

## 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25年 6月 7日現在

機関番号：32615

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2012

課題番号：21560053

研究課題名（和文）アモルファスセレンを用いた低価格・長寿命太陽電池の試作

研究課題名（英文）Fabrication of long-lifetime and low-cost solar cells using amorphous selenium

研究代表者

岡野 健（OKANO KEN）

国際基督教大学・教養学部・教授

研究者番号：20233356

研究成果の概要（和文）：

アモルファスセレン(a-Se)を使い、電気分解を用いた太陽電池の作製を試みた。この手法は半導体生産の大幅な簡易化に繋がる。更に、紫外光に対し、0.35Vの開放端電圧を生じる太陽電池の作製に成功した。a-Se自体は赤みがかかった透明なので、可視光の大部分は透過するが、その性質を逆手に取り、窓ガラスなどに設置可能な可視光透過型紫外光発電パネルや、日照に強さで透過率が変わるスマートガラスなどへの応用が可能となる。

研究成果の概要（英文）：

A photovoltaic device using amorphous selenium (a-Se) as the base material was fabricated through electrolysis, a method which may greatly simplify semiconductor fabrication. 0.35 V were generated when applying UV light. Since a-Se is red tinted glass, it passes the majority of visible light whereas it can be applied to window panes and smart glasses that changes its transparency depending on incoming sunlight.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物理学一般

キーワード：エネルギー全般、太陽電池、電気・電子材料、半導体物性、アモルファス

## 1. 研究開始当初の背景

セレンを用いたフォトセルは1883年に考案されており、それ以降、現在でもカメラの照度計などに使われ続けてきている。その構造は、非常に単純なもので、大きく分けると金属膜、光導電膜、透明導電膜からなっており、デバイスの受光面に光が当たると光起電力を生じる。この報告以降もいくつかのセレン光導電体に関する応用が報告されている

が、その中で最も広く知られているものは撮像素子であろう。1970年代にその座をCCDに譲ったものの、現在でもNHK放送技術研究所のグループは、HARP(High-gain Avalanche Rushing amorphous Photoconductor)と呼ばれる超高感度の撮像デバイスの開発に取り組んでいる。また検出可能な波長範囲が広範囲に及ぶため、X線検出器のような医療応用にも用いられている。セレンを用いたデバイ

スの特徴は、一般的にその寿命の長さであり、多くの場合、セレンそのものの劣化よりむしろデバイス内の金属などの劣化がデバイスの寿命を決定しているといわれている。

一方、現在主に使われている太陽電池用材料(半導体)は、アモルファスシリコン、多結晶シリコン、単結晶シリコンなどに代表されるが、人工衛星などのハイエンドの用途向けには、ガリウムヒ素も使われている。理論的には、1.4eV程度の禁止帯幅を持つ半導体が最も高い光電変換効率を示すといわれており、これらの半導体材料の禁止帯幅に注目すると、結晶系のシリコンの場合1.1eV、アモルファスシリコンで1.7eV、ガリウムヒ素で1.5eVと報告されている。いずれも高い変換効率が期待し、理想とされる1.4eVに近い禁止帯幅を持つ材料を用いているためである。

表 電源別発電原価試算結果

電源	発電単価(円/kWh)	設備利用率
水力	8.2~13.3円	45%
石油	10.0~17.3円	30~80%
LNG	5.8~7.1円	60~80%
石炭	5.0~6.5円	70~80%
原子力	4.8~6.2円	70~85%
太陽光	46円	12%
風力	10~14円	20%

出展：総合資源エネルギー調査会 2004年

この表から明らかなように、2002年現在、原油を利用した発電に比べ、太陽光発電のコストは、四倍以上かかることが報告されている。このコスト差こそが世界規模での太陽電池技術の普及を阻んでいるといっても過言ではない。今後十年くらいの期間で原子力発電に必要とされるコストと同程度になれば、太陽光発電が時代の流れから外れていくことが示唆される。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、アモルファスセレンの物理的性質を明らかにし、その工学的な応用の一つとして、太陽電池作製を試作することである。現在求められている太陽電池材料の必要条件を要約すると以下ようになる。

- A. 安価なプロセスで作製可能なこと
- B. 変換効率が高いこと
- C. 材料自体はもちろん、総合的なデバイスの寿命が長いこと

アモルファスセレンの太陽電池への応用を考えた場合、最も注目すべき点は、現在多く使われているシリコン系の太陽電池に比べ、安価にデバイス作製が可能となることであろう。さらに、シリコン系の物質の禁止帯幅

がおおよそ1.1eV程度であるのに対して、アモルファスセレンでは約2.2eV程度と広いことが挙げられる。上述のように、理論的には、禁止帯幅が1.4eV程度で変換効率が最大を示すことが期待されるため、効率の良い太陽電池を作製するためには、適当な不純物を添加し、禁止帯幅を狭くする操作も必要になると思われる。しかしその一方、異なった禁止帯幅を持つ半導体を組み合わせる構成する“Multigap-cell”を、一枚の基板内に、異なった不純物を添加することで実現できれば、これまでとは全く異なった構造を持つ太陽電池を開発できる可能性を併せ持つ。また、変換効率は低いと予想されるものの、これまではカットすることだけを目指していた紫外線を積極的に利用し、可視光透過型の紫外線発電素子の開発も目指したいと考えている。

## 3. 研究の方法

**熱劣化防止** 我々の研究室では、アモルファスセレンの代表的な成膜方法として知られている蒸着法により、アモルファスセレン薄膜の成膜を行っている(①国際基督教大学、以下ICU)。初年度は、この方法により得られるアモルファスセレン薄膜の物理的諸性質を解明し、この薄膜を太陽電池に応用するにあたり、利点だけではなくどのような問題点があるかを明らかにすることを目標とする。まず、最初にアモルファスセレン単体が熱や光照射などで劣化しやすいことに着目し、アモルファス・セレンネットワーク内に適当な不純物を添加することで、この劣化を防ぐことを目指す。一方、これまでの研究から、これらの不純物を層状に添加することで、アモルファスセレンが本来持っている光導電性を失わずに、劣化のみが防げようであるという結果も得られており、薄膜の構造にも注目して行く予定である。具体的には、加熱・冷却時の電流-電圧特性(明暗)を測定することをベースに(②ICU、産業技術総合研究所、以下AIST)、SEM(走査型電子顕微鏡)(③ICU)やSPM(走査型プローブ顕微鏡)(④ICU)を用いて薄膜表面のモフォロジーを観察するとともに、XRD(X線回折法)(⑤シンガポール国立大学、以下NUS)やED(電子回折法)(⑥ICU)により得られた薄膜の結晶構造を同定する。また、ラマン分光法(⑦AIST)を利用して、結晶の微細構造の変化を明らかにする。さらにXPS(X線光電子分光法)(⑧ICU)やSIMS(二次イオン質量分析法)(⑨NUS)を用いた元素分析を行い、どのような不純物が劣化防止に効果があり、これらがどのように膜中に含まれることが最適であるかを探る。

**pn制御** これまでに報告されてきている様々な太陽電池の構造を実現するためにも

う一つ重要なポイントは、アモルファスセレンのpn制御である。上述のように、アモルファスセレンの弱点の一つとして考えられる熱に起因した劣化は、その融点の低さによるものと考えられ、ここではその特性を逆に利用し、低温プロセスで、再現性よくpn制御を行うことを目指す。研究目的でも述べたように、究極的にはアモルファスセレンの持つ禁止帯幅を最大限に利用した可視光透過型紫外線発電素子の開発も目指すことを踏まえ、p型、n型ともにp++あるいはn++程度までその伝導率を上げることが可能かどうかを検証する。具体的な評価方法としては、ゼーベック法(@ICU)あるいはホール測定法(@AIST)をベースに、必要に応じて上述の評価方法も併せて利用するものとする。

**結晶／ナノワイヤーセレンなどの物理的性質の解明** 初年度で、アモルファスセレンの太陽電池応用への利点と問題点がある程度把握できるものと期待される。そこで翌年度からは、アモルファスセレンの持つ多くの利点を継承し、かつ問題点のいくつかが解消される可能性を探るために、アモルファス以外の構造を持つ例えば単結晶(@ICU)、多結晶(@ICU)、あるいはナノワイヤー状セレン(@NUS)の作製を試み、初年度に行った評価方法を用いて、アモルファス以外のセレンを太陽電池へ応用すると考えた場合に最適な構造を探求する。

**太陽電池作製に向けたデバイス設計および試作** 本研究課題では二年度目までに、材料に依存した問題点は明らかになり、多くの問題点は解決方法が見いだされているものと期待される。そこで、三年度目以降は、これらの材料を用いた太陽電池素子の試作を行うことを目指す。設計段階では、受光面として用いる材料のフォトコンダクティビティがどの程度確保できるかにより、いくつかのパターンに分類できると思われるが、基本的にはシリコン系の太陽電池が採用していたデバイス構造を踏襲し、初期型のデバイス試作を行う(@AIST)。これにより、シリコン系の材料と比較して、セレン系の材料に優位さが現れることを期待する。一方、これまで報告されてきた太陽電池を作製するためには、シリコンの微細加工技術(フォトリソプロセス)が必要であった。このプロセスが、研究目的でも述べたように、太陽光発電のコストを上昇させていた一つも大きな原因であったことは明白である。ここでは、セレンの特徴を最大限に生かし、究極的には“フォトリソプロセスなし”の安価なプロセスによるデバイス作製方法の確立も、本研究課題の目的のひとつと考えている。

#### 4. 研究成果

アモルファスセレンの太陽電池への応用を考えた場合、現在多く使われているシリコン系の太陽電池に比べ、安価にデバイス作製が可能となる。さらに、シリコン系の物質の禁止帯幅がおおよそ1.1eV程度であるのに対して、アモルファスセレンでは約2.2eV程度と広いことが挙げられる。これは、これまでカットすることだけを目指していた紫外線を積極的に利用し、可視光透過型の紫外線発電素子の開発が可能であることを意味する。

我々の研究室では、アモルファスセレンの代表的な成膜方法として知られている蒸着法により、アモルファスセレン薄膜の成膜を行った。

太陽電池の構造を実現するための重要なポイントは、アモルファスセレンのpn制御である。通常半導体をpn制御するには不純物を混ぜるのが一般的である。セレンは16族元素である。従って、p型伝導をするセレンを作製するには、周期表で左側である15族の元素を用いるという手段が、また、n型伝導をさせるには17族であるハロゲン元素を用いることが考えられる。アモルファスセレンに添加して、p型、n型伝導を示すような不純物を15族および17族から探し出し、実際に添加してみて電気的特性を測定した。その結果、アモルファスセレンに添加して、実際にp型、n型伝導を示すような不純物の特定に成功した。添加方法などについて発表を行った。

これまで多元蒸着法を用いて、回転蒸着法にてヒ素の添加を行ってきたが、この手法では真空中で熔融する固体以外の不純物の添加が難しく、新たな方法を考え出す必要が出てきた。アモルファスの欠陥の多さから、有機半導体でよく使われる電気化学的手法に活路を見いだした。NaCl水溶液(塩水)の電気分解の原理を用いて、a-Se膜を陽極に使うことで、塩素イオンを膜内に取り込む試みを行い、電気分解前後での電気特性の評価を行った。回転蒸着法を用いて従来のヒ素不純物を添加したa-Se膜を用い、膜の上に1mmの隙間を設けて電極を設置し、電流電圧特性を測定すると、電流と電圧が比例関係になった。次に、上記の電気分解処理を行うと、暗電流、可視光照射時の電流は線型のままだったが、254nmの紫外光を照射下時のみ、非線形の整流特性を示した。同様に、電気分解処理の前後にゼーベック測定を行い、電気分解前はp型を示す結果になったのに対し、電気分解後にはn型を示す結果になっていたことから、電気分解法によって、As添加a-Seの表面に塩素が添加されていることが予想された。添加された不純物の濃度と、不純物の膜厚方向の侵入具合を確認するために、シンガポール

大学にて飛行時間型二次イオン質量分析を行った。その結果、予想通り電気分解前後では塩素濃度を示す信号強度が一桁以上上昇していたのみならず、200nm の a-Se 薄膜の 120nm 程度まで塩素が侵入していたことが分かった。

一方で、有毒なヒ素に変わる添加物を模索した。文献調査などにより、Se を含む CIGS などの第二世代太陽電池素材は、キャリア伝導の向上の為、Na を添加するとの報告があったことから、Na の添加を試行した。幸い Cl 添加に用いていた NaCl 水溶液には Na が含まれる為、最終的には、シーケンシャルに電気分解時の電極の極性を変えるだけで Na 添加を、あるいは二極同時に電気分解し、平面方向に p-n 構造を作り込めないかという発想に至った。

Na の効果を確認めるべく、先述した電気分解法の極性を逆にした電気分解を行い、その前後での電気特性の評価を行った。膜の上に 1mm の隙間を設けて電極を設置し、電流電圧特性を暗電流、可視光照射時の電流は線型のままだったが、254nm の紫外光を照射下時のみ、非線形の整流特性を示した。このことから、Cl 添加の a-Se 膜同様、紫外光に対して光導電性を示すことが明らかになった。最終的に、シーケンシャルな平面 pn 構造の作りこみを行った。以後 ToF-SIMS による不純物濃度解析、EBIC 測定などの検証などが必要ではあるが、電流電圧特性の結果から、整流性が見られたことから、概ね予想通りの構造が出来上がっていると考えられ、電気分解条件によって p 層 n 層の幅をコントロール出来るという可能性が示唆された。

#### 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 7 件)

- ① T. Masuzawa, M. Onishi, I. Saito, T. Yamada, A. T. T. Koh, D. H. C. Chua, S. Ogawa, Y. Takakuwa, Y. Mori, T. Shimosawa, and K. Okano, "High quantum efficiency UV detection using a-Se based photodetector", *Phys. Status Solidi RRL*, **7**, in press (2013) **査読有**
- ② T. Masuzawa, S. Kuniyoshi, M. Onishi, R. Kato, I. Saito, T. Yamada, A. T. T. Koh, D. H. C. Chua, T. Shimosawa, and K. Okano, "Conditions for a carrier multiplication in amorphous-selenium based photodetector", *Applied Physics Letters*, **102**, 073506, (2013)

#### 査読有

- ③ I. Saito, W. Miyazaki, M. Onishi, Y. Kudo, T. Masuzawa, T. Yamada, A. T. T. Koh, D. H. C. Chua, K. Soga, M. Overend, M. Aono, G. A. J. Amaratunga, and K. Okano, "A transparent ultraviolet triggered amorphous selenium p-n junction", *Applied Physics Letters*, **98**, 152102, (2011) **査読有**
- ④ A. T. T. Koh, Y. M. Foong, J. Yu, D. H. C. Chua, A. T. S. Wee, Y. Kudo and K. Okano, "Understanding tube-like electron emission from nanographite clustered films", *Journal of Applied Physics* **110**, 34903 (2011) **査読有**
- ⑤ Y. Kudo, Y. Sato, T. Masuzawa, T. Yamada, I. Saito, T. Yoshino, W. J. Chun, S. Yamasaki and K. Okano, "Field emission from N-doped diamond doped with dimethylurea", *Journal of Vacuum Science & Technology B* **28**, 506 (2010) **査読有**
- ⑥ 山田貴壽, 長谷川雅考, C. E. Nebel, 工藤唯義, 山口尚登, 増澤智昭, 岡野健, "負の電子親和力を有する n 型半導体ダイヤモンドからの電界放出機構", *信学技報* **110**, 17 (2010) **査読有**
- ⑦ H. Yamaguchi, T. Masuzawa, S. Nozue, Y. Kudo, I. Saito, J. Koe, M. Kudo, T. Yamada, Y. Takakuwa and K. Okano, "Electron emission from conduction band of diamond with negative electron affinity", *Physical Review B* **80**, 165321 (2009) **査読有**

[学会発表] (計 19 件)

- ① "エアロゾルでポジションを用いたセレン薄膜の作成と評価", 斎藤市太郎 (発表者) 第 60 回応用物理学会春季学術講演会 2013 年 3 月 28 日 神奈川工科大学
- ② "a-Se とダイヤモンド冷陰極を用いた広帯域光検出器", 増澤智昭 (発表者) 2013 年 3 月 28 日 神奈川工科大学
- ③ "アモルファスセレンとダイヤモンド冷陰極を用いた光検出器の高感度動作", 増澤智昭 (発表者) 第 10 回真空ナノエレクトロニクスシンポジウム 2013 年 3 月 6 日 大阪大学

- ④ “Characterization of a-Se pn junction fabricated using electrolysis in NaCl aq”, Masanori. Onishi (発表者) IEEE International Nanoelectronics Conference 2013年1月4日 Sentosa シンガポール
- ⑤ 【招待講演】 “Development of a high sensitive photodetector using amorphous selenium (a-Se) and diamond cold cathode”, Ken Okano (発表者) IEEE International Nanoelectronics Conference 2013年1月4日 Sentosa シンガポール
- ⑥ “Characterisation of Aerosol Deposited Selenium Thin Films for Photovoltaic Applications”, Ichitaro Saito (発表者) 2012 MRS Fall Meeting and Exhibit 2012年11月29日 Boston アメリカ合衆国
- ⑦ “Signal Multiplication in Amorphous Selenium Based Photodetector Driven by Diamond Cold Cathode”, Tomoaki Masuzawa (発表者) 2012 MRS Fall Meeting and Exhibit 2012年11月29日 Boston アメリカ合衆国
- ⑧ “ダイヤモンド冷陰極を用いたアモルファスセレン光検出器の特性評価”, 山田貴壽 (発表者) 2012年11月20日 青山学院大学
- ⑨ “アモルファスセレンとダイヤモンド冷陰極を用いた光検出器の評価”, 増澤智昭 (発表者) 電子情報通信学会電子デバイス研究会 2012年11月19日 大阪大学
- ⑩ “Aerosol deposition of selenium thin films for energy generating smart glass” Ichitaro Saito (発表者) The Irago Conference 2012年11月16日 伊良湖シーパーク&スパ
- ⑪ “Amorphous selenium-based high sensitivity photodetector driven by diamond cold cathode” Tomoaki Masuzawa (発表者) The Irago Conference 2012年11月16日 伊良湖シーパーク&スパ
- ⑫ “Carrier multiplication in a photodetector driven by diamond cold cathode”, Tomoaki Masuzawa (発表者) 25th International Vacuum Nanoelectronics Conference 2012年7月11日 済州 大韓民国
- ⑬ “ダイヤモンド冷陰極を用いた紫外光検出器の試作”, 増澤智昭 (発表者) 第26回ダイヤモンドシンポジウム 2012年3月16日 早稲田大学
- ⑭ “アモルファスセレンへの不純物添加: 飛行時間二次イオン質量分析 及び, ラマン分光法による結晶評価”, 斎藤市太郎 (発表者) 第26回ダイヤモンドシンポジウム 2012年3月16日 早稲田大学
- ⑮ “Ultraviolet Photodetector using a-Se Anode and Diamond Cold Cathode”, Tomoaki Masuzawa (発表者) International Vacuum Nanoelectronics Conference 2011 Wuppertal 2011年7月18日 Wuppertal ドイツ
- ⑯ 【招待講演】 “Fabrication of amorphous selenium (a-Se) pn junction using electrolysis”, Ken Okano (発表者) IEEE International Nanoelectronics Conference 2011年6月23日 Taipei 台湾
- ⑰ “Transparent UV Solar Cells Utilizing Simply Fabricated Amorphous Selenium”, Ichitaro Saito (発表者) 2011 MRS Spring Meeting and Exhibit 2011年4月28日 San Francisco アメリカ合衆国
- ⑱ “Field emission mechanism of nitrogen-doped diamond with different C-N concentration”, Tomoaki Masuzawa (発表者) 2011 MRS Spring Meeting and Exhibit 2011年4月27日 San Francisco アメリカ合衆国
- ⑲ “窒素添加ダイヤモンドからの電子放出特性と C-N 結合の関係”, 工藤唯義 (発表者) 電気情報通信学会研究会 2010年10月25日 京都大学

[図書] (計0件)

無し

[産業財産権]

○出願状況（計2件）

名称：太陽電池  
発明者：岡野健、宮崎亘、大西正徳、斎藤市太郎、山田貴壽  
権利者：株式会社 鬼塚硝子（代表者：鬼塚好弘）  
種類：特願  
番号：特願 2012-502951 号  
出願年月日：平成 25 年 3 月 5 日  
国内外の別：国内

名称：太陽電池  
発明者：岡野健、宮崎亘、大西正徳、斎藤市太郎、山田貴壽  
権利者：岡野健（国内移行後、株式会社 鬼塚硝子に譲渡）  
種類：PCT 国際出願  
番号：PCT/JP2010/053672  
出願年月日：平成 22 年 3 月 5 日  
国内外の別：国際

○取得状況（計0件）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡野 健 (OKANO KEN)  
国際基督教大学・教養学部・教授  
研究者番号：20447402

(2) 研究分担者

工藤 唯義 (KUDO YUKI)  
国際基督教大学・理学研究科・研究員  
研究者番号：60532380  
(2009-2010)

(3) 連携研究者

なし