

「太陽光と光電変換機能」研究領域 領域活動・評価報告書

－平成 26 年度中間評価実施研究課題－

研究総括 早瀬 修二

1. 研究領域の概要

本研究領域では、次世代太陽電池の提案につながる研究を対象とします。化学、物理、電子工学等の幅広い分野の研究者の参画により異分野融合を促進し、未来の太陽電池の実用化につながる新たな基盤技術の構築を目指します。具体的には、色素増感系、有機薄膜系、量子ドット系高性能太陽電池の研究や、従来とは異なるアプローチによるシリコン系、化合物系太陽電池の研究を対象とします。同時に、まったく新しい原理に基づいた太陽電池の創出につながる界面制御技術、薄膜・結晶成長、新材料開拓、新プロセス、新デバイス構造などの要素研究も対象とします。次世代太陽電池の創出という視点を重視し、理論研究から実用化に向けたプロセス研究にわたる広域な研究を対象とします。

2. 中間評価対象の研究課題・研究者名

件数： 2 件(2 件とも、通常型)

※研究課題名、研究者名は別紙一覧表参照

3. 研究実施期間

平成 23 年 10 月～平成 27 年 3 月(※平成 29 年 3 月終了予定)

4. 中間評価の手続き

研究者の研究報告書を基に、評価会(領域会議、研究成果報告会等)での発表・質疑応答、領域アドバイザーの意見などを参考に、下記の流れで研究総括が評価を行った。

(中間評価の流れ)

平成 26 年 10 月	研究報告書提出 (さきがけ研究者より)
平成 26 年 12 月	領域アドバイザーによる中間評価実施
平成 27 年 1 月	第 3 回研究成果報告会実施
平成 27 年 1 月	研究総括面談による中間評価
平成 27 年 2 月	被評価者への結果通知

5. 中間評価項目

- (1) 研究課題等の目的達成に向けた研究の進捗状況及び今後の見込み
- (2) 研究課題等の目的達成に向けた研究実施体制及び研究費執行状況
- (3) 研究課題について、その研究成果と今後の見込み
- (4) その他(論文等外部発表実績など)

6. 評価結果

選考に際しては、研究構想が本領域の趣旨にあっており、研究計画に高い独創性と新規性を有し、挑戦的であり、また単なる基礎研究ではなく、提案者自身が将来の太陽電池のどこにどのように役立つ目的基礎研究なのかを理解していることを重視して厳正な審査を行った。特に、新太陽電池に画期的なインパクトを与える新材料とともに新デバイス構造の研究開発に関する提案を慎重に審査した。選考の結果、平成 23 年度には、シリコン系太陽電池、有機薄膜、色素増感太陽電池、化合物太陽電池、および量子ドット太陽電池に関する要素研究、太陽電池物性評価方法、新材料合成などの広い分野の提案の中から、計 12 件(3 年型課題 10 件;うち大挑戦型 2 件、5 年型課題 2 件)が採択となった。いずれも新しい発想に基づく意欲的な研究課題であり、将来の太陽電池像を明確にできるテーマであると考えられる。

以下に、第 3 期 5 年型研究者 2 名が取り組んだ研究の狙い、結果及び評価を個別に記述する。

(1) 黒川 康良 研究者「量子ナノ構造を利用した新型高効率シリコン系太陽電池の開発」

本研究課題は、シリコンナノワイヤ(SiNW)の量子サイズ効果を利用するもので、金属誘起エッチング法(MAE, Metal Assisted Etching 法)により作製される SiNW の超極細線化技術の確立とその量子サイズ効果発現によるバンドギャップ制御の検討を通して、高効率なオールシリコン積層型太陽電池の開発を目指している。

黒川研究者は、高効率なシリコン系太陽電池の実現を目標に、シリコンナノワイヤを用いた量子閉じ込め構造を採用し、MAE 法を用いてシリコンナノワイヤ(SiNW)太陽電池の作製に成功した。また、シミュレーション技術を有効に活用し、効率的に SiNW 太陽電池の研究を遂行している。具体的には、MAE 法を改良して、Si ナノワイヤのサイズと密度を制御しナノワイヤアレイの作製方法を開発した。作製した Si ナノワイヤアレイは強い光閉じ込め効果を有し、同じ膜厚のバルクシリコンと比較しても非常に大きい吸収を有していることを示した。さらに、オゾン酸化法を導入して、Si ナノワイヤ直径を 30nm から 5nm まで細線化することに成功した。計算と実験の両面からナノワイヤに対してアプローチしている点は高く評価される。ウエット法によるナノワイヤの作成、酸化による細線化、パッシベーション、デバイス検証と筋道を立てて成果を積み上げている点も良い。太陽電池での検証と、高効率化への検討まで進んでいる点は非常に良い。10mA/cm² の電流と 0.4V の電圧が得られている点も萌芽的研究としては評価に値する。量子効果による 30% 効率実現という大変チャレンジングなテーマを取り上げ、ナノレベルでの NW 製造技術の確立に挑戦するとともに、シミュレーションにより最適構造を予測しており、研究は確実に進展しているといえる。30nm というナノレベルでの NW 成長を実現し、これにパッシベーション層を付加することにより、マイクロ秒以上のライフタイムを実現しており大きな成果をあげているといえよう。

一方、作製した太陽電池では酸化アルミニウム(Al₂O₃)のパッシベーション効果は確認されたものの、変換効率は 1.2% と低く、高効率化の面からは未だ十分な進捗が得られていない。今後はこれまで得られた知見を詳細に検討し、高効率化に向けた新規アイデアを創出してもらいたい。今は原理検証の段階であり、まず量子効果で高い開放電圧を得てナノワイヤ太陽電池の原理をきちんと検証してほしい。ナノワイヤの高電圧の可能性を示してほしい。また、現在の細線径ベスト値 5nm は不十分であり、細線構造(2-3nm 径断線無し)の制御された細線、長さ数 μm)の実現策の創出が成功を占うポイントになると思われる。細線作製手法の確立無しでは細線構造に関わるいかなる事項も検証が困難であるので、確立を急ぐべきであろう。SiNW はより細くするとともに、ナノレベルでの均一さが求められるが、デバイスとして実現していくのは時間がかかることから、モデル系での量子効果の評価手法が必要であろう。デバイス化を見据え安価な素子実現のために、製造プロセスにおいても画期的な手法の提案が求められる。本来、困難な課題の多い挑戦的なテーマであるため、前提を明確にして最終ターゲットとなる太陽電池の構造設計を行い、その結果を開示しつつ、そのアプローチ法の妥当性を事前に十分議論すべきではないだろうか。量子デバイスシミュレーターを有効に活用し、是非、完成した太陽電池を評価し、シミュレーション結果との比較からフィードバックを行い、最適な積層型太陽電池構造を見出し、変換効率 30% 達成を期待したい。

(2) 但馬 敬介 研究者「光電変換過程の高効率化を目指した有機界面の精密制御」

但馬研究者は、独自に考案した自己組織化単分子膜の電気双極子を用いて開放電圧の制御に成功するなど、ダイポールによるドナー/アクセプター界面制御について、研究実績を持っている。本研究課題は、上記知見を活用して、電荷分離の素過程の精密制御を図るもので、電荷分離中心の導入による電荷移動や電荷分離を効率化させる検討に加えて、ドナー/アクセプター界面のマイクロナノ構造制御に踏み込んだ検討を通して、有機薄膜太陽電池の高効率化に貢献することを目指している。

本研究では、有機薄膜太陽電池のドナー/アクセプター界面の詳細な解析を行い、今後の高効率化に繋がる興味深い知見を得ている。この知見は太陽電池に留まらず、多くの有機デバイスに適用が期待される。また、フラレン誘導体の結晶構造とエネルギー準位の相関も明らかにできた。地道な基礎検討で成果を上げている点は評価したい。具体的には、ドナー/絶縁層/アクセプター構造を作製し、絶縁層膜厚と変換効率の関係性を明らかにできた。その結果、1-1.5nm の範囲で開放電圧が最大値を示すことを明らかにした。これは界面に生成した CT 状態のエネルギー準位が重要であることを示しており、太陽電池の高効率化に示唆を与える結果である。基礎的に興味深い研究が進められ、綿密な計画のもと順調に進捗しており、短期間のうちに多くの研究成果を生み出した。絶縁層に適切な有機色素を少量ドーピングすることで、Voc の増加を維持しつつ Jsc の低下を抑制することが可能となった点は本研究のオリジナルな成果である。当初計画通りに着実に進めている点は評価できる。

一方、ドナー/アクセプター界面に対して各種制御を行ない、興味深い基礎的知見は得られているものの、有機薄膜太陽電池の高効率化には至っていない。今後はこれまで得られた知見を詳細に検討し、新しいア

アイデアを創出してもらいたい。新しいデバイス構成や材料を開発することにより、新規な高分子を用いて有機薄膜太陽電池の高効率化を達成してもらいたい。界面の効果は測定手法が限られることから、本当に期待した構造になり効果を発揮しているのか検証が難しいが、引き続き精密な研究をすすめて一般化可能な知見を蓄積していただきたい。「このような界面構造をより効率的なバルクヘテロ接合構造に組み込み、さらなる効率化を達成することを目的とする」という今後の展望を示しており、研究の発展に期待したい。しかしながら、強いて問題点をと問われれば、研究の中に意外性を見出し、初期に考えた方向ばかりでなく、未知の領域に発展する余地を多く持ちたいと願うもので、着実に太陽電池の成果を挙げて頂きたい。但馬研究者は、多くのコンセプトを提出し、実力が高いことが分かる。最も興味を持った部分について、基礎から深く掘り下げる努力も行い、世界的にこの分野を牽引する科学者として大成してほしい。高い変換効率の実現という成果に結びつくように、既に得られている最高材料の系での理想的な素子構造の実現を期待している。

7. 評価者

研究総括 早瀬 修二 九州工業大学 大学院生命体工学研究科・教授

領域アドバイザー(五十音順。所属、役職は平成 27 年 3 月末現在)

阿澄 玲子 産業技術総合研究所 電子光技術研究部門・グループ長
 安達 千波矢 九州大学 未来化学創造センター・教授
 岡田 至崇 東京大学 先端科学技術研究センター・教授
 櫛屋 勝巳 昭和シェル石油(株)エネルギーソリューション事業本部・担当副部長
 小長井 誠 東京工業大学 大学院理工学研究科・教授
 近藤 道雄 産業技術総合研究所 イノベーション推進本部 上席イノベーションコーディネータ
 清水 正文 エネルギー・環境研究所 代表
 瀬川 浩司 東京大学 先端科学技術研究センター・教授
 中嶋 一雄 FUTURE-PV Innovation 郡山センター チームリーダー
 錦谷 禎範 JX 日鉱日石エネルギー(株) 中央技術研究所・エグゼクティブリサーチチャー
 韓 礼元*1 物質・材料研究機構 環境・エネルギー材料部門・ユニット長
 平本 昌宏 自然科学研究機構 分子科学研究所・教授
 藤平 正道*2 東京工業大学・名誉教授
 吉川 暹 京都大学 エネルギー理工学研究所・特任教授

*1 平成 22 年 5 月から委嘱開始

*2 平成 24 年 1 月から委嘱開始

(参考)

件数はいずれも、平成 27 年 3 月末現在。

(1) 外部発表件数

	国内	国際	計
論文	0	14	14
口頭	26	18	44
その他	11	5	16
合計	37	37	74

(2) 特許出願件数

国内	国際	計
1	0	1

(3) 受賞等

・黒川 康良

応用物理学会、「2011 年秋季 第 72 回応用物理学会学術講演会 講演奨励賞(平成 23 年)」

三洋クリーンテクノロジー財団、「ソーラーエネルギー論文コンクール 2012 研究論文賞(平成 24 年)」

応用物理学会、「2014 年秋季 第 75 回応用物理学会学術講演会 講演奨励賞(平成 26 年)」

・但馬 敬介

文部科学省、「平成 25 年度 文部科学大臣表彰 若手科学者賞(平成 25 年 4 月 16 日)」

(4)招待講演

国際 12 件

国内 8 件

別紙

「太陽光と光電変換機能」領域 中間評価実施 研究課題名および研究者氏名

研究者氏名 (参加形態)	研究課題名 (研究実施場所)	現職(平成27年3月末現在) (応募時所属)	研究費 (3年間) (百万円)
黒川 康良 (兼任)	量子ナノ構造を利用した 新型高効率シリコン系太陽電池の開発 (東京工業大学大学院理工学研究科)	東京工業大学大学院 理工学研究科 助教 (同上)	92
但馬 敬介 (兼任)	光電変換過程の高効率化を目指した 有機界面の精密制御 (理化学研究所創発物性科学研究センター)	理化学研究所創発物性科学 研究センター チームリーダー (東京大学大学院 工学系研究科 講師)	63

研究報告書

「量子ナノ構造を利用した新型高効率シリコン系太陽電池の開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 10 月～平成 29 年 3 月

研究者: 黒川 康良

1. 研究のねらい

本研究が目指す太陽電池は、オールシリコン積層型太陽電池であり、理論的な変換効率は約 30%を見込むことができる。元素戦略上有利なシリコンのみを発電層として用いて積層型太陽電池を作製するにはシリコンのバンドギャップを制御する必要があり、ここではシリコンナノワイヤ (SiNW) を用いた量子閉じ込め構造を採用することによりこれを実現する。SiNW を用いた太陽電池はいくつかの研究機関にて、数年前から発表がなされ始めたが、光散乱効果を利用する役割が強く、量子効果を積極的に利用したバンドギャップ制御材料としての研究は行われてこなかった。本研究では、SiNW の直径を数ナノメートル以下まで制御し、量子サイズ効果を発現させ、バンドギャップ制御の可能な新概念材料として用いることを目的とする。

また、現行の技術との融合として結晶シリコン太陽電池にて用いられているパッシベーション技術を SiNW の高品質化に利用する。現行の SiNW 太陽電池は pn 接合が SiNW 表面に直接形成されており、表面再結合を低減するような構造になっていない。これが SiNW 太陽電池の効率が向上しない主な原因の一つである。本研究では、結晶シリコン太陽電池作製に用いられているパッシベーション技術を用いて SiNW を埋めることで表面再結合速度を低減し、SiNW の高品質化を実現する。

さらに、SiNW を太陽電池に応用する際に量子サイズ効果を積極的に利用するという研究例はこれまでなかった。従って、量子サイズ効果が発現した場合の電流-電圧特性が通常の場合と比較してどのように変化するのか、理論的に計算する必要がある。そこで、SiNW 太陽電池作製と並行して、量子効果を取り入れたデバイスシミュレータを用いて、SiNW 太陽電池構造の電気伝導特性の理論予測を行い、発電層としての SiNW アレイの最適構造を探索する。

これらの要素技術を結集することで SiNW 太陽電池を作製し、結晶シリコン太陽電池の積層構造を想定した場合に変換効率 30%を達成できるような変換効率を目指す。また、実際に積層型太陽電池構造を作製し、デバイス動作を確認する。

2. 研究成果

(1) 概要

大面積化が可能で安価にシリコンナノワイヤ(SiNW)アレイを作製できる金属誘起エッチング法(MAE、Metal assisted chemical etching)を改良し、ナノシリカ粒子を用いることで SiNW の大きさと密度を制御可能な独自の SiNW アレイの作製方法を確立し、直径 30nm の SiNW アレイを作製することに成功した。作製された SiNW アレイは強い光閉じ込め効果を有しており、同じ膜厚のバルクシリコンと比較しても非常に大きい吸収を有していることがわかった。その原因が SiNW の凝集による波長と同じスケールの構造で起こる光散乱によるものであり、特に長波長側の光散乱に大きく寄与している知見を得た。SiNW アレイは表面積が大きいため、表面再結合による太陽電池特性の劣化が危惧されるが、原子層堆積法による酸化アルミニウムパッシベーション膜の堆積により、アスペクト比の高い SiNW の表面においても隙間なく被覆することに成功し、表面再結合を十分に低減できることを実証した。ヘテロ接合型 SiNW 太陽電池構造をこれまでに得られた成果を用いて試作し、光 I-V 測定により、0.4V の開放電圧、10mA/cm² の短絡電流を得ることに成功した。量子サイズ効果を得るための SiNW の細線化技術の開発では、オゾン酸化法を導入し、700°C という比較的低温で直径を 30nm から 5nm まで低減することに成功した。量子デバイスシミュレーションでは、結晶シリコン太陽電池との積層構造にて最高効率が得られるとされる $E_g=1.7\text{eV}$ を得るには、3~4nm 程度の直径を有する SiNW アレイを作製すれば良いことを明らかにした。また、そのような極細の SiNW アレイを太陽電池に応用する際にはヘテロ接合型とすることが高効率を得るために重要であることがわかった。SiNW 太陽電池の開放電圧の計算では、量子サイズ効果により開放電圧が増加していくことを示した。また、SiNW の長さが長いほど SiNW 内の多数キャリア濃度が減少し、曲線因子悪化の原因となるが、SiNW そのものは光吸収係数が大きいので、SiNW の長さを 10 μm 程度に設定すれば、SiNW 太陽電池のパフォーマンスには影響を与えずに済むことを明らかにした。

(2) 詳細

研究テーマA「シリコンナノワイヤ(SiNW)アレイの作製と評価」

① SiNWアレイの作製

非真空にてシリコンナノワイヤ(SiNW)アレイを作製可能な金属誘起エッチング法(Metal assisted chemical etching, MAE)を改良したナノシリカ粒子をマスクとし、エッチングを行うMACES法(Metal assisted chemical etching with silica nanoparticles)によるSiNWアレイの作製を行った(図1)[原著論文2]。表面をアミノ末端化したSi基板とカルボキシル基にて修飾されたナノシリカ粒子を用いる。ナノシリカ粒子をエッチングマスクとし、ナノシリカ粒子と同じ直径を有するSiNWを作製する。これにより、SiNWの粒径制御を行った。また、pH調整された溶液にそれらを浸漬させ、カルボキシル基とアミノ基のイオン化量を制御する。アミノ基とカルボキシル基を結合させることでSi基板に結合するシリカ粒子の密度制御を行う。

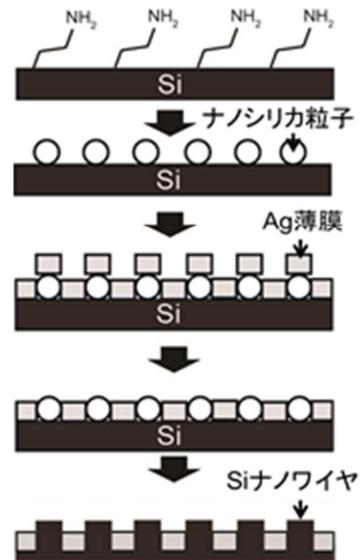


図1 MACES法のプロセスフロー

図2に、シリカナノ粒子分散溶液のpHを変化させたときのシリコン基板上に吸着したシリカ粒子のSEM像と密度を示す。pHが6.8から10へ増加するにつれて、シリカ粒子の密度が減少している様子が見取れる。シリコン基板及びシリカ粒子のゼータ電位測定による結果から、このpHの範囲では、シリコン基板上のアミノ基はほぼすべてプラスに荷電しており、シリカ粒子上のカルボキシル基は、pHとともにマイナスに荷電した状態のものが減少していくことがわかった。これが吸着したシリカ粒子の数密度が減少した理由と考えられる。このことから、pHによりマスクとなるシリカ粒子の密度を制御できることを示すことができた。

MACES法により作製されたSiNWアレイの構造評価を行った。図3(a)(c)に従来の無電解メッキ法+MAE法、MACES法の断面SEM像をそれぞれ示す。従来のMAE法、MACES法ともにSiNWが作製されていることがわかる。シリコンワイヤの成長方向は銀によらずシリコン基板の結晶方位に依存するため垂直方向に成長した。SiNWの長さはエッチング時間により制御できることを確認した。図3(b)に従来のMAE法で作製した表面SEM像を示している。SiNWがウオール状に形成されていることがわかる。これは、無電解メッキ法により形成した銀粒子の隙間がエッチングされずに残った結果である。一方、図3(d)はMACES法で作製したSiNWアレイの表面SEM像である。円柱状のSiNWアレイの

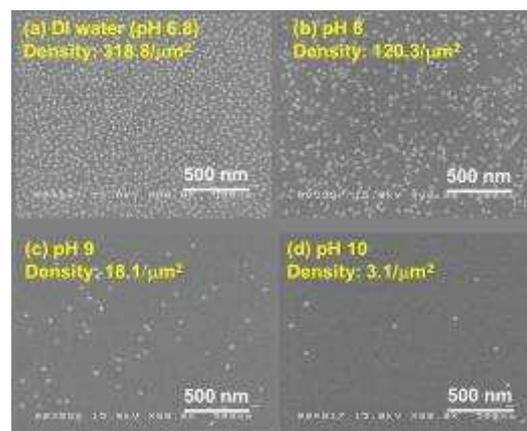
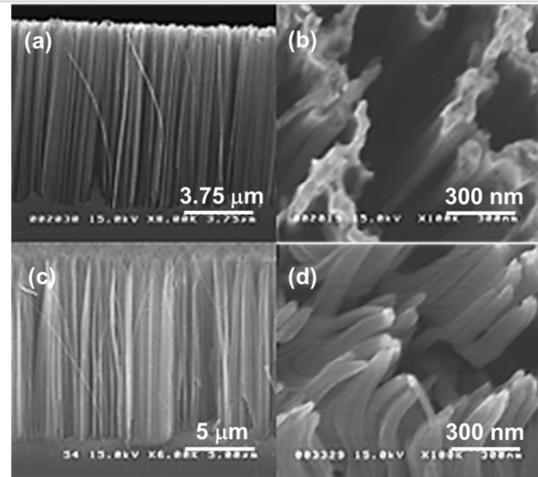


図2 Siウエハ上に吸着したナノシリカ粒子のSEM像

作製に成功した。

図4に MACES 法により作製した SiNW の断面透過電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。シリカ粒子と同じ直径 30nm を有する SiNW が形成していることがわかる。電子線回折パターンより、SiNW の中心部分だけでなく表面部においても完全な結晶 Si を維持していることがわかった。このことは、SiNW にて結晶シリコンと同等の電子輸送特性を得ることができる可能性を示唆するものである。



② SiNW アレイの光学特性評価

図5のように PDMS 樹脂を用いて、作製した SiNW アレイの引き剥がしを行い、SiNW アレイそのものの光学特性の測定を試みた。図6に引き剥がしに成功した SiNW アレイの写真を示す。長さ 1μm のものより、10μm のものの方が黒色をしており、強い光閉じ込め効果を示唆している。図7(a)に作製した SiNW アレイ/PDMS フィルムの透過率・反射率から導かれた吸収率のスペクトルを示す。PDMS フィルムは可視光～1100nm の波長領域に関しては、90%以上の高い透過率を有していることを確認している。図7(a)から、SiNW の長さが長くなるにつれて、長波長側の光吸収率が増加していることがわかる。長さ 10μm では、800nm より短い光が 90%以上吸収されていることがわかる。これが図6にて SiNW アレイの色が黒くなっている原因と考えられる。厚さ 10μm の結晶シリコンウエハと比較した場合、長波長側の吸収率はかなり大きいことがわかった。そこで、見かけの吸収係数を計算した結果が図7(b)となる。700nm～1000nm の波長範囲で SiNW の吸収係数は結晶 Si を上回っていることがわかる。これは、SiNW が高い光閉じ込め効果を有していることを示す結果と言える。

図3 (a, b) 従来の MAE 法により作製された SiNW アレイの断面及び平面 SEM 像 (c, d) MACES 法により作製された SiNW アレイの断面及び平面 SEM 像

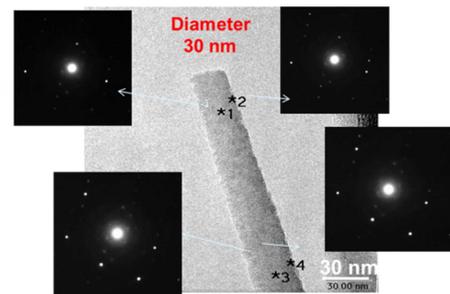


図4 MACES 法により作製した SiNW の透過電子顕微鏡 (TEM) 像と電子線回折パターン

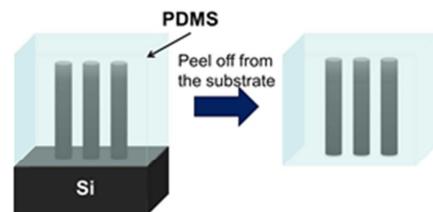


図5 SiNW アレイの剥離プロセス

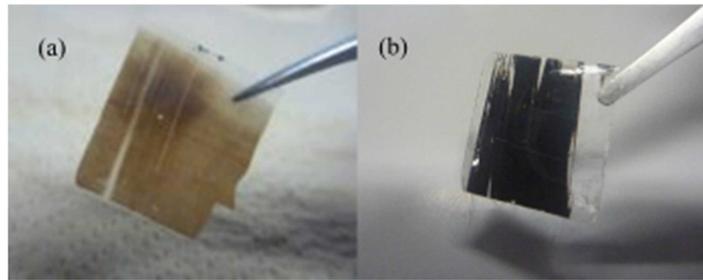


図6 引き剥がし後の SiNW アレイの写真 (a)長さ 1 μm (b)長さ 10 μm

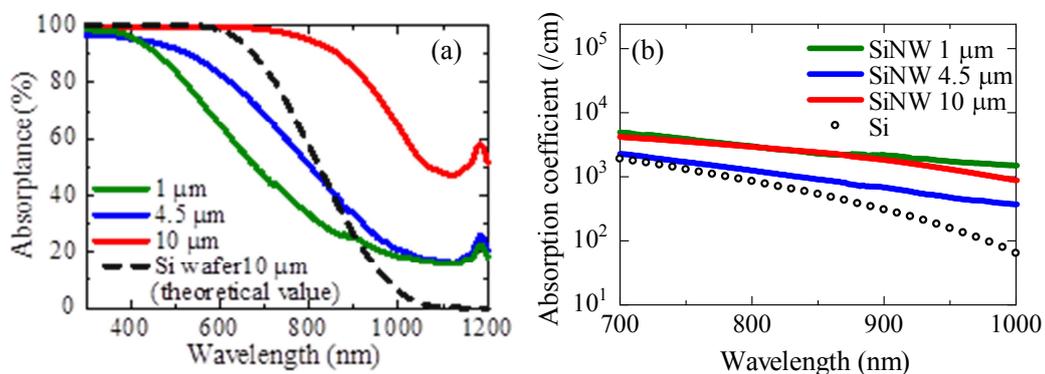


図7 剥離後の SiNW アレイの(a)吸収率スペクトルと(b)見かけの吸収係数

このような長波長側の吸収率の増大を説明するため、角度分解透過光強度測定を行った[原著論文4]。L=1μm のとき、短波長光・長波長光ともに無散乱光 ($\theta=0^\circ$) が最も強いことがわかる(図8(a))。一方、図8(b)に示すように L=10μm のとき、短波長光では強度は無散乱光が最も強いが、長波長光は広角度側に強い散乱が生じていることがわかる。これにより長波長光の光路長が増大し、吸収が増加したものと考えられる。また、矢印に示す角度で強度が極小となるような特性を得た。この原因を説明するため、簡単な回折散乱の計算を行った(図9(a))。正方形の屈折率 N の物体に単色光(波長 1050nm)を垂直入射した場合の透過光の散乱角強度の計算結果を図9(b)に示す。正方形の大きさが 100nm の時、極小点は存在しないが、大きさが 500nm 以上となると極小点が現れ始めることがわかる。これは物体が波長程度以上の大きさになると散乱が現れる Mie 散乱の散乱特性と一致する傾向である。この極小点の角度から、辺の長さが 1500nm の時の極小点の角度が実験値とおおよそ一致することがわかった。これを実際の SiNW 構造に照らし合わせると、SiNW の固着(スティッキング)が原因ではないかと考えられる。SiNW はウェットエッチングプロセスにより作製しているため、エッチング液から出して乾燥させると SiNW の先端が凝集し、図 10 のようにスティッキングが起こる。スティッキング後の SiNW 束の大きさは長さに依存しており、L=1μm の場合は 100nm 程度、L=10μm では 1500nm 程度であった。すなわち、L=10μm では SiNW 先端部に Si と PDMS の中間の屈折率を有する大きさ 1500nm 程度の物体が形成しており、それが回折散乱の原因となっているのではないかと考えている。

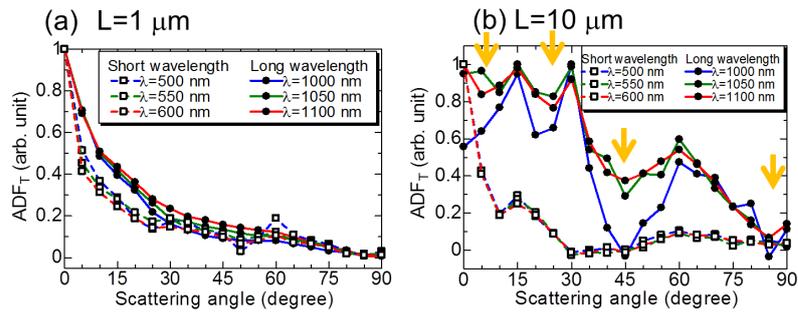


図8 SiNW アレイの角度分解透過強度測定 (a) L=1 μm, (b) L=10 μm

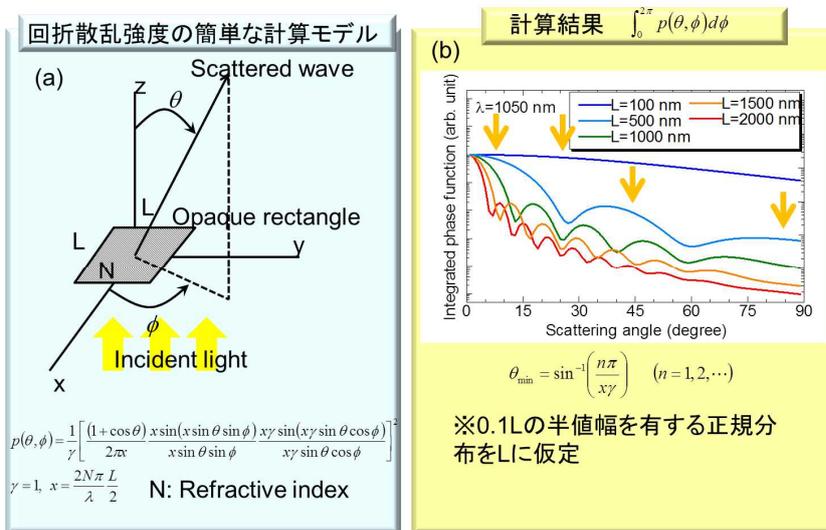


図9 簡単な回折散乱に関する計算結果

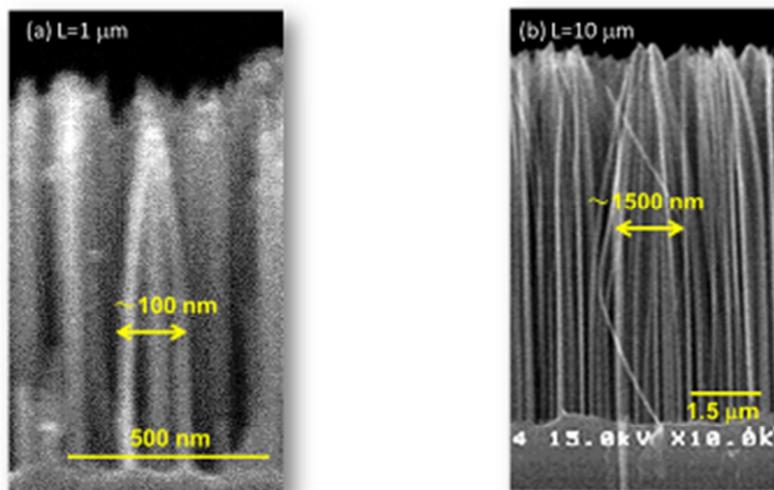


図10 SiNW アレイの断面 SEM 像 (a)長さ 1 μm (b)長さ 10 μm

研究テーマ B 「SiNW アレイの細線化技術の構築」

① オゾン酸化処理による SiNW アレイの細線化

図 11 に示すようなオゾン酸化装置を用いて、MACES 法で作製した SiNW アレイに対してオゾン酸化処理を行った。図 12 は(a)オゾン酸化前及び(b)酸化後(オゾン濃度:20wt%、温度:700°C、3 時間)の SiNW の断面 SEM 像及び EDS マッピング像である。断面 SEM 像を見ると、オゾン酸化前には SiNW が先から根元まで一様なコントラストが見えているのに対し、オゾン酸化後は表面付近のみコントラストが明るくなっている様子が見取れる。これは酸化膜形成によるチャージアップによるものと推察できる。続いてオゾン酸化前後の元素 O に関する EDS マッピング像を比較すると、オゾン酸化後の EDS 画像では元素 O の信号が強くなっていることがわかる。また、その信号は SiNW の根元まで広がっていることがわかる。従って、この結果はオゾン酸化により SiNW 全体が酸化されたことを示唆する結果と言える。図 13 はオゾン酸化(オゾン濃度:20wt%、700°C、5 時間)後の SiNW の断面 TEM 像である。この像は SiNW を 5nm 程度まで細線化することに成功したことを示すものである。酸化膜の厚さは 12.5nm 程度である。このことから、オゾンを用いることで、700°C という比較的低温で SiNW を酸化でき、量子効果が発現する領域である直径 5nm 程度まで低減可能であることを示すことができた。

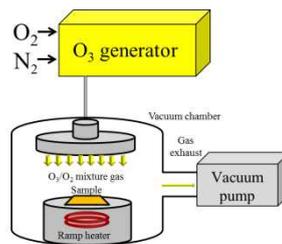


図11 オゾン酸化装置の概略図

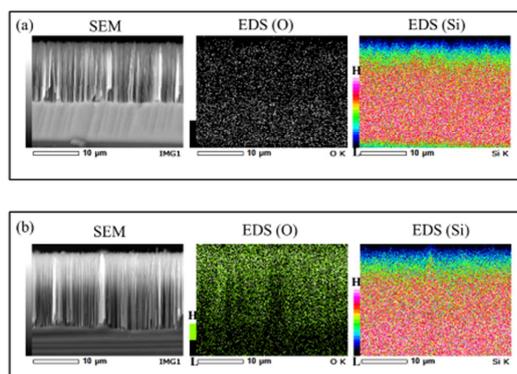


図12 酸化前後の断面 SEM 像及び EDS マッピング(O 原子・Si 原子)
(a) オゾン酸化前 (b) オゾン酸化後(O₃濃度:20wt%、T=700°C、3 時間)

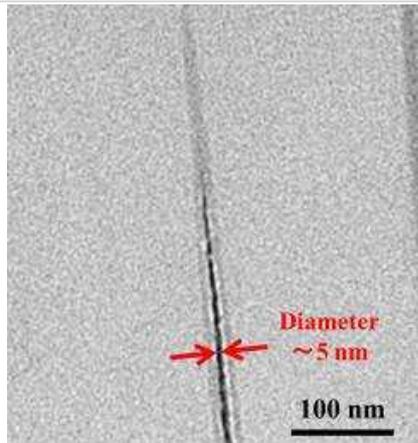


図13 オゾン酸化後の SiNW の断面 TEM 像
(O_3 濃度: 20wt%、 $T=700^\circ\text{C}$ 、5 時間)

研究テーマ C 「パッシベーション膜の作製とライフタイム評価」

直径 30nm、長さ 10 μm の SiNW アレイを MACES 法により作製した。次に、SiNW アレイの表面に原子層堆積法 (ALD 法) を用いて、パッシベーション膜として、 Al_2O_3 および SiO_2 をそれぞれ製膜した。製膜後、フォーミングガス下にてアニール処理を施した。走査型電子顕微鏡 (SEM)、エネルギー分散型 X 線分析 (EDS) 及び高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡法 (HAADF-STEM) を用いて構造評価・組成分析を行った。また、マイクロ波光導電減衰法 (μ -PCD) で SiNW アレイのキャリアライフタイムを評価した[原著論文3]。

図 14 にパッシベーション膜堆積後の SiNW アレイの断面 SEM 像および EDS マッピングを示す。図 14(a),(b) とともに SiNW アレイにパッシベーション膜が堆積され、SiNW 間の空隙が見えなくなっていることがわかる。図 14(a) の EDS マッピングは Al 原子を測定したものであるが、SiNW の底部まで Al が存在していることがわかり、 Al_2O_3 が SiNW 表面全体を覆っていることを示唆する結果と言える。一方、図 14(b) の EDS マッピングは O 原子を測定したものであるが、同様に SiNW の底部まで O 原子が存在していることがわかり、 SiO_2 が SiNW 下部まで堆積されていることを示唆している。このように巨視的には SiNW をパッシベーション膜にて覆うことができたことが確認されたので、続いて、微細構造の観察を行った。

図 15 はパッシベーション膜堆積後の SiNW アレイの断面 TEM 像および HAADF-STEM 像を示している。HAADF-STEM 像は、原子量の二乗に比例したコントラストが得られるため、組成像として見なすことができる。今回は SiNW アレイ先端部と SiNW アレイの下部の断面を観察した。図 15(a) の断面 TEM 像を見ると、SiNW の周りにコントラストが少し明るい膜状のものが確認できる。これが Al_2O_3 と考えられ、SiNW と Al_2O_3 界面には空隙は存在しない。膜厚は 85 nm 程度であり、パッシベーション膜としては、十分な厚さの Al_2O_3 が SiNW 表面全体に堆積できていることがわかる。図 15(b) の HAADF-STEM 像からは、SiNW アレイの下部であるにも関わらず、直径 30nm 程度の SiNW に Al_2O_3 が空隙なく被覆していることがわかる。このことから、ALD 法による Al_2O_3 の堆積は SiNW のような高アスペクト比を有する構造へのパッシベーション膜形成に非常に有効であることがわかった。

パッシベーション膜の形成に成功したので、実際に SiNW アレイに少数キャリアを励起させ、そのキャリアライフタイムを評価した。 μ -PCD 法から得られた有効キャリアライフタイムの測定

結果を図 16 に示す。Al₂O₃ の場合、パッシベーション膜形成前には、数 μsec 台のキャリアライフタイムが、パッシベーション膜の形成およびアニール処理により、n 型 SiNW、p 型 SiNW ともに大幅に増加していることがわかる。特に n 型 SiNW では、アニール後、100 μsec という比較的高いライフタイム値が得られた。Al₂O₃ においては、負の固定電荷量がアニール前 $1.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 、アニール後 $2.45 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ が得られている。このことから、SiNW アレイのパッシベーションには電界効果パッシベーションが非常に有効であり、Al₂O₃ にて高いキャリアライフタイムが得られた理由と考える。通常、負の固定電荷は電子の追い返しを行うものであり、p 型 Si にのみ有効であるように思われるが、Hoex らが報告しているように固定電荷量が十分大きい場合には、n 型 Si でも高いパッシベーション効果が得られることが示されている[1]。

得られた 100 μsec というライフタイムを表面再結合速度に置き換えるため、二次元デバイスシミュレータにより計算を行った。今回実験で得られた 100 μsec は下地にシリコン基板が存在するので、その影響を除外し、表面再結合速度を見積もると 0.1 cm/sec 程度の値が得られた。通常バルクシリコンにパッシベーション膜を堆積した場合のベストの値は 1cm/sec 程度であるので、この値は非常に小さい値といえる。この計算は理想的な SiNW 構造を仮定しているが、実際の SiNW アレイは SiNW の密度が均一でないこともあり、表面再結合速度の過小評価につながっている可能性はある。しかしながら、それを差し引いても十分なパッシベーション効果が得られているのではないかと推測する。

【参考文献】

[1] B. Hoex, J. Schmidt, P. Pohl, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, Journal of Applied Physics **104** (2008) 044903.

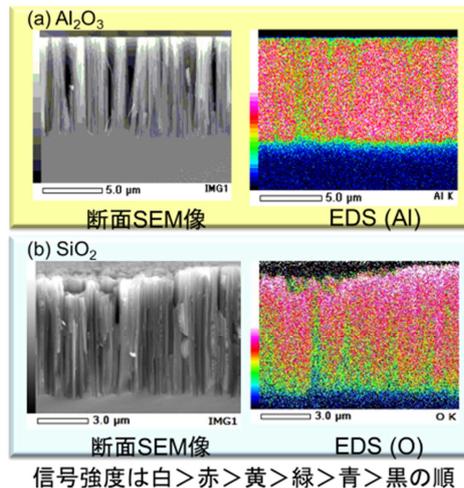


図14 パッシベーション膜堆積後の断面 SEM 像および EDS マッピング
(a) Al₂O₃ (b) SiO₂

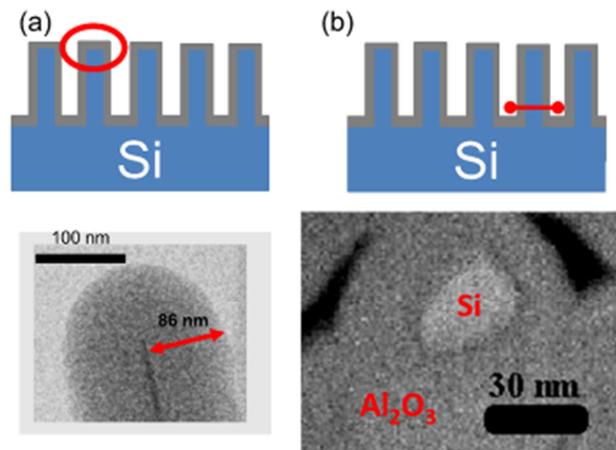


図15 Al₂O₃パッシベーション膜堆積後の
(a)SiNW アレイ先端部の断面 TEM 像および(b)SiNW アレイ下部の HAADF-STEM 像

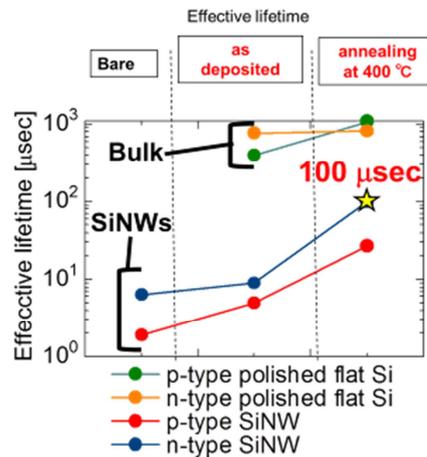


図16 Al₂O₃パッシベーション膜堆積後およびアニール後の有効キャリアライフタイム

研究テーマD「太陽電池構造の作製と評価」

シミュレーション結果を踏まえて、図17に示すようなヘテロ接合型SiNW太陽電池の試作を行った。シリコン基板上にMACES法により、長さ10 μm程度のSiNWアレイを作製した。次に、SiNWアレイの表面にALD法を用いて、パッシベーション膜として、660nm厚のAl₂O₃をSiNW表面に製膜した。パッシベーション膜製膜後、少数キャリアライフタイム向上のため、400°Cで熱アニール処理を行った。この試料をμ-PCD法によりライフタイム評価したところ、10 μsecが得られた。SiNWアレイの上部のAl₂O₃をHF溶液によりエッチングし、SiNW上部のAl₂O₃を除去した。プラズマCVD法により、SiNWアレイ側にp-type a-Si:H膜を、裏面側にn-type a-Si:H膜をそれぞれ製膜し、最後にIndium tin oxide (ITO)膜をp-type a-Si:H上にRF蒸着法によって作製し、裏面にAl電極を蒸着した。作製した太陽電池の電流電圧特性をソーラーシミュレータを用いてAM1.5G下にて行った。

図18はパッシベーション膜の有無で電流電圧特性を比較したものである。開放電圧については、パッシベーション膜の効果により、0.34から0.40Vに向上した。今回の試料では、キャリアライフタイムがこれまでの最高値の1/10程度であったため、さほど開放電圧は大きく向上

しなかったが、作製プロセスの最適化を行い十分なライフタイムが得られれば、さらなる開放電圧の向上が見込まれる。短絡電流値は大幅に向上した。直列抵抗成分が大きいため、逆バイアス領域にて電流が飽和していることがわかる。飽和値から $14\text{mA}/\text{cm}^2$ 程度まで電流を向上できるポテンシャルを有していることがわかる。曲線因子が悪いのは、直列抵抗成分が大きいためである。この直列抵抗成分の由来は、これまでのシミュレーション結果から SiNW そのものによる抵抗は小さいと考えられるので、おそらく SiNW 先端にパッシベーション膜が残っていることが考えられ、今後その膜の除去方法の検討が必要である。変換効率としては 1.2%程度であるが、効率向上の余地は十分あるので、課題を一つずつ解決していきたい。

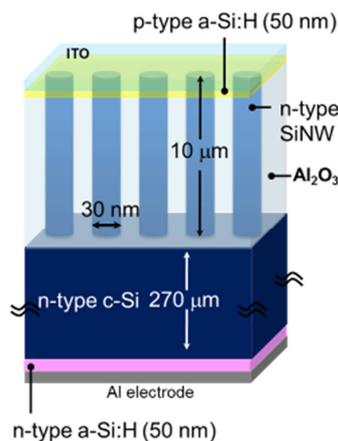


図17 今回試作したヘテロ接合型 SiNW 太陽電池の構造

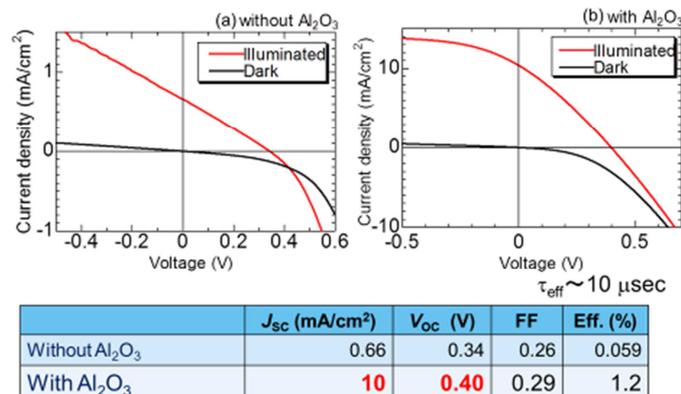


図18 ヘテロ接合型 SiNW 太陽電池の電流電圧特性
(a) Al₂O₃ なし (b) Al₂O₃ あり

研究テーマE「量子デバイスシミュレータによるデバイス設計」

① 量子サイズ効果によるバンドギャップと開放電圧の増大の確認

SiNW の直径を変化させたときのバンドギャップの変化を 3次元 Schrödinger 方程式を解くことで求め、それを 2次元量子デバイスシミュレーションに繰り込むことで、擬似的に 3次元量子デバイスシミュレーションを試みた[原著論文1]。Schrödinger 方程式を解いて算出するバン

ドギャップ計算では、図 19(a)のような厚さ 2nm の SiO₂ 薄膜に囲まれた SiNW をモデルとした。SiNW の直径を 1~10nm の範囲で設定し、長さは 1μm で固定とした。SiNW の物性パラメータはバルク Si と同様のものとし、量子サイズ効果によるバンド構造の変化などは無視した。2次元量子デバイスシミュレーションでは、光入射側から透明導電膜/p 型水素化アモルファス SiO_x/SiO₂ に囲まれた n 型 SiNW アレイ(長さ 1μm) /n 型水素化アモルファス Si/Al 電極という構造の SiNW 太陽電池を計算モデルとした(図 19(b))。SiNW の直径を 1~10nm の範囲で設定し、長さは 1μm で固定とした。その他の主要なパラメータは表1の通りである。電流電圧特性は、メッシュごとにポアソン方程式と電流連続の式をセルフコンシステントに解くことで得た。量子効果を導入するため、Bohm 量子ポテンシャル法を採用した。この方法は、実際の系のポテンシャルから量子ポテンシャルを差し引いたものをキャリアが感じるポテンシャルと見なし、上記の方程式を解いていく方法である。系に存在する全ての粒子の波動関数に対する BQP は下記のように表現される。

$$Q_n = -\gamma_n \frac{\hbar^2}{2m_n} \frac{\nabla^2 \sqrt{n}}{\sqrt{n}} \quad \dots (1) \quad Q_p = -\gamma_p \frac{\hbar^2}{2m_p} \frac{\nabla^2 \sqrt{p}}{\sqrt{p}} \quad \dots (2)$$

ここで、 Q , γ , m , n , p はそれぞれ量子ポテンシャル、量子閉じ込めに関する比例係数、有効質量、電子及び正孔のキャリア濃度を示している。3次元閉じ込めを考慮するため、3次元 Schrödinger 方程式のバンドギャップの結果を 2次元量子デバイスシミュレーションにおいても取り込んで計算した。

図 20 に Schrödinger 方程式から得られた基底状態の量子準位を元に算出した SiNW のバンドギャップを 2D モデルと 3D モデルで比較したものを示す。ここで、2D モデルは正確にはシリコンナノウォール構造となる。2D モデルでは、バンドギャップが最大で 2.71eV であるのに対し、3D モデルにおいては、最大 7.23eV に達していることがわかる。これは、3D モデルでは、3次元的にキャリアが閉じ込められたことによる。結晶シリコン太陽電池とのタンDEM構造にて最高効率を得られるとされる $E_g=1.7\text{eV}$ を得るには、3~4nm 程度の直径を有する SiNW アレイを作製すれば良いことがわかる。図 21 の 2D デバイスシミュレーションによる SiNW 太陽電池の開放電圧の計算では、直径 1nm にて 1.54eV を得た。n 層材料を n 型微結晶 3C-SiC ($E_g=2.2\text{eV}$, $\chi=3.5\text{eV}$) に変更すると、電界分布が改善し、結果として 1.79V を得ることができた。このことから、量子サイズ効果による開放電圧の向上を示すことができた。

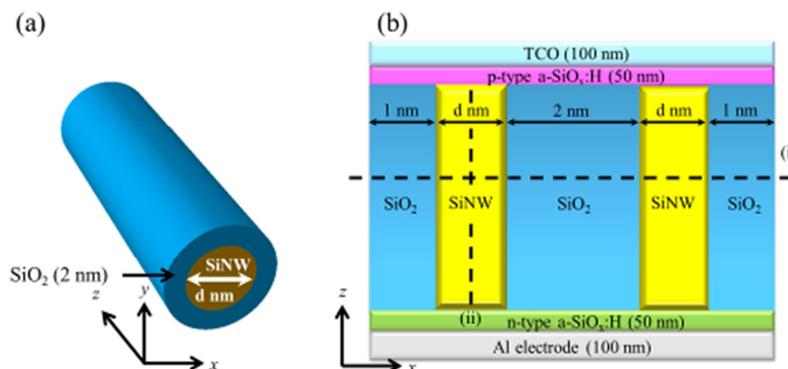


図 19 (a) SiNW の 3D モデル (Schrödinger 方程式計算用) (b) SiNW 太陽電池構造 (2D モデル)

表1 計算に用いられたパラメータ

Symbol	Parameter	p-type a-SiO _x :H	n-type c-Si	n-type a-SiO _x :H
E_g (eV)	Energy gap	1.9	1.13	1.9
χ (eV)	Electron affinity	3.9	4.17	3.9
τ_{e0}, τ_{h0} (s)	Carrier lifetime	1×10^{-6}	1×10^{-3}	1×10^{-6}
μ_e (cm ² /Vs)	Electron mobility	1	1000	1
μ_h (cm ² /Vs)	Hole mobility	0.1	500	0.1
N_D (1/cm ³)	Donor concentration	-	1×10^{16}	1×10^{18}
N_A (1/cm ³)	Acceptor concentration	1×10^{18}	-	-

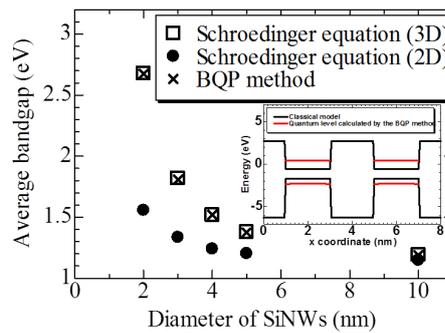


図20 バンドギャップの SiNW 粒径依存性(2D&3D モデル比較)

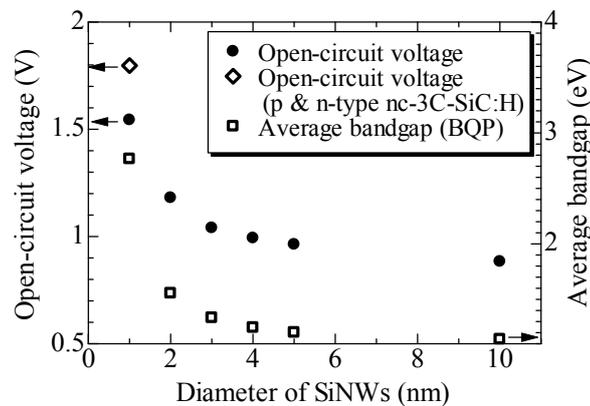


図21 開放電圧の SiNW 粒径依存性

3. 今後の展開

これまでにシリコンナノワイヤ(SiNW)アレイの作製・パッシベーション膜による SiNW アレイの高品質化、初期的な SiNW 太陽電池構造作製を行った。また、オゾン酸化を用いることで SiNW 直径を量子効果の発現する 5nm 程度まで細線化することができた。今後は実際に作製された SiNW アレイが量子サイズ効果を有することを示す知見を得ることを最重要課題として取り組む予定である。その際には、細線化した状態で SiNW アレイの品質を維持することが重要であり、細線化やパッシベーションプロセスの改善を行っているところである。また、現在太陽電池構造の作製プロセスの最適化を試みているところであるが、これを細線化した SiNW アレイにも適応し、量子効果が発現した状態で発電が行われるかどうかを確認していく予定である。量子効果が発現した領域でのデバイス動作の議論には、現行の有効質量近似でのデバイスシミュレーションのみでは説明が不十分となることから、第一原理計算を取り入れた量子輸送シミュレーションも取り入れていく予定である。最終年度では、前年度までに得られた成果を総合して、SiNW/結晶シリコン積層型太陽電池の作製を行う。完成した太陽電池を評価し、シミュレーション結果との比較からフィードバックを行い、最適な積層型太陽電池構造を見だし、変換効率 30%を目指す。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

(A)シリコンナノワイヤ(SiNW)アレイの作製と評価 (進捗度 ◎)

独自の SiNW アレイの作製方法(MAGES 法)を開発し、直径と密度の制御を可能とした。直径 30nm、長さ 10 μ m の SiNW を作製することに成功した。SiNW のみを引き剥がし、SiNW そのものの光学的特性を測定することに成功した。SiNW 特有の散乱現象を確認した。

(B)SiNW アレイの細線化技術の構築 (進捗度 △)

オゾン酸化処理を施すことで SiNW 直径を 5nm まで細線化することに成功した。細線化時の品質の劣化抑制・量子サイズ効果の確認が課題である。

(C)パッシベーション膜の作製とライフタイム評価 (進捗度 ◎)

原子層堆積法により Al₂O₃ 膜を堆積することで、SiNW 全体をパッシベーション膜で被覆することに成功し、SiNW 構造としては比較的高い 100 μ sec の少数キャリアライフタイムを達成した。

(D)太陽電池構造の作製と評価 (進捗度 ○)

現状の技術でヘテロ接合型 SiNW 太陽電池の試作を行い、変換効率 1.2%を得ることに成功した。SiNW の先端のコンタクトの改善などの課題が得られた。

(E)量子デバイスシミュレータによるデバイス設計 (進捗度 ◎)

SiNW にてバンドギャップ 1.7eV を得るためには SiNW の直径を 3-4nm 程度に制御することが必要であることを明らかにした。また、ヘテロ接合型 SiNW 太陽電池構造が高い変換効率を得る上で適していることを示した。SiNW の長さが曲線因子に大きく影響することがわかり、10 μ m 程度の長さで設計することが重要であるという指針を得た。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究課題は、シリコンナノワイヤ(SiNW)の量子サイズ効果を利用するもので、金属誘起エッチング法(MAE、Metal Assisted Etching 法)により作製される SiNW の超極細線化技術の確立とその量子サイズ効果発現によるバンドギャップ制御の検討を通して、高効率なオールシリコン積層型太陽電池の開発を目指している。

黒川研究者は、高効率なシリコン系太陽電池の実現を目標に、シリコンナノワイヤを用いた量子閉じ込め構造を採用し、MAE 法を用いてシリコンナノワイヤ(SiNW)太陽電池の作製に成功した。また、シミュレーション技術を有効に活用し、効率的に SiNW 太陽電池の研究を遂行している。具体的には、MAE 法を改良して、Si ナノワイヤのサイズと密度を制御しナノワイヤアレイの作製方法を開発した。作製した Si ナノワイヤアレイは強い光閉じ込め効果を有し、同じ膜厚のバルクシリコンと比較しても非常に大きい吸収を有していることを示した。さらに、オゾン酸化法を導入して、Si ナノワイヤ直径を 30nm から 5nm まで細線化することに成功した。計算と実験の両面からナノワイヤに対してアプローチしている点は高く評価される。ウエット法によるナノワイヤの作成、酸化による細線化、パッシベーション、デバイス検証と筋道を立てて成果を積み上げている点も良い。太陽電池での検証と、高効率化への検討まで進んでいる点は非常に良い。10mA/cm² の電流と 0.4V の電圧が得られている点も萌芽的研究としては評価に値する。量子効果による 30%効率実現という大変チャレンジングなテーマを取り上げ、ナノレベルでの NW 製造技術の確立に挑戦するとともに、シミュレーションにより最適構造を予測しており、研究は確実に進展しているといえる。30nm というナノレベルでの NW 成長を実現し、これにパッシベーション層を付加することにより、マイクロ秒以上のライフタイムを実現しており大きな成果をあげているといえよう。

一方、作製した太陽電池では酸化アルミニウム(Al₂O₃)のパッシベーション効果は確認されたものの、変換効率は 1.2%と低く、高効率化の面からは未だ十分な進捗が得られていない。今後はこれまで得られた知見を詳細に検討し、高効率化に向けた新規アイデアを創出してもらいたい。今は原理検証の段階であり、まず量子効果で高い開放電圧を得てナノワイヤ太陽電池の原理をきちんと検証してほしい。ナノワイヤの高電圧の可能性を示してほしい。また、現在の細線径ベスト値5nm は不十分であり、細線構造(2-3nm 径断線無しの制御された細線、長さ数 μm)の実現策の創出が成功を占うポイントになると思われる。細線作製手法の確立無しでは細線構造に関わるいかなる事項も検証が困難であるので、確立を急ぐべきであろう。SiNW はより細くするとともに、ナノレベルでの均一さが求められるが、デバイスとして実現していくのは時間がかかることから、モデル系での量子効果の評価手法が必要であろう。デバイス化を見据え安価な素子実現のために、製造プロセスにおいても画期的な手法の提案が求められる。本来、困難な課題の多い挑戦的なテーマであるため、前提を明確にして最終ターゲットとなる太陽電池の構造設計を行い、その結果を開示しつつ、そのアプローチ法の妥当性を事前に十分議論すべきではないだろうか。量子デバイスシミュレータを有効に活用し、是非、完成した太陽電池を評価し、シミュレーション結果との比較からフィードバックを行い、最適な積層型太陽電池構造を見出し、変換効率 30%達成を期待したい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Y. Kurokawa, S. Kato, Y. Watanabe, A. Yamada, M. Konagai, Y. Ohta, Y. Niwa, and M. Hirota,



“Numerical Approach to the Investigation of Performance of Silicon Nanowire Solar Cells Embedded in a SiO₂ Matrix,” Japanese Journal of Applied Physics (2012) 51(11), 11PE12.

2. S. Kato, Y. Watanabe, Y. Kurokawa, A. Yamada, Y. Ohta, Y. Niwa, and M. Hirota, “Metal-Assisted Chemical Etching Using Silica Nanoparticle for the Fabrication of a Silicon Nanowire Array,” Japanese Journal of Applied Physics (2012) 51(2), 02BP09.

3. S. Kato, Y. Kurokawa, S. Miyajima, Y. Watanabe, A. Yamada, Y. Ohta, Y. Niwa, and M. Hirota, “Improvement of carrier diffusion length in silicon nanowire arrays using atomic layer deposition,” Nanoscale Research Letters (2013) 8(1), 361.

4. S. Kato, Y. Watanabe, Y. Kurokawa, A. Yamada, Y. Ohta, Y. Niwa, and M. Hirota, “Optical assessment of silicon nanowire fabricated by metal assisted chemical etching,” Nanoscale Research Letters (2013) 8, 216.

(2)特許出願

研究期間累積件数： 1 件

1.

発 明 者： 山田明, 黒川康良, 加藤 慎也, 太田 最実, 丹羽 勇介, 福本 貴文

発明の名称： 太陽電池およびその製造方法

出 願 人： 国立大学法人東京工業大学, 日産自動車株式会社

出 願 日： 2012/06/04

出 願 番 号： 特願 2012-127359

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表

- ① Yasuyoshi Kurokawa, Shinya Kato, Yuya Watanabe, Akira Yamada, Makoto Konagai, “Effect on the Performance of Solar Cells with a Silicon Nanowire Array Embedded in SiO₂”, Material Research Society 2012 Spring Meeting, San Francisco, USA Apr. 2012.
- ② Yasuyoshi Kurokawa, Shinya Kato, Yuya Watanabe, Akira Yamada, Makoto Konagai, Yoshimi Ohta, Yusuke Niwa, Masaki Hirota, “Silicon nanowire solar cells prepared by metal assisted chemical etching with silica nanoparticles”, 8th Workshop on the Future Direction of Photovoltaics, Tokyo, Japan, Mar. 2012, Invited talk.
- ③ Yasuyoshi Kurokawa, Yuya Watanabe, Shinya Kato, Yasuharu Yamada, Akira Yamada, Yoshimi Ohta, Yusuke Niwa, Masaki Hirota, “Observation of light scattering properties of Silicon Nanowire Arrays”, 39th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Tampa, USA, Jun. 2013.
- ④ 黒川 康良, “シリコン量子構造を利用した新概念太陽電池の開発の現状”, 日本学術振興会「先端ナノデバイス・材料テクノロジー第 151 委員会」平成 25 年度 第 3 回研究会「太陽電池研究の最前線」, Tokyo, Japan, Nov. 2013, Invited talk.
- ⑤ Yasuyoshi Kurokawa, Yasuharu Yamada, Akira Yamada, “Design of Heterojunction Silicon Nanowire Solar Cells using a 3D Device Simulator”, Grand Renewable Energy 2014 International Conference and Exhibition, Tokyo, Japan, Jul. 2014.
- ⑥ Yasuyoshi Kurokawa, Eiichi Ishida, Yasuharu Yamada, Akira Yamada, “Diameter Reduction of Silicon Nanowires Using Ozone Oxidation Method for the Application to the All-Silicon

Tandem Solar Cells”, 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference & Exhibition, Amsterdam, The Netherlands, 1BV.7.45, Sep. 2014.

受賞

- ① **研究論文賞**, 加藤慎也、渡邊裕也、黒川康良、山田明, 三洋クリーンテクノロジー財団 ソーラーエネルギー論文コンクール 2012, “シリコンナノワイヤアレイへのパッシベーション膜の作製とライフタイム評価”, 2012年12月9日
- ② **イノベティブ PV 奨励賞**, 加藤慎也、渡邊裕也、黒川康良、山田明、太田最実、丹羽勇介、廣田正樹, “Atomic Layer Deposition (ALD)を用いたシリコンナノワイヤアレイのパッシベーション膜の作製”, 2012年6月1日

著作物

- ① 黒川 康良, 薄膜多接合・量子ドット・ナノワイヤ型太陽電池, 技術予測レポート2023(下) 低炭素社会の実現を目指す日本の技術編, 株式会社日本能率協会総合研究所, pp. 19-35, 2013年12月
- ② 太陽電池技術ハンドブック、小長井誠・植田譲共編、オーム社、”第11章 第三世代太陽電池”, pp. 341-355, 2013年5月

研究報告書

「光電変換過程の高効率化を目指した有機界面の精密制御」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 10 月～平成 29 年 3 月

研究者: 但馬 敬介

1. 研究のねらい

有機物を用いた薄膜太陽電池は、塗布などによる製造が可能であるため、原理的にはシリコン太陽電池に比べて劇的に製造コストが下がる可能性を秘めている。また軽量化できる、大面積化やフレキシブル化が可能であるなど多くの利点を持っており、近年非常に注目を集めている。ここ数年の有機材料開発の発展には目覚ましいものがあり、最近になって太陽光変換効率が 10% を超える太陽光変換効率が報告されてきている。

現在高い効率が報告されている有機薄膜太陽電池の構造は、ほぼ例外なくドナー／アクセプター混合によるバルクヘテロ接合である。この構造の利点としては、ドナー／アクセプターの接合界面が大きくなるために光誘起電荷分離するサイトの数が増大し、限られた界面を持つ二層積層型のデバイスに比べて光電流が大きく増加することが挙げられる。さらなる高効率化に向けた現在主流のアプローチは、より広い太陽光のスペクトルを吸収する新規材料を開発し、この混合バルクヘテロ接合を用いて様々な材料の組み合わせを探索する手法である。このような考え方では、ドナーとアクセプター分子のエネルギーレベルと光学的バンドギャップによって、得られる最高の効率が決定されるとされ、これらの仮定に基づいた理論的な効率の限界が報告されている。しかし実際には、薄膜中における光電変換過程は分子 1 個としてのエネルギーレベルだけでは決まらず、ドナー／アクセプター分子が薄膜中でどのように配置されているか、空間的な距離や配向が重要になっているはずである。これらは、生体内での光エネルギー変換過程においては当然のように分子レベルで精密制御されており、また電荷分離界面が明確な色素増感太陽電池では多くの情報があり、詳細な研究の対象となっている。しかし混合バルクヘテロ接合中では、ドナー／アクセプターがどのように配置されているかという情報は全くといってよいほど分かっていない。そのためこの観点からの研究は全く進んでおらず、材料のエネルギーレベルを制御する観点からの単純なアプローチに留まっているといえる。このような状況で現在の限界を打破するためには、原理に立ち返ってより精密な分子レベルでの界面構造制御を行い、光電変換の素過程の可能性を限界まで追求する必要があると考える。

本研究では、有機薄膜太陽電池の高効率化を目指して、ドナー／アクセプター材料の分子レベルおよびナノレベルの界面構造がどのように光誘起電子移動および再結合過程に影響を及ぼすかについて、研究者独自の実験的な手法によって明らかにする。そのために新規なポリマー材料を合成し、電荷分離中心となりうる構造を界面に選択的に導入する。また再結合を抑制するための空間的、エネルギー的な設計を行う。これらによって、これまでのアプローチでは到達不可能であった有機薄膜太陽電池における究極の理想的構造の構築を目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、有機薄膜太陽電池の高効率化を目指して、ドナー／アクセプター材料の分子レベルおよびナノレベルの界面構造がどのように光誘起電子移動および再結合過程に影響を及ぼすかについて明らかにすることを目的としている。そのために必要な、有機半導体薄膜の界面構造を維持しながら二層型ヘテロ接合を構築する実験手法(薄膜転写法)、および有機半導体薄膜表面にフッ素化アルキル基の単分子膜を形成する方法論(表面偏析単分子膜)については、研究開始までにある程度確立している。本研究の3年間では、目的を達成するために必要と考えた関連する以下の研究項目について検討を行った。

1. ドナー／アクセプター界面構造制御で電圧向上と電流維持の両立(論文 3, 5)
2. 有機半導体ポリマーを用いた表面偏析単分子膜の形成(論文 4)
3. 界面での分子双極子モーメントの電場による反転(論文 8)
4. 薄膜中での半導体ポリマー鎖の垂直配向制御(論文 2, 6, 7)
5. 表面偏析単分子膜を用いた有機半導体表面の修飾手法の開発(論文 1)

特に研究項目 1.が研究目的の達成に直結したため、以下に概要を述べる。

有機薄膜太陽電池のためにさまざまな有機半導体材料が開発されているが、一般的に電圧を高くする材料設計では電流が低くなり、逆に高い電流値を狙った材料では電圧が低くなるというトレードオフの関係が見られ、思うように効率が向上しないことがある。これは電荷分離に有利なドナー／アクセプター界面は、同じく電荷再結合にも有利になる、ということに起因していると言える。これを解決するためには、2つの有機半導体の界面における電荷の再結合による損失を抑えつつ、同時に光エネルギーを界面に集めて電流に変換する「電荷移動中心」を導入することが鍵ではないかと考えた。そこで、二層型有機薄膜太陽電池の構造を土台に、有機半導体の界面に薄い絶縁性のポリマー薄膜を挿入し、さらに絶縁層に少量の有機色素を添加(ドーピング)した。その結果、期待通りに太陽電池の電圧が向上し、さらに有機半導体から色素への励起エネルギーの移動によって、電流の低下を抑制できることを見いだした。これは、「有機薄膜太陽電池における理想的な有機界面とは何か?」という問いに対する(唯一ではないが)一つの回答であると言える。このように、有機薄膜太陽電池の効率化のための優れた界面構造を見出すという当初の目標を達成することができた。

(2) 詳細

1. ドナー／アクセプター界面構造制御で電圧向上と電流維持の両立

ドナー／アクセプター界面の構造と太陽電池性能の相関を調べるために、これまでに様々な修飾を施した二層型ヘテロ接合を作成し、太陽電池性能との相関を調べてきた。本研究ではまず、ドナー／アクセプター間の分子間距離に対するデバイス性能の依存性を調べるために、界面に薄い絶縁層を挿入することを行った。その結果、絶縁層の厚みに応じて、デバイスの J_{sc} は単調に減少するのに対して、 V_{oc} は 1-1.5 nm 付近で極大値を示す事が明らかになった(図 1)。暗所下電流-電圧曲線の温度可変測定と等

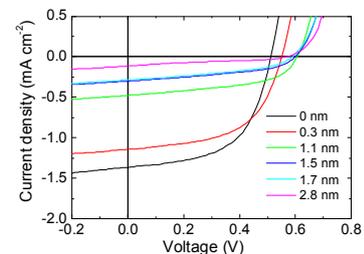


図1 ドナー／アクセプター界面に絶縁層を有する二層型ポリマー薄膜太陽電池の電流-電圧曲線(AM1.5照射下)。

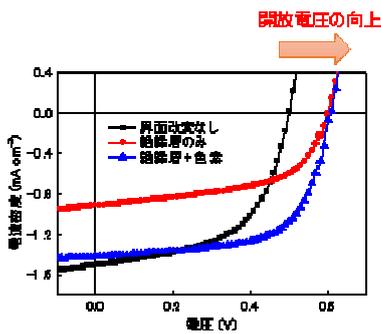


図2 二層型有機薄膜太陽電池の電流－電圧特性曲線。色素を添加(ドーピング)した絶縁層をドナー／アクセプター界面に挟むことによって、電流の損失なく電圧が増加していることがわかる。

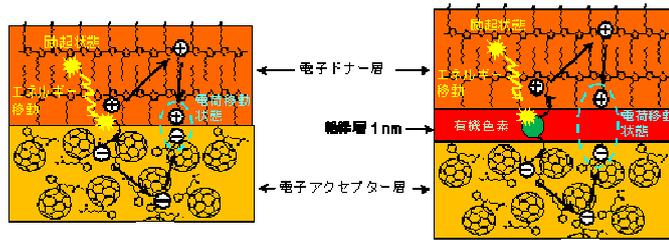


図3 二層型有機薄膜太陽電池における従来のドナー／アクセプター界面構造(左)と絶縁層と有機色素を配置した界面構造(右)の模式図。従来の界面構造(左)では、光による電荷発生は効率的に起こるが、同時に界面での安定な電荷移動状態を介して再結合も起こりやすく、電圧の低下が起こると考えられる。今回用いた界面構造(右)では、光吸収によって生成した励起状態が、エネルギー移動によって有機色素に収集され、効率よく電荷を発生する。さらに、界面における電荷の再結合は絶縁層によって抑制され、またドナー／アクセプター層の距離が遠くなるため界面電荷移動状態のエネルギーも高くなり、その結果として電圧が向上する。

価回路モデルによる解析の結果、このデバイス性能の変化は、距離に応じて界面での電荷移動(CT)状態が安定化する効果と、界面での再結合が抑制される効果の両方を反映しているが、特に前者の効果が大きいことが明らかになった。

さらに、この絶縁層に適切な有機色素を少量ドーピングすることで、 V_{oc} の増加を維持しつつ J_{sc} の低下を抑制することが可能であった(図2)。この結果は、ポリマー層の光吸収によって生成した励起子が拡散する際に、界面色素へのエネルギー移動が起こり、色素が一種の「電荷分離中心」として働いていることを示している(図3)。同時に絶縁層が上記と同様に再結合の抑制とCT状態の不安定化を引き起こしたと考えられる。このように、界面構造を制御することによって、太陽電池の電流の低下の抑制しつつ、電圧を向上できることを実験的に示した(論文3, 5)。

2. 有機半導体ポリマーを用いた表面偏析単分子膜の形成

さきがけ研究者が所属する研究チームでは以前、可溶化フラーレン誘導体にフッ素化アルキル基を導入することによって低表面エネルギーを持たせ、溶液からの塗布中に液膜の表面に偏析させることで、フラーレン誘導体薄膜の表面を単分子層で覆い、半導体薄膜のエネルギーレベルなどの特性を変化させる手法を開発した。これを「表面偏析単分子膜(Surface Segregated Monolayer: SSM)」と名づけた。このコンセプトを半導体高分子にも展開することができれば、様々な有機半導体デバイスに応用できると期待される。

そこで本研究では、フッ素化アルキル基とアルキル基の側鎖を交互に持つポリ(3-アルキルチオフェン)を合成し、表面偏析単分子膜への応用を行った。その結果、表面に形成する双極子モーメント層によって、有機半導体薄膜のイオン化エネルギーが+1.8 eVも変化することがわかった。これは、金属表面に形成する自己組織化単分子膜(SAM)の影響に匹敵する大きさであり、SAMと同じように有機／有機または有機／無機界面のエネルギーレベルを変化させる手法として幅広く使えることが期待できる。また、フッ素化アルキル基の側鎖への

交互の置換パターンは、高い密度の表面偏析単分子膜を形成するためには必須であることを示した(図4)。すなわち、側鎖に素化アルキル基の側鎖をランダムに挿入したポリマーを合成して用いた場合には、交互共重合体に比べて不規則な表面構造を与え、結果として小さな極子モーメント層しか形成することが出来無いことが明らかとなった(論文4)。

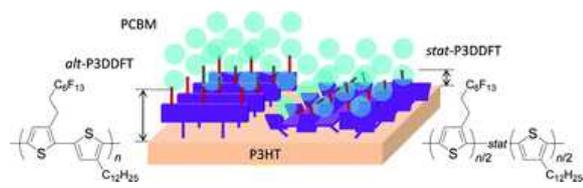


図4 フッ素化ポリマーアルキル基を交互に導入したポリマー(左)とランダムに挿入したポリマー(右)の構造式と、表面偏析した構造の模式図。

3. 界面での分子双極子モーメントの電場による反転

通常は有機電子デバイスの有機物質界面の構造は変わらないものと仮定しているが、もし外部からの刺激によって構造が変化すれば、それに応じて電子デバイスの特性が変化することが予想される。特に有機薄膜太陽電池のドナー/アクセプター界面の場合、電荷の生成や再結合が起こる場所であるためにその変化がより劇的であることが期待される。太陽電池特性と界面の相関に関する基礎的な知見が得られるだけでなく、センサーなどの用途に展開できる可能性がある。

本さきがけ研究では、二層型有機薄膜太陽電池の界面に導入した分子双極子層が、外部の電場と相互作用してその向きを変え、その結果としてダイオードや太陽電池の特性が大きく変化することを発見した(図5)。またその変化は電場の向きによって可逆的にスイッチすることができた。メモリ機能をもったフォトダイオードなどといった新たな機能を持ったデバイスへの展開が期待される(論文8)。

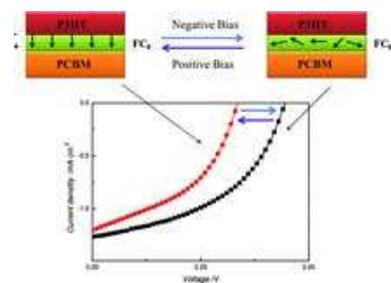


図5 界面での双極子モーメントの電場による反転の模式図(上)と、それに伴う太陽電池性能の変化。このスイッチング過程は可逆であり、一種のメモリ機能を持つフォトダイオードと見ることもできる。

4. 薄膜中での半導体ポリマー鎖の垂直配向制御

ポリマー分子は一次元的にモノマーが繋がった長い紐のような形状をしている。しかし半導体ポリマーは π 共役平面を持っており、またより剛直な構造をしているので、細長いリボンのような形状と言える。薄膜中ではこれらの分子が色々な方向を向いて凝集しており、またポリマーによっては結晶化する場合もある。ポリマー鎖の向きにそった電気伝導が速いため、分子の向きを薄膜中で一方向に揃えることで、薄膜中の電気特性が向上することが知られている。これらのポリマー鎖を薄膜の表面(あるいは基板)と平行に並べることは比較的容易だが、しかし薄膜に対して垂直方向に並べることは実現されていない。

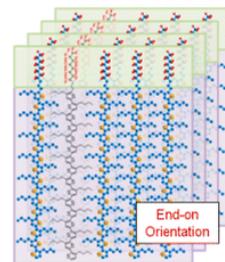


図6 薄膜表面に形成した垂直(End-on)配向を持つ半導体ポリマー構造の模式図。最表面は、ポリマー末端に結合したフッ素化アルキル基で覆われている。

かった。

本研究では、低い表面エネルギーを持つフッ素化アルキル基が、気/液界面に自己集積する表面偏析現象を利用して、この垂直配向を達成することに成功した(図 6)。フッ素化アルキル基を末端に持つ半導体ポリマーを合成し、通常の半導体ポリマーとの混合溶液からスピコートすることで、フッ素化アルキル基を持つポリマーが表面で垂直に配向する事がわかった。更に、薄膜内部の通常のポリマーも表面からの結晶化の影響で同様の垂直配向が誘起されることが明らかになった。この結果として、薄膜の垂直方向の電荷移動度は約 30 倍程度向上した。また、基板表面上の半導体ポリマー-SAM 膜と組み合わせることで垂直方向の電荷移動度は $1.1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ まで向上した。この手法はその他の結晶性半導体ポリマーにも応用できる可能性があり、さまざまな有機電子デバイスの性能向上が期待できる(論文 2, 6, 7)。

5. 表面偏析単分子膜を用いた有機半導体表面の修飾手法の開発

金属や金属酸化物の表面修飾法には自己組織化単分子膜(SAM)などの方法があるが、有機膜表面は化学的相互作用を制御することが困難なため、汎用な表面修飾法が無いという問題点がある。また上述のフッ素化アルキル基を用いた表面修飾は表面の疎水化などにのみ用いられ、多様な官能基修飾はできなかった。本研究では、有機半導体の表面を様々な官能基で修飾する

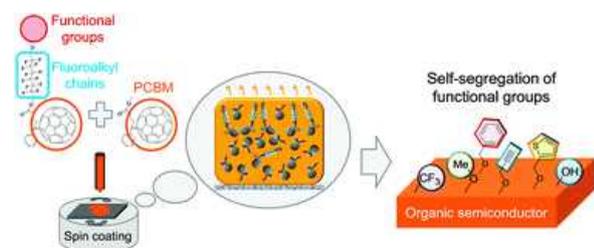


図 7 末端に官能基を有するフッ素化アルキル基を結合した有機半導体分子(フラーレン誘導体)の表面偏析の模式図。得られた薄膜の表面に、様々な官能基を配置することができる。

ための一般的手法として、さきがけ研究者が所属する研究チーム開発した SSM を発展せることを目的とした。表面エネルギーの低いフッ素化アルキル鎖(Rf)の両末端に芳香環やヒドロキシル基、アルキニル基などの各種官能基と、ベース分子であるフラーレン誘導体で修飾した分子を合成した。この修飾分子とベース分子との混合液を塗布すると、混合膜において Rf 末端の各種官能基が自発的に薄膜最表面に偏析することが、XPS 深さ方向分析、XPS 角度可変測定、接触角測定などにより明らかになった。この結果、有機半導体薄膜表面の官能基修飾を行うことができた(図 7)。本手法は汎用性の高い有機薄膜の新たな表面修飾法として有用であると考えられる(論文 1)。

3. 今後の展開

本研究の成果により、ドナー/アクセプター界面構造が光電変換過程に支配的な影響をあたえること、また界面構造をデザインすることで、光による電荷の効率的な発生と、界面再結合の抑制を両立させることが可能であることを示すことができた。今後は、このような界面構造をより効率的なバルクヘテロ接合構造に組み込み、さらなる効率化を達成することを目的とする。そのためには、自己組織化による薄膜中ナノ構造制御の手法を確立することが必須である。また、本研究で開発した様々な精密界面制御の手法を用いて、センサーやメモリなどの太陽電池以外の新しい有機光電子デバイスへの展開の可能性についても視野に入れて研究を

進める。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

絶縁層の挿入と電荷分離中心の導入を組み合わせたという、新しいコンセプトを用いて有機薄膜太陽電池の電流密度を落とさずに電圧を向上できることを実験的に示すことができ、有機薄膜太陽電池の効率化のための優れた界面構造を見出すという当初の目標を達成することができたと考える。また、現在この研究分野で議論になっている界面での電荷発生・再結合過程に関する非対称性について、優れた実験モデル系を提供したという点で価値が大きいのではないかと考えている。また、その他の研究項目についても、有機半導体の界面や配向構造制御などの観点から基礎的に重要な新しい知見を与えており、有機薄膜太陽電池のみならず他の有機電子デバイス研究への波及効果が大きいと考えている。一方でこれらの成果を高効率薄膜太陽電池に適用するためには、分子自己組織化に関する基礎的な知見・方法論の確立が必要であり、これを今後の課題としていきたい。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

但馬研究者は、独自に考案した自己組織化単分子膜の電気双極子を用いて開放電圧の制御に成功するなど、ダイポールによるドナー/アクセプター界面制御について、研究実績を持っている。本研究課題は、上記知見を活用して、電荷分離の素過程の精密制御を図るもので、電荷分離中心の導入による電荷移動や電荷分離を効率化させる検討に加えて、ドナー/アクセプター界面のミクロナノ構造制御に踏み込んだ検討を通して、有機薄膜太陽電池の高効率化に貢献することを目指している。

本研究では、有機薄膜太陽電池のドナー/アクセプター界面の詳細な解析を行い、今後の高効率化に繋がる興味深い知見を得ている。この知見は太陽電池に留まらず、多くの有機デバイスに適用が期待される。また、フラレン誘導体の結晶構造とエネルギー準位の相関も明らかにできた。地道な基礎検討で成果を上げている点は評価したい。具体的には、ドナー/絶縁層/アクセプター構造を作製し、絶縁層膜厚と変換効率の関係を明らかにできた。その結果、1-1.5nm の範囲で開放電圧が最大値を示すことを明らかにした。これは界面に生成した CT 状態のエネルギー準位が重要であることを示しており、太陽電池の高効率化に示唆を与える結果である。基礎的に興味深い研究が進められ、綿密な計画のもと順調に進捗しており、短期間のうちに多くの研究成果を生み出した。絶縁層に適切な有機色素を少量ドーピングすることで、 V_{oc} の増加を維持しつつ J_{sc} の低下を抑制することが可能となった点は本研究のオリジナルな成果である。当初計画通りに着実に進めている点は評価できる。

一方、ドナー/アクセプター界面に対して各種制御を行ない、興味深い基礎的知見は得られているものの、有機薄膜太陽電池の高効率化には至っていない。今後はこれまで得られた知見を詳細に検討し、新しいアイデアを創出してもらいたい。新しいデバイス構成や材料を開発することにより、新規な高分子を用いて有機薄膜太陽電池の高効率化を達成してもらいたい。

界面の効果は測定手法が限られることから、本当に期待した構造になり効果を発揮しているのか検証が難しいが、引き続き精密な研究をすすめて一般化可能な知見を蓄積していただきたい。「このような界面構造をより効率的なバルクヘテロ接合構造に組み込み、さらなる効率化を達成することを目的とする」という今後の展望を示しており、研究の発展に期待したい。しかしながら、強い問題点をと問われれば、研究の中に意外性を見出し、初期に考えた方向ばかりでなく、未知の領域に発展する余地を多く持ちたいと願うもので、着実に太陽電池の成果を挙げて頂きたい。但馬研究者は、多くのコンセプトを提出し、実力が高いことが分かる。最も興味を持った部分について、基礎から深く掘り下げる努力も行い、世界的にこの分野を牽引する科学者として大成してほしい。高い変換効率の実現という成果に結びつくように、既に得られている最高材料の系での理想的な素子構造の実現を期待している。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Izawa S.; Hashimoto K.; <u>Tajima K.</u> ; Surface Functionalization of Organic Semiconductor Films by Segregated Monolayers, <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> , 2014 , <i>16</i> , 16383–16387.
2. Ma J.S.; Hashimoto K.; Koganezawa T.; <u>Tajima K.</u> ; Enhanced Vertical Carrier Mobility in Poly(3-alkylthiophene) Thin Films Sandwiched with Self-assembled Monolayer and Surface-segregated Layer, <i>Chem. Commun.</i> , 2014 , <i>50</i> , 3627–3630.
3. Zhong Y.F.; Tada A.; Izawa S.; Hashimoto K.; <u>Tajima K.</u> ; Enhancement of V_{OC} without Loss of J_{SC} in Organic Solar Cells by Modification of Donor/Acceptor Interfaces, <i>Adv. Energy Mater.</i> 2013 , <i>4</i> , 1301332.
4. Geng Y.F.; Ma J.S.; Wei Q.S.; Hashimoto K.; <u>Tajima K.</u> ; Effects of Side Chain Sequence on Surface Segregation of Regioregular Poly (3-alkylthiophene) and Interfacial Modification of Bilayer Organic Photovoltaic Devices, <i>J. Mater. Chem. A</i> 2013 , <i>1</i> , 11867–11873.
5. Zhong Y.F.; Tada A.; Geng Y.F.; Wei Q.S.; Hashimoto K.; <u>Tajima K.</u> ; Donor/Acceptor Interface Modifications in Organic Solar Cells, <i>J. Photopolym. Sci. Tech.</i> 2013 , <i>26</i> , 181–184.
6. Ma J.S.; Hashimoto K.; Koganezawa T.; <u>Tajima K.</u> ; End-On Orientation of Semiconducting Polymers in Thin Films Induced by Surface Segregation of Fluoroalkyl Chains, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2013 , <i>135</i> , 9644–9647.
7. Ma J.S.; Geng Y.F.; Hashimoto K.; <u>Tajima K.</u> ; Synthesis and Characterization of End-Functionalized Poly(3-butylthiophene) with Semifluoroalkyl Chains, <i>Macromol. Chem. Phys.</i> 2013 , <i>214</i> , 1326–1331.
8. Zhong Y.F.; Ma J.S.; Hashimoto K.; <u>Tajima K.</u> ; Electric Field-Induced Dipole Switching at the Donor/Acceptor Interface in Organic Solar Cells, <i>Adv. Mater.</i> 2013 , <i>25</i> , 1071–1075.
9. Tada A.; Geng Y.F.; Nakamura M.; Wei Q.-S., Hashimoto K.; <u>Tajima K.</u> ; Interfacial modification of organic photovoltaic devices by molecular self-organization. <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> , 2012 , <i>14</i> , 3713 – 3724.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. Tajima K., “Material Design for Polymer Solar Cells”, The 13th International Meeting on Information Display, Deagu, Korea, 2013.8.27(招待講演)
2. Tajima K., “Control of Donor/Acceptor Interface in Organic Solar Cells”, Asian European Symposium on Organic Optoelectronics, Beijing, China, 2013.12.09(招待講演)
3. Tajima K., “Nanostructure control in organic photovoltaic devices by molecular self-organization”, 243rd ACS National Meeting & Exposition, San Diego, California, 2012.3.25(招待講演)
4. Tajima K., “Control of Surface and Interfacial Properties in Organic Electronic Devices by Self-Organization”, Materials Research Society Fall Meeting, Boston, Massachusetts, 2011.11.30(招待講演)
5. Tajima K., “Donor/acceptor morphology control for efficient and stable photovoltaic cells by using semiconducting diblock copolymers”, SPIE Optics + Photonics 2012, San Diego, California, 2012.8.12(招待講演)
6. プレスリリース「有機薄膜太陽電池の界面構造制御により電圧向上と電流維持の両立に成功」2013年10月22日 <http://www.jst.go.jp/pr/announce/20131022/>
7. 平成 25 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞