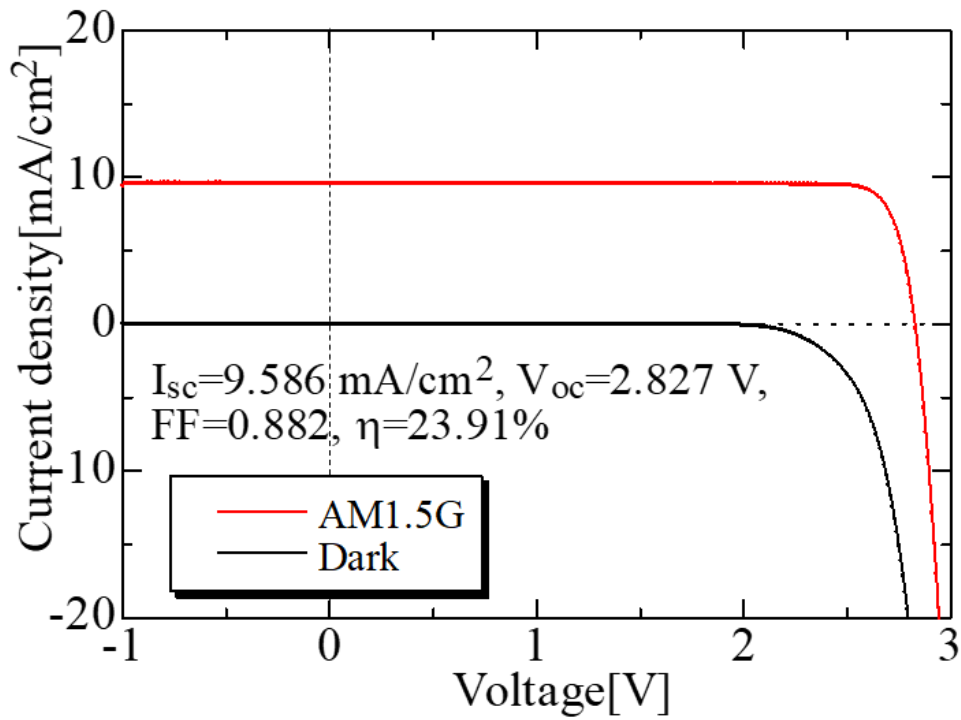


図 83. InGaP/GaAs//InGaAsP 3 接合セル (劈開前) の電流-電圧特性の測定結果

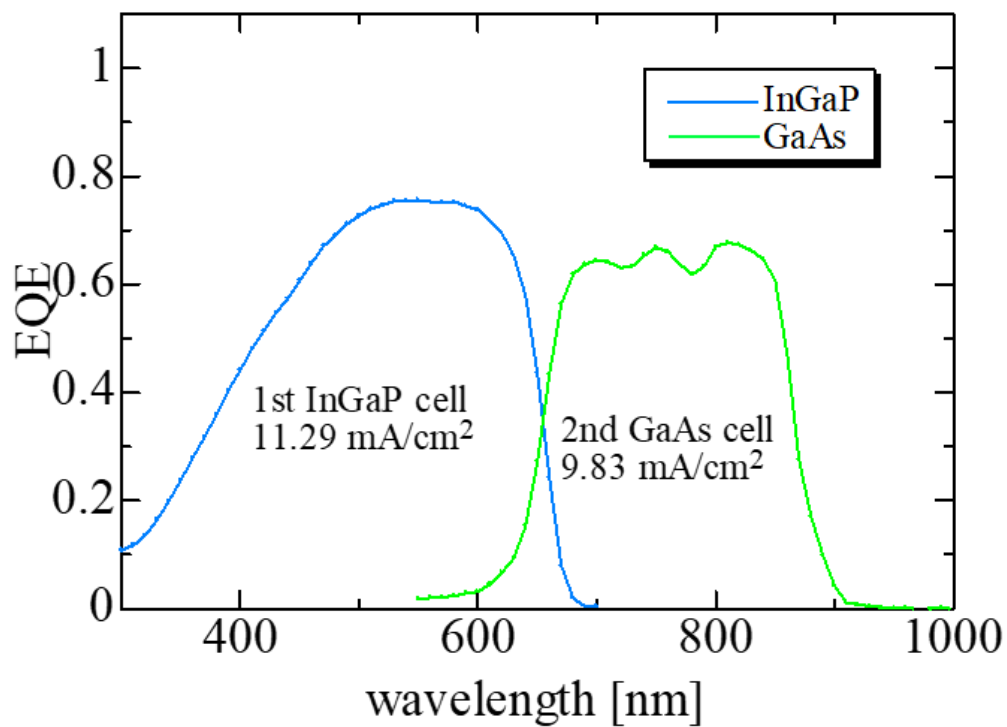


図 84. InGaP/GaAs//InGaAsP 3 接合セル (劈開前) の外部量子効率の測定結果

そして次に、その後セルが作製された基板の劈開を行い、全てのサブセルが適切な面積を持ったサンプルの電流-電圧特性と EQE の測定結果を図 85,86 に示す。図 85 の結果から開放電圧値、短絡電流値などの特性の低下が確認された。この太陽電池の性能としての低下は、図 86 の EQE の測定結果において、InGaP サブセルにおける短絡電流密度に対して顕著に表れていることがわかった。これは、劈開後の劈開面の HF による洗浄において、窓層として表面に現れていた AlInP 層が侵食されてしまったためではないかと考えられる。

また、電流-電圧特性を観察すると、0 V 近傍において測定結果の乗っている直線が変化している様子が確認できる。これは、この 0 V 近傍において電流値を律速しているサブセルが変化していることを示している。この領域において電流を律速しているサブセルがどのサブセルであるかは、EQE の測定時に用いたバイアス光・バイアス電圧から導くことが可能である。EQE の測定時、バイアス電圧が 0 V の時には InGaP による電流の律速、バイアス電圧が 1 V の時には InGaAsP サブセルによる律速が生じていることが確認できた。これより、0 V 以下の領域では InGaAsP サブセルがブレークダウンを起こしていることにより InGaP サブセルによる律速、0 V 以上の領域では InGaAsP サブセルによる律速が生じていることがわかった。そのためこの 3 接合太陽電池は、図 86 の測定結果と異なり本来の電流密度は InGaAsP によって律速されていることがわかる。これらより、本研究における 3 接合太陽電池セルに関して、InGaAsP セルの性能向上がまず大きな課題の 1 つであることがわかった。

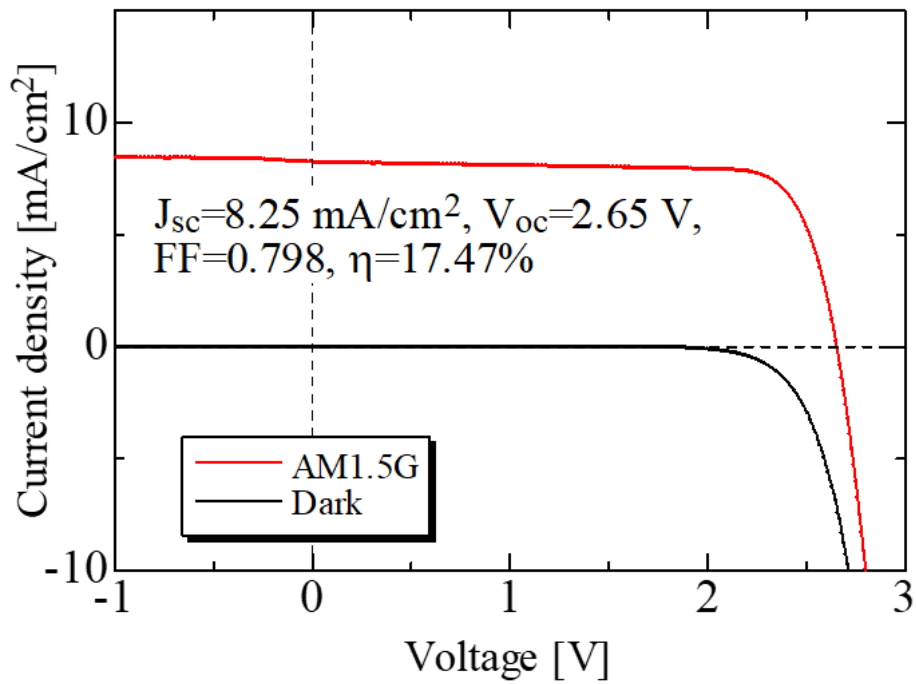


図 85. InGaP/GaAs/InGaAsP 3 接合セル (劈開後) の電流-電圧特性の測定結果

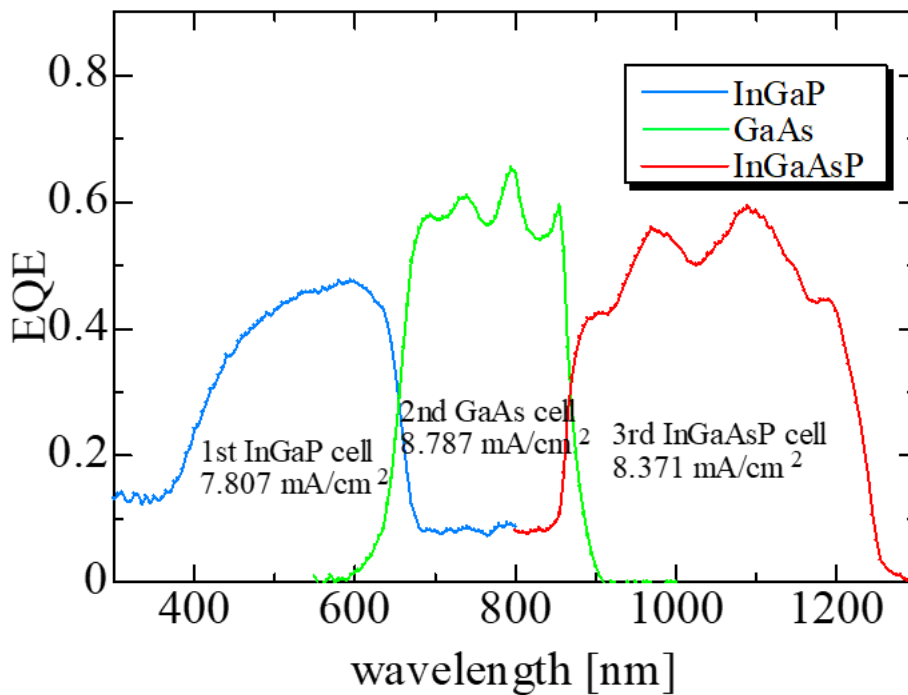


図 86. InGaP/GaAs/InGaAsP 3 接合セル (劈開後) の外部量子効率の測定結果

4 まとめと結論

4.1 各実験のまとめと結論

本研究において、表面活性化接合を用いてより高効率な太陽電池を作製するために、

- 基板に対する電極の接触抵抗の測定
- 表面活性化接合による基板接合サンプルの作製と評価、
- より良い接合界面を得るためにアニーリングを行う・FAB 照射時間を変化させて作製するなどの手法を用いた
- GaAs//InGaAs 2 接合セルの作製と評価
- InGaP/GaAs//InGaAsP 3 接合セルの作製と評価

を行った。

まず、表面活性化接合による接合界面の抵抗値に関して正確に議論するために、接合サンプルに用いる電極の抵抗値を測定した。この測定の結果、TLM 法によって得られた電極抵抗率は、実際の接合サンプルの持つ直列抵抗値と比較すると十分に低く、大きな影響を与えないことがわかった。一方、基板の両面に電極を付けることにより測定した結果の場合、TLM 法の測定結果と比較して大きな差が生じている。この差が生じた原因は不明であるが、TLM 法による結果の方がより正確であると判断し、この測定結果を用いて接合界面の抵抗率に関して議論した。

次に表面活性化接合により、p-GaAs 基板上に p⁺-GaAs 層を結晶成長した基板と n-InP 基板上に n⁺-InP 層を結晶成長した基板の接合サンプルを作製した。そして接合界面に InGaAs を用いることを提案し、p-GaAs 基板上に p⁺-GaAs 層を結晶成長した基板と n-InP 基板上に n⁺-InGaAs 層を結晶成長した基板の接合サンプルも作製した。そしてそれぞれの接合サンプルの抵抗率を比較したところ、表面活性化接合における歩留まりが大きいために、材料に依存する大きな差は確認されなかった。多数作製されたサンプルの中で、最も抵抗率が小さいサンプルの抵抗率は、p⁺-GaAs//n⁺-InGaAs サンプルによって得られ、その値は 98 mΩ・cm²であった。集光型太陽電池として動作させることを考えた場合、より低い抵抗値を得る必要があるという課題が未だに存在する。

そして接合後サンプルのアニーリングを行った際、アニーリング温度や時間ごとの抵抗値の変化は生じたが、その変化の方向性は一様ではなく、抵抗率の改善のためにアニーリングが有用な手法であるかどうかは、疑問の余地が残る結果となった。

また FAB 照射時間を変化させて基板接合サンプルを作製し、ダイシング・劈開を行って接合安定性を評価したところ、作製した条件の中で最も長い 600 秒の FAB 照射によって作

製されたサンプルにおいて、基板の接合の歩留まりが最も良い結果となった。そして、それらのダイシングを行い得られた多数のサンプルの電流-電圧特性の測定を行った結果、接合界面の材料・FAB 照射時間と抵抗率の大きな相関性は確認できなかった。

世界で初めて GaAs/InGaAs という材料の組み合わせの 2 接合セルを作製・測定を行った。本太陽電池サンプルには、表面活性化接合による接合界面に p^+ -GaAs/ n^+ -InGaAs のトンネルダイオードを形成する構造を採用した。トップセルの window 層のドーピング密度が不十分であったために太陽電池セルとしての性能の低下が確認されたが、その開放電圧は 1.30 V という結果が得られ、2 接合太陽電池として動作していることが確認できた。これにより、表面活性化接合を用いて多接合太陽電池を作製することが可能であることが示唆された。

最後に InGaP/GaAs/InGaAsP 3 接合セルを、2 接合太陽電池と同様に、接合界面にトンネルダイオードを形成するように表面活性化接合を用いて測定した。その測定の結果、HF の洗浄による InGaP セルへのダメージのために良い結果は得られなかったものの、開放電圧に着目すると値の低下はあるが、3 接合太陽電池として動作していることが確認された。また表面活性化接合による GaAs セルと InGaAsP セルへのダメージが生じている可能性も考えられる。そしてより効率の良い太陽電池を作製するためには、InGaAsP セルの性能の向上が大きな課題である。

4.2 本研究の成果

表面活性化接合による多接合太陽電池の作製が可能であることが示された。そしてその表面活性化接合による接合界面にトンネルダイオードを形成する構造によって太陽電池として動作することを確認し、そのトンネルダイオードにおける材料の組み合わせとして InGaAs を用いることを世界で初めて提案した。そしてこの構造を含む太陽電池が多接合太陽電池として動作することを実証した。これらの研究結果から、より接合数を増やした 4 接合以上の高効率な太陽電池の可能性が示唆された。

5. 参考文献

- [1] 関西電力. https://www.kepcoco.jp/energy_supply/energy/nowenergy/world_energy.html (accessed 3 November 2018)
- [2] Electrical japan. <http://agora.ex.nii.ac.jp/earthquake/201103-eastjapan/energy/electrical-japan/type/8.html.ja> (accessed 3 November 2018)
- [3] 産業技術総合研究所(AIST), https://unit.aist.go.jp/rcpv/ci/results/past_presentation/2010/01Kondo.pdf (accessed 5 January 2020)
- [4] 佐藤 勝昭, “「太陽電池」のキホン”, 東京:ソフトバンククリエイティブ, 2011.
- [5] <https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/fill-factor>(accessed 2 November 2018)
- [6] 山下 大之, “多接合太陽電池の高効率化に向けた表面活性化ウエハ接合界面の評価”, 東京大学, 2016.
- [7] W. Shockley and H. J. Queisser, “Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells,” *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 3, p. 510, 1961.
- [8] 高本達也, 兼石実. “集光型化合物太陽電池”, *シャープ技報*, vol. 93, pp. 49-53, 2005.
- [9] N. J. Ekins-Daukes, A. Soeriyadi, W. Zhao, S. Bremner, and A. Pusch, “Loss analysis for single junction concentrator solar cells,” *AIP. Conf. Pro.*, 2012, 040003, 2018.
- [10] 山口 真史, “化合物半導体太陽電池,” *光学*, vol. 33, no. 1, pp. 22-26., 2004.
- [11] 中嶋 一雄. “エピタキシャル成長のメカニズム”. 共立出版. 2002.
- [12] A. W. Bett, F. Dimroth, G. Stollwerck, and O. V. Sulima, “III-V compounds for solar cell applications,” *Appl. Phys. A.*, vol. 69, pp. 119–129, 1999.
- [13] S. P. Philipps and A. W. Bett, “III-V Multi-junction solar cells and concentrating photovoltaic (CPV) systems,” *Adv. Opt. Technol.*, vol. 3, pp. 469–478, 2014.
- [14] M. Yamaguchi, T. Takamoto, and K. Araki, “Super high-efficiency multi-junction and concentrator solar cells,” *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 90, pp. 3068-3077, 2006.
- [15] T. Takamoto, T. Agui, A. Yoshida, K. Nakaido, H. Juso, K. Sasaki, H. Yamaguchi, T. Kodama, H. Washio, M. Imaizumi, M. Takahashi, S. Systems, and D. Group, “World’s highest efficiency triple-junction solar cells fabricated by inverted layers transfer process,” *Photovolt. Spec. Conf.*, vol. 35th, pp. 412–417, 2010.
- [16] J. F. Geisz, *et al.*, “Building a Six-Junction Inverted Metamorphic Concentrator Solar Cell,” *IEEE. J. Photovoltaics*, vol. 8, no. 2, pp. 626-632, 2018.

- [17] K. Sasaki, T. Agui, K. Nakaido, N. Takahashi, R. Onitsuka, and T. Takamoto, "Development Of InGaP/GaAs/InGaAs Inverted Triple Junction Concentrator Solar Cells," *AIP. Conf. Pro.*, 1556, 22, 2013.
- [18] J. Geisz, D. Friedman, and J. Ward, "40.8% efficient inverted triple-junction solar cell with two independently metamorphic junctions," *Appl. Phys. Lett.*, vol.93, 123505 (2008)
- [19] M. Stan, D. Aiken, B. Cho, A. Cornfeld, V. Ley, P. Patel, P. Sharps, and T. Varghese, "High-efficiency quadruple junction solar cells using OMVPE with inverted metamorphic device structures," *J. Cryst. Growth*, vol. 312, no. 8, pp. 1370–1374, 2010.
- [20] P. Patel, D. Aiken, A. Boca, B. Cho, D. Chumney, M. B. Clevenger, A. Cornfeld, N. Fatemi, Y. Lin, J. McCarty, F. Newman, P. Sharps, J. Spann, M. Stan, J. Steinfeldt, C. Strautin, and T. Varghese, "Experimental results from performance improvement and radiation hardening of inverted metamorphic multijunction solar cells," *IEEE. J. Photovoltaics*, vol. 2, no. 3, pp. 377–381, 2012.
- [21] F. Dimroth, et al., "Four-Junction Wafer-Bonded Concentrator Solar Cells," *IEEE. Journal. Photovoltaics.*, vol. 6, no. 1, 2016.
- [22] F. Dimroth, et al., "Development of high efficiency wafer bonded 4-junction solar cells for concentrator photovoltaic applications," in *Proc. 40th IEEE Photovoltaic Spec. Conf.*, pp. 6–10, 2014.
- [23] F. Dimroth, et al., "Wafer bonded four-junction GaInP/GaAs//GaInAsP/GaInAs concentrator solar cells with 44.7% efficiency," *Prog. Photovoltaics. Res. Appl.*, vol. 22, pp. 277–282, Mar. 2014.
- [24] P. T. Chiu, et al., "35.8% space and 38.8% terrestrial 5J direct bonded cells," in *Proc. IEEE 40th Photovoltaic Spec. Conf.*, pp. 11–13, 2014.
- [25] S. Yoshidomi, M. Hasumi, and T. Sameshima, "Investigation of conductivity of adhesive layer including indium tin oxide particles for multi-junction solar cells," *Appl. Phys. A*, vol. 116, no. 4, pp. 2113–2118, Apr. 2014.
- [26] T. Sameshima, J. Takenezawa, M. Hasumi, T. Koida, T. Kaneko, M. Karasawa, and M. Kondo, "Multi Junction Solar Cells Stacked with Transparent and Conductive Adhesive," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 5, pp. 052301, May 2011.
- [27] I. Mathews, et al., "Adhesive bonding for mechanically stacked solar cells," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 23, pp. 1080-1090, 2015.
- [28] A. Plöbl and G. Kräuter, "Wafer direct bonding: tailoring adhesion between brittle materials," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 25, pp. 1-88, 1999.
- [29] M. Jackson, "Reduction of the potential energy barrier and resistance at wafer-bonded n-GaAs/n-GaAs interfaces by sulfur passivation," *J. Appl. Phys.*, vol. 110, 104903, 2011.
- [30] <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (accessed 16 October 2019)

- [31] M. Yamaguchi, "III-V compound multi-junction solar cells: present and future," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 75, pp. 261-269, 2003.
- [32] F. Dimroth, et al., "Four-Junction Wafer-Bonded Concentrator Solar Cells," *IEEE Journal. Photovoltaics.*, vol. 6, no. 1, 2016.
- [33] H. Ueng, D. B. Janes, et al., "Error Analysis Leading to Design Criteria for Transmission Line Model Characterization of Ohmic Contacts," *IEEE Transaction on Electron Devices*, vol. 48, no. 4, pp. 758-766, 2001.
- [34] G. Reeves and H. Harrison, "Obtaining the specific contact resistance from transmission line model measurements," *Electron Device Lett. IEEE*, vol. EDL-3, no. 5, pp. 111-113, 1982.
- [35] S. Uchida, et al., "Room-temperature GaAs/InP wafer bonding with extremely low resistance," *Appl. Phys. Exp.*, vol. 7, 112301, 2014.
- [36] H. Takagi, Y. Kurashima and T. Suga, "Surface Activated Wafer Bonding; Principle and Current Status", *ECS Transaction*, 75(9) 3-8, 2016.
- [37] K. Takeuchi, M. Fujino, Y. Matsumoto, and T. Suga, "Mechanism of bonding and debonding using surface activated bonding method with Si intermediate layer," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 57, 04FC11, 2018.
- [38] H. Takagi, K. Kikuchi, R. Maeda, T. R. Chung, and T. Suga, "Surface activated bonding of silicon wafers at room temperature," *Appl. Phys. Lett.*, vol 68, No. 16, pp. 2222-2224, 1996.
- [39] 高木秀樹, "表面活性化法によるシリコンウエハの常温接合," 東京大学, 1999.
- [40] H. Takagi, R. Maeda, T. R. Chung, N. Hosoda, and T. Suga, "Effect of Surface Roughness on Room-Temperature Wafer Bonding," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.37, pp. 4197-4203, Part 1, No. 7, 1998.
- [41] J. Liang, Y. Zhou, S. Masuya, F. Gucmann, M. Singh, J. Pomeroy, S. Kim, M. Kasu, and N. Shigekawa, "Annealing effect of surface-activated bonded diamond/Si interface," *Diamond & Related Materials*, 93, pp. 187-192, 2019.
- [42] J. F. Wheeldon, C. E. Valdivia, *et al.*, "GaAs, AlGaAs and InGaP Tunnel Junctions for Multi-Junction Solar Cells Under Concentration: Resistance Study," *AIP. Conf. Proc.*, vol. 1277, pp. 28-31, 2010.
- [43] J. Liang, L. Chai, S. Nishida, M. Morimoto, N. Shigekawa, "Investigation on the interface resistance of Si/GaAs heterojunctions fabricated by surface-activated bonding," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 54, 030211, 2015.

- [44] J. F. Geisz, M. A. Steiner, I. Garcia, S. R. Kurtz, and D. J. Friedman, "Enhanced external radiative efficiency for 20.8% efficient single-junction GaInP solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, 103, 041118, 2013.
- [45] J. M. Zahler, "High efficiency InGaAs solar cells on Si by InP layer transfer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, 012108, 2007.
- [46] O. Maselung, "Semiconductors: Data Handbook," Springer, 1965.
- [47] S. Essig, C. Allebe, K. Remo, et al., "Raising the one-sun conversion efficiency of III-V/Si solar cells to 32.8% for two junctions and 35.9% for three junctions," *Nat. Energy.*, 6:17144-17149, 2017.
- [48] M. A. Green, E. D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, and A. W. Y. Ho-Baillie, "Solar cell efficiency tables (Version 55)," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 28, pp. 3-15, 2018.

6. 本研究に関わる発表

・○福谷 貴史、渡辺 健太郎、ソダーバンル ハッサネット、中野 義昭、杉山 正和、”表面活性化接合を用いた GaAs//InGaAs 2 接合太陽電池の開発”，応用物理学会秋季学術講演会, 20p-B12-10, 札幌, Sep. 2019 (口頭講演)

・○Takafumi Fukutani, Kentaroh Watanabe, Hassanet Sodabanlu, Yoshiaki Nakano, Masakazu Sugiyama, “Development of GaAs//InGaAs 2-junction Solar Cell with Surface Activated Bonding”, 5Fr03, The 29th international conference on photovoltaic science & engineering, Xi'an, China, Nov. 2019 (口頭講演)

・○福谷 貴史、渡辺 健太郎、ソダーバンル ハッサネット、中野 義昭、杉山 正和、”表面活性化接合を用いた InGaP/GaAs//InGaAsP 3 接合太陽電池”，応用物理学会春季学術講演会, Mar. 2020 (発表予定)

7. 謝辞

本研究を進めるにあたってお世話になった多くの方々に、短くではありますが感謝の意を示したいと思います。

杉山正和教授には、指導教員として日頃から多くの助言を頂き、研究の進捗をとても気にかけて頂きました。学会用の予稿など締め切りが近い段階での急な確認等をお願いしてしまい、ご迷惑をお掛けしたこともありましたが、最後まで支えて頂いたことに誠に感謝申し上げます。

渡辺健太郎講師には、各種実験方法や研究方針の相談、発表資料の直しや実験に必要なサンプルの作製など、研究に関わる様々な範囲でとても丁寧なご指導を頂きました。また実験室等の研究環境も整えてくださるなど、本当に幅広い範囲にわたってサポートして頂いたことに厚くお礼を申し上げ、多大なる感謝の意を表します。

中野義昭教授には、中野杉山種村研究室合同のミーティングにおける発表練習等の機会でご発表内容に関するご意見を積極的に頂きました。学会の予稿を送る際にも欠かさずチェックしてくださり、直すべき点は細かく指摘して頂いたことに感謝する次第です。

種村拓夫准教授には、発表練習の場においてポジティブな意見を多く頂き、研究の励みとなりました。厚く感謝申し上げます。

ソダーバンル・ハッサネット特任助教には、実験に必要なサンプル作製を手伝ってくださる他、EB 蒸着装置の使い方を教えてくださるなど、プロセスに関わる領域においてお世話になりました。ありがとうございました。

また、研究室の先輩・同期・後輩の皆様には、共に研究を行うに当たって多くの支えを頂きました。今関裕貴氏には、同研究室の先輩として、研究生活の中で生じる様々な細かい不明点などを多く教えて頂きました。浅見明太氏、日野眞生氏には、研究テーマの近いメンバーとして有意義な議論などを多く行うことができ、非常に勉強になる場面も多く、自らの多大な助けとなりました。

SHARP の方には、本実験に用いた InGaP/GaAs₂ 接合太陽電池が成長された基板を提供していただきました。おかげさまでとても価値のある研究が行えたことに感謝申し上げます。

ここで紹介させて頂いた方々以外のメンバーも含め、特に中野杉山種村研の皆様のおかげをもちまして、研究生活だけでなく日々の生活も大変有意義なものとなりました。重ねて厚くお礼申し上げます。