

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	シリコン系太陽電池のバンドギャップエンジニアリングに向けたナノ構造シリコンの研究
Title(English)	Study of nanostructured silicon for bandgap engineering of silicon-based solar cells
著者(和文)	兼松大二
Author(English)	Daiji Kanematsu
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10320号, 授与年月日:2016年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:宮島 晋介,中川 茂樹,山田 明,間中 孝彰,PHAM NAM HAI,小長井 誠
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10320号, Conferred date:2016/9/20, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

Study of nanostructured silicon for bandgap engineering of silicon-based solar cells

論文要約

兼松大二

東京工業大学大学院工学研究科

電子物理工学専攻

Contents

1 Introduction	5
1.1 Energy issues	6
1.2 Renewable energy	8
1.3 Photovoltaic cells	11
1.3.1 Advantages and issues of photovoltaics	11
1.3.2 Categories of PV cells	14
1.3.3 Road map NEDO PV Challenges in Japan	16
1.3.4 Quantum confinement for solar cell applications	17
1.4. Objective and outline of this thesis	18
References	21
 2 Potential of nanostructured silicon for application in multi-junction solar cell	24
2.1 Efficiency limit of single-junction solar cells	24
2.2 Multi-junction solar cells	28
2.3 Quantum confinement	30
2.4 Fabrication process of Si nanowires and nanowalls	36
2.5 Chapter summary	40
References	42
 3 Device integration of axial-junction Si nanowires	44
3.1 Introduction	44
3.2 Device integration	47
3.3 Solar cell properties of Si nanowire cell	51
3.3.1 Current density-voltage characteristics	51
3.3.2 Si nanowire density	53
3.3.3 Analysis of Si nanowire solar cell	58
3.4 Si nanowire cell transfer	61
3.5 Chapter summary	63
References	65
 4 Optical confinement for nanostructured Si solar cells	67
4.1 Introduction	67

4.2 Method	68
4.2.1 FDTD method	68
4.2.2 Simulation model	70
4.3 Light absorption of Si nanowires and nanowalls corresponded with width	72
4.4 Optical confinement for thin Si nanowalls	75
4.5 Experimental confirmation of optical confinement	83
4.6 Chapter summary	86
References	88
 5 Analysis of density-of-states of silicon nanowalls	91
5.1 Introduction	92
5.2 Fabrication of extremely thin Si nanowalls	93
5.3 UPS measurement	96
5.4 Fabrication of silicon nanowire	99
5.5 Chapter summary	104
References	105
 6 Fabrication process of Si nanowalls using nanoimprint and metal-assisted chemical etching	107
6.1 Introduction	107
6.2 Fabrication process of Si nanowalls	108
6.3 UV curing nanoimprint process	110
6.3.1 Mold fabrication	110
6.3.2 Mold release treatment	112
6.3.3 Pattern defects	113
6.4 Fabrication of Si nanowalls	117
6.4.1 Lift-off process	117
6.4.2 Flat milling process	125
6.4.3 Oblique evaporation process	126
6.5 In-plane uniformity of nanoimprint lithography	130
6.6 Chapter summary	138
References	139

7 General conclusions and future prospects.....	142
7.1 General Conclusion.....	142
7.2 Future prospect	146
Acknowledgements	148
List of publications	150

Chapter 1 Introduction

太陽光発電は、世界中で急速に導入量が拡大している。固定価格買い取り制度（Feed-in tariff, FIT）が各国において施行され、太陽光発電をはじめとする再生可能エネルギーの普及拡大に大きな成果をあげている。特に資源に乏しい日本においては、太陽光発電は国内で入手可能な資源としてエネルギー戦略上の重要性が増しており、同制度が 2012 年 7 月に導入された。日本における太陽光発電の累積導入量は 2014 年末時点において 23.3 GW に到達しており、この急速な拡大は、新たな課題を顕在化させつつある。固定価格買い取り制度における電力買い取り費用は、賦課金として電力料金に上乗せされ、国民の経済負担となっている。また、電力系統に占める太陽光発電の割合が増加した結果、出力変動が系統全体を不安定化させる懸念がある。これらの課題を克服し、今後も太陽光発電を発展させていくためには、発電コストの一層の低減が要求される。

太陽光発電のコスト構造は、パネルの価格だけではなく、周辺部材、工事費用、年間利用率など様々な要素から成り立つ。変換効率の向上は、これらのコスト要因全体を低下させる効果があり、コスト低減に最も有効な手段である。NEDO が発表した太陽光発電開発戦略（NEDO PV Challenges）において、2030 年のコスト目標は基幹電源と同等の 7 円/kWh とされ、実現に必要なモジュール効率が 25% と示された。本論文は、この高効率太陽電池を実現する新技術として、量子サイズ効果によるシリコンのバンドギャップ制御技術の開発を目標とし、シリコンナノ構造太陽電池実現にむけた課題について研究を行った。

Chapter 2 Potential of nanostructured silicon for application in multi-junction solar cell

太陽電池の理論的な限界効率は、発電層のバンドギャップに依存する。バンドギャップよりもエネルギーの大きい短波長光は、余剰分のエネルギーが熱損失となり、長波長光は吸収されることなく透過損失となる。これら二つの損失のバランスから、シリコンの限界効率は約 28%とされている。この理論的な限界を突破するため、バンドギャップの異なる太陽電池を積層させた多接合太陽電池が広く検討されている。現在、太陽光発電市場の大部分を占めるシリコン系太陽電池は、ボトムセルとして最も有望な材料である。ボトムセルをシリコンとした場合、トップセルとして最適なバンドギャップは 1.72 eV となり、適した材料としては、化合物、アモルファスシリコン、ペロブスカイトなどが考えられる。

シリコンナノワイヤ及びナノウォールは、数 nm まで細くすることにより、量子サイズ効果によってバンドギャップが拡大する。シリコンのナノ構造によってワイドギャップ太陽電池を作製することができれば、材料戦略上有利なオールシリコンの二接合太陽電池を実現することができる。電子をド・ブロイ波長以下の領域に閉じ込めると、より短波長の状態でしか存在できなくなるため、エネルギーが増加する。理想的なバンドギャップ 1.72 eV を実現するためにはワイヤであれば 4 nm 以下、ウォールであれば 2 nm 以下の細さを実現する必要がある。ナノ構造の形成方法には、基板上にワイヤなどを成長させるボトムアッププロセスと、バルクシリコンをエッチングするトップダウンプロセスがある。トップダウンプロセスは成長方向を制御できること、材料の品質を初期の結晶の品質で確保できることなどに利点がある。トップダウンプロセスは、マスク形成と異方性エッチングから構成され、その組み合わせによって様々なプロセスが選択可能である。本論文では、パターンの微細化と大面積化を両立できるナノインプリントを利用したマスク形成技術と、大きな異方性により高アスペクト比の構造を形成できる MACE(Metal Assisted Chemical Etching)法を中心に検討を行った。

Chapter 3 Device integration of axial-junction Si nanowires

先行研究において、シリカナノ粒子の分散と MACE 法を組み合わせたプロセスにより直径 30 nm のシリコンナノワイヤ形成技術が確立している。この直径は、量子サイズ効果が生じるほど細くは無いが、これを利用してセルを試作し、課題抽出を行った。シリコンナノワイヤとバルクシリコンの太陽電池を表 1 に示す。開放電圧は同程度の結果であったがシリコンナノワイヤの短絡電流密度は非常に小さい値となった。この原因を調べるため、C-AFM(Conductive Atomic Force Microscope)による、ナノワイヤの密度分析を行った。C-AFM は、バイアス電圧を固定し、プローブに流れる電流を測定しながらセルの表面を走査すると、プローブの直下にナノワイヤが存在するときのみ電流が検知される。従って、電流像からナノワイヤの密度を評価することができる。この方法で測定したナノワイヤの密度は約 16%であった。従って、ナノワイヤの内部を流れる実際の電流密度は、およそ 10 mA/cm^2 となる。この値は、ナノワイヤの高密度化によって達成できる電流密度の上限をあらわすが、それでもバルクシリコンに比べると小さい。つまり、ナノワイヤ構造に特有の電流低減要因が存在すると考えられる。この原因の特定及び解決のために、Chapter 4 ではナノワイヤの光学特性に関する検討を行った。また、開放電圧向上に向けては、量子サイズ効果によるバンドギャップ制御実現のために、細線化技術に関する検討を Chapter 5 で行った。

表 1 シリコンナノワイヤ及びバルクシリコン太陽電池の発電特性

	Si nanowire	Bulk Si
$J_{SC} [\text{mA/cm}^2]$	1.6	34.8
$V_{OC} [\text{V}]$	0.45	0.45
Fill Factor	0.39	0.45
Efficiency [%]	0.27	7.2

Chapter 4 Optical confinement for nanostructured Si solar cells

光閉じ込め技術に関する検討として、FDTD(Finite-Difference Time-Domain)法を用いた光学シミュレーションによる検討を行った。まず、ナノワイヤ、ナノウォールそれぞれについて、太さを変化させた場合の光吸収がどのように変化するかを計算した。ナノウォールは偏光方向によって光学特性が変わるため、ウォールに対して電界が平行な TE モードと、磁界が平行な TM モードをそれぞれ計算した。その結果、太さが数 10 nm まで細くなったとき、ナノウォールに TM モードの光を入射させた場合と、ナノワイヤの場合に著しく光吸収が低下することがわかった。一方で、TE モードの光をナノウォールに入射させた場合には、光吸収は太さに依存しなかったことから、電界方向の厚さが薄くなると光吸収が低下すると考えられる。

この問題を解決するために、ナノウォールの疎密構造について検討した。波長よりも十分に小さいナノウォールは高密度に配置すると屈折率を高く、低密度に配置すると屈折率を小さくすることができる。ナノウォールの高密度な領域と低密度な領域を交互に配置することで屈折率の変化を作り、入射した光を屈折させることができる。TM モードの光がナノウォール内部で屈折された場合、ナノウォールの高さ方向に対して平行な電界成分が生じるため、光吸収を改善させることができると考えられる。有効な構造として疎な領域 100 nm と密な領域 250 nm を備えた配置において、均一に配置したナノウォールよりも全波長に渡って大きい吸収が確認された。さらに、ナノウォールの高さ 20 μm とし、裏面からの反射を考慮するモデルにおいては波長 400 から 700 nm の平均吸収が 88%と、大きな値が得られた。この結果は、バルクシリコンに比べても高い結果であり、疎密構造が有効な光閉じ込め性能を持つことが確認された。

また、疎密構造の効果を実験的に確認するために、フォトリソグラフィとドライエッチングによって、ナノウォールの試作を行った。均一配置と疎密構造の反射スペクトルの比較から、疎密構造が光を散乱する効果を有することが確認された。

Chapter 5 Analysis of density-of-states of silicon nanowalls

量子サイズ効果を生じるのに十分な細さを実現するために、酸化による細線化について検討した。この検討には、光吸収に有利であり、機械的な強度も強いナノウォールを用いた。試料はフォトリソグラフィとドライエッチングによって作製したナノウォールを熱酸化によって細線化した。ドライエッチングで作製したナノウォールは、サイドエッチングの効果により先端向かって細くなるテーパ形状を有している。従って、量子サイズ効果が生じると考えられる領域は、ナノウォール先端部分に限られ、この領域に感度の高い測定を行う必要がある。UPS(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)は、試料の価電子帯の状態密度を評価できる技術であり、表面感度は 1 nm 以下となることから、今回の目的に最適な分析手法であると考えられる。

測定試料は、太さ 3 nm 及び 20 nm のナノウォールとバルクシリコンの 3 種類である。測定結果から太さ 3 nm の場合に状態密度の構造が階段状に変化することが確認された。また、量子井戸構造における量子準位を計算し、測定結果と比較したところ、階段状の状態密度の立ち上がりエネルギーは、量子準位と対応していることが分かった。このことから、今回確認された状態密度構造変化は、量子サイズ効果に起因すると考えられる。

Chapter 6 Fabrication process of Si nanowalls using nanoimprint and metal-assisted chemical etching

Chapter 6 において作製したナノウォールは先端に限られた領域でのみ量子サイズ効果が生じる構造であった。しかし、太陽電池へ応用するためには、ナノウォール全体で量子サイズ効果が生じる構造でなければならない。テーパーの無い垂直なナノウォール形成のために、ナノインプリントによるマスク形成技術と MACE 法を組み合わせたプロセスについて検討を行った。

ナノインプリントによりシリコンウェハ上に銀のパターンを形成し、これに対して MACE を行うことでナノウォールを作製した。これを硝酸酸化法によって表面酸化し、フッ酸によって酸化膜を除去する工程を繰り返すことによって細線化した。はじめに、幅 75 nm のパターンを利用してナノウォールを形成し、細線化後には部分的 4 nm の太さが得られた。太さの均一性を改善するために、モールドのパターンの微細化を行い、幅 15 nm のパターンを利用して実験を行った。モールドパターンを微細化した結果、銀パターンへの転写精度の低下や、樹脂の残膜不均一性の影響による欠陥などが課題として現れてきた。これらの課題を解決するために、斜め蒸着プロセス、及び二層レジストプロセスについて検討を行った。図 1 は最終的に得られたナノウォールの断面 SEM 像であり、太さ 10 nm 以下、ピッチ 50 nm、高さ 5 μm が確認された。

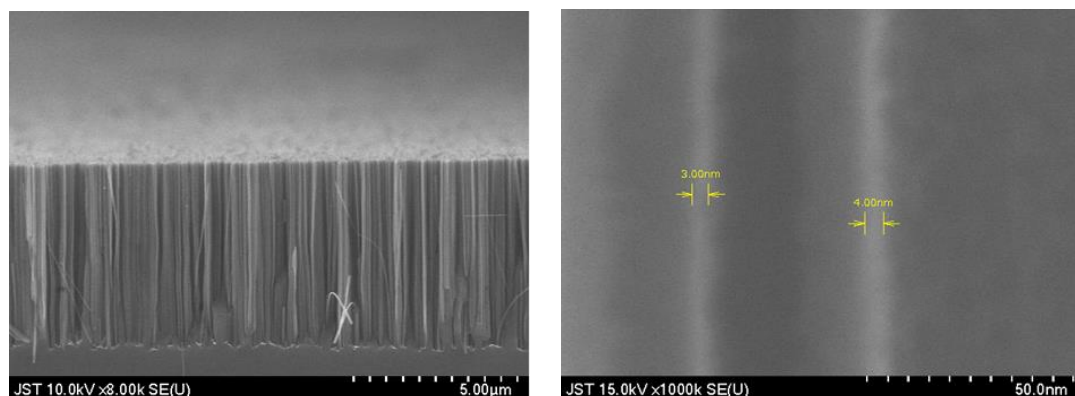


図 1 シリコンナノウォールの断面 SEM 像

Chapter 7 General conclusions and future prospects

本論文ではシリコンナノワイヤ及びナノウォール太陽電池において、量子サイズ効果を利用したバンドギャップ制御技術を実現するために、デバイス化プロセス、光閉じ込め技術、細線化技術、ナノ構造形成技術について検討を行った。特に、非常に細いナノ構造においても高い光吸収を得ることができる疎密構造を見出したことと、基板にたいして垂直に形成されたナノウォールにおいて量子サイズ効果によると考えられる状態密度の構造変化を確認したことは、ワイドギャップなシリコンナノ構造太陽電池を実現する上で重要な成果であったと考えられる。

一方で、ナノウォールの形成技術については、更なる精度向上が必要となる。高効率のナノウォール太陽電池を実現するためには、ナノウォールの高密度化と大面積化を両立する必要がある。ナノインプリント用のモールド作製には既存の電子線描画技術を利用したが、今回作製したモールドのピッチとパターン面積は技術的な限界に近く、今後は、新しい技術の導入が必要となる。ダブルパターニングや自己組織化材料の応用など、より高度なモールド形成技術を検討する必要がある。

さらに、ナノワイヤ及びナノウォール太陽電池の大きな課題として、表面積増大による再結合の増加が考えられる。高品質パッシベーション膜の開発に加えて、表面再結合を抑制するデバイス構造についても検討を行う必要がある。