

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 6 日現在

機関番号：13301
研究種目：挑戦的萌芽研究
研究期間：2015～2016
課題番号：15K13772
研究課題名(和文) 金属酸化物のアモルファス化による機能発現

研究課題名(英文) Application of amorphous metal oxides

研究代表者

辛川 誠 (Karakawa, Makoto)

金沢大学・新学術創成研究機構・准教授

研究者番号：80452457

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では金属酸化物系薄膜において、アモルファス化による電子物性制御と、デバイスにおいてそれが有益に機能し得ることを実証することを目的としている。
ジルコニアに続いて、ハフニアの薄膜でも、n型半導体として機能している実験結果が得られた。ハフニアの性能が良好であった事をうけて、混合系を検討した。いずれの場合も、単一系よりもさらに良好な物性が得られた。この結果は、アモルファス酸化物の可能性を示すものであり、混合系における準位創出、利用がうまく機能したものと考えている。

研究成果の概要(英文)：This research focused on the amorphous metal oxide application as an n-type semiconductor. Zirconia, hafunia and these mixed system were well worked in the organic photovoltaic cell as an n-type semiconductor. The results revealed that amorphous metal oxides have high potential for utilizing as the semiconductor.

研究分野：有機合成、有機デバイス

キーワード：酸化物半導体 アモルファス

1. 研究開始当初の背景

アモルファス(非晶質)酸化物半導体と呼ばれる物質群は、2004年に細野らによって提唱され、特にIGZO-TFTがアモルファスシリコンと同等の高い電荷移動度を示すことから、次世代ディスプレイのバックプレーンとして大きな期待が寄せられている。一般に、酸化物半導体は金属イオンの最外殻s軌道に酸素のp軌道が混成することで半導体的電子構造を有する。IGZOを含むアモルファス酸化物半導体は、金属イオンが有する最外殻s軌道が当方的で空間的に広い距離まで存在し、遠く離れ屈曲した酸素と金属間を電子がホッピング出来る。これによって、アモルファス状態でありながら高移動度が実現されている。さらには、アモルファス酸化物が作り出す裾状態や局在電子が作るギャップ内準位、ヘビードーピングによって出来るドナー準位、膜の表面近傍の状態が起因する深い準位などのサブギャップの存在が知られている(図1)。

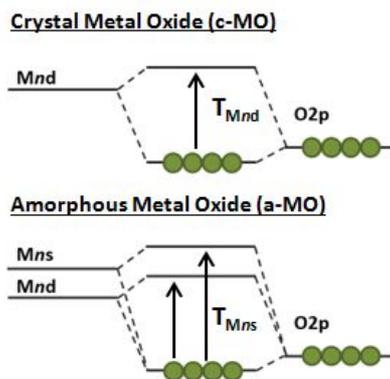


図1 酸化物結晶と非結晶中に存在する準位

研究代表者は、このようなアモルファス酸化物に特有のバンド構造に着目し、あらたに形成された準位(サブギャップ)を利用して、電子が伝導帯を自己選択するようなアモルファス酸化物薄膜の利用法を提案する。

2. 研究の目的

本研究では、金属酸化物系薄膜において、アモルファス化による電子物性の制御、特に

中間的な準位およびギャップを創出し、デバイスにおいてそれが有益に機能し得ることを実証する。

3. 研究の方法

これまでの研究から、金属酸化物作製のための一般的なゾルゲル法に改良を加えた金属酸化物前駆体溶液を調整し、これを基板に塗布し、乾燥させることで金属酸化物の薄膜を得た(図2)。

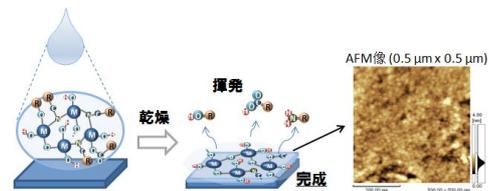


図2 改良ゾルゲル法での金属酸化物薄膜作

この薄膜は当初の予想において、準準位を有していると考えられ、それらを間接的に確認するため、この薄膜を使った有機薄膜太陽電池(OPV)を作製し、その性能をデバイス面から評価した。本研究では、金属酸化物前駆体の混合によって得られる混合酸化物系薄膜で、サブギャップ創成を行う。そのために、アモルファス酸化物として機能する材料を新たに数種見出す。単一及び複合系薄膜で、有機薄膜太陽電池を作成し、デバイス性能という数値的側面から、アモルファス金属酸化物の物性を評価する。

4. 研究成果

アモルファス金属酸化物の性能は有機薄膜太陽電池素子での性能によって評価した。用いた材料と素子の構造を図3に示す。

本研究ではジルコニア及びハフニアのアモルファス膜を作成し、有機薄膜太陽電池の電子輸送層に用いた。比較としてアモルファスのチタニアを用いた素子を作成し、電子輸送層としての性能を比較した。

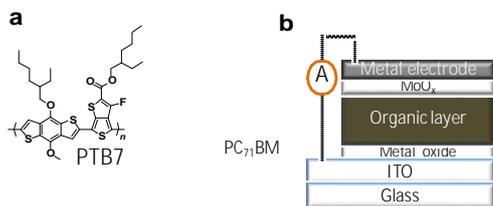


図3 発電層材料(a)と太陽電池素子(b)の構造

図4の電流電圧特性図では、アモルファスな酸化層が良好に機能していることが分かる。このときのエネルギー変換効率はいずれも約8%であり、一般に用いられる電子輸送層を使った場合と同様か、あるいは良好な数値となっている。太陽電池の性能の一つである曲線因子が0.7付近を示し、理想的なダイオードを形成していることを表している。詳細な数値を表1にまとめる。

有機半導体の混合系では、エネルギー準位がそれぞれ元の材料の準位のまま系中で独立して存在する。金属酸化物であってもアモルファスであれば、同様に複数のエネルギー状態を維持した膜が形成できるのではない

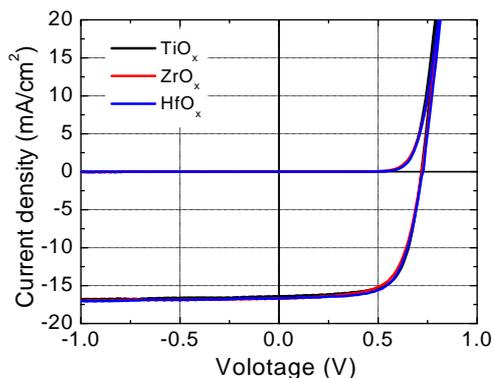


図4 アモルファス酸化物を用いた有機薄膜太陽電池の電流電圧特性図

表1 太陽電池性能のまとめ

	TiO _x	ZrO _x	HfO _x
J _{sc} [mA/cm ²]	16.358	16.721	16.691
V _{oc} [V]	0.716	0.719	0.728
FF	0.701	0.659	0.677
PCE [%]	8.22	7.93	8.22
(avr.)	(7.85)	(7.65)	(7.86)

かという仮説に立ち、上記アモルファス酸化物をそれぞれ混合した膜を作製し、単一の場合と同様に素子化して評価した。

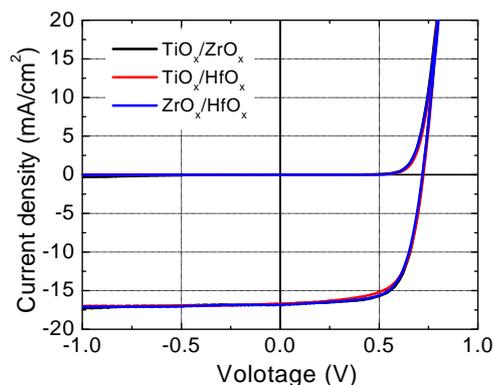


図5 混合アモルファス酸化物を用いた有機薄膜太陽電池の電流電圧特性図

表2 太陽電池性能(混合)のまとめ

	TiO _x /ZrO _x	TiO _x /HfO _x	ZrO _x /HfO _x
J _{sc} [mA/cm ²]	16.801	16.690	16.755
V _{oc} [V]	0.720	0.724	0.721
FF	0.683	0.669	0.695
PCE [%]	8.27	8.09	8.39
(avr.)	(7.85)	(7.76)	(7.80)

図5に混合アモルファス酸化物を電子輸送層に用いた有機薄膜太陽電池の電流電圧特性図を示す。いずれの場合も単一系と同様に良好な電流電圧特性を示し、良好に機能していることが分かった。混合系では幾分、電圧ロスが減少し、電流値の上昇も加わって、エネルギー変換効率が単一系に比べ、高い結果となっている。詳細な数値は、表2に示す。

以上より、金属酸化物のアモルファス化によって、室温塗布が可能となり、性能も有機薄膜太陽電池素子で評価する限り、極めて良好であることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1件)

1) 辛川誠、他4名(1番目) Precise control over reduction potential of fulleropyrrolidines for organic photovoltaic materials, RSC Advances,

査読有、7 巻、 2017 年、 pp7122-7129, DOI:
10.1039/c6ra27661j.

〔学会発表〕(計 0 件)

〔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〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

辛川 誠 (KARAKAWA, Makoto)
金沢大学・新学術創成研究機構・准教授
研究者番号：80452457

(2) 研究分担者

該当無し

(3) 連携研究者

該当無し

(4) 研究協力者

菅原 徹 (SUGAHARA, Tohru)
大阪大学・産業科学研究所・助教
研究者番号：20622038

廣瀬 由紀子 (HIROSE, Yukiko)
大阪大学・産業科学研究所・技術補佐員