



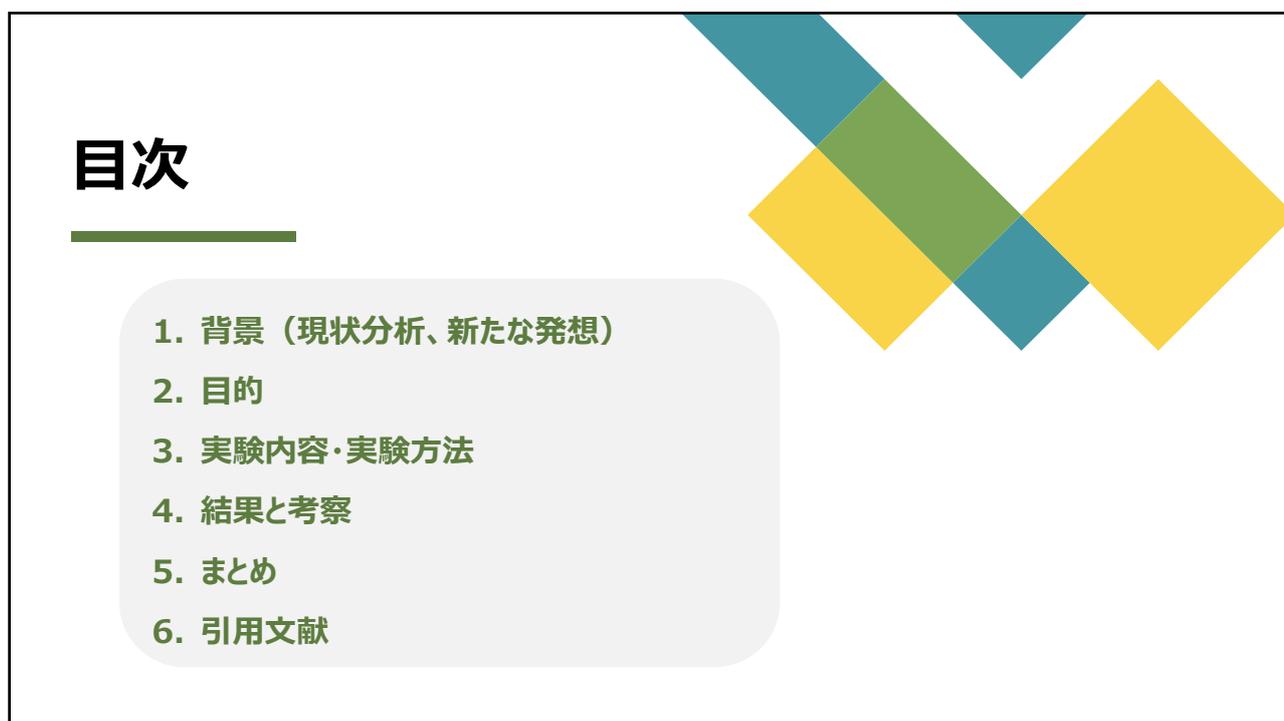
簡単!! 製作時間最短15分!!

シン型墨汁太陽電池

～ 光起電力の原因を解明せよ! ～

独立行政法人国立高等専門学校機構
長岡工業高等専門学校
電気電子システム工学科3年

阿部 葵
指導教員 島宗 洋介



目次

1. 背景（現状分析、新たな発想）
2. 目的
3. 実験内容・実験方法
4. 結果と考察
5. まとめ
6. 引用文献

1.背景

R06年3月長岡高専電気電子システム工学科において**墨汁(図1)**と**シリコン(Si)**の接合により**光起電力**を生成することが発見された

本来、**書道用のインク**として用いられる墨汁に太陽電池の材料としての可能性が見出された

→ **墨汁の性質や良好な太陽電池特性を得る条件など、いまだ明らかになっていない**



図1. 墨汁を乾燥させたシートの外観写真

私は、次に述べる観点①②から新しい太陽電池が世の中で
「大変役立つ技術になるのではないか!？」
 という可能性を感じたため、本研究に取り組むことにした

1.背景 (現状分析)

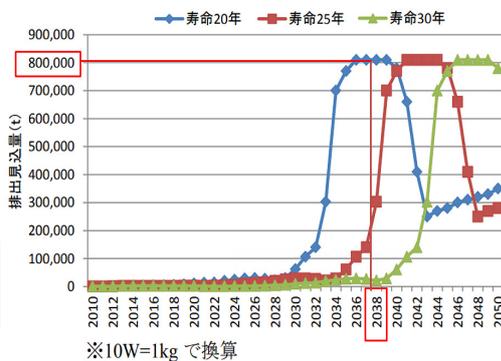


図2.太陽電池モジュール排出見込量^[1]

[1] 環境省HP「太陽光発電設備のリサイクル等の推進に向けたガイドライン（第一版）」, p12]

観点①

2012年FITをきっかけに一般家庭に太陽電池が普及し、今後2038年付近に大量に**太陽電池の廃棄**が予定されている(図2)。従来の太陽電池は**有害物質**が含まれていることが多く、廃棄において**環境負荷に課題があり、費用が掛かってしまい**。

墨汁太陽電池の特徴①

墨汁太陽電池は**ありふれた材料**で作成しやすくSiウエハと墨汁の分離が容易で**再利用が簡単**である

1.背景 (現状分析)

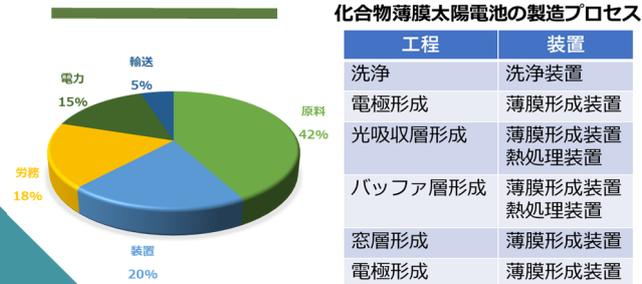


図3 太陽電池モジュールのコスト構造(左)^[2]と化合物薄膜太陽電池の工程別必要装置

[2]中田時夫 “CIGS太陽電池の基礎技術” 日刊工業新聞社, p120.

観点②

製造工程が複雑で特別な設備が必要
費用が高くなりやすい(図3)

墨汁太陽電池の特徴②

Siウエハへの墨汁の塗布乾燥だけで基本構造形成。
特別な装置を必要とせず**簡単・短時間**で製造可能

再生可能エネルギーとして太陽電池を持続可能な形で
普及させるために墨汁太陽電池は高いポテンシャルを有していると考えられる

2.目的

- 私が考える理想的なエネルギーのあり方:
消費者が**自ら電気を作り、使う社会**
- そのために必要なこと:
誰もが手に入れることができる (費用面)
環境にやさしい太陽電池の実現 (材料面)
- そのための第一歩: 墨汁太陽電池の実用化のための研究

☆本研究の目的

- 墨汁の性質を明らかにする
- 墨汁/Si太陽電池の電気的特性を明らかにする

3. 実験内容 (調査項目)

1. 墨汁の電気的性質の解明

- 1-1)抵抗率 1-2)温度依存性 金属？半導体？絶縁物？
- 1-3)p/n判定 (もし、半導体ならp,nどっち?)

2. 墨汁/Si太陽電池特性～Siウエハの抵抗率の影響？～

表1. 実験に用いたn型Siウエハ基板の抵抗率

シリーズ	抵抗率 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	10cm Φ 525 μm 厚のn型(100)面Siウエハから2cm x 2cmを切り出し、太陽電池を作成、特性評価
L	7.83E-3	
M	6.88E-3	
H	2.31E-3	
X	3.49	

3. 墨汁の主成分：カーボンブラック/Si太陽電池の特性評価

墨汁/Si太陽電池の光起電力の起源は何か、主成分（カーボンブラック）のみで調査

4.さらなる性能改善施策：直列抵抗低減

SiとAl箔間の接触抵抗低減による性能改善効果について考察

3. 実験方法 (墨汁の電気的性質の解明)

抵抗率

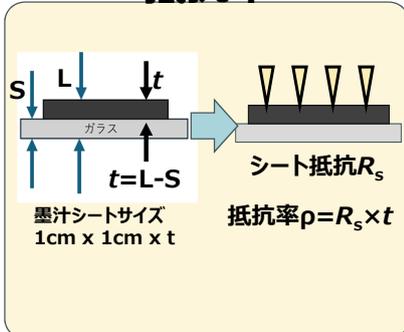


図4. ノギスによる墨汁の厚さ計測と四端子抵抗測定

温度依存性

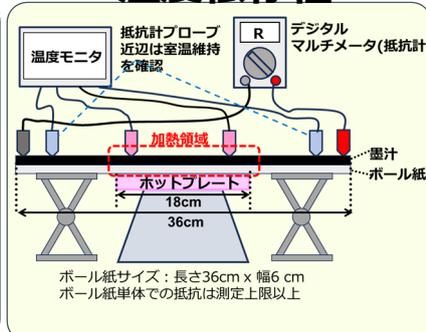


図5. 墨汁の温度依存性調査

p/n判定

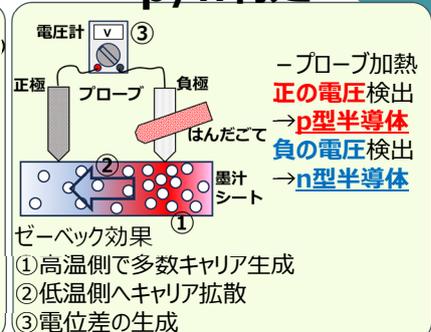


図6. ホットプローブ法による半導体p/n判定

3.実験方法 (太陽電池の作成)

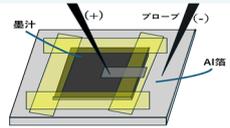


図7. 墨汁を用いた太陽電池

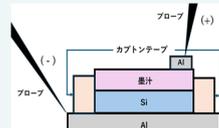


図8. 墨汁を用いた太陽電池の断面構造

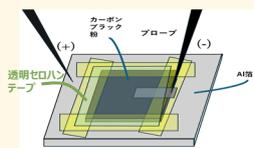


図9. カーボンブラックを用いた太陽電池

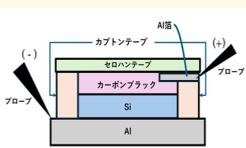


図10. カーボンブラックを用いた太陽電池の断面構造図

<作成方法>

- ① Al箔（ $5 \times 5 \text{ cm}^2$ ）上にn型Siウエハ（ $2 \times 2 \text{ cm}^2$ ）の4辺をカプトンテープで固定。
 - ② Siウエハ露出部（約 1 cm^2 ）に墨汁（呉竹社“墨滴”）を約 0.1 cc 滴下。
 - ③ ホットプレート上で乾燥（ 30°C 5～7min）
 - ④ 墨汁が盛り上がった部分はキムワイブでふき取り。
- ※ Siウエハ上にカーボンブラック（粉）を散布、透明セロハンテープで固定したものも作成。粒子径は19, 38, 120nmの3種類。

(①～④は最短15分で完成)

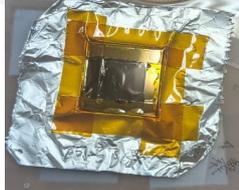


図11. 試作した墨汁太陽電池の外観写真

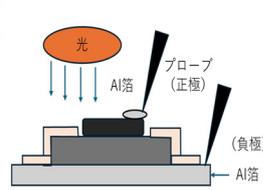


図12. 電流-電圧特性測定時の状態

太陽電池では**墨汁側が正極**、**下部Al箔が負極**となる

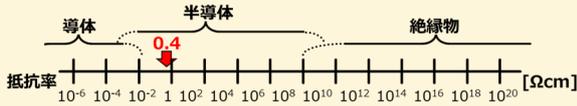
3.実験方法 (評価方法)

各種分析・評価に使用した装置

- 墨汁シート膜厚 : ノギス VC-10 新潟精機株式会社
- 抵抗温度特性 : テスターkit-8D SANWA,
ホットプレート Digital Hot Plate HP-2SA アズワン
- P/N判定 : はんだごて、デジタルマルチメータ KU-2608
- 抵抗値 : 比抵抗測定システム RESITEST8300 東陽テクニカ
- 酸化状態 : X線光電子分光装置 JPS-9010 JEOL
- 太陽電池特性 : ソーラーシュミレーター YQ-250BX JASCO

4. 結果と考察 (墨汁の電気的性質)

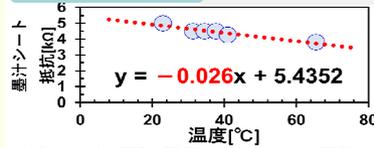
抵抗率 膜厚:0.2[mm],抵抗率:0.40 [Ωcm]^[3]



[3] 日野太郎 他「電気・電子材料」森北出版, p76

図13. 墨汁シートの抵抗率

温度依存性 負の温度係数^[4]



[4] 菅博 他「図説 電子デバイス」産業図書, p2

図14. 墨汁シートの抵抗の温度依存性

半導体的性質

ホットプローブ法 - 極プローブ加熱: 正の電圧:p型



図15. ホットプローブ法によるpn判定^[5]

*[5] A. Axelvitich et al, FACTA UNIVERSITATIS Series: Electronics and Energetics Vol. 26, No 3, 2013, pp. 187 - 195

市販墨汁 (カーボンブラックや水溶性樹脂) を乾燥したシートは, p型半導体的性質があることを明らかにした。

4. 結果と考察 (墨汁太陽電池の試作評価)

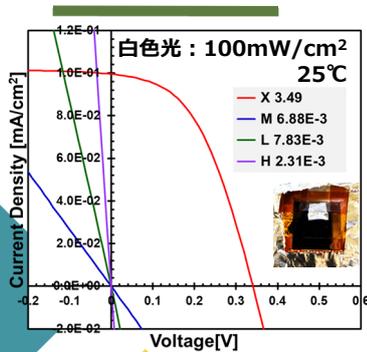


図16. 墨汁太陽電池の白色光下でのJVカーブ

- Xシリーズ n型Siウエハ(抵抗率3.49[Ωcm])と墨汁の積層構造において変換効率0.016[%],開放電圧0.341[v],短絡電流0.1 [mA/cm^2]の太陽電池動作を実現。

墨汁太陽電池の基本動作原理は、p型半導体墨汁シートとn型半導体Siによるpn接合によるものと考えられる。

- 一方、Xシリーズ以外の低抵抗率n型Siウエハではダイオードカーブを得られず、太陽電池動作が確認できなかった。
→抵抗率以外の要因で太陽電池動作を阻害している可能性はないか？
• Siウエハ表面には絶縁性の自然酸化膜 SiO_2 が形成されることが知られている。
【仮説】Siウエハの抵抗率によって自然酸化膜の状況が異なるのではないか

4. 結果と考察 (Siウエハの影響)

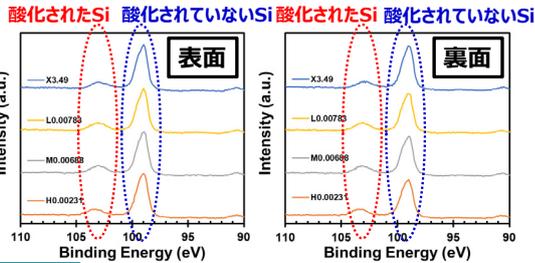


図17. Siウエハの表面、裏面のSi2p軌道電子のXPSスペクトル

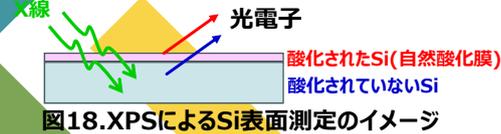


図18. XPSによるSi表面測定イメージ

仮説①

Siウエハ表面にできる絶縁性自然酸化膜が、Xシリーズ以外の低抵抗率ウエハで表面裏面ともに厚く形成されたために電池動作が阻害された？

検証

Siウエハの表面と裏面の酸化状態をXPS分析した。
→X(3.49Ωcm)と他シリーズ(10⁻³Ωcm)の酸化状態は同程度であることから、電池特性の極端な違いの原因とは考えにくく、仮説が成り立たない。

∴L,M,Hシリーズの10⁻³Ωcm低抵抗Siの太陽電池性能劣化の要因は自然酸化膜以外に主要因があることを示唆。

墨汁と抵抗率10⁻³Ωcmと3.49Ωcmのn型Siウエハとの接合においては、良好な太陽電池特性を実現するためには高抵抗Siの方が好ましく、抵抗率の最適化が重要であることを見出した。

4. 結果と考察 (墨汁主成分カーボンブラック/n型Si接合による太陽電池)

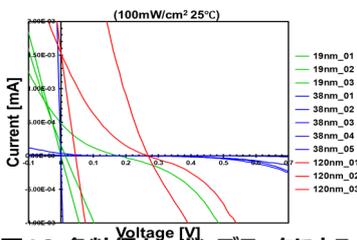


図19. 各粒径カーボンブラックによる太陽電池のJVカーブ

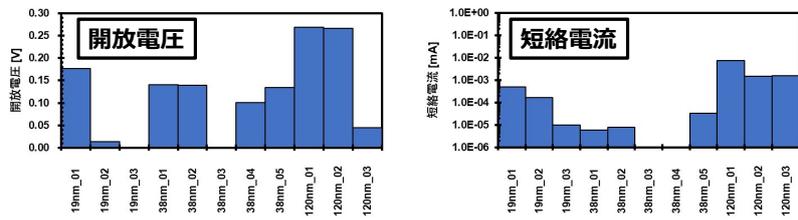


図20. 各粒径カーボンブラックによる太陽電池の開放電圧(左)および短絡電流(右)

平均粒径19nmを3セル、38nmを5セル、120nmを3セル作成し、JVカーブを評価 (図19.20) →特性ばらつきはあるものの最大0.27Vに達する光起電力を確認した(墨汁太陽電池同等)。

カーボンブラックが光起電力の要因の一つと考えられる

一方電流は小さく、直列抵抗高め、シャント抵抗低めの傾向。墨汁とカーボンブラックの違い？

4. 結果と考察 (墨汁主成分による太陽電池)

カーボンブラック太陽電池では、**直列抵抗が高く、シャント抵抗が低くなりやすいこと**の要因推定

墨汁：カーボンブラック+水溶性樹脂

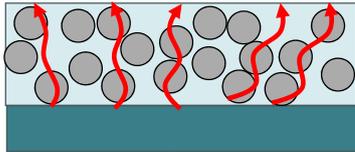


図21.カーボンブラックと水溶性樹脂の太陽電池の構造図

水溶性樹脂中にカーボンブラックが均一に分散し、**電流がパスしやすい**。

カーボンブラックのみ

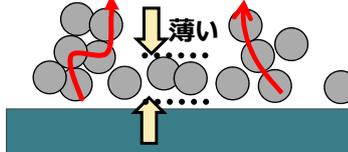


図22.カーボンブラックのみの太陽電池の構造図

電流パスが制限：**直列抵抗が増大**
薄い部分が生じやすい：電極-Si間距離が近接→**シャント抵抗が増大**

カーボンブラックのみであるため、分布が不均一。

カーボンブラックの均一化、カーボンブラック以外の水溶性樹脂の電気特性の解明が重要

4. 結果と考察～さらなる改善施策の検討～ 物理的圧力による改善案

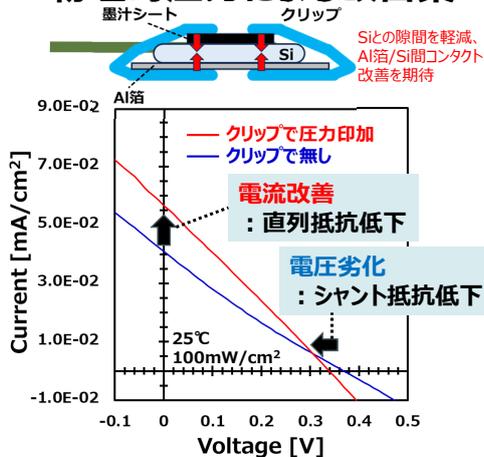


図23.物理的圧力(上図)によるJVカーブの変化(下図)

Siに対して墨汁は塗布乾燥、Al箔は接触させているのみ
→Al箔、Si基板、墨汁シート間の**接触抵抗**が高いことが疑われる。
クリップで物理的に鉛直方向圧力を加えて強く接触させた(図23上)。
→**直列抵抗減少(改善)**(図23下)。
∴基板表面Al箔との間の接触抵抗が減少したと推察。
→**シャント抵抗減少(劣化)**∴墨汁シートが柔らかいため、クリップで圧力を加えた部分が薄くなり、**漏電流増加**と推察(図24)
シャント抵抗低減させずに直列抵抗改善が性能改善に効果あり

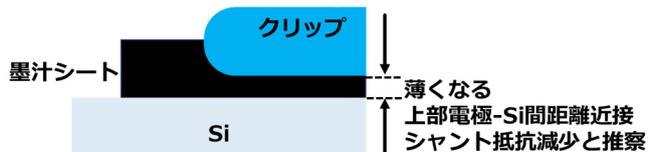


図24.クリップ直下の墨汁の状況の推察イメージ

5.まとめ

- カーボンブラックを主成分とする墨汁を乾燥させた
墨汁シートはp型半導体の性質を有する
- 墨汁とn型Siウエハ(抵抗率3.49Ωcm)の積層構造において
**変換効率0.016 [%], 開放電圧0.341 [v],
短絡電流0.1 [mA/cm²]**の太陽電池を実現した。

インクとして使われてきた墨汁を用いて
低コストで環境にやさしい墨汁太陽電池の実用化の可能性を見出した

6.参考文献

- [1]環境省HP「太陽光発電設備のリサイクル等の推進に向けたガイドライン (第一版)」, p12.
- [2] 中田時夫 “CIGS太陽電池の基礎技術” 日刊工業新聞社, p120.
- [3] 日野太郎 他「電気・電子材料」 森北出版, p76.
- [4] 菅博 他「図説 電子デバイス」 産業図書, p2.
- [5] A.Axelevitch et al, FACTA UNIVERSITATIS Series: Electronics and Energetics Vol. 26, No 3, 2013, pp. 187 - 195