

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 12 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K16155

研究課題名(和文) Cuナノ粒子を用いたAg集電電極代替によるSi太陽電池の低コスト・高効率化

研究課題名(英文) Fabrication of Cu electrodes using Cu nanoparticles as an alternative to Ag finger electrodes for a low-cost and high-efficiency Si photovoltaic cell

研究代表者

横山 俊 (Shun, Yokoyama)

東北大学・環境科学研究科・助教

研究者番号：30706809

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)：Si系太陽電池の低コスト化・高効率化を目指し、Ag集電電極をCuナノ粒子を用いて代替するために、「低コストなCuナノ粒子の合成法の開発」および「簡便・低コストなCuナノ粒子積層法の開発」を行った。溶媒に水、錯化剤にクエン酸、還元剤としてアスコルビン酸を用いた液相還元法によって、低環境負荷・低コストにCuナノ粒子を合成することに成功した。またCuナノ粒子は低温焼結後に最小で、 $7\mu\text{cm}$ と低い抵抗率を示した。さらに、水中での安定性をCuナノ粒子にクエン酸処理によって付与した後、電気泳動法を用いて簡便にCuナノ粒子を太陽電池基板へ積層し、電極化することに成功した。

研究成果の概要(英文)：We developed a low-cost synthesis method of Cu nanoparticles and accumulation method of Cu nanoparticles on a solar cell substrate for a low-cost and high-efficiency Si photovoltaic cell. Cu nanoparticles were synthesized in aqueous phase near room temperature using ascorbic acid as a reducing agent and citric acid as a capping agent based on chemical reduction. The Cu nanoparticles obtained from the low-cost method showed low resistivity ($7\mu\text{cm}$) after heat treatment at 200 °C. After the synthesis, the Cu nanoparticles were fully modified with citric acid by treatment with citric acid solution. The citric acid modified Cu nanoparticles are stable in aqueous solution and then were applied to electrophoretic deposition for fabricating of Cu electrodes on solar cell substrates. After the electrophoretic deposition, the Cu nanoparticles were accumulated on the solar cell substrates and subsequently were sintered, resulting in Cu electrodes.

研究分野：材料科学

キーワード：Cuナノ粒子 低温焼結 抵抗率 太陽電池 集電電極 電気泳動法

1. 研究開始当初の背景

太陽光発電は、エネルギー・環境問題が深刻化する現代社会において、資源問題(燃料枯渇)及び環境保全(CO₂排出量低減)の両方に有効である最重要技術の一つである。しかし、十分普及しておらず、その最大の障害はコストにある。NEDO ロードマップ(PV2030+)においても、国内1次エネルギーの10%を賄うことを目標に2020年に14円/kWh、2030年に7円/kWh、と低コスト化と高効率化が求められている。近年、高コスト・高効率なSi系太陽電池から、低コストな有機、化合物太陽電池等の研究が精力的に行われているが、効率や安定性はSi系太陽電池に及ばない。そこで、Si系太陽電池の低コスト化および高効率化も、新規太陽電池の開発と同様に環境問題解決のために必要となる。

2. 研究の目的

現在高効率であるヘテロ接合型Si太陽電池(アモルファスシリコン-単結晶シリコン)に着眼すると、集電電極のAgをCuに代替することで低コスト化、更に高効率化が望める。Ag電極は高価で、セル価格の大部分を占め、電極抵抗率は $10\ \mu\Omega\text{cm}$ とバルク特性($2\ \mu\Omega\text{cm}$)に及ばない。即ち、Ag電極を高価なCuに代替し、かつ抵抗率をCuのバルク特性($2\ \mu\Omega\text{cm}$)に近づけることで、セル価格の大幅な低下が可能であり、更に電極の抵抗減少により、数%の効率化が可能であると考えられる。Ag電極はAg粒子を含むペーストを電池基板に積層し、焼結することで形成されているため、Cu電極もCu粒子を含むペーストを電池基板へ積層し、焼結することで形成することが必要である。ここで、高温熱処理は、コストの増大につながるため、低温焼結性を有するCuナノ粒子の使用が望まれる。しかし、Cuナノ粒子は安定性が著しく低く、容易に酸化されるため、主流な合成法では酸化抑制のため有機溶媒や高分子界面活性剤を必要とし、更に反応温度・圧力も高く、現在は非常に高コストな材料である。また、Ag電極形成は有機溶媒を含むAgペーストをスクリーン

印刷等で積層するが、有機溶媒を用いたペーストは高価なことに加えて、ペースト調整は、粘度、表面張力、粒子親和性など様々な因子の最適化が必要な高価かつ複雑な手法である。そこで、これらの問題を解決しSi系太陽電池の低コスト化および高効率化を目指すために、「低コストなCuナノ粒子の合成法の開発」および「簡便・低コストなCuナノ粒子積層法の開発」を行うことを本研究の目的とした。

3. 研究の方法

(1) 低コストなCuナノ粒子の合成法の開発

低コストなCuナノ粒子の合成法を開発するため、安全安価な溶媒として水を、温和な還元剤であるアスコルビン酸(ビタミンC)を用いて、前駆金属錯体を還元する液相還元法によるCuナノ粒子の合成を試みた。有機溶媒中での反応と異なり、水中では様々な金属錯体が存在する場合、金属錯体毎に還元速度が異なるため、均一なナノ粒子をえられないと考えられるため、金属錯体種が単一になるように制御した上で、単一金属錯体の還元を試みた。また、合成されたCuナノ粒子は耐酸化性と低温焼結性を有する必要がある。一般的に、耐酸化性を付与可能な高分子な保護剤を用いた場合には、高分子保護剤の分解温度が高く、低温焼結性が損なわれる。そこで、耐酸化性が付与可能かつ低温焼結性が発現可能な低温分解可能な保護剤の導入を検討した。また、合成されたCuナノ粒子については、低温焼結性および焼結後の抵抗率の評価を行った。

(2) 簡便・低コストなCuナノ粒子積層法の開発

Cuナノ粒子合成後に、簡便かつ低コストなCuナノ粒子の太陽電池基板への積層方法の開発を行った。低コストを達成するために、合成法と同様に水を溶媒として用いた。水を溶媒とした場合には、Cuナノ粒子の水中での安定性が必要となるため、安定性の評価および安定性の付与について検討

を行った。安定に Cu ナノ粒子を水に分散させた後、Cu ナノ粒子および電池基板の静電引力を用いた積層を試みた。また、太陽電池の電極としては、ナノ粒子をマイクロメーターオーダーまで積層する必要があることから、静電引力に加えて、電気化学的に電圧を印加し、即座に必要な高さまで Cu ナノ粒子の積層を試みた。

4. 研究成果

(1) 低コストな Cu ナノ粒子の合成法の開発

溶媒に水、錯化剤としてクエン酸、還元剤にアスコルピンを用いることで、Cu-クエン酸錯体を室温付近で還元し Cu ナノ粒子を得ることに成功した。他の合成法と異なり、本手法は高温、有機溶媒、毒性の高い還元剤を必要としない合成法であることから、低環境負荷および低コストな合成法である。また Cu ナノ粒子のサイズは、pH、Cu 塩濃度、反応温度に大きく依存し、20 nm から 10 μm の範囲で制御可能である。ナノ粒子の表面分析結果から、本 Cu ナノ粒子表面は錯化剤であるクエンによって保護されており、空気中での耐酸化性を確認している。更に、クエン酸は分解温度が 180 付近であるため、クエン酸によって保護された本 Cu ナノ粒子も 180 以上の熱処理によって焼結し、抵抗率が減少することを明らかとした。一般的に、粒径が小さいほど焼結反応は進行し、高密度化することでバルクに近い特性が発現すると考えられるが、本ナノ粒子では粒径を小さくした場合でも抵抗率の更なる低下は確認されなかった。これはナノ粒子と溶媒を混合してインクを作成し塗布した場合、隣接する粒子間距離が離れているため、焼結反応が十分に進行しないことに起因することを明らかとしている。塗布後の隣接粒子間距離を短くするためには、ナノ粒子を溶媒に均一に分散させ、溶媒蒸発時に発生する毛細管力によって圧縮することが重要であると着想し、最適な溶媒を選定した結果、隣接粒子間距離を短くし、粒径低減によって抵抗率を数十 $\mu\Omega\text{cm}$ から最小で 7 $\mu\Omega\text{cm}$ へ低減すること

に成功した。以上から、耐酸化および低温焼結性を有する Cu ナノ粒子を低コストな手法を用いて合成することに成功した。

(2) 簡便・低コストな Cu ナノ粒子積層法の開発

合成された Cu 粒子は空気中での耐酸化は有するが、水中では安定性が欠如しており、酸化・凝集することが粒子積層法開発の課題であった。表面保護剤のクエン酸は水中でも空気中同様に安定性を有するが、表面分析結果から、クエン酸によるナノ粒子表面の被覆が不完全な箇所があり、水中ではその部分から酸化が進行し、最終的にはクエン酸が表面から剥離し、凝集したと考えられる。そこで、クエン酸による Cu 粒子表面の完全な被覆を目指して、クエン酸溶液を用いて、合成された Cu ナノ粒子表面を処理する新規表面処理の検討を行った。pH や反応時間等の表面処理条件を制御することで、クエン酸による Cu ナノ粒子表面の酸化物除去に加えて、Cu ナノ粒子表面の保護の制御が可能であることを明らかとした。表面処理条件の最適後の Cu ナノ粒子は、クエン酸で十分に被覆しており、水に分散させた場合においても、高い安定性を示した。以上から、クエン酸処理によって Cu ナノ粒子の水中での安定性を付与することに成功した。また本 Cu ナノ粒子を用いた、粒子と基板間の電荷制御による電池基板への粒子積層では、電極に必要な粒子積層高さである 10 μm 以上を達成できなかった。そこで、当初計画していた、電気化学的手法である電気泳動法を用いることで 5 $\mu\text{m}/\text{min}$ 以上の速度でナノ粒子を積層し、積層高さを 10 μm 以上とすることに成功した。次に、積層粒子を焼結することによって、Cu 集電電極形成に成功した。ただし、本研究では Si 基板上に ITO 膜が形成された太陽電池基板を用いたが、Cu ナノ粒子の焼結後に、一部の Cu 電極が ITO 膜から剥離することが確認され、正確な太陽電池効率を測定できていない。今後は、本研究結果を展開し、Cu ナノ粒子の基板への接合を考慮、改善し太陽電池の高効率化を検討する。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2件)

(1) S. Yokoyama, K. Motomiya, H. Takahashi, and K.Tohji “ Formation of closely packed Cu nanoparticle films by capillary immersion force for preparing low-resistivity Cu films at low temperature ” Journal of Nanoparticle research, in press, 18:326, 2016, 査読有. DOI: 10.1007/s11051-016-3648-y

(2) S. Yokoyama, K. Motomiya, H. Takahashi, and K.Tohji “ Green Synthesis of Cu Micro/Nanoparticles for Low-Resistivity Cu Thin Films Using Ascorbic Acid in Aqueous Solution ” Journal of Materials Chemistry C, vol.4, p7494-7500, 2016, 査読有. DOI: 10.1039/C6TC02280D

〔学会発表〕(計 5件)

(1) S. Yokoyama, K. Motomiya, H. Takahashi, and K.Tohji “ Formation and characterization of a well-packed particulate structure consisted of Cu nanoparticles by capillary force for low resistivity at low temperature ” 230th ECS Meeting, October 5 2016, 「Honolulu(USA)」

(2) I. Suzuki, S. Yokoyama, K. Motomiya, H. Takahashi, and K.Tohji “ Synthesis of oxidation-resistant Copper nanoparticles for fabricating conductive patterns in aqueous solution ” 230th ECS Meeting, October 4 2016, 「Honolulu(USA)」

(3) 鈴木一平、横山俊、高橋英志、田路和幸、微配線形成を目指した銅ナノ粒子の積層技術開発に関する研究、資源・素材 2016、2016年9月13日、「岩手大学(岩手・盛岡)」

(4) S. Yokoyama, K. Motomiya, H. Takahashi, and K.Tohji “ Green synthesis of Cu/Cu₂O core/shell nanoparticles with lowered resistivity ” Pacifichem 2015, December 17 2015, 「Honolulu (USA)」

(5) 鈴木一平、横山俊、高橋英志、田路和幸、Ag配線代替を目指したCuナノ粒子の積層・微配線化技術の創製、資源・素材 2015、2016年9月8日、「愛媛大学(愛媛・松山)」

〔図書〕(計 0件)

該当なし

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

該当なし

取得状況(計 0件)

該当なし

〔その他〕

所属研究室のホームページ:
<http://bucky1.kankyo.tohoku.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

横山 俊 (YOKOYAMA, Shun)

東北大学・大学院環境科学研究科・助教
研究者番号: 30706809

(2)研究分担者

該当なし

(3)連携研究者

該当なし

(4)研究協力者

該当なし