

令和元年6月22日現在

機関番号：50104

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06248

研究課題名(和文) 静電吸着インクジェット法によるCNT-Siヘテロ接合太陽電池のCNT直径分布制御

研究課題名(英文) Control of the CNT diameter distribution for the CNT-Si heterojunction solar cell by using the electrostatic adsorbing inkjet printing method

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) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、インク状の金属微粒子を簡単にパターンニングできるインクジェット(IJ)印刷を用いて、カーボンナノチューブ(CNT)-Si太陽電池向けの垂直配向CNTを成長できる触媒金属の塗布方法を提案した。金属微粒子を固定する母材表面に、電荷を有する高分子をコートし、静電的な結合を付加し、これまで困難であった微粒子の均一塗布を可能にした。また、IJ印刷時の環境・基板温度をコントロールすることで、生成されるCNTの直径分布が制御可能となった。作製した垂直配向CNT膜を用いてCNT-Si太陽電池を試作し、これまで本研究室で作製されたデバイス特性を大幅に上回る性能を持った太陽電池の試作に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本提案では、その簡便性から幅広い応用が可能なインクジェット印刷法の主たる課題であった金属粒子の均一塗布の解決策として、静電吸着複合法という静電的な力を応用した手法を取り入れた点にその特徴がある。さらにインクジェット印刷における環境温度と基板温度を調整することで、結果として得られるCNTの直径分布をある程度制御できる点は実用的な観点からも大きな成果であると考えられる。ここで提案したCNT生成手法を次世代高効率太陽電池の候補の一つとされるCNT-Si太陽電池に応用し、太陽電池デバイスの特性改善につながった成果は、本研究の学術的・社会的な意義を示すものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, I proposed the new coating method of catalyst nanoparticles for CNT synthesis using inkjet printing method which can print easily the metal nanoparticle suspension. Using this method, we can control the distribution of the synthesized CNT diameter to some extent. I also apply the electrostatic adsorption method, in which the polymer electrolyte are coated on the substrate before printed the metal nanoparticles, to the conventional inkjet method. Due to the electrostatic force between the particles and the substrate, we can coat the catalyst particles uniformly on the Si substrate. Furthermore, controlling the temperature of the surrounding environment and the substrate during the inkjet printing, we can control the distribution of the grown CNT diameter. I fabricated the preliminary CNT-Si solar cell using this vertical aligned CNT films and succeeded to obtain the improved characteristics than the devices we had made using our previous method.

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 太陽電池 インクジェット印刷 静電吸着

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ (Carbon NanoTube: CNT) は機械的・電気的特性に優れ、幅広い分野において主要材料として注目を集めてきた。しかしながら、CNT は生成段階においてその直径、層数、成長方向、カイラリティ、成長位置を制御することが一般に困難であり、数多くの研究が進められてきた現在でも実用的なデバイスへの応用が限られている。

特に CNT を光活性層として応用する CNT 太陽電池の開発においては、半導体的性質を有する単層 CNT の直径にバンドギャップの大きさが依存するため、吸収波長帯を設計する上で CNT の直径制御が極めて重要である。電子デバイスに応用することを考えると、CNT の成長方法としては、Si 半導体プロセスと親和性の高い化学気相成長法 (CVD 法) を採用することが一般的である。CNT 成長時の触媒となる金属材料をパターニングにより形成することで、ある程度任意の位置において、基板に直接 CNT を成長させることができる。これまでの研究から CVD 法における CNT 直径制御のポイントは成長温度における触媒金属のサイズであることがわかっている。CNT の直径は触媒粒子の粒径に依存することがわかっており、CNT の直径制御にはナノ粒子などのサイズの揃った触媒金属を用いる必要がある。しかしながら、一般に金属ナノ粒子の基板への固定方法は、ナノ粒子分散液によるディップコートやスピコートが主流であり、デバイス応用上必須であるパターニングには不向きであった。

ナノ粒子分散液をインクとして用いるインクジェット法 (InkJet printing method, 以下、IJ 法と記述) は、ナノ粒子の微細なパターニングが容易に可能となる技術として近年注目を集めている。しかしながら、基板上で液滴の溶媒が乾燥する際に、液膜中央と外部の蒸気拡散速度の違いにより、ナノ粒子が液膜外周に蓄積され不均一に分布するコーヒーリング現象という大きな課題があった。

触媒金属ナノ粒子を用いた CNT 成長に関する研究は多くの報告例があるが、任意の基板上に CNT を垂直配向成長させることが目的であることが多く、ナノ粒子は一般に基板全体に高い密度で固定化されることがほとんどである。この状態では、CNT の成長温度 (900 前後) で液化したナノ粒子同士の凝集が生じる可能性が高く、触媒粒径の制御は困難であり、結果として生成される CNT の直径もある程度の分布を持ってしまう。さらに、パターニングのため触媒金属ナノ粒子を適当な溶媒に分散させたインクを用いた IJ 法に関する研究もなされている。この場合、直径の大きな多層 CNT の生成が確認されているが、単層 CNT 生成や CNT の直径制御に関する報告はいまだなされていない。さらに IJ 法の課題であるコーヒーリング現象を回避する方法については、沸点の高い溶媒を用いたインクの開発や、IJ 塗布環境を溶媒雰囲気にするにより液滴の乾燥速度を制御する手法が試みられているが、本提案時点において根本的な解決には至っていない。

### 2. 研究の目的

本研究では CNT を応用した新規太陽電池の開発を目指し、CNT-Si ヘテロ接合太陽電池に着目して開発を進めてきた。CNT-Si 太陽電池は CNT と Si による接合構造を作製し、そこに形成された pn 接合もしくはショットキー接合により太陽光で励起されたエキシトン電荷分離することで発電する。2007 年に二層 CNT を用いた CNT-Si 太陽電池が提案されて以来、近年まで盛んに開発が進められ、発電効率も 15% を超えるデバイスが提案されている。しかしながら、本太陽電池では半導体的性質を持つ CNT のみを用いて接合を形成する必要があるが、特定の CNT のみを作製することは一般に容易ではなく、通常の半導体プロセスを応用して優れた特性を有する CNT-Si 太陽電池を作製することは困難であった。

そこで、本提案では、CNT の生成に必要な触媒として金属ナノ粒子を採用することとし、簡便なパターニング手法である IJ 法を用いて基板上に触媒ナノ粒子を固定化し、均一な特性を有する CNT を生成するプロセスについて検討を進めてきた。これまでの研究成果から、異なる直径を持つナノ粒子をインクとして用いることで、基板上に直接成長させた単層 CNT の直径分布をある程度制御できることは確認済みである。しかしながら、パターニングにおいては IJ 法の最大の欠点であるコーヒーリング現象を根本的に解決することができず、太陽電池デバイスを再現性良く作製する上で大きな課題となっていた。

このコーヒーリング現象の解決策として着目したのが、静電吸着複合法である。本手法は、二次元的なナノ積層膜として知られる交互積層法を拡張し、物質表面に帯電する表面電荷を人工的に制御することで静電相互作用により、ナノ粒子同士を集積化する技術である。常温・常圧下で特別な装置を用いることなく異種のナノ粒子の複合体を形成できる。本技術を基板と触媒金属ナノ粒子間に適用することで、コーヒーリング現象を解決し、均一な触媒ナノ粒子の微細パターニングが可能になると考えた。また、表面電位はナノ粒子に吸着させる高分子の量で調整可能である。適切な表面電位条件を見出すことで、均一分布と同時に静電的な斥力によりナノ粒子間の間隔を制御できる。さらに、IJ 塗布時の環境温度・基板温度を適切に設定することで、触媒金属ナノ粒子の基板への固定化状態を制御し、成長後の垂直配向 CNT 密度や直径分布状態をコントロールする。これにより CNT 成長温度で液化したナノ粒子の凝集を防ぎ、IJ 法による利点を最大限に活かした CNT 直径制御が可能になると考えた。

### 3. 研究の方法

(1) 触媒金属ナノ粒子の基板への IJ 均一塗布と均一触媒金属ナノ粒子を用いた CNT 成長

IJ 法による金属ナノ粒子の均一塗布を実現するため、CNT 成長用触媒金属ナノ粒子と SiO<sub>2</sub> 基板について静電吸着複合法が適用可能かどうかの検討から開始した。CNT 用触媒金属としては、これまで実績のある Co を選定し、水を溶媒とする金属ナノ粒子分散液を準備した。採用した分散液はその製法上の制約から Co ナノ粒子の粒径分布の中心が数 10nm であり、CNT 成長に最適なナノ粒子の粒径(数 nm)より若干大きいサイズとなっている。最初に Co ナノ粒子表面にポリカチオンである PDDA (Poly(diallyldimethyl ammoniumchloride))、ポリアニオンである PSS (Poly(sodium 4-styrenesulfonate)) といった高分子電解質を吸着させ、粒子表面をプラスもしくはマイナスに帯電させた。SiO<sub>2</sub>/Si 基板表面についても同様のプロセスを用い、Co ナノ粒子と逆の極性に帯電させた後、一度基板を乾燥させ、帯電処理済みのナノ粒子分散インクを IJ 法にて基板上に塗布した。また、IJ 法では、同一箇所連続して複数回インクを塗布することが可能であり、塗布回数を変えることにより触媒ナノ粒子密度の制御を試みた。

IJ 法ではノズルから射出された液滴の乾燥工程を厳密にコントロールする必要があることから、IJ 塗布時の環境温度と基板温度の依存性について調査し、得られた CNT の直径分布や密度との関係を調べた。本研究で主として用いた触媒は CoMo 触媒と FeMo 触媒であり、いずれの触媒も、先に Mo 触媒を基板全体にディップコート法により均一塗布し、IJ 法にて Co、Fe 触媒を固定化しパターンングをおこなっている。本予算で導入した卓上温調ブースを用い、Mo ディップコート時は温度 24℃、湿度 55%と一定にし、IJ 塗布時の環境温度および基板温度を 20~29℃(基板温度は環境温度を設定後一定時間保持することで環境温度と同じ値になるように制御)の範囲で変化させ、CVD 成長させた垂直配向 CNT の特性をラマン分光測定により評価した。

当初の研究計画において、帯電させた金属ナノ粒子と同極性のアルミナ粒子をスパーサナノ粒子として先に基板に固定化し、このテンプレート基板上に金属ナノ粒子を固定化することで、低密度の垂直配向 CNT 生成を考えていた。しかしながら、IJ 塗布実験を進めていく中で、IJ 塗布法で固定化された触媒ナノ粒子によって成長させた垂直は以降 CNT が比較的低密度であり、かつ IJ 塗布時の環境温度や基板温度を適切に設定することで、金属ナノ粒子の固定化密度がある程度制御できることがわかった。そのため、スパーサナノ粒子を導入せず、IJ 塗布時の環境温度等との関係を調べ、これらをパラメータとして CNT 密度を制御する手法を採用することとした。

## (2) CNT-Si 太陽電池への応用

上述の手法で得られた垂直配向 CNT 膜を用い、太陽電池デバイスの試作をおこなった。これまでに得られた垂直配向 CNT はすべて SiO<sub>2</sub>/Si 基板上で作成されたものである。本手法の提案当初は Si 基板上においても本手法による CNT 形成手法が比較的容易に応用でき、CNT-Si ヘテロ接合の大幅な改善につながると期待していた。しかしながら、Si 基板表面においては表面の状態が SiO<sub>2</sub> と大きく異なり、これまで SiO<sub>2</sub> 上で導出した条件をそのまま適用することが難しいことが判明した。

そこで、Si への CNT の直接成長ではなく、これまで経験のある転写法を採用し、本手法で形成した垂直配向 CNT 膜を適用した太陽電池デバイスを試作することとした。母材となる SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に生成された垂直配向 CNT 膜は、電荷収集用の電極を形成し、保護膜として PMMA によりコートして CNT 電極複合膜を形成する。その後、本複合膜を母材基板からウェットエッチングにより剥離したのち、別基板に転写して CNT-Si ヘテロ接合を形成した。電極材料としては、電極層での太陽光の吸収を低減できるように Au 極薄膜および透明電極材料である ITO 薄膜を採用することとした。なお、電極形成から保護膜塗布までの工程は、北海道大学のナノテクノロジープラットフォームを活用して試作した。太陽電池の特性評価を含めたその他の工程については、旭川高専の現有設備を活用して実施できるよう実験系を構築した。なお、上述のように、太陽電池デバイスの作製プロセスにおいては、Si 基板への触媒ナノ粒子固定化手法の適用可否の判断に当初の想定以上の時間を要したため、当初予定していた試作デバイス数を減らし、特性評価を行うこととした。

## 4. 研究成果

### (1) 研究の主な成果

触媒金属ナノ粒子の基板への IJ 均一塗布と均一触媒金属ナノ粒子を用いた CNT 成長

静電吸着法を応用して塗布された触媒ナノ粒子は、未処理のサンプルと比較してコーヒーリング現象が低減し、触媒ナノ粒子が基板上により均一に固定されていることが確認できた(図1)。さらに、本手法により固定化された Co ナノ粒子をアルコール CVD 処理することにより、CNT が生成されていることをラマン分光法お

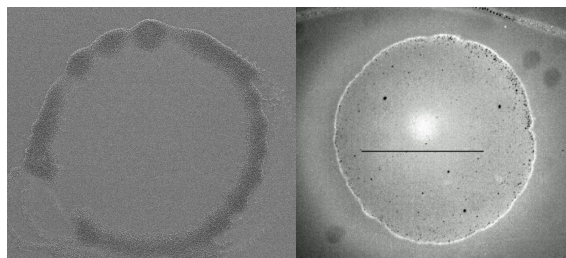


図1 静電吸着複合法による IJ 塗布触媒ナノ粒子の均一化。左：未処理(コーヒーステイン現象)，右：高分子電解質による静電吸着を適用した場合

よび電子顕微鏡の観察により確認した。しかしながら、単層 CNT の成長に必要な比較的粒径の小さいナノ粒子が高分子積層による電荷付与プロセス中にロスしており、十分な密度の垂直配向 CNT を得ることができなかった。そこで Co ナノ粒子水分散液の代替として、金属塩をエタノールに溶かした金属触媒溶液を新たに採用し、電荷付与した SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に固定化した系を構築した。このインクを用い、IJ 法による触媒金属の固定化を試みた。本インクを用いた場合でも、基板のみへの電荷付与による効果が確認でき、未処理の基板への固定化に比べ IJ 法による塗布領域内において CNT が均一に成長できることを確認した。さらに、IJ 塗布のメリットの一つでもある複数回の塗布により、成長後の垂直配向 CNT について、密度制御（高密度）印刷ができていたことを確認した。このように、静電吸着複合法を IJ 法に適用することで、IJ 法における最大のデメリットであった均一塗布の問題をクリアできたことは、簡便な設備でパターンニングを可能にする IJ 印刷の適用範囲を広げる大きな成果であると言える。

なお、本手法を提案した当初は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ粒子などを用いて触媒粒子と同極性に帯電させたスパーサナノ粒子を用いることで、触媒ナノ粒子の密度制御（低密度化）を検証する予定であった。しかしながら、上述のように IJ 法で生成した CNT の密度が比較的 low、高密度方向に制御する必要があったため、スパーサナノ粒子の検討に変えて、環境温度・基板温度の依存性を調査した。

IJ 塗布時の環境温度と基板温度の依存性については、IJ 時の環境・基板温度が高いほど、CNT の結晶性を示す G/D 比が高くなることがわかった。ただし、SEM 観察の結果より、IJ 塗布時温度が高い試料（29℃）では、垂直配向 CNT の密度が低くなっており、IJ 塗布温度によっても触媒の固定化密度を制御でき、CNT 密度制御が可能であることがわかった。並行して実施してきた Mo、Co 両触媒をディップコート法で固定化する実験系において、CNT の直径と触媒固定化時の温度（18～29℃）の依存性を調査した。触媒固定時の温度が高い場合、直径の大きな CNT の成長割合が増加することを確認した。このことから Mo 触媒の固定化温度で CNT の直径分布をある程度制御できることがわかり、その結果 tip 成長する直径の小さい CNT を優先的に成長できることを示している。以上のことから、2 種の触媒（Mo、Co）固定化時の温度を独立にコントロールすることにより、CNT 密度および直径分布を制御できることを明らかにした。

#### 生成した垂直配向 CNT 膜の CNT-Si 太陽電池への応用

上述のように 2 種の触媒ナノ粒子の固定化時温度を制御して作製した垂直配向 CNT 膜を用い、Au 極薄膜もしくは ITO 薄膜を電極として CNT-電極複合膜を形成した。CNT を母材である SiO<sub>2</sub>/Si 基板からウェットエッチングにて剥離する際に必要となる PMMA 保護膜も同時に形成した。形成した保護膜付き複合膜は濃度 1～2%の緩衝フッ酸に約 1 日漬け置き、SiO<sub>2</sub>/Si 基板から剥離した。別に準備した Si 窓付き基板は、裏面に Al 電極を形成し、500℃のアニール処理を施すことで、Si 層とのオーミック接合を形成した。本基板に CNT-電極複合膜を転写して、太陽電池デバイスを完成させた。転写の際には Si 窓の自然酸化膜を転写直前に除去した。また、CNT-電極複合膜の密着性を向上させるため、転写直前に数滴のエタノールを滴下して複合膜と Si を吸着させた。その後エタノールを十分乾燥させたのち、特性評価を実施した。作製した太陽電池デバイスの断面 SEM 像を図 2 に示す。これまで報告されてきた比較的高い発電効率を有する CNT-Si 太陽電池では、CVD などで形成した網の目状の CNT ネットワークを用いたものが多く、その CNT-Si 接合密度の低さが課題であった。いくつかのグループでは、低い接合密度を補うために電解質溶液を導入するなどの工夫をしているが、電解液の劣化による経時変化が大きく、依然として課題が残っている状況であった。本提案では、CNT-Si の接合密度を改善するため垂直配向 CNT に着目し、別基板において改善された製法により作製した CNT 膜を転写することで高密度接合を実現した新しい接合構造は、国内外の報告にも例がなく、本研究の成果の一つと言える。

本プロセスで試作したデバイスは、短絡電流、開放電圧、変換効率ともにこれまで我々が試作してきたデバイスに比べ大幅な改善が見られた。これは本提案による CNT の直径分布の改善および生成した CNT 密度の高密度化による効果であると考えられ、本研究で提案した CNT-Si の新規な構造および作製プロセスとしての有効性を示すことができた。

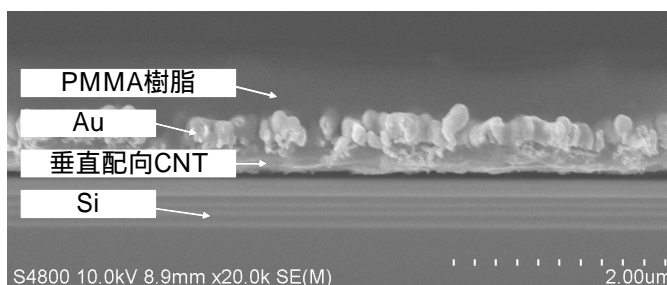


図 2 試作した CNT-Si 太陽電池の断面 SEM 像

#### (2)今後の展望

上述のように、本提案では静電吸着複合法を応用し従来の IJ 法と組み合わせることで、IJ 法の課題であった不均一塗布を克服し CNT 用触媒ナノ粒子の均一塗布を実現した。また、触媒ナノ粒子塗布時の環境温度を適切に設定することで、生成される CNT の直径分布をコントロールできることも確認した。さらに、CNT-Si 太陽電池においては、かねてからの課題であ

った CNT-Si 接合密度を改善するため、本提案で作製した垂直配向 CNT 膜を適用し、転写法により試作することに成功した。直径分布の改善された CNT 膜を用いて試作したデバイスはこれまで本研究室で作製されたデバイスと比較して、その太陽電池の変換効率などの諸特性を大幅に改善することができた。現段階においては、CNT-Si 太陽電池の高効率化に向けた垂直配向 CNT 膜の厚さ（垂直配向 CNT の長さ）による影響を明らかにし、さらに CNT 側に形成した透明電極の材料および膜厚の最適化が必要である。これらが達成されれば、既存の Si 系太陽電池の性能を上回る CNT-Si 太陽電池の実現が可能になるものと確信する。

## 5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 5 件)

片岡 快斗, 中村 基訓, 篁 耕司, 垂直配向 CNT を利用した CNT-Si ヘテロ接合太陽電池の試作, 第 8 回高専-TUT 太陽電池合同シンポジウム, 2018 年

高木 翼, 中村 基訓, 篁 耕司, 静電吸着により固定化した Fe 系触媒を用いた CNT-Si 太陽電池の製作, 第 7 回高専-TUT 太陽電池合同シンポジウム, 2017 年

伊藤 龍輝, 鎌田 悠司, 杉本 敬祐, 篁 耕司, 中村 基訓, CNT 用 Co ナノ粒子のインクジェット塗布における基板帯電効果, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 2017 年

鎌田 悠司, 中村 基訓, 武藤 浩行, 杉本 敬祐, 篁 耕司, 静電吸着法を用いた CNT 用触媒ナノ粒子のインクジェット印刷, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017 年

山内 新吾, 中村 基訓, 篁 耕司, CoMo ナノ粒子触媒を用いた CNT-Si 太陽電池の試作, 第 6 回高専-TUT 太陽電池合同シンポジウム, 2016 年

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：なし

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8 桁）：

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：武藤 浩行

ローマ字氏名：Muto Hiroyuki

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。