

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 10 月 19 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600049

研究課題名(和文) 金属誘起層交換成長を利用したガラス基板上へのSiナノ構造太陽電池の作製

研究課題名(英文) Formation of Si nanostructure solar cells on glass substrates using aluminum induced crystallization

研究代表者

深田 直樹 (Fukata, Naoki)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・グループリーダー

研究者番号：90302207

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(Si)結晶をSiではない異種基板上、例えば安価なガラス基板上に形成することを目的として研究を行った。

具体的には、アルミニウム誘起層交換成長法を利用し、石英ガラス基板上へのSi結晶の形成実験を行った。結晶化の条件を透過電子顕微鏡(TEM)、電子後方散乱(EBSD)およびラマン分光により調べた。その結果、(111)方向に面内垂直配向した最大384 μ mのグレインを形成することができた。この値は、これまでにAIC関連で報告されている中で最大のグレインサイズである。こ更に、形成できたSi多結晶膜をテンプレートとした固相エピタキシャル成長およびSiナノワイヤの成長も実証できた。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to form crystalline Si layer on foreign substrates. To realize this, Si crystal growth on quartz substrates was carried out by using aluminum induced crystallization (AIC). The characterizations were done by transmission electron microscope (TEM), electron backscattering diffraction (EBSD), and Raman spectroscopy. The orientation fraction and grain size were controlled by modulating the annealing temperature and sample thickness. We successfully formed (111)-orientated grains up to 0.384 mm in size at a rate of 99% in a 50 nm-thick sample annealed at 673-1003 K. Furthermore, the real applications of AIC poly-Si as a growing template were demonstrated through silicon thin-film and nanowire formations.

研究分野：半導体物性工学

キーワード：結晶成長 シリコン 多結晶 太陽電池

1. 研究開始当初の背景

太陽電池は21世紀のクリーンエネルギーの代表であり、多結晶シリコン (Si) が原料の安全性、資源の豊富性、製造コストおよび変換効率の観点で太陽電池材料の主流となっている。多結晶 Si の代わりに結晶 Si を利用すれば変換効率を上げることができるが、生産コストの上昇は避けられない。また多結晶/単結晶型ともに、バルク状の結晶からウェハを切り出す際の削りしろが原料 Si の半分程度を占め、削りしろの問題解決も Si 太陽電池では重要である。そこで、Si 使用量の削減と変換効率の向上を両立できる新規 Si 系太陽電池材料の開発が求められている。もし、Si ナノ構造体を利用できれば、Si 材料の大幅削減ができる。これまでに、Si ナノ構造を利用した太陽電池の研究例が多数報告されているが、変換効率は3-5%程度のもが多く、最大でも10%程度である。

研究代表者は、2002年からSiナノワイヤの研究を開始し、Siナノワイヤの成長制御、不純物ドーピングによるpn制御、ナノワイヤ中の不純物の状態評価技術を確立した。以上の技術を応用し、2009年から国内において逸早くナノワイヤを利用した太陽電池研究を開始した。現時点で、動径方向内部にpn接合を形成したSiナノワイヤ太陽電池及びp型有機導電性ポリマーとのハイブリッド太陽電池において7.0%、9.3%の変換効率を達成できている。何れの値も、Siナノ構造を利用した太陽電池では高い値となっている。しかし、Si基板を使用している限りでは、Si使用量の大幅削減はできない。そこで、ガラス基板上にSi太陽電池セルを形成するためのSi薄膜形成技術が重要であった。

2. 研究の目的

研究開始当初の背景でも述べたように、現在の太陽電池の主流は多結晶Siを用いたものであるが、材料の種類・構造等の革新なくしてはこれ以上の性能向上は見込めない。本研究では、動径方向内部にpn接合を形成したSiナノワイヤからなる新しい太陽電池材料を開発し、最終的にはSiナノ構造からなる太陽電池をガラス基板上に形成するための技術を確立する。ガラス基板上への形成によりSi材料の使用量を現行の1/100程度まで削減でき、構造制御による変換効率の向上をも両立したこれまでに無い新しい次世代シリコン太陽電池材料開発における基礎・基盤技術を確立することが目的である。Al誘起層交換 (AIC: Al Induced Crystallization) 成長を利用してガラス基板上にp⁺-Si結晶膜を形成し、ドライエッチング技術によりガラス基板上に形成されたSi薄膜をナノワイヤ化或いはSi薄膜上にナノワイヤを成長することが本研究の特徴である。

3. 研究の方法

本研究では、動径方向内部にpn接合を有

し、成長軸方向にテーパ構造を持つSiナノワイヤをガラス基板上に形成することで、Si使用量の削減と変換効率の向上を両立した新しい太陽電池材料の開発を行う。初年度は、1) Al誘起層交換成長法を利用して、ガラス基板上にp⁺-Si結晶薄膜を形成し、2) このp⁺-Si結晶薄膜をバッファ層として、化学気相堆積 (CVD: Chemical Vapor Deposition) 法によりp型Si結晶膜を形成するための成長条件と、3) ナノインプリント法を利用したナノワイヤの形成条件を確立する。次年度以降は、ナノワイヤ表面への位置制御ドーピング技術を利用することでn型シェル層を形成し、ガラス基板上への新規太陽電池材料を形成する。最終的には、ナノワイヤ太陽電池表面に電極を形成することで太陽電池特性を評価する。各プロセスでの変換効率向上の妨げになっている因子を徹底的に洗い出し、それを改善することで変換効率の向上につなげる。

4. 研究成果

①Al誘起層交換 (AIC) 法による石英ガラス基板上へのSi結晶薄膜の形成

AICの条件最適化を行なうために、以下の実験を行なった。試料としては、石英ガラス基板上にAlをスパッタリングにより堆積し、その後Siを堆積することで作製した。膜厚はともに50-100nmの範囲で変化させた。次に、400-600°Cの範囲で層交換のためのアニールを行い、膜厚、アニール温度、アニール時間に対する結晶化の条件を透過電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscope) 観察、電子後方散乱 (EBSD: Electron Back Scattering Diffraction) 測定およびラマン分光測定により調べた。AICによる石英ガラス基板上へのSi結晶薄膜の形成過程に関しては図1に示す。

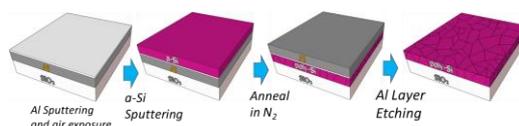


図1. Al誘起層交換 (AIC) 法による石英ガラス基板上へのSi結晶薄膜の形成過程

まず、Al/Si膜厚に関して調べた結果を図2に示す。電子線後方散乱 (EBSD) 測定を詳細に行った結果 (図2(a))、Al50nm/Si50nmを425°Cで100時間、AICを行った場合には、面内垂直方向は97%の割合で(111)に配向したSi多結晶薄膜が形成されていることを明らかにできた。一方、Al/Si膜厚が増大したAl200nm/Si200nmの場合には、Si多結晶薄膜は(100)方向に優先配向することが分かった。また、粒径サイズに関しては、Al/Siの膜厚が減少するに伴って増大することが分かった。以上の結果から、大粒径のSi多結晶薄膜を得るためには、Al/Siの膜厚を減少

させる必要があるといえる(図 2 (b))。

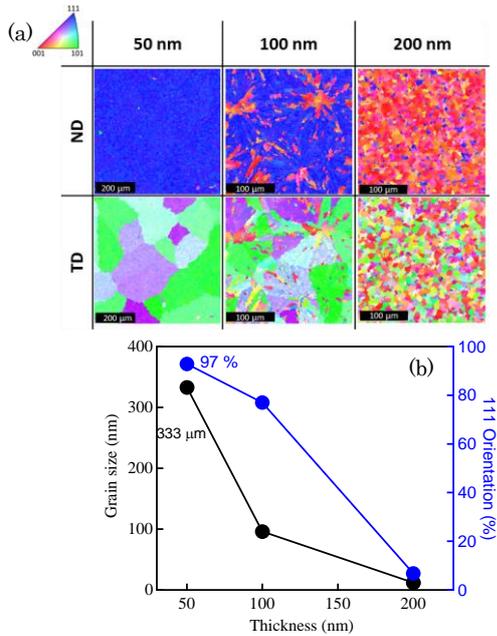


図 2. AIC により作製された多結晶 Si 薄膜の(a) EBSD マッピングの Al/Si 膜厚依存性の結果と (b) 解析結果。

次に AIC を行なう層交換温度であるアニール温度依存性について調べた結果を図 3 に示す。アニール温度が減少するにつれて、より (111) に配向した Si 多結晶薄膜が形成されることが分かった。それに伴って、粒径サイズも大きくなること分かった。以上の結果から、大粒径の Si 多結晶薄膜を得るためには、AIC を行なう相交換温度をできる限り低温にする必要があるといえる。

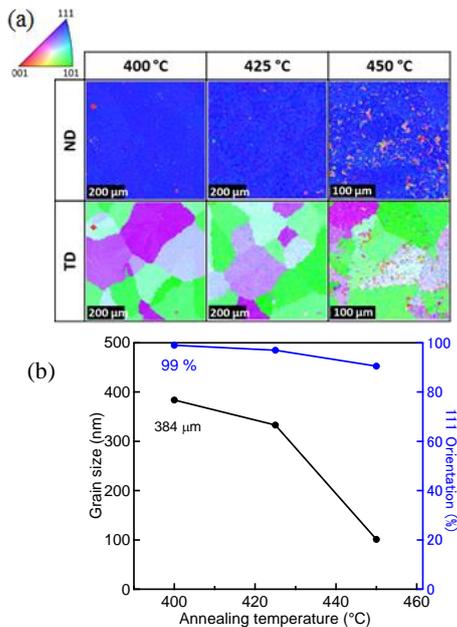


図 3. AIC により作製された多結晶 Si 薄膜の(a) EBSD マッピングのアニール温度依存性の結果と (b) 解析結果。

以上の AIC 薄膜の結晶性を評価するために行なったラマン測定の結果を図 4 に示す。図 4 に示すように、Al を利用した AIC 成長では、約 519cm^{-1} の位置に Si 光学フォノンピークを観測できた。バルクの Si 結晶の光学フォノンピークは約 520cm^{-1} の位置に観測されることから、低波数シフトの原因として、石英ガラス基板による引張応力および多結晶化に起因する閉じ込め効果が考えられる。一方、AIC 成長を利用せずに石英ガラス上に直接 Si 薄膜を形成し、AIC と同じ温度、時間でアニール行なったものは約 470cm^{-1} にアモルファス Si に由来するピークが観測されており、石英ガラス基板上に Si 結晶を形成できていないことが分かる。

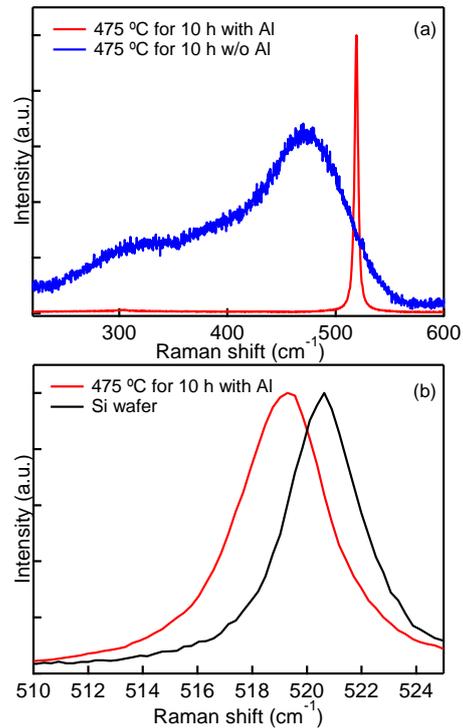


図 4. (a) AIC により作製された多結晶 Si 薄膜と AIC 無しの場合のラマン測定結果、(b) AIC により作製された多結晶 Si 薄膜とバルク Si の比較のラマン測定結果。

AIC で石英基板上に形成された Si 多結晶薄膜の TEM 観察結果を図 5 に示す。図 5 (b) に示すようにはっきりとした格子縞が観測されていることから結晶性は良好であるといえ、図 4 のラマン測定の結果と一致している。

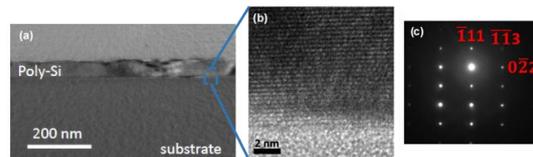


図 5. 多結晶 Si 薄膜の (a) 低分解能、(b) 高分解能 TEM 像、(c) 電子線回折パターン。

②AIC 法による形成された Si 多結晶薄膜上への Si 厚膜および Si ナノ構造の形成

AIC で形成できる Si 結晶薄膜の膜厚は、粒径サイズおよび面内垂直配向を考慮すると、50-100 nm 程度が限界といえる。ガラス基板上への Si 太陽電池の形成を考えると、更なる厚膜形成が必要といえる。そこで、AIC 後に固相エピタキシャル (SPE: Solid Phase Epitaxy) 成長を行なった。実験方法としては、AIC 後に 1 μm のアモルファス Si 膜をスパッタ法で堆積し、500-1000°C でアニールを行い、結晶化過程をラマン分光測定により調べた。700°C 以上のアニールで、Si 光学フォノンピークが観測され、アニール温度の上昇に伴って Si 光学フォノンピークが先鋭化かし、結晶性の改善が顕著に観測された。以上の結果から、AIC 薄膜上に SPE により、Si 多結晶薄膜の形成に成功したといえる。

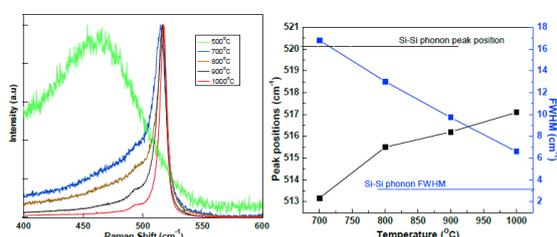


図 6. AIC 後に固相エピタキシャル成長を行なった場合のラマン分光で観測された Si 光学フォノンピークの変化と解析結果。

次に、ドライエッチング法を利用してナノ構造の形成を行なった結果を示す。図 7 に走査電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) により観察を行なった結果を示す。ワイヤ上の構造が形成できていることが分かる。ただし、今回の実験でナノワイヤを形成した領域は 10 mm 角の領域で、内部に所々ナノワイヤが欠損する領域が観察された。更なる大面積での形成には、AIC で形成された Si 多結晶薄膜の表面ラフネスを低減させる必要があるといえる。

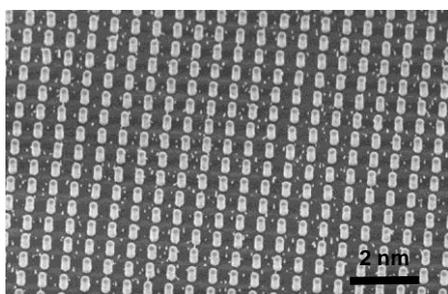


図 7. Poly-Si 厚膜上にドライエッチング法により形成されたナノワイヤアレイ..

更に、AIC で石英基板上に形成された Si 多結晶薄膜上への Si ナノワイヤの成長を化学気相堆積 (CVD: Chemical Vapor

Deposition) 法で行なった結果を図 8 に示す。図 8 の SEM による観察結果から、直径 50 nm 以下の Si ナノワイヤが AIC 層をテンプレートとして高密度に成長できていることが分かる。

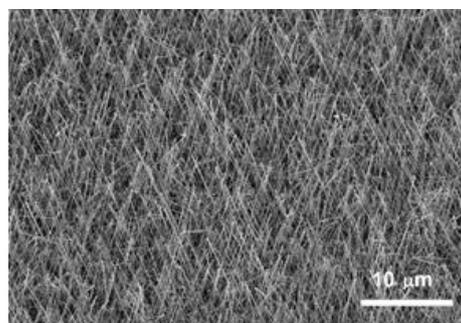


図 8. AIC Poly-Si 膜上に CVD 法により形成されたナノワイヤアレイ..

以上の結果から、AIC により形成された多結晶 Si 薄膜の有用性を示すことができたといえる。

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 9 件)

① Mrinal Dutta, Lavanya Thirugnanam, Pham Van Trinh, and Naoki Fukata, "High Efficiency Hybrid Solar Cells Using Nanocrystalline Si Quantum Dots and Si Nanowires", ACS NANO 9(7), 6891-6899 (2015). 査読有, DOI: 10.1021/acsnano.5b03268

② N. Fukata, W. Jevasuwan, Y. Ikemoto, and T. Moriwaki, "Bonding and electronic states of boron in silicon nanowires characterized by infrared synchrotron radiation beam", Nanoscale 7, 7246-7251 (2015). 査読有, DOI: 10.1039/C5NR00427F

③ M. Nakata, K. Toko, W. Jevasuwan, N. Fukata, and T. Suemasu, "Transfer-free synthesis of highly ordered Ge nanowire arrays on glass by controlling the growth direction", Appl. Phys. Lett. 107 (13) 133102 (2015). 査読有, DOI: 10.1063/1.4932054

④ Kaoru Toko, Mituki Nakata, Wipakorn Jevasuwan, Naoki Fukata, and Takashi Suemasu, "Vertically Aligned Ge Nanowires on Flexible Plastic Films Synthesized by (111)-Oriented Ge Seeded Vapor-Liquid-Solid Growth", ACS Appl. Mater. Inter. 7 (32), 18120-18124 (2015). 査読有, DOI: 10.1021/acsnano.5b05394

⑤ M. Dutta and N. Fukata, " Low-temperature

UV ozone-treated high efficiency radial p-n junction solar cells: N-Si NW arrays embedded in a p-Si matrix", *Nano Energy* 11, 219-225 (2015). 査読有, DOI:10.1016/j.nanoen.2014.10.028

⑥ K. Toko, R. Numata, N. Oya, N. Fukata, N. Usami, and T. Suemasu, "Low-temperature (180 degrees C) formation of large-grained Ge (111) thin film on insulator using accelerated metal-induced crystallization ", *Appl. Phys. Lett.* 104 (2), 022106 (2014). 査読有, DOI: 10.1063/1.4861890

⑦ Keisuke Sato, Mrinal Dutta and Naoki Fukata, "Inorganic/organic hybrid solar cells: optimal carrier transport in vertically aligned silicon nanowire arrays", *Nanoscale* 6, 6092-6101 (2014). 査読有, DOI: 10.1039/c4nr00733f

⑧ Naoki Fukata, "Doping and characterization of impurity atoms in Si and Ge nanowires", *phys. status solidi C11* (2), 320-330 (2014). 査読有, DOI: 10.1002/pssc.201300106

⑨ F. Fabbri, E. Rotunno, L. Lazzarini, N. Fukata, and G. Salviati, " Visible and infrared Light Emission in Boron Doped Wurtzite Silicon Nanowires" *Scientific Report* 4, 1-7 (2014). 査読有, DOI: 10.1038/srep03603

[学会発表] (計 17 件)

① Joko Suwardy, Wipakorn Jevasuwan, Kaoru Toko, Takashi Suemasu, Naoki Fukata, Formation of Large-grain polycrystalline Si Layer on Quartz by Al-induced Crystallization for Thin-Film Solar Cells, 春季第 63 回応用物理学関係連合講演会, 2016/3/21, 東京工業大学大岡山キャンパス (東京)

② Junyi Chen, Wipakorn Jevasuwan, Naoki Fukata, Fabrication of Silicon Nanowire Solar Cells by Metal Catalyzed Electroless and Nano-imprint lithography, 春季第 63 回応用物理学関係連合講演会, 2016/3/20, 東京工業大学大岡山キャンパス (東京)

③ 都甲 薫、中田 充紀、大谷 直生、Jevasuwan Wipakorn、深田 直樹、末益 崇, プラスチック上 Ge 薄膜の結晶方位制御と垂直配向ナノワイヤ合成, 春季第 63 回応用物理学関係連合講演会, 2016/3/20, 東京工業大学大岡山キャンパス (東京)

④ ジェバスワン ウィパコーン, 深田 直樹, Si Nanowire Formation using Al-Catalyst with Various Substrate Temperatures, 春季第 63 回応用物理学関係連合講演会, 2016/3/20, 東京工業大学大岡山キャンパス (東京)

⑤ W. Jevasuwan, K. Nakajima, Y. Sugimoto, N.

Fukata, Hybrid SiNW-based solar cells and hydrogenation for efficiency enhancement, *Pacificchem* 2015, 2015/12/16, Hawaii (USA)

⑥ Mrinal Dutta, Lavanya Thirugnanam, Pham Van Trinh and Naoki Fukata, Hybrid solar cells using nanocrystalline Si quantum dots and Si nanowires, *Nanowire* 2015, 2015/10/29, Barcelona (SPAIN)

⑦ Wipakorn Jevasuwan, Kiyomi Nakajima, Yoshimasa Sugimoto and Naoki Fukata, Hybrid Nanoimprint SiNW-based Solar cell Fabrication with Efficiency Enhancement by Hydrogen Annealing, *SSDM* 2015, 2015/9/29, Hokkaido (Japan)

⑧ 深田直樹, Si ナノ構造太陽電池, 第 26 回シリサイド系半導体研究会, 2015/9/16, ウィルあいち (愛知県)

⑨ Junyi Chen, Wipakorn Jevasuwan, Naoki Fukata, Fabrication of Silicon Nanowire Solar Cells by Metal Catalyzed Electroless Etching in HF Solution, 秋季第 75 回応用物理学学会学術講演会, 2015/9/15, 名古屋国際会議場 (愛知県)

⑩ ジェバスワン ウィパコーン, 中島清美, 杉本喜正, 深田 直樹, Nanoimprint SiNW-based Solar Cells fabrication and p-matrix coverage optimization, 秋季第 75 回応用物理学学会学術講演会, 2015/9/15, 名古屋国際会議場 (愛知県)

⑪ Joko Suwardy, Wipakorn Jevasuwan, Kaoru Toko, Takashi Suemasu, Naoki Fukata, Solid Phase Epitaxy of Si Film on poly-Si Seed Layer formed by Aluminum-induced Crystallization, 秋季第 75 回応用物理学学会学術講演会, 2015/9/14, 名古屋国際会議場 (愛知県)

⑫ Wipakorn Jevasuwan, Kiyomi Nakajima, Yoshimasa Sugimoto, and Naoki Fukata, Synthesis and Fabrication of Si Nanowire-based Solar Cells, *WCAM* 2015, 2015/5/28, Chongqing (China)

⑬ Joko Suwardy, Wipakorn Jevasuwan, Kaoru Toko, Takashi Suemasu, Naoki Fukata, Formation of polycrystalline Silicon Layer on Quartz substrate by Aluminum-induced Crystallization, 春季第 62 回応用物理学関係連合講演会, 2015/3/12, 東海大学湘南キャンパス (神奈川県)

⑭ ジェバスワン ウィパコーン, 中島清美, 杉本喜正, 深田 直樹, H₂ Annealing for Improving of Si Nanowire-based Solar Cells, 春季第 62 回応用物理学関係連合講演会, 2015/3/12, 東海大学湘南キャンパス (神奈川県)

県)

⑮ N. Fukata, Doping and characterization of impurity atoms in Si and Ge nanowires, Advancement of Group IV Nanostructures Nanophotonics and Nanoelectronics, 2014/11/19, Kobe University (Japan)

⑯ N. Fukata, Doping and characterization of impurity atoms in Si and Ge nanowires, 2014/9/10, Sozopol (Bulgaria)

⑰ Keisuke Sato, Mrinal Dutta, and N. Fukata, CELL PERFORMANCES OF LENGTH-TUNABLE SILICON NANOWIRE/POLYMER HYBRID SOLAR CELLS, SIXTEENTH ANNUAL CONFERENCE YUCOMAT 2014, 2014/9/4, Herceg Novi (Montenegro)

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

①

名称：シリコン表面パッシベーション方法及び表面パッシベーション処理されたシリコン

発明者：深田直樹、ダッタムリナル

権利者：国立研究開発法人物質・材料研究機構

種類：特許

番号：特許願 2014-198340 号

出願年月日：平成 26 年 9 月 29 日

国内外の別：国内

②

名称：シリコン (Si) 系ナノ構造材料及びその製造方法

発明者：深田直樹

権利者：国立研究開発法人物質・材料研究機構

種類：特許

番号：特許願 2014-173124 号

出願年月日：平成 26 年 8 月 27 日

国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

http://samurai.nims.go.jp/FUKATA_Naoki-j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

深田 直樹 (FUKATA, Naoki)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・グループリーダー

研究者番号：90302207