

平成 31 年 5 月 5 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06274

研究課題名(和文) 酸化物半導体を用いた発電機能を有するスマートウィンドウの試作

研究課題名(英文) Fabrication of "Smart Window" using oxide semiconductors

研究代表者

杉山 睦 (Sugiyama, Mutsumi)

東京理科大学・理工学部電気電子情報工学科・教授

研究者番号：40385521

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：酸化ニッケル(NiO)をはじめとするワイドギャップ酸化物半導体から構成される、「紫外線のみ吸収し発電する透明な太陽電池」で得られた電力を用いて「透明なCO<sub>2</sub>センサ」を駆動させるシステムを、透明基板上に積層して作製した。また、透明なp型・n型の薄膜トランジスタも併せて試作し「透明インテリジェンスmartウィンドウ」実現のための基礎研究を行った。更に、NiO/各層界面に積層時に生じるスパッタダメージが低減するよう、RFパワーなどを調整することにより、界面再結合が抑制され、太陽電池・センサともに特性が大幅に向上することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでNiOを絶縁体や誘電体、光触媒などの材料として使用した報告例は多いが、半導体として研究し太陽電池に応用している例は国内外ともに非常に少なく、NiOを用いた太陽電池・エネルギーハーベストデバイスを作製すること自体が独創的であった。本課題が遂行されたことにより、(I) NiOなど高品質薄膜堆積技術の確立、(II) 高効率透明太陽電池・スマートウィンドウ作製プロセスなどへの応用の提案、(III) エコで設置が容易な高機能性窓ガラスやビニルハウスなどのイノベーションの創出などの波及効果への期待、更に、(IV) 今後のNiO系材料の研究活性化・高効率化に向け一石を投じる事ができたと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Fabrication of "Smart Window" using oxide semiconductors was carried out by conventional RF sputtering. Its power was supplied from "NiO/ZnO-related visible-light-transparent solar cells" for "transparent CO<sub>2</sub> sensors" using a wide gap semiconductor. In addition, p-channel and n-channel transparent simple TFT were fabricated. Moreover, the fundamental transmittance and electrical properties of undoped and Li-doped NiO thin films deposited were evaluated. These results are the first step toward realizing the integrated self-powered devices such as Smart Window.

研究分野：半導体デバイス

キーワード：酸化ニッケル 酸化亜鉛 トランジスタ 透明太陽電池 二酸化炭素センサ

## 1. 研究開始当初の背景

国内外におけるエネルギー問題や地球環境問題に対応するため太陽光発電が注目されており、様々な使用用途の研究開発が進んでいる。酸化ニッケル(NiO)は禁制帯幅が約 4.0eV と、人間の目には透明に見える酸化物半導体である。通常酸化物半導体は n 型の伝導性を示すことから、金属配線の代替材料として透明導電膜に用いられるが、NiO は例外的に p 型の導電性を示す。p 型 NiO と酸化亜鉛(ZnO)等の n 型透明酸化物半導体と組み合わせることによって、透明な pn 接合作製が可能となる。NiO は原料となるニッケルと酸素が豊富に存在することから安価に入手することができ、有害元素を含んでいないため人体や環境に影響が少ないという特徴がある。これら特徴を有する半導体を用いて、「窓ガラスに作製した透明太陽電池」を電源とし、「透明センサ・透明トランジスタ」を組み合わせ、見えないセンサが外部電力供給なしに関知し、通信を行うエネルギーハーベストデバイス『酸化物半導体を用いた発電機能を有するスマートウィンドウ』の実現を目指した。時代的な背景として、これら透明デバイスは、IoT やユビキタスなど次世代 IT インフラの基礎技術としても期待できる材料である。

## 2. 研究の目的

本課題では上記デバイス実現のための基礎技術として、p 型 NiO と n 型各種ワイドバンドギャップ半導体を組み合わせた透明なセンサ・ダイオード・トランジスタ等の各素子の作製と、透明太陽電池と組み合わせ、酸化物半導体を用いた自己電力供給型スマートウィンドウの試作を行った。

## 3. 研究の方法

上記目的を達成するために、具体的には以下の 3 つの課題に取り組んだ。

- + RF スパッタ法を用いた高透過率・高品質な p 型 NiO 薄膜や各種 n 型酸化物半導体の堆積
- + NiO の光学・電気特性の解明、とりわけ pn 界面付近の欠陥・キャリア密度などの制御
- + 透明センサ・ダイオード・トランジスタの試作と透明太陽電池との融合

3 つのテーマは互いに関係を持ちながら並行して実施した。将来の実用化を視野に入れ、汎用性が高く工業的に利点の多いスパッタ法を用いて各種酸化物半導体薄膜成長・デバイスの試作を行った。p 型光吸収層以外の材料は、耐性が高く安価な ZnO、SnO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub> およびその混晶を中心に用いた。薄膜成長の基礎からデバイス応用まで総合的に研究し、理学・工学両面の知見を活用してデバイス実現を目指した。

## 4. 研究成果

平成 28 年度

- ・ 各種透明デバイス実現のために「可視光領域の透過率 85% 以上」「キャリア密度  $10^{12} \sim 10^{16} \text{cm}^{-3}$  程度」の p 型 NiO 薄膜、および透明ガスセンサのために n 型 SnO<sub>2</sub> 薄膜を RF スパッタ堆積した。スパッタ中の酸素原子の脱離を抑制しながら基板を加熱するための装置の改修を行ったことで、目標値の物性を有する各種酸化物薄膜を得ることが出来た。
- ・ これまで半導体材料としての研究報告例自体が少なかった NiO について、Li 添加および無添加時のスパッタ条件と薄膜の電気特性の相関について明らかにした。また、NiO/ZnO 太陽電池について、ZnO 薄膜内のキャリア密度を変化させ、空乏層を適切に設計することで、発電効率が向上した。
- ・ 平成 29 年度以降に実施する予定であった各種デバイスの試作を前倒して行い、SnO<sub>2</sub> を用いた CO<sub>2</sub> センサ、NiO/GaN を用いた発光ダイオード、および NiO と ZnO を用いた薄膜トランジスタと透明太陽電池を試作し、作製プロセス中の課題を明らかにした。

以上の結果は、雑誌 Japanese Journal of Applied Physics, 55 (2016) 088003、および Applied Physics Letter, 110 (2017) 181102 および各学会発表を通して公開された。

平成 29 年度

- ・ NiO 薄膜の半導体諸物性、とりわけデバイス設計に必須な光学特性（非輻射性欠陥・固有点欠陥など）と電気特性（ドーピング・キャリアの振る舞い）との相関を調査した。これらの解明により、エネルギーハーベストデバイスの理論設計が可能になり、「より透明に」「より低抵抗に」する作製条件を明確にすることが出来るようになった。太陽電池・センサ・ダイオードなど、エネルギーハーベストデバイスは構成する素子毎に最適な条件が異なるため、デバイスの動作シミュレーションと並行して、各素子が適切な「透明性」と「電気伝導性」を兼ね備えることが出来るように調整した。

- ・ スマートウィンドウとして極めてシンプルで初歩的な、NiO 系透明太陽電池で発電した電力で駆動する、CO<sub>2</sub> をセンシングする透明センサを試作することで、エネルギーハーベストデバイスとしての応用可能性を示した。また、TFT 構造を用いたトランジスタを、まずは扱いやすい Si 基板上に作製し、動作を確認した後、透明導電性基板上に試作した。

以上の結果は、雑誌 Solar Energy, 162 (2018) 1 および各学会発表を通して公開された。

平成 30 年度

- ・ 透明複合デバイス実現のために、これまで進めてきた研究を継続する形として、「透明な太陽電池」で得られた電力を用いて、「透明な CO<sub>2</sub> センサ」を駆動させるシステムを、透明基板上に積層して作製し、「透明インテリジェンスmartウィンドウ」実現のための基礎実験を行った。CO<sub>2</sub> センサに用いる n 型 SnO<sub>2</sub> を、H<sub>2</sub> 雰囲気でアニールを施すことで移動度が増加し、ガスに対する応答特性が向上することを明らかにした。また、各層積層時に界面に生じるスパッタダメージが低減するよう、RF パワーなどを調整することにより、界面再結合が抑制され、太陽電池・センサともに特性が大幅に向上した。
- ・ これまでガラス上に試作してきた透明太陽電池を、フレキシブルなプラスチック系透明基板上に作製し、曲げや使用温度変化に対する劣化特性を評価した。また、トランジスタは p 型 NiO に対する適切な絶縁層の再検討を中心に行い、トランジスタ駆動時に発生するリーク電流を低減させることができるようになった。

以上の結果は、雑誌 Physica Status Solidi A, 216 (2019) 1800749、Japanese Journal of Applied Physics, 57(2018)115503、Japanese Journal of Applied Physics, 57 (2018) 071101 および各学会発表を通して公開された。

これまで NiO を絶縁体や誘電体、光触媒などの材料として使用した報告例は多いが、半導体として研究し太陽電池に応用している例は国内外ともに非常に少なく、NiO を用いた太陽電池・エネルギーハーベストデバイスを作製すること自体が独創的であった。現在窓ガラスには紫外線をカットするフィルムを付加しているのが一般的であり、本スマートウィンドウで置き換えたとしても大幅なコスト増には繋がらない。実際、透明太陽電池は紫外線しか吸収しないため理論変換率が低く(1%程度)発電量は多くないものの、太陽電池部分の面積を大きくすることで、自然に調和したデバイスを動作させることが可能である。勿論、本技術は窓ガラス以外にもビニルハウスなどにも応用可能である。本研究は、(I) NiO など高品質薄膜の結晶作製技術の確立、(II) 高効率透明太陽電池・スマートウィンドウ作製プロセスなどへの応用の提案、(III) エコで設置が容易な高機能性窓ガラスやビニルハウスなどのイノベーションの創出などの波及効果への期待、および (IV) 今後の NiO 系材料の研究活性化・高効率化に向け一石を投じる事ができたと考える。

## 5 . 主な発表論文

[雑誌論文](計6件)

Ryo Tanuma, Mutsumi Sugiyama: “Polycrystalline SnO<sub>2</sub> visible-light-transparent CO<sub>2</sub> sensor integrated with NiO/ZnO solar cell for self-powered devices”, Physica Status Solidi A, 216 (2019) 1800749.

<https://doi.org/10.1002/pssa.201800749>

Ryo Tanuma, Hikaru Haga, Mutsumi Sugiyama: “Influence of carrier mobility on sensitivity of room-temperature-operation CO<sub>2</sub> sensor based on SnO<sub>2</sub> thin film”, Japanese Journal of Applied Physics, 57(2018)115503.

<https://doi.org/10.7567/JJAP.57.115503>

Yusuke Ohteki and Mutsumi Sugiyama: “Electrical properties of ZnO:H films fabricated by RF sputtering deposition and fabrication of p-NiO/n-ZnO heterojunction devices”, Japanese Journal of Applied Physics, 57 (2018) 071101.

<https://doi.org/10.7567/JJAP.57.071101>

M. Jellite, J.-L. Rehspringer, M. A. Fazio, D. Muller, G. Schmerber, G. Ferblantier, S. Colis, A. Dina, M. Sugiyama, A. Slaoui, A. Minj, D. Cavalcol, T. Fix: “Investigation of LaVO<sub>3</sub> based compounds as a photovoltaic absorber”, Solar Energy, 162 (2018) 1.

<https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.12.061>

Hiroshi Nakai, Mutsumi Sugiyama, and Shigefusa F. Chichibu: “Ultraviolet light-absorbing and emitting diodes consisting of a p-type transparent-semiconducting NiO film deposited on an n-type GaN homoepitaxial layer”, Applied Physics Letter, 110 (2017) 181102.

<https://doi.org/10.1063/1.4982653>

Mutsumi Sugiyama, Hiroshi Nakai, Gaku Sugimoto, Aika Yamada, Shigefusa F. Chichibu: “Electrical properties of undoped and Li-doped NiO thin films deposited by RF sputtering without intentional heating”, Japanese Journal of Applied Physics, 55 (2016) 088003.

<https://doi.org/10.7567/JJAP.55.088003>

〔学会発表〕(計 16 件)

加藤匠秀, 竹内航平, 王澤樺, 田沼涼, 杉山睦: “NiO/ZnO ヘテロ界面におけるポストプロセスの影響と劣化メカニズムの検討”, 2019 年 第 66 回応用物理学会春季学術講演会 於東京工業大学 10a-W641-2, 2019-3-09 ~ 12.

岡田浩明, 王澤樺, 田沼涼, 杉山睦: “電子デバイスへの応用に向けた NiO 薄膜および NiO/絶縁膜に与えるポストプロセスの影響”, 2019 年 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 於東京工業大学 10p-W641-1, 2019-3-09 ~ 12.

岡田浩明, 江尻拓斗, 田沼涼, 杉山睦: “インテリジェントウィンドウに向けた酸化物半導体を用いた透明電子デバイスの作製”, 平成 30 年度応用物理学会多元系化合物・太陽電池研究会年末講演会, 於東京理科大学神楽坂キャンパス P-16, 2018-11-30 ~ 12-01.

加藤匠秀, 竹内航平, Ishwor Khatri, 杉山睦: “NiO 系可視光透過型太陽電池の曲げ及び電子線照射による耐性”, 平成 30 年度応用物理学会多元系化合物・太陽電池研究会年末講演会, 於東京理科大学神楽坂キャンパス P-17, 2018-11-30 ~ 12-01.

加藤匠秀, 樗木悠亮, Ishwor Khatri, 杉山睦: “NiO 可視光透過型太陽電池における電子線照射の影響”, 第 10 回半導体材料・デバイスフォーラム 於 TKP ガーデンシティ熊本, O-10, 2018-10-20.

R. Tanuma, H. Okada, T. Ejiri, and M. Sugiyama: “Effect of Hall mobility of SnO<sub>2</sub> thin film for sensitivity of visible-light-transparent CO<sub>2</sub> sensor”, 21st International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC-21), Boulder, Colorado, USA, Sep.9-13 (2018) (poster).

岡田浩明, 田沼涼, 杉山睦: “RF スパッタ法により非加熱堆積した NiO 薄膜を用いた p 型透明薄膜トランジスタの試作”, 2018 年 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会 於名古屋国際会議場, 19p-PB-32, 2018-9-18 ~ 21.

W. Zehua, H. Nakai, M. Sugiyama, and S. F. Chichibu: “UV light absorbing and emitting diodes consisting of a p-type NiO film deposited on an n-type GaN homoepitaxial epilayer”, Materials Research Society, 2017 Fall Meeting, Symposium EM04: Wide- and Ultra-Wide-Bandgap Materials and Devices, Boston, MA, USA, Nov.27-Dec.1 (2017) EM04.06.07 (oral).

R. Tanuma, H. Haga, Y. Ohteki, and M. Sugiyama: “Fabrication of NiO-related invisible solar cells supplying power for integrated invisible gas sensors using NiO and SnO<sub>2</sub>”, Materials Research Society, 2017 Fall Meeting, Symposium ES03: Earth Abundant Metal Oxides, Sulfides and Selenides for Energy Systems and Devices, Boston, MA, USA, Nov.27-Dec.1 (2017) ES03.06.34 (poster).

田沼涼, 芳賀ひかる, 杉山睦: “La 化合物が酸化物半導体を用いた CO<sub>2</sub> センサの感度に与える影響及び透明ガスセンサと透明太陽電池のモノリシックデバイスの試作”, 2017 年 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会 於福岡国際会議場, 7a-PB2-11, 2017-9-5 ~ 8.

王澤樺, 中井洋志, 杉山睦, 秩父重英: “n-GaN ホモエピ薄膜上への p-NiO スパッタ堆積と UV 光吸収太陽電池及び LED の試作”, 2017 年 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会 於福岡国際会議場, 5p-A301-09, 2017-9-5 ~ 8.

田沼涼, 杉山睦: “電気化学インピーダンス法を用いた SnO<sub>2</sub> ガスセンサの感度および電荷空乏層の振る舞いの定量分析”, 2017 年 第 64 回応用物理学会春季学術講演会 於パシフィコ横浜, 17a-502-7, 2017-3-14 ~ 17.

樗木悠亮, 王澤樺, 中井洋志, 秩父重英, 杉山睦: “NiO 薄膜への Li 添加が NiO/ZnO 系可視光透過型太陽電池に与える影響”, 平成 28 年度応用物理学会多元系化合物・太陽電池研究会年末講演会, 産業技術総合研究所 福島再生可能エネルギー研究所 P-17, 2016-12-9 ~ 10.

王澤樺, 樗木悠亮, 中里瞭汰, 中井洋志, Ishwor Khatri, 杉山睦: “NiO:Li/ZnO ヘテロ接合透明太陽電池の空乏層幅と開放電圧の相関”, 第 8 回 半導体材料・デバイスフォーラム, 於熊本県熊本市 くまもと県民交流館パレア P-09, 2016-11-5.

Hiroshi Nakai, Wang Zehua, Ishwor Khatri, Shigefusa F. Chichibu, and Mutsumi Sugiyama: “Electrical properties of undoped or Li-doped NiO/ZnO heterojunction for visible-light-transparent solar cells”, The 26th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-26), Marina Bay Sands Expo and Convention Centre, Singapore, Oct. 24-28 (2016) 3.4.3a (oral).

田沼涼, 中井洋志, 中里瞭汰, 杉山睦: “透明酸化物半導体を用いた H<sub>2</sub> 及び CO<sub>2</sub> センサの試作”, 2016 年 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 於新潟朱鷺メッセ, 15p-P3-26, 2016-9-12 ~ 15.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

なし

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：田沼涼, 中井洋志

ローマ字氏名：(TANUMA Ryo, NAKAI Hiroshi)

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。