

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 24 年 6 月 1 日現在

機関番号：12608

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2010 ～ 2011

課題番号：22860022

研究課題名（和文） シリコン量子ワイヤを用いた次世代太陽電池材料の開発

研究課題名（英文） Development of silicon quantum wire arrays for the next generation photovoltaics

研究代表者

黒川 康良 (YASUYOSHI KUROKAWA)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：00588527

研究成果の概要（和文）：

ナノシリカ粒子をエッチングマスクとすることで、直径 30nm という極小の径を有するシリコンナノワイヤ (SiNW) アレイを大面積化が可能な Metal assisted chemical etching 法にて作製することに成功した。光学特性評価では、作製された SiNW アレイの高い光閉じ込め効果を確認した。また、 Al_2O_3 を原子層堆積法により、SiNW 表面全体を覆うように製膜することに成功し、SiNW アレイを高品質化できることを実証した。最終的に初期的な SiNW 太陽電池構造を作製し、その発電を確認することができた。

研究成果の概要（英文）：

Using silica nanoparticles as an etching mask, SiNW arrays with the diameter of about 30 nm were successfully prepared by metal assisted chemical etching (MAE). Optical measurement revealed that prepared SiNW arrays have high optical confinement effect. The whole surface of SiNW arrays was successfully covered with Al_2O_3 thin films deposited by atomic layer deposition (ALD). As a result, the quality of the SiNW arrays was improved. Finally, SiNW solar cells were fabricated and the photovoltaic effect was confirmed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 22 年度	1,260,000	378,000	1,638,000
平成 23 年度	1,160,000	348,000	1,508,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,420,000	726,000	3,146,000

研究分野：ナノ半導体構造を利用した新型太陽電池

科研費の分科・細目：電気電子工学 電子・電気材料工学

キーワード：太陽電池、量子効果、バンドギャップ制御、シリコンナノワイヤ、光閉じ込め、エッチング、第三世代、ナノ構造

1. 研究開始当初の背景

(1) 研究の学術的背景

現在、太陽電池は低炭素社会実現への重要なエネルギー源として注目されており、世界的にも総生産量は増加の一途をたどっている。この中で、2009年にNEDOから発表

された太陽光発電技術開発ロードマップ『PV2030+』には新たに2050年に向けて新概念太陽電池材料の研究開発が盛り込まれた。二酸化炭素の総排出量を半減するには将来的に低コストで変換効率40%といった飛躍的な変換効率を実現できる材料が必要に

なると考えられているためである。

新概念太陽電池として最も有望視されているのが、量子効果を利用してバンドギャップ制御をし、それを積層することで幅広い太陽光を利用できるようにする試みである。結晶シリコンのみで太陽電池を作製した場合の理論限界効率は29%程度である。変換効率を40%まで向上させるには、シリコン以外の太陽電池材料を積層化する必要がある。しかしながら、低コスト化が比較的容易であり、無毒で大面積化に有利なIV族半導体だけでは、1.1eV-2.2eVの範囲に適切な太陽電池材料が存在しないことが分かる。これが現行の太陽電池材料のみでは低コストで変換効率40%実現を難しくしている理由の一つである。そこで、この空白域を埋めるためにシリコン系材料に量子サイズ効果を発現させ、バンドギャップ制御できる新概念太陽電池材料の開発が近年注目されている。直径がナノスケールのワイヤ状のシリコン結晶をシリコンナノワイヤと呼び、2005年以降太陽電池材料として研究発表がなされ始めた。これらの発表は、シリコンナノワイヤを光散乱層に用いることで、太陽電池の光電流を増加させる試みである。しかしながら、申請者による第一原理計算によると、シリコンナノワイヤにおいても直径を数ナノメートル程度に制御すれば、量子サイズ効果が発現し、バンドギャップの増加が見込めるという計算結果を得た。光散乱効果に加えて、バンドギャップ制御が可能であれば、高効率太陽電池材料として有望であると考え、本研究の着想に至った。

2. 研究の目的

本研究の目的は、シリコンナノワイヤに量子効果を発現させたシリコン量子ワイヤを用いた次世代太陽電池材料の開発し、それを用いた太陽電池を作製することである。この材料は、バンドギャップ制御可能であるため、低コスト化が可能なシリコンで、これまでにない高効率な太陽電池（第三世代太陽電池）を実現するポテンシャルを有している。

3. 研究の方法

(1) 平成22年度

Metal Assisted Etching 法により、シリコン量子ワイヤの作製を行う $\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HF}$ 溶液中にシリコン基板を浸し、銀ドットを析出させる。その銀ドットの密度を溶液中の Ag イオン濃度などを変化させながら制御し、エッチングされる幅を変化させることで直径数十ナノメートルのシリコンナノワイヤを作製する。作製されたシリコンナノワイヤを熱処理することで酸化させ、HF 溶液に浸すことで、シリコンナノワイヤの粒径を数ナノメートル程度まで小さくする。このときの酸化

条件・エッチング条件を変化させることでシリコン量子ワイヤを作製する。作製後には、走査型電子顕微鏡や透過型電子顕微鏡により、表面及び断面観察を行い、所望の構造が作製されているかを確認する。シリコンナノワイヤにおいては光散乱効果が強いことが知られているが、粒径の小さいシリコン量子ワイヤにおいても同様の効果が得られるかを透過率・反射率測定により確認する。

(2) 平成23年度

作製されたシリコン量子ワイヤの平均粒径を変化させて、フォトルミネッセンス測定を行い、発光波長が変化するかどうかを確認する。発光が十分な強度が得られない場合には、表面欠陥による再結合が顕著であると考えられるので、表面欠陥のパッシベーション法を確立する。高品質化に成功した後は、電気的特性を測定するため、シリコン量子ワイヤ上にドーピングされたアモルファスシリコン層をプラズマ CVD 法により堆積する。太陽電池構造の I-V 特性を評価し、光起電力が得られているか確認を行う。

4. 研究成果

(1) 平成22年度

無電解メッキ法及び Metal Assisted Etching 法により、シリコンナノワイヤアレイの作製を行った。無電解メッキ法では、硝酸銀+フッ酸溶液中にシリコン基板を浸し、銀ドットを析出させた。硝酸銀濃度 0.01M 以上にて、銀粒子が何層にも積み重なるように析出し、非析出部の形状がシリコンナノワイヤに適したものとなった。これをフッ酸+過酸化水素水に浸し、銀によるシリコンのエッチング効果により、シリコンナノワイヤの形成を行った。走査型電子顕微鏡による構造評価の結果、直径 30~150nm のシリコンナノワイヤアレイが基板全面に形成されていることを確認した。また、図1に示すようにエッチング時間によりワイヤ長を 480nm~14 μm まで

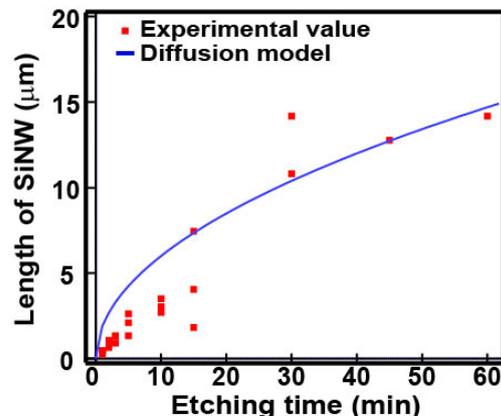


図1 MAE 法におけるエッチング時間と SiNW 長の関係

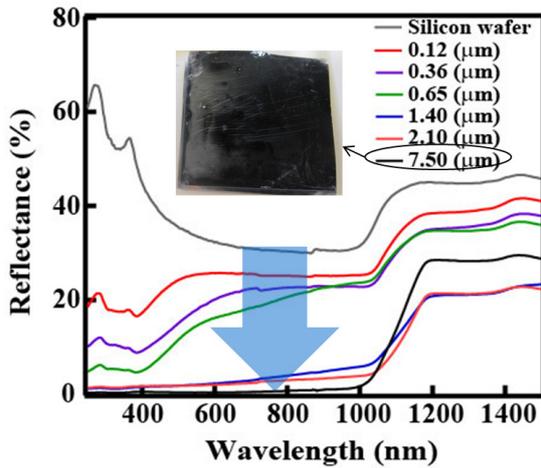


図2 MAE法により作製された SiNW アレイの反射率

で幅広く制御することに成功した。光学測定の結果、ワイヤ長 1.4 μm 以上の長さで 700nm 以下の波長域で反射率 3%以下、ワイヤ長 7.5 μm では 900nm 以下の波長域で反射率 1%以下と非常に高い光閉じ込め効果を有していることを確認した (図 2)。これは平坦なシリコン基板では数 100 μm の膜厚が必要であるところをわずか数 μm の長さで太陽光を十分吸収できることを示している。ワイヤ径をさらに小さくするため、酸化及びフッ酸溶液による酸化膜エッチングを行った。その結果、ワイヤ径を小さくすることには成功したが、表面張力によるワイヤ先端の凝集が問題となった。そこで、フッ酸溶液の代わりに蒸気フッ酸を用いることにより、酸化膜の除去を行ったところワイヤ先端の凝集を抑制することに成功した。

(2) 平成 23 年度

より正確に粒径を制御するため、ナノシリカ粒子をマスクとし、エッチングを行う Metal Assisted Etching with Silica nanoparticles (MACES) 法を行った。その結果、従来の方法では、直径 30~150nm のばらつきが存在したが、MACES 法ではナノシリカ粒子

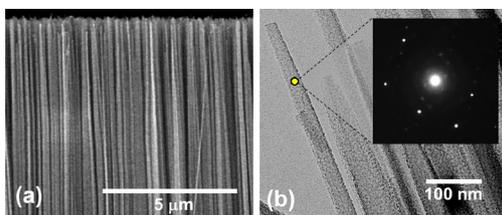


図 3 (a) MACES 法により作製された SiNW アレイの断面 SEM 像
(b) 断面 TEM 像及び電子線回折パターン

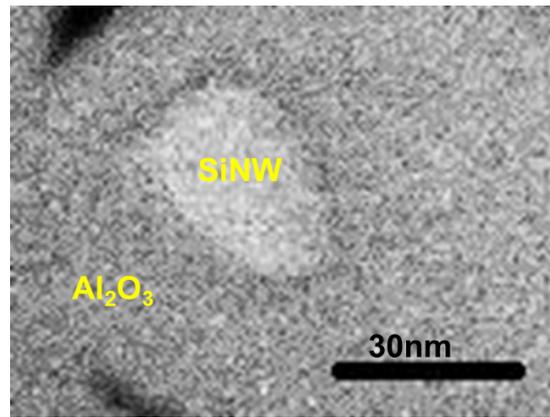


図 4 Al_2O_3 堆積後の SiNW の HAADF 像

の粒径 (30nm) と同等の直径を有する SiNW アレイの作製に成功した。また、溶液の pH を変化させることで、負に帯電したナノシリカ粒子の濃度を制御し、正に帯電したシリコンウエハ上にクーロン力を用いて吸着させるという方法により、SiNW 密度の制御にも成功した。30nm の極小な径で SiNW 密度の制御に成功した例は初めてである。

量子サイズ効果を発現させるにはさらなる直径の低減が必要であったため、酸化及びフッ酸蒸気エッチングを行った。その結果、この方法で SiNW 粒径を低減することができることを確認した。また、SiNW アレイの品質を向上させるため、シリコンの表面パッシベーション膜として有効な Al_2O_3 を原子層堆積法により、SiNW 全体を覆うように製膜することに成功し、そのパッシベーション効果により、表面再結合速度の低減を確認した。また、SOI 基板を利用して発電層が SiNW である初期的な太陽電池構造を作製し、開放電圧 110mV

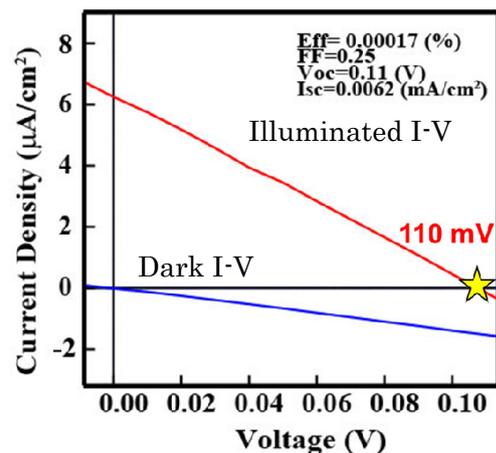


図 5 SiNW 太陽電池の I-V 特性

を得ることができた。最後に、量子効果を考慮したデバイスシミュレーションを行い、SiNW 直径とともにそのバンドギャップだけでなく、開放電圧も増加させることができることを確認した。

今後の展望は、SiNW 太陽電池の特性を改善するため、現在までに得られているシリコンナノワイヤ (SiNW) の直径は数 10nm 程度であり、量子サイズ効果を発現させるには、直径 4nm 以下のシリコンナノワイヤを形成する必要がある。現在では、高温酸化及びフッ酸蒸気エッチングを行うことで、直径の低減を行っているところであるが、高温酸化プロセスは結晶 Si そのものの品質を悪化させてしまう。従って、オゾンを用いた方法などにより、低温酸化プロセスを適応する必要がある。また、パッシベーション膜に関しては固定電荷量の影響などについても議論する必要がある。今後の課題となる。量子デバイスシミュレーションにおいては、SiNW のバンド構造の変化については触れていなかったが、直径数 nm の範囲ではバンド構造を考慮する必要がある。バンド構造の変化による有効質量の変化・光学定数の変化などを含めた詳細なシミュレーションを進めていく。

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 2 件)

1. 小長井誠、薄膜シリコン太陽電池の高効率化技術、応用物理 2010 年 5 月号、査読なし、79 巻、2010 年、393-403 ページ
2. Shinya Kato, Yuya Watanabe, Yasuyoshi Kurokawa, Akira Yamada, Yoshimi Ohta, Yusuke Niwa, and Masaki Hirota, Metal-Assisted Chemical Etching Using Silica Nanoparticle for the Fabrication of a Silicon Nanowire Array, JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 査読あり, 51, 2012, 02BP09, 10.1143/JJAP.51.02BP09

[学会発表] (計 1 3 件)

1. Yasuyoshi Kurokawa, Shinya Kato, Yuya Watanabe, Akira Yamada, Makoto Konagai, Silicon nanowire solar cells prepared by metal assisted chemical etching with silica nanoparticles, 8th Workshop on the Future Direction of Photovoltaics (invited), 2012/3/8-9, Tokyo
2. Shinya Kato, Yuya Watanabe, Yasuyoshi Kurokawa, Akira Yamada, Yoshimi Ohta, Yusuke Niwa, Masaki Hirota,

Preparation of a Diameter-controlled Silicon Nanowire Array by Metal Assisted Chemical Etching using Silica Nanoparticles (MACES), 4th International Forum on Multidisciplinary Education and Research for Energy Science, 2011/12/17-21, Honolulu, USA

3. Shinya Kato, Yuya Watanabe, Yasuyoshi Kurokawa, Akira Yamada, Yoshimi Ohta, Yusuke Niwa, Masaki Hirota, PREPARATION OF AL2O3-EMBEDDED SILICON NANOWIRE ARRAYS USING ATOMIC LAYER DEPOSITION, 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-21), 2011/11/27-12/2, Fukuoka
4. Shinya Kato, Yuya Watanabe, Yasuyoshi Kurokawa, Akira Yamada, Yoshimi Ohta, Yusuke Niwa, Masaki Hirota, Preparation of a Diameter-controlled Silicon Nanowire Array by Metal Assisted Chemical Etching using Silica Nanoparticles (MACES), Solid State Devices and Materials 2011, 2011/9/28-30, Nagoya
5. 渡邊裕也, 加藤慎也, 黒川康良, 山田明, 太田最実, 丹羽勇介, 廣田正樹, 太陽電池応用へ向けたシリコンナノワイヤの作製, 第 72 回秋季応用物理学学会学術講演会, 2011/8/29-9/2, 山形大学
6. Yasuyoshi Kurokawa, Shinya Kato, Yuya Watanabe, Akira Yamada, Yoshimi Ohta, Yusuke Niwa, Masaki Hirota, Investigation on the Open-circuit Voltage of Silicon Nanowire Solar Cell Structure for the Application to All Silicon Tandem Solar Cells, 7th International Conference on Si Epitaxy and Heterostructures (ICSI-7), 2011/08/28-09/01, Leuven, Belgium
7. Shinya Kato, Yuya Watanabe, Yasuyoshi Kurokawa, Akira Yamada, Yoshimi Ohta, Yusuke Niwa, Masaki Hirota, Preparation of Silicon Nanowire Arrays for the Application to the Next Generation Photovoltaics Materials, 7th International Conference on Si Epitaxy and Heterostructures (ICSI-7), 2011/08/28-09/01, Leuven, Belgium
8. 黒川康良, 加藤慎也, 渡邊裕也, 山田明,

量子効果を考慮したシリコンナノワイヤ太陽電池の電気伝導特性の解析, 第8回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 2011/6/30-7/1, Gifu

9. 加藤慎也, 渡邊裕也, **黒川康良**, 山田明, Metal assisted chemical etching によるシリコンナノワイヤアレイの作製, 第8回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 2011/6/30-7/1, Gifu
10. Shinya Kato, Preparation of silicon nanowire for next generation solar cells, The Third Energy-GCOE Career Development Program Forum, 2011年3月7日, Tokyo (Japan)
11. Shinya Kato, Preparation of silicon nanowire for next generation solar cells, Global-COE The Third International Forum On Multidisciplinary Education and for Energy Science, 2010年12月12日, Ishigaki-jima (Japan)
12. **黒川 康良**, 第三世代太陽電池研究開発の現状 —シリコン量子ドット・ワイヤを用いた新世代太陽電池—, 応用物理学会薄膜・表面物理分科会 第39回薄膜・表面物理基礎講座, 2010年11月25日, 早稲田大学 (東京)
13. Shinya Kato, Preparation of silicon nanowire for next generation solar cells, Korea-Japan top university league workshop on photovoltaic 2010, 2010年8月1日, KAIST (Korea)

[図書] (計1件)

1. **黒川康良**, 山田 繁, 小長井誠, シーエムシー出版, 超高効率太陽電池・関連材料の最前線 第4章 第2項, 2011年, p. 137~147

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 太陽電池およびその製造方法

発明者: 太田最実、丹羽勇介、福本貴文、山田明、**黒川康良**、加藤慎也

権利者: 太田最実、丹羽勇介、福本貴文、山田明、**黒川康良**、加藤慎也

種類: 特願

番号: 2011-128544

出願年月日: 2011/06/08

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://solid.pe.titech.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

黒川 康良 (KUROKAWA YASUYOSHI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号: 00588527

(2) 研究分担者

()

(3) 連携研究者

()