

## 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 25 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656414

 研究課題名（和文） ナノ Si および Ge 材料を用いたバルクヘテロジャンクション  
構造形成と光電変換機能

 研究課題名（英文） Formation of bulk heterojunction and the photovoltaic properties  
based on Si and Ge nanomaterials

研究代表者

渡辺 明 (WATANABE AKIRA)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：40182901

研究成果の概要（和文）：近年、エネルギー環境問題の顕在化から太陽電池の普及が希求されている。そのため、生産性が高く従来のプロセスに比べてエネルギー消費の少ない新しい製造プロセスが求められている。近年の機能性ナノ材料の発展により、ウェットプロセスによる新しい電子デバイス製造プロセスが期待される。本研究では、有機ゲルマニウムナノクラスターと無機シリコン材料とのハイブリッド化とレーザープロセッシングにより半導体薄膜を形成し、ヘテロ接合型デバイスの光電変換特性についての検討を行った。

研究成果の概要（英文）：The global energy problem requires the spread of solar cells, which can also decrease the environmental impact. A new manufacturing process which increases the productivity and reduces the energy consumption compared to conventional processes is desired. The recent progress of functional nano-materials provides a possibility of a new wet process technology for the innovation of electronic device manufacturing. In this study, semiconducting films were prepared by laser processing of organogermanium nanocluster/silicon hybrid films, and the photovoltaic properties of the heterojunction devices were investigated.

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	2,700,000	810,000	3,510,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：センサー材料・光機能材料・光電変換

## 1. 研究開始当初の背景

近年、エネルギー環境問題の顕在化から太陽電池の普及が希求されているが、それに伴い結晶系の太陽電池においては、シリコン基板材料の需要供給の関係からの価格や資源の問題、また、薄膜系の太陽電池においては、気相のガスからの薄膜形成に由来する製膜速度や装置コストの問題が起こっている。そのため、ウェットプロセスにより作ることの

できる有機色素増感太陽電池や有機バルクヘテロジャンクション型薄膜太陽電池などの研究が精力的に展開されている。しかし、資源量、低毒性、環境負荷を考えた場合、シリコン系の薄膜太陽電池がウェットプロセスによって製造できることの意義は大きい。このため、国外では塗布型のシリコン系太陽電池の研究に対する機運が高まってきている。本研究では、これまでに研究を行ってきた有機ゲル

マニウムナノクラスターと無機シリコン材料のハイブリッド化によって、光電変換のためのナノ接合界面が高密度にバルク薄膜中に広がった構造を形成し、それによって高光吸収効率・高変換効率を有する新規太陽電池が創製できる可能性があるという着想に至った。これまで有機材料においてはその可溶性を生かして、大面積の接合界面を有するバルクヘテロジャンク型薄膜太陽電池が形成されてきたが、可溶性を有さない無機半導体材料では不可能であった。溶媒可溶性や分散性を有する新規なナノ材料の特性を生かしたナノ接合型薄膜太陽電池の基礎研究は、新たな高変換効率太陽電池の実現に寄与するものである。

## 2. 研究の目的

溶媒可溶性や分散性を有するシリコンやゲルマニウム半導体材料のインクを用いることにより、微小な接合界面が高密度に薄膜中に形成された無機半導体系バルクヘテロジャンクション型光電変換素子を形成し、その接合界面形成の手法、構造と物性を明らかにし、高効率な変換効率を有する新規構造の太陽電池に向けた研究を行っていく。併せて、ウェットプロセスによる太陽電池形成のための重要な基礎技術である、ナノ材料薄膜に対するレーザープロセッシング（レーザーアニーリング及びレーザーシンタリング）の機構の解明を目指した。

## 3. 研究の方法

n-ブチル基置換ゲルマニウムナノクラスターは、脱水テトラヒドロフラン中マグネシウム存在下、アルゴン雰囲気中で攪拌しながら四塩化ゲルマニウムを滴下し反応させた後、n-ブチルブロマイドを添加してGeクラスターを有機修飾して可溶化することにより合成した（図1）。この重合体の分子量をGPCにより測定したところ、 $M_w=3,600$ 、 $M_w/M_n=1.3$ であった。元素分析から、Ge一原子あたりの有機置換基の数は、1.2個であった。このオルガノゲルマニウムナノクラスター（OrGe）は、室温で黒色の粘性の高い液体状であった。この重合体を、シリコン微粒子分散用のバインダーポリマーとして用いた。CW DPSS レーザー（532 nm, 1 W）を光源として、図2に示すような実験系を用いることによりレーザーシンタリングを行った。

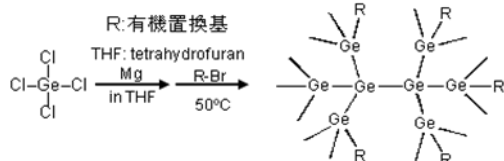


図1. オルガノゲルマニウムナノクラスターの合成

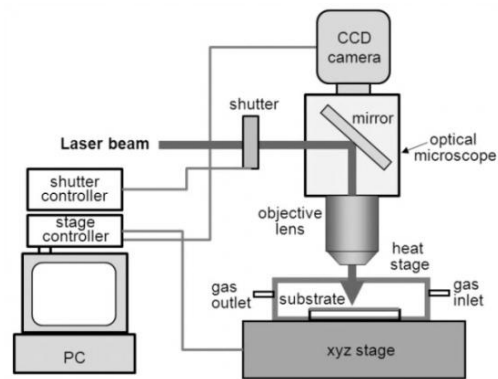


図2. レーザーシンタリングの実験系の模式図

## 4. 研究成果

Si 微粒子からなる太陽電池の可能性の検証として、n-Si (0.1  $\Omega$  cm) 微粒子/Au シュットキーダイオード型太陽電池を作成し、その特性の検討をまず行った。シリコン微粒子としては、溶媒存在下のボールミル法で形成した粒径が数ミクロンから数十ミクロンからなる微粒子を用いた。図3には暗化での電流-電圧特性を示したが、ショットキー接合の形成による整流性が観測された。

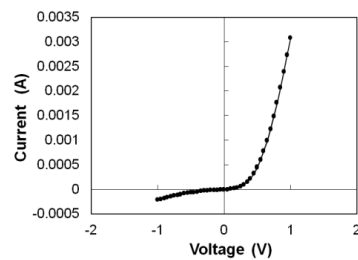


図3. n-Si 微粒子/Au シュットキーダイオード型太陽電池の電流-電圧特性

図4には、光電池特性を示したが、短絡電流 ( $I_{sc}$ )、開回路電圧 ( $V_{oc}$ )、フィルファクター (FF)、および変換効率 ( $\eta$ ) は、それぞれ 8.25  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 、0.25 V、0.37、0.77%であった。光電流および光起電力の on-off サイクルにおいては良好な再現性が確認された。

このような Si 微粒子からなる太陽電池における膜質の向上を目的として、レーザーシンタリングの検討を行った。図5には、レーザーシンタリングを行った Si 微粒子/OrGe ハイブリッド膜の共焦点顕微鏡イメージ及び顕微ラマンスペクトルを示した。レーザー光走査部のラマンスペクトル（図5c）においては、520  $\text{cm}^{-1}$  付近の多結晶シリコン、400  $\text{cm}^{-1}$  付近の SiGe 合金に帰属されるピークが観測されたのに対して、レーザー光走査部から離れるにしたがって SiGe 合金のピーク（図5b）

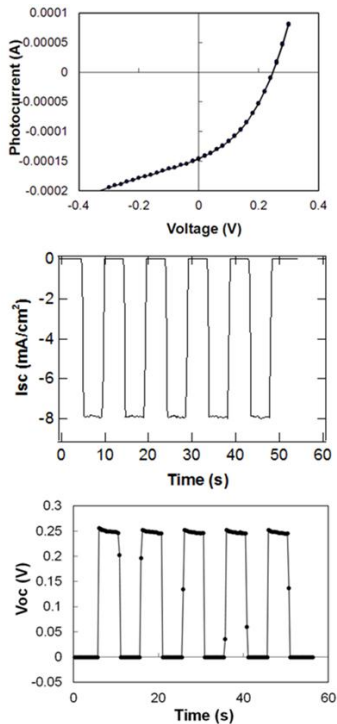


図 4. n-Si 微粒子/Au シュットキーダイオード型太陽電池の光電変換特性

や  $300\text{ cm}^{-1}$  付近の多結晶 Ge のピーク (図 5a) が顕著となった。OrGe が無機化した場合、20wt% の OrGe を含むハイブリッド膜の場合、Si と Ge の元素比は 20:1 となり、図 5c のラマンスペクトルにおける Si と SiGe 合金のピーク比とほぼ一致した。

レーザーシンタリングにおいては、レーザー照射物質中へのレーザー光の侵入深さの影響が顕著に現われることが予想される。そのイメージを図 6 に示した。シリコン材料の場合、可視域の  $457\text{ nm}$  のレーザー光では侵入深さが約  $475\text{ nm}$  であるのに対して、赤外域の  $1064\text{ nm}$  のレーザー光においては、約  $1000\text{ }\mu\text{m}$  の侵入深さが得られる。

図 7 には、オルガノシリコンナノクラスター/シリコン微粒子ハイブリッド膜のレーザーシンタリングで形成したシリコン膜のラマンスペクトルにおけるレーザー光波長依存性を示した。  $457\text{ nm}$  のレーザー光でシンタリングしたシリコン膜においては、単結晶 c-Si のラマンバンドに比べて低波数側へのシフトが顕著に現われているが、これはレーザー光がハイブリッド膜表面で吸収されたことにより起こる表面と内部との温度勾配に起因していると考えられるこれに対して、赤外域の  $1064\text{ nm}$  のレーザー光でシンタリングしたシリコン膜においては、単結晶 c-Si のラマンバンドとほぼ同様な位置にラマンバンドが観測された。これより、侵入深さの大き

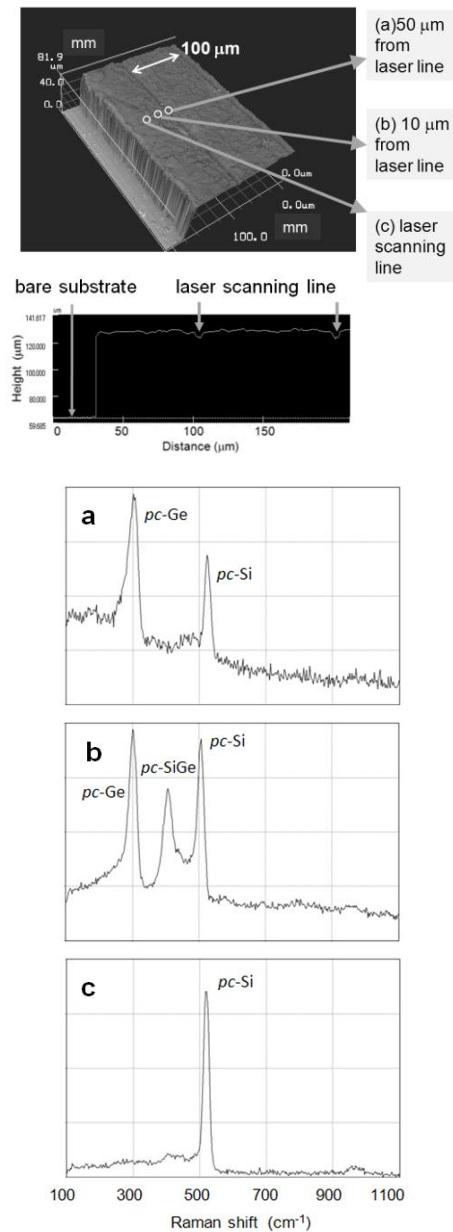


図 5. レーザーシンタリング後のシリコン微粒子/オルガノゲルマニウムナノクラスターの共焦点顕微鏡像と顕微ラマンスペクトル

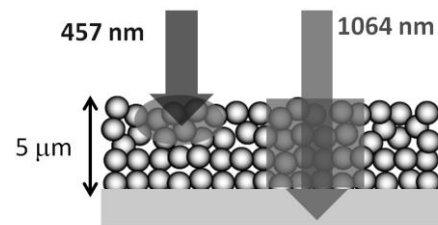


図 6. シリコン微粒子のレーザーシンタリングにおけるレーザー光の侵入深さの波長依存性のイメージ

なレーザー光を用いた場合に、より歪の少ないレーザーシンタリングが可能であることが示された。

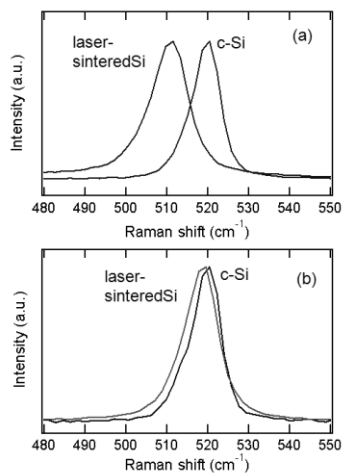


図 7. オルガノシリコンナノクラスター/シリコン微粒子ハイブリッド膜のレーザーシンタリングで形成したシリコン膜のラマンスペクトル. (a) 457 nm レーザー光, (b) 1064 nm レーザー光.

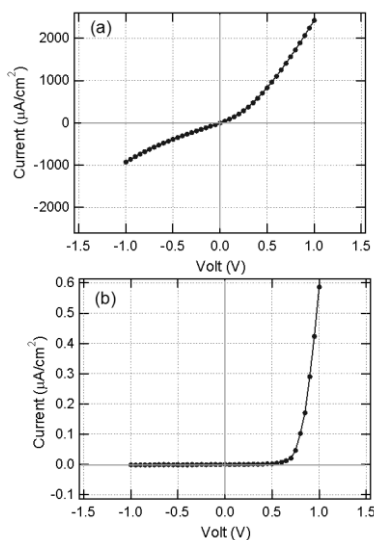


図 8. オルガノシリコンナノクラスター/シリコン微粒子ハイブリッド膜のレーザーシンタリングで形成したシリコン膜と Au 薄膜とのショット型素子の電流-電圧特性. レーザー波長 1064 nm, スキャン速度 (a) 20 mm/s, (b) 2 mm/s.

また、オルガノシリコンナノクラスター/シリコン微粒子ハイブリッド膜のレーザーシンタリングで形成したシリコン膜と Au 薄膜とのショット型素子の電流-電圧特性においては、レーザーสキャン速度の影響が

顕著に観測された。図 8 に示すように、より高速 (20 mm/s) でレーザースキャンしたシリコン膜においてはオーミック性の電流-電圧特性が示されたが、これはレーザーシンタリング膜に高密度で欠陥サイトが存在するためであると考えられる。これに対して、より低速 (2 mm/s) のレーザースキャンで形成した薄膜においては良好なダイオード特性が示された。

塗布型のプロセスによって、Si 系および Ge 系のナノ粒子や微粒子を用いることにより、ヘテロ接合型の素子を形成でき、またダイオード特性や光電変換特性の発現を確認することができた。また、膜質の向上を目的として、レーザーシンタリングを行い、Si/Ge 系合金の形成や、Si のレーザー結晶化において影響を及ぼす因子を明らかにすることができた。しかし、レーザー照射膜においては、光電変換特性の低下が起こることも観察され、これは光電流に関わる少数キャリアの拡散長の低下が原因となっていることが予想される。塗布型無機半導体薄膜の接合界面における少数キャリアの振る舞いや、欠陥サイト低減が可能なレーザーシンタリング法の開拓が今後の課題として挙げられる。

## 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 4 件)

① A. Watanabe, Chung-Wei Cheng, Wei-Chin Shen, Ching-I Chu, Formation of Microstructures by Laser Sintering of Metal Nanoparticle/POSS Hybrid Films, J. Photopolym. Sci. Technol., 査読有, 25, 2012, 679-680.

<http://www.ao.u-tokai.ac.jp/photopolymer/p.htm>

② Akira Watanabe, Laser sintering of Si and Ge nano- and microparticle films toward solar cells by solution process, Proc. of SPIE, 査読有, 44, 2012, 82440V-1-82440V-8. DOI: 10.1117/12.906565

③ A. Watanabe, E. Ohta, A. Shimofuku Micropatterning of Functional Film by Liquid Phase Laser Direct Patterning Method, J. Photopolym. Sci. Technol., 査読有, 24, 2012, 24,511-512.

<http://www.ao.u-tokai.ac.jp/photopolymer/p.htm>

④ A. Watanabe, Wet Process of Si Film by

Laser Direct Writing Method, Proceedings of LPM2011 - the 12th International Symposium on Laser Precision Microfabrication, 査読無, 11-022 2011, 1-3.

<http://www.jlps.gr.jp/lpm/lpm2011/>

[学会発表] (計 8 件)

①渡辺 明, ウェットプロセスによるシリコン太陽電池, 第 31 回無機高分子研究討論会, 2012 年 11 月 9 日, 東京

②渡辺明, レーザー直接描画法による機能性薄膜の微細パターン形成, 光材料・応用技術研究会, 2012 年 8 月 24 日, 東京

③ Akira Watanabe, Chung-Wei Cheng, Wei-Chin Shen, Ching-I Chu, Formation of Microstructures by Laser Sintering of Metal Nanoparticle/POSS Hybrid Films, The Conference of Photopolymer Science and Technology ICPST-29, 2012 年 6 月 30 日, 千葉

④Akira Watanabe, LASER SINTERING OF SI NANO- AND MICROPARTICLE FILMS TOWARD SI SOLAR CELL BY SOLUTION PROCESS, Photovoltaic Technical Conference PVTC2012, 2012 年 6 月 7 日, Aix An Provence (France)

⑤渡辺明, C.W. Cheng, W.C. Shen, C.I. Chu 金属ナノ粒子分散膜のレーザーシンタリングによる金属微細構造形成, レーザー学会学術講演会 第 32 回年次大会, 2012 年 2 月 1 日, 仙台

⑥Akira Watanabe, Laser sintering of Si and Ge nano- and microparticle films toward solar cells by solution process, SPIE 2012 Photonics West, 2012 年 1 月 26 日, San Francisco, (USA)

⑦ A. Watanabe, E. Ohta, A. Shimofuku, Micropatterning of Functional Film by Liquid Phase Laser Direct Patterning Method, 28th International Conference of Photopolymer Science and Technology, 2011 年 6 月 24 日, 千葉

⑧Akira Watanabe, Wet process of Si lm by laser direct writing method, LPM2011, The 12th International Symposium on Laser Precision Microfabrication, 2011 年 6 月 7 日, 高松

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 半導体膜形成用塗布液、半導体膜及びその製造

発明者: 渡辺明

権利者: 東北大学

種類: 特許権

番号: 特願 2012-161771

出願年月日: 平成 24 年 7 月 20 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

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

渡辺 明 (WATANABE AKIRA)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号: 40182901

(2) 研究分担者

( )

研究者番号:

(3) 連携研究者

( )

研究者番号: