

研究報告書

「量子ナノ構造を利用した新型高効率シリコン系太陽電池の開発」

研究期間：平成 23 年 10 月～平成 29 年 3 月

研究タイプ：通常型

研究者：黒川 康良

1. 研究のねらい

本研究が目指す太陽電池は、オールシリコン積層型太陽電池であり、理論的な変換効率は約 30%を見込むことができる。元素戦略上有利なシリコンのみを発電層として用いて積層型太陽電池を作製するにはシリコンのバンドギャップを制御する必要があり、ここではシリコンナノワイヤ (SiNW) を用いた量子閉じ込め構造を採用することによりこれを実現する。SiNW を用いた太陽電池はいくつかの研究機関にて、数年前から発表がなされ始めたが、光散乱効果を利用する役割が強く、量子効果を積極的に利用したバンドギャップ制御材料としての研究は行われてこなかった。本研究では、SiNW の直径を数ナノメートル以下まで制御し、量子サイズ効果を発現させ、バンドギャップ制御の可能な新概念材料として用いることを目的とする。

また、現行の技術との融合として結晶シリコン太陽電池にて用いられているパッシベーション技術を SiNW の高品質化に利用する。現行の SiNW 太陽電池は pn 接合が SiNW 表面に直接形成されており、表面再結合を低減するような構造になっていない。これが SiNW 太陽電池の効率が向上しない主な原因の一つである。本研究では、結晶シリコン太陽電池作製に用いられているパッシベーション技術を用いて SiNW を埋めることで表面再結合速度を低減し、SiNW の高品質化を実現する。

さらに、SiNW を太陽電池に応用する際に量子サイズ効果を積極的に利用するという研究例はこれまでなかった。従って、量子サイズ効果が発現した場合の電流-電圧特性が通常の場合と比較してどのように変化するのか、理論的に計算する必要がある。そこで、SiNW 太陽電池作製と並行して、量子効果を取り入れたデバイスシミュレータを用いて、SiNW 太陽電池構造の電気伝導特性の理論予測を行い、発電層としての SiNW アレイの最適構造を探索する。これらの要素技術を結集することで SiNW 太陽電池を作製し、結晶シリコン太陽電池の積層構造を想定した場合に変換効率 30%を達成できるような変換効率を目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

大面積化が可能で安価にシリコンナノワイヤ (SiNW) アレイを作製できる Metal assisted chemical etching 法を改良し、ナノシリカ粒子を用いることで SiNW の大きさと密度を制御可能な独自の SiNW アレイの作製方法を確立し、直径 30nm の SiNW アレイを作製することに成功した。作製された SiNW アレイは強い光閉じ込め効果を有しており、同じ膜厚のバルクシリコンと比較しても非常に大きい吸収を有していることがわかった。その原因が SiNW の凝集による波長と同じスケールの構造で起こる光散乱によるものであり、特に長波長側の光散乱に大きく寄与している知見を得た。SiNW アレイは表面積が大きいため、表面再結合による太陽電池特性の劣化が危惧されるが、原子層堆積法による酸化アルミニウムパッシベーション膜の堆積により、アス

ペクト比の高い SiNW の表面においても隙間なく被覆することに成功し、表面再結合を十分に低減できることを実証した。量子サイズ効果を得るための SiNW の細線化技術の開発では、リン酸酸化法を導入し、ライフタイムを劣化させることなく、先端部の直径を 30nm から 5nm 程度まで低減することに成功した。カソードルミネッセンス測定の結果から SiNW の細線部にてバンドギャップ 1.2eV 程度の発光が確認でき、量子サイズ効果を示す結果を得ることができた。細線化後の SiNW アレイを用いて太陽電池構造を作製し、極細 SiNW においても光起電力・光電流を確認することができた。量子デバイスシミュレーションでは、結晶シリコン太陽電池との積層構造にて最高効率を得られるとされる $E_g=1.7\text{eV}$ を得るには、3~4nm 程度の直径を有する SiNW アレイを作製すれば良いことを明らかにした。また、そのような極細の SiNW アレイを太陽電池に応用する際にはヘテロ接合型とすることが高効率を得るために重要であることがわかった。

(2) 詳細

研究テーマ A 「シリコンナノワイヤ(SiNW)アレイの作製と評価」

非真空にてシリコンナノワイヤ (SiNW) アレイを作製可能な Metal assisted chemical etching (MACE) 法を改良した Metal assisted chemical etching with silica nanoparticles (MACES) 法 (図1) による SiNW アレイの作製を行った。従来の方法では直径制御はできなかったが、MACES 法ではシリカ粒子と同じ直径 30nm を有する SiNW の作製に成功した。電子線回折パターンより、SiNW の中心部分だけでなく表面部においても完全な結晶 Si を維持していることがわかった (図2)。このことは、SiNW にて結晶シリコンと同等の電子輸送特性を得ることができる可能性を示唆するものである。樹脂を用いて、作製した SiNW アレイの引き剥がしを行い、SiNW アレイそのものの光学特性の測定を試みた。700nm~1000nm の波長範囲で SiNW の吸収係数は結晶 Si を上回っていることがわかった (図3)。これは、SiNW が高い光閉じ込め効果を有していることを示す結果と言える。

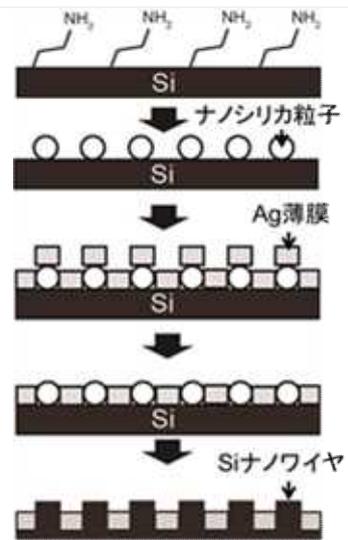


図1 MACES 法のプロセスフロー

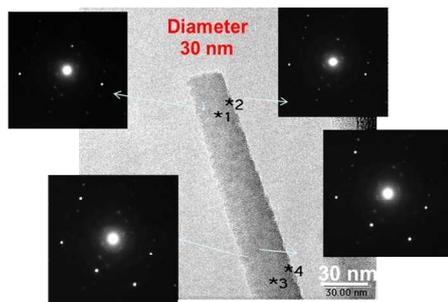


図2 MACES 法により作製した SiNW の透過電子顕微鏡像と電子線回折パターン

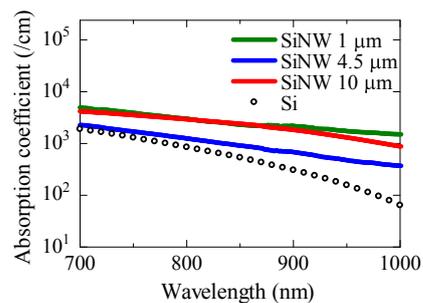


図3 剥離後の SiNW アレイの見かけの吸収係数

研究テーマ B 「SiNW アレイの細線化技術の構築」

リン酸を使用した酸化と HF を用いたエッチングにより、SiNW を細線化し、量子サイズ効果の発現を確認することを試みた。SiNW アレイのキャリアライフタイムは、エッチング回数に対して、10-20μsec の間でおおよそ一定であり、細線化プロセスによる大幅なライフタイムの劣化は見られないことがわかった。細線化後の構造を断面 TEM 像 (図4) により確認したところ、最先端では 5nm ほどになっていることを確認した。細線化に成功したので、そのバンドギャップを評価するため、カソードルミネッセンス測定を行った。電子線を SiNW アレイに対して垂直方向から照射

し、先端から根元まで 1 μm 毎に測定を行った。図5に示すように近赤外領域において、ブロードなピークが根元部分ほど強く見られ、Si 基板のバンド端発光が、SiNW アレイ先端に近づくにつれ短波長側にシフトしていることがわかった。これは SiNW の細線化に伴う量子サイズ効果によるものであると考えられ、ピークの波長から、先端から 8 μm の部分のバンドギャップは、およそ 1.2eV であると予測される。これは、SiNW 細線化によるバンドギャップチューニングの可能性を示す重要な成果である。

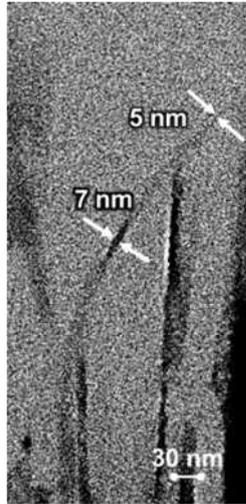


図4 細線化後(エッチング回数:10回)の SiNW アレイの断面 TEM 像

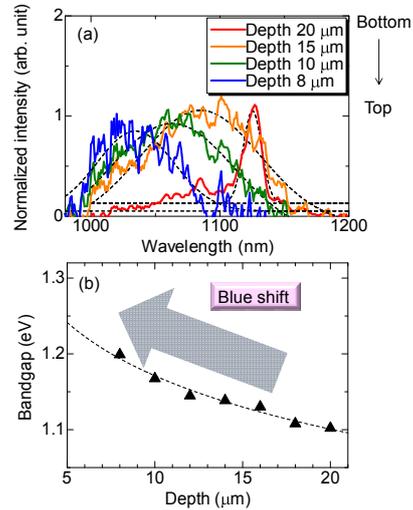


図5 SiNW 深さごとの(a)CL スペクトルと(b) 発光ピーク位置

研究テーマ C 「パッシベーション膜の作製とライフタイム評価」

SiNW アレイの表面に原子層堆積法 (ALD 法) を用いて、パッシベーション膜として、 Al_2O_3 および SiO_2 をそれぞれ製膜した。製膜後、フォーミングガス下にてアニール処理を施した。図6は Al_2O_3 の製膜後の電子顕微鏡像であるが、SiNW の表面を隙間なく Al_2O_3 が被覆していることがわかる。少数キャリアライフタイム評価を行ったところ、 Al_2O_3 の場合、パッシベーション膜形成前には、数 μsec 程度のキャリアライフタイムが、パッシベーション膜の形成およびアニール処理により、n 型 SiNW、p 型 SiNW とともに大幅に増加した。特に n 型 SiNW では、アニール後、100 μsec という比較的高いライフタイム値が得られた(図7)。 Al_2O_3 においては、負の固定電荷量がアニール前 $1.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 、アニール後 $2.45 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ が得られている。このことから、SiNW アレイのパッシベーションには電界効果パッシベーションが非常に有効であり、 Al_2O_3 にて高いキャリアライフタイムが得られた理由と考える。

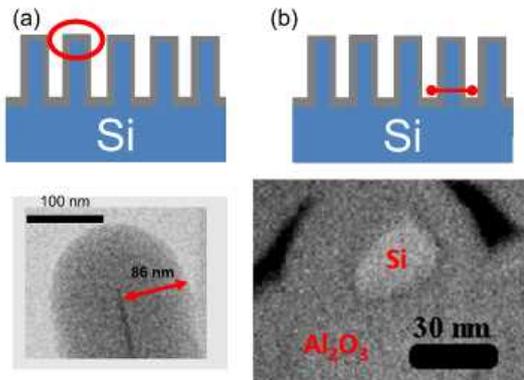


図6 Al_2O_3 パッシベーション膜堆積後の (a)SiNW アレイ先端部の断面 TEM 像および (b)SiNW アレイ下部の HAADF-STEM 像

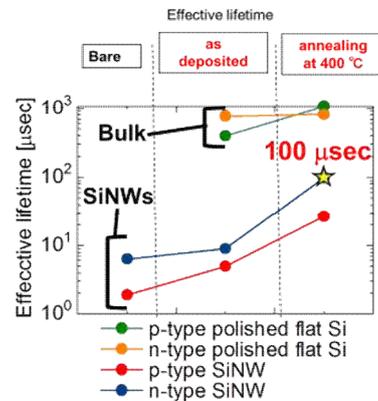


図7 Al_2O_3 パッシベーション膜堆積後およびアニール後の有効キャリアライフタイム

研究テーマD「太陽電池構造の作製と評価」

シミュレーション結果を踏まえて、図8に示すようなヘテロ接合型 SiNW 太陽電池の作製を行った。シリコン基板上に MACES 法により、長さ $10\cdot\mu\text{m}$ 程度の SiNW アレイを作製した。次に、SiNW アレイの表面に ALD 法を用いて、パッシベーション膜として、660nm 厚の Al_2O_3 を SiNW 表面に製膜した。パッシベーション膜製膜後、少数キャリアライフタイム向上のため、 400°C で熱アニール処理を行った。SiNW アレイの上部の Al_2O_3 を HF 溶液によりエッチングし、SiNW 上部の Al_2O_3 を除去した。プラズマ CVD 法により、SiNW アレイ側に p-type a-Si:H 膜を、裏面側に n-type a-Si:H 膜をそれぞれ製膜し、最後に Indium tin oxide (ITO) を p-type a-Si:H 上に RF sputtering system によって作製し、裏面に Al 電極を蒸着した。作製した太陽電池の電流電圧特性をソーラーシミュレータを用いて AM1.5G 下にて行った。図9は細線化プロセス前後の電流電圧特性を比較したものである。細線化前後でともに整流性を有する Dark I-V 特性を得ることができた。また、光照射下では短絡電流 9.76 mA/cm^2 (エッチング回数 5 回)、 6.80 mA/cm^2 (エッチング回数 10 回) を得た。エッチング回数で短絡電流値が減少している理由は、エッチングにより、SiNW と p 層の接触形成条件がエッチング前と異なってきており、SiNW 先端に残存する Al_2O_3 膜厚が増加し、直列抵抗が増加したものと考えられる。 Al_2O_3 エッチング条件の再検討が必要であるが、細線化プロセス後の極細 SiNW アレイを用いた太陽電池にて太陽電池特性を得ることができ、 10 mA/cm^2 程度の光電流が得られたことは SiNW 太陽電池のポテンシャルを示す重要な成果である。今後は、現状の課題を克服し、さらなる効率の向上を目指していく。

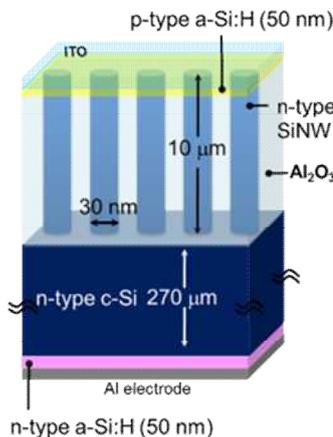
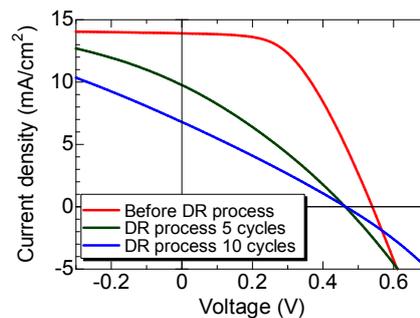


図8 作製された SiNW 太陽電池の構造



DR process	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF	Eff (%)
No DR process	13.90	539	0.501	3.7
DR process 5 cycles	9.76	463	0.297	1.34
DR process 10 cycles	6.80	464	0.267	0.84

図9 細線化前後のシリコンナノワイヤ太陽電池の I-V 特性

研究テーマE「量子デバイスシミュレータによるデバイス設計」

図10で示すような SiNW の2次元および3次元量子デバイスシミュレーションを行った。結晶シリコン太陽電池との積層構造にて最高効率を得られるとされる $E_g=1.7\text{ eV}$ を得るには、 $3\sim 4\text{ nm}$ 程度の直径を有する SiNW アレイを作製すれば良いことを明らかにした(図10)。また、そのような極細の SiNW アレイを太陽電池に応用する際にはヘテロ接合型とすることが高効率を得るために重要であることがわかった。SiNW 太陽電池の開放電圧の計算では、量子サイズ効果により開放電圧が増加していくことを示した。SiNW の長さが長いほど SiNW 内の多数キャリア濃度が減少し、曲線因子悪化の原因となるが、SiNW そのものは光吸収係数が大きいので、SiNW の長さを $10\cdot\mu\text{m}$ 程度に設定すれば、SiNW 太陽電池のパフォーマンスには影響を与えずに済むことを明らかにした。

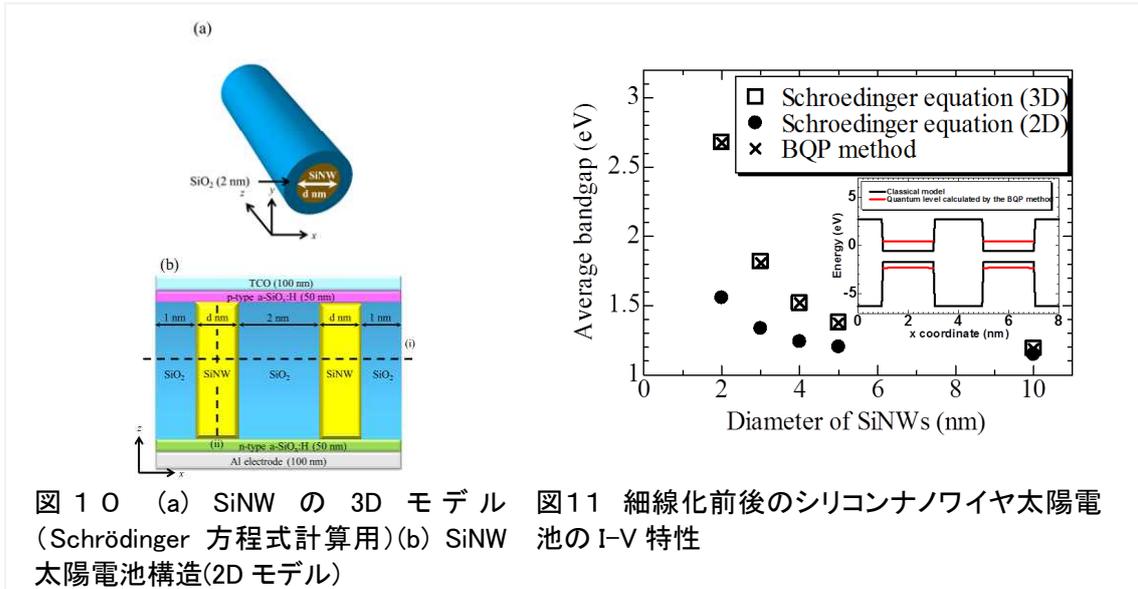


図 10 (a) SiNW の 3D モデル (Schrödinger 方程式計算用) (b) SiNW 太陽電池構造(2D モデル)

図 11 細線化前後のシリコンナノワイヤ太陽電池の I-V 特性

3. 今後の展開

本研究にて開発した MACES 法で作製されたシリコンナノワイヤ(SiNW)アレイは先端部の直径制御に成功しているが、末端部の直径が設計よりも大きくなり、SiNW がテーパ形状になるという問題があることがわかった。これにより、細線化プロセスを行った際に、量子サイズ効果が SiNW 先端部のみでしか得られない状態にある。これは、エッチング時に触媒金属の体積が減少することが原因として考えられ、現在、それを抑制する方策を試行中であり、ある一定の成果をあげ始めている。今後はこの技術を用いて、量子サイズ効果が SiNW 先端から末端まで発現した状態で電気的特性を確認する。現状の SiNW 太陽電池は、細線化プロセス後に、SiNW 先端の電気的コンタクトの作製が不十分であり、 J_{sc} や FF の劣化につながっている。また、先端部のパッシベーションについても不十分であると考えられ、 V_{oc} を制限している。これらの課題を克服することで、さらなる高効率化を目指す。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

(A)シリコンナノワイヤ(SiNW)アレイの作製と評価 (進捗度 ◎)

独自の SiNW アレイの作製方法(MACES 法)を開発し、直径と密度の制御を可能とした。直径 30nm、長さ 10 μ m の SiNW を作製することに成功した。SiNW のみを引き剥がし、SiNW そのものの光学的特性を測定することに成功した。SiNW 特有の散乱現象を確認した。SiNW の直径制御技術は太陽電池応用のみならず、SiNW の様々なデバイスへの応用を進める非常に重要な技術である。

(B)SiNW アレイの細線化技術の構築 (進捗度 ◎)

リン酸酸化および HF エッチング処理を施すことで SiNW 直径を 5nm まで細線化することに成功した。細線化時の品質の劣化を抑制できた。カソードルミネッセンス測定により、

SiNW のバンドギャップが 1.2eV まで増加している知見を得た。これは量子サイズ効果により SiNW のバンドギャップがチューニングできることを示す重要な成果である。

(C)パッシベーション膜の作製とライフタイム評価（進捗度 ◎）

原子層堆積法により Al_2O_3 膜を堆積することで、SiNW 全体をパッシベーション膜で被覆することに成功し、SiNW 構造としては比較的高い $100 \cdot \text{sec}$ の少数キャリアライフタイムを達成した。このような極めてアスペクト比の高い構造へのパッシベーションに ALD による Al_2O_3 が極めて有効にはたらくことを示したことは、SiNW のその他電子デバイスへの応用につながる重要な知見と考える。

(D)太陽電池構造の作製と評価（進捗度 ○）

直径 30nm の SiNW アレイを用いたヘテロ接合型 SiNW 太陽電池にて、変換効率 3.7%を得ることに成功した。また、先端部を 5nm 程度まで低減し、量子効果の発現した状態で、SiNW 太陽電池からの発電 ($\sim 10\text{mA}/\text{cm}^2$)を確認することができた。このような極細 SiNW 太陽電池にて大きな光電流を生み出すことができることを示したことで、SiNW 太陽電池の可能性を見出すことができた。

(E)量子デバイスシミュレータによるデバイス設計（進捗度 ◎）

SiNW にてバンドギャップ 1.7eV を得るためには SiNW の直径を 3-4nm 程度に制御することが必要であることを明らかにした。また、ヘテロ接合型 SiNW 太陽電池構造が高い変換効率を得る上で適していることを示した。SiNW の長さが曲線因子に大きく影響することがわかり、 $10 \cdot \mu\text{m}$ 程度の長さで設計することが重要であるという指針を得た。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

ア 研究課題等の研究目的の達成状況

大挑戦テーマとして目標達成が難しいと考えられたが、シリコン単結晶からシリコンナノワイヤーを作製し、ナノワイヤーに基づく光電変換機能を確認しており、プロセス、解析、光電変換素子作製を含めて、十分な研究量をこなしており、本研究の初期目標は達成している。更なる効率向上の試みが必要であるが、どこが最も効率向上を阻害しているかを明確にして研究を進めてもらいたい。本研究が研究者としての飛躍につながった点としては、助教から准教授へと昇任したこと、およびさがけ研究の次の段階である ALCA プロジェクトに研究代表者として採択されたことである。

イ 研究実施体制及び研究費執行状況

さがけは個人研究が基本であるが、研究を推進するにあたり、関連研究者と議論しながら進めている。ただし、組織だった研究実施体制に関する発表、記載はない。

ウ 研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む)

本研究の目的は高効率シリコン系太陽電池を実現するための基礎研究であり、本研究

が完成した場合には、タンデム型シリコン太陽電池として、太陽光発電電力コストの低減に貢献できる。本研究はその目的基礎研究であり、実現にはいくつかのバリアをクリアしなければならない。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Y. Kurokawa, S. Kato, Y. Watanabe, A. Yamada, M. Konagai, Y. Ohta, Y. Niwa, and M. Hirota, "Numerical Approach to the Investigation of Performance of Silicon Nanowire Solar Cells Embedded in a SiO₂ Matrix," Japanese Journal of Applied Physics (2012) 51(11), 11PE12.
2. S. Kato, Y. Watanabe, Y. Kurokawa, A. Yamada, Y. Ohta, Y. Niwa, and M. Hirota, "Metal-Assisted Chemical Etching Using Silica Nanoparticle for the Fabrication of a Silicon Nanowire Array," Japanese Journal of Applied Physics (2012) 51(2), 02BP09.
3. S. Kato, Y. Kurokawa, S. Miyajima, Y. Watanabe, A. Yamada, Y. Ohta, Y. Niwa, and M. Hirota, "Improvement of carrier diffusion length in silicon nanowire arrays using atomic layer deposition," Nanoscale Research Letters (2013) 8(1), 361.
4. S. Kato, Y. Watanabe, Y. Kurokawa, A. Yamada, Y. Ohta, Y. Niwa, and M. Hirota, "Optical assessment of silicon nanowire fabricated by metal assisted chemical etching," Nanoscale Research Letters (2013) 8, 216.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 1 件

1.

発 明 者: 山田明, 黒川康良, 加藤 慎也, 太田 最実, 丹羽 勇介, 福本 貴文

発明の名称: 太陽電池およびその製造方法

出 願 人: 国立大学法人東京工業大学, 日産自動車株式会社

出 願 日: 2012/06/04

出 願 番 号: 特願 2012-127359

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表

- ① **[Invited]** Yasuyoshi Kurokawa, Shinya Kato, Yuya Watanabe, Akira Yamada, Makoto Konagai, Yoshimi Ohta, Yusuke Niwa, Masaki Hirota, "Silicon nanowire solar cells prepared by metal assisted chemical etching with silica nanoparticles", 8th Workshop on the Future Direction of Photovoltaics, Tokyo, Japan, Mar. 2012.
- ② **【招待講演】** 黒川 康良, "シリコン量子構造を利用した新概念太陽電池の開発の現状", 日本学術振興会「先端ナノデバイス・材料テクノロジー第 151 委員会」平成 25 年度 第 3 回研究会「太陽電池研究の最前線」, Tokyo, Japan, Nov. 2013
- ③ **[Invited]** Yasuyoshi Kurokawa, Yasuharu Yamada, Shinya Kato, Akira Yamada, "Silicon nanowire solar cells for the application to the third generation photovoltaics", EMN Fall Meeting 2013, Orlando, USA, Dec. 2013.
- ④ Yasuyoshi Kurokawa, Eiichi Ishida, Yasuharu Yamada, Akira Yamada, "Diameter Reduction of Silicon Nanowires Using Ozone Oxidation Method for the Application to the

All-Silicon Tandem Solar Cells”, 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference & Exhibition, Amsterdam, The Netherlands, 1BV.7.45, Sep. 2014.

- ⑤ **[Invited]** Yasuyoshi Kurokawa, “Silicon nanowire solar cells for the application to the next generation photovoltaics”, 11th China SoG Silicon and PV Power Conference, Hangzhou, China, Nov. 2015.
- ⑥ Yasuyoshi Kurokawa, Mitsugu Yano, Shinsuke Miyajima, and Akira Yamada, “Bandgap Tuning of Silicon Nanowire Arrays for the Application to All Silicon Tandem Solar Cells”, International Conference on Solid State Devices and Materials 2016, Tsukuba, Japan, J-4-04, Sep. 2016.

受賞

- ① **研究論文賞**, 加藤慎也、渡邊裕也、黒川康良、山田明, 三洋クリーンテクノロジー財団ソーラーエネルギー論文コンクール 2012, “シリコンナノワイヤアレイへのパッシベーション膜の作製とライフタイム評価”, 2012年12月9日
- ② **イノベティブ PV 奨励賞**, 加藤慎也、渡邊裕也、黒川康良、山田明、太田最実、丹羽勇介、廣田正樹, “Atomic Layer Deposition (ALD)を用いたシリコンナノワイヤアレイのパッシベーション膜の作製”, 2012年6月1日

著作物

- ① 黒川 康良、“薄膜多接合・量子ドット・ナノワイヤ型太陽電池”、技術予測レポート 2023 (下)低炭素社会の実現を目指す日本の技術編, 株式会社日本能率協会総合研究所, pp. 19-35, 2013年12月
- ② 黒川 康良、“第11章 第三世代太陽電池”、太陽電池技術ハンドブック、小長井誠・植田譲共編、オーム社、pp. 341-355、2013年5月
- ③ 黒川 康良、“図解:応用物理学会の未来予測 量子ナノ構造を有する高効率シリコン系太陽電池の開発”、応用物理、第84巻、8号、pp. 727、2015年8月
- ④ 黒川 康良、“ナノワイヤ太陽電池の開発”、工業材料、第63巻、10号、pp. 56-60、2015年10月
- ⑤ 黒川 康良、“太陽光と光電変換機能—異分野融合から生まれる次世代太陽電池—”、シーエムシー出版、pp.269-277、2016年1月