

令和元年6月26日現在

機関番号：84431

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K18242

研究課題名（和文）光透過性導電モノリス多孔体を基盤とした無機薄膜太陽電池の開発

研究課題名（英文）Development of inorganic-thin-film solar cell using a translucent conductive monolith

研究代表者

御田村 紘志 (Mitamura, Koji)

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・研究員

研究者番号：90437054

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：光透過性の導電性多孔体としてITOモノリスの作製に成功した。このモノリス集電体上に半導体層を積層し無機薄膜太陽電池として利用するにあたり、積層する半導体層のピンホール形成を抑制するために、レーザー照射による半導体層の光溶解現象を利用した。酸化亜鉛(ZnO)層へのレーザーの照射(波長405nm)により、ZnO層の溶解及び結晶性・電気伝導性の向上が見られ、ZnO上にマイクロパターニングできることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた光透過性の導電モノリス多孔体は、太陽電池の集電体のみならずガスセンサー電極などの電子デバイスへの応用も期待できる。さらに、レーザーを用いた焼結・溶解システムでは、レーザーを走査することで任意のパターンを酸化物半導体上に刻印できることから、光リソグラフィーに代わる固体基板上のマイクロパターニングプロセスとして利用できる。

研究成果の概要（英文）：Indium-tin-oxide (ITO) monolith with high electric conductivity and light transmittance was successfully prepared. We attempted that this structural material was used as a TCO for an inorganic-thin-film solar cell. Photo sintering / melting process of semiconductor layers such as n-type ZnO and p-type Cu₂O was carried out using a focused-laser irradiation (wavelength 405 nm), in order to suppress formation of pinhole in the semiconductor layers. The laser irradiation on a ZnO thin film induced improvement of the crystallinity and electric conductivity via photo-sintering process. Furthermore micropatterning on ZnO thin film was successfully prepared by this laser-irradiation process.

研究分野：材料工学

キーワード：光透過性導電モノリス 酸化物半導体 光溶解 レーザー

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

無機半導体の p/n ヘテロ接合からなる無機薄膜太陽電池は、有機系のものに比べキャリア移動度が高く、耐久性にも優れている。これまでに、無機薄膜太陽電池の高効率化を目指し、半導体層にナノ構造を導入する研究が広く行われている。例えば、亜酸化銅(p-Cu₂O)/酸化亜鉛(n-ZnO)の系では、ZnO のナノピラー(柱状)構造を Fluorine-doped tin oxide(FTO)透明導電膜上に導入することで、p/n 接合界面面積の増大および光捕集効率の向上の効果により変換効率が改善された(品川ら, *J. Mater. Chem.C*, **2**, 2908(2014))。また、半導体層に逆オパール構造を付与することで、光捕集効果を高めた例もある(例えば、シリコン半導体系では L. T. Varghese ら, *Adv. Opt. Mater.*, **1**(2013))。しかし、いずれの場合も光吸収半導体層を厚くすると光の利用効率(吸収率)は上がる反面、電荷の移動距離が長くなり、電荷再結合等による電荷のロスが顕著になるというジレンマが生じる。このような相反する事象を解消するためには、透明導電体と半導体層との界面面積を広くし、透明導電体から p/n ヘテロ接合界面までの距離を短くすることが有効であり、これにより、電子の捕集効率の向上と同時に p/n ヘテロ接合界面の面積増大と光吸収率の向上を見込むことができる。半導体/透明導電体界面をより高次構造化・微細化することで当該太陽電池の更なる高効率化が期待できる。

2. 研究の目的

そこで本研究では、透明導電体(集電体)層を孔径数ミクロンの連続孔をもつ多孔質体(モノリス)化あるいはマイクロ構造化し、その構造体上に半導体層を積層することで、半導体層と集電体層の高次構造化・緻密化を試みた(図 1)。これにより、高効率な無機薄膜太陽電池の開発を当初の目的とした。

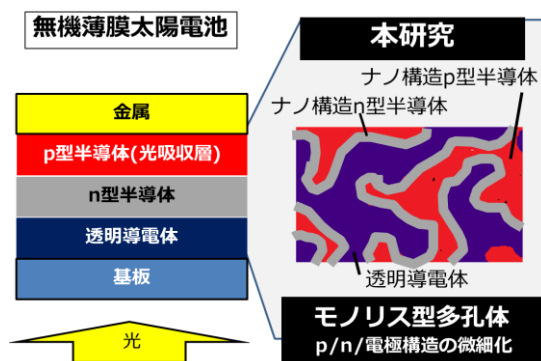


図 1 本研究の概要

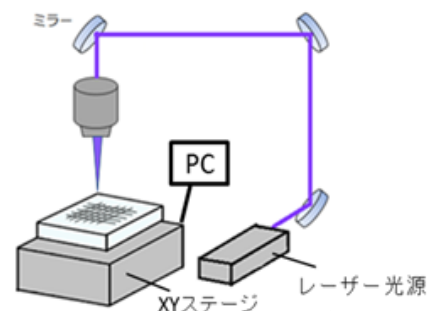


図 2 レーザー描画装置の模式図

3. 研究の方法

光透過性導電モノリス多孔体の作製と半導体層の形成

上記の目的を達成するために、まず透明導電材料である Indium-tin-oxide(ITO)からなるモノリス多孔体の作製を行った。ここでは、高分子からなるモノリス(ポリマーモノリス)を鋳型とし、細孔内に ITO ナノ粒子を充填後、加熱によって ITO の焼結および有機物の除去を行うことで ITO モノリスを作製した。この ITO モノリスを電極として、硝酸亜鉛水溶液(0.08 M, 60°C)を電解液とした電解析出法により n 型半導体である酸化亜鉛(ZnO)を当該モノリス電極上に析出させた。

レーザー描画法による酸化亜鉛の光溶解とマイクロ構造の形成

モノリス多孔体以外のマイクロ構造体の作製および緻密な半導体層の作製にはレーザー照射による光溶解・焼結法(レーザー描画法)を検討した。この方法はレーザーをレンズによって試料表面に集光および走査し、光吸収により誘起される半導体層の光溶解によってマイクロパターンを形成するものである(図 2)。ここでは、405nm の GaN 系半導体レーザーを用いた。試料は ITO 平板電極上に光感応層としてポリピロール(PPy)を電解酸化重合によって析出させ、その後、上述の電解析出法により酸化亜鉛を積層したものをを用いた(以下、ZnO/PPy/ITO)。上記の試料を試料ステージ上に置き、レーザーを照射しながら PC 制御により試料ステージを駆動させることで、酸化亜鉛上にマイクロパターンを作製した。

4. 研究成果

光透過性導電モノリス多孔体の作製と半導体層の形成

図3に得られたITOモノリスの断面SEM像および外観図の結果を示した。このモノリス(ガラス支持板上の厚み8 μm)の光透過スペクトル(図4)から全光線透過率が約33%、透過光に対する散乱光の寄与を示すヘイズ値が98%であることがわかった。このことから、透過した光のほぼすべてがITO骨格あるいは細孔による散乱光であることがわかった。また、ホール効果測定から、このモノリスのシート抵抗値は120 Ω/\square であり、n型半導体であることがわかった。1.0 M塩化ナトリウム水溶液中でのサイクリックボルタモグラム(図5)より見積もったこのモノリスの静電容量から、平板のITO電極のおよそ100倍の表面積を有することがわかった。

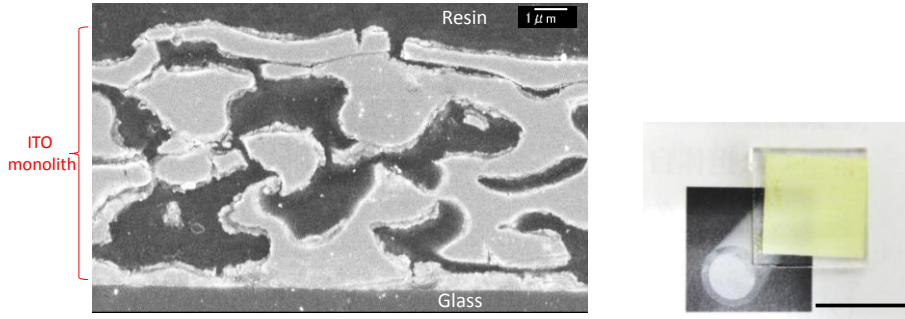


図3 ITOモノリスの断面SEM像(左)と外観(右)

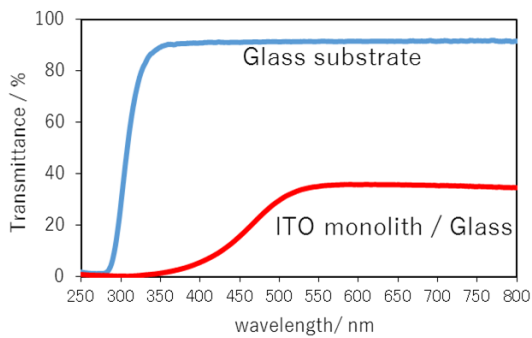


図4 ITOモノリスの光透過スペクトル

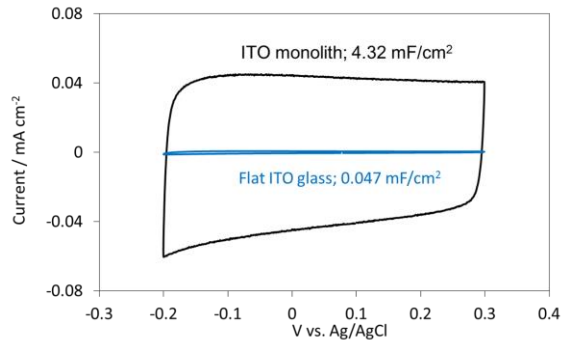


図5 1.0 M NaCl水溶液中でのITOモノリス電極(黒)とITO平板電極(青)のサイクリックボルタモグラム

さらに、このITOモノリスを電極として、0.08 M硝酸亜鉛中60 $^{\circ}\text{C}$ にてZnOの電解析出を行ったところ、図6のように1マイクロメートル程度の結晶体がITOモノリス上および細孔内に析出した。X線回折および元素分析からこの結晶体がZnOの結晶であることがわかった。しかし、結晶粒子サイズが大きくZnO層にピンホールが生じることがわかった。ピンホールは太陽電池セルの作製の際に短絡につながるため、低減の対策が必要である。ゾルゲル法にて酸化亜鉛と同じn型半導体である酸化チタン層の形成を試みたが、ピンホールをなくすことはできなかった。そこで、電解析出とは異なるアプローチによる緻密なZnO層の形成法を以下に思案した。

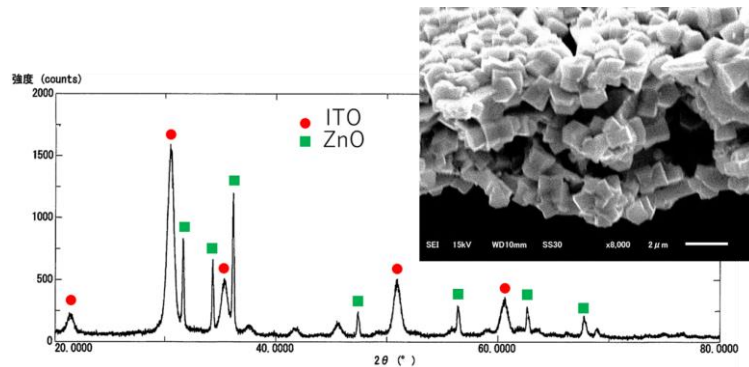


図6 ZnOを電解析出したITOモノリス電極の断面SEM像とX線回折プロファイル

レーザー描画法による酸化亜鉛の光溶解とマイクロ構造の形成

ここでは、酸化亜鉛の粒子サイズを微小化しピンホールの低減を図るために、レーザーによる結晶粒の光融解プロセスを利用する試みを行った。最初の試みとして、ITO 平板電極上に光感応層としてポリピロール(PPy)を電気化学的に堆積した後に ZnO 膜を電解析出にて積層した試料(ZnO/PPy/ITO)を作製した。この試料に GaN 系半導体レーザー(レーザー波長 405 nm)を照射し、酸化亜鉛の表面形状や結晶構造などを調べた。

図 7 はレーザーをメッシュ状(線間隔は約 2 μ m)に走査した後の ZnO/PPy/ITO 表面の原子間力顕微鏡(AFM)像である。レーザーを照射した場所は ZnO 層の膜厚が 900nm から 400nm 程度まで減少し、線幅 1-2 μ m のメッシュ状のマイクロパターンが得られた。XPS による表面元素分析では、レーザー照射後に Zn と O 以外検出されなかった(すなわち PPy 由来の N や ITO 由来の In は検出されなかった)ことから、レーザー照射によって ZnO 層にはピンホールや割れは発生せず、ZnO 層が PPy/ITO 基板を完全に被覆していることが示唆された。一方、X 線回折で計測した ZnO の結晶構造はレーザー照射後に ZnO 結晶の配向が変化していたことから、一度結晶が融解して再結晶化したと推測される。同試料のフォトルミネッセンス(PL)測定により ZnO のバンド構造を調査した結果、レーザー照射部は酸素欠損に由来する 500nm 付近の発光がレーザー未照射部より顕著に見られた(図 8)。このことと関連してレーザー照射に伴い ZnO の電気伝導度が向上していることが、原子間力顕微鏡の電流マッピング(図 9)によって示唆された。この電気伝導度の変化は、レーザー照射によって結晶性の向上と酸素欠損の増加が関与していると考えられる。以上の結果から、レーザー照射によって ZnO の溶融を促進し、ピンホールを形成することなく電気的な特性を向上させることができることがわかった。本方法はモノリス型の無機薄膜太陽電池を作製する際に緻密な半導体層を作製するのに有効と考えられる。

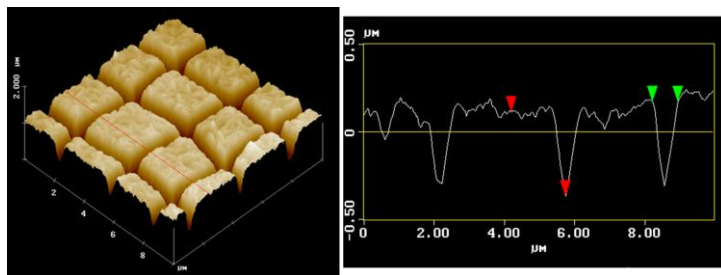


図 7 レーザー描画後の ZnO/PPy/ITO 積層膜の AFM 像(左)と断面プロフィール(右)

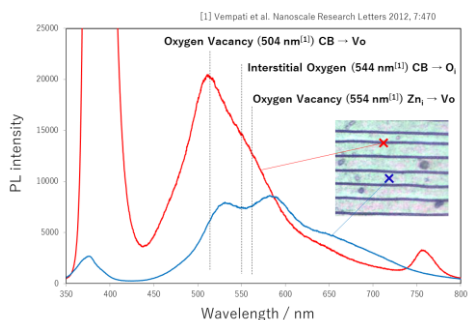


図 8 ZnO/PPy/ITO 積層膜の PL スペクトル, (赤)レーザー照射部, (青)レーザー未照射部

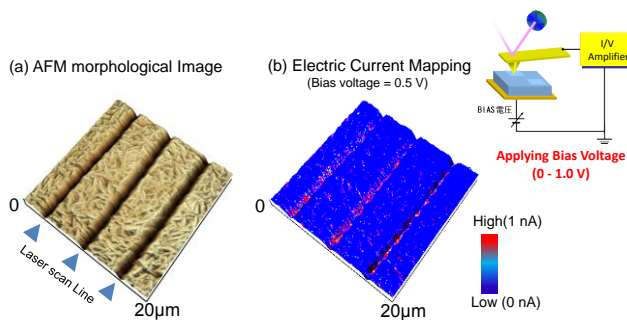


図 9 レーザー描画によるマイクロパターン ZnO/PPy/ITO 膜の AFM 表面形状像(左)と電流マッピング像(右)

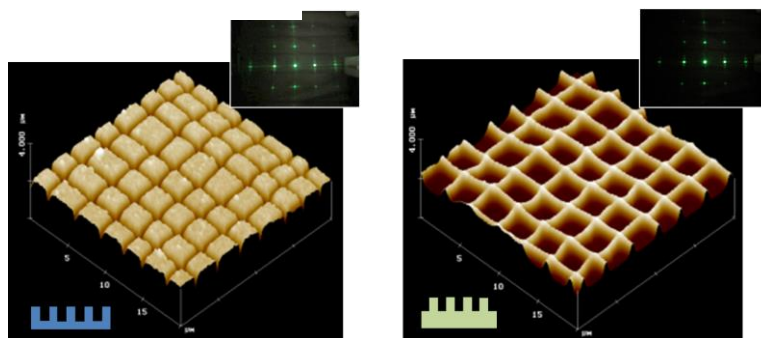


図 10 レーザー描画マイクロパターンニングを施した ZnO/PPy/ITO 膜(左)とそれを鋳型として形状転写した PDMS インプリント(右)の AFM 表面形状像, 右上の画像は当該パターンにレーザー光を照射した際の回折パターンである

このほかに、レーザーの走査によって得られた ZnO/PPy 電析膜のマイクロパターンを他の樹脂表面に転写(インプリント)することができることを見出した。図 10 は鋳型となるマイクロパターンニングを施した ZnO/PPy 電析膜(鋳型)および、インプリントして作製したポリジメチルシロキサン(PDMS)樹脂の AFM 像である。インプリントのパターン線幅や線高さは鋳型のそれとよく対応した値であり、インプリントはモールドの形状をよく再現できることがわかった。また、これらの周期構造をもつマイクロパターンおよびそのインプリントは、光(レーザー)を照射することで回折現象を示すこともわかった。

今後は、本レーザー描画によって酸化亜鉛を溶融させピンホールを低減したモノリス構造体の作製および無機薄膜太陽電池を行っていく。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件) 査読あり

- (1) Takuya Okamoto, Erina Miyasaka, **Koji Mitamura**, Kimihiro Matsukawa, Tomoyuki Yatsushashi, “Precipitation of dichloromethane as low-chlorine carbon nanoparticles from water by femtosecond laser pulses”, *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 344, pp178-183 (2017).
- (2) Takuya Okamoto, **Koji Mitamura**, Tomoyuki Hamaguchi, Kimihiro Matsukawa, Tomoyuki Yatsushashi, “Synthesis of Fluorine-Doped Hydrophilic Carbon Nanoparticles from Hexafluorobenzene by Femtosecond Laser Pulses”, *ChemPhysChem* 18, pp1007-1011 (2017).
- (3) A. Nagaki, K. Hirose, Y. Moriwaki, **K. Mitamura**, K. Matsukawa, N. Ishizuka, and J. Yoshida, “Integration of Borylation of Aryllithiums and Suzuki–Miyaura Coupling Using Monolithic Pd Catalyst”, *Catal. Sci. Technol.*, 6, pp4690-4694 (2016).
- (4) T. Tamai, M. Watanabe, **K. Mitamura**, “Modification of PEN and PET film surfaces by plasma treatment and layer-by-layer assembly of polyelectrolyte multilayer thin films”, *Colloid Polym. Sci.*, 293, pp1349-1356 (2015)
- (5) 手嶋彩由里, 村橋浩一郎, 大塚邦顕, **御田村紘志**, 渡瀬星児, 松川公洋, “無電解銅めっき形成のためのパラジウム触媒含有ポリシルセスキオキサン薄膜の作製”, *エレクトロニクス実装学会誌*, 18, pp479-485 (2015).

[学会発表] (計 4 件)

- (1) International Conference of Layers, Films and Membranes for Green, Environmental and Biomedical Sciences (LFM2018) , National Taiwan University of Science and Technology(Taipei, Taiwan) “Micro-patterning of Zinc Oxide Thin Film by Laser Writing”, **Koji Mitamura**, Shinya Kitagawa, Atsushi Sasaki, Masashi Nakamura1, Hiroyuki Enomoto, Kimihiro Matsukawa, Seiji Watase (2018/5/15)
- (2) 日本化学会 第 98 回春季年会 (日本化学会) 日本大学 船橋キャンパス, “レーザー描画による酸化亜鉛薄膜のマイクロパターンニング”, 北川 晋也, **御田村 紘志**, 佐々木 敦, 中村 優志, 榎本 博行, 松川 公洋, 渡瀬 星児(2018/3/21)
- (3) 日本化学会 第 97 回春季大会 (日本化学会), 慶応義塾大学 日吉キャンパス (神奈川県 横浜市), “金属酸化物電解析出膜の新規リフトオフ技術の開発”, **御田村 紘志**, 中村 優志, 渡辺 充, 千金 正也, 渡瀬 星児 (2017/3/16)
- (4) The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (The American Chemical Society (The host society for the 2015 Congress)), Hawaii Convention center (Honolulu, Hawaii, USA), “Preparation of metallic monolith using a soft template and its application to battery electrodes”, **Koji Mitamura**, Mitsuru Watanabe, Seiji Watase, Kimihiro Matsukawa (2015/12/20)

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称: フルオレン化合物及びその製造方法

発明者: 片倉陽加、南 聡史、渡瀬星児、**御田村紘志**、中村優志

権利者: 大阪ガスケミカル、大阪産業技術研究所

種類：特許出願
番号：特願 2019-059098
出願年：2019
国内外の別：国内

名称：紫外光発光材料及びその用途
発明者：渡瀬星児、御田村紘志、中村優志、片倉陽加、南 聡史
権利者：大阪産業技術研究所、大阪ガスケミカル(株)
種類：特許出願
番号：特願 2018-063149
出願年：2018
国内外の別：国内

○取得状況（計 1 件）

名称：金属多孔体の製造方法
発明者：松川公洋、渡瀬星児、御田村紘志、石塚紀生
権利者：エマオス京都(株)、大阪市立工業研究所
種類：特許登録
番号：6058320
取得年：2016
国内外の別：国内

〔その他〕

- (1)所属機関発行広報誌 テクニカルシート「紫外可視近赤外分光光度計による光学材料の評価」(地独)大阪産業技術研究所、渡瀬星児、御田村紘志、中村優志、 No.17-12 (2017)
- (2)所属機関発行広報誌 テクニカルシート「熱分解 GC-MS によるプラスチックの分析」(地独)大阪産業技術研究所、御田村紘志、渡辺充、 No.17-07 (2017)
- (3)プレスリリース「フッ素を高密度に含む! “親水性”炭素ナノ粒子合成法の開発に成功 ～燃料電池、19F MRI 造影剤等への応用に期待～」2016/9/12, 化学工業日報, 大阪市立大学 八ッ橋 知幸、岡本 拓也、濱口 智行、大阪市立工業研究所 御田村紘志、松川公洋 (大阪市立大との共同研究成果)

〔総説・解説〕

- (1)御田村紘志，“レーザー描画による表面微細加工技術の最前線”，化学工学誌（日本印刷株式会社），82，p1 (2018).
- (2)御田村紘志，“無機材料のためのラマン分光法”，科学と工業（(一社)大阪工研協会），91，pp102-108 (2017).
- (3)御田村紘志、渡瀬 星児、石塚 紀生、松川 公洋，“モノリスカラムリアクターの開発と Pd 触媒反応への応用”，ケミカルエンジニアリング 2016 年 9 月号（化学工業社）61，pp25-30 (2016).
- (4)松川公洋、御田村紘志、渡瀬星児、石塚紀生，“フローリアクターの現状と新規カラムリアクターの開発”，有機合成化学協会誌，73， pp498-503 (2015).

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。