

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 5 月 20 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22350077

研究課題名（和文） フォトン・フォトキャリア直交型マルチストライプ半導体光電変換素子の研究

研究課題名（英文） Study of Multi-striped Orthogonal Photon-Photocarrier-Propagation Photovoltaic Devices

研究代表者

石橋 晃 (ISHIBASHI AKIRA)

北海道大学・電子科学研究所・教授

研究者番号：30360944

研究成果の概要（和文）：太陽光入射方向と生成フォトキャリアの移動方向が平行であることによるトレードオフのため、光吸収とキャリア収集の同時最適化は難しかったが、光進行方向とキャリア移動方向を直交させることで、この難点を解消できる。キャリア移動度と光吸収係数という2つの主要パラメーターへの依存性を分離して光電変換効率を向上させる事のできるフォトン・フォトキャリア直交型マルチストライプ光電変換素子実現に向けた原理確認ができた。

研究成果の概要（英文）：Feasibility study has been performed for the orthogonal photon-photocarrier-propagation solar cell that can convert virtually the whole spectrum of black body radiation into the electricity with a single output voltage, being a candidate for next generation solar cells with high energy conversion efficiency.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	8,200,000	2,460,000	10,660,000
2011年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
2012年度	2,500,000	750,000	3,250,000
年度			
年度			
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：有機半導体デバイス、無機・有機ハイブリッド、微粒子半導体デバイス、無機半導体デバイス、フォトン・フォトキャリア直交性

1. 研究開始当初の背景

(1) 第1, 2世代太陽電池の効率は、バルク Si 系で 24.7%、薄膜 GaAs 系で 24.5%, a-Si/CIGS で 14.6%が報告されている。またマルチ接合(タンデム型)素子では、2005年に Green等が GaInP/GaAs/GaInAs系で 37.9%を報告している。有機半導体系でもペンタセン/C60を用いた系で2004年に Yoo等がパワー変換効率 2.7%を、また2005年には Ma等が P3HT と PCBM を用いた系で、約 5%の

変換効率を報告しているが、有機半導体デバイスは移動度の低さによる困難を抱えていた。

(2) ホットキャリアの利用を目論む第3世代太陽電池は、高速緩和するキャリアの効率的収集の難しさ等、問題点が多く、高効率の光電変換は未だ得られていない。又、光入射方向と pn 接合面が平行な構造も提案されている(Hiramoto et.al. 2005)が、複数エネルギーギャップの利用や大面積化は容易ではなかつ

た。

2. 研究の目的

(1) 緑の地球を次世代の子供たちに手渡すためには高効率の太陽電池の全地球的規模の導入が望まれる。本来、塗布工程が可能であり従来のバルク Si 系にはない優れた潜在的優位性を持っている有機半導体太陽電池の効率は十分とは言えない。バルク Si 太陽電池、薄膜半導体太陽電池に続く、第3世代の高光電変換効率をもつ太陽電池の重要性は極めて大きい。

(2) 従来の素子構造では、太陽光の入射方向と生成したフォトキャリアの移動方向が平行である為、光吸収とフォトキャリアの収集の間にはトレードオフがあり、両者を同時に最適化することは難しかったが、太陽光の進行方向とキャリアの移動方向を直交させることで、このトレードオフを解消できる可能性がある。特に、昇降順を最適化したマルチストライプのフォトン-キャリア直交型の新型光電変換素子構造では、光源のスペクトル全体に亘る光電変換が可能であるため、高い変換効率が得られると期待される。

3. 研究の方法

(1) 基本構想(Ishibashi, 2005)の下、独自の高纯净環境(CUSP) 技術を利用して、有機半導体や微粒子半導体のストライプを、研究分担者が開発した超平坦金属薄膜(Kaiju, 2008)や透明電極を蒸着した樹脂フィルムの上に設け、巻き取る。このスパイラルヘテロ構造は、低移動度と低光吸収の弊害が回避でき、更にマルチストライプにより太陽スペクトル全体に亘る光電変換が同時に可能となって、光電変換効率の大幅な向上が期待される。

(2) スパイラルヘテロ構造は、当初トップダウン系とボトムアップ系を繋ぐプラットフォームとして本申請者が提案した構造で、量子十字素子や今回の新型素子へと発展してきた。高移動度微粒子半導体/有機半導体材料、研究協力者の高纯净度環境技術、及び樹脂上の超平坦金属薄膜技術により、デバイスの特性向上が期待できる。

(3) 特に本申請課題の新構造はキャリア移動度と光吸収係数という2つの主要パラメータへの依存性を分離して光電変換効率を向上させることのできる物理的に稀有な系を構成させうる。

4. 研究成果

(1) まず有機バルクヘテロ接合太陽電池の開放端電圧の起源に関する解析を行い、太陽光スペクトルを広く覆うための素材探しの指針を得た。次に要素技術の観点から、半導体層を挟み込む電極として極薄ながら極めて平坦な金属薄膜をフレキシブルな樹脂基板

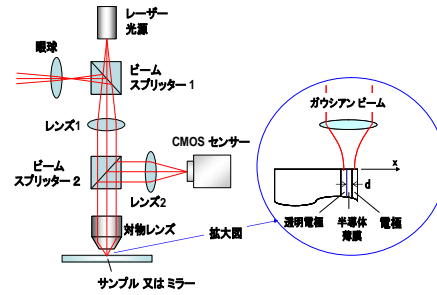


図1 a) エッジ入射光電変換特性評価装置 (全体図) b) 被測定サンプル部 (拡大図)

上で得られることを実験的に示した。
(2) アモルファス半導体材料を用いて光照射条件を変えることで、異なるバンドギャップを有する半導体層を形成することを試みた。a-Si を出発物質として用いて、これにレーザー照射を行うことによって、微粒子 Si 層を形成することができた。アモルファス相が 2000 Å あれば結晶相との区別が可能であり、波長 514nm のレーザーで結晶化可能であることが分かった。照射条件を変えることで、バンドギャップの異なる半導体マルチストライプを形成できることが示唆された。当該 $\mu\text{c-Si}$ 層の吸収係数の逆数より幅広に照射域を設定することにより、高い変換効率が可能なマルチストライプ構造が作製できることを示した。
(3) また、上記新構造半導体を作製するための高纯净環境として Clean Unit System Platform (CUSP) を大きく進展させ、国内外での知財権へと繋げた。クリーンユニットシステムプラットフォーム (CUSP) を進展させ、太陽電池作製のみならず科学・医療技術者の安全を守ることの出来る汎用的なシステムへと発展させることができた。
(4) 有機半導体 (PCBM/P3HT 系) セルを作製し、図1に示すような端面入射光電変換特性評価装置を用いて、素子端面から励起光を入

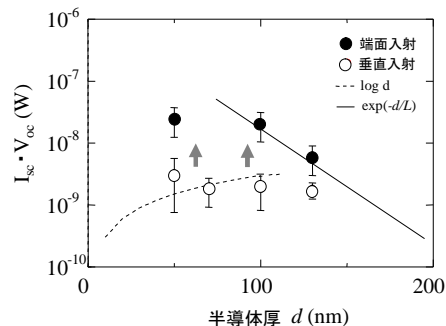


図2 樹脂上の有機半導体光電変換素子における励起光の垂直入射下と端面入射下の $I_{sc} \cdot V_{oc}$ 積 ($\propto \eta$) の活性層厚み依存性

射させ I-V 特性を得た。こうして得られた I_{sc} 、 V_{oc} の積 (\propto 光電変換効率 η) を光電変換層厚 d の関数としてプロットしたものを図 2 に示す。従来の垂直入射モード (白丸) では、光吸収量に支配されて変換効率が決まる d の小さい領域でも、端面入射配置 (黒丸) では高い変換効率が得られている。単一ストライプ構造であるが、光の入射方向と生成フォトキャリアの移動方向が直交する新構造光電変換素子の優位性を示している。

(5) マルチストライプへ展開すべく、Si 基板へ Ge や C を拡散し、SiC/Si/SiGe マルチストライプの形成を試みた。図 3 左下内挿図に示すように、5 mm 幅の SiGe、Si、SiC 3 ストライプの作製に成功した。これらよりなるセルの I-V 測定において、図 3、図 4 に示すように、開放端素子電圧 V_{oc} が 0.24V、0.42V、0.62V と変化し、系統的シフトを確認した。今後バンドギャップを最適化し、光を SiC から SiGe 側へ入れる事で、太陽光スペクトルの広いバンド幅に亘って光電変換できることを示している。理論計算結果と合わせ、フォトンフォトキャリア直交型マルチストライプ光電変換素子実現に向けた原理確認ができた。今後の高効率太陽電池への道が拓けた。

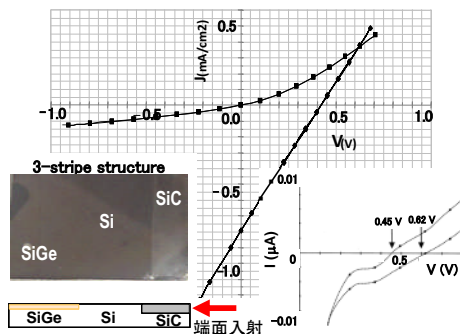


図 3 Si 素子の I-V 特性。3-ストライプ構造 (左下内挿図)、SiC 素子の I-V 特性 (右下内挿図)

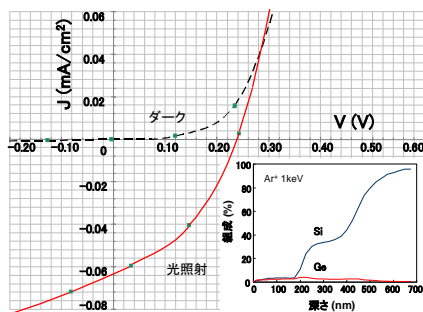


図 4 3-ストライプ構造 (図3左下内挿図)における SiGe 素子の I-V 特性、内挿図は XPS による組成分析結果。SiGe 層の形成が確認されている。

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 14 件)

- ① 石橋 晃、"クリーンユニットシステムプラットフォーム～新型太陽電池作製から民生応用展開まで"、環境と未来、査読有 (印刷中)
- ② H. Kaiju, K. Kondo, M. Ishimaru, Y. Hirotsu and A. Ishibashi: "Recent advances in magnetic thin films on flexible organic substrates", Recent Res. Devel. Applied Phys., 査読有, Transworld Research Network, ISBN: 978-81-7895-562-9, 10 (2012)
- ③ H. Kaiju, T. Abe, K. Kondo and A. Ishibashi : "Surface Morphologies and Magnetic Properties of Fe and Co Magnetic Thin Films on Polyethylene Naphthalate Organic Substrates", J. Appl. Phys., 査読有, 111 07C104-1-07C104-3 (2012) 10.1063/1.3670609
- ④ 石橋 晃、「技工室の作業環境を向上させるクリーンルームシステムの提案」、歯科技工、査読有、40、956-960 (2012)
- ⑤ 海住 英生、阿部 太郎、近藤 憲治、石橋 晃 : "Surface Roughness and Magnetic Properties of Co Ferromagnetic Thin Films on Polyethylene Naphthalate Organic Substrates", J. Vac. Soc. Jpn., 査読有, 55 187-190 (2012) 10.3131/jvsj2.55.187
- ⑥ H. Kaiju, K. Kondo, N. Basheer, N. Kawaguchi, S. White, A. Hirata, M. Ishimaru, Y. Hirotsu and A. Ishibashi: "Fabrication of Nickel/ Organic- Molecules/Nickel Nanoscale Junctions Utilizing Thin-Film Edges and Their Structural and Electrical Properties", Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 51 065202-1-065202-8 (2012) 10.1143/JJAP.51.065202
- ⑦ 海住 英生、バシール ヌブラ、阿部 太郎、近藤 憲治、平田 秋彦、石丸 学、弘津 禎彦、石橋 晃 : 「Surface and Interface Structures and Magnetic Properties of Ni and Ni75Fe25 Thin Films on Polyethylene Naphthalate Organic Substrates」、J. Vac. Soc. Jpn., 査読有, 54(3): 203-206 (2011) 10.3131/jvsj2.54.203
- ⑧ H. Kaiju, K. Kondo, and A. Ishibashi: "Lithography-Free Nanostructure Fabrication Techniques Utilizing Thin-Film Edges", Recent Advances in Nanofabrication Techniques and Applications, InTech, 査読有, ISBN 978-953-307-602-7, Chapter 28: 569-590 (2011) 10.5772/22249
- ⑨ K. Kondo, H. Kaiju and A. Ishibashi : "Large Thermoelectric Voltage in Point

- Contacts of Ni Ferromagnetic Metals”, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 査読有, 1314: LL08-36- 1-LL08-36-6 (2011) 10.1557/opl.2011.267
- ⑩ H. Kaiju, K. Kondo, A. Ono, N. Kawaguchi, J. Won, A. Hirata, M. Ishimaru, Y. Hirotsu and A. Ishibashi: “The fabrication of Ni quantum cross devices with a 17 nm junction and their current-voltage characteristics”, Nanotechnology, 査読有, 21: 015301-1-015301-6 (2010) 10.1088/0957-4484/21/1/015301
- ⑪ H. Kaiju, N. Basheer, K. Kondo and A. Ishibashi: “Surface Roughness and Magnetic Properties of Ni and Ni78Fe22 Thin Films on Polyethylene Naphthalate Organic Substrates”, IEEE Transactions on Magnetics, 査読有, 46: 1356-1359 (2010) 10.1109/TMAG.2010.2045346
- ⑫ K. Kondo, H. Kaiju and A. Ishibashi: “A Theoretical Study and Realization of New Spin Quantum Cross Structure Devices using Organic Materials”, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 査読有, 1198: E07-01-1-E07-01-6 (2010)
- ⑬ H. Kaiju, K. Kondo, N. Basheer, N. Kawaguchi, S. White, A. Hirata, M. Ishimaru, Y. Hirotsu and A. Ishibashi: “Fabrication and Current-Voltage Characteristics of Ni Spin Quantum Cross Devices with P3HT:PCBM Organic Materials”, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 査読有, 1252: J02081-J02086 (2010)
- ⑭ H. Kaiju, K. Kondo and A. Ishibashi: “Current-Voltage Characteristics in Nanoscale Tunnel Junctions Utilizing Thin-Film Edges”, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 49: 105203-1-105203-5 (2010) 10.1143/JJAP.49.105203
- [学会発表] (計 17 件)
- ① 石橋 晃, 佐藤和彦、河西 剛、近藤憲治、海住英生、「フォトン・フォトキャリア直交型マルチストライプ半導体太陽電池の Si ベース無機半導体での展開」、日本応用物理学会 2013 年春季大会、2013 年 3 月 27-30 日、神奈川工科大学
- ② A. Ishibashi, T. Kasai, K. Kondo and H. Kaiju, “Inorganic semiconductor-based Multi-striped Orthogonal Photon-PhotocARRIER-Propagation Solar Cells”, The 13th RIES-Hokudai International Symposium Joined with The 1st International Symposium of Nano- Macro Materials, Devices, and System Research Alliance Project, 2012 年 12 月 13-14 日, Gateaux Kingdom
- ③ 石橋 晃、「フォトン・フォトキャリア直交型マルチストライプ半導体太陽電池」、PV Japan 2012 Academic Forum、幕張メッセ、2012 年 12 月 05 日
- ④ 石橋 晃、河西 剛、近藤 憲治、海住 英生、「フォトン・フォトキャリア直交型マルチストライプ半導体太陽電池 II ～導波路結合タイプ」、PV Japan 2012、幕張メッセ、2012 年 12 月 05-07 日
- ⑤ 石橋 晃、「トップダウン系とボトムアップ系の接続・統合の可能性について」、文部科学省「物質・デバイス共同研究拠点」第 2 回複雑系数理とその応用に関するシンポジウム、2012 年 11 月 13 日、北海道大学
- ⑥ 石橋 晃、「フォトンフォトキャリア直交型太陽電池とそのプロセス環境としての Clean Unit System Platform (CUSP) の応用展開」、物質・デバイス領域共同研究拠点『太陽電池の展開、並びに清浄環境の必要性と未来』研究会、2012 年 10 月 17 日、北海道大学
- ⑦ 石橋 晃、「量子十字素子、高効率光電変換素子とその作製プラットフォームとしての極限高清浄環境の応用」、ナノとマクロをつなぐ物質・デバイス・システム創製戦略プロジェクト成果報告会、2012 年 04 月 24 日、東京工業大学
- ⑧ 石橋 晃、大澤 孝、中谷 公一、大橋 美久、佐藤 嘉晃、大畑 昇、「CUSP によるデンタルセイフティシステム(DSS)の実現」、北海道大学-北洋銀行包括連携事業市民医療特別セミナー、2012/3/8、京王プラザホテル(札幌)
- ⑨ 石橋 晃、河西 剛、海住 英生、近藤 憲治、川口 敦吉、スザン ホワイト: 「フォトン・フォトキャリア直交型マルチストライプ半導体太陽電池とその作製環境としての Clean Unit System Platform (CUSP)の展開 I」、PV Japan 2011、東京ビッグサイト、2011/12/5-7
- ⑩ A. Ishibashi, N. Kawaguchi, H. Kaiju, K. Kondo, and S. White, “Fabrication of multi-striped orthogonal photon-photocARRIER propagation solar cells”, Proc. 12th RIES-Hokudai International Symposium, Gateaux Kingdom (Sapporo), 2011/11/21-22
- ⑪ 海住 英生、阿部 太郎、近藤 憲治、石橋 晃、「ポリエチレンナフタレート有機膜上の Co 強磁性薄膜における表面粗さと磁気特性」、第 52 回真空に関する連合講演会、2011/11/16-18、学習院大学
- ⑫ 中谷 公一、大澤 孝、佐藤嘉晃、石橋 晃、大畑 昇、「デンタルセイフティシステムの開発(第一報) 歯科技工士の塵肺症罹患の潜在的リスクの解消」、日本歯科技工学会第 33 回学術大会、タワーホール船堀(東京)、2011/10/1-2

- ⑬ 大澤 孝、中谷 公一、佐藤嘉晃、石橋 晃、大畑 昇、「デンタルセイフティシステムの開発（第二報）研磨作業中の塵埃の観測結果について」、日本歯科技工学会第33回学術大会、タワーホール船堀（東京）、2011/10/1-2
- ⑭ 石橋 晃、「フォトン・フォトキャリア直交型マルチストライプ半導体光電変換素と versatile Clean Unit System Platform (CUSP)」、「次世代エレクトロニクス」グループ (G1) 分科会・琉球大学ジョイントシンポジウム、2011/5/11、琉球大学
- ⑮ 川口 整吉、近藤 憲治、海住 英生、石橋 晃:「有機バルクヘテロ接合太陽電池の開放端電圧の起源に関する研究」、第58回応用物理学関係連合講演会、2011年3月24日、神奈川工科大学
- ⑯ 石橋 晃:「青色半導体レーザの劣化過程から新型フルスペクトル光電変換素子へ」、文部科学省「物質・デバイス共同研究拠点」複雑系数理とその応用に関するシンポジウム (招待講演)、北海道大学 (札幌市) 2010年11月9日
- ⑰ N. Kawaguchi, K. Kondo, S. White, H. Kaiju and A. Ishibashi: “Light Intensity Dependence of Current-Voltage Characteristics in Organic Bulk Heterojunction Solar Cells”, Proc. Int. Symp. Joint Research Network on Adv. Materials and Devices, Hotel-Nidom (Tomakomai), 2010/03/25-26

[図書] (計1件)

- ① H. Kaiju, K. Kondo, M. Ishimaru, Y. Hirotsu and A. Ishibashi, “Recent advances in magnetic thin films on flexible organic substrates”, Recent Research and Development in Applied Physics, pp.1-23, Transworld Research Network, 2012

[産業財産権]

○出願状況 (計5件)

①名称: 光電変換装置、建築物及び電子機器
 発明者: 石橋 晃
 権利者: 国立大学法人北海道大学
 種類: 特許
 番号: 特願 2012-231508
 出願年月日: 2012年10月19日
 国内外の別: 国内

②名称: Probe, method for manufacturing probe
 発明者: A. Ishibashi, H. Kaiju
 権利者: Hokkaido University

種類: 特許
 番号: US 13/379, 564
 出願年月日: 2011年12月20日
 国内外の別: 国外

③名称: 高潔浄環境システム
 発明者: 石橋 晃
 権利者: シーズテック株式会社
 種類: 特許
 番号: PCT/JP2011/066648
 出願年月日: 2011年7月22日
 国内外の別: 国外

④名称: 光電変換装置、建築物及び電子機器
 発明者: 石橋 晃
 権利者: シーズテック(株)
 種類: 特許
 番号: 特願 2010-165309
 出願年月日: 2010年7月22日
 国内外の別: 国内

⑤名称: 太陽電池および光電変換素子
 発明者: 石橋 晃
 権利者: 国立大学法人北海道大学
 種類: 特許
 番号: PCT/JP2010/057846
 出願年月日: 2010年04月27日
 国内外の別: 国外

○取得状況 (計2件)

①名称: 機能素子の製造方法および機能材料の製造方法
 発明者: 石橋 晃
 権利者: 国立大学法人北海道大学
 種類: 特許
 番号: 特許第 4934061 号
 取得年月日: 2012年2月24日
 国内外の別: 国内

②名称: 機能素子の製造方法
 発明者: 石橋 晃
 権利者: 国立大学法人北海道大学
 種類: 特許
 番号: 特許第 4927765 号
 取得年月日: 2012年2月17日
 国内外の別: 国内

[その他]
 ホームページ等
<http://qed4.es.hokudai.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石橋 晃 (ISHIBASHI AKIRA)
北海道大学・電子科学研究所・教授
研究者番号：30360944

(2) 研究分担者

近藤 憲治 (KONDO KENJI)
北海道大学・電子科学研究所・講師
研究者番号：50360946

海住 英生 (KAIJU HIDEO)
北海道大学・電子科学研究所・助教
研究者番号：70396323

(3) 連携研究者

なし