

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656203

研究課題名(和文) Si 量子ナノワイヤーを用いた革新的太陽電池の研究

研究課題名(英文) Development of Novel Silicon Nanowire Array Solar Cells

研究代表者

山田 明 (Yamada, Akira)

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号：40220363

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000 円、(間接経費) 930,000 円

研究成果の概要(和文)：シリカナノ粒子をマスクとした金属誘起エッチング法を用いて、直径30nmのSiナノワイヤー(Si NW)の作製に成功した。走査型顕微鏡像からは、シリカナノ粒子の直径とほぼ等しいSi NWが形成されていること、透過型電子顕微鏡像からは、形成後のSi NWがダイヤモンド構造を保っていることを確認した。次にSi NWのパッシベーション手法として原子層成長(ALD)法を提案、ALD-Al₂O₃をパッシベーション膜として用いることでキャリア寿命100 μsec(アニール後)を実現した。最後に長さ7 μmのSi NWを用いて太陽電池を作製、変換効率1.2%を達成し、当初の研究目的を達成した。

研究成果の概要(英文)：Silicon nanowires (Si NWs) with a diameter of 30 nm were fabricated by Metal-Assisted Chemical Etching with Silica nanoparticles (MACES) on crystalline silicon substrates. The optical measurements revealed the diameter of Si NWs was about 30nm and the diamond structure was maintained after the NW fabrication process. For the passivation of Si NWs, we have developed an atomic layer deposition (ALD) technique of aluminum oxide (Al₂O₃), and it was found that the effective minority carrier lifetime of Si NW arrays was drastically improved up to 100usec after annealing. Finally, we fabricated Si NW solar cells with a length of 7μm on Si substrates. In the case of the solar cell without an Al₂O₃ layer, the efficiency was about 0.06%. However the efficiency of 1.2% (Voc: 0.40V, Jsc: 10mA/cm², FF: 0.29) was successfully achieved by applying an Al₂O₃ layer, showing the importance of the Al₂O₃ passivation layer.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：太陽電池 シリコン ナノワイヤー 量子効果

1. 研究開始当初の背景

環境・エネルギー問題を解決するための一つとして、太陽光発電が注目を集めている。太陽電池の開発においては、変換効率の向上が喫緊の課題であり、異なるバンドギャップを有する半導体を積層させ、太陽光を有効に吸収するタンデム化が高効率化の一手段として重要である。本研究では、地球上に豊富に存在する Si を用いて量子構造を適用することによりバンドギャップを制御、レアメタル等の資源問題が無い高効率太陽電池を実現するため、Si ナノワイヤー (Si NW) 太陽電池に注目した。

しかしながら研究開始当初、Si を用いた量子効果の研究は量子ドットを利用したものが多く、また量子ナノワイヤーの研究は、単電子トランジスタの研究が中心であった。また、本研究が提案するアレイ状 Si NW を用いた太陽電池の研究は端緒についたばかりであり、特に、原材料が豊富な Si のみを用いたオール Si 型タンデム太陽電池の実現を目指す研究例は無かった。

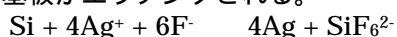
2. 研究の目的

国が掲げる太陽光発電開発のロードマップ PV2030+においては、2050 年までに変換効率 40%の太陽電池の実現が求められている。このためには、太陽光の全波長域が利用できるタンデム型太陽電池を開発する必要がある。また、2050 年における量産規模を考えた場合、レアアースの使用を極力避け、地球上に豊富に存在する資源を用いた太陽電池の開発が必要不可欠である。

本研究は、この困難かつチャレンジングな課題に対して、量子効果を用いた Si NW 太陽電池の実現により、その解決の一方法を提供することを目的として研究を遂行した。本課題ではタンデム型太陽電池の前段階として、地球上に豊富に存在する Si をナノワイヤー化することによりバンドギャップ制御を行い、禁制帯幅 1.7eV の単接合型太陽電池を実現することを目指した。

3. 研究の方法

Si NW は、以下の手順により作製した。初めに Si 基板の有機洗浄を行い、その後 RCA 法により Si 表面を洗浄した。次に、洗浄を終えた Si 基板に無電解銀メッキを用いて、表面に銀粒子を堆積させた。最後に銀メッキを施した Si 基板を MAE (Metal Assisted Etching) 法でエッチングした。MAE 法においては、銀粒子を析出させた Si 基板を H₂O₂/HF 水溶液中に浸すと、H₂O₂ が酸化剤として働き Si 基板上の Ag が酸化され Ag がイオン化 (Ag⁺) する。すると下記の反応式で表される化学反応が進行し、Ag 直下の Si 基板がエッチングされる。



最後に Si NW 底部に残った銀粒子を濃硝酸により除去した。

無電解メッキにおける Ag 薄膜 (Ag 粒子) の形状は不定形であるため、粒径が揃った Si NW を作製することはできない。そこで本研究では、直径 30nm のシリカナノ粒子をマスクとして、Si NW の形状制御を試みた。

Si NW のアスペクト比は高い。そのため表面再結合速度を低減させるためのパッシベーションが極めて重要となる。パッシベーション膜の堆積には、通常 CVD (Chemical Vapor Deposition) 法が用いられるが、CVD 法ではアスペクト比が高い Si NW の底部まで膜を堆積することはできない。このため本研究では、Al₂O₃ の ALD (Atomic Layer Deposition) を試みた。ALD 法の手順を下記に示す。最初に基板がセットされたチャンバー内に、水を導入し、Si NW 表面をヒドロキシル基 (-OH 基) で終端させる。次に、トリメチルアルミニウム (TMA) を導入する。この時、TMA は表面の OH 基のみと反応し、表面の OH 基がなくなると反応が停止する。次に、再び水を導入すると、水は表面のメチル基 (-CH₃ 基) のみと反応する。従って、CH₃ 基がなくなると反応が停止し、一層ずつ Al₂O₃ を堆積することができる。以上の反応は気相反応ではなく、表面反応を利用している。このため、表面の被覆効果が極めて高く、高アスペクト比を有する材料系への膜堆積に適している。

Si NW 太陽電池の作製は、以下の手順で行った。初めに長さ 7 μm の Si NW アレイを Si 基板上に作製、次に ALD 法により Si NW を Al₂O₃ 膜によりパッシベーションした。Si NW とのコンタクトを取るため、1% HF を用いて Si NW 先端部分の Al₂O₃ を除去、次に RF-PECVD を用いて p-type a-Si:H を作製し、pn 接合を形成した。最後に真空蒸着により裏面電極、RF スパッタ法により ITO 膜を製膜し、太陽電池構造とした。

4. 研究成果

(1) Si NW の作製

MAE 法では、堆積される Ag 薄膜が不定形である。このため、形状が揃った Si NW を作製することはできない。そこで Si 基板をエチレンジアミンに浸し、紫外線に当てることにより基板の表面をアミノ基で終端、次にカルボキシル基で終端された直径 30nm のシリカ粒子を Si 基板上に分散させることを試みた。

結果を図 1 に示す。図より、直径 30nm のシリカナノ粒子が Si の表面に均一に分散していることが分かる。均一分散に成功した理由は、シリカナノ粒子表面のカルボキシル基が負に帯電しているためナノ粒子同士が反発、Si 基板表面のアミノ基が正に帯電しているためナノ粒子と Si 基板との間に静電気力が働いているためである。

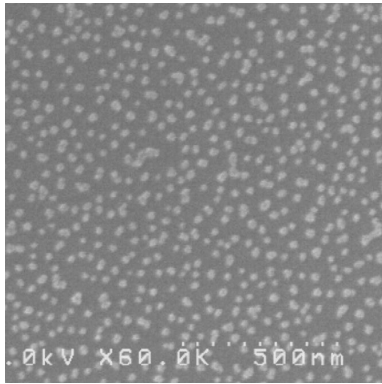
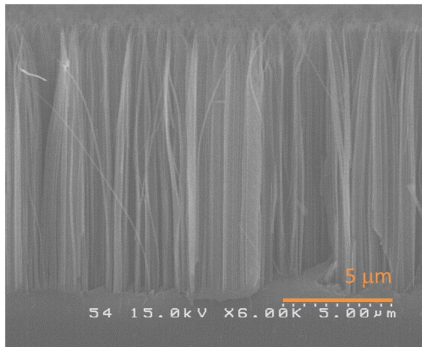


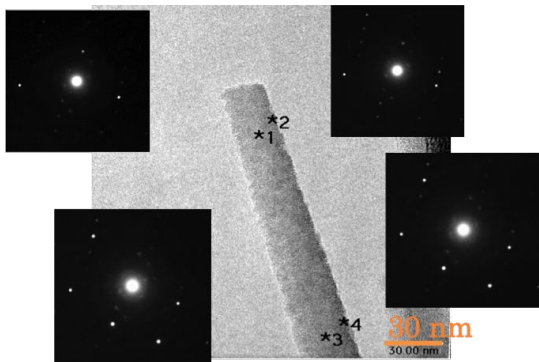
図1 直径30nmのシリカナノ粒子を分散させたSi基板

このシリカナノ粒子をマスクとしてAg薄膜をスパッタ、MAE法を行った。この時、シリカナノ粒子直下のSi基板はエッチングされないため、直径30nmのSi NWアレイが形成できると期待される。

結果を図2に示す。図2(a)には、Si NWアレイのSEM(走査電子顕微鏡)像、(b)にはTEM像(透過型電子顕微鏡像)とTED像(透過型電子線回折像)を示す。図より、マスクに用いたシリカナノ粒子と同じ直径30nmのSi NWが形成できていることが分かる。またNWの中心及び表面のTED像からは明瞭な回折点が観測され、Siがナノワイヤー化されてもSiの結晶構造を保っていることが確認できる。



(a)



(b)

図2 (a) Si NWアレイのSEM像、(b) Si NWのTEM及びTED像

(2) Al₂O₃パッシベーション

(1)に示したように直径30nmのSi NWの作製技術が開発された。そこで、次にAl₂O₃のパッシベーションを試みた。図3(a)~(d)にALD-Al₂O₃前後のSi NWのSEM像を、(e)に断面TEM像を示す。図3(c)及び(d)から、ALD法を用いることにより、表面からNWの根本までAl₂O₃が堆積されており、Si NWがAl₂O₃内に埋め込まれていることが分かる。但し、(a)及び(b)に示す様にSi NWは1本1本が分かれておらずにバンドル(束)を形成している。これは、Si NWの作製上、ウェット・プロセスを用いる必要があり、作製されたSi NWが水の表面張力により凝集してしまうためと考えられる。この点は今後の研究課題である。また、断面TEM像より、Al₂O₃はSi NWの側壁を均一に覆っていることが確認された。これよりALD法が、アスペクト比が極めて大きいSi NWへの堆積手段として優れていることが示された。

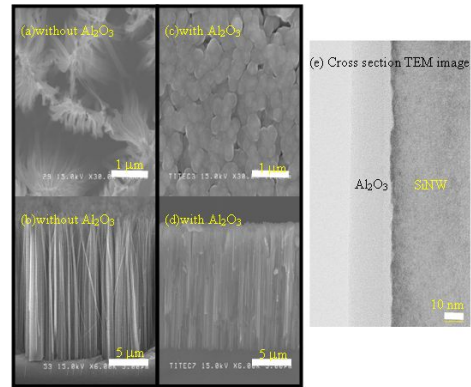


図3 (a), (b)はAl₂O₃堆積前のSi NWの表面及び断面SEM像、(c), (d)はAl₂O₃堆積後のSi NWの表面及び断面SEM像、(e)は断面TEM像

次に、図4にAl₂O₃堆積前後のキャリアのライフタイム変化を示す。ライフタイムの評価には、μ-PCD法を用いた。励起波長は904nm、マイクロ波周波数は9.6GHz、励起強度は1x10¹⁴cm⁻²とした。図には、p型及びn型基板を用いた結果、並びにフォーミングガスを用いて400℃1時間のアニール処理を行った結果を示す。Si基板を用いてALD-Al₂O₃によりパッシベーションした場合、キャリアのライフタイムは、1msecにまで達している。

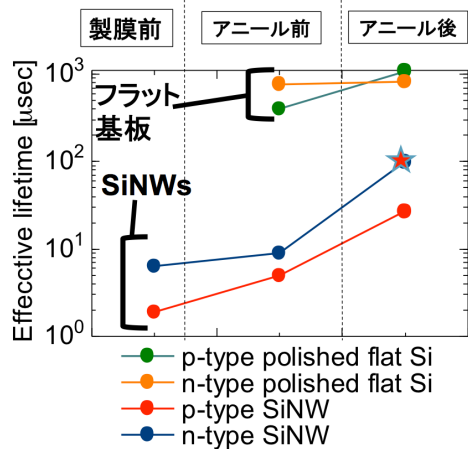


図4 Si基板及びSiNWにAl₂O₃を堆積したときのキャリアのライフタイム

これに対しSiNWの場合は、Al₂O₃パッシベーション膜の堆積前後でライフタイムの向上は見られるものの、大きな変化は見られず、アニール処理により大幅にキャリアライフタイムが改善した。特に、n型基板を用いた場合にキャリアのライフタイムは、100μsecまで向上した。以上より、Al₂O₃膜はSiNWのパッシベーション膜として有効であることが示された。

(3) SiNW太陽電池の作製

以上の結果を踏まえて、SiNW太陽電池を作製した。結果を図5に示す。図には、Al₂O₃パッシベーション膜を有する太陽電池の電流-電圧特性を示す。この時のAl₂O₃膜の膜厚は660nmである。Al₂O₃膜が無い場合の太陽電池の変換効率は0.06%であった。これに対してパッシベーション膜を堆積した場合の変換効率は、1.2% (V_{oc} = 0.40V, J_{sc} = 10mA/cm², FF = 0.29)まで向上した。開放電圧0.40Vが得られたことは、特記すべき事項である。変換効率は、低いもののSiNW太陽電池の発電特性が明瞭に観測され、当初の研究目標の達成に成功した。

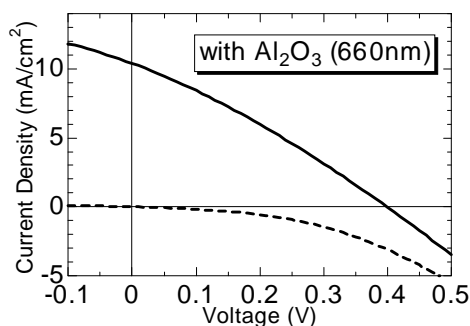


図5 SiNW太陽電池のI-V特性

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 5件)

1. S. Kato, Y. Kurokawa, S. Miyajima, Y.

Watanabe, A. Yamada, Y. Ohta, Y. Niwa, M. Hirota, "Improvement of carrier diffusion length in silicon nanowire arrays using atomic layer deposition", *Nanoscale Research Letters*, 8 (2013) 361-368. (査読有り)

2. S. Kato, Y. Kurokawa, Y. Watanabe, Y. Yamada, A. Yamada, Y. Ohta, Y. Niwa, M. Hirota, "Optical assessment of silicon nanowire arrays fabricated by metal-assisted chemical etching", *Nanoscale Research Letters*, 8 (2013) 216-221. (査読有り)

3. Y. Kurokawa, S. Kato, Y. Watanabe, A. Yamada, M. Konagai, Y. Ohta, Y. Niwa, and M. Hirota, "Numerical Approach to the Investigation of Performance of Silicon Nanowire Solar Cells Embedded in a SiO₂ Matrix", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 51 (2012) 11PE12. (査読有り)

4. S. Kato, Y. Watanabe, Y. Kurokawa, A. Yamada, Y. Ohta, Y. Niwa, M. Hirota, "Metal-Assisted Chemical Etching using Silica Nanoparticle for the Fabrication of a Silicon Nanowire Array", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 51 (2012) 02BP09. (査読有り)

5. Y. Kurokawa, S. Kato, Y. Watanabe, A. Yamada, M. Konagai, Y. Ohta, Y. Niwa, M. Hirota, "Effect of the Quantum Size Effect on the Performance of Solar Cells with a Silicon Nanowire Array Embedded in SiO₂", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1439 (2012) aa10-05. (査読有り)

[学会発表](計 8件)

1. Y. Yamada, Y. Kurokawa, S. Kato, A. Yamada, "Evaluation of effective silicon nanowire arrays", 23rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference, 2013年10月29日, Taipei, Taiwan.

2. 山田康晴, 加藤慎也, 黒川康良, 山田明, 太田最実, 丹羽勇介, 廣田正樹, 「シリコンナノワイヤ太陽電池応用に向けた表面パッシベーション材料の探索」, 第10回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 2013年5月23日, 金沢, 日本

3. S. Kato, Y. Watanabe, Y. Kurokawa, A. Yamada, Y. Ohta, Y. Niwa, M. Hirota, "Influence of surface recombination on the performance of SiNW solar cells and the preparation of a passivation film", *Materials Research Society Symposium Fall Meeting*, 2012年11月25日~11月30日, Boston, USA.

4. Y. Watanabe, S. Kato, Y. Kurokawa, A. Yamada, O. Yoshimi, Y. Niwa, "Optical properties of silicon nanowire arrays

themselves prepared with metal assisted chemical etching”, 22nd International Photovoltaic Science and Engineering Conference, 2012年11月5日~11月9日, Hangzhou, China.

5. 加藤慎也, 渡邊裕也, 黒川康良, 山田明, 太田最実, 丹羽勇介, 廣田正樹, 「シリコンナノワイヤアレイへのパッシベーション膜の作製と評価」, 東北大学金属材料研究所ワークショップ, 2012年7月30日~7月31日, 仙台, 日本
6. 加藤慎也, 渡邊裕也, 黒川康良, 山田明, 太田最実, 丹羽勇介, 廣田正樹, 「Atomic Layer Deposition (ALD)を用いたシリコンナノワイヤアレイのパッシベーション膜の作製」, 第9回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 2012年5月31日~6月1日, 京都, 日本
7. 黒川康良, 加藤慎也, 渡邊裕也, 山田明, 太田最実, 丹羽勇介, 廣田正樹, 「酸化シリコンに埋め込まれたシリコンナノワイヤアレイ太陽電池の量子サイズ効果による特性変化解析」, 第9回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 2012年5月31日~6月1日, 京都, 日本
8. Y. Kurokawa, S. Kato, Y. Watanabe, A. Yamada, M. Konagai, Y. Ohta, Y. Niwa, M. Hirota, “Effect of the Quantum Size Effect on the Performance of Solar Cells with a Silicon Nanowire Array Embedded in SiO₂”, Materials Research Society Symposium Spring Meeting, 2012年4月9日~4月13日, San Francisco, USA.

〔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://solid.pe.titech.ac.jp>

6. 研究組織

(1)研究代表者

山田明 (YAMADA, Akira)

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号：40220363