

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 11 日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14216

研究課題名(和文)大結晶シリコン薄膜 - ナノチューブ・フレキシブル太陽電池の開発と簡易製造

研究課題名(英文)Creation and simple fabrication of crystalline silicon film-carbon nanotube flexible solar cells

研究代表者

野田 優 (Noda, Suguru)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：50312997

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：炭素と珪素という豊富な元素を用い、簡易・高速・高収率なプロセスで、軽量・安定・低コストなフレキシブル太陽電池の実現を目指した。バルクSi型に対して高純度Siを数十倍有効利用すべく、Si膜の高速製造法を開発した。Si源を融点1414より高温の2000に加熱して1minに10μmの高速製膜を実現、その際に成長基板を融点以上から融点以下へ下げることで100μm以上の面内結晶粒径を実現した。簡易なセル化技術も開発した。市販のカーボンナノチューブ粉末を界面活性剤水溶液に分散し、吸引ろ過で薄膜を作製、n型Siウェハに貼り付け、変換効率10%のセルを実現した。今後、両技術の接続に取り組む。

研究成果の概要(英文)：We conducted this research to realize light-weight, stable, low-cost flexible solar cells using abundant chemical elements of carbon and silicon via simple, rapid, high-yield processes. We developed a rapid vapor deposition process to make Si films to use high-purity Si several ten-times more efficiently than the present bulk crystalline Si solar cells. Si is rapidly deposited at 10 μm in 1 min by heating the Si source to 2000, much higher than its melting point of 1414, and grain size larger than 100 μm is realized by changing the temperature of the growth substrates from above to below the melting point of Si. In parallel, simple cell fabrication is also developed. Commercially available carbon nanotube powders are dispersed in water using surfactant, their thin films are fabricated via vacuum filtration. These films are attached to n-Si wafers and power conversion efficiency of 10% is realized. We will combine these technologies toward their practical use.

研究分野：反応工学、材料プロセス

キーワード：太陽電池 結晶シリコン薄膜 急速蒸着 カーボンナノチューブ 塗布 簡易製造

1. 研究開始当初の背景

再生可能エネルギーへの将来的な移行の必要性は論を待たない。固定価格買取制度で太陽光発電の導入が加速したが、電力会社による新規受け入れ中断が波紋を生じた。国内発電量の僅か 5%程度(2013 年,再生可能エネルギー合計・大規模水力除く)の導入量で生じたこの事態は、発電全量の高値買取という政策支援に起因する。太陽光発電が格段に安くなれば、夏の日中の供給逼迫時は高値で買い取り、春秋の日中の余剰時は一部のみ安値で買い取る市場原理での運用や、非常用電源利用という将来も見えてくる。バルク結晶シリコン(Si)型は価格と性能・寿命に優れ、依然として主流である。一方で各種の薄膜型は価格面で有利とされるが、性能や寿命に劣り普及していない。本研究では、大結晶 Si 薄膜を元にフレキシブル太陽電池を簡易プロセスで開発し、太陽電池の常識を覆すことを目指した。

2. 研究の目的

代表者は 15 年前から、同量の Si で数十倍の太陽電池を作るべく、厚さ 10 μm 程度の単結晶 Si 薄膜の作製プロセスを開発してきた。単結晶 Si ウェハ上に、犠牲層と Si 薄膜を 10 $\mu\text{m}/\text{min}$ と高速にエピタキシーし、犠牲層を選択溶解し Si 薄膜を回収、高価なウェハを再利用する独自法である。18 mm 角の単結晶 Si 薄膜の作製に成功したが、プロセスマージンが狭く、また高温での pn 接合形成が必要と課題も多かった。一方、代表者は 10 年前からカーボンナノチューブ(CNT)の合成法も開発してきた。近年、n 型 Si ウェハに p 型の CNT 薄膜を塗布する簡易法で、変換効率 10%を超える太陽電池が報告された。Si ウェハを用いる限り高コストだが、厚さ 10 μm の Si 薄膜を 1 min で作製し、CNT を塗布して太陽電池を作製できれば画期的である。更に、厚さ 10 μm の結晶 Si 薄膜は柔軟で、格安なプラスチック基材上のフレキシブル太陽電池も夢ではない。

本研究では、結晶粒界でのキャリア再結合を抑制可能な、粒径/膜厚比 >10 を「大結晶」と定義する。1 年半の事前予備検討で、カーボン薄膜付きの石英ガラス上に Si の融点以上で急速蒸着すると、膜厚 10 μm で粒径 100 μm 超と大結晶の Si 薄膜を作れることが分かってきた。また、Si ウェハに CNT を塗布し太陽電池を作る検討も始めた。本研究の 2 年間で、炭素繊維膜やグラファイト板など熱応力を回避できる耐熱性基材上に大結晶 Si 薄膜を形成、Si 薄膜をプラスチック基材上に転写、CNT を塗布する方法で、変換効率 10%以上のフレキシブル太陽電池の実現を目指した。

3. 研究の方法

本研究は、大結晶 Si 薄膜の 1 分作製と、

結晶 Si への CNT 塗布によるセル化の 2 本柱からなる。両方ともチャレンジングな課題であるため同時並行で研究開発を進め、後半に Si 膜のプラスチックへの転写とセル化にて両技術の接合を試みた。

大結晶 Si 薄膜の 1 分作製

高耐熱性の石英ガラス、アルミナ、サファイア、および黒鉛シートを成長基板に用い、オリジナルの真空蒸着装置にて製膜実験を行った。Si の融液は酸化物上でははじき不連続膜になるため、成長基板の表面には予めアモルファスカーボン(a-C)膜をスパッタで製膜した。上部カーボンヒーターにより基板を Si の融点(1414 $^{\circ}\text{C}$)以上に加熱した状態で、下部からタングステンボートにて Si 原料(Si ウェハ)を 2000 $^{\circ}\text{C}$ 以上に加熱、基板上に Si を蒸着した。Si 蒸着開始から 1 min で蒸着が完了するが、その間に成長基板温度を融点以上から融点以下に下降させる。この温度の時間プロファイルの制御により Si 膜の結晶構造を制御した。

結晶 Si への CNT 塗布によるセル化

n-Si に CNT 膜を貼り付けるだけでヘテロ接合が形成できることが知られ、17%という非常に高い変換効率も $\phi 1$ mm の小さなセルで報告されている。しかし、浮遊触媒 CVD 法で合成したエアロゾル状の CNT をメンブレンフィルターに直接捕集した特殊な CNT 膜などが用いられており、実用上は簡易な分散・塗布法での実現が望まれる。そこで、市販の CNT を界面活性剤水溶液中に分散し、ろ過法で CNT 薄膜を作製、n-Si ウェハで掬い取る簡易な方法でセル化を試みた。通常はこの方法では変換効率が低く、界面活性剤の除去が効率向上の鍵と考えられるため、種々の除去法を検討した。その上で、CNT の p 型ドーピング、および Si 表面へのテクスチャ形成により効率向上を図った。

Si 膜のプラスチックへの転写とセル化

で得られた Si 膜は、簡易な方法でプラスチック基材へ転写し、成長基板は再利用する必要がある。大きな温度変化を伴う製膜工程のため、Si 膜には大きな熱応力が働く。線膨張係数の小さい石英ガラスでは、温度低下時に Si 膜に引張応力が働き Si 膜にクラックが入る。線膨張係数の大きいアルミナ・サファイアでは、Si 膜に圧縮応力が働く。機械的強度の低い a-C 層を犠牲層とし、Si 膜の成長基板からプラスチック基材への転写を試みた。また、プラスチック基材へ転写した Si 膜に対し、と同じ方法でセル化も試みた。

4. 研究成果

大結晶 Si 薄膜の 1 分作製

基板温度を蒸着開始直後の数秒間は Si の融点以上とし、その後、融点以下まで冷却するように基板ヒーター電力を操作した。結果、図 1 に示すような面内粒径 100 μm 、膜厚 10 μm 程度の Si 膜を得た。この Si 膜は図 2 に示すような機構で形成したと考えている。融点以上の基板表面に入射した Si は融液状態で堆積/凝縮する。蒸着源 Si を 2000 $^{\circ}\text{C}$ 以上の高温で気化し、基板へ急速に Si を供給するので、基板からの Si の再蒸発を防ぎつつ融液の膜を形成でき、この融液膜を冷却すると、横方向に結晶が成長する。一旦、結晶の連続膜が作製できれば、その上に入射する Si はエピタキシーを起こし、下地の結晶と同じ配向を持って膜厚方向へ結晶成長する。固体薄膜を形成した後の溶融・再結晶化の既往法では Si 融液のはじきが問題になるが、本法では数秒と短時間に固化することではじきを抑制できたと考えられる。

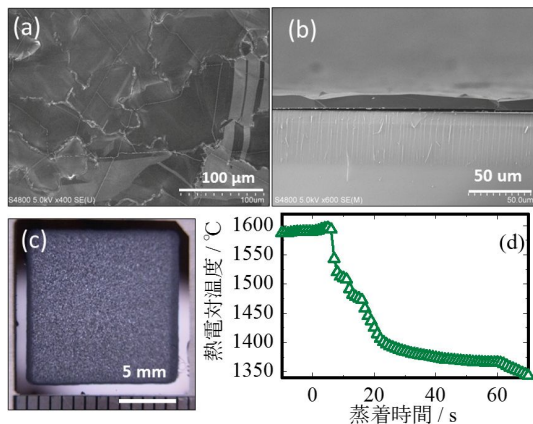


図 1. 100 nm a-C/石英ガラス上に作製した結晶 Si 膜の(a)平面 SEM, (b)断面 SEM, (c)写真および(d)熱電対の温度変化

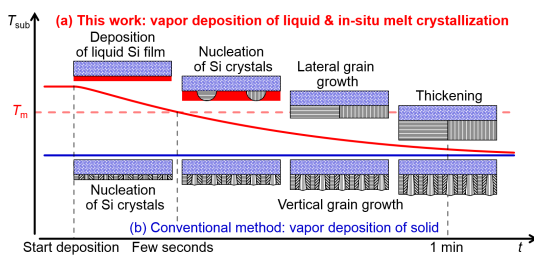


図 2. 急速蒸着による結晶 Si 膜の成長機構 (a)本研究での融液蒸着法 (b)従来の融点以下での固体膜成長

結晶 Si への CNT 塗布によるセル化

図 3 に Si-CNT ヘテロ接合太陽電池の作製手順、セル構造と特性を示す。通常は平滑な Si 基板上に CNT 膜を貼り付けセルを作製するが、セルの窓が明るい灰色をしており(図 1b inset)、光を吸収し切れていないことがわかる。そこで、バルク結晶 Si 太陽電池で用いられている Si 表面のアルカリエッチングによるテクスチャ形成を適用、するとセルの窓部分が黒色となり光を良く吸収することがわか

る(図 1c inset)。CNT のドーピングなしで、前者で 6.35–8.21%、後者で 9.50–10.4%の変換効率を得た。

これらの効率は、CNT 膜を適切に洗浄した際に得られた。CNT 分散液をメンブレンフィルタ上に吸引し、水に浸漬すると、CNT 膜が水面上に浮かぶ。この膜を Si 基板に掬い取ると効率はあまり良くない(図 4a)。水面上に浮いた状態で水を 95–98 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱し界面活性剤の SDBS を除去した際に高い変換効率を得られ(図 4b)、他の方法では効率が低かった(図 4c–e)。図 4b の方法では X 線光電子分光により S の減少が確認され、SDBS を熱分解しても S が残留するため低効率とわかった(図 4e)。

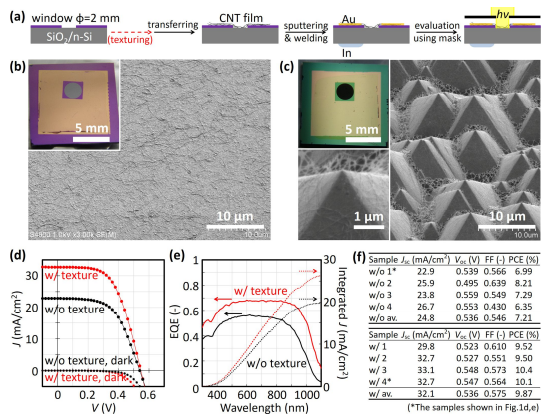


図 3. 本研究での Si-CNT ヘテロ接合太陽電池 (a)セル作製手順、(b)平滑 Si 基板セル、(c)テクスチャ付き Si 基板セル、(d)電流密度-電圧曲線、(e)外部量子収率、(f)セル特性一覧

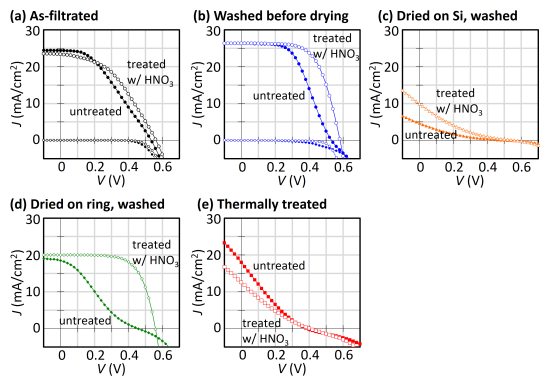


図 4. 界面活性剤除去方法とセル特性

(a)除去処理なし、(b)CNT 膜乾燥前温水洗浄、(c)Si 上への転写後洗浄、(d)金属リング上乾燥・洗浄と転写、(e)Si 上への転写後熱分解

Si 膜のプラスチックへの転写とセル化

実用には成長基板の繰り返し利用が欠かせない。そこで剥離性のある黒鉛シートを成長基板に用いる検討を行った。Si 融点以下の黒鉛シート基板上へ Si を蒸着し、粒径数 μm の Si 膜を形成した後、セロファンテープを用いて機械的剥離試験を行った(図 5)。平坦な Si ウェハを土台とし、サンプルの黒鉛シート側

を土台に両面テープで貼り付けた後、Si 膜にセロファンテープを接着し剥離を試みた結果、Si 膜を黒鉛シート表層ごと剥がすことができた。なお、図 5b のテープ貼付後の画像で灰色の部分に Si 膜、その上および左右を囲むように見える黒い部分は黒鉛シート、その更に外側の白い部分は両面テープである。次に、黒鉛シート基板上への Si の蒸着中に基板温度を融点以上から融点以下に下げ、大粒径結晶 Si 膜の形成を試みたが、Si 融液が基板中へ浸透し、消費されてしまった。そこで a-C/BN 層を堆積した黒鉛シート基板に Si 融液の蒸着を行った結果、Si 融液の濡れ性が悪い BN 層で Si 融液の浸透を防げることがわかった。しかし、a-C/BN/黒鉛シート基板の表面温度制御は困難で、従来の基板温度の単調減少では大粒径化できなかつた。そこで Si 融点以下で蒸着を開始し、20 s 後から数秒間 Si 融点以上に加熱してから冷却し、Si 膜の溶融再結晶化を試みた結果、不均一ながら大粒径の結晶 Si 膜が形成した(図 6)。しかし、製膜の再現が悪く、黒鉛シート基板の輻射率や熱伝導率等により温度制御が難しいことが示唆された。

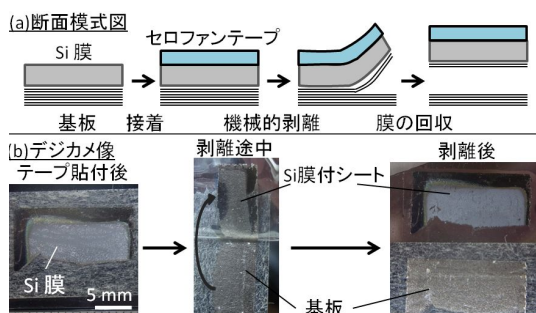


図 5. 黒鉛シート基板上に形成した Si 膜の機械的剥離。(a)模式図 (b)粒径数 μm の Si 膜の剥離工程の写真。

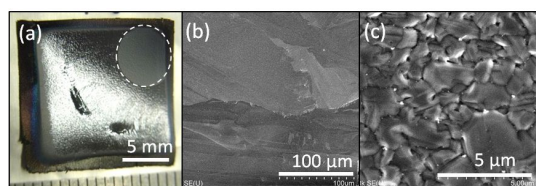


図 6. a-C/BN/黒鉛シート基板上に形成した Si 膜。(a)全体表面写真、(b)光沢部の大粒径多結晶膜の表面 SEM 像、(c)白濁部の小粒径多結晶膜の表面 SEM 像。

一方で、の方法で a-C 膜の厚さを $0.1 \mu\text{m}$ $0.2 \mu\text{m}$ と厚膜化すると、a-C が Si 融液と反応し切らず、機械強度の弱い犠牲層として残ることがわかった。特にアルミナやサファイアを成長基板に用いると、冷却時に Si 膜に圧縮応力が働き、自動的に Si 膜が剥離することがわかった。しかし Si 膜は落下してしまい、高温・真空環境下でのバッチプロセスでの回収は容易ではないため、別の方法を検討した。

石英ガラスを成長基板に用いると、冷却時に Si 膜に引張応力が働く。この場合は Si 膜にクラックを生じてしまうが、Si 膜は剥離せずに基板に残留する。この Si 膜に熱リリーステープを貼り剥離した結果を図 7 に示す。面内結晶粒径 $100 \mu\text{m}$ 程度の大結晶 Si 膜の熱リリーステープ上への転写を実現した。転写後の Si 膜表面は犠牲層の a-C で黒色であり、この a-C 層の除去の可否を検討中である。Si 膜は未だ n 型ドーピングができておらず、CNT を貼り付けても発電しなかつた。蒸着時の in situ ドーピングを本命に、後処理での拡散ドーピングも平行して検討している。

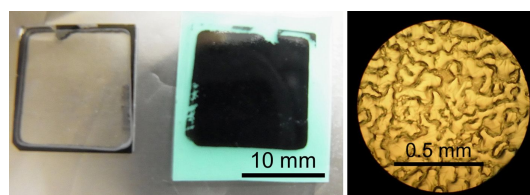


図 7. Si 膜の成長基板からの剥離・転写。左：剥離後の石英ガラス基板、中央：熱リリーステープに転写された Si 膜 (a-C 層で黒色)、右：剥離前の結晶 Si 膜の光学顕微鏡像

以上、融液蒸着-結晶化により 1 min で膜厚 $10 \mu\text{m}$ 、面内結晶粒径 $100 \mu\text{m}$ 以上の大結晶 Si 膜の高速製膜と、市販の CNT 粉末の分散・塗布による変換効率 10% の Si-CNT 太陽電池の作製を実現した。結晶 Si フレキシブル太陽電池の低コスト製造には、Si 膜の n 型ドーピングおよび成長基板からプラスチック基材へ転写が不可欠であり、引き続き取り組む。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

1. E. Muramoto, Y. Yamasaki, F. Wang, K. Hasegawa, K. Matsuda, and S. Noda*, "Carbon nanotube-silicon heterojunction solar cells with surface-textured Si and solution-processed carbon nanotube films," RSC Adv. 6 (96), 93575-93581 (2016). (査読有)
2. Y. Yamasaki, K. Hasegawa, T. Osawa, and S. Noda*, "Rapid vapour deposition and in situ melt crystallization for 1-min fabrication of 10- μm -thick crystalline silicon films with a lateral grain size of over $100 \mu\text{m}$," CrystEngComm 18 (19), 3404-3410 (2016). (査読有)
3. H. Shirae, D.Y. Kim, K. Hasegawa, T. Takenobu, Y. Ohno, and S. Noda*, "Overcoming the quality-quantity tradeoff in dispersion and printing of carbon nanotubes by a repetitive dispersion-extraction process," Carbon 91, 20-29 (2015). (査読有)

〔学会発表〕(計 17 件)

1. ○石嶋 直也,藤田 誠,大沢 利男,杉目 恒志,野田 優「耐熱基材上への急速蒸着と機械剥離による太陽電池用大粒径多結晶 Si 膜の作製」化学工学会第 82 年会,PA157, 芝浦工業大学,東京都江東区,2017 年 3 月 6 日(poster) .
2. ○野田 優 "Production and functionalization of carbon nanotubes for energy devices," 第 52 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム,特別講演 2S-7, 東京都文京区,2017 年 3 月 2 日 (invited) .
3. ○Suguru Noda, "Efficient production of carbon- and silicon-based materials for solar-cells and rechargeable batteries," 7th A3 Symposium on Emerging Materials: Nanomaterials for Electronics, Energy and Environment, I-33, Lotte Buyeo Resort, Korea, Nov. 2, 2016 (invited).
4. ○野田 優「夢の材料・デバイスを現実に仕上げる道筋を考える」化学工学会 第 48 回秋季大会, A218, 徳島大学, 徳島県徳島市, 2016 年 9 月 7 日 .
5. ○Suguru Noda, "Production and functionalization of carbon nanotubes for electrically conductive thin films and electrochemically capacitive thick films," 4th Carbon Nanotube Thin Film Electronics and Applications Satellite (CNTFA16), S3-4, University of Vienna, Austria, Aug. 13, 2016 (invited).
6. ○Eri Muramoto, Yuhei Yamasaki, Feijiu Wang, Kei Hasegawa, Kazunari Matsuda, and Suguru Noda, "Carbon nanotube/silicon heterojunction solar cells fabricated by solution-based mild process," 2016 MRS Spring Meeting, EE1.3.13, Phoenix, Arizona, USA, Mar. 29, 2016 (poster).
7. ○Hiroyuki Shirae, Kei Hasegawa, and Suguru Noda, "Continuous dispersion of carbon nanotubes with minimal loss and damage," EMN Meeting on Nanotubes, Honolulu, Hawaii, Mar. 27-31 (2016) (poster).
8. ○村元 恵理, 山崎 悠平, 王 飛久, 長谷川 馨, 松田 一成, 野田 優「湿式塗布によるカーボンナノチューブ・シリコンヘテロ接合太陽電池の実現」 "Carbon nanotube-silicon heterojunction solar cells by wet-coating," 化学工学会第 81 年会, ZBP311, 関西大学 千里山キャンパス, 大阪府, 2016 年 3 月 15 日 (poster) .
9. ○藤田 誠, 山崎 悠平, 長谷川 馨, 大沢 利男, 野田 優「カーボンナノチューブ網状基材上での多結晶シリコン薄膜の形成と湿式分離技術の開発」 "Formation and solution-based separation of polycrystalline Si thin films on/from substrates of carbon nanotube networks," 化学工学会第 81 年会, ZAP236, 関西大学 千里山キャンパス, 大阪府, 2016 年 3 月 14 日 (poster) .
10. ○山崎 悠平, 長谷川 馨, 大沢 利男, 野田 優「黒鉛基材上での大粒径結晶 Si 薄膜の高速製膜と機械剥離技術の開発」 "Rapid vapor deposition and mechanical separation of large-grain crystalline Si thin films on/from graphitic substrates," 化学工学会第 81 年会, ZCA206, 関西大学 千里山キャンパス, 大阪府, 2016 年 3 月 14 日 (poster) (本部大会 優秀学生賞) .
11. ○山崎 悠平, 長谷川 馨, 大沢 利男, 野田 優「急速蒸着とその場溶解結晶化による大粒径結晶 Si 薄膜作製法の開発」化学工学会第 47 回秋季大会, O319, 北海道札幌市, 2015 年 9 月 11 日 (CVD 反応分科会・学生奨励賞) .
12. ○Eri Muramoto, Yuhei Yamasaki, Feijiu Wang, Kei Hasegawa, Kazunari Matsuda, and Suguru Noda, "CNT/silicon solar cells with solution-processed CNT films," 3rd DGIST-Waseda Workshop on Electrochemistry, Waseda Univ., Tokyo, Japan, Dec. 10, 2015 (poster).
13. ○Hiroyuki Shirae, Dong Young Kim, Kei Hasegawa, Taishi Takenobu, Yutaka Ohno, and Suguru Noda, "Overcoming the quality-quantity tradeoff in dispersion and printing of carbon nanotubes by a repetitive dispersion-extraction process," The World Engineering Conference and Convention 2015 (WECC2015), PS 6-6-2, Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan, Dec. 2, 2015 (poster).
14. ○Eri Muramoto, Yuhei Yamasaki, Feijiu Wang, Kei Hasegawa, Kazunari Matsuda, and Suguru Noda, "CNT/silicon solar cells with solution-processed CNT films," The 6th A3 Symposium on Emerging Materials - Nanomaterials for Electronics, Energy, and Environment, P1-21, Fukuoka, Fukuoka, Nov. 9, 2015 (poster) (Best Poster Award).
15. ○Yuhei Yamasaki, Kei Hasegawa, Toshio Osawa, and Suguru Noda, "1-Minute deposition of 100 micrometer large, 10 micrometer thin crystalline silicon films," APCCHE2015, 3133780, Melbourne, Australia, Sep. 29, 2015.
16. ○白江 宏之, 金 東榮, 長谷川 馨, 竹延 大志, 大野 雄高, 野田 優「繰り返し分散・分取プロセスによるカーボンナノチューブ塗布膜の質と量の両立」化学工学会第 47 回秋季大会, Q118, 北海道札幌市, 2015 年 9 月 9 日 .
17. ○Hiroyuki Shirae, Dong Young Kim, Kei Hasegawa, Taishi Takenobu, Yutaka Ohno, and Suguru Noda, "Overcoming the quality-quantity tradeoff in dispersion and printing of carbon nanotubes by a repetitive dispersion-extraction process," The Sixteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT15), P431,

Nagoya University, Nagoya, Aichi, Japan,
July 2, 2015 (poster).

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.f.waseda.jp/noda/index-j.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野田 優 (NODA, Suguru)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号: 50312997

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

山崎 悠平 (YAMASAKI, Yuhei)

村元 恵理 (MURAMOTO, Rie)

藤田 誠 (FUJITA, Makoto)

石嶋 直也 (ISHIJIMA, Naoya)

長谷川 繫 (HASEGAWA, Kei)

杉目 恒志 (SUGIME, Hisashi)

大沢 利男 (OSAWA, Toshio)