

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月30日現在

機関番号： 12401

研究種目： 基盤研究（C）

研究期間： 2009年度～2011年度

課題番号： 21560028

研究課題名（和文） フレキシブル基板上的無機・有機薄膜のキャリア輸送特性

研究課題名（英文） Carrier transport in organic/inorganic thin-films on flexible substrates

研究代表者 白井 肇 (SHIRAI HAJIME)

埼玉大学・理工学研究科・教授

研究者番号： 30206271

研究成果の概要（和文）： 塩素系 ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2$ ) プラズマCVD法で作製したガラス基板上に堆積した微結晶シリコン ( $\mu\text{-c-Si:H:Cl}$ ) 膜の高分子基板上への剥離・転写を利用してフレキシブル基板上の薄膜形成を検討した。その結果結晶化率の低減、クラックの生成なく曲率半径が小さい領域まで維持できることがわかった。また曲率によってラマン分光の  $515\text{cm}^{-1}$  の T0 フォノンの高波数側へのシフトを確認した。更に導電性ポリマーを塗布した太陽電池構造で変換効率3%を得た。以上の結果は、半導体Si膜の応力に対する光学・電気物性の制御に適用できる可能性を示唆する。一方有機系の場合には効率は1-2%に留まった。同時に結晶Si/スピンコートPEDOT:PSS接合素子で10-11%の効率を得た。

研究成果の概要（英文）：

We have studied the remove and transform of Si thin-films from quartz glass to flexible polymer film. Highly crystallized Si films with a 1-2  $\mu\text{m}$ -thickness were fabricated on crystalline (c-)Si and quartz glass by plasma-enhanced chemical vapor deposition (PE-CVD) of a  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  and  $\text{H}_2$  mixture at a substrate temperature of 600 °C. To remove the deposited Si thin-films from quartz glass and c-Si, two methods were attempted, i.e., the remove of Si thin-films using residual Cl atoms at the Si/substrate interface and usage of graphene oxide (GO)/substrate as a template owing to a low lower sticking ability. The remove and transform of Si thin-films to polyimide film was carried out as follows; after depositing Si thin-films on c-Si or quartz glass substrates, metal evaporation as a back contact followed by the spin-coating of polyimide of 10-50  $\mu\text{m}$  thickness. Subsequently, they were thermally annealed at a temperature of 140 °C for 30 min. The Si thin-films were removed mechanically without creating crack in the Si films. The bending test of Si thin-films on polyimide was performed with different curvatures using Raman measurement. Similar studies were carried out for sputtered ZnO and conjugated polymer films. The bending test of ZnO films created preferentially the crack with increasing curvature. The c-Si related peak observed at  $515\text{cm}^{-1}$  shifted to higher frequency region with increase of the curvature. On the other hand, no significant changes in the film morphology were observed for the conjugated polymer films such as PEDOT:PSS and P3HT. In addition, the similar bending test of thin-film Si and organic solar cells were performed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：薄膜物性

科研費の分科・細目：薄膜・表面

キーワード：Si 薄膜，剥離・転写，酸化物，有機薄膜，応力

## 1. 研究開始当初の背景

現在半導体 Si, 酸化物, 有機系薄膜は, 太陽電池, 薄膜トランジスター (TFT), 電界発光素子等各種電子デバイス基盤材料として各種材料系の開発・プロセス技術が盛んに検討されている。特に太陽電池, TFT 等の大面積電子デバイス基盤材料である半導体 Si 薄膜はプラズマ CVD 等の低圧プロセスから形成されている。一方最近では, 材料の選択の幅が広く, これまでのスピコート, インクジェット, スクリーン印刷等の技術が適用可能であることから軽量・フレキシブル基板上の塗布技術が注目を集めている。これらの経緯から無機系・有機系薄膜のフレキシブル基板上の引っ張り・反りに対する膜質変化は, 薄膜基礎物性のみならず各種デバイス構成基盤材料としての理解に重要な知見を与えることが予想される。これまで各種材料系に対して取り組みがなされてきたが, 化学結合論的な違いによる無機・酸化物・有機系材料の横断的な評価はまだ皆無である。さらにアモルファス, 微結晶, 多結晶 Si 膜の相違も作製に 600°C 以上の高温を要することからポリマー上の作製は困難である。このため基板からの剥離・転写によるフレキシブル化技術の開発が期待される。これまで塩素系原料 ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiHCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ ) を出発原料とした PE-CVD 法による低温結晶化機構を検討してきた。その結果従来の  $\text{SiH}_4/\text{H}_2$  系と比較して 1) 成長初期からアモルファスから結晶への遷移層の形成なしに直接結晶成長が可能、2) 成長表面が基板温度:  $T_s$  および水素希釈率により水素、塩素被覆率が制御可能、3) 基板界面に残留する塩素によって基板からの剥離が容易であることを明らかにしている。

## 2. 研究の目的

本研究では, 上記の無機・酸化物・有機系薄膜のフレキシブル化に伴う引っ張り応力, 反りによる膜質変化に着目し, 反り試験に対するラマン分光のフォノンモードのシフトとの関連を明らかにすることを目的とする。

## 3. 研究の方法

大水素希釈  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  系 PE-CVD 法から異なる水素希釈率、基板温度:  $T_s$ 、堆積時間を変数として石英ガラスまたは c-Si 上に作製した。またプラズマ CVD 法で作製した高結晶化 Si 膜の高分子ポリマー上への剥離・転写技術を

開発することを目標とした。特に微結晶, 多結晶 Si 膜は  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2$  系 RF プラズマ CVD (RF PE-CVD) 法により基板温度を変数としてアモルファス, 微結晶, 多結晶 Si の直接形成した後ポリイミド基板上への剥離・転写を行った。具体的には, 石英または c-Si 上に  $T_s: 600^\circ\text{C}$  で製膜した Si 膜上に太陽電池の裏面電極として Al 蒸着後ポリイミドをスピコートした後  $140^\circ\text{C}$ , 30 分熱処理を行った。その後ローラーで剥離した。ポリイミド上に転写した Si 膜は, 二次イオン質量分析計 (SIMS), ラマン分光, 分光エリプソメトリー (SE) により膜の曲率を変数として評価した。更には薄膜太陽電池特性との関連を評価した。

## 4. 研究成果

### 4.1 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2$ 系 Si 膜の剥離・転写

$\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2$  系 RF PE-CVD 法によるアモルファス, 微結晶, 多結晶 Si 膜を c-Si および石英基板上に  $T_s$  および水素希釈率を変数として作製した。Si:H(Cl)/ $\text{SiO}_2$  界面の H, Cl の膜の深さ方向プロファイル SIMS で評価した結果界面に Cl が  $10^{20}\text{cm}^{-3}$  偏析していることが分かった。H は  $\text{SiH}_4$  系プラズマ CVD 法の膜とほぼ同程度であったことから剥離しやすい要因には, 界面に偏析した Cl が起因している可能性が大きいことが示唆される。そこでこの容易に剥離できることを利用して高分子フィルム上への転写を検討した。特に薄膜太陽電池への応用を目指して裏面電極として Al を蒸着した後, ポリイミドをスピコートして  $140^\circ\text{C}$ , 30 分熱処理した。その後機械的に剥離を行った。図 1 は剥離後の微結晶 Si を示す。膜全体にわたって剥離・ポリイミド基板上への転写が可能であることがわかった。また水素希釈率、 $T_s$  を変化させてアモルファス, 微結晶, 多結晶 Si を作製し, 同様の剥離を検討した結果いずれの膜でも剥離・転写が可能であることがわかった。この要因には,  $T_s$  が  $400^\circ\text{C}$  以下で且つ水素希釈率が 200 倍以下の条件では, Cl の基板界面での濃度は反応条件で大きく変わらないことが挙げられる。更に基板からの剥離を容易にするため, 基板との付着力の弱い酸化グラフェン (GO) 薄片を塗布した基板上に Si 膜を堆積し, 同様の実験をおこなった結果残留塩素を利用した剥離より容易にアモルファス, 微結晶, 多結晶 Si 膜

の剥離・転写が可能であることが分かった。

## 4.2 結晶 Si/有機接合太陽電池

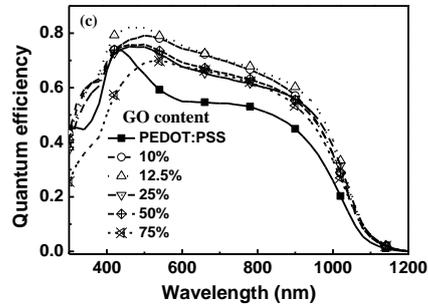
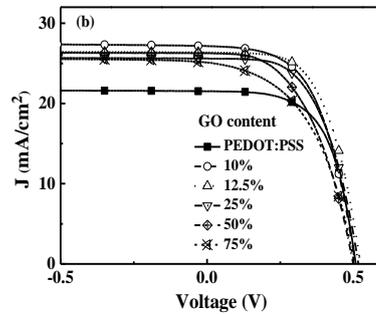
第 1 に c-Si(100)/GO/rGO, c-Si/GO/PEDOT:PSS 系太陽電池素子を検討した。太陽電池素子は、GO 塗布後表面を部分還元した r-GO を透明導電層、GO を正孔輸送層とした素子構造を試作した。その結果  $\eta$  は 5-6% であった。この要因には還元 GO のシート抵抗は数 K $\Omega$  で Ag 電極に光生成キャリアが十分収集されないことに起因する。そこで透明導電層として有機系太陽電池で広く利用されている導電性 PEDOT:PSS を用いて c-Si/GO/PEDOT:PSS 接合素子を作成した結果  $\eta$  は 6.3% まで向上した。以上の結果は、GO、PEDOT:PSS が c-Si 系太陽電池の正孔輸送層、透明導電層として機能することを示唆する。そこで両方の効用を合わせ持つ機能性を期待して導電性 PEDOT:PSS:GO 混合層を塗布した素子を検討した。



図 1 剥離後の Si 膜

図 2 (a) (b) (c) は、異なる GO 濃度を有する c-Si/PEDOT:PSS:GO ヘテロ接合素子の暗・光電流-電圧特性および量子効率 (QE) を示す。図 2 c-Si/PEDOT:PSS:GO 接合素子の (a)  $J_d$ -V、(b)  $J_p$ -V、(c) QE 特性の GO 添加濃度に対する変化

また各素子の性能を表 1 に示す。GO 濃度とともに順・逆方向電流高抵抗化した。GO 添加濃度 12.5wt% で素子性能は最も向上し、開放電圧  $V_{oc}$ : 0.52 V、短絡電流  $J_{sc}$ : 26 mA/cm<sup>2</sup>、曲線因子 FF 0.55、 $\eta$ : 8.7% を得た。<sup>9)</sup> 更に QE は、450nm 以上の領域で改善が見られた。以上の結果は、透過率の向上による c-Si での光生成キャリア生成効率の増大が起因している。さらに GO の精製、PEDOT:PSS:GO の膜厚制御および界面活性剤の選択により  $\eta$  は 11.3% まで向上した。この際 c-Si で生成した光生成キャリアを有効に十分 Ag アノード



電極に収集できることが要求される。一般に  $V_{oc}$ 、逆方向飽和電流:  $J_0$ 、 $J_{sc}$  の間には以下の関係が成立する。

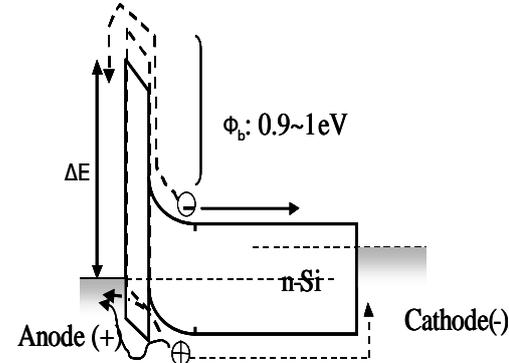
$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln \left( \frac{J_{sc}}{J_0} \right) \quad (1)$$

ここで  $n$ 、 $k$ 、 $q$  はダイオード因子、ボルツマン定数、単位電荷を表す。したがって  $V_{oc}$  向上のためには、 $J_0$  を低減し且つ  $J_{sc}$  の増大が求められる。一方  $J_{sc}$  は主に c-Si の光学吸収特性で決定され (2) 式で表される。

$$J_{sc} = \int F(\lambda)(1 - R(\lambda))QE d\lambda \quad (2)$$

ここで  $F(\lambda)$ 、 $R(\lambda)$  および  $QE$  は、それぞれ太陽光スペクトル強度、反射率、量子効率を表す。したがって高効率化のためには c-Si 表面での再結合抑制が最も重要な課題となる。

図 3 は c-Si/PEDOT:PSS 界面のバンドポテンシャルの概念図を示す。点線、実線はそれぞれ暗時、光照射時の電子・正孔電流の流れを示す。太陽電池は順方向で駆動する素子であるため c-Si/有機界面再結合抑制のためには、(1) 最低占有分子軌道 (Lowest unoccupied molecular orbital (LUMO)) - 伝導帯:  $E_c$  エネルギー差を増大することでアノード電極への漏れ暗電子電流の抑制、(2) 最高占有分子軌道 Highest occupied molecular orbital (HOMO) - 価電子帯:  $E_v$



エネルギー差の縮小、(3) c-Si/PEDOT:PSS 内部電場の増強、(4) PEDOT:PSS 層の正孔移動度の向上等が挙げられる。(1)の因子について、これまでSE解析からGO添加量が20 wt%まではHOMO-LUMO間のエネルギーほぼ一定であった。またSE解析からGO添加によって膜厚は減少し、屈折率は増大した。またC-V特性の評価からGO添加により拡散電位は0.9から1.05eVに上昇した。またCの周波数依存性からGO添加に伴うc-Si/PEDOT:PSS:GO界面での欠陥の抑制が示唆された。さらに光学的性質からPEDOT:PSSは顕著な光学異方性を示すことが知られている。即ち光学軸に対して水平、垂直成分における光学定数は金属、誘電体的な振る舞いを示す。一方SEによる光学定数の解析からGO添加とともに膜厚の減少且つGOの光学吸収が寄与するため太陽電池素子性能に最適なGO添加量が存在すると考えられる。(4)の寄与に関しては、これまでPEDOT:PSSへのGO添加が正孔輸送特性の向上に有効であることが報告されている。以上の結果からGO添加に伴うc-Si/PEDOT:PSS素子性能の向上は、GO添加

図3 c-Si/PEDOT:PSS接合のエネルギー準位図

による透過率への影響、界面の内部電場の増強、正孔輸送特性の改善の複合効果によって実現されたと考えられる。

## 5. 結論

無機・酸化物・有機系薄膜のフレキシブル基板上への作製と太陽電池構造でのキャリア輸送特性に関して圧縮応力に対する変化を考察した。その結果以下の成果を得た。1) アモルファス、微結晶、多結晶Si膜のフィルム上への剥離・転写技術を開発した。2) 圧縮応力の増大にしたがって結晶化率の高い膜でラマンのピークシフトの観察から応力に応じたピークシフトが観察された。3) 結晶Si/PEDOT:PSS接合太陽電池で塗布のみで効率9-10%を得た。

## 今後の課題

塩素系プラズマCVD法によるアモルファス、微結晶、多結晶Si膜の剥離・転写が可能になったことから、系統的に引っ張り・曲げ試験を行うことで構造の違うSi膜を高分子ポリマー上に形成できたことから今後系統的に引っ張り・応力に対する変化を考察する予定である。さらに結晶Si/有機接合太陽電

池で変換効率:10%を得たことからSiの薄型化との融合を通して圧縮応力、応力に対するキャリア輸送特性を太陽電池構造で検討していくことが課題である。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計10件)

- 1) M. Ono, Z. Tang, R. Ishikawa, T. Gotou, K. Ueno, and H. Shirai, "Efficient Crystalline Si/PEDOT:PSS:GO composite heterojunction solar cells" *Applied Physics Express* **5** (2012) 032301.
- 2) Q. Liu, M. Ono, Z. Tang, R. Ishikawa, K. Ueno, and H. Shirai, "Highly efficient Si/Zonyl fluorosurfactant-treated organic heterojunction solar cell" *Applied Physics Letters* **100** (2012) 183901.
- 3) T. Ino, M. Ono, N. Miyauchi, Q. Liu, Z. Tang, R. Ishikawa, K. Ueno, and H. Shirai, "Electrospray deposition of P3HT films for crystalline Si/organic hybrid junction solar cell" *Japan Journal of Applied Physics* (2012) on line
- 4) F. Watanabe, H. Shirai, Y. Fuji, and T. Hanajiri, "Rapid thermal annealing of sputter-deposited ZnO/ZnO:N/ZnO multilayered structures" *Thin Solid Films* **520** (2012) 3729-3735.
- 5) T. Ino, T. Arai, T. Fukuda, K. Ueno, and H. Shirai, "Real-time ellipsometric characterization of initial growth stage of PEDOT:PSS films by electrospray deposition" *Japan Journal of Applied Physics* **50** (2011) 15.
- 6) S. Sato, Z. Tang, N. Ohta, and H. Shirai, "Solid-phase Crystallization of ZnO:Al by Thermal Plasma Jet for Silicon thin-Film Solar Cells" *Thin Solid Films* **519** (2011) 6920-6927.
- 7) D. Ohba, C. H. Lai, S. Sato, Z. Tang, and H. Shirai, "Si Thin-Film Solar Cells Fabricated by RF PE-CVD of a Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub> and H<sub>2</sub> Mixture on ZnO:Al" *Trans. of the Mater. Res. Soc. Jpn.*, **35** (2010) 617-620.
- 8) Q. Pan, Y. Ding, and H. Shirai, "Local Deposition of Carbon Containing SiO<sub>x</sub> Synthesized Using Atmospheric Pressure Microplasma Jet" *Trans. of the Mater. Res. Soc. Jpn.*, **35** (2010) 187-180.
- 9) J. Jie, A. Morita, and H. Shirai, "Role of Oxygen Atoms in the Growth of Sputter-Deposited ZnO Films" *Journal of Applied Physics* **108** (2010) 033521 1-8.

- 10) N. Ohta, T. Imamura, H. Shimizu, T. Kobayashi, and H. Shirai, "Real Time Monitoring of the Crystallization Process during the Plasma Annealing of Amorphous Silicon" *Phys. Status Solidi A* **207** (2010) pp.574-577.

[学会発表] (計 12 件)

- 1) H. Shirai, Q. Liu, I. Khatori, Z. Tang, R. Ishikawa, and K. Ueno, "Efficient c-Si/organic heterojunction solar cells" E-MRS 2 フランス (ストラスブルグ) 2012 年 5 月 14-18 日,
- 2) Q. Liu, Z. Tang, R. Ishikawa, K. Ueno, and H. Shirai "Efficient c-Si/PEDOT:PSS heterojunction solar cells" 応用物理学会, 早稲田大学 2012 年 3 月 16 日
- 3) Z. Tang, Q. Liu, R. Ishikawa, K. Ueno, and H. Shirai, "Carrier transport property in c-Si/organic heterojunction solar cells" 応用物理学会, 早稲田大学 2012 年 3 月 17 日
- 4) T. Ino, T. Hayashi, R. Ishikawa, K. Ueno, and H. Shirai, "Real Time Monitoring of the Optical Constants of PEDOT:PSS Films during the Atmospheric-Pressure Plasma Etching for Thin-Film Solar Cells" 第 10 回環太平洋プラズマ科学および第 23 回プラズマ材料科学国際シンポジウム, 韓国 (済州島) 2011 年 6 月 23 日
- 5) N. Ohta, S. Sato, D. Oba, H. Shimizu and H. Shirai, "Solid-Phase Crystallization of Amorphous Silicon/Zn:Al hetero-structure by Thermal Plasma Annealing" 第 10 回環太平洋プラズマ科学および第 23 回プラズマ材料科学国際シンポジウム, 韓国 (済州島) 2011 年 6 月 22 日
- 6) H. Shirai, D. Ohba, and Z. Tang "Surface Chemistry of the Preferential (111) and (220) Crystal Oriented Microcrystalline Silicon by RF PE-CVD for Si Thin-Films Solar Cells" 第 10 回環太平洋プラズマ科学および第 23 回プラズマ材料科学国際シンポジウム, 韓国 (済州島) 2010 年 6 月 23 日
- 7) A. Morita, F. Watanabe, and H. Shirai, "Sputter-Deposited ZnO Films with Aid of Chemical Reactivity of Oxygen Atoms" 第 10 回環太平洋プラズマ科学および第 23 回プラズマ材料科学国際シンポジウム 2010 年 6 月 22 日
- 8) T. Ino, T. Hayashi, and H. Shirai, "Real time Monitoring of the Optical Constants of PEDOT:PSS Films during the Atmospheric-Pressure Plasma Etching for Thin-Film Solar Cells"(Poster) 7<sup>th</sup> International Conference on Reactive Plasma, 28<sup>th</sup> Symposium on Plasma Processing and 63d Gaseous

*Electronics Conference*  
(ICRP-7/SPP-28/GEC-63) フランス (パリ)  
2010 年 10 月 18 日

9) H. Shirai, Z. Tang, and D. Ohba, "Surface Chemistry of the Preferential (111) and (220) Crystal Oriented Microcrystalline Silicon by RF PE-CVD for Si Thin-Films Solar Cells" 7<sup>th</sup> International Conference on Reactive Plasma, 28<sup>th</sup> Symposium on Plasma Processing and 63d Gaseous Electronics Conference (ICRP-7/SPP-28/GEC-63) フランス (パリ)  
2010 年 10 月 18 日

10) A. Morita, F. Watanabe, and H. Shirai, "Sputter-Deposited ZnO Films with aid of Chemical reactivity of Oxygen Atoms"(Poster) 7<sup>th</sup> International Conference on Reactive Plasma, 28<sup>th</sup> Symposium on Plasma Processing and 63d Gaseous Electronics Conference (ICRP-7/SPP-28/GEC-63) フランス (パリ)  
2010 年 10 月 18 日

11) N. Ohta, S. Takeda, and H. Shirai, "Thermal Plasma Annealing of SiO<sub>2</sub>/ZnO:Al(AZO) Heterostructure for ZnO Thin-Film Transistors" 第 17 回 International Display Workshops(IDW17) (2010) (Fukuoka) AMDp-19

12) 太田直希、佐藤俊輔、大場大輔、清水宏一、白井肇「AZO, ZnO 短時間熱プラズマアニールにおける a-Si キャップの効果」第 71 回応用物理学会学術講演会 (2010) 長崎大学 16a-ZB-7

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 3 件)

1. 名称: 名称: 有機薄膜の成膜方法とそれを用いて形成した太陽電池  
発明者: 白井肇, 上野啓司  
権利者: 埼玉大学,  
種類: 特許  
番号: 特願 2012-037573  
出願年月日: 平成 23 年 11 月 22 日  
国内外の別: 国内

2. 名称: シリコン単結晶膜およびその製造方法  
発明者: 白井肇、東正信  
権利者: 埼玉大学・トクヤマ  
種類: 特許  
番号: 特願 2011-255400  
出願年月日: 平成 23 年 11 月 22 日  
国内外の別: 国内

3. 名称: 光誘起電荷分離素子、光電池及びそれらの製造方法  
発明者: 白井肇, 上野啓司  
権利者: 埼玉大学, 三菱ガス化学

種類：特許  
番号：特願 2011-189165  
出願年月日：平成 23 年 8 月 31 日  
国内外の別：国内

○取得状況（計 0 件）

名称：光誘起電荷分離素子、光電池及びそれらの製造方法

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者 白井 肇 (SHIARI HAJIME)

埼玉大学・理工学研究科・教授

研究者番号：30206271

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：