

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成24年6月11日現在

機関番号：12605

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011-2011

課題番号：23656600

研究課題名（和文） シリコンナノワイヤーの形成と高効率太陽電池への応用

研究課題名（英文） Fabrication of Silicon Nanowires and Application to High Efficiency Solar Cells

研究代表者

上迫 浩一 (KAMISAKO KOICHI)

東京農工大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：40092481

研究成果の概要（和文）：原子状水素（水素ラジカル）の反応性を利用する我々独自の技術を利用して、シリコンナノワイヤーを製作し、それを新型太陽電池の製作に応用し、実用レベルの変換効率を実現できる可能性を実証した。

研究成果の概要（英文）：By using our original method which utilizes reactivity of atomic hydrogen, silicon nanowires were fabricated and applied to solar cells. As a result, the practical possibility of the cells was demonstrated.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：シリコンナノワイヤー、太陽電池、VLS 法、原子状水素、水素ラジカル、セル変換効率

## 1. 研究開始当初の背景

ナノテクノロジーの代表的な物質として、フラーレン C60 の発見に始まり、更にカーボンナノチューブへの展開につながり、いろいろな材料でナノチューブやナノワイヤーなどのナノ構造が実現できるようになり、応用研究へと発展している。しかしながら、半導体の代表的材料であるシリコンについては、まだ研究例が少ない。シリコンナノワイヤーの応用の可能性に関して、2010年春の応用物理学会学術講演会で開催されたシンポジウム「2020~30年代のナノエレクトロニクスデバイスの本命を考える」において、シリコンナノワイヤーを応用したデバイスが次世代半導体技術の中核となると提唱されている。

我々は、これまでシリコン薄膜の構造制御のため、原子状水素（水素ラジカル）を利用した成膜法を提案してきたが、更には、この手法がシリコンの結晶化や良好なエッチング作用を示すことも明らかにしてきた。このように、原子状水素がいろいろな化学作用を引き起こし、半導体プロセスとして利用でき

ることを実証してきた。

その成果の延長として、原子状水素の反応作用と同時に、インジウムなどの金属の触媒効果を利用することにより、シリコンナノワイヤー構造が容易に実現できることを発見した。（<http://jstshingi.jp/abst/p/09/908/tuat2.pdf> 参照）

## 2. 研究の目的

上述の通り、これまでの独自の研究成果として、原子状水素（水素ラジカル）を利用したシリコンナノワイヤーの新しい形成法を提案できたことから（米国特許取得 2010年1月）、本研究では、ナノワイヤーの構造制御および物理的特性の評価を進め、高効率太陽電池への応用を実証することを目的とする。

我々が発見した方法は、その特徴が原子状水素の作用を有効に利用する点にある。しかしまだそのメカニズムは十分に明らかではない。そこでまず、原子状水素の生成条件を広く変化させてナノワイヤー成長のメカニズムを明らかにする。次に各種金属の触媒効

果の違いを明らかにするため、ナノ構造への影響について調べる。その結果に基づいて、新型太陽電池の製作を行い、総合的に太陽電池の高効率化の可能性を実証する。

### 3. 研究の方法

#### (1) ナノサイズ触媒体の作製および評価

##### ① ナノサイズ触媒体の形成

試料基板として単結晶シリコン(c-Si)、多結晶シリコン(mc-Si)及びガラス基板を使用する。各試料基板上に In、Sn、Auなどの金属または金属酸化物の薄膜を蒸着法またはスパッター法で形成する。ナノサイズ形成のために、水素の高周波またはマイクロ波励起プラズマにより形成された水素ラジカルを基板表面に照射し、蒸着された金属材料をナノサイズ近くまで制御する。

##### ② ナノサイズ触媒体の特性評価

走査型電子顕微鏡(SEM)により、作製された触媒体サイズの観察を行う。多結晶シリコンの場合は、各結晶方向面におけるナノサイズの構造を観察する。結晶方向に影響ないガラス基板上でのナノサイズ触媒体と比較を行う。金属酸化膜を用いて作製されたナノサイズ触媒体については、水素ラジカル処理による時間、温度、水素ガス流量による変化を、X線回折(XRD)などにより測定する。

#### (2) シリコンナノワイヤーの作製及び評価

##### ① シリコンナノワイヤーの成長

上記の方法で作成した基板を用いて水素のマイクロ波または高周波励起リモートプラズマにより、原料ガスのシラン( $\text{SiH}_4$ )を分解させ、ナノサイズの触媒体を利用して、シリコンナノワイヤーを成長させる。

##### ② シリコンナノワイヤーの構造と特性評価

作製されたシリコンナノワイヤーの構造的特性および電気的特性を評価する。SEMにより、 $\text{SiH}_4$ と $\text{H}_2$ の割合、成長時間、成長圧力、マイクロ波の出力などの形成条件の変化によるシリコンナノワイヤーの長さおよび太さの変化を評価する。XRD、EDX、TEM、SAEDにより、結晶構造を解析する。

##### ③ 結果のまとめと考察

以上の結果より、基板の種類、シリコンナノワイヤーの成長条件、構造と特性の関係について分析し、成長過程について考察する。

#### (3) シリコンナノワイヤー太陽電池の製作

##### ① 太陽電池基板

太陽電池用基板として、単結晶シリコンおよび多結晶シリコンを用いる。それぞれ、p型、n型基板を用いる。抵抗率は、 $1\sim 5\Omega\cdot\text{cm}$ とする。

##### ② 裏面電界(BSF)層の形成

Alペーストを用いて、裏面電極を印刷し、熱アニールによりBSF層を形成する。

##### ③ シリコンナノワイヤーの形成

上述の方法で、原料ガス $\text{SiH}_4$ を用いて基板上にシリコンナノワイヤーを成長させ、太陽電池のpn接合を形成する。p型ナノワイヤーの形成には、ドーピングガスとして $\text{B}_2\text{H}_6$ を用いる。n型には $\text{PH}_3$ を用いる。ドーピング濃度を変化させて抵抗率を調整する。

##### ④ エミッター層の形成

良好なエミッター層を形成させるため、 $800\sim 850^\circ\text{C}$ での熱アニールを行う。

##### ⑤ 表面電極の形成

Agペーストを用いて、印刷法により表面電極を形成し、 $800\sim 850^\circ\text{C}$ で焼成を行う。

##### ⑥ 太陽電池の発電特性の評価

ソーラーシミュレータを用いて作製した太陽電池の特性評価を行う。エレクトロロミネッセンス(EL)による評価を導入する。必要に応じて、反射防止膜の導入を検討し、実施する。

以上の結果を解析し、高効率化のための条件を考察し、これまでの実績(9.65%)以上の変換効率を達成する。

### 4. 研究成果

以下で、本研究の主目的であるシリコンナノワイヤー太陽電池の製作に関する研究結果を中心に述べる。本研究で製作した太陽電池のモデル図を図1に示す。

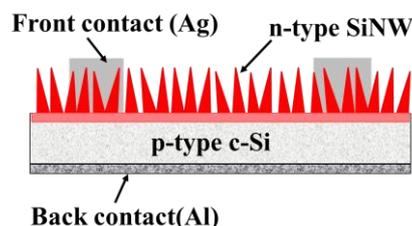


図1 製作した太陽電池モデル図

#### (1) シリコンナノワイヤー太陽電池のナノワイヤー成長時間依存性

シリコンナノワイヤーの形状は成長時間によって大きく変化する。そこでまずこのサブテーマでは、シリコンナノワイヤーの成長時間(1min~4min)によってナノワイヤーの形状、反射率、太陽電池特性に表れる影響を調べた。

##### ① 実験方法

基板として $2\text{cm}\times 2\text{cm}$ のp型単結晶Si基板を用いた。種々の予備実験の結果、シリコンナノワイヤー形成のための金属触媒として、本実験ではSnを用いることとした。はじめにSi基板を超音波洗浄し、自然酸化膜を除去してSn薄膜を2nm蒸着した。水素ラジカル処理によるSn触媒形成条件は、 $\text{H}_2$ 流量 $100\text{sccm}$ 、チャンバー内圧力 $0.4\text{Torr}$ 、マイクロ波出力 $40\text{W}$ 、基

板温度400°C、処理時間1minとした。n型シリコンナノワイヤー作製条件は、SiH<sub>4</sub>流量10sccm、H<sub>2</sub>+PH<sub>3</sub>流量200sccm、PH<sub>3</sub>/(H<sub>2</sub>+PH<sub>3</sub>)比5.0×10<sup>-5</sup>、チャンパー内圧力0.4Torr、マイクロ波出力40W、基板温度400°C、成長時間1~4minとした。シリコンナノワイヤーを形成した基板は、800°C、30minの熱処理を行った。その後、スクリーン印刷法を用いてAg電極ペーストとAl電極ペーストの印刷を行い、電極焼成炉で電極焼成を行った。表面状態の観察はSEM、表面反射率の測定は分光光度計、太陽電池特性の評価はソーラーシミュレータを用いて行った。

## ②結果と考察

各成長時間において、基板上に形成されたシリコンナノワイヤーのSEM画像を図2に示す。時間が長くなるほど長さ、直径共に大きくなっており、これまで得られている時間変化の実験結果と同様の傾向を示している。

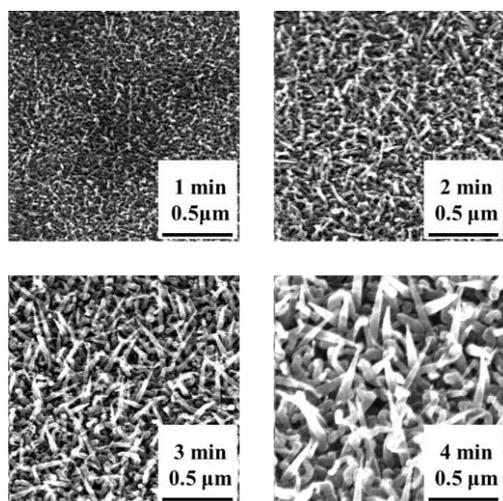


図2 各成長時間におけるシリコンナノワイヤーのSEM像

図3に各サンプルの基板表面の反射率測定結果を示す。各サンプルにおいて反射率が低減していることが確認された。シリコンナノワイヤーの長さ太さが増加していくにつれて低減される波長が長波長側まで広がっていくことを示している。作製時間1minでは400nm以上の波長域において、大きな反射率の低減は見られなかった。これはシリコンナノワイヤーが成長していない基板表面部分の割合が多くなることに起因していると考えられる。成長時間2minでは600nm以上の波長域において、反射率は低減しているものの、波長が長くなるにつれて、徐々に反射率が上昇していることが分かる。

さらに作製時間が2~4minのグラフから、反射率が低減されている波長領域が、成長時間が長くなるにつれて長波長側へシフトし

ていくことが分かる。これは、反射防止膜の膜厚を厚くした場合のシミュレーション結果と同様の傾向を示す。シリコンナノワイヤーは反射防止膜と似てはいるものの、短波長において反射率の上昇がみられないことが特徴である。

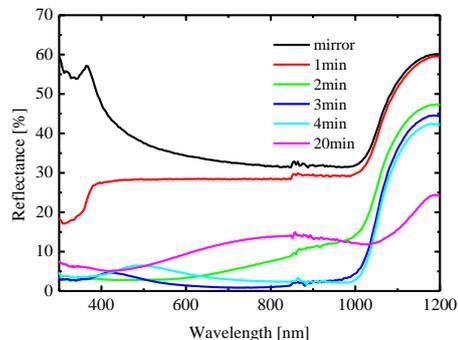


図3 各成長時間におけるシリコンナノワイヤーの反射率

シリコンナノワイヤー作成長時間1~4minのサンプルについて、太陽電池を作製して発電特性を調べた。I-Vカーブの測定結果を図4に示す。

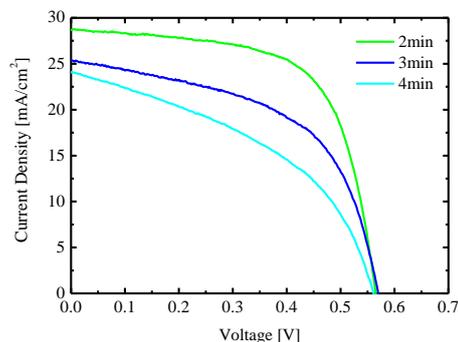


図4 シリコンナノワイヤーセルのI-V特性

この結果から求めたセル特性の結果を表1に示す。成長時間1minのサンプルは太陽電池特性が測定できなかった。このことから、シリコンナノワイヤーが短過ぎると太陽電池特性を得られないことが確認された。作製時間2~4minのサンプルにおいては、成長時間2minのサンプルのセル特性が最も良く、10.4%を達成した。これは、シリコンナノワイヤーが短くなることによって、シリコンナノワイヤー中のキャリア再結合の確率が減少し、電流として取り出せるキャリア数が増加したことにより電流密度が増加したためと考えられる。また、シリコンナノワイヤー自体の抵抗が減少したため直列抵抗が減少しFFが向上したためと考えられる。

表1 シリコンナノワイヤーセルの特性パラメータ

成長時間 [min]	2	3	4
$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	28.7	25.3	24.0
$V_{oc}$ [V]	0.56	0.56	0.56
FF	0.64	0.53	0.43
Eff[%]	10.4	7.77	5.82

(2)シリコンナノワイヤー太陽電池の PH<sub>3</sub> 流量依存性

前項において、シリコンナノワイヤーの成長時間による形状変化、及び太陽電池化した際の特性変化を調べたが、シリコンナノワイヤーを形成する際にドーピングガスとして添加するホスフィン (PH<sub>3</sub>) 流量を変化させることによって、シリコンナノワイヤーへのドーピング量や形状が変化が予想される。そこで本実験では、PH<sub>3</sub> 流量を変化させることによって Si 基板上に形成されるシリコンナノワイヤーへの形状、表面反射率、さらにセル化した際にセル特性がどのように変化するかについて調べた。

①実験方法

前項(1)と同様のプロセスでシリコンナノワイヤーの形成及びセル化を行った。

シリコンナノワイヤー形成条件は、SiH<sub>4</sub> 流量 10 sccm、H<sub>2</sub>+PH<sub>3</sub> 流量 200sccm、PH<sub>3</sub>/(H<sub>2</sub>+PH<sub>3</sub>) 比  $2.5 \times 10^{-5} \sim 3.5 \times 10^{-4}$ 、チャンバー内圧力 0.4Torr、マイクロ波出力 40W、基板温度 400°C、成長時間 3min とした。シリコンナノワイヤー形成後加熱処理を行い、電極としてスクリーン印刷法を用いて Ag と Al の印刷を行った後、電極焼成炉で焼成を行った。

②結果と考察

図5に各 PH<sub>3</sub> 流量においてシリコン基板上に形成されたシリコンナノワイヤーの SEM 像 (結果の一部) を示す。PH<sub>3</sub> 流量によってワイヤー形状にわずかな違いが見られた。シリコンナノワイヤーの長さや直径の平均値を測った結果、長さは流量が増加するに従い少しずつ短くなった。直径においては顕著な傾向は見られなかった。PH<sub>3</sub> 流量が増加するに従いシリコンナノワイヤーの形が直線的でなく、湾曲し変形してきている。これは PH<sub>3</sub> の増加とともにシリコンナノワイヤーの直線的な成長を妨げていると考えられる。

各 PH<sub>3</sub> 流量における基板表面の反射率を測定した結果を図6に示す。すべての条件にお

いて反射率は広い波長領域で5%以下に低減されており、シリコンナノワイヤーに光閉じ込め効果があることが確認できる。PH<sub>3</sub> 流量が増加するに従い、800nm 以上の長波長領域において反射率が上昇しているものの、約5%程度である。長600nmに注目するとPH<sub>3</sub> 流量が5sccmの条件で最も反射率が低減されている。ナノワイヤーの形状により、低減される波長が変化していると考えられる。

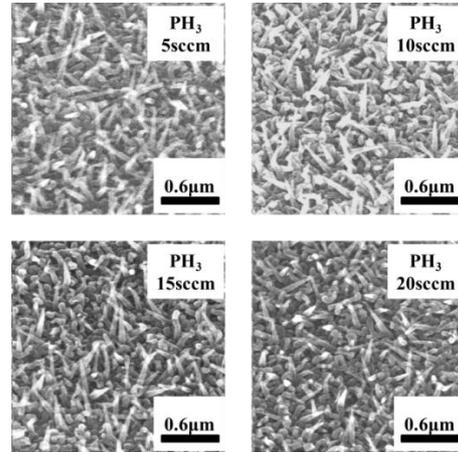


図5 各 PH<sub>3</sub> 流量においてシリコン基板上に形成されたシリコンナノワイヤーの SEM 像

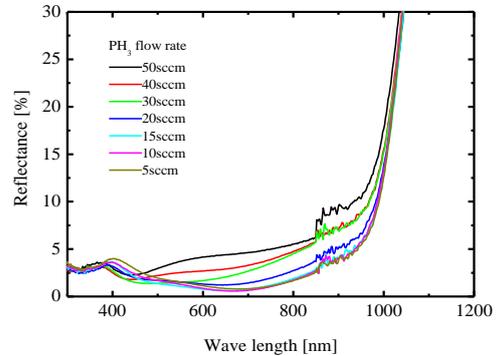


図6 各 PH<sub>3</sub> 流量におけるシリコンナノワイヤー形成基板表面の反射率

各 PH<sub>3</sub> 流量においてシリコンナノワイヤーを形成した基板をセル化して測定した電流-電圧特性の結果を図7に示す。また、この結果から求めた短絡電流  $J_{sc}$  (mA/cm<sup>2</sup>)、開放電圧 (mV)、FF、変換効率 (%) の値を表2に示す。すべてのサンプルが太陽電池として機能することが確認でき、12.1%の効率を実証できた。開放電圧に注目すると、ドーピング量が10~40sccmでは、0.595 V付近で飽和傾向を示すが、5sccmと50sccmで開放電圧の減少がみられた。これはドーピング量のpn接合特性への影響によると推測できる。

図8にEL画像の観察結果を示す。PH<sub>3</sub>流量が5~40sccmでは増加するに従い明るい部分、すなわち良好なpn接合部分が増加している。しかし、50sccmにおいては良好なpn接合部分が減少している。

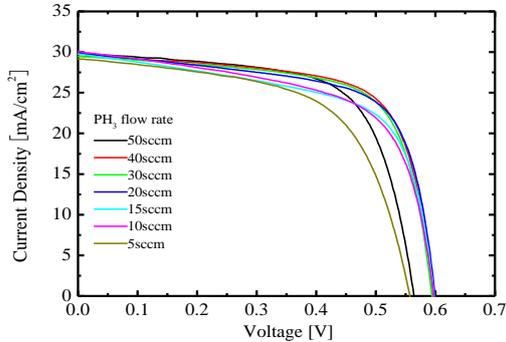


図7 各 PH<sub>3</sub> 流量におけるシリコンナノワイヤー太陽電池のI-V特性

表2 各 PH<sub>3</sub> 流量におけるシリコンナノワイヤー太陽電池のセルパラメーター

PH <sub>3</sub> [sccm]	J <sub>SC</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	V <sub>OC</sub> [V]	FF	Efficiency [%]
5	29.2	0.557	0.593	9.65
10	30.1	0.598	0.613	11.0
15	29.8	0.598	0.624	11.1
20	29.8	0.599	0.664	11.9
30	29.5	0.594	0.681	11.9
40	29.5	0.595	0.688	12.1
50	29.8	0.565	0.657	11.1

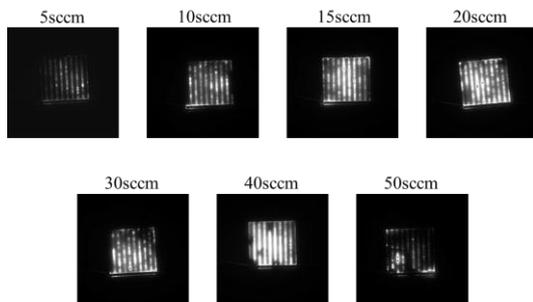


図8 各 PH<sub>3</sub> 流量におけるシリコンナノワイヤー太陽電池のEL画像

これらの結果から、PH<sub>3</sub>流量はシリコンナノワイヤーの形状制御に密接に関わっており、その形状は光閉じ込め効果や、太陽電池特性にも影響を与えることが確認できた。そして、反射率5%程度以下であれば効率変化の大きな要因にはならない。むしろ、pn接合や、電極形成に影響が表れると考えられる。

### (3)まとめ

以上の研究結果から、シリコンナノワイヤーの太陽電池への応用の可能性を実証することができた。セル構造の最適化、及び発電の詳細なメカニズムについて、今後さらなる解析が必要である。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

- ① Yuki Nemoto, Marwan Dhamrin, Koichi Kamisako, Silicon Nanowires for Screen-Printed Solar Cell Application, Proc. EUPVSEC、査読無、2011、474-477

[学会発表] (計1件)

- ① 根本勇樹、結晶シリコン基板を用いたシリコンナノワイヤー太陽電池の作製、第8回次世代の太陽光発電システムシンポジウム(学振175委員会)、2011年6月30日、じゅうろくプラザ(岐阜市)

### 6. 研究組織

#### (1)研究代表者

上迫 浩一 (KAMISAKO KOICHI)  
東京農工大学・大学院工学研究院・教授  
研究者番号：40092481

#### (2)研究分担者

なし

#### (3)連携研究者

須田 正則 (SUDA MASANORI)  
東京農工大学・大学院工学府・技術職員  
研究者番号：20422503