

文部科学省「革新的エネルギー研究開発拠点形成事業」

平成24年度研究実施概要

研究総括：小長井 誠（東京工業大学大学院理工学研究科 教授）

拠点形成支援機関：独立行政法人 科学技術振興機構

1. はじめに

本事業は、復興庁と文部科学省の連携のもと、平成23年7月29日に決定された「東日本大震災からの復興の基本方針」並びに福島復興再生特別措置法のもと定められた「福島復興再生基本方針」（平成24年7月13日）に基づき、再生可能エネルギーに関わる開かれた世界最先端の研究開発拠点を福島県に整備することを目的に実施されたものである。

経済産業省の福島県再生可能エネルギー研究開発拠点整備事業（平成23年度第三次補正予算）により福島県に整備される研究開発拠点において、革新的な超高効率太陽電池の実現を目指した研究開発を実施し、世界トップレベルの研究開発拠点を形成することを目指している。研究総括のもと、若手を含む多様なバックグラウンドを持つ研究者が結集し、超高効率太陽電池の創出を目的として、独創性に富んだ研究を実施する。

そのため本事業では、現在25%程度のSi太陽電池の変換効率を30%以上まで向上させるための革新的太陽電池として、Siナノワイヤー太陽電池の研究を行う。

2. 研究の背景

Si太陽電池の研究開発の歴史は長く、これまでの数10年間の研究開発を振り返ると、Si太陽電池の変換効率は、大きなブレイクスルーが生まれたときに階段状に向上してきた。しかし、今やSi太陽電池の変換効率は25%でほぼ飽和状態となっており、この状況は、この10年間変化していない(図1)。

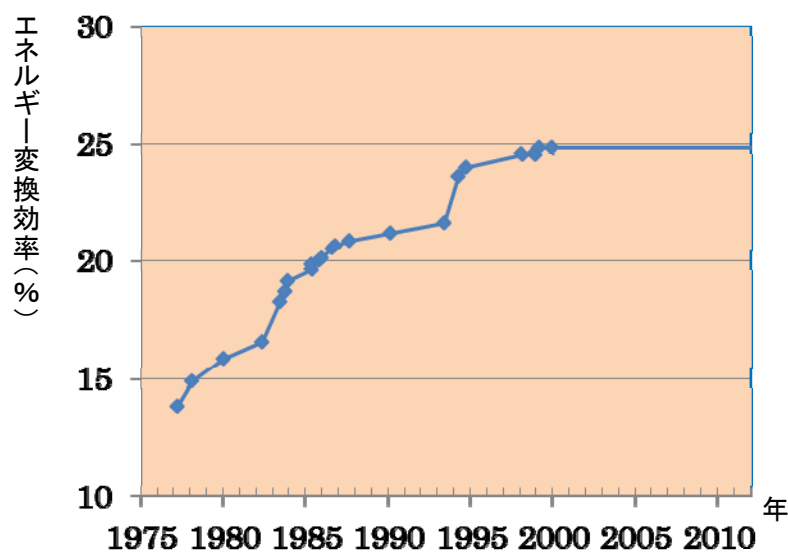


図1 太陽電池（Si単結晶）のエネルギー変換効率の推移

将来ともにSiが太陽電池材料の主流であることを考えれば、何としてでもSiを用いて、理論限界を打ち破るブレイクスルーを創出する必要がある。この決め手となるのが、ナノワイヤーである。

3. ナノワイヤー太陽電池開発の目指すところ

Si太陽電池の変換効率を、現状の25%から30%まで高めるには、非常に挑戦的かつ独創的な研究が必要である。ここでは、二つのポイントを中心にして、本研究で開発するナノワイヤー太陽電池の目指すところを述べる。

3. 1 量子効果を用いた禁制帯幅制御ワイドギャップナノワイヤー太陽電池

- ・現在のSi太陽電池の理論限界は、Siの禁制帯幅1.1eVで制限されている。図2はIV族系半導体の禁制帯幅を示している。太陽光発電という観点で最適な禁制帯幅は、1.4eV程度である。これに対して、Si、Ge、CなどのIV族系元素を用いて太陽光電池を作製する際、混晶化によってワイドギャップの方向に禁制帯幅を制御することは難しい。これは、SiとCが全率固溶ではなく、混晶化させようと思っても相分離を起こして欠陥だらけの膜となり、太陽電池の光吸収層には用いることができないためである。そこで、本研究では、極細のSiナノワイヤーを形成し、量子効果を用いて禁制帯幅1.3-1.7eVの範囲で制御する。これによってSi太陽電池の理論限界は大幅に向上する。現在、禁制帯幅1.43eVの単結晶GaAsで変換効率28%が得られており、高品質なナノワイヤー太陽電池の形成が可能になれば、Siでも変換効率28%が期待できる。

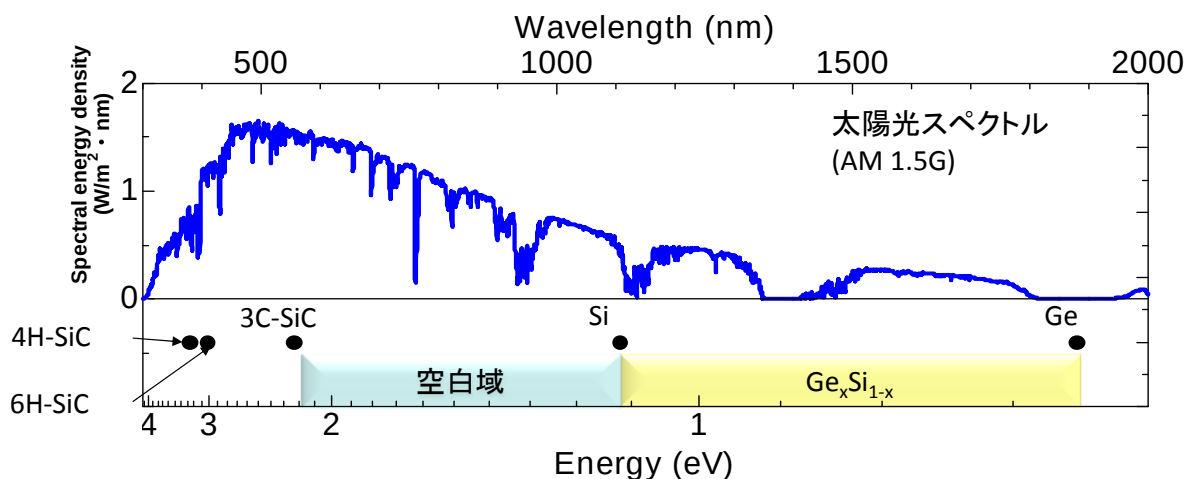


図2 太陽光スペクトルとIV族半導体の禁制帯幅

- ・Siナノワイヤー太陽電池の研究は、まだ着手したばかりであり、シングルセルで25%を超す変換効率を得るには、10年近い研究期間が必要である。そこで、本研究では、ワイドギャップのSiナノワイヤー太陽電池と、Siヘテロ接合太陽電池を組み合わせたタンデム構造により、本事業期間に変換効率30%を目指す。(図3)

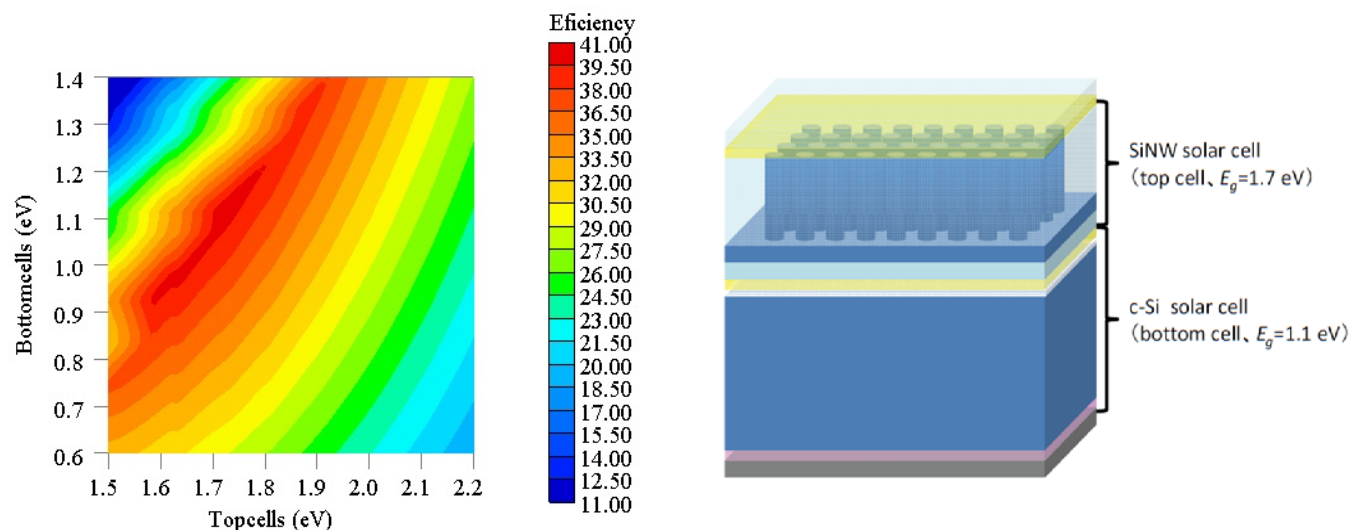


図3 タンデム太陽電池の理論効率（禁制帯幅依存性）と、Siナノワイヤー太陽電池/Siヘテロ接合太陽電池を組み合わせたタンデム太陽電池の構造

3. 2 超薄型ワイヤーSi太陽電池

現在、Siヘテロ接合太陽電池の変換効率は、24%～25%のレベルまで向上してきたが、さらに変換効率向上を図るには、現状セルの損失過程を細かく分析し、これらの損失を極限まで抑制可能な新技術を開発する必要がある。

まず、Si太陽電池の開放電圧は、極限的にはバルク内でのオージェ再結合で制限を受けている。単純に考えれば、オージェ再結合を抑制する唯一の手段は、バルク（Si）の体積を減少させることである。体積が減少すれば、オージェ再結合で制限される開放電圧は向上する。図4、図5に理論解析の一例を示す。このシミュレーションでは、直径が30nmのワイヤー構造を仮定しており、Si層の厚さによって開放電圧が、どこまで向上するか計算している。その結果、表面再結合速度を1cm/sのレベルまで下げることができれば、厚さが5 μ mのワイヤー太陽電池で0.8Vを超す開放電圧が得られるという結果が得られた。

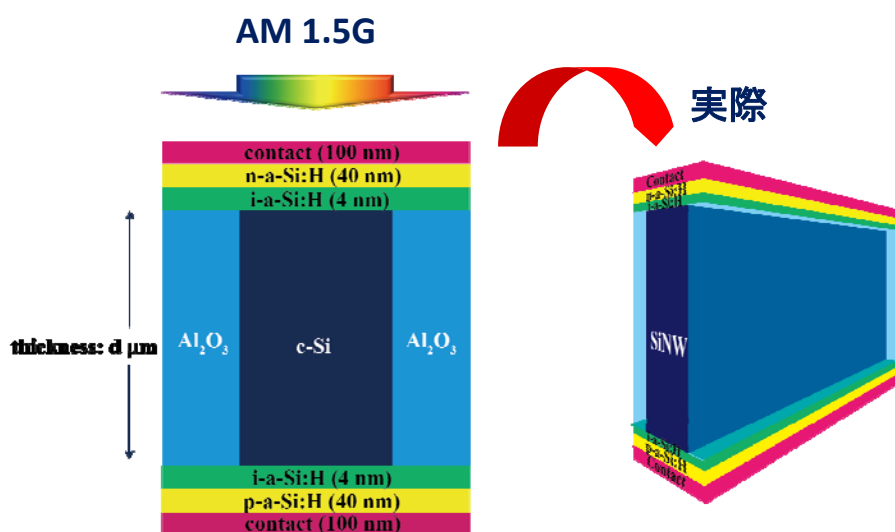


図4 理論解析に用いた超薄型Siワイヤー太陽電池の構造モデル

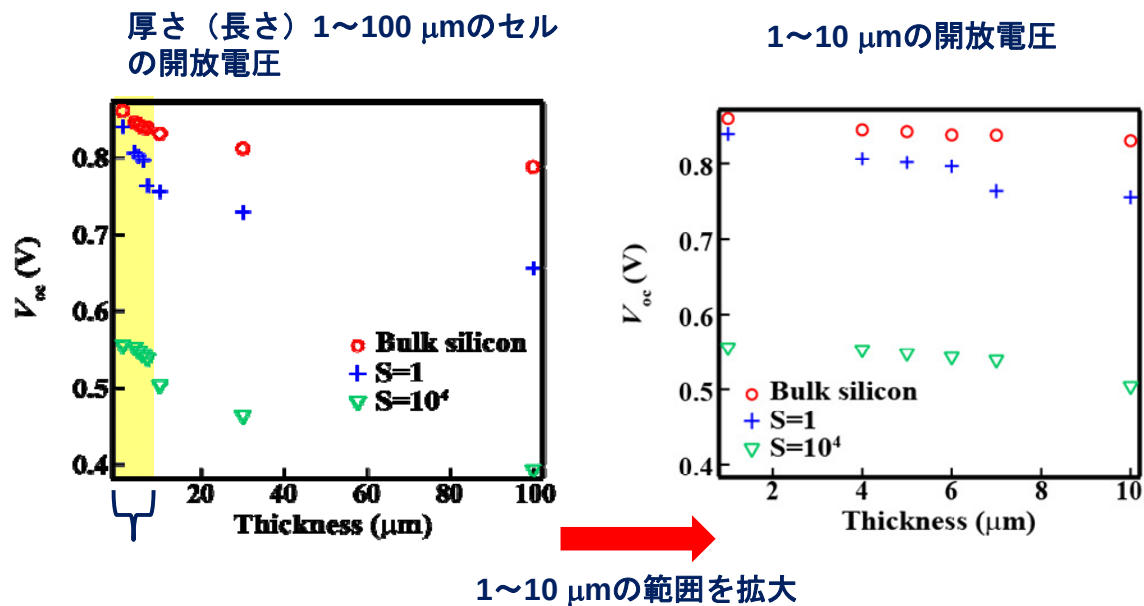


図5 開放電圧のシミュレーション結果。厚さが10 μm 以下になると開放電圧 V_{oc} が急激に増加することがわかる。ただし、 V_{oc} は、表面再結合速度の影響を大きく受ける。

以上のように、10 μm 以下の厚さにすれば0.8Vに達する開放電圧が期待されるが、その一方、Siは間接遷移型の吸収を示すことから、厚さが数10 μm 以下になると、フォトンの吸収量が減少し、短絡電流が大幅に減少すると予測される。そこで、このような超薄型セルに対して、ワイヤー構造を適用すれば、ワイヤー構造の特質から、有効光路長が格段に（桁違いに）増加し、高い短絡電流が得られるものと期待される。

4. 研究組織

以上で示した研究課題をもとに、研究組織作りを行った。図6に平成24年度の研究実施体制を示す。



図6 平成24年度の研究実施体制

4. 1 全体の構成

研究総括のもと、三つのチームからなる研究組織を構成した。チーム1は、バルクSiの品質を極限まで向上させる。チーム2は、各研究者のオリジナルなワイヤー形成技術を開発するとともに、ワイヤーを用いたセル構成を考案するものである。チーム3は、実際にヘテロ接合太陽電池、ワイヤー型太陽電池、ならびにタンデム太陽電池を試作し、高効率を実証する。これらの研究によって、SiヘテロならびにSiワイヤー太陽電池の変換効率を30%まで向上させる。

具体的な内容を以下に示す。

4. 2 各チーム、グループの研究概要

チーム1 超高品質シリコン結晶技術

グループ1-1 超高品質シリコン結晶技術

「Noncontact Crucible Method」をベースに、Siインゴット結晶の最高品質を実現できる独創的な成長技術を開発し、太陽電池の高効率化に貢献できる高品質Si基板を提供する。

チーム2 ナノワイヤー形成プロセス・物性評価

グループ2-1 触媒・革新プロセス

1.7 eV程度のバンドギャップおよび高い光閉じ込め効果を有するSi系ナノワイヤーを実現するとともに、ナノワイヤー太陽電池の基盤技術開発を行う。

グループ2-2 自己組織化

フェリチン分子を用いた“バイオナノプロセス”を活用し、Si基板上に直径5-10nm程度のSiナノワイヤーの集合体を形成し、ヘテロ構造太陽電池へ応用する。

グループ 2－3 薄膜ナノワイヤー基盤技術

ナノワイヤー太陽電池の実現に向けた基盤技術として、電気化学手法と結晶成長を融合した新しいナノワイヤー形成法の開発と、低コスト基板上への高品質 Si 薄膜結晶成長技術の開発を行い、両者の融合により、ナノワイヤー太陽電池の基本構造を実現する

チーム 3 ナノワイヤー太陽電池

グループ 3－1 超高効率シリコン太陽電池

ナノワイヤー薄膜太陽電池、ならびに高効率新型ヘテロ接合太陽電池の研究開発を進め、これらのタンデム化を実現する。

グループ 3－2 カップリング技術

ナノワイヤーSi・ヘテロ接合セルタンデム構造における高効率化を実現させるために、ボトムセルの高効率ヘテロ接合太陽電池とトップセルのナノワイヤーSi 太陽電池を電氣的・光学的に接合するためのオプティカルカップリング技術を開発する。

グループ 3－3 光閉じ込め・セル化技術

光入射側のトップセルとして、短波長光をより有効活用できるワイドギャップ Si ナノワイヤー太陽電池の開発を行う。特に、Si ナノワイヤー発電層に対する光閉じ込め技術の開発とセル化技術の開発を行う。

5. 平成24年度の研究目標と成果の概要

平成24年度は、事業開始の初年度でもあり、本事業の研究実施計画の詳細な内容の検討、ならびに事業で使用する備品手配等を行った。まず、各チームの達成目標と成果の概要を表1に示す。

表1 各チームの達成目標と成果概要

チーム	グループ	平成24年度の達成目標	平成24年度の成果概要
チーム1 超高品質シリコン結晶技術	グループ1-1 超高品質シリコン結晶技術	Noncontact crucible method (NOC法) の新装置の設計指針の決定。	- 現有の結晶成長装置を用いて、NOC法による単結晶化の課題を抽出・検討した。 - 離型剤をコートしないルツボを用いた成長では、単結晶をNOC法で作製することに成功した。 - 次年度に導入する「超高品質大型インゴット成長装置」の設計指針を決定した。
チーム2 ナノワイヤー形成プロセス・物性評価	グループ2-1 触媒・革新プロセス	- 銀を用いた金属アシストエッチング、Si系超格子ナノワイヤー作製、パッシベーション膜の作製、数値シミュレーションを行うための環境を整備する。 - アモルファスSiのエッチングと、その後の結晶化によるナノワイヤー作製技術の基礎を確立する。 - Si系超格子のエッチング技術の基礎を確立する - ポーラスSiを用いたSiナノワイヤーの成長を行うための環境を整備するとともに、ポーラスSiの均一合成およびナノ細孔への金属ナノ粒子の個数制限の手法の検討をおこなう。	- 平成24年度に予定していた設備をすべて導入し、稼働を開始した。これにより、平成25年度からの本格的な製膜実験、シミュレーションが可能となった。 - a-Si:Hナノワイヤーの結晶化条件の探索を行い、結晶化したSiナノワイヤーの作製に成功した。 - a-Si_{1-x}C_x:H(Siリッチ膜)/a-Si_{1-x-y}C_xO_y:H(Cリッチ膜)膜のAg触媒エッチングを試みた。Cリッチ膜のエッチング速度が非常に遅く、a-Si:H膜と同条件ではナノワイヤー構造を作製することが困難であることが明らかとなった。 - 欠陥が少なく均一なSiナノワイヤー形成のため、広範囲な薄膜形成条件にて均一かつ拡散境界膜の厚さを制御可能な基板高速回転型のエピタキシャルCVD装置を設計、作製するとともに、陽極酸化により単結晶Si基板表面にポーラス構造の作製、インクジェット

			法を採用し、直径30 nmの銀ナノ粒子が、約100 nm間隔で均一に分布した構造を確認した。
	グループ2-2 自己組織化	・現有装置によるSiワイヤーの試作。 ・バイオナノテンプレートの選択と作製供給体制確立。	・In金属を起点としたVLS機構成長によりSiNWの作製が可能であるとの初期的な結果を得た。 ・VLS成長の起点となる微細In金属パターン作製のためのテンプレートとして使用可能な適切なフェリチンタンパクを選定し、供給体制を整えた。
	グループ2-3 薄膜ナノワイヤー基盤技術	・ナノサイズの微細貫通孔を有する誘電体膜の作製、金属誘起層交換成長法によるSi薄膜結晶の成長が可能な環境を整備する。	・ナノサイズの微細貫通孔を高密度に有する誘電体膜を作製する電気化学セル測定システムおよび金属薄膜製膜のための多元真空蒸着装置の導入と、基本条件の取得を行った。結晶方位の揃ったSi薄膜結晶の成長のため、透明導電膜、金属、非晶質性Si、界面の異種元素からなる多層膜の製膜と熱処理を行うロードロック式スパッタ装置、およびランプアニールシステムの導入を行った。
チーム3 ナノワイヤー 太陽電池	グループ3-1 超高効率シリコン太陽電池	・ヘテロ接合太陽電池を作製するための設備の選定および導入。ヘテロ接合セルの試作。 ・デバイスシミュレータおよび光学シミュレータの計算モデルの構築。 ・SiO系膜/結晶Si界面の電子顕微鏡観察等を行い、界面の高品質化のための指針を得る。 ・モノリシック構造太陽電池（タンデムセル）の原理構	・平成24年度に計画していた設備の導入を完了し、立ち上げを行った。正常に稼働中。 ・a-SiO系Siヘテロ接合太陽電池を試作し、開放電圧717 mV、変換効率20.1%を得た。 ・シミュレータを用いた計算モデルを構築し、初期的な解析結果を得た。平成25年度より本格的なシミュレーションが可能となった。 ・凹凸基板上へのa-SiOの製膜条件を検討し、急峻な界面を得る条件を確立した。 ・第1次原理試作により、50nm幅のウォールを形成する

		造、試作プロセスの第1次検討完了、およびそれを用いた第1次原理試作の実施。 ・Siワイヤーセル化技術の環境設備。 ・ワイヤー型Si薄膜太陽電池の新構造の提案。	ための条件だしを終了した。 ・ペースト材料塗布と熱処理を用いてエミッタ形成/コンタクト形成等を実施可能な環境を構築した。 ・室温ソフトナノインプリント技術による3Dミクロ構造を提案し、ガラス基板の加工技術をほぼ確立した。
	グループ3-2 カップリング技術	・オプティカルカップリング層作製のための環境整備。 ・光学シミュレーションによるカップリング層の設計。	・光学調整層を製膜するための枚葉式スパッタ装置の導入を完了した。 ・三次元の電磁界シミュレーションソフトを用いて、ナノワイヤーSi構造の光吸収を理論解析することに成功した。
	グループ3-3 光閉じ込め・セル化技術	・ワイヤー内に形成したPN接合による整流特性を確認する。 ・光学シミュレーションにより光閉じ込め構造の設計指針を得る。	・簡易ワイヤーデバイス構造により、ナノワイヤーへの接合形成プロセス開発の初期的な検討を行い、課題の抽出を行った。 ・光学シミュレーションソフトFULLWAVEを導入した結果、ナノSiによる光吸収の計算が可能となった。また、ナノインプリントによるAg微細構造形成の初期検討を行った。

6. 平成25年度に向けての研究体制の再構築

平成24年度は、すでに示した図6の研究実施体制のもとに、研究活動を展開したが、その後、研究テーマの追加の必要性等が生じたこと、さらに加速度的に研究を推進することを目的として、研究実施体制の再構築を行った。その結果、平成25年度から図7の体制で研究を実施することにした。

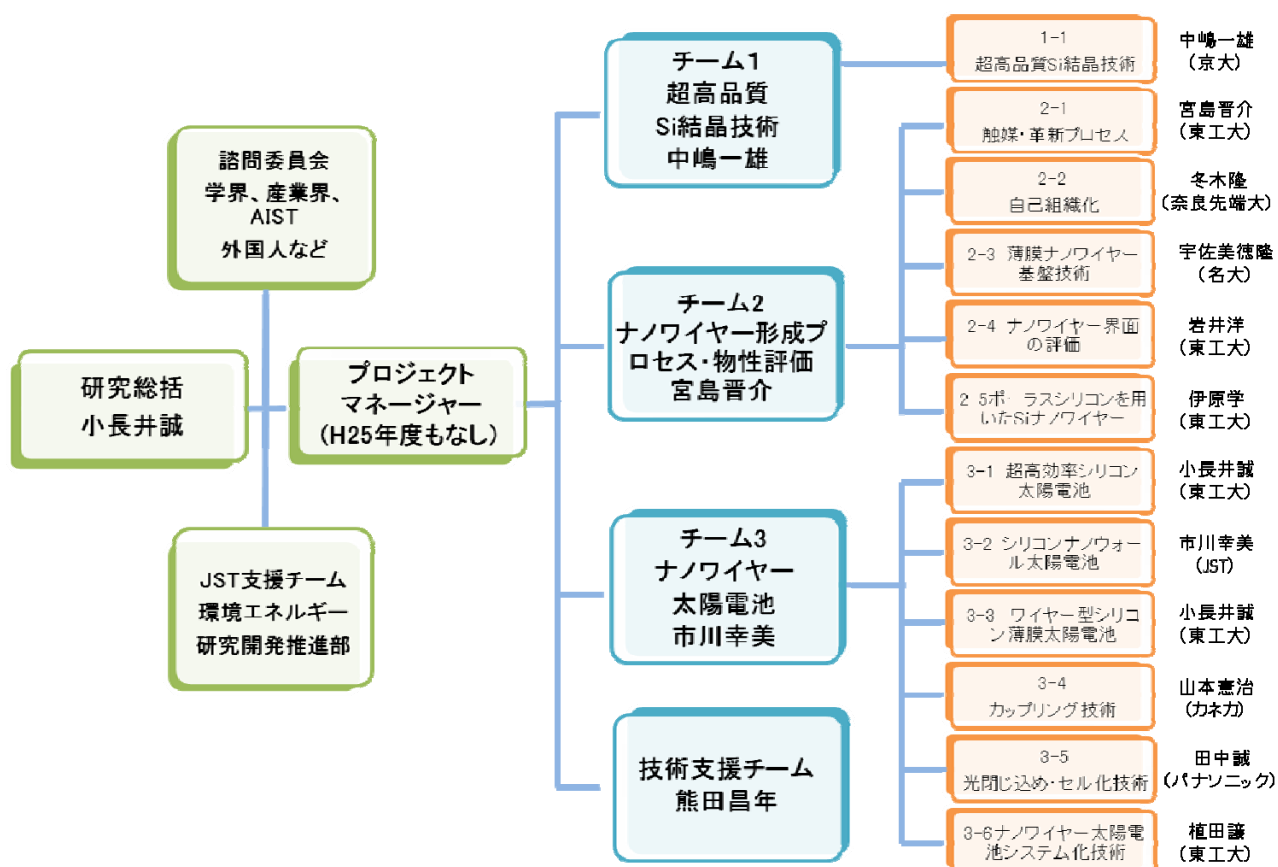


図7 平成25年度からの研究実施体制