

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 21 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600041

研究課題名(和文) 切粉から光化学的溶解法によるシリコンナノパーティクルの創製と太陽電池への応用

研究課題名(英文) Fabrication of Si nanoparticles from Si swarf by use of photochemical dissolution and application to solar cells

研究代表者

小林 光 (KOBAYASHI, HIKARU)

大阪大学・産業科学研究所・教授

研究者番号：90195800

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：シリコン切粉を洗浄した後、粉碎法を用いてシリコンナノパーティクルを形成した。形成したシリコンナノパーティクルは約5nmに最大の体積分布を持った。HF処理を施したシリコンナノパーティクルは空気中で安定に存在し、1週間の放置によって形成される酸化膜の膜厚は、0.8nm程度であった。p型シリコンの切粉から形成したシリコンナノパーティクルを含むペーストをn型単結晶シリコン上に塗布、乾燥して太陽電池構造とした。この構造は、良好な整流性を示すと共に、光照射によって発電を行なった。シリコンナノパーティクルを硝酸によって酸化とその後の熱処理によって、接触抵抗が格段に低減して変換効率が向上した。

研究成果の概要(英文)：Si nanoparticles have been fabricated from Si swarf by use of milling methods. Produced Si nanoparticles possess the maximum volume distribution of ~5 nm. Si nanoparticles with the HF treatment are stable in air, i.e., only 0.8 nm SiO₂ formation by leaving in air for a week. Solar cells with the p-type Si nanoparticles/n-Si substrates are fabricated. The solar cells show good rectifying behavior and photoresponse. The nitric acid treatment followed by the heat treatment greatly decreases contact resistance and the conversion efficiency was markedly improved.

研究分野：半導体材料・プロセス

キーワード：シリコンナノパーティクル 太陽電池 硝酸酸化

1. 研究開始当初の背景

シリコンナノパーティクルは従来では、レーザーアブレーション法や CVD 法など高コストで大量生産が困難な方法で形成されてきた。従来の方法でシリコンナノパーティクルを形成するには、高価な装置が必要でさらにスループットが低い。インゴットをスライスしてシリコンウェーハを製造する際にシリコンウェーハとほぼ同じ重量大量生成し、産業廃棄物として処理されているシリコン切粉を用いてシリコンナノパーティクルを形成し、このシリコンナノパーティクルから太陽電池を創製すれば、高効率化と低コスト化を同時に達成できると発想した。

2. 研究の目的

太陽電池の変換効率は半導体のバンドギャップに大きく依存し、バンドギャップの異なる二種以上の半導体を用いれば変換効率は飛躍的に向上する。シリコンナノパーティクルは、量子サイズ効果によってバンドギャップが拡大する。例えば、粒子サイズが 2.4nm、4.5nm のシリコンナノパーティクルのバンドギャップは、それぞれ 2.2eV、1.7eV と計算されている。これらのバンドギャップが 2.2eV、1.7eV のナノパーティクルを用いてトップセルとミドルセルを、またボトムセルとして結晶シリコンを用いた場合、理論変換効率は 54% となる。これは、結晶シリコン太陽電池の理論変換効率 28% の約 2 倍の高い値である。

シリコンインゴットをスライスしてウェーハを製造する際に生成する切粉を用いてシリコンナノパーティクルを形成する。シリコンナノパーティクルの形成法として、粉碎法と光化学的溶解法という安価で大量生産に適用できる方法を開発する。シリコンナノパーティクルの粒径を制御して、バンドギャップをコントロールする方法を見出す。次に、シリコンナノパーティクル同士及び基板との電気接触を取る方法を開発する。

3. 研究の方法

1) シリコンナノパーティクルの創製技術の開発

ビーズミル粉碎法と光化学的溶解法で、サイズ制御性良くシリコンパーティクルを創製する技術を開発する。

2) シリコンナノパーティクルのサイズとバンドギャップの関係の解明

シリコンナノパーティクルのサイズは TEM と X線回折 (XRD) のピーク幅の解析から求める。バンドギャップは、フォトルミネッセンス及び可視・紫外スペクトルから求める。

3) シリコンナノパーティクルの電気的接触

達成と pn 接合形成技術の開発

シリコンナノパーティクル同士を電氣的に接触させる方法を確立する。硝酸酸化法を特に詳しく検討する。この方法では、濃度 68% の共沸硝酸に浸漬するだけで、シリコンナノパーティクルの表面上に超高性能の極薄酸化膜を形成できる。900 程度の加熱処理によって酸化膜が融解し、酸化膜同士が接着する。

4. 研究成果

p 型シリコンインゴットを切断してシリコンウェーハを製造する際に生成したシリコン切粉を洗浄後、ビーズミル粉碎法を用いてシリコンナノパーティクルを形成した。形成したシリコンナノパーティクルは、直径 13nm に最大分布を持った (図 1)。

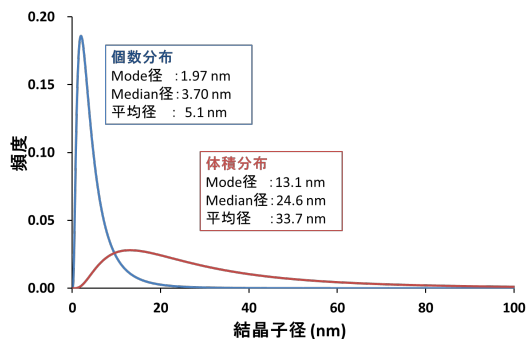


図 1 シリコンナノパーティクルの粒径分布

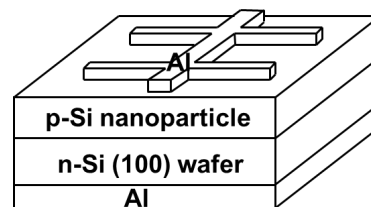


図 2 シリコンナノパーティクルを用いた太陽電池の構造

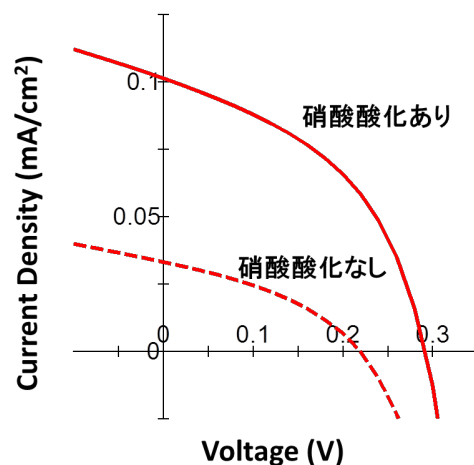


図 3 シリコンナノパーティクルを用いた太陽電池の電流 電圧特性

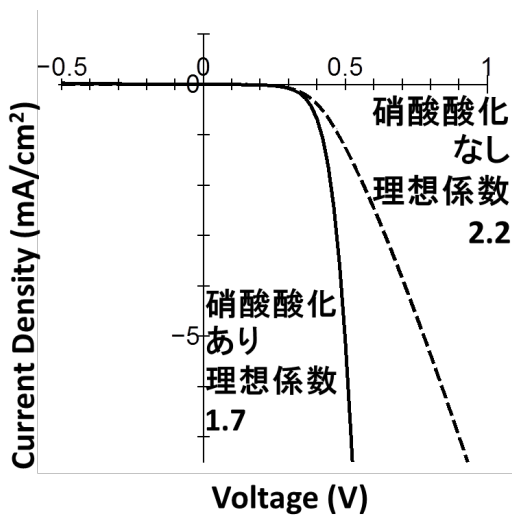


図4 シリコンナノパーティクルを用いた太陽電池の暗電流

これをn型シリコン基板の上に塗布乾燥した。その後、表面と裏面に電極を形成して太陽電池構造とした(図2)。この構造は、良好な整流性を示し、光電変換が可能であることがわかった(図3)。しかし、理想因子は、2.2以上と大きく、この原因は抵抗成分によるものであることがわかった(図4)。シリコンナノパーティクルを硝酸酸化しその後窒素中で熱処理を施すことによって理想因子が1.7以下に向上し、抵抗成分が大幅に低減したことがわかった。硝酸酸化によって太陽電池の変換効率が、大幅に向上した(図3)。硝酸酸化によって約1nmの極薄酸化膜が形成され、熱処理によってこれが融解して隣接するシリコンナノパーティクル及びシリコン基板との電気的接触が向上した結果と結論した。

形成したシリコンナノパーティクルを溶媒中に分散し紫外光照射した際、緑色～青色発光を得た(図5)。入射光のエネルギーを増大した場合、発光色が変化した(図6)。これは、シリコンナノパーティクルがサイズ分布を持ち、高エネルギーの光を照射した場合、より小さくバンドギャップの広いシリコンナノパーティクルが光励起するためであると結論した(図7)。また、ピーズミル粉



図5 シリコンナノパーティクル溶液の発光

砕法でより小さなシリコンナノパーティクルを形成した場合、その発光エネルギーが増大することがわかった(図8)。

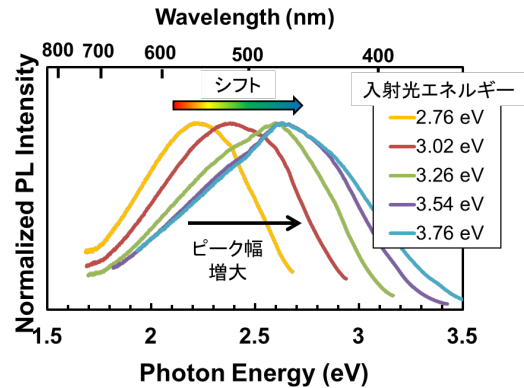
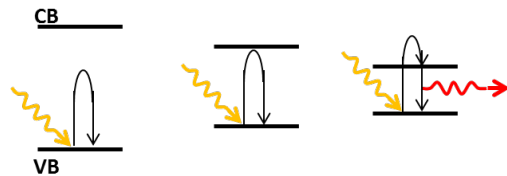


図6 シリコンナノ粒子溶液の蛍光波長の励起波長依存性

励起波長に依存する原因

- ・低エネルギー(長波長)の光で励起



- ・高エネルギー(短波長)の光で励起

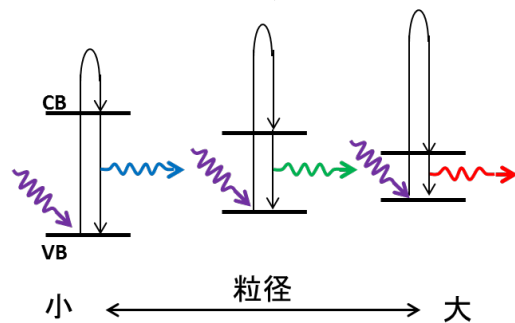


図7 シリコンナノ粒子溶液の蛍光波長の励起波長依存性のメカニズム

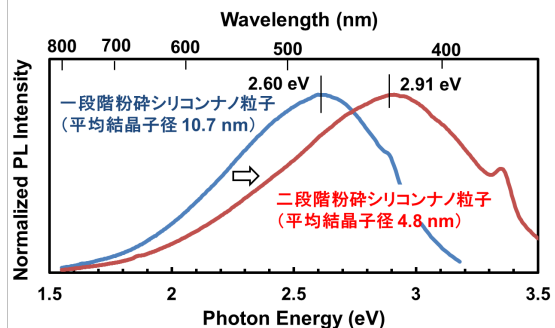


図8 シリコンナノパーティクル溶液の蛍光波長の粒径依存性

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)

M. Maeda, K. Imamura, T. Matsumoto, and H. Kobayashi, Fabrication of Si nanoparticles from Si swarf and application to solar cells, Appl. Phys. Lett. **312**, 39-42 (2014).

T. Matsumoto, M. Maeda, J. Furukawa, W.-B. Kim, H. Kobayashi, Si nanoparticles fabricated from Si swarf by photochemical method, J. Nanopart. Res., **16**, 2240-1-7 (2014).

〔学会発表〕(計2件)

M. Maeda, T. Matsumoto, H. Kobayashi, "Photoluminescence properties of Si nanoparticles fabricated from Si swarf: fluorescence enhancement by organic molecules", International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISPIC) XVII, Sep. 7-12, 2014, Fukuoka.

小林光, 切粉からのシリコンナノパーティクルの形成とその応用, 半導体ネットおかやま例会, 2013年8月23日, 岡山.

〔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：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/fcm/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 光(こばやし ひかる)
大阪大学産業科学研究所・教授
研究者番号：90195800

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：