

# 機能性半導体接合技術による超高効率太陽電池

所属： 京都大学 工学研究科 化学工学専攻

助成対象者：田辺 克明

## 概要

PEDOT:PSS/Si ヘテロ太陽電池は、Si に有機半導体の PEDOT:PSS を常温で塗布することによって発電層を作製することができるため、従来の太陽電池に比べて製造時の低コスト・省エネルギー化が期待される。さらに、PEDOT:PSS を異種半導体の界面に導入することで、ヘテロ構造を持つ多接合太陽電池への応用が期待される。本研究では、PEDOT:PSS/Si ヘテロ太陽電池の作製を全工程を通じて、常温常圧下で行う方法を確立し、高効率な太陽電池の作製を実現した。また、InP (Si) /PEDOT:PSS/Si 接合を行い、PEDOT:PSS を導入した半導体接合法を検討し、多接合太陽電池の応用にあって十分な発電効率を有することを確認した。

## abstract

We realize a PEDOT:PSS/Si heterojunction solar cell fabricated only in ambient and room-temperature conditions from a plain Si wafer, with an over-10% energy conversion efficiency. Our production scheme is based on our finding that PEDOT:PSS photovoltaic layers actively operate even on highly doped Si substrates, which substantially mitigates the condition requirements for electrode implementation. Our approach may pave the way for facile, low-cost, high-throughput solar cell fabrication, useful in various fields even including developing countries and educational sites. We furthermore propose and experimentally demonstrate a novel concept of semiconductor wafer bonding that simultaneously realizes bond

formation and solar cell implementation. Firstly, a semiconductor bonding technique mediated by PEDOT:PSS is developed. By utilizing the PEDOT:PSS-mediated bonding, we subsequently fabricate an InP/Si heterostructure. The PEDOT:PSS/Si heterojunction derivatively formed at the bonded interface is then demonstrated to operate as a photovoltaic device. The prepared InP/PEDOT:PSS/Si heterostructure can thus be regarded as a prototype architecture representing an intermediate section of a multijunction solar cell with a built-in subcell. Our facile semiconductor bonding scheme mediated by functional agents could lead to low-cost, high-throughput production of multijunction solar cells.

## 研究内容

### 1. 緒言

近年の環境問題の深刻化や資源の枯渇化を受けて、再生可能エネルギーの導入が進められている。しかし全体のエネルギー消費量に占める割合は低く、更なる普及が必要である。特に太陽電池は高温や低圧のプロセスによる製造コストの高さと生産性の低さが課題である。そこで本研究では高い導電性と透過率を有する poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) を Si に積層した PEDOT:PSS/Si ヘテロ太陽電池を常温常圧下において作製する方法を確立し、高効率化を図った。

また、界面に有機材料を導入した半導体接合技術[1]を活用して、PEDOT:PSS を Si/Si または InP/Si 半導体界面に導入した接合を行い、界面接合材および発電層として機能する多接合太陽電池の開発を検討した。

### 2. PEDOT:PSS/Si 太陽電池の常温常圧下における作製

*n* 型 Si ウェハ (片面研磨、不純物ドーパ濃度  $4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ) を 8 mm 角に切り出した。その後 HF (10wt %aq) に 1 分間浸漬し、酸化膜の除去を行った。続いて PEDOT:PSS の塗布、電極の塗布を行った。PEDOT:PSS の塗布工程では DMSO を 5 v/v% 添加した PEDOT:PSS を Si ウェハの研磨面に滴下した後、スピncerで平滑化した。PEDOT:PSS のスピncerコート後、30 分間大気中で保存し、PEDOT:PSS 中の水分を乾燥させた。電極の塗布はドータイト (D362)

を使って Si ウェハの両面に塗布した。実験は全て大気中、常温下で行った。

本研究の太陽電池の作製工程は大きく 3 つに分けられる。すなわち PEDOT:PSS を Si にコーティングする工程（以降は P と略記する）、PEDOT:PSS 上に上側電極をコーティングする工程（T）、Si の裏側に下側電極をコーティングする工程（B）である。T の工程は P のすぐ後に行われるため、作製順序は P→T→B と B→P→T の 2 通りが考えられる。Si を 10wt%aq の HF に 1 分間浸漬させた後、上の 2 通りの方法で作製したそれぞれの太陽電池に擬似太陽光（AM1.5G,  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ）を照射したときの電流-電圧曲線を Fig. 1 に示す（緑線、黄線）。スピコート条件は 15 秒間かけて 2000rpm に達した後、2000 rpm で 60 秒間である。セルの性能は B→P→T の順序で作製した方が P→T→B の順序で作製した場合より高いことが分かる。HF 浸漬の後、大気中にさらされた Si は時間経過によって酸化してしまい、電極との界面抵抗が増加してしまうため、HF 浸漬後すぐに Si 裏側に電極を形成する B→P→T の工程の方が性能が高くなったと考えられる。

作製手順 B→P→T に超純水浸漬工程（浸漬時間 1 分、W）を加えたプロセスは、HF 浸漬の後に超純水浸漬を行う HF→W→B→P→T と、下側電極塗布の後に超純水浸漬を行う HF→B→W→P→T が考えられる。それぞれのプロセスで作製したセルの光電流-電圧曲線を Fig. 1（青線、赤線）に示す。Fig. 1 より HF→B→W→P→T の方が、HF→W→B→P→T を含むどのプロセスよりも発電効率が高いことが分かる。超純水によって上側の Si 表面が適度に酸化され、ポテンシャル障壁が増大したことで短絡電流値が増加したと考えられる。以上の検討により、PEDOT:PSS/Si 界面を酸化させる一方で、Si/電極界面の導電性を高く保つ HF→B→W→P→T のプロセスに決定した。

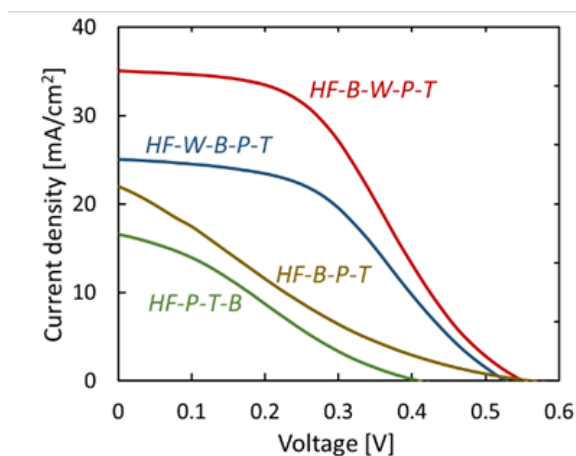


Fig. 1 各プロセスにおける太陽電池の光電流-電圧曲線

決定したプロセスで超純水浸漬時間を変え、セルの発電効率を測定した。超純水浸漬時間と発電効率の関係を測定した結果、Siの酸化の進行程度によってセルの発電効率が大きく変化していることが分かった。酸化したSiの組成 $\text{SiO}_x$ を検討するため、次の3種類の試料のXPS測定を行った。3種類の試料はHFに1min浸漬して、さらに超純水に1min浸漬したSiウェハ、HFに1min浸漬したSiウェハ、熱酸化膜付きSiウェハである。XPS測定結果から算出した $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ピーク面積比を線形補間することにより、およそ $x=0.4$ が得られた。PEDOT:PSS/Si界面に $\text{SiO}_x$ 層が挿入されることによって、Si表面に正の電荷が補足され、キャリアの選択性が向上したが [2]、酸化の割合が高くなるにつれ、酸化層自身の抵抗によって直列抵抗が大きくなるため、浸漬時間は1分間( $x=0.4$ )が最適になったと考えられる。

Fig. 2(左)にスピンの回転数と発電効率の関係を示す。PEDOT:PSS層の厚みが薄くなるほど、PEDOT:PSSから電極までに到達するホールの水平方向の輸送抵抗が増加するが、透過光の損失は少なくなるため、最適な厚みが存在し、5000rpm付近で発電効率が最大となった。この時の厚みはSEM画像の観察からおよそ300nmであった。以上の検討により決定したプロセスで作製した太陽電池の光電流-電圧曲線と電力電圧曲線をFig. 2(右)に示す。発電効率10.1%、開放電圧0.57V、短絡電流値 $33.3\text{ mA cm}^{-2}$ 、フィルファクターは0.53が得られた。

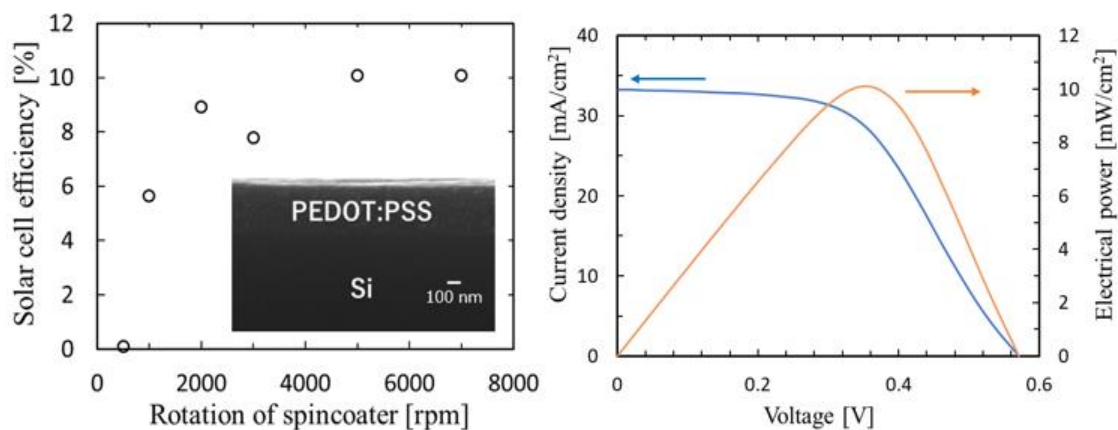


Fig. 2 PEDOT:PSSのスピンの回転数と発電効率の関係および断面SEM画像(左)、最適なプロセスで作製した太陽電池の光電流-電圧曲線(右)

### 3. InP (Si) /PEDOT:PSS/Si 接合

$n$ 型Siウェハ(片面研磨、不純物ドーパ濃度 $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ )と $n$ 型InPウェハ(両面研磨、不純物ドーパ濃度 $7.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )を10mm角に切り出した。その後HF(10wt %aq)に1分間

浸漬し、酸化膜の除去を行った。次に Si ウェハは超純水に 1 分間浸漬し、酸化膜を形成した。その後 DMSO を 5v/v % 含んだ PEDOT:PSS 溶液を Si ウェハの研磨面に塗布し、1500 rpm で 60 s 平滑化した。InP (Si) の研磨面を PEDOT:PSS に接するように重ね合わせ、0.1 MPaG で加圧した。接合時間は 0.5, 1, 2 h で接合温度は 25, 100, 200, 300, 400 °C とした。接合後にドータイト D362 を両面に塗布した。InP には楕型、Si には全面に塗布した。

Fig. 3 に接合時間 1 h、各温度で接合した Si/PEDOT:PSS/Si 試料の電流-電圧測定の結果および界面抵抗と接合強度の結果を示す。温度の上昇による PEDOT:PSS/Si の導電性の向上や PEDOT:PSS の酸化による抵抗の増加によって、界面抵抗は 200 °C で最小となった。試料全体の抵抗が 100 °C で最小となったのは Si と電極界面の抵抗の大小関係によるものである。また、接合強度は 200 °C で最大となり、デバイス応用において十分な強度が得られた。

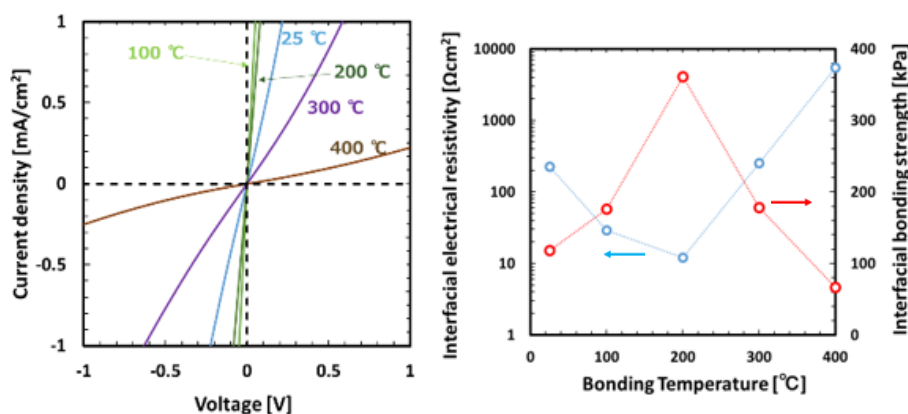


Fig. 3 Si/PEDOT:PSS/Si 接合における導電性の温度依存性(左),  
界面抵抗および接合強度の温度依存性(右)

Fig. 4 に InP/PEDOT:PSS/Si 接合試料の断面 SEM 像および接合時間 1h、接合温度 25, 200 °C で作製した InP/PEDOT:PSS/Si 試料の光電流-電圧曲線を示す。接合界面の厚みは 300 nm 程度であり、均一な PEDOT:PSS の存在が確認された。また、200 °C で短絡電流値が 25 °C より増加しているが、これは Fig. 3 に示したように加熱によって導電性が向上したためである。発電効率は 0.521 % と低い、これは InP, Si の光吸収波長域がそれぞれ 925, 1110 nm 以下であり、残りの 200 nm 未満の波長域の光のみ Si に透過されるためである。この波長域の照射強度が 10.8 mW/cm<sup>2</sup> であることから、接合温度 200 °C の試料は実質的には 4.82 % の発電効率が得られていることが分かった。

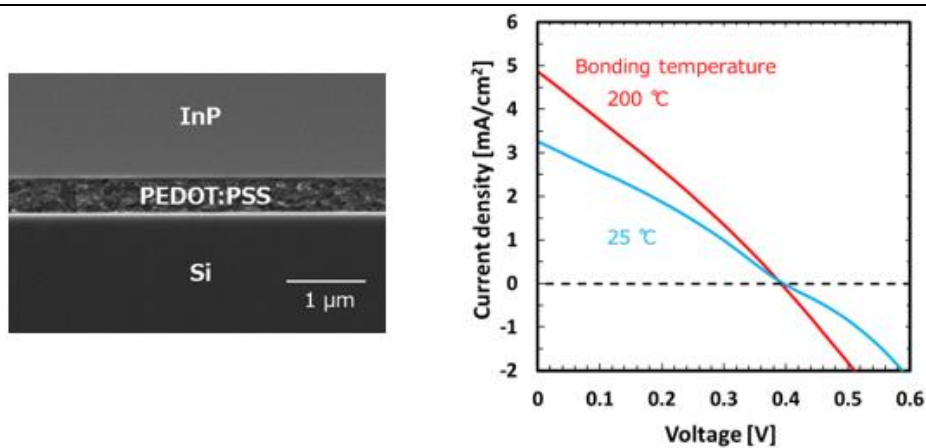


Fig. 4 断面 SEM 画像（左），接合型太陽電池の光電流-電圧曲線（右）

#### 4. 結言

有機半導体の PEDOT:PSS と Si を用いて、常温常圧下における太陽電池作製法を提案した。PEDOT:PSS や電極塗布の工程順序を変えることにより、Si 界面の導電性を改善した。また、超純水浸漬による Si の酸化工程を導入し、浸漬時間や PEDOT:PSS 膜厚を最適化することによって、10% を超える太陽電池を作製した。

Si/PEDOT:PSS/Si 接合では PEDOT:PSS による接合法がデバイス応用にあたり十分な耐久性を有することを確認し、さらに InP/PEDOT:PSS/Si 接合では界面接合材が発電層の役割を含む新しい概念の太陽電池を作製し、多接合太陽電池に向けた応用が示唆された。

#### 引用文献

- [1] K. Kishibe and K. Tanabe, Appl. Phys. Lett. 115, 081601 (2019)
- [2] L. He et al., Appl. Phys. Lett. 100, 073503 (2012)

#### 本助成に関わる成果物

##### [論文発表]

1. K. Okamoto, Y. Fujita, K. Nishigaya, and K. Tanabe

An all ambient, room temperature-processed solar cell from a bare silicon wafer  
PNAS Nexus 2, pgad067 (2023)

2. K. Okamoto, K. Kishibe, N. Sano, and K. Tanabe

PEDOT:PSS-mediated semiconductor wafer bonding for built-in middle subcells in  
multijunction solar cells

Applied Physics Express 16, 036502 (2023)