

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 30 日現在

機関番号：50104

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25871026

研究課題名(和文) 垂直配向CNTと低損失CNT-金属接合構造を用いた高効率太陽電池の開発

研究課題名(英文) Development of high efficiency solar cells with low-loss CNT-metal junctions and vertically aligned CNTs

研究代表者

中村 基訓 (Nakamura, Motonori)

旭川工業高等専門学校・システム制御情報工学科・准教授

研究者番号：50435963

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、比較的簡便な手法でパターンニングができるインクジェット法を用いて垂直配向CNTを生成し、その直径分布を制御する手法を提案した。また、CNTと電極材料との間の接合構造に新たに提案するエンドコンタクト構造を採用し、この構造を実現するデバイス作製プロセスを構築した。さらにこのプロセスを用いてCNT-Siヘテロ接合太陽電池を試作し、その電気特性について評価した。その結果、エンドコンタクト構造を有する太陽電池において微小ながらも発電していることを確認し、さらに高効率なCNT-Siヘテロ接合太陽電池の実現へと繋がる成果が得られた。

研究成果の概要(英文)：In this study, I proposed the method that can control the diameter distribution of vertically aligned CNTs by using Ink-jet printing of metal nanoparticle catalyst. In addition, the end-contacted structure, which can form CNTs and metal electrodes with good electrical connections, has been developed. The CNT-Si heterojunction solar cells have been fabricated with this end-contacted structure. The electrical measurements were performed for the characterization of this devices. These results show the photovoltaic behaviors of the new solar cell with the end-contacted structures and the possibility of making CNT-Si solar cells with better power conversion efficiency.

研究分野：電子デバイス

キーワード：カーボンナノチューブ インクジェット印刷 垂直配向 太陽電池

1. 研究開始当初の背景

太陽光発電は化石燃料代替エネルギーであるとともに、CO₂ 排出量削減効果の高いクリーンエネルギーとして有力視されている。現在の主流は Si 系太陽電池であり、製品ベースのモジュール変換効率は 13~18% である。しかし、Si の材料特性から吸収できる波長域が制限され、その効率には理論的限界が存在するほか、Si 材料の高騰化によりコストが高く（結晶 Si 系）、屋外暴露による光劣化など耐久性や安定性（アモルファス Si 系）など多くの課題を残している。

これらの課題を解決する次世代太陽電池として注目を集めているのがカーボンナノチューブ(CNT)を利用した太陽電池である。CNT はキャリア移動度が高いことから光誘起されたキャリア輸送における損失も軽減できる。また、CNT のバンドギャップがその直径に反比例することから、赤外領域を含む幅広い波長に対して光吸収ができる。さらに CNT 自体は大気暴露に対し安定で、光照射による劣化もない。近年の合成技術や分離技術の向上により、高品質な CNT の低価格化が進んでいる。以上の理由から、CNT を用いた高効率な太陽電池実現に向けた研究が盛んにおこなわれているが、Si ベース太陽電池と比較してその特性にはまだ大きな差が存在する。

CNT を用いた太陽電池の中でも、変換効率の面で注目に値するのが CNT-Si ヘテロ接合太陽電池である。これまでの手法では、n-Si 基板上に化学気相成長法(CVD 法)や分散塗布法などにより形成したネットワーク状の CNT 薄膜を物理吸着させ、p-CNT/n-Si ヘテロ接合を形成している。このように非常にシンプルな構造にも関わらず、これまで約 8% という変換効率が実現され、この値は有機薄膜系の太陽電池などと比較すると極めて高い。しかし、これまでの CNT-Si ヘテロ接合太陽電池には(1)CNT/金属接合部における抵抗損失が大きい、CNT ネットワークによる薄膜は多孔性であるため、(2)CNT-Si 接合密度が低く、(3)CNT-CNT 接合部の抵抗損失が大きい、などの課題があり、さらなる効率向上が困難な状況にある。現在までこれらの問題の直接的な解決に至る試みは見当たらない。

2. 研究の目的

本研究は、CNT-Si ヘテロ接合太陽電池における上述の 3 つの課題を解決するため、垂直配向した CNT を用い、低抵抗な金属-CNT 接合方法を採用した新しい CNT-Si 太陽電池の高効率化を検証することを目的とする。

インクジェット法という比較的簡易にミクロンオーダーのパターニングが形成できる塗布技術を用い、触媒となる金属ナノ粒子を基板上的の任意の位置に固定化することで、

垂直配向 CNT の局所パターニングの安定条件を見出すとともに、粒径の異なる触媒金属を繰り返し塗布することで、形成される CNT の直径分布の制御を試みる。

また、CNT と電荷輸送用電極である金属電極との低抵抗化を実現するため、CNT を一度物理的に切断したあとに露出した CNT 断面方向から金属電極を接合させるエンドコンタクト構造を採用し、その接合プロセスを確立する。

これらの 2 つの手法を組み合わせることで、CNT-Si ヘテロ接合太陽電池の高効率化の可能性について検証する。

3. 研究の方法

(1) インクジェット法による金属ナノ粒子触媒の均一塗布と垂直配向 CNT の形成

金属ナノ粒子を有機溶媒に分散させ、インクジェット塗布装置を用いて、Si 基板上などに塗布する。インクジェット法では、溶媒が揮発する際に分散している触媒ナノ粒子が液滴周囲部に凝集するコーヒーステイン現象が起きやすく、基板上への均一塗布が難しい。そこで再現性良く基板上への塗布ができるよう、基板の表面処理、触媒インクに用いる溶媒、触媒ナノ粒子の種類などをパラメータとして塗布条件の比較・検討を行う。

(2) 複数のナノ粒子の繰り返し塗布による CNT 直径分布制御

半導体的性質を有する CNT は、そのバンドギャップが直径に依存することが知られている。CNT を光活性層に用いるメリットは、異なる直径を有する CNT を混在させることにより、広範囲の波長領域にわたる光を吸収することができ、効率の改善に繋がることあげられる。まずは基板全面に均一塗布が可能なディップコート法を用いて、粒径の異なる金属触媒ナノ粒子分散液を繰り返し塗布し、生成される CNT の直径分布の制御が可能かどうかについて検証を行う。その結果を踏まえて、インクを入れ替えるだけで同一箇所に触媒金属を固定することが可能であるインクジェット法に適用できるかどうかを検証する。

(3) CNT と金属の低抵抗化実現のためのエンドコンタクト形成プロセスの確立

CNT と電荷輸送用電極との接合を低抵抗化するため、新たな接合構造であるエンドコンタクト構造を採用し、その形成プロセスを確立する。具体的には、エッチング方法やエッチング時間を検討し、より安定して構造が形成できる作製プロ

セスを見出す。

(4) CNT-Si ヘテロ接合太陽電池の試作と特性評価

前述の金属ナノ粒子触媒を用いて生成したCNTを用いてCNT-Si ヘテロ接合太陽電池を試作し、その特性を評価する。また、エンドコンタクト構造を太陽電池作成プロセスに組み込むことで、作製プロセス上の課題を洗い出し、作製条件の検証を実施する。その後、試作したエンドコンタクト構造を有する太陽電池の特性評価を実施する。

4. 研究成果

(1) インクジェット法による金属ナノ粒子触媒の均一塗布と垂直配向CNTの形成

CNT 成長用金属ナノ粒子触媒は以下に示す 3 種類を検討した。Co/Mo 分散触媒 (溶媒: エタノール), Co 分散触媒 (溶媒: デカン), Fe/Mo 分散触媒 (溶媒: メタノール)。エタノールなどの比較的低沸点の溶媒を用いると、インクジェット法で滴下した微小な液滴の溶媒が揮発する際に、液滴内で溶質であるナノ粒子の対流が生じ、液滴周囲部にナノ粒子が凝集して固定化される課題がある。

Fig.1には と の分散触媒について、CNT 成長後の光学顕微鏡像を示す。エタノールが溶媒である のケースでは、液滴周囲部のみコントラストが変わっており、この部分に触媒が集中して固定化され、CNT 生成密度が高くなっていることを示している。一方で、溶媒がデカンである の場合は、液滴全体のコントラストが変化し、濃度の偏りは見られない。以上から、沸点の比較的高い (沸点: 174.1)デカンを溶媒として用いることで、インクジェット法最大の課題であるコーヒーステイン現象を劇的に低減し、均一塗布を実現することができた。他にも基板の表面処理による効果やインクジェットによる複数回の積層塗布における実験も実施したが、コーヒーステイン現象による密度分布が若干緩和されたが、



(a) (b)
Fig.1 異なる金属ナノ粒子分散液を用いてインクジェット塗布した CVD 後の光学顕微鏡像。(a)が Co/Mo 分散液、(b)Co 分散液。

大きな改善は見られなかった。

また、本手法 で生成した CNT の典型的なラマン分光結果を Fig.2 に示す。グラファイトの結晶性の高さを示す G ピークが明確に見られ、欠陥由来のピークである D ピークとの比をとると、G/D 比: 8 ~9 程度と高く、品質のよい CNT が形成されていることがわかる。また、G ピークの低波数側にショルダー見られることから、形成されている CNT は単層 CNT であることがわかる。

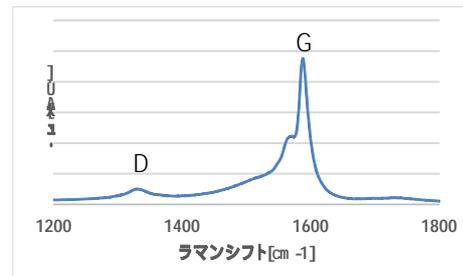


Fig.2 本手法 で生成したCNTの典型的なラマンスペクトル

インクジェットによる金属ナノ粒子触媒の塗布状態は、SiO₂ 基板の表面処理にも大きく影響を受ける。本研究では参照基板 (有機洗浄のみ)、緩衝フッ酸による表面処理および水酸化ナトリウム水溶液によるアルカリ処理の効果について検証した。これらの表面処理の効果は、使用する金属ナノ粒子分散液にも強く依存していることが明らかになった。特に本研究で主として用いる予定であった Co/Mo 分散液 (溶媒: エタノール) においては、基板の表面状態、CVD 条件、インクジェット塗布条件について、CNT が垂直配向する最適な条件を見いだすことができた (Fig.3 参照)。

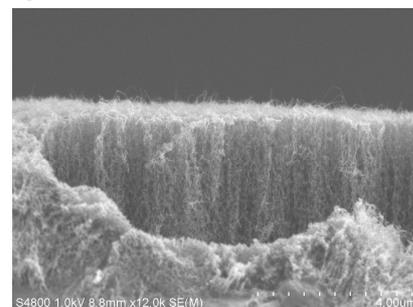


Fig.3 Co/Mo 触媒を用いて生成した垂直配向CNT

(2) 複数のナノ粒子の繰り返し塗布によるCNT直径分布制御

CVD 法により生成した CNT の直径は固定化された金属ナノ粒子触媒の直径にある程度依存することがわかっている。そこで本研究では、Co/Mo 触媒 (Co の直径約 1nm) と Co 分散触媒 (Co の直径約 4nm) の 2 種類の触媒を準備し、繰り返し塗布

による CNT の直径分布制御を試みた。

CNT 成長には低圧 CVD 法を用いた。金属ナノ粒子触媒を固定化した Si 基板を石英ガラス製のチャンバ内に設置し、ロータリーポンプで数 10Pa まで減圧した後、電気炉を用いて昇温する。昇温中は Ar/H₂ (H₂: 3%) ガスをチャンバ内に導入し、金属触媒の酸化を防ぐ。900 °C まで加熱した後、ガスを切り替え、カーボンソースであるエタノールガスを導入する。成長時間は 1~10min で制御する。エタノールガス導入時の圧力は数 kPa に維持するように、メインバルブを調整する。成長終了後は再度 Ar/H₂ ガスを導入しながらチャンバを空冷し、室温に戻す。

CVD プロセスが終了後、電子顕微鏡およびラマン分光法により CNT の評価を実施した。Fig. 4 には、異なる 2 種類の直径を持つ Co ナノ粒子について、どちらか一方を塗布した場合と、2 種類の Co 粒子を繰り返し塗布した場合におけるラマン分光結果を示す。CNT のラマン分光測定では、低波数側に RBM モードによるピークが現れ、このピークが現れた波数が成長した CNT の直径に対応することがわかっている。Fig. 4 からは、2 つの粒径の Co 粒子を繰り返し塗布した場合に、2 種類の直径を持つ CNT が生成されていることがわかる。他にも積層回数を変えることでピーク強度を制御できる結果も得られていることから、複数種の触媒ナノ粒子を組み合わせることで、生成される CNT の直径分布を制御できることがわかった。

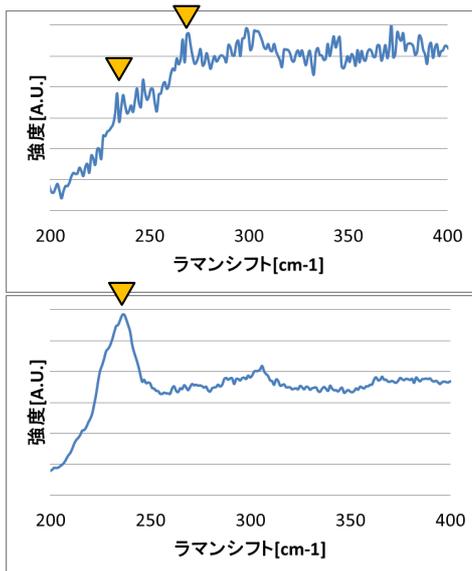


Fig.4 粒径の異なる触媒ナノ粒子を用いた CNT 直径分布制御の例。上：粒径 1nm と 4nm を交互に固定。下：粒径 1nm のみの場合。

(3) CNT と金属の低抵抗化実現のためのエンドコンタクト形成プロセスの確立

従来の CNT への電極形成方法としては、CNT 端部付近の側壁に電極材料である金属薄膜を蒸着法などで形成する手法が一般的であった。電極の形成は CNT の成長前と成長後のどちらの場合も試みられているが、CNT と金属との接合状態は不安定なことが多く、接合部の状態が電気特性に大きな影響をあたえることが少なくなかった。そこで、本研究では CNT の端部を一度切断し、反応性の高い CNT 断面を露出したあとで断面と接触するように金属電極を形成するエンドコンタクト構造を新たに提案した。本手法では CNT 生成後に保護膜として HfO₂ 薄膜を ALD (原子層堆積法) により形成した後、電極形成予定部をフォトリソグラフィにより窓開けした後、電極形成前にドライエッチング法によりエッチングする。このエッチング工程では、保護膜である HfO₂ 膜はもちろん、CNT の端部もエッチングすることで反応性の高い CNT 断面を露出する効果を狙っている。このまま電極材料である Au/Ti を EB 蒸着法を用いて成膜し、最後にリフトオフ法にて余分な電極材料を除去する。本手法を採用することで、電極と CNT の接合部が安定に作製でき、結果として電気特性も従来法とくらべて安定に得られることを確認した。

(4) CNT-Si ヘテロ接合太陽電池の試作と特性評価

太陽電池デバイスの試作としては、まず金属ナノ粒子分散触媒にて形成した CNT を用い、CNT-Si ヘテロ接合太陽電池を作製した。CNT-Si 接合領域 (光活性領域) の面積は約 5mm × 5mm で設計した。試作した太陽電池はソーラシミュレータを用いて 1kW/m² の光を入射し発電特性を測定したところ、発電効率は低いながらも明確な発電が確認できた。本デバイスにおける低効率の主たる原因は、デバイス化に際して作製プロセスが多工程に及ぶことで、CNT の成長状態を最適化するには至らずに一部に金属的 CNT が混在したことによると考えられる。

エンドコンタクト構造を CNT-金属電極間に採用した CNT-Si ヘテロ接合太陽電池の作製プロセスも確立し、試作したデバイスの電気特性評価を実施した。今回作製したデバイスでは、出力が小さいながらも発電していることが確認できた。発電に寄与する CNT の本数を正確に制御することが困難であることから、比較のための適切な参照サンプルが得られなかった。エンドコンタクト構造による発電改善効果を定量的に比較するにはさらな

る検証が必要である。なお、本試作デバイスでは、発電に寄与している CNT の本数が設計より少ないことが低効率の要因であり、プロセスの最適化がなされれば、さらに高効率の太陽電池の実現が可能となると考えている。

(5) 今後の展望

CNT-Si ヘテロ接合太陽電池に必要な垂直配向 CNT を、比較的簡便なパターンニング技術であるインクジェット法を用い、金属触媒ナノ粒子分散液により安定に形成することができた。さらに、触媒ナノ粒子の種類を変え、インクジェット塗布技術の特徴でもある繰り返し塗布と組み合わせることで、生成される CNT の直径分布をある程度制御できることがわかった。

また、CNT と金属電極の接合として新たに提案したエンドコンタクト構造を採用して、CNT-Si 太陽電池を作製することができた。

現段階では、CNT と Si の接合面積の最適化が実現されていないが、本研究で得られた成果を組み合わせることで、これまで Si 太陽電池では実現できなかった高効率太陽電池へと発展していくものと確信する。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 8 件)

蒲生 浩忠, 中村 基訓, 篁 耕司, FeMo ナノ粒子触媒を用いて成長させた CNT の太陽電池応用, 第 5 回高専-TUT 太陽電池合同シンポジウム, 平成 27 年 12 月 13 日, 長岡高専(新潟県長岡市)

林 潤一, 中村 基訓, 篁 耕司, IJP 法で形成した CoMo 触媒を用いた垂直 CNT の低圧 CVD 成長, 第 6 2 回応用物理学学会春季学術講演会, 平成 27 年 3 月 11 日, 東京工業大学(神奈川県平塚市)

稲葉 克典, 中村 基訓, 篁 耕司, FeMo ナノ粒子触媒と ALD-Al₂O₃ 薄膜を用いたカーボンナノチューブの生成, 第 5 0 回応用物理学会北海道支部, 第 1 0 回日本光学会北海道地区 合同学術講演会, 平成 27 年 1 月 9 日, 旭川勤労会館(北海道旭川市)

林 潤一, 中村 基訓, 篁 耕司, インクジェット法で担持した触媒に寄る垂直配向 CNT の成長制御, 第 5 0 回応用物理学会北海道支部, 第 1 0 回日本光学会北海道地区 合同学術講演会, 平成 27 年 1 月 9 日, 旭川勤労会館(北海道旭川市)

中村 基訓, 篁 耕司, CNT を活性層に用いた太陽電池の開発, 第 4 回高専-TUT 太陽電池合同シンポジウム, 平成 26 年

12 月 23 日, 神戸市立高専(兵庫県神戸市)

鈴木 健吾, 中村 基訓, 篁 耕司, Co 系金属粒子による SW-CNT の直径分布制御, 第 4 回高専-TUT 太陽電池合同シンポジウム, 平成 26 年 12 月 23 日, 神戸市立高専(兵庫県神戸市)

林 潤一, 鈴木 健吾, 中村 基訓, 篁 耕司, インクジェット法で固定化した触媒を用いた垂直配向 CNT の生成, 第 7 5 回応用物理学会秋季学術講演会, 平成 26 年 9 月 17 日, 北海道大学(北海道札幌市)

大越 方博, 中村 基訓, アグス スバギョ, 末岡 和久, CNT-Si ヘテロ接合太陽電池の特性評価と効率改善案の検討, 第 3 回高専-TUT 太陽電池合同シンポジウム, 平成 25 年 12 月 22 日, 木更津高専(千葉県木更津市)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中村 基訓 (NAKAMURA MOTONORI)

旭川工業高等専門学校・システム制御情報工学科・准教授

研究者番号: 50435963

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし