

2018-2019年度 JKA補助事業【2018M-168】

研究成果報告資料

# 量子ドット太陽電池の高効率化を実現する機能性ナノ粒子への微細孔構造創製技術の開発



東京電機大学 工学部 電気電子工学科  
ナノエネルギー研究室  
佐藤 慶介



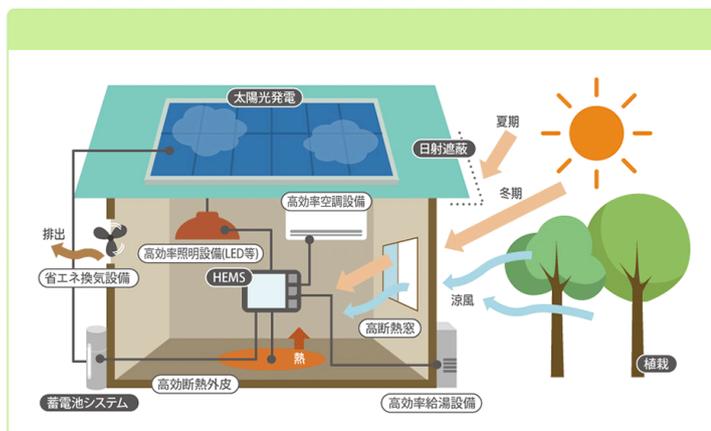
競輪と  
オートレースの  
補助事業



# 継続的なエコエネ社会の実現

## 経済産業省がZEH政策を推進

目標値：2020年までに新築3軒に1軒の割合、2030年までに新築2軒に1軒の割合で太陽電池を導入



## ZEH：ネット・ゼロ・エネルギー・ハウス

生活エネルギーを「減らす」と「創る」で「0」にする住宅の事です!!



[https://www.yamatojk.co.jp/choose/zeh?utm\\_source=Google&utm\\_medium=cpc&utm\\_campaign=core](https://www.yamatojk.co.jp/choose/zeh?utm_source=Google&utm_medium=cpc&utm_campaign=core)

太陽電池  
発電コスト  
[円/kWh]

23円/kWh  
業務用電力価格並  
14円/kWh  
基幹電源  
発電コスト並  
7円/kWh

効率向上と製造コスト低減の両立で実現  
「次世代高性能技術の開発(~2014年度)」の成果導入

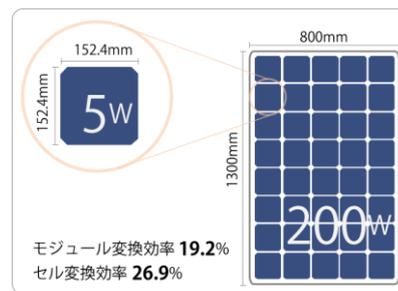
新材料、新構造等の革新的技術で実現  
「革新的太陽光発電技術研究開発」や新規技術開発  
の成果導入

【システム例】  
- モジュール変換効率：22%  
- 設備利用率：15%  
- 運転年数：25年

【システム例】  
- モジュール変換効率：25%以上  
- 設備利用率：15%  
- 運転年数：30年

0 2013年 2015年 2020年 2025年 2030年

太陽電池の種類	モジュール効率 (セル効率)		
	2016年	2017年	2025年
結晶シリコン	(25.6%)	20% (25%)	25% (30%)
薄膜シリコン	(13.6%)	14% (18%)	18% (20%)
CIS	(22.3%)	18% (25%)	25% (30%)
化合物多接合集光型等	(46.0%)	35% (45%)	40% (50%)
色素増感	(11.9%)	10% (15%)	15% (18%)
有機系	(11.1%)	10% (12%)	15% (15%)

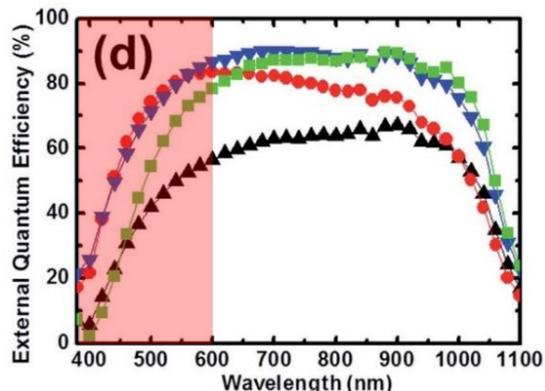
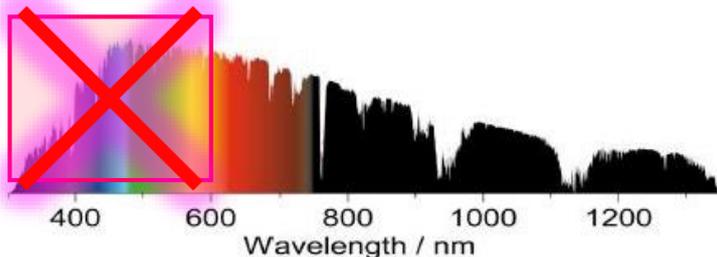


[http://standard-project.net/solar/hikaku\\_efficiency.html](http://standard-project.net/solar/hikaku_efficiency.html)

<http://www.aist.go.jp/fukushima/ja/unit/PPT.html>

# シリコン太陽電池の課題

🤔 高効率化に**限界?**

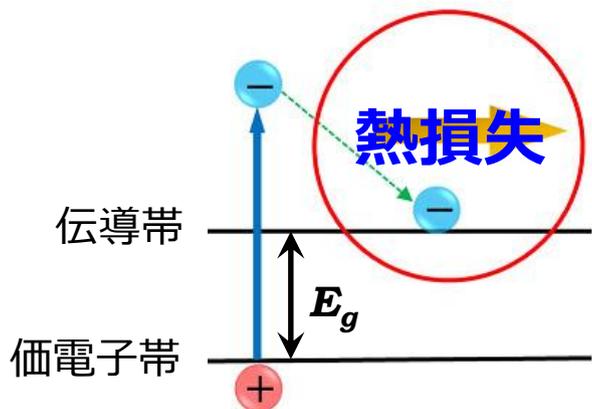


[http://windofweef.jp/library/pattent\\_room/314.html](http://windofweef.jp/library/pattent_room/314.html)

H.-D. Um et al., *Nanoscale*, 6, 5193 (2014).

短波長側の太陽光は**電気をつくれない**

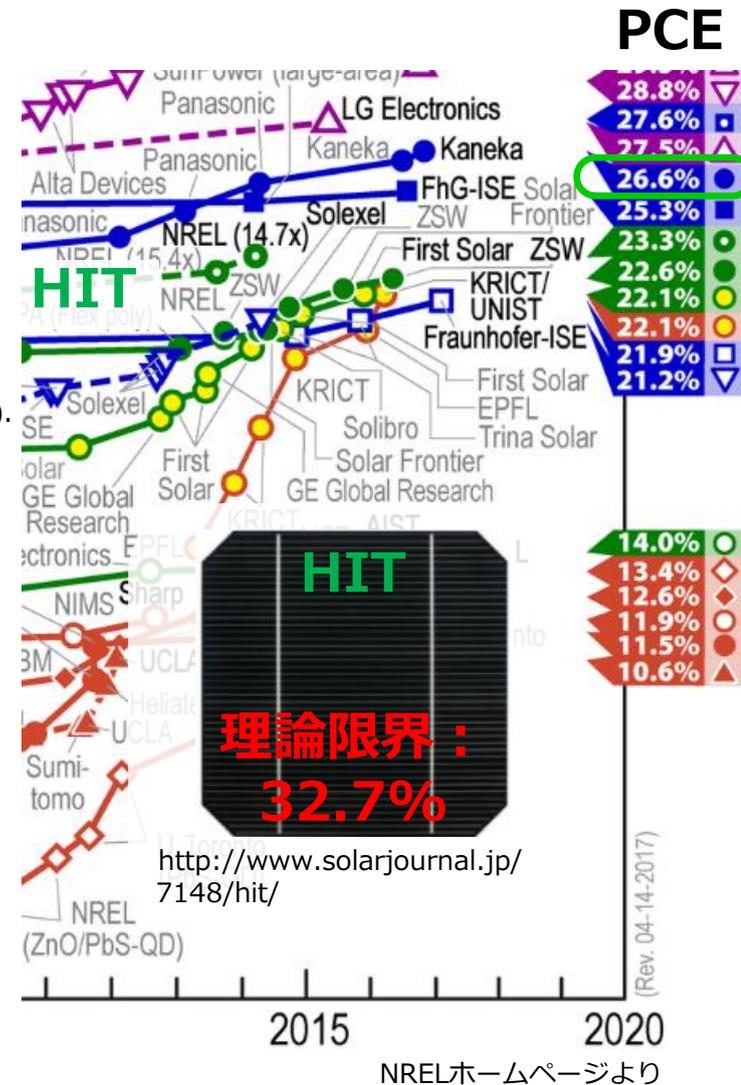
シリコン太陽電池の変換効率が低い原因



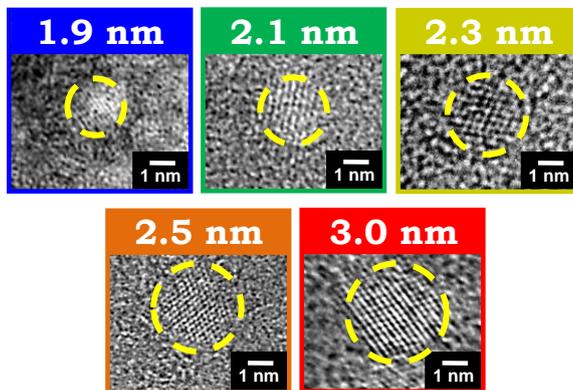
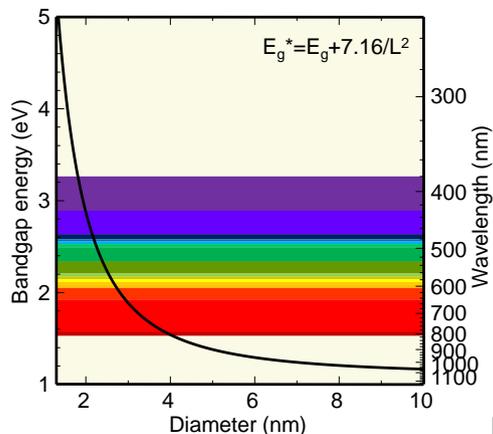
<http://www.shen.es.uec.ac.jp/introduction%20solarcell.htm>

🤔  $E_g$ 以上の高エネルギー準位に励起された電子の**熱損失**

🤔 光キャリアの**低生成効率**



# シリコンナノ粒子の効果



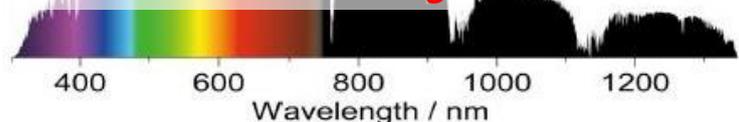
K. Sato et al., *Chem. Asian J.*, 5, 50 (2010).

☺☺☺ 太陽光の**吸収域制御**

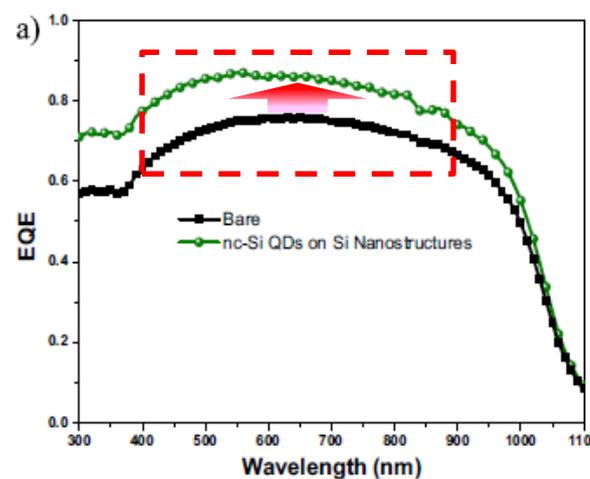
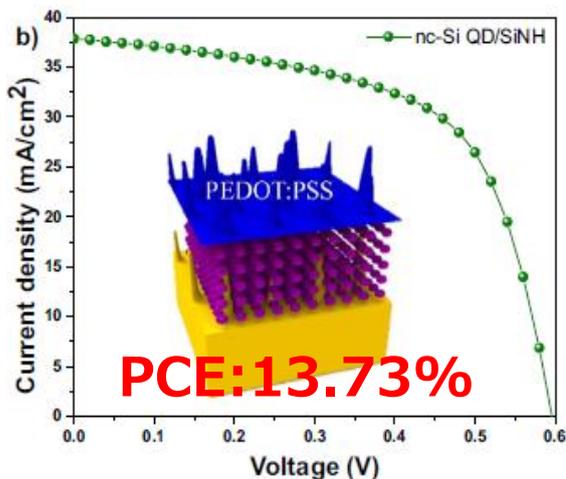
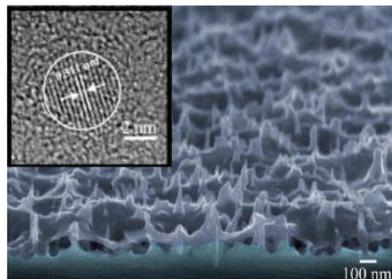
☺☺☺ 高エネルギー準位に励起された電子の**熱損失抑制**

☹☹☹ 少ないp/n界面による光キャリアの**低生成効率**

●●●●●  
粒径に依存した  $E_g$



太陽電池に**シリコンナノ粒子**を導入すると...



T. Subramani et al., *Nano Energy*, 35, 154-160 (2017).

# 補助事業の目的

価格低減可能な**溶液プロセス**を用いて**シリコンナノ多孔粒子と導電性ポリマーを複合化した太陽電池**の開発を目指す

## 本研究アプローチ

### 1年目

- ①微細孔分布状態と不純物添加状態の最適化
- ②太陽電池用下地基板におけるテクスチャー形状の評価

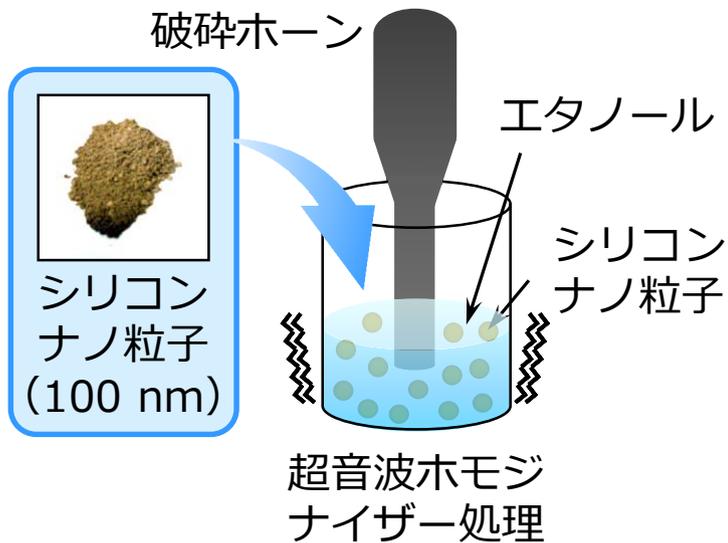
### 2年目

- ③テクスチャー構造を有した基板上でのナノ粒子の配列状態の最適化
- ④微細孔構造を有した不純物含有シリコンナノ粒子/導電性ポリマー複合量子ドット太陽電池における微細孔形態と発電効率の最適化

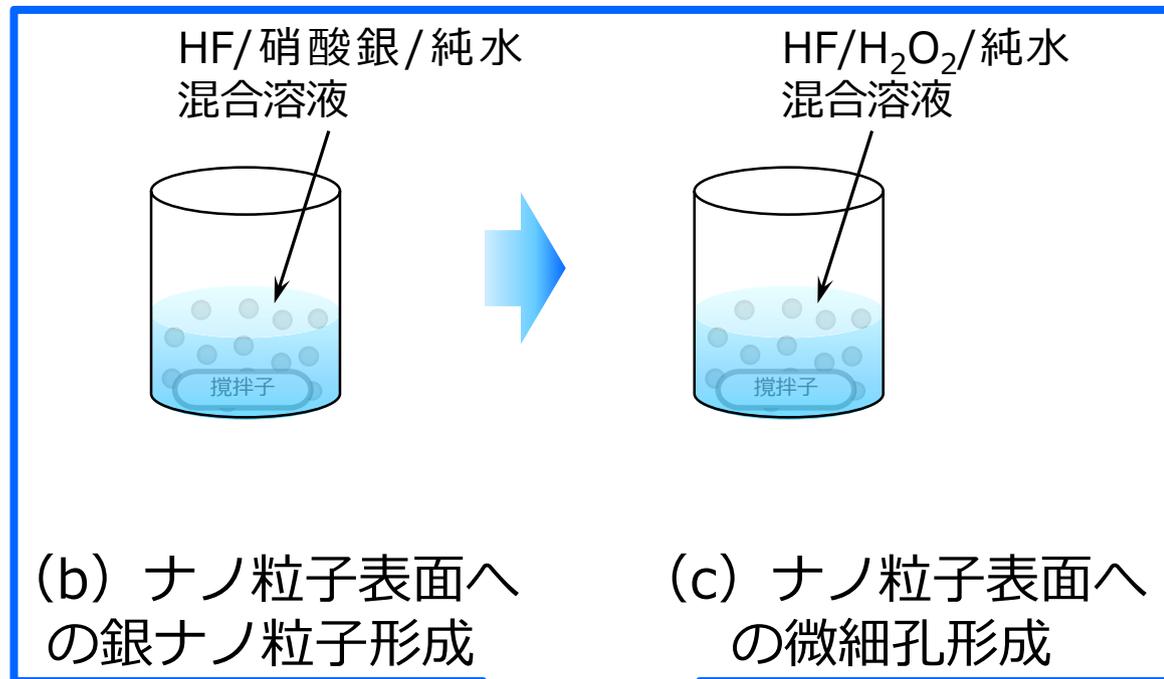
# 1年目

- ① 微細孔分布状態と不純物添加状態の最適化
- ✓ 微細孔構造の細孔サイズと比表面積の評価

# 微細孔構造の創製プロセス

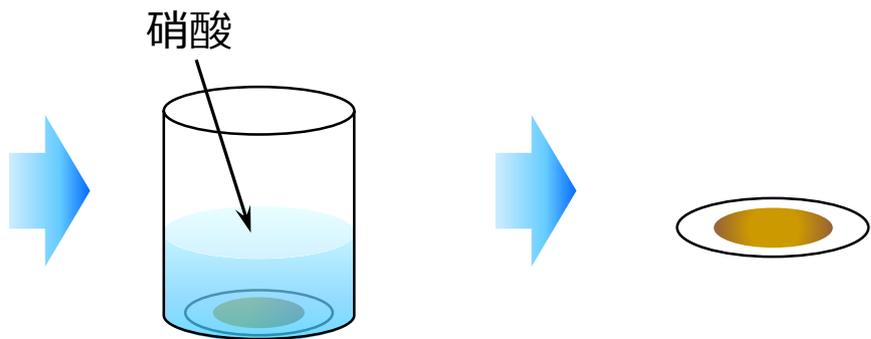


(a) ナノ粒子の分散

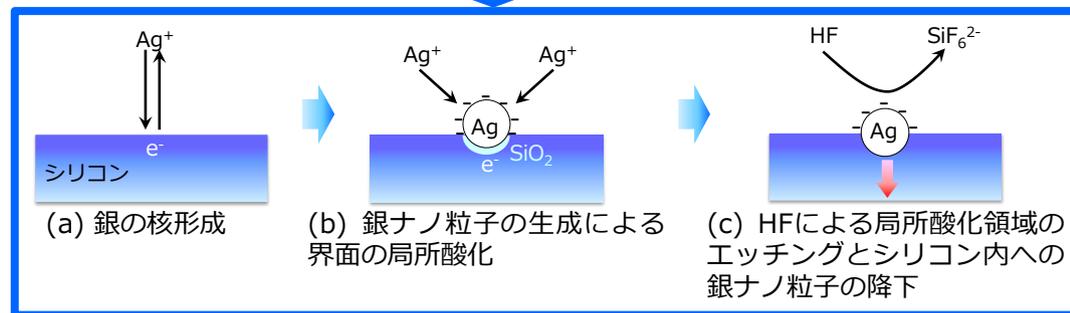


(b) ナノ粒子表面への銀ナノ粒子形成

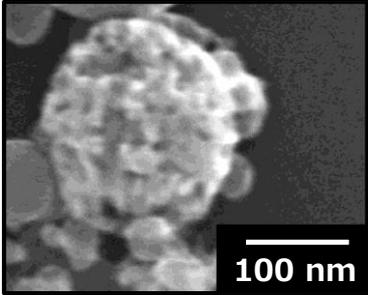
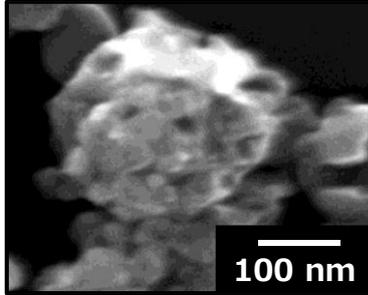
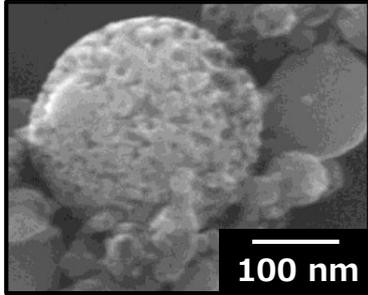
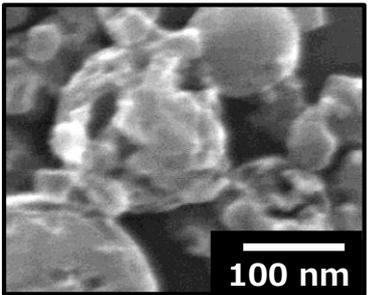
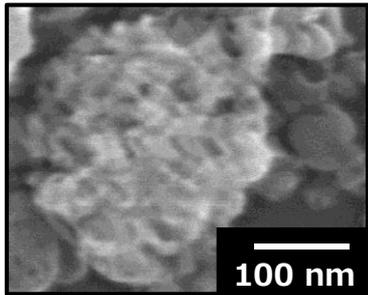
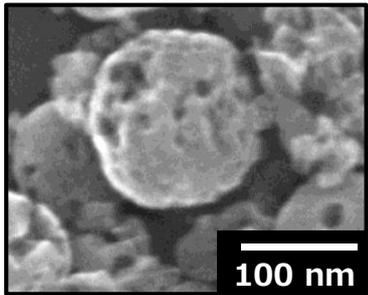
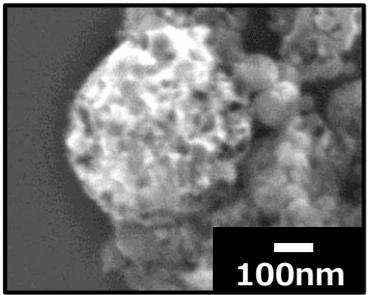
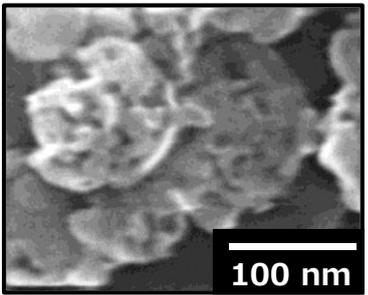
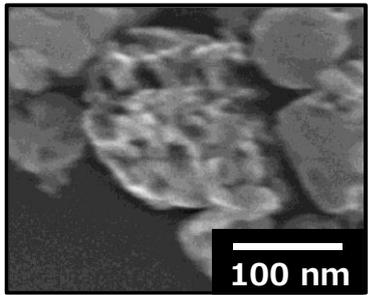
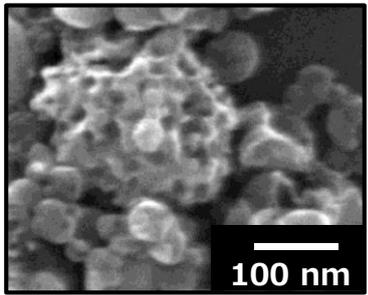
(c) ナノ粒子表面への微細孔形成



(d) ナノ粒子に付着 (e) 微細孔を有する  
した銀ナノ粒子の除去 ナノ粒子の回収

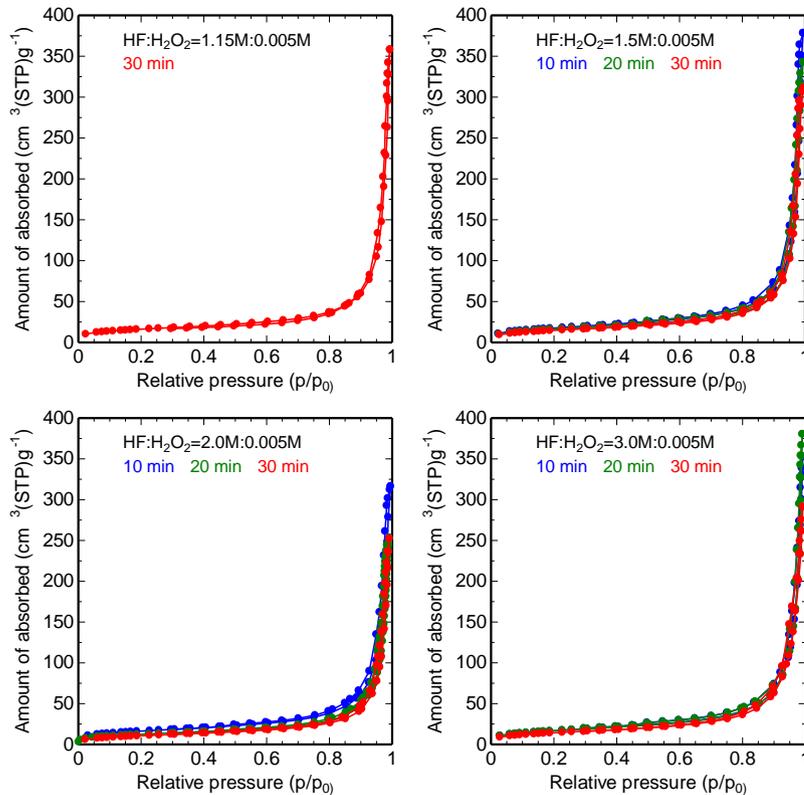


# SEMによる微細孔構造の評価

		HF:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> モル濃度 (M)			
		1.15:0.005	1.5:0.005	2.0:0.005	3.0:0.005
処理時間 (min)	10	—			
	20	—			
	30				

😊👉 ナノ粒子の表面全体に**微細孔構造**を確認

# BETによる微細孔構造の評価



メソ細孔（50nm以下の細孔サイズ）の存在を示すタイプIVの特性を観測



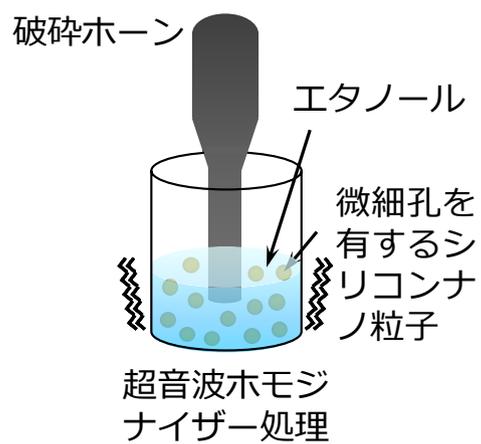
40m<sup>2</sup>/g以上の高比表面積と30nm以下の細孔サイズを実現

HF:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> モル濃度(M)	1.15:0.005			1.5:0.005			2.0:0.005			3.0:0.005		
処理時間 (min)	30			10	20	30	10	20	30	10	20	30
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	57.8			63.1	59.4	53.5	58.6	45.0	45.9	60.5	59.4	51.6
平均細孔サイズ (nm)	33.5			39.2	29.4	31.5	31.4	25.0	30.1	28.3	32.3	28.8

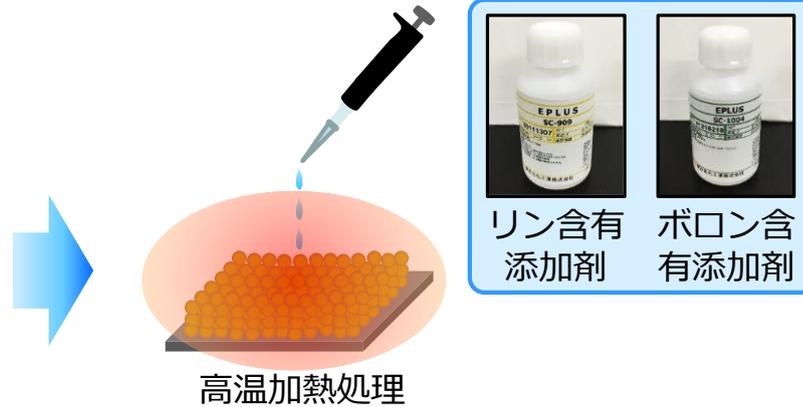
# 1年目

- ①微細孔分布状態と不純物添加状態の最適化
- ✓ ナノ粒子内における不純物原子の添加サイトの同定と抵抗率の評価

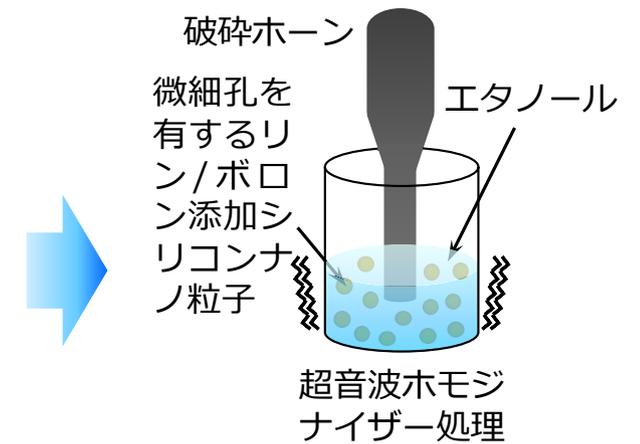
# ナノ多孔粒子内への不純物添加プロセス



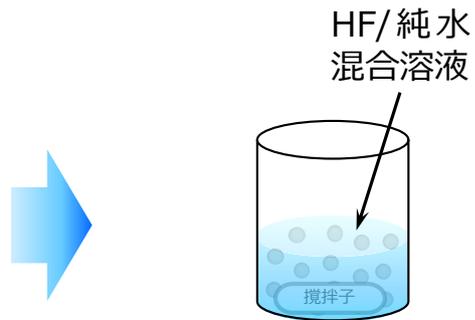
(a) 微細孔を有するナノ粒子の分散



(b) 微細孔を有するナノ粒子内へのリン/ボロンの添加



(c) 微細孔を有するリン/ボロン添加ナノ粒子の分散



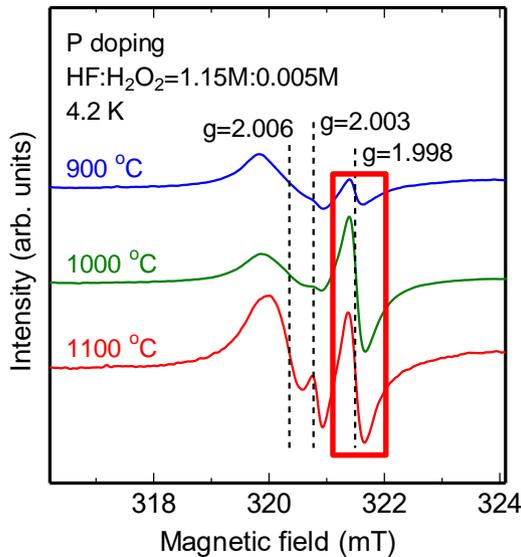
(d) 微細孔を有するリン/ボロン添加ナノ粒子表面に付着した不純物の除去



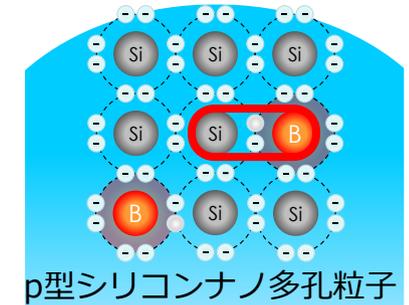
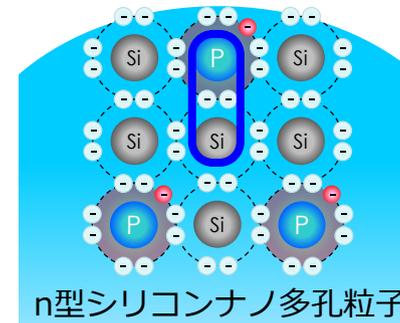
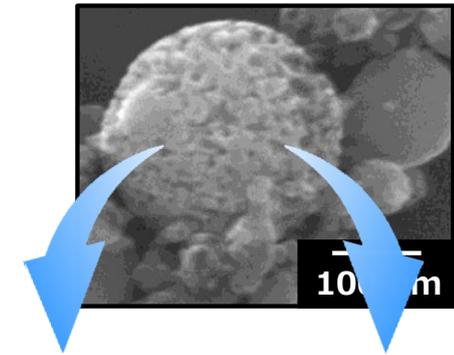
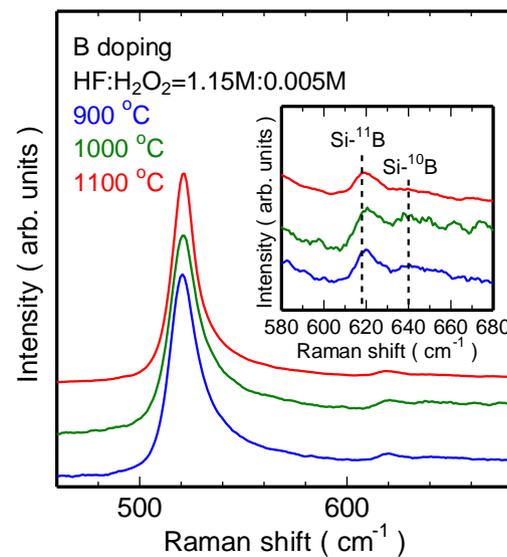
(e) 微細孔を有するリン/ボロン添加ナノ粒子の回収

# ナノ多孔粒子内の不純物添加サイトの評価

## リン添加



## ボロン添加



リン添加による**伝導電子**に起因するESR信号を観測

ボロン添加による**Fanoブロードニング波形**と**ボロンの局在振動ピーク**を観測

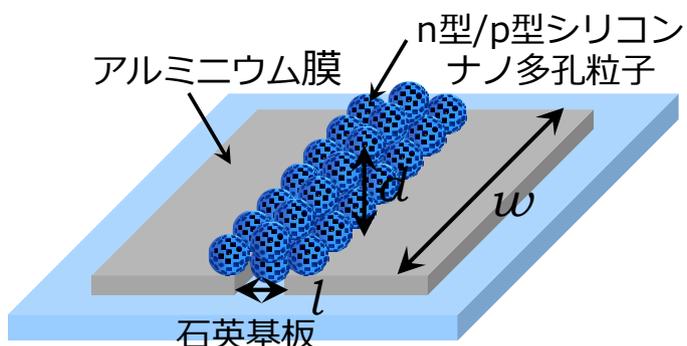
リン濃度： $3\sim 4 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$

ボロン濃度： $5\sim 7 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$



ナノ多孔粒子内部への**リンドナー/ボロンアクセプタ**添加に成功

# ナノ多孔粒子内の抵抗率の評価



## 抵抗率 $\rho$ の算出

$$\rho = \frac{Vdw}{Il}$$

$V$  : 電極間の電圧  
 $I$  : 電極間の電流  
 $d$  : 粒子層の厚さ  
 $w$  : 電極の長さ  
 $l$  : 電極間隔

HF:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> モル濃度 (M)	1.5:0.005			2.0:0.005			3.0:0.005		
処理時間 (min)	10	20	30	10	20	30	10	20	30
不純物原子	リン								
加熱温度 (°C)	1100								
抵抗率 ( $\Omega\text{cm}$ )	$1.0 \times 10^5$	$9.0 \times 10^7$	$2.9 \times 10^7$	$5.4 \times 10^7$	$2.9 \times 10^8$	$4.4 \times 10^7$	$9.0 \times 10^6$	$5.5 \times 10^7$	$2.3 \times 10^7$
不純物原子	ボロン								
加熱温度 (°C)	1100								
抵抗率 ( $\Omega\text{cm}$ )	$6.1 \times 10^4$	$4.7 \times 10^5$	$1.9 \times 10^5$	$2.7 \times 10^4$	$5.8 \times 10^6$	$2.8 \times 10^5$	$5.1 \times 10^5$	$5.9 \times 10^4$	$5.9 \times 10^4$

# ナノ多孔粒子内の抵抗率の評価

抵抗率を低下させるために...

リン含有添加剤に含まれる**2次生成物の攪拌処理による除去**  
 加熱処理による**粒子間、粒子/基板間の密着性の向上**

👉 **1000Ωcm以下の抵抗率**を実現

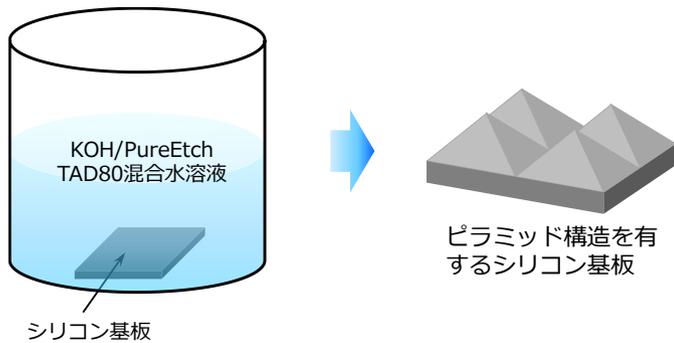
HF:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> モル濃度(M)	1.5:0.005			2.0:0.005			3.0:0.005		
処理時間 (min)	10								
不純物原子	リン								
加熱温度 (°C)	1100								
基板加熱 温度 (°C)	400	500	600	400	500	600	400	500	600
抵抗率 (Ωcm)	6.5×10 <sup>5</sup>	2.3×10 <sup>5</sup>	2.0×10 <sup>3</sup>	5.1×10 <sup>5</sup>	2.1×10 <sup>5</sup>	1.1×10 <sup>3</sup>	1.6×10 <sup>6</sup>	8.5×10 <sup>5</sup>	4.0×10 <sup>3</sup>
不純物原子	/			ボロン			/		
加熱温度 (°C)				1100					
基板加熱 温度 (°C)				400	500	600			
抵抗率 (Ωcm)				2.7×10 <sup>4</sup>	8.9×10 <sup>3</sup>	3.3×10 <sup>3</sup>			

# 1年目

- ② 太陽電池用下地基板におけるテクスチャー形状の評価
- ✓ 複数のテクスチャー構造の作製とテクスチャー形状の評価

# テクスチャー構造の製造プロセス

## ピラミッド構造



使用したSi基板

導電性：n型

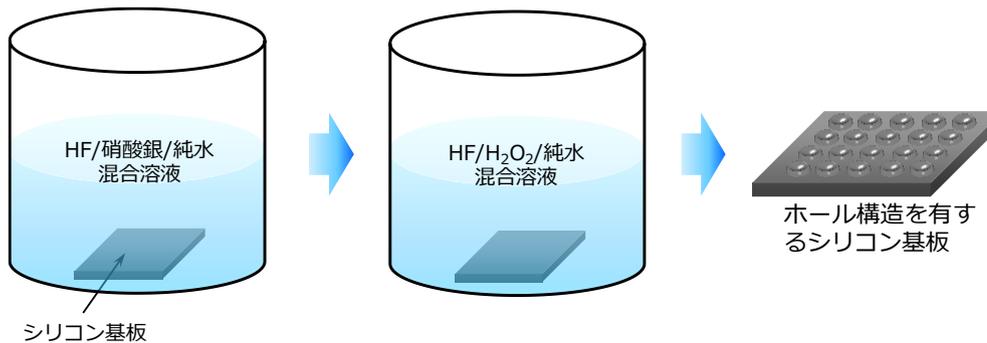
面方位：(100)

抵抗率：1~10Ωcm

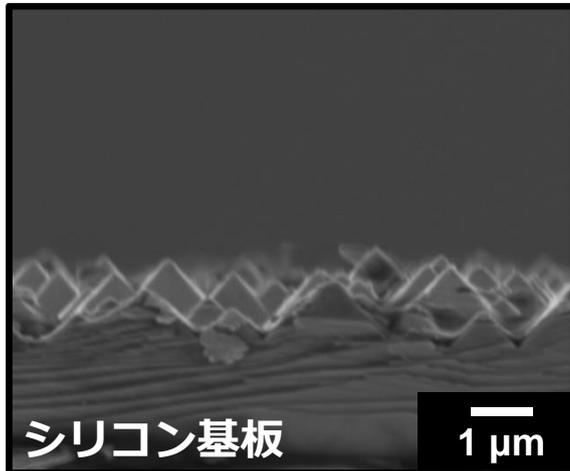
## 逆ピラミッド構造



## ホール構造



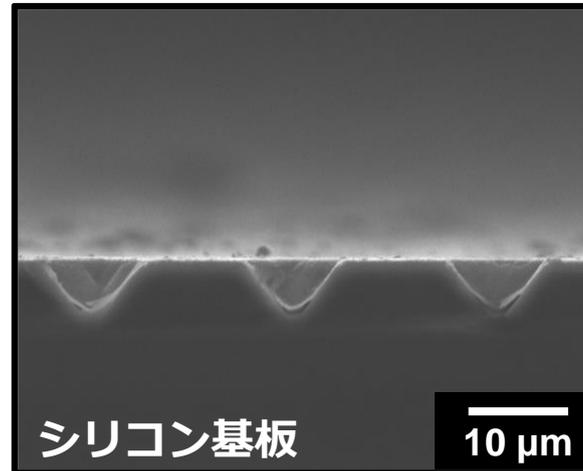
# テクスチャ形状の評価



ピラミッド構造

高さ：約 $1\mu\text{m}$

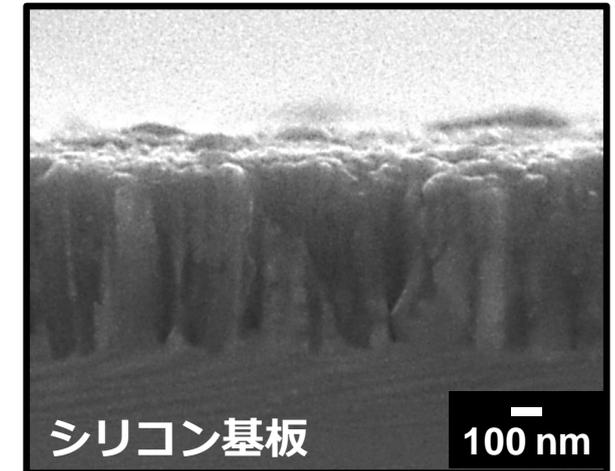
ピッチ幅：約 $1\mu\text{m}$



逆ピラミッド構造

深さ：約 $7\mu\text{m}$

周期：約 $20\mu\text{m}$



ホール構造

深さ：約 $800\text{nm}$

周期：約 $80\text{nm}$

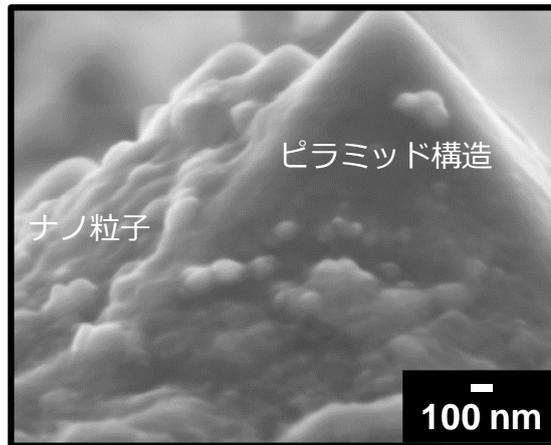
😊👉 基板全面に**一様なテクスチャ構造**を確認

## 2年目

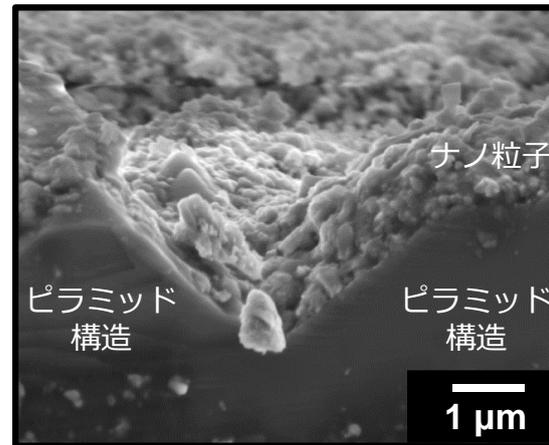
- ③ テクスチャ構造を有した基板上でのナノ粒子の配列状態の最適化
- ✓ 複数のテクスチャ構造に対するナノ粒子の配列状態の評価

# ナノ粒子の配列状態の評価

## ピラミッド構造

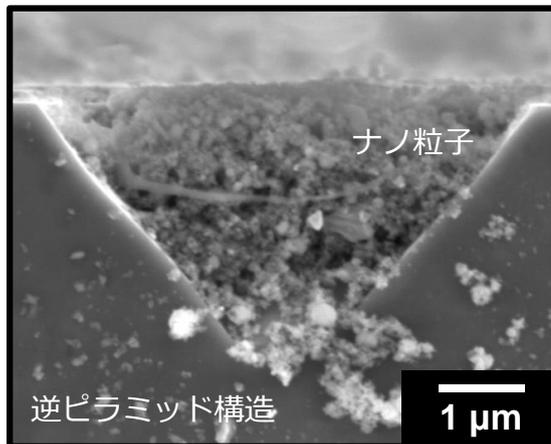


回転数：3000rpm  
塗布回数：1回



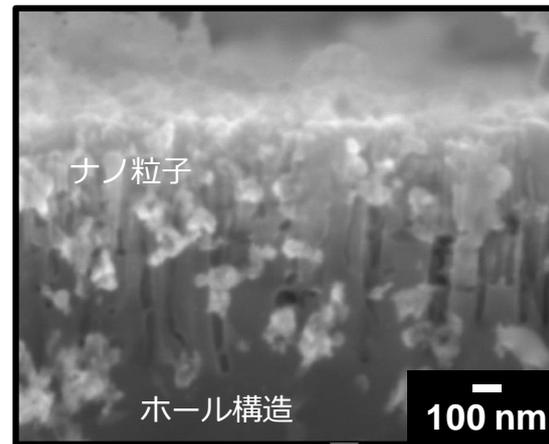
回転数：3000rpm  
塗布回数：20回

## 逆ピラミッド構造



回転数：2500rpm  
塗布回数：5回

## ホール構造



回転数：2500rpm  
塗布回数：5回

600℃、10分間の熱処理により**粒子間、粒子/基板間の密着性を改善**

ホール構造は化学研磨処理により**粒子の充填率の向上**を確認

😊👉 各テクスチャー構造で**一様な粒子配列**を確認

### 最適な形状

**ピラミッド構造** 高さ：約1μm、ピッチ幅：約1μm

**逆ピラミッド** 深さ：約3μm、周期：約20μm

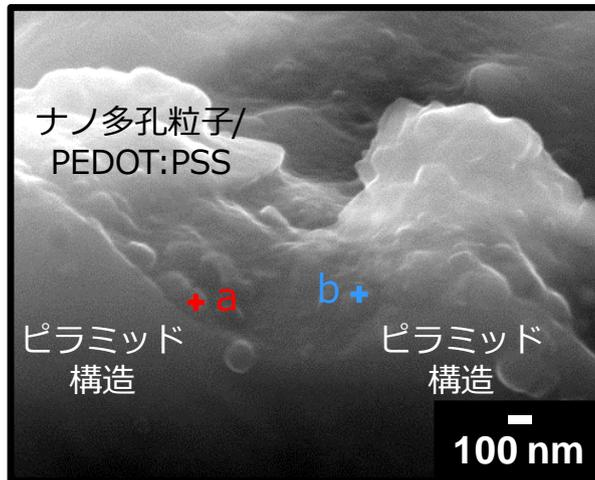
**ホール構造** 深さ：約370nm、周期：約110nm

## 2年目

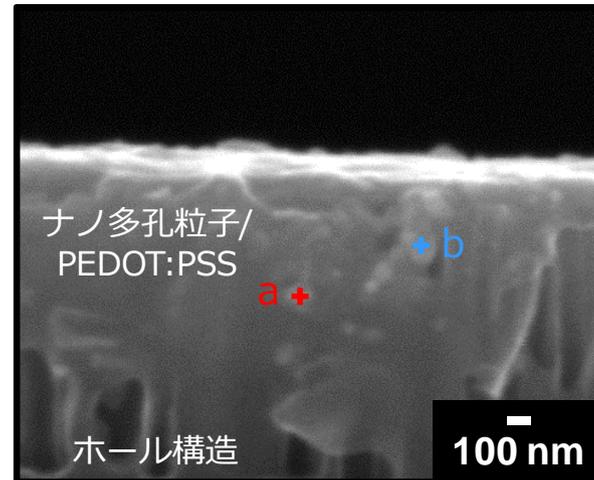
- ④ 微細孔構造を有した不純物含有シリコンナノ粒子/導電性ポリマー複合量子ドット太陽電池における微細孔形態と発電効率の最適化
  - ✓ 微細孔構造へのポリマー被覆状態の評価

# 微細孔構造へのポリマー被覆状態の評価

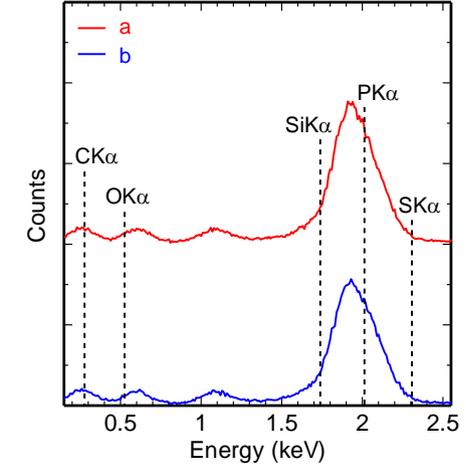
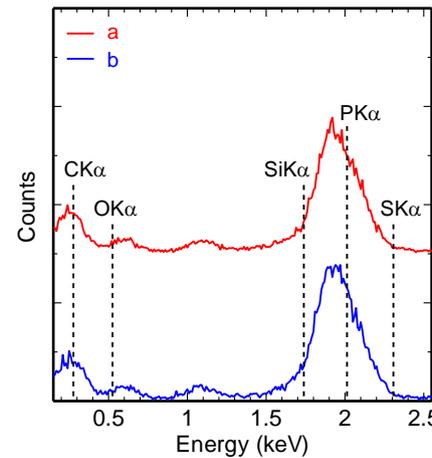
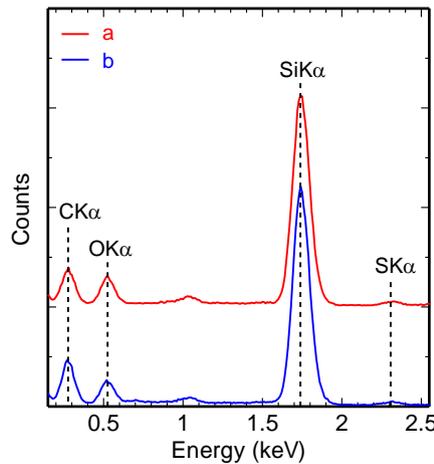
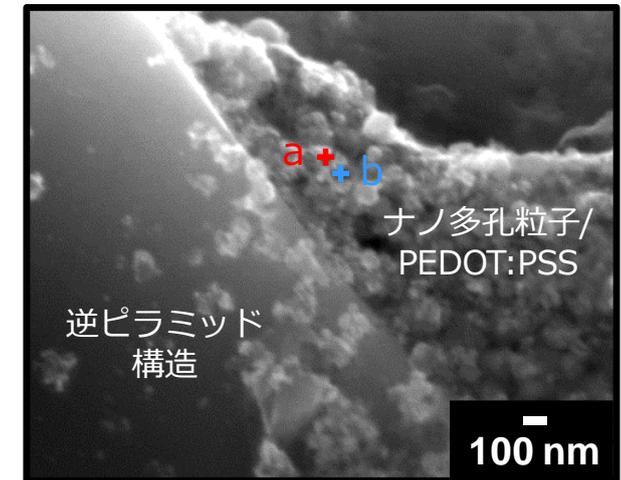
ピラミッド構造



逆ピラミッド構造



ホール構造



微細孔部分に**ポリマー由来のCKα、OKα、SKα**の信号を確認

😊👉 微細孔構造への**一様なポリマー被覆**を確認

## 2年目

- ④ 微細孔構造を有した不純物含有シリコンナノ粒子/導電性ポリマー複合量子ドット太陽電池における微細孔形態と発電効率の最適化
  - ✓ 発電効率の評価

# 太陽電池の製造プロセス

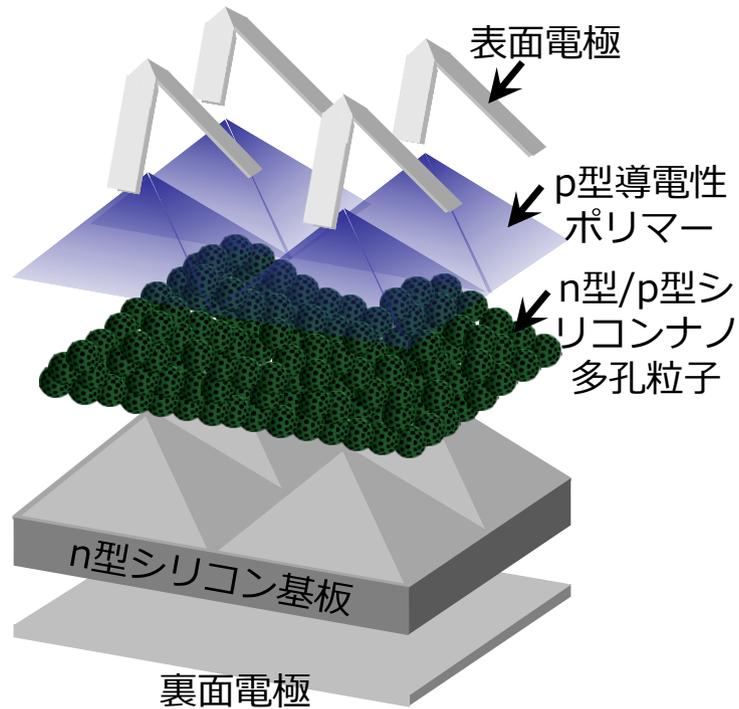
シリコンナノ  
多孔粒子の分  
散液



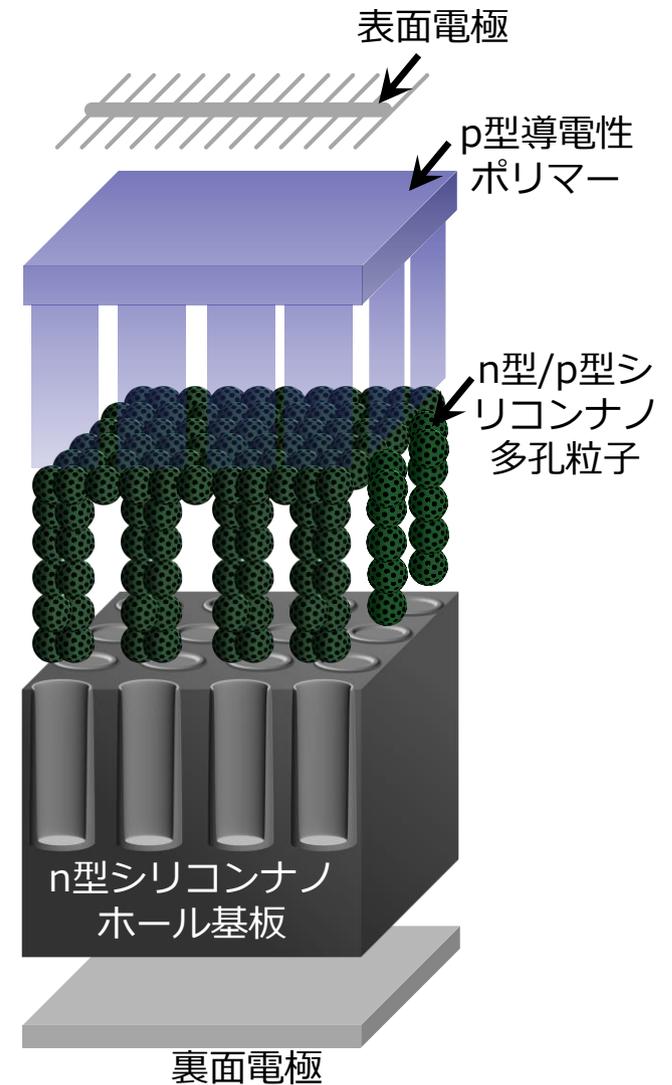
導電性ポリマ  
ー  
(PEDOT:PSS  
)



スピコータ



ピラミッド構造の基  
板を用いた太陽電池

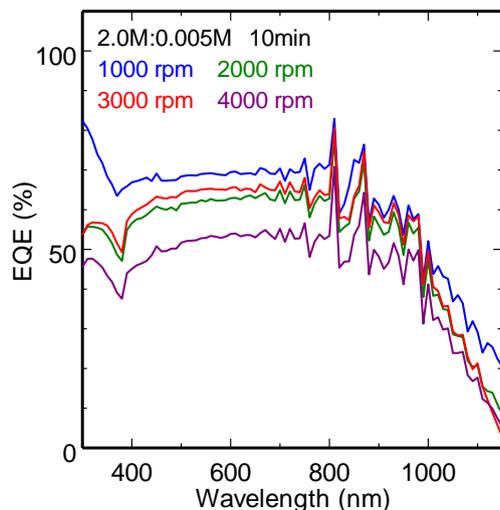
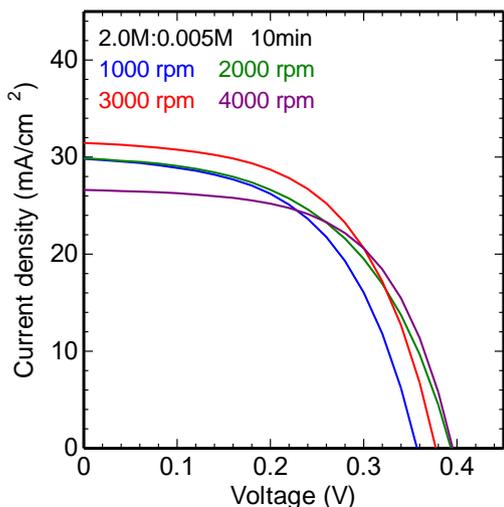


ホール構造の基板  
を用いた太陽電池

# 発電効率の評価

## ピラミッド構造の基板を用いた太陽電池

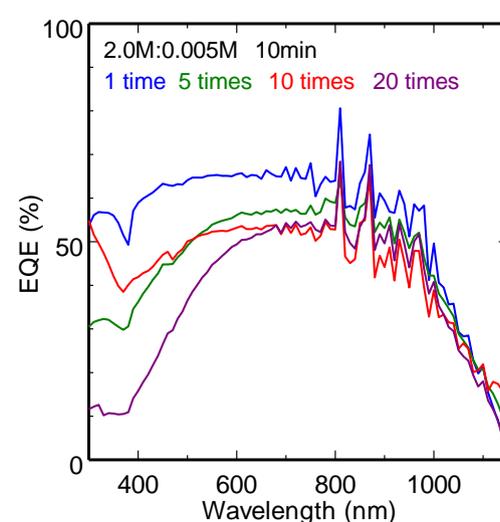
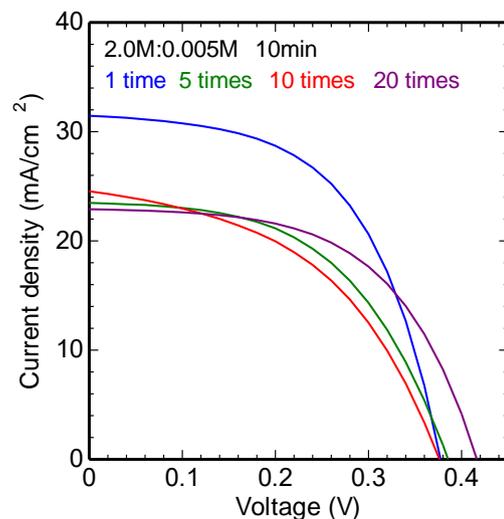
粒子塗布回数：1回、ナノ多孔粒子の生成条件：2.0M固定、**回転数：1000~4000rpm**



下地基板	回転数 (rpm)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	PCE (%)
ピラミッド	1000	29.8	0.36	0.53	5.69
	2000	29.9	0.39	0.52	6.10
	<b>3000</b>	<b>31.5</b>	<b>0.38</b>	<b>0.55</b>	<b>6.57</b>
	4000	26.6	0.40	0.59	6.22

未添加時：**3000rpm**で最大

回転数：3000rpm、ナノ多孔粒子の生成条件：2.0M固定、**粒子塗布回数：1~20回**



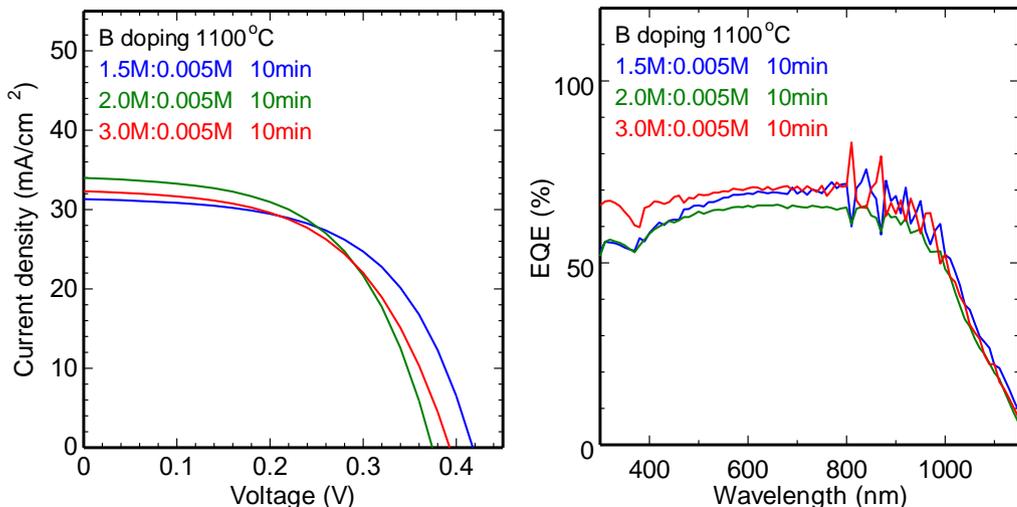
下地基板	塗布回数(回)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	PCE (%)
ピラミッド	<b>1</b>	<b>31.5</b>	<b>0.38</b>	<b>0.55</b>	<b>6.57</b>
	5	23.5	0.39	0.52	4.68
	10	24.5	0.38	0.46	4.28
	20	22.9	0.42	0.56	5.31

未添加時：**1回**で最大

# 発電効率の評価

## ピラミッド構造の基板を用いた太陽電池

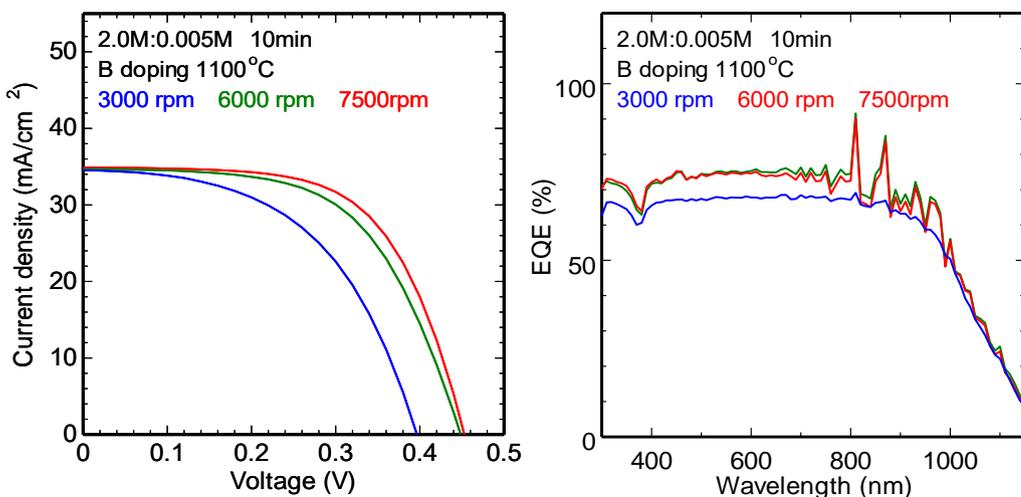
回転数：3000rpm、粒子塗布回数：1回固定、**p型ナノ多孔粒子の生成条件：HF1.5~3.0M**



下地基板	HFモ ル濃度 (M)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	PCE (%)
ピラ ミッド	<b>1.5</b>	<b>31.3</b>	<b>0.42</b>	<b>0.57</b>	<b>7.41</b>
	2.0	34.0	0.37	0.55	7.02
	3.0	32.3	0.39	0.54	6.86

B添加時：**1.5M**で最大

粒子塗布回数：3回、p型ナノ多孔粒子の生成条件：2.0M固定、**回転数：3000~7500rpm**



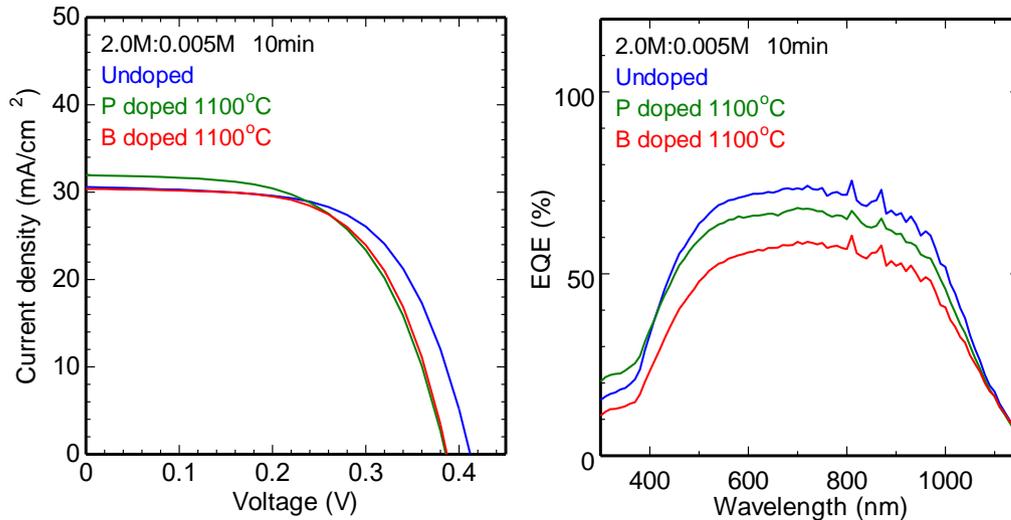
下地基板	回転数 (rpm)	$J_{sc}$ (mA/c m <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	PCE (%)
ピラ ミッド	3000	34.5	0.40	0.51	7.04
	6000	34.7	0.45	0.58	9.10
	<b>7500</b>	<b>34.9</b>	<b>0.45</b>	<b>0.62</b>	<b>9.74</b>

B添加時：**7500rpm**で最大

# 発電効率の評価

## ホール構造の基板を用いた太陽電池

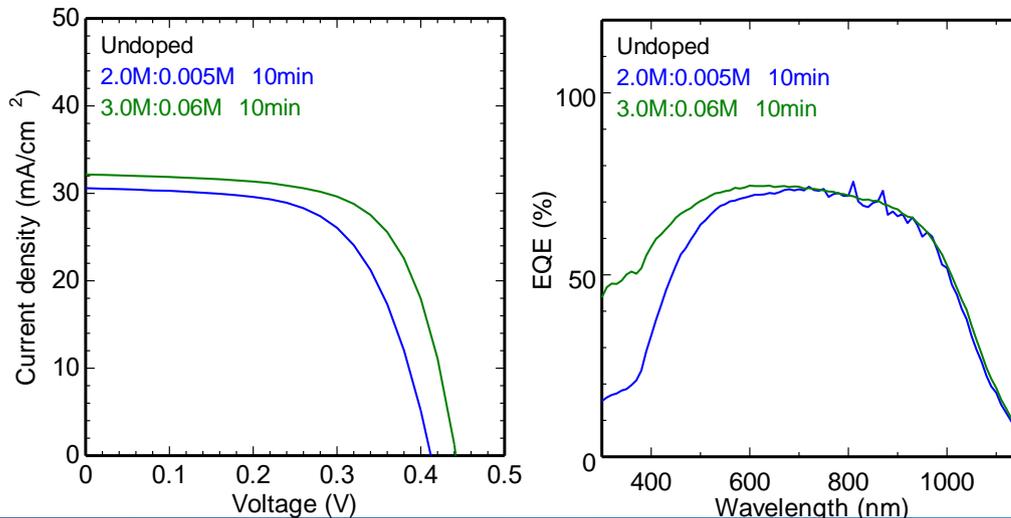
回転数：2500rpm、粒子塗布回数：5回固定、**ナノ多孔粒子：未添加、P添加、B添加**



下地基板	粒子	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	PCE (%)
ホール	未添加	<b>30.6</b>	<b>0.41</b>	<b>0.62</b>	<b>7.82</b>
	P添加	31.9	0.39	0.59	7.22
	B添加	30.4	0.39	0.62	7.28

**未添加時**で最大

回転数：2500rpm、粒子塗布回数：5回固定、**ナノ多孔粒子の生成条件：H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>0.005~0.06M**



下地基板	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> モル濃度(M)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	PCE (%)
ホール	0.005	30.6	0.41	0.62	7.82
	<b>0.06</b>	<b>32.2</b>	<b>0.44</b>	<b>0.66</b>	<b>9.36</b>

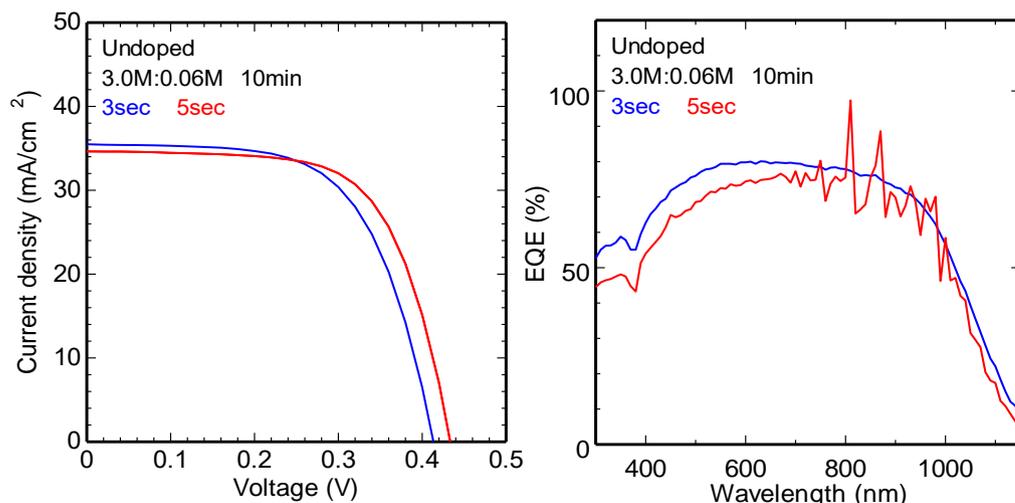
未添加時：**3.0M:0.06M**で最大

# 発電効率の評価

## ホール構造の基板を用いた太陽電池

### 粒子の高充填率を示した化学研磨処理後のホール構造を使用

回転数：2500rpm、粒子塗布回数：5回、ナノ多孔粒子の生成条件：H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>0.06M固定、  
ホール構造の化学研磨処理時間：3~5秒



下地基板	化学研磨処理時間 (秒)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	PCE (%)
ホール	3	35.5	0.41	0.62	9.11
	<b>5</b>	<b>34.6</b>	<b>0.43</b>	<b>0.66</b>	<b>9.84</b>

未添加時：**化学研磨処理時間5秒**で最大

ピラミッド基板で**不純物添加**、**粒子塗布条件**（回転数、塗布回数）の増加により**性能向上**を確認

ホール構造において**粒子状態**、**塗布条件の最適化**が必要

👉 下地基板とナノ粒子表面の微細孔構造の最適化による**高発電効率**の達成

# 得られた成果

- ナノ粒子表面への**微細孔構造の創製技術**を確立
- ナノ多孔粒子内への不純物添加による**低抵抗率**を実現
- 一様な粒子配列を可能にする**テクスチャー構造の創製技術**を確立
- テクスチャー構造を有した基板への**ナノ粒子の一様な塗布技術**を確立
- ポリマー被覆が可能な**微細孔形態（細孔サイズ、比表面積）の条件**を確立
- 微細孔構造の導入による**高発電効率**を実現