

Graduate School of Advanced Science and Engineering
Waseda University

博士論文審査報告書
Screening Results Report

論文題目
Thesis Theme

Scale up and performance enhancement of carbon nanotube/silicon
heterojunction solar cell using molybdenum oxide layer

酸化モリブデン層によるカーボンナノチューブ/シリコンヘテロ接合太陽
電池の大面积化と高性能化

申請者
(Applicant Name)
Xiaoxu HUANG
黄 晓旭

Department of Applied Chemistry Research on Chemical Engineering

October, 2021

本学位論文は、太陽電池のさらなる低コスト化を目指し、カーボンナノチューブ(CNT)/シリコン(Si)ヘテロ接合太陽電池の大面积化と高性能化を可能とするセル構造と簡易な作製プロセスの開発を目的としている。現在、価格、性能、寿命、資源面で優れたバルク結晶 Si 太陽電池が太陽電池の 95%程度を占める。高温の熱処理による p-n 接合形成に代わり、n 型 Si (n-Si)基板に p 型ドーパされた CNT を室温で貼り付けて作製できる CNT/n-Si ヘテロ接合太陽電池が注目されている。多数の論文が発表されているものの数 mm² という小さなセルでの検討が中心であり、萌芽技術の段階にある。大面积セルの作製に不可欠なグリッド電極を適用すると、CNT 膜中の細孔を通して電極が n-Si 基板に達し、短絡するという本質的な課題がある。本論文は酸化モリブデン(MoO_x)を CNT と複合化して細孔を埋めてグリッド電極を適用可能にすることで大面积化を実現するとともに、MoO_xで CNT を安定に p 型ドーパしてエネルギー変換効率の向上も実現したものである。

第 1 章では、太陽電池および結晶 Si 太陽電池を概説し、CNT と Si のヘテロ接合による新型太陽電池を説明している。その上で、CNT の安定なドーパによる効率と寿命の向上と、セルサイズの数 mm² から数 cm² への拡大の重要性を指摘している。さらに CNT と MoO_x の複合化に注目、真空蒸着による CNT/n-Si 太陽電池への適用例に加え、湿式法による CNT 薄膜の高機能化や有機太陽電池での正孔輸送層形成の先行研究を紹介している。第 2 章では、既報の湿式法での MoO_x 層形成を CNT/n-Si 太陽電池へと適用した。既報に従い七モリブデン酸六アンモニウム水溶液と過酸化水素水の混合溶液を小型(0.03 cm²)の CNT/n-Si 太陽電池の表面にスピンコートして MoO_x 層を形成、7.2%から 10.0%への変換効率向上と安定性向上を実現した。一方で大型(4 cm²)のセルに適用すると、疎水性の CNT への溶液の濡れ性が悪く MoO_x 層が不均一に形成され、MoO_x-CNT 表面にグリッド電極を形成すると電極が n-Si と短絡する課題も報告している。簡易な湿式法により効率と寿命に優れた MoO_x-CNT/n-Si 太陽電池を実現し、実用上の課題を明確化したことは評価できる。第 3 章では、真空蒸着により MoO_x 層の高速な均一製膜を検討した。既報で原料に用いられた MoO₃ 粉末は、表面積の制御が難しく再現性に課題があった。そこで表面積が明確に規定される Mo ボートを空気中で加熱して酸化し、真空中で Mo ボートを通電加熱することでボート表面の MoO₃ を蒸着する方法を開発した。10 s 程度と短時間で蒸着が完了、小型(0.03 cm²)セルでは 7.1%から 9.2%への、大型(4 cm²)セルでは 1.3%から 3.6%への変換効率向上を実現した。MoO_x の蒸着が速すぎるためにバッチ法では蒸着の精密制御が困難であったこと、将来的にはロールツーロール法にて基板の搬送速度による制御が有望であることが述べられ、実用プロセスに通じる知見として評価できる。第 4 章では、近年報告されたホットワイヤー酸化昇華堆積法を検討した。この方法では通電加熱した Mo ワイヤーに低分圧の O₂ を供給、Mo を酸化、MoO_x を昇華し、基板上に MoO_x を蒸着する。O₂ 供給で蒸着速度を制御でき、Mo ワイヤーを複数設置することでスケールアップ

も可能として本方法を選定している。CNT/n-Si 太陽電池上では MoO_x は膜厚 30 nm 相当が適量で、CNT 細孔を塞ぎ Ag グリッド電極の n-Si への短絡を防ぎつつ、CNT と Ag を電氣的に接合できることが述べられている。蒸着した MoO_x は $x < 3$ と MoO_3 から酸素が欠損した状態であり、20 vol% O_2/N_2 中 200 °C、90 min の熱処理で酸素欠損を補い MoO_x の仕事関数を増大させた。大型セル (4 cm^2) で 1.3% から 9.1% へと変換効率向上を実現、さらにポリメタクリル酸メチルをスピンコートし反射防止膜を形成することで 10.0% を達成した。マスクスパッタ法で簡易に形成した Ag グリッド電極が太く陰が大きいいため、電極パターンの最適化で 12% 程度への効率向上を見込んでいる。 MoO_x 層が、グリッド電極の Si 基板への接触防止、 MoO_x -CNT 層の仕事関数増大、CNT のドーピングと導電性向上、光反射防止増強と多機能を持つことを示し、簡易な方法でその酸化状態の制御と変換効率向上を実現したことは、学術的にも技術的にも価値が高い。第 5 章では本論文で検討した 3 つの MoO_x 製膜法を比較検討し、それらの特徴を明確化している。さらに得られた結果を統括し、結晶 Si 膜高速製膜技術への本技術の適用による MoO_x -CNT/n-Si フレキシブル薄膜太陽電池の展望を述べている。

以上、太陽電池のさらなる低コスト化に向けて、CNT/n-Si ヘテロ接合太陽電池への MoO_x の簡易プロセスによる製膜により、グリッド電極を用いたセルの大面積と CNT/n-Si ヘテロ接合の高機能化による変換効率と安定性の向上を実現したことが、本論文の工学的価値とすることができる。よって本論文は、博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。

2021 年 9 月

審査員

(主査) 早稲田大学 教授 博士（工学）（東京大学）野田 優
(署名)

早稲田大学 教授 工学博士（早稲田大学）平沢 泉
(署名)

早稲田大学 教授 博士（工学）（早稲田大学）小柳津 研一
(署名)
