

文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム
平成29年度米国 NNCI 施設利用研修プログラム 参加報告書

所属・学年	東北大学大学院 博士課程前期2年
研修テーマ	Influence of polymer and nonwoven properties for depositing alumina thin films on poly(vinyl alcohol) nanofibers using flow-through Spatial Atomic Layer Deposition
研修先	RTNN North Carolina State University
受入担当者	Ph. D. Jacob L. Jones
研修期間	6月4日～8月9日
研修内容	原子層堆積法 (Atomic Layer Deposition, ALD) は、金属酸化物層を試料表面に均一に形成する表面修飾技術であり、濡れ性などの特性制御にも応用可能である。Parsons らのグループでは、Spatial ALD というガス障壁に区切られた空間で反応を行うプロセスに着目している。この手法では、真空チャンバーなどの孤立環境を必要としない。さらに roll-to-roll プロセスであるため、取り扱える試料の大面积積化も期待されている。本研修では、Spatial ALD によって poly(vinyl alcohol) (PVA) のナノファイバーに Al_2O_3 層を形成することで、PVA ナノファイバーの水への溶解性が変わるかどうかを検討した。
研修の成果等	<u>研究成果</u> PVA ナノファイバーをエレクトロスピンニング法により polypropylene 上に作製した。その際に印加する電圧の大きさや湿度が形成するファイバーの形状に影響を与えることを学んだ。Spatial ALD によって、サイクル数、前駆体の流量を制御しながら作製したナノファイバーに Al_2O_3 層を形成した。X 線光電子分光法によってサイクル数に対する Al の堆積量を評価した。0, 33, 99 サイクルとピーク強度が増加した一方で、199 サイクルでは 33 サイクルとほぼ同じ強度となった。199 サイクルで Al の量が増加傾向に従わなかったのは、被覆の不均一性に起因することが示唆された。ALD 処理後の PVA ナノファイバーを水に 1 時間浸漬させた後に SEM 観察を行い、ALD での表面修飾が PVA ナノファイバーの溶解性へ与える影響を検討した。サイクル数および前駆体のガス流量を増加することで、PVA ナノファイバーの水への溶解を防ぐ効果が増大するという知見が得られた。 今後は、より PVA の水への耐性を向上させるために、エレクトロスピンニング法において印加する電圧や形成時間によって、その後の ALD プロセスで均一にアルミニウム酸化物を被覆する条件を検討する必要があるであろう。 研修中に、受入担当であった Jacob グループ、研究にご尽力頂いた Parsons グループにて実験結果の発表を行った。研修の最後には、同プログラム生とともに、Convocation にてポスター・口頭発表を行った。学生同士で活発な意見を交わしている様子に刺激を受けた。 <u>研修を終えて</u>

	本研修を通して最新のナノテクノロジーを学び体験するだけでなく、日米の学生や研究室の雰囲気、文化の違いを知ることができた。言葉の障壁で苦勞することも多かったが、多くの親切な方のおかげで充実した時間を過ごすことができた。このプログラムによって、日米間の技術交流が深まり、今後のナノテクノロジーの発展に繋がるだろう。
--	--

文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム
平成29年度米国 NNCI 施設利用研修プログラム 参加報告書

所属・学年	九州大学 工学府 化学システム工学専攻 修士課程2年
研修テーマ	Printed CuInSe ₂ Nanocrystal Photovoltaic Devices
研修先	University of Texas at Austin
受入担当者	Brian A. Korgel
研修期間	2017年6月4日~2017年8月9日
研修内容	CuInSe₂ (CIS) ナノ結晶は中温プロセスでの低コストフレキシブル太陽電池の有望な材料として近年研究が進められている。CIS は高い吸光係数持ち、Cd や Pb のような毒性元素を含んでいない上、多結晶 CIS の変換効率は 19% に達するため注目されている[1]。一般的に CIS の多結晶化には高温プロセスが必要であるため、我々は比較的マイルドな条件で溶液プロセスが可能な CIS ナノ結晶インクを合成しフレキシブル太陽光発電として応用を行ってきた[2, 3]。しかし CIS 薄膜太陽電池の発電効率は 3% 程度と比較的低い。これは CIS ナノ結晶フィルム中の低移動度物質の存在が効率を低減させているためと考えられている。そこで CIS 薄膜に対して、短時間で CIS のナノ結晶を成長させ移動度の向上すること、CIS の周囲に存在する分散剤を取り除く期待ができる高強度パルス[4]を照射することで、発電効率の向上方法を検討した。 参考文献 [1] Abushama J. et. al <i>Conference Record of the 31st IEEE Photovoltaics Specialists Conference</i>, 2005; 299–302, Improved performance in CuInSe₂ and surface-modified CuGaSe₂ solar cells. [2] Akhavan, Vahid A. et. al <i>Optics Express</i> 2010, <i>18</i>(S3), A411-A420, Thickness-limited Performance of CuInSe₂ Nanocrystal Photovoltaic Devices [3] Panthani G. Matthew et. al <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, 2008, <i>130</i> (49), 16770-16777. [4] Stolle, C. Jackson et. al <i>40th IEEE Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)</i>, 2014, 0270-0274, Photonic Curing of Ligand-Capped CuInSe₂ Nanocrystal Films.

研修の成果等	ガラス基板上に 60nm の厚さで金を熱蒸着した後、合成した p 型半導体の物性を示す CIS ナノ結晶インクを 500nm スピンコートした。その後 n 型の CdS、ZnO を 10nm、40nm でコーティングし最後に ITO を 300nm で蒸着させて CIS 太陽光発電デバイスを作製した。この CIS デバイスに対して Pulseforge 3200 を用いて高強度パルスを与え電力変換効率の変化を比較した。 まずエネルギー ($1.9\sim 3.8\text{J}/\text{cm}^2$) を変えた 5 種類のパルス波を用いてデバイスの効率を比較した結果、エネルギーの高いパルス ($3.8\text{ J}/\text{cm}^2$) を用いた場合デバイスは機能を失うことが分かった。そこで、エネルギーを $1.9\text{ J}/\text{cm}^2$ に固定し照射時間変えたパルス ($150\sim 1200\text{ }\mu\text{s}$) を照射した。その結果、照射時間が長くなるにつれて効率は向上したが、照射なしの CIS デバイスの効率と同程度となることが分かった。 この原因を考察するため、X 線光電子分光法 (XPS) を測定したところ、炭素の 1s 軌道のピークが顕著に表れた。これより CIS ナノ結晶表面に高強度のパルスによって生じた分散剤由来の炭素層が形成されており、これがデバイスの変換効率を下げていると考えられた。 またラマン分光分析によっても Order Defect Compound (ODC) および分散剤由来の炭素層によるピークが確認でき、これらが発電効率に影響を与えていると考えられた。そこで、炭素層を取り除くために真空中 500 度でアニーリングを行い、アニーリング前後でのラマンスペクトルを比較した所、ODC および炭素層由来のピークは減少し CIS 結晶由来のピークがより鋭くなることが確認された。これよりパルス後に真空中 500 度でアニーリングを行うことでより高い発電効率を示す CIS デバイスが作製可能であると期待できた。 以上の結果より、CIS 太陽光発電デバイスに対するパルス照射が発電効率にどのような影響を与えるか、および効率を向上するための知見を得ることができた。
---------------	---

文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム
平成29年度米国 NNCI 施設利用研修プログラム 参加報告書

所属・学年	筑波大学大学院 博士後期課程2年
研修テーマ	Vacuum spray deposition of ITO nanoparticle buffer layer for suppression of sputtering damage on perovskite/Si tandem solar cells
研修先	Arizona state university
受入担当者	Prof. Zachary Holman
研修期間	2017/05/29-08/09
研修内容	<u>背景・目的</u> 近年、ペロブスカイト太陽電池はその急激な変換効率の向上から、大きな注目を集めている。ペロブスカイト太陽電池はそのバンドギャップの大きさから、シリコン太陽電池と組み合わせた場合に、より効率よく太陽光を吸収することが可能である。そのため、両者を重ね合わせたペロブスカイト/シリコンタンデム型太陽電池も注目を集めている。本研修では、このペロブスカイト/シリコンタンデム型太陽電池に関する研究を行った。 ペロブスカイト/シリコンタンデム型太陽電池は、シリコン太陽電池をボトムセル、ペロブスカイト太陽電池をトップセルとした構造を持つ。ペロブスカイト太陽電池上には、太陽光照射により発生した電子を取り出すため、透明かつ導電性を有する Indium Tin Oxide (ITO)膜をスパッタリングにより製膜する。しかし、ペロブスカイト太陽電池は有機・無機ハイブリッドな $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ から構成されているため安定性に乏しい。そのため、比較的エネルギーの高いスパッタリング法を用いると、ペロブスカイト太陽電池がダメージを受けてしまい性能が低下するという問題がある。 そこで本研修では、スパッタリングプロセスの前に、ペロブスカイト太陽電池上に ITO 薄膜をバッファ層として製膜することで、スパッタリングによるダメージを軽減することを目的とした。

研修の成果等

実験方法

本研修では、真空スプレー成膜法を ITO 薄膜の作製に用いた。Fig. 1 に真空スプレー製膜法の原理を示す。真空スプレー成膜法では、二つのチャンバーの圧力差を利用することで製膜する。二つのチャンバーは

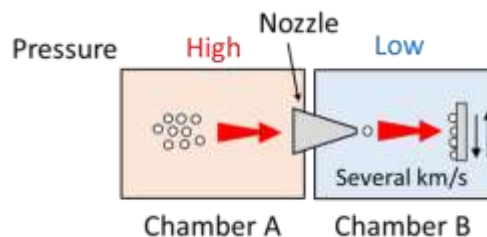


Fig. 1 真空スプレー成膜法の原理

幅 5 mm 程の隙間があいたノズルにより接続されている。そのため、真空引きすることでチャンバー間に圧力差が生じる。ここで高圧力側のチャンバーにナノ粒子を導入すると、圧力差により低圧力側のチャンバーへと粒子が加速しながら移動する。低圧力側のチャンバーに設置した基板を動かし、高圧力側から移動してきた粒子を基板に付着させることで、薄膜を製膜することができる。ITO 薄膜の作製には、原料として ITO ナノ粒子を有機溶媒に分散させたものを用いた。この ITO 粒子分散溶媒を、加熱した N_2 ガスとともに高圧力側チャンバーへと導入し、低圧力側チャンバーへと移動する際に有機溶媒のみ蒸発させることで、基板上に ITO 粒子だけを付着することができる。

本課題の最終目的としては、ペロブスカイト太陽電池上に ITO 薄膜を作製する必要があるが、今回基板としてペロブスカイト太陽電池を十分に所持していなかったため、代わりにシリコン基板を用いた。まず、ITO 薄膜を鏡面研磨されたシリコン基板上に製膜し、成膜条件の最適化を行った。また、ITO スパッタリングによるダメージを評価するため、表面がピラミッド型にエッチングされたシリコン基板上に ITO 薄膜を作製し、その上にスパッタリングを行った。また、ITO スパッタリングの装置が故障していたため、今回は Indium oxide (IO) をスパッタリングに用いた。

評価として、まず走査型電子顕微鏡により、作製した ITO 薄膜の微構造観察を行った。また、ガラス基板上に ITO 薄膜を作製することで、薄膜の透過率の測定も行った。さらに、キャリアの Lifetime の測定を行うことで、それぞれのプロセスでのシリコン基板へのダメージを評価した。

実験結果

表面観察

鏡面研磨されたシリコンウェハーとその上に ITO 薄膜を作製したサンプルの表面 SEM 画像から、作製した ITO 薄膜は、凝集した大きな粒子等ではなく、細かな粒子がよく分散した比較的平坦な表面を有していることがわかった。

透過率

ITO 薄膜を作製したガラス基板において、可視光領域での透過率はガラスのみの場合と大きな差は見られないが、1000 nm 以上では透過率の減少が見られた。

しかし、一般的に太陽光は、可視光波長(~300-800 nm)において、大きなエネルギーを持つ。ITO 薄膜ありでも可視光領域では透過率が大きく減少していないため、ITO 薄膜は太陽電池の光吸収に大きな影響を与えないことが予想される。

Lifetime

ITO 薄膜作製前(a-Si)の Lifetime を 100%とした。ITO 薄膜作製後、Lifetime は大きく減少することはなかった。これは、本研究で用いた真空スプレー成膜法は、ペロブスカイト太陽電池に大きなダメージを与えずに ITO 薄膜の作製が可能であることを意味する。IO スパッタプロセス後、ITO 薄膜なしのサンプルでは、Lifetime が 20%程度まで大きく減少したため、スパッタリングプロセスにおいてシリコンウェハーが大きくダメージを受けたことがわかる。一方、ITO 薄膜ありのサンプルでは、スパッタリング後の Lifetime の減少は 50 %以下であり、ITO 薄膜なしのサンプルと比較するとその減少量が大きく抑制されていることが分かる。この結果は、ITO 薄膜がスパッタリングプロセスによるシリコンウェハーへのダメージ抑制に効果的であることを示している。

結論

本研究では、シリコンウェハー上に真空スプレー成膜法により ITO 薄膜を作製することで、スパッタリングプロセスによるダメージの抑制に取り組んだ。成膜条件を最適化することで、比較的平坦な ITO 薄膜が得られた。また、可視光領域において大きな透過率の減少は見られず、太陽電池の光吸収に大きな影響を与えないことが予想できる。さらに、ITO 薄膜により、スパッタリング後の Lifetime の減少量が大きく抑制されたことから、ITO 薄膜がスパッタリングによるダメージの抑制に効果的であることが示された。

文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム
平成29年度米国 NNCI 施設利用研修プログラム 参加報告書

所属・学年	東北大学環境科学研究科 博士2年
研修テーマ	Laser assisted patterning of free standing polystyrene thin films
研修先	University of Louisville
受入担当者	Dr. Robert W Cohn
研修期間	5/29 - 8/10
研修内容	ピラーの間に垂れ下がったポリマーファイバーは、高い比表面積を有しているため、ガスセンサ等の応用へ期待されている。従来の研究では、高分子薄膜をピラーアレイ上に置き、加熱することで、自己組織化的にピラー間にファイバーが形成することが報告されていたがファイバーの収率や形状のコントロール等が困難であった。そこで、パルスレーザーによる高分子薄膜のパターニングを行い、ファイバーの収率の向上や形状のコントロールを試みた。
研修の成果等	高分子薄膜はスピコート法により、ポリスチレン(PS)および色素(SR7B)を混合したトルエン溶液をシリコン基板上に塗布することで作製した。作製した高分子薄膜は、この基板をゆっくりと水に沈めていくことにより、高分子薄膜を水上に剥離させた。水上に浮遊した高分子薄膜を Si から成るピラーアレイ上に水中から救い上げることにより、ピラーアレイ上に高分子薄膜を回収した。ピラーアレイ上の高分子薄膜にパルスレーザーを照射することにより、高分子薄膜のパターニングを行った。最後に高分子薄膜を 55 ~ 60 °C で 30 分間加熱することにより、ファイバー形成を行った。原子間力顕微鏡(AFM)を用いて高分子薄膜の膜厚を計測し、吸光度計を用いて、高分子薄膜の吸光度を計測した。 研修先では、薄膜の作製方法や回収方法、評価方法が確立されておらず、上記の実験を提案することにより、これらの方法の確立に成功した。従来の研究では、ファイバーの収率(形成率)は 30-45 % に留まっていたが、高い収率(94 %)でのファイバー形成に成功した。また、パターンを変更することにより、分岐したファイバーを高い収率で得た。 Figure 1 illustrates the fiber fabrication process. The top row, labeled 'Previous methods', shows a sequence of steps: 1. A polymer film is placed on a pillar array. 2. Holes are formed in the film. 3. The holes expand. 4. Fibers form in the expanded holes. The bottom row, labeled 'This study', shows a similar sequence but with a laser step for patterning the film before hole formation, leading to a more controlled and dense fiber network.

図1 従来(上)および本研究(下)におけるファイバー作製方法