

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656210

研究課題名(和文) ナノ結晶Si塗布型新太陽電池の研究

研究課題名(英文) A novel solar cell using Si nano-crystals

研究代表者

加藤 喜峰 (Kato, Yoshimine)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60380573

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：安価なSi微結晶粒子ペーストを製作、塗布して太陽電池を製造するための基礎プロセスの検討を行った。高純度Si原料を酸素を出来るだけ除去したプロセス・ミリングなどによりナノサイズ化し、ペースト状にした後、Fe基板・Mo基板などにp型、n型Siペーストをそれぞれ塗布することにより、太陽電池用のpn接合を製作することに成功した。

研究成果の概要(英文)：We have succeeded in fabricating a pn junction for solar cells using a novel process for making Si nano-crystalline paste. Oxidization of Si should be avoided for this Si milling process. Si paste was applied on a Fe or Mo substrates for fabricating this solar cell.

研究分野：半導体デバイス

キーワード：太陽電池 シリコン 微結晶 ペースト

1. 研究開始当初の背景

原発停止による電力不足、そして日本が再び太陽電池の国際競争に勝つためには、そのコストを劇的に下げる革新的プロセス技術の研究開発が急務である。現在、国産Si多結晶太陽電池モジュールの値段は6.5 - 7.5万円/m²程度である。太陽電池の製造工程で最も安く作れる方法の一つは、米国で生産されているCdS/CdTe太陽電池(\$110/m²)などに代表されるように材料をペースト状にして塗布する方法である。この手法を使えば、コストが10分の1程度に下がることが明らかである。そこで我々はSi原材料をミリングして、ナノ結晶粒化しペースト状にすることを提案し、太陽電池製造に応用した。

2. 研究の目的

Siなどの太陽電池の製造コストを劇的に下げるためには、高価な真空装置などを用いずに、従来のCdS/CdTe太陽電池などに代表されるように原料のペーストを塗布して太陽電池を製造する方法がある。本研究では安価なSiナノ結晶粒子ペーストを製作、塗布して太陽電池を製造するための基礎プロセス研究を行う。高純度Si原料をミリングなどによりナノサイズ化しペースト状にした後、安価な金属基板などにp型、n型Siペーストをそれぞれ塗布することにより、太陽電池に必要なpn接合を製作することを試みる。

3. 研究の方法

Si原材料をミリングして塗布した後にどの程度酸化されているかをFTIRや表面分析法などで定量し、還元性溶媒などを種々試してみて、Siの酸化を防止する溶媒や手法を確立する。また、ミリング中に不純物が混入しないようなプロセスも考案する。

n-Siナノ結晶粒子ペーストとp-Siナノ結晶粒子ペーストをそれぞれ金属基板などに塗布し、水素などを用いたアニール還元処理を施した後、整流特性・太陽電池特性などを計測し、温度や還元処理法、太陽電池製造方法の最適化を目指す。

金属基板(純鉄やコーティングした金属板など)にSiナノ結晶粒子ペーストを塗布し、超音波処理とアニールなどを施した後の基板との密着性や電気特性を調べる。密着性においてはスコッチテープ法ではがれないこと、電気特性についてはオーミック特性(接触抵抗1 cm²以下)にするための最適プロセス法を見出す。

その金属基板においても、どのような材質や純度、コーティングなどが要求されるかを追究し、最適な材質を求めていく。さらに、テクスチャーなども施しやすいので、

その製造方法などについても検討・調査を行っていく。

4. 研究成果

高純度Si原料を遊星型ビーズミル法によりナノサイズ化しペースト状にした後、最初にp型またはn型Si基板にそれぞれn型またはp型Siペーストをそれぞれ塗布し、Ar+1%水素雰囲気中でアニール後、pn接合を製作することに成功した。デバイスの構造は図1に示す。

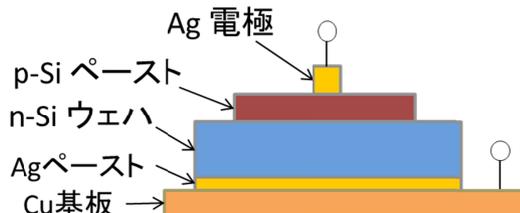


図1 n-Si基板上にp-Siペーストを塗布して制作したpn接合試料。

この構造を用いて、ミリング中のSiの酸化を防止のために各種還元性溶媒と界面活性剤を試みた。

次に金属基板の使用を試みた。高融点でSiと反応しにくい、Mo基板を用いて、図2に示す様に、n-Siペーストを塗布後、その上にp-Siペーストを塗布してpn接合を制作した。還元雰囲気中で700~1100°Cでアニール後、pn接合を製作することに成功した。

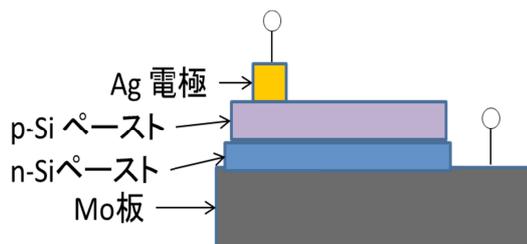


図2 Mo基板上にn-Siペーストとp-Siペーストをそれぞれ塗布して制作したpn接合試料。

最終年度は安価なFe基板上にp型、n型のSiペーストをそれぞれ塗布してpn接合を制作した。しかし、そのままではFeが拡散してしまい、良好なデバイスを製作できなかった。そこで、Feの拡散を食い止める層をSiとの間に入れる必要があり、これを入れたことで良好なデバイス特性を得ることができた。実用的には安価な金属基板を用いる事が必要不可欠で、一歩前進した事になる。

同様に、アニールリングにより、結晶性や欠

陥を回復させるために、Si ナノ結晶粒子ペーストを基板に塗布後、酸化を最小限に抑えるために、水素中でアニーリングした。X線回折の結果、アモルファス成分が減少し、結晶性が回復し、また、電気伝導特性が改善されたことが確認できた。

Si ナノ結晶粒子のペーストを塗布後の水素還元雰囲気中のアニーリングによる結晶性や欠陥の回復の様子をラマン分光で確認した。アニール温度が上がるほど、単結晶Siのピーク位置には近づくが、一致する処までは行かない。また、アニール温度を上げすぎると急激な酸化が始まってしまうことが分かった。700~1100でのアニーリングにより、結晶性や欠陥を回復されることがラマン分光で確認された。また、還元性雰囲気中でアニールする事で、Si ナノ結晶粒子ペーストの酸化を押さえられるか試したが、温度が上がるほど困難になってくる事が分かった。

さらに、X線回折の結果、温度が高くなるほど、ナノ粒子同士が溶着して微結晶粒が大きくなって来ている事が分かった。また、それと同様に結晶性が回復することにより、電気伝導特性が改善されたことが確認できた。

Siの酸化を防ぐため、真空用グローブボックスを用いて不活性ガス中でのミリングや各種プロセスを行った。特に、乳鉢でSiを粉砕するプロセスにおいては、グローブボックスでのプロセス効果が顕著に現れた。大気中での乳鉢における粉砕はSi粒を酸化させ、ペーストの伝導性を妨げる。

遊星型ビーズミル法は粉砕物をビーズ状の小径ミル材を用いる湿式粉砕に、粉砕エネルギーの大きな遊星型ミルを用いる方法であり、単に重力を用いた水平型ボールミル法に比べ、エネルギーも非常に大きい。粒径をナノサイズに粉砕する必要がない場合は、どちらの方法も使えるが、与えられるエネルギーが大きく異なるので、化学反応等を伴うミルの場合はどちらが適切かを選択する必要性や回転数・時間などを変える必要性がある。本研究ではミリング中のSiの酸化を防ぐ事が最重要課題である。そのためには、粒径を大きくし、表面積を小さくする方が得策である。従って、それだけ考えると水平型ボールミル法だけでも十分である。しかし、還元性溶媒を用いて、保護基を修飾させたい場合はその限りではない。研究の結果、エネルギーの大きい遊星型ビーズミル法の方が保護基を修飾指せる上で、有効と考えられ、粒径が細かくなっても、酸化が抑えられたようである。よって、その後の研究は遊星型ビーズミル法を用いた。

〔結論〕

安価なSiナノ結晶粒子ペーストを製作、塗布して太陽電池を製造するための基礎プロセスの検討を行った。高純度Si原料をミリングなどによりナノサイズ化し、ペースト状にした後、Feなどの安価な金属基板などにp型、n型Siペーストをそれぞれ塗布することにより、太陽電池に必要なpn接合を製作することに成功した。

〔今後の課題〕

- (i) 今後はどの種類の安価な金属基板がSiペーストを用いた太陽電池製作に適切かを探る。理想的にはSiと同等の熱膨張係数をもつ金属基板が理想的である。高温アニールに強い金属やコーティングした金属板などにSiナノ結晶粒子のペーストを塗布し、はがれ等のテストも必要である。
- (ii) 金属基板やコーティングした金属板などにSiナノ結晶粒子のペーストを塗布した後の熱処理とHF溶液に漬ける際に膜がはがれてしまう問題がある。その対策として、超音波処理と超音波処理とアニールなどを施す。その後の基板との密着性や電気特性などについて調べる。密着性においてはスコッチテープ法でははがれないこと、電気特性についてはオーミック特性(接触抵抗1cm²以下)にするための最適プロセス法を見出す。

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 0 件)

[太陽電池製法の特許申請の準備を行っていたため、また、著名論文誌に投稿予定のため、太陽電池としての論文や学会発表は控えております。そのため、論文や発表が少なくなっています。]

〔学会発表〕(計 3 件)

井ノ口 裕士、酒井 孝明、加藤 喜峰、松本 広重、「微結晶Siペーストによるpn接合の形成およびその評価」日本金属学会他九州支部 平 24 年度合同学術講演会、2012年06月09日、北九州国際会議場。

井ノ口 裕士、原田 駿、奥山 勇治、松本 広重、田中 悟、加藤 喜峰、「微結晶Siペーストのアニールによる結晶性回復とその評価」応用物理学会九州支部学術講演会、2013年11月30日、長崎大

折田 昂優、原田 駿 上岡 貞登、松本

広重、加藤 喜峰、奥山 勇治、「Si ミ
リング中の雰囲気制御による電気伝導性
の向上」、平成 26 年度 応用物理学会九
州支部学術講演会、2014 年 12 月 06 日、
大分大。

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕(計 0 件)

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤 喜峰 (KATO, Yoshimine)
九州大学・工学研究院・准教授
研究者番号：60380573

(2) 研究分担者

奥山 勇治 (OKUYAMA, Yuji)
宮崎大学・テニユアトラック推進機構・准
教授
研究者番号：80613281

(3) 連携研究者

()

研究者番号：