

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 10 日現在

機関番号：32714
 研究種目：挑戦的萌芽研究
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22651029
 研究課題名（和文）新規な低エネルギー・低環境負荷型結晶性シリコン薄膜の形成および太陽電池への展開
 研究課題名（英文）New method of low energy, low environmental loading of crystal silicon silicon thin film to formation method and development of solar cell
 研究代表者 本田 数博 (HONDA KAZUHIRO)
 神奈川工科大学・工学部・准教授
 研究者番号：40257415

研究成果の概要（和文）：「 Si(OH)_4 の脱水重合体と脂肪酸塩とが互いに織り込まれるようにして固化した固形物」の大気雰囲気下における 250℃程度の加熱処理による結晶性シリコンの形成について検討した。加熱温度をパラメーターとした熱重量分析（TGA）XRD 測定および“その場”レーザーラマン分光測定から、シリコン形成は脂肪酸塩の疎水基の長さ、加熱温度（速度）に強く依存し、シリカ（ SiO_2 ）は不純物として同時に形成することが明らかとなった。ITO ガラス表面に微結晶シリカは形成可能であり、脂肪酸塩の種類および加熱条件により微結晶シリコンのサイズを制御可能であり、連続的な光応答特性を付加させることが可能と期待できる。

研究成果の概要（英文）：The formation of the crystal silicon by the heat treatment under the atmosphere of about 250℃ of 「The solid which solidified in interweaving Si(OH)_4 dehydration polymer and fatty acid salt to each other」 was examined. From thermo-gravimetric analysis (TGA), XRD measurement and laser Raman spectroscopy measurement which made the heating temperature to be a parameter, it became clear that the silicon formation is dependent on length of the hydrophobic group of fatty acid salt resistant and heating temperature (speed), and silica (SiO_2) is simultaneously formed as an impurity. The crystallite silica can be formed in the ITO glass surface, and the size of the crystallite silicon can be expected with that it is controllable by type of the fatty acid salt and thermal condition and that to add the continuous optical response characteristics is possible.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,500,000	0	2,500,000
2011 年度	400,000	120,000	520,000
2012 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	270,000	3,670,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：環境保全技術

1. 研究開始当初の背景
地球温暖化への関心の高まりとともにク

リーンエネルギー源であるシリコン太陽電池の需要は世界規模で拡大している。

現在、シリコン原材料は製造方法の問題から不足しており、「結晶型太陽電池」からシリコン原材料を節約できる「薄膜太陽電池」への転換の開発競争が激化している。

シリコン太陽電池による発電システムの普及拡大はシステムの低コスト化、すなわち、シリコン原料の製造コストの低減が必須技術となる。現在シリコン原材料の製造プロセスとして、シーメンス法が広く用いられている（特開 2001-278611 号公報）。シーメンス法においては、珪砂（シリカ、 SiO_2 ）を還元して作った低純度シリコンを塩酸と反応させ、これを高純度に精製して得たトリクロロシランと水素とを 1000°C 以上の高温下において反応させて高純度シリコンを析出させる。また、新たな製造プロセスの候補としては、シーメンス法を改良した VLD (Vapor to Liquid Deposition) 法や冶金学的アプローチを応用した熔融シリコン精製法が挙げられるが、これらのプロセスも 1000°C から 3000°C の高温条件下で行われるものである。

これらは大規模な設備投資と多大な電力エネルギーを必要とし、その製造コストの低減には一定の限界がある。さらに製造過程に排出される CO_2 量は国内での太陽光発電としての利用により削減できるそれを上回るとの試算があり、太陽電池の普及は補助金と CO_2 の増加を伴う。

2. 研究の目的

「 $\text{Si}(\text{OH})_4$ の脱水重合体と脂肪酸塩とが互いに織り込まれるようにして固化した固形物を大気雰囲気下（すなわち、酸素共存下）において 250°C 程度の加熱処理により結晶性シリコンの形成を可能とする新規な低コスト・低環境負荷型の製造方法」を発見し、本シリコン製造方法に関わる特許（国内）を平成 19 年度に申請し、平成 21 年度に公開されている（特開 2009-102198 (P2009-102198A)）。

本申請テーマは、特許を踏まえて加熱処理過程における熱力学、反応速度論および反応機構の解明に重点を置く。さらに、任意の耐熱性基板表面にシランカップリング剤を用いた「 $\text{Si}(\text{OH})_4$ の脱水重合体」を形成し、脂肪酸塩の吸着・加熱による分子レベルから μm サイズの結晶性シリコン薄膜の基板上への直接形成技術の確立を目指す。

3. 研究の方法

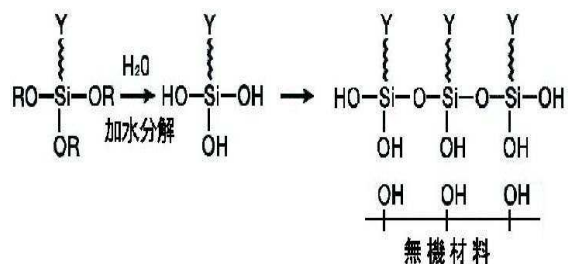
申請者はこれまでに脂肪酸として炭素間に二重結合を含まない比較的炭素鎖の短いオクタン酸（炭素数=8；C-C 1 重結合のみ）；およびミリスチン酸（炭素数=14；1 重結合のみ）、あるいは炭素間に二重結合を含むオレイン酸（炭素数=18；C=C 2 重結合が一つ）を用いて結晶性シリコンの生成を検討している。

「 $\text{Si}(\text{OH})_4$ の脱水重合体と脂肪酸塩とが互いに織り込まれるようにして固化した固形物」が“なぜ”大気雰囲気下において 250°C 程度加熱処理により結晶性シリコンを形成するのか、その機構について基礎的な検討する目的で、加熱温度をパラメータとした熱重量分析 (TGA)、示差熱分析 (DTA) から、オクタン酸ナトリウムの分解速度と逐次的な XRD 測定との組み合わせによりシリコン形成の相関関係を検討した。加熱過程における脂肪酸塩の分解成分の“その場”測定を可能とするレーザーラマン分光装置を構築し、加熱過程における生成物および「 $\text{Si}(\text{OH})_4$ の脱水重合体」の「 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 」結合に起因するラマンスペクトルの時間変化を追跡した。光ファイバーによるレーザー照射部分と検出部分が隔離されているコンパクトな市販のラマン散乱計を用いて加熱過程における「 $\text{Si}(\text{OH})_4$ の脱水重合体と脂肪酸塩とが互いに織り込まれるようにして固化した固形物」の大気中酸素による脂肪酸塩の酸化過程の“その場”測定を行い脂肪酸分解物、シリコン微結晶などの生成に対する相関関係を明らかにした。また、異なる脂肪酸、すなわち炭素鎖の長さ、炭素-炭素二重結合の有・無およびその数をパラメータとしながら同様な検討を行った。

加熱過程の精密な温度制御が可能であるので遠赤外線セラミックホットプレートを用いた試料導入部分との一体型のシステムを構築した。

生成する結晶性シリコンは脂肪酸塩の種類（すなわち炭素鎖の長さ、分岐構造、炭素間の結合数）と加熱温度をコントロールすることにより結晶子サイズの制御について検討した。評価方法として、以下の 2 点、

- ①：シリコンは半導体であることからナノサイズ化により量子サイズ効果によるバンドギャップが増大を紫外・可視波長領域における反射スペクトルの測定
 - ②：走査型電子顕微鏡 (SEM) による表面形状および微粒子の観察
- について検討した。



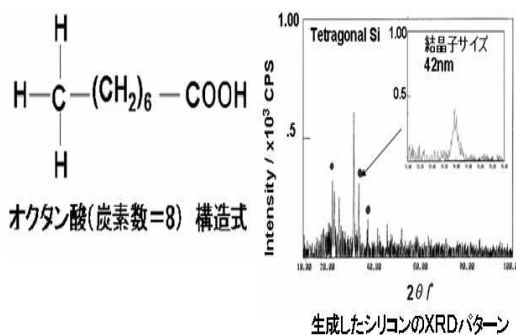
導電性ガラスなどの無機材料に「 $\text{Si}(\text{OH})_4$ の脱水重合体と脂肪酸塩とが互いに織り込まれるようにして固化した固形物」をコーティ

ングし、表面において脂肪酸塩の分解加熱による結晶性シリコンの形成について同様な検討を行った。

作成した結晶性シリコン薄膜は様々な波長の光（太陽光を含む）を照射することによる起電力（電流）について光電池を形成し、電気化学的評価を行った。なお、脂肪酸の種類、加熱温度による特性変化の有無について併せて検討した。

4. 研究成果

「 $\text{Si}(\text{OH})_4$ の脱水重合体とミリスチン酸ナトリウムとが互いに織り込まれるようにして固化した固形物」に対する大気雰囲気下における 250°C 、2 h の加熱により得られた Tetragonal 型シリコン結晶の X 線回折パターンを示す。挿入図に示す回折パターンの半値幅より結晶サイズは 42 nm である。



脂肪酸がオクタン酸およびオレイン酸の場合、結晶サイズは 83 nm および 29 nm と異なるサイズであることが明らかとなり、形成するシリコン微結晶のサイズは脂肪酸の疎水基の長さにより制御できた。250°C 加熱による、「 $\text{Si}(\text{OH})_4$ の脱水重合体とオクタン酸ナトリウムとが互いに織り込まれるようにして固化した固形物」の場合、加熱開始から 1 分で結晶サイズは 62 nm、4 分で 83 nm と加熱時間とともにサイズが大きくなることを確認した。さらに長時間の加熱により XRD 解説ピークは減少し、形成したシリコン微結晶は酸化されることを明らかにした。ミリスチン酸ナトリウムのそれでは加熱開始から 1 分で結晶サイズは 11 nm、4 分で 42 nm となり、同様なサイズの増加を確認した。オレイン酸の場合、加熱開始から 3 時間以降にシリコンの XRD 回折ピークを確認することができ、24 時間後の微結晶シリコンのサイズは 17 nm であり、1 週間後のそれは 29 nm であった。これらのことから脂肪酸 Na は形成した微結晶シリコン表面に対して表面化学修飾剤として作用していることが強く示唆された。また、長時間の加熱により脂肪酸塩は熱分解し、形成した微結晶シリコンは大気中の酸素により酸化されることが示唆された。

ラマンスペクトル測定から、シリコンに起因するスペクトルの観測と同時に XRD 測定では明確に確認できなかった非晶質シリカ (SiO_2) の形成を確認した。脂肪酸塩の種類および、加熱温度を変化させてシリコンおよび SiO_2 のスペクトル強度比を検討した結果、シリコンを“より”多く形成するためには疎水基が“より”長いことが重要と同時に加熱を“より精密制御する必要があること”の知見を得た。すなわち、加熱は“より”短時間に行う必要があり、加熱時間は脂肪酸塩の疎水基の長さに対応した適性加熱時間が存在し、脂肪酸塩の酸素による分解反応にのみ寄与させることが重要であることが明らかとなった。

シリコンと SiO_2 のラマンスペクトル強度比の測定からか過剰な加熱時間は形成したシリコン表面への酸化膜の形成すなわち SiO_2 へと酸化させることのみ効果でしかないと明らかとした。また、結晶性シリコン表面に形成した酸化膜はアルカリ水溶液処理により除去可能であることを確認した。

ITO 導電性ガラス基板上における結晶性 Si の形成について、ガラス基板上に結晶性シリコンの形成は可能であることを確認した。ただし、加熱温度はガラス基板の温度特性に強く依存し、比較的低温での加熱に制限された。光導電セルを形成した光起電力の測定の結果、本方法で形成したシリコン薄膜は紫外波長領域から可視波長領域において光電池となることが示唆された。ただし、起電力は数十 mV 程度であった。今後の課題として高密度なシリコンの形成およびシリカ形成の抑制についての検討が必要である。脂肪酸の種類および加熱温度（時間）により微結晶シリコンのサイズを連続的に変化可能に制御できればより広波長の光に対応した光電池の構築が可能となることが期待できる。

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 1 件)

① Kazuhiro HONDA, Formation of Ag Fine Crystal by Heat Decomposition of Fatty Acid Ag Salt, Tran. Mat. Res. Soc. Jpn.、査読有、Vol. 35、2010、pp. 959-962

[学会発表] (計 1 件)

① 本田数博、新規な低エネルギー・環境負荷型の結晶性シリコンの形成、第 1 回 J A C I / G S C シンポジウム (第 12 回 G S C シンポジウム) 2012 年 6 月 13 日 住友不動産神田ビル

[図書] (計 0 件)

〔産業財産権〕

○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：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

特に無し。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

本田 数博 (HONDA KAZUHIRO)
神奈川工科大学・工学部・准教授
研究者番号：40257415

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：