

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 1 日現在

機関番号：32657

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26390105

研究課題名(和文) シリコンナノ粒子太陽電池の簡易製造技術の構築と最適な光電変換層による変換効率向上

研究課題名(英文) Established facile preparation technology of silicon nanoparticles based solar cells and improved power conversion efficiency by formation of optimal photoelectric conversion

研究代表者

佐藤 慶介 (Sato, Keisuke)

東京電機大学・工学部・准教授

研究者番号：70366384

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：シリコンナノ粒子太陽電池は、原料費の大幅削減により太陽電池の価格低減が見越せるだけでなく、エネルギー変換効率も理論上50%以上に向上できるため、太陽電池の普及拡大に向けて期待されている。本研究では、不純物ドーピングしたシリコンナノ構造体を安価な化学的手法により創製し、安価な有機系導電性ポリマーと複合化することにより低コストかつ高効率な太陽電池を開発する。本研究成果として、シリコンナノ構造体への不純物ドーピング技術、ナノ構造体表面のパッシベーション技術、ナノ構造体のサイズ制御技術、シリコンナノ構造体を用いた太陽電池の簡易創製技術を確立し、さらにエネルギー変換効率の向上に最適な光電変換層を構築した。

研究成果の概要(英文)：Silicon (Si) nanoparticles-based solar cells have been attracting significant attention because of the possession of greater advantages such as low production cost of the solar cells. In this research project, we develop hybrid solar cells that combine impurity (i. e., phosphorus (P) or boron (B))-doped Si nanostructures with conducting organic polymers so as to reduce the production cost and improve the power conversion efficiency (PCE). We have succeed in establishing the impurity-doping, surface-passivation and size-control techniques of Si nanostructures, and also facile preparation technique of impurity-doped Si nanostructures-based solar cells. Additionally, the hybrid solar cells combining the P-doped Si nanostructures with the polymers attained a higher PCE compared to the hybrid solar cells combining the B-doped Si nanostructures with the polymers. From this result, we constructed optimal photoelectric conversion layer in hybrid solar cells, which can improve the PCE.

研究分野：ナノ多機能材料創製

キーワード：シリコンナノ構造体 量子ドット 有機材料 複合材料 不純物ドーピング 化学的合成法 太陽電池
エネルギー変換効率

1. 研究開始当初の背景

現在、結晶シリコンとアモルファスシリコンで構成されるシリコン太陽電池は、光電変換材料の劣化が少なく、長期間にわたり安定したエネルギー変換効率が得られるため、一般家庭や施設等で再生可能なエネルギー源として最も普及されており、電力用太陽電池の生産量の大半を占めている。国内における太陽電池の普及拡大には、シリコン太陽電池の価格低減、さらには理論限界(約30%)に近づいているエネルギー変換効率の向上が必須となる。この課題を克服するために、近年、シリコンナノ粒子を用いた量子ドット太陽電池の開発が進められている。シリコンナノ粒子の利用は、原料費の大幅削減により太陽電池の価格低減が見越せるだけでなく、エネルギー変換効率も理論上50%以上に向上できるため、太陽電池の普及拡大に向けた最重要材料の一つと考えられている。しかしながら、シリコンナノ粒子太陽電池のエネルギー変換効率は現状12.6%程度であり、理論限界に近づけるための光電変換層の最適化が必要不可欠となっている。また、シリコンナノ粒子の生成方法には物理気相成長法等を採用しているため、太陽電池の製造コスト面で現行のシリコン太陽電池に比べて大幅な削減ができるとは言えず、より簡易でかつ安価な製造技術の考案が必要となっている。以上の点について改善策を考案することが普及拡大に向けた高エネルギー変換効率かつ低コスト太陽電池開発の鍵となる。

2. 研究の目的

本研究では、シリコンナノ粒子を用いた太陽電池の簡易創製とそのエネルギー変換効率向上を目指し、以下の4項目を目的としている。

- (1) シリコンナノ粒子内への不純物ドーピング技術の確立およびキャリア輸送機構の解明
- (2) 不純物ドーブシリコンナノ粒子への表面パッシベーションによるキャリア再結合抑制技術の確立
- (3) 不純物ドーブしたシリコンナノ粒子のサイズ制御技術の確立およびバンドギャップとキャリア輸送効率の探究
- (4) シリコンナノ粒子を用いた太陽電池の簡易創製技術の構築および光電変換層の最適化

3. 研究の方法

- (1) シリコンナノ粒子内への不純物ドーピング技術の確立およびキャリア輸送機構の解明

不純物材料には、リンとボロンを用いた。リンドーブシリコンナノ構造体は、研究代表者が考案した安価かつ簡易な化学的手法を用いて創製した。具体的には、ポリプロピレン容器内に原料であるシリコン基板とリン粉末、化学反応剤であるフッ化水素酸と硝酸

を混合させた溶媒をそれぞれ設置し、容器を蓋で閉じ密閉状態にすることで、気化した化学反応剤とシリコン/リンとの化学反応によりシリコン基板上に $\text{NH}_4\text{:SiF}_6\text{/PO}_4$ 複合微結晶粒子を生成した。一方、ボロンドープシリコンナノ構造体は、研究代表者が考案した安価かつ簡便な化学反応剤による高速攪拌技術を用いて創製した。具体的には、シリコン/ボロン混合粉末を1100°Cの温度で加熱処理し、その後、容器内に加熱処理した混合粉末、化学反応剤であるフッ化水素酸/硝酸混合溶媒を添加し、高速攪拌処理することでボロンドープシリコンナノ粒子を生成した。生成したナノ構造体の化学的組成、結晶構造、電気伝導について評価した。

- (2) 不純物ドーブシリコンナノ粒子への表面パッシベーションによるキャリア再結合抑制技術の確立

リンドーブシリコンナノ構造体表面の欠陥構造について評価した。また、表面パッシベーション材料と欠陥構造の関係について調査した。

- (3) 不純物ドーブシリコンナノ粒子のサイズ制御技術の確立およびバンドギャップとキャリア輸送効率の探究

不純物ドーブシリコンナノ構造体の形態について評価した。また、リンドーブシリコンナノ構造体に対して、価電子帯と伝導帯のエネルギー準位ならびにバンドギャップについて評価した。さらに、本研究で開発するリンドーブシリコンナノ構造体を用いた太陽電池の光キャリア輸送において、ナノ構造体の価電子帯/伝導帯のエネルギー準位に適切なHOMO/LUMOのエネルギー準位を有する有機系導電性ポリマー材料について調査した。

- (4) シリコンナノ粒子を用いた太陽電池の簡易創製技術の構築および光電変換層の最適化

本研究では、太陽電池の製造コストを大幅に削減するために、不純物ドーブシリコンナノ構造体と安価な有機系導電性ポリマーを複合化した太陽電池を製造した。リンドーブシリコンナノ構造体を用いた太陽電池は、以下の手順で作製した。シリコン基板上に $\text{NH}_4\text{:SiF}_6\text{/PO}_4$ 複合微結晶粒子層を直接形成し、その複合微結晶粒子表面に導電性ポリマー層(ポリ(4-スチレンスルホン酸)をドーブしたポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン); PEDOT:PSS)をスピコートした。その後、表面電極として導電性ポリマー層表面に櫛型銀電極、裏面電極としてシリコン基板裏面に銀電極を形成することで太陽電池を作製した。一方、ボロンドープシリコンナノ構造体を用いた太陽電池は、以下の手順で作製した。シリコン基板上にボロンドープシリコンナノ粒子層をスピコートにより形成した。このとき、ナノ粒子を基板上に効果的に塗布するために、テクスチャー構造を形成した基板を用いた。その後、ナノ粒子表面に

導電性ポリマー層 (PEDOT:PSS) をスピンコートし、表面電極として導電性ポリマー層表面に櫛型銀電極、裏面電極としてシリコン基板裏面にアルミニウム電極を形成することで太陽電池を作製した。太陽電池の性能評価は、ソーラーシミュレータによる電流密度 - 電圧測定により行った。

4. 研究成果

(1) シリコンナノ粒子内への不純物ドーピング技術の確立およびキャリア輸送機構の解明

安価かつ簡易な化学的手法を用いて生成したリンドープシリコンナノ構造体の化学的組成と結晶構造についてフーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) と X 線回折 (XRD) を用いて分析した結果、このナノ構造体はリン酸化合物とフッ化シリコンがアンモニウムとイオン結合された状態で構成された $\text{NH}_4\text{:SiF}_6/\text{PO}_4$ 複合微結晶粒子であることが示唆された。

安価かつ簡便な化学反応剤による高速攪拌技術を用いて生成したボロンドープシリコンナノ構造体の化学的組成について X 線光電子分光 (XPS) を用いて分析した結果、ボロン原子がシリコンナノ粒子コア部分の置換位置に B-Si 結合として局在していることを明らかにした。

ボロンドープシリコンナノ構造体の化学的組成について顕微ラマン分光法を用いてさらに分析した結果、ボロン原子がナノ粒子コア内に高濃度ドーピングされていることを示す Fano 効果によるブロードニング現象を確認し、ボロン原子が電気的に活性化されていることが示された。

ボロンドープシリコンナノ構造体の電気伝導について電流 - 電圧測定により評価した結果、ボロンドープシリコンナノ粒子はボロンを添加していないシリコンナノ粒子に比べて 2 桁近く導電率が向上することを確認した。

(2) 不純物ドーピングシリコンナノ粒子への表面パッシベーションによるキャリア再結合抑制技術の確立

リンドープシリコンナノ構造体表面の欠陥構造について電子スピン共鳴 (ESR) を用いて分析した結果、このナノ構造体はリン酸化合物とフッ化シリコンが共にアンモニウムとイオン結合した状態になっているため、光キャリア (電子と正孔) の再結合を引き起こす不対電子等の欠陥に由来する信号は検出されなかった。

リンドープシリコンナノ構造体の表面に炭素と水素から成る化合物 (CH 系化合物) をパッシベーションさせたところ、光キャリア再結合の抑制を保持させた状態、つまり欠陥を生成させずにアンモニウムの部分を CH 系化合物に置換させることに成功した。

(3) 不純物ドーピングシリコンナノ粒子のサイズ制御技術の確立およびバンドギャッ

プとキャリア輸送効率の探究

リンドープシリコンナノ構造体の粒子サイズについて走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて分析した結果、約 700nm の直径から成る微結晶粒子であることが示された。

リンドープシリコンナノ構造体の形態について SEM を用いてさらに分析した結果、 $\text{NH}_4\text{:SiF}_6/\text{PO}_4$ 複合微結晶粒子は Hexoctahedro 形状をしており、シリコン基板表面上に数珠つなぎに形成されていることを確認した。

リンドープシリコンナノ構造体の価電子帯と伝導帯のエネルギー準位レベルとバンドギャップについてイオン化エネルギー測定と紫外・可視・近赤外分光 (UV/VIS/NIR) を用いて分析した結果、このナノ構造体のバンドギャップは 3.45eV であり、価電子帯と伝導帯のエネルギー準位レベルはそれぞれ 5.75eV と 2.3eV に位置していることが示唆された。

本研究で開発するリンドープシリコンナノ構造体を用いた太陽電池において、ナノ構造体の価電子帯と伝導帯のエネルギー準位レベルに対して最適な光キャリア (電子と正孔) 輸送を可能にする有機系導電性ポリマー材料は 5.1eV に HOMO エネルギー準位レベルを、3.5eV に LUMO エネルギー準位レベルを有する PEDOT:PSS であることを明らかにした。

ボロンドープシリコンナノ構造体の粒子サイズについて高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM) を用いて分析した結果、約 4nm の平均直径から成るナノ粒子であることが示された。

ボロンドープシリコンナノ構造体の形態について HRTEM を用いてさらに分析した結果、球形状のナノ粒子が形成されていることを確認した。

(4) シリコンナノ粒子を用いた太陽電池の簡易創製技術の構築および光電変換層の最適化

リンドープシリコンナノ構造体を光電変換層に用いた太陽電池は、これまでに報告されているシリコン微結晶粒子と有機系導電性ポリマーで構成された太陽電池に比べて、4.45% の高いエネルギー変換効率を得ることができた。

リンドープシリコンナノ構造体を用いた太陽電池は、シリコン基板に対して数珠状に $\text{NH}_4\text{:SiF}_6/\text{PO}_4$ 複合微結晶粒子を形成することができたため、微結晶粒子/導電性ポリマー界面で解離した電子を効果的に裏面電極まで輸送させたことで約 30 mA/cm² の高い電流密度を得ることができた。

ボロンドープシリコンナノ構造体を光電変換層に用いた太陽電池は、ボロンを添加していないシリコンナノ粒子を用いた太陽電池に比べて 2 倍以上高い 2.34% のエネルギー変換効率を得ることができた。

ボロンドープシリコンナノ構造体を用いた太陽電池は、シリコン基板表面のテクスチ

ヤー構造上にナノ粒子を一様に形成することができず、その結果、リンドーブシリコンナノ構造体を用いた太陽電池の半分程度のエネルギー変換効率しか得ることができなかった。

(5) まとめ

本研究では、当初の目的であった安価かつ簡便な化学的手法によるシリコンナノ構造体への不純物ドーピング技術とサイズ制御技術を確立することができた。また、リンドーブシリコンナノ構造体表面の欠陥状態に関して明確にすることができ、その表面を欠陥の生成なしに炭素系材料でパッシベーションする技術に関して確立できた。さらに、不純物ドーブシリコンナノ構造体を用いた太陽電池の簡易創製技術の確立とエネルギー変換効率を向上できる最適な光電変換層を構築することができた。今後の展望として、本研究で開発したシリコンナノ粒子太陽電池は不純物ドーブシリコンナノ粒子間ならびにナノ粒子/電極間の光キャリア輸送効率をより向上させることでエネルギー変換効率の更なる改善が見込めるため、光キャリア輸送効率を向上できる光電変換層の構築に努める。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 7 件)

Y. Sugano, K. Sato, N. Fukata, K. Hirakuri, “Improved separation and collection of charge carriers in micro-pyramidal-structured silicon/PEDOT:PSS hybrid solar cells”, *Energies*, Vol. 10, Issue 4, p. 420 (13 page), (2017), DOI:10.3390/en10040420, 査読有.

Y. Sugano, K. Sato, N. Fukata, K. Hirakuri, “Effect of texture of antireflection layer on photovoltaic performance of silicon/PEDOT:PSS hybrid solar cells”, *Journal of Nanotechnology and Materials Science*, Vol. 4, Issue 1, pp. 1-8, (2017), DOI:10.15436/2377-1372.17.1365, 査読有.

K. Sato, Y. Sugano, K. Hirakuri, N. Fukata, “Cell performances of inorganic-organic hybrid solar cells using fluorosilicate/phosphorus oxide composite microparticles”, *Advances in Science and Technology*, Vol. 98, pp. 26-31, (2017), DOI:10.4028/www.scientific.net/AST.98.26, 査読有.

佐藤慶介、井口翼、加藤桂太、平栗健二、“かき混ぜるだけで作れる高品質蛍光ナノ粒子”、(株)化学工業社 ケミカルエンジニアリング、Vol. 62、No. 5、pp. 36-43、2017年、査読無.

佐藤慶介、北澤駿、平栗健二、“多色発光・高生産性を可能にしたシリコンナノ粒子の簡易創製技術”、(株)化学工業社 化学工業、Vol. 66、No. 1、pp. 34-40、2015

年、査読無.

佐藤慶介、北澤駿、平栗健二、“低環境負荷型発光性シリコンナノ粒子の開発”、(株)化学工業社 ケミカルエンジニアリング、Vol. 59、No. 5、pp. 21-27、2014年、査読無.

K. Sato, S. Kitazawa, K. Hirakuri, “Developing luminous silicon nanoparticles produced in simple devices”, *Convertech & e-Print*, Vol. 4, No. 3, pp. 18-23, May/June 2014, 査読無.

[学会発表](計 35 件)

佐藤慶介、“かき混ぜるだけで創れる高品質蛍光ナノ粒子”、JST 新技術説明会、2016年10月20日、JST 東京本部別館ホール(東京都千代田区)。

T. Iguchi, K. Sato, K. Hirakuri, “Doping and optical characterization of phosphorus atoms in silicon nanoparticles”, *AsiaNano 2016 Asian Conference on Nanoscience and Nanotechnology*, October 11, 2016, 札幌コンベンションセンター(北海道札幌市)。

K. Kato, K. Sato, K. Hirakuri, “Reactivation and characterization of boron-impurities in silicon quantum dots”, *AsiaNano 2016 Asian Conference on Nanoscience and Nanotechnology*, October 11, 2016, 札幌コンベンションセンター(北海道札幌市)。

[Invited talk] K. Sato, K. Hirakuri, N. Fukata, “Functional inorganic nanoparticles for biomedical and optoelectronic applications”, *EMN Meeting on Photonics 2016*, September 21, 2016, Barcelona (Spain).

菅野裕希、佐藤慶介、平栗健二、“無機有機太陽電池のセル性能におけるSiナノ粒子の影響”、第77回応用物理学学会秋季学術講演会、2016年9月15日、朱鷺メッセ(新潟県新潟市)。

佐藤慶介、“製造コストを格段に抑えた手法で創る高輝度蛍光粉末”、産学公金交流会、2016年9月14日、東京電機大学 東京千住キャンパス(東京都足立区)。

加藤桂太、佐藤慶介、平栗健二、“ボロンドープシリコン量子ドットの創製～光学的・電気的特性におけるボロンの効果～”、第49回照明学会全国大会、2016年9月1日、日本大学駿河台キャンパス(東京都千代田区)。

井口翼、佐藤慶介、平栗健二、“光学的手法を用いたシリコンナノ粒子内のリン状態評価”、第49回照明学会全国大会、2016年9月1日、日本大学駿河台キャンパス(東京都千代田区)。

K. Sato, Y. Sugano, N. Fukata, K. Hirakuri, “Cell performances of inorganic-organic hybrid solar cells using fluorosilicate/phosphorus oxide composite microparticles”, *5th International Conference “Smart and Multifunctional*

Materials, Structures and Systems”, June 6, 2016, Perugia (Italy).

K. Sato, Y. Sugano, N. Fukata, K. Hirakuri, “Development of $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ microparticles for the realization of facile preparation of solar cell materials”, 4th Nano Today Conference, December 9, 2015, Dubai (UAE).

[講演会講師] 佐藤慶介、“シリコン量子ドットの合成と発光色制御、発光効率向上”、量子ドットセミナー「量子ドットの作製技術とディスプレイ、LED への応用」, 2015 年 12 月 4 日、技術情報協会（東京都品川区）。

K. Sato, N. Fukata, K. Hirakuri, “Cell performances of ammonium hexafluorosilicate microparticle/organic polymer hybrid solar cells”, The 3rd Asia-Pacific Conference on Life Science and Engineering, November 19, 2015, Chiang Mai (Thailand).

Y. Sugano, K. Sato, N. Fukata, K. Hirakuri, “Development of inorganic-organic solar cells consisting of silicon/phosphorus micro-composites”, The 3rd Asia-Pacific Conference on Life Science and Engineering, November 19, 2015, Chiang Mai (Thailand).

佐藤慶介、“ナノシリコン～光り輝く新素材～”、大学・大企業（特許・技術）説明会、2015 年 11 月 9 日、地方独立行政法人 東京都立産業技術研究センター（東京都江東区）。

Y. Sugano, K. Sato, N. Fukata, K. Hirakuri, “Development of inorganic-organic solar cells with micro-textured structures”, European Materials Research Society 2015 Fall Meeting, September 15, 2015, Warsaw (Poland).

菅野裕希、佐藤慶介、深田直樹、平栗健二、“表面改質技術を用いた無機有機太陽電池の開発”、第 62 回応用物理学会春季学術講演会、2015 年 3 月 11 日、東海大学湘南キャンパス（神奈川県平塚市）。

K. Sato, M. Dutta, N. Fukata, “Inorganic-organic core-shell nanowire solar cells with excellent light-trapping properties”, Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coatings & Interfaces, December 9, 2014, Hawaii (USA).

佐藤慶介、“高輝度蛍光粉末の革新的簡易創製技術”、JST 新技術説明会、2014 年 10 月 21 日、JST 東京本部別館ホール（東京都千代田区）。

北澤駿、佐藤慶介、深田直樹、平栗健二、“新規化学成長法による $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 微粒子の作製”、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、2014 年 9 月 19 日、北海道大学札幌キャンパス（北海道札幌市）。

K. Sato, M. Dutta, N. Fukata, “Cell performances of length-tunable silicon

nanowire/polymer hybrid solar cells”, Sixteenth Annual Conference YUCOMAT 2014, September 4, 2014, Herceg Novi (Montenegro).

〔産業財産権〕

出願状況（計 2 件）

名称：p 型不純物含有シリコンナノ粒子の製造方法、太陽電池素子の製造方法、及び半導体デバイスの製造方法

発明者：佐藤慶介、平栗健二、加藤桂太、菅野裕希

権利者：学校法人東京電機大学

種類：特許権

番号：特願 2017-031342

出願年月日：2017 年 2 月 22 日

国内外の別：国内

名称：n 型不純物含有シリコンナノ粒子の製造方法、太陽電池素子の製造方法、及び半導体デバイスの製造方法

発明者：佐藤慶介、平栗健二、井口翼、菅野裕希

権利者：学校法人東京電機大学

種類：特許権

番号：特願 2017-031317

出願年月日：2017 年 2 月 22 日

国内外の別：国内

取得状況（計 1 件）

名称：シリコンナノ粒子/シリコンナノワイヤ複合材料、太陽電池、発光デバイス、及び製造法

発明者：深田直樹、佐藤慶介

権利者：独立行政法人物質・材料研究機構

種類：特許権

番号：特許第 5733655 号

取得年月日：2015 年 4 月 24 日

国内外の別：国内

〔その他〕

ナノエネルギー研究室ホームページ

<http://www.eee.dendai.ac.jp/eee/lab/sato/sato.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

佐藤 慶介 (SATO, Keisuke)

東京電機大学・工学部・准教授

研究者番号：70366384