

令和 3 年 5 月 21 日現在

機関番号：34315

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04914

研究課題名(和文) 結晶セレンヘテロ接合構造の微細加工によるマイクロ光センサの高感度化

研究課題名(英文) Miniaturization of c-Se heterojunction for highly sensitive light photodiode

研究代表者

小林 大造 (Kobayashi, Taizo)

立命館大学・理工学部・准教授

研究者番号：20557433

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：結晶Seヘテロ接合を用いた光電変換素子へマイクロマシーニングを適用してマイクロフォトダイオードの作製プロセスを開発した。素子の幅・長さを35 μmまで小型化し、直列抵抗を低減し、大きな光生成電流を損失なく取り出し、高効率光電変換への有用性を確認した。集光時およびアバランシェ効果による電流増幅時に顕在化する電流の損失をスケール効果により低減した。具体的には従来サイズのフォトダイオード(1 mm角)からマイクロフォトダイオード(35 μm角)へ小型化することで光電流密度を3.14倍、集光時には61mA/cm²から307mA/cm²へと5.03倍に増幅できることを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

最近、新たな高効率光電変換のアプローチとして超小型太陽電池の有効性が示された。しかしながら結晶セレンPDの光電子材料物性と加工技術の両面に着目した半導体マイクロマシーニングについての報告例は無い。本研究においては結晶セレンPDの構成材料(セレン、酸化チタン、ITO透明導電膜)へエッチングを駆使して結晶セレンPDの超小型化を進めスケール効果の高効率光電変換への有効性を実験的に示した。本手法は、結晶セレンPDと材料構成が比較的近いCu(In,Ga)Se₂薄膜やペロブスカイト太陽電池へも将来的に展開できる可能性がある。

研究成果の概要(英文)：The c-Se based micro-photodiodes were fabricated using MEMS fabrication technology and were characterized. Width and length of photodiode was miniaturized to 35 μm in order to decrease series resistance and loss of photogenerated current, when photogenerated current was dynamically amplified by light concentration and/or avalanche effect. Consequently, 3.14 times and 5.03 times higher photogenerated current were obtained without and with light concentration conditions by miniaturizing c-Se micro-photodiode from 1 mm to 35 μm squares.

研究分野：ナノマイクロシステム, 電気電子材料工学

キーワード：結晶セレン薄膜 マイクロ光電変換 微細加工技術 アバランシェ効果 スケール効果

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

結晶セレンは極めて光吸収係数が高く、薄い蒸着膜(2 μm厚以下)でも高い光電変換効率を有するフォトダイオード(PD)を形成できる。PDの小型化を行えば集光等による電流増倍により顕著化する直列抵抗損失の低減が期待できる。しかし、デバイスの小型化と高性能化を両立するための実験的研究の報告がなく新規な技術開発が必要である。セレン系半導体の物性研究とマイクロマシーニングによる微細加工研究の経験と実績に基づき、有望な光機能材料である結晶セレンのデバイス応用の可能性を広げることが有用と考え本研究を着想した。

2. 研究の目的

最近、新たな高効率光電変換のアプローチとして超小型太陽電池の有効性が示された。しかしながら結晶セレンPDの光電子材料物性と加工技術の両面に着目した半導体マイクロマシーニングについての報告例は無く、超小型PDの高効率光電変換への有効性を示すことができれば世界に先駆けるものである。結晶セレンPDの構成材料(セレン、酸化チタン、ITO透明導電膜)へエッチングを駆使して結晶セレンPDの超小型化を進めスケール効果の高効率光電変換への有効性を確認する。想定課題としてエッチングによる微細加工では半導体薄膜の欠陥密度を増加させダイオード特性を悪化させる懸念があるので、対策としてプロセスダメージを生じない薄膜の微細パターニングの開発を進める。以上のアプローチにより、本研究では半導体マイクロマシーニングを結晶セレンPDへ適用し、デバイス小型化技術を確立することで、結晶セレンを用いた新しい高効率光電変換の動作モデルを示すことを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、具体的に以下(1)~(4)の4つのサブテーマを設定し、結晶セレン系ヘテロ接合PDの超小型化の高効率光電変換への有効性を示すことに取り組んだ。

(1)結晶セレンPDの超小型化設計：結晶セレンPDは比較的低い電圧の印加により光生成キャリアを電界で加速し、電子なだれを発生させ高い光電流が得られる(アバランシェ効果という)。集光技術と組み合わせるとさらに高い光電流が期待できる。一方で光電流の増倍により直列抵抗の電力損失への影響も大きくなる。そこで直列抵抗損失の低減のため結晶セレンPDの寸法と形状を検討した。

(2)結晶セレンPDの微細加工プロセス開発：光電流の直列抵抗損失低減のために有効な結晶セレンPDの外形加工を実現する半導体マイクロマシーニングプロセス技術の確立に取り組んだ。また、プロセスダメージと加工プロセスパラメータとの因果関係の調査に取り組んだ。さらにPN接合にダメージを与えない薄膜加工プロセスとして微細化ステンシルマスクの開発を行った。

(3)ヘテロPN接合特性の最適化：結晶セレン系ヘテロPN接合のN型半導体材料の結晶構造制御およびバンドギャップ制御による暗電流低減のための最適化を進めた。

(4)高感度マイクロ光センサのオンチップ動作モデルの開発：低温の製作プロセスと薄膜構造を活かした結晶セレンPDの集積化応用の探索を進めた。イメージセンサ応用への拡張性を考慮した高感度マイクロ光センサの動作モデルの開発を進めた。

4. 研究成果

(1)結晶セレンPDの超小型化設計：製作プロセスでの再現性を含めた設計および、従来サイズ(1mm角)からマイクロフォトダイオード(35 μm角)へ小型化することで

光電流密度の増倍時のスケール効果による損失低減効果を実験的に検討した。素子の幅・長さを 35 μm まで小型化し、光電流密度を 3.14 倍、集光時には 61 mA/cm^2 から 307 mA/cm^2 へと 5.03 倍に増幅できることを確認した (図 1、未発表データ)。直列抵抗を低減し、大きな光生成電流を損失なく取り出し、高効率光電変換への有用性を確認した。集光時およびアバランシェ効果による電流増幅時に顕在化する電流の損失をスケール効果により低減した。

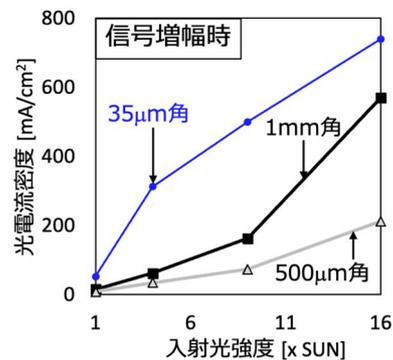


図 1. マイクロ光電変換による光電流密度の増幅効果

(2) 結晶セレン PD の微細加工プロセス開発: 光電流の直列抵抗損失低減のために有効な結晶セレン PD の外形加工を実現する半導体マイクロマシニングプロセス技術の確立に取り組み、実際にエッチングの適用により 35 μm 幅のマイクロ光電変換素子を開発した (図 2)。また、プロセスダメージと加工プロセスパラメータとの因果関係の調査に取り組み、エッチングプロセスにより PN 接合へのダメージが生じることを確認した。ダメージ低減のための対策として微細化ステンシルマスクの開発を行い、エッチングを用いずに PN 接合をパターンニングするプロセスを開発した [1,2]。

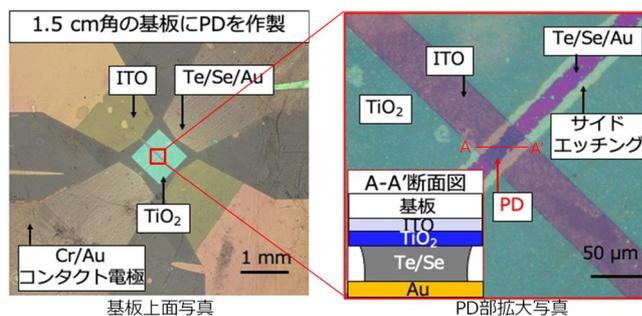


図 2. エッチングプロセスで形成した結晶 Se/TiO₂ヘテロ接合によるマイクロフォトダイオード (35 μm 角)

(3) ヘテロ PN 接合特性の最適化: 結晶セレン系ヘテロ PN 接合の N 型半導体材料の結晶構造を反応性スパッタ条件で制御し、アナターゼ型からルチル型 TiO₂ へ変化することで、疑似太陽光照射下での光電変換効率を 2.6% から 3.2% へ改善した [3]。これは Se/TiO₂ 間の伝導帯オフセット改善に起因すると考えられる。

(4) 高感度マイクロ光センサのオンチップ動作モデルの開発: 低温の製作プロセスと薄膜構造を活かした結晶セレン PD の集積化応用の探索を進めた。透明ポリイミドフィルム上に結晶セレンフォトダイオードをアレイ状に集積化し、カラーフィルタと組み合わせたフレキシブルカラーセンサの動作モデルを示した [4]。将来的には信号処理回路と同時に集積化できればフレキシブルなイメージセンサ応用への拡張も期待できる。

<引用文献>

[1] 川岸稜也, 足立悠輔, 小林大造, "TiO₂ 窓層の結晶構造制御による結晶 Se 薄膜光電変換素子の高効率化", 電気学会全国大会講演論文集, 3-152, 2021 年 3 月 10 日
 [2] 足立悠輔, 小林大造, "結晶 Se 薄膜マイクロフォトダイオードを用いたフィルム型フレキシブル光センサの作製とその応用", 電気学会論文誌 E 140 (12), pp.363-368, (2020)
 [3] 足立悠輔, 小林大造, "結晶セレン薄膜を用いたマイクロ可視光センサのためのパターンニング技術の開発", 電気学会論文誌 E, Vol. 139, Issue 4, pp. 75-80, (2019)
 [4] Y. Adachi and T. Kobayashi "Tiny, Light-weight and Flexible Color Sensor by Combination of Se/Ga₂O₃ Photodiode Array and Fluidic-Printed RGB Filters", Proc. of Transducers 2019 (2019. 6)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 瀬川悠太, 小林大造	4. 巻 141(7)
2. 論文標題 分極制御によるTiO ₂ 薄膜の光応答型濡れ性変化の促進	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 電気学会論文誌E	6. 最初と最後の頁 採択済
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 足立悠輔, 小林大造	4. 巻 140 (12)
2. 論文標題 結晶Se薄膜マイクロフォトダイオードを用いたフィルム型フレキシブル光センサの作製とその応用	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 電気学会論文誌E	6. 最初と最後の頁 pp.363-368
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1541/ieejsmas.140.363	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Adachi Yusuke, Kobayashi Taizo	4. 巻 139
2. 論文標題 結晶セレン薄膜を用いたマイクロ可視光センサのためのパターニング技術の開発	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 IEEJ Transactions on Sensors and Micromachines	6. 最初と最後の頁 75 ~ 80
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1541/ieejsmas.139.75	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kobayashi Taizo, Konishi Satoshi	4. 巻 363
2. 論文標題 Acceleration of wettability switching on TiO ₂ thin films under ultraviolet irradiation and direct current bias voltage	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Surface and Coatings Technology	6. 最初と最後の頁 80 ~ 86
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.surfcoat.2019.02.043	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 川岸稜也、足立悠輔、小林大造
2. 発表標題 TiO ₂ 窓層の結晶構造制御による結晶Se薄膜光電変換素子の高効率化
3. 学会等名 電気学会全国大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 道垣内公介、足立悠輔、小林大造
2. 発表標題 毛細管効果により形成したカラーフィルタをフォトダイオードに一体化したカラーセンサ
3. 学会等名 電気学会全国大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 瀬川 悠太 , 小林 大造
2. 発表標題 TiO ₂ 薄膜の分極制御による光応答型濡れ性変化の促進
3. 学会等名 第37回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウムプログラム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Taizo Kobayashi
2. 発表標題 Se/Ga ₂ O ₃ Thin Film Micro-photodiodes for Flexible Color Sensor
3. 学会等名 Virtual IEEE-NEMS2020 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Y. Adachi and T. Kobayashi
2. 発表標題 Tiny, Light-weight and Flexible Color Sensor by Combination of Se/Ga2O3 Photodiode Array and Fluidic-Printed RGB Filters
3. 学会等名 Transducers 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 足立悠輔, 小林大造
2. 発表標題 結晶Se薄膜マイクロフォトダイオードを用いたフィルム型フレキシブル光センサの作製とその応用
3. 学会等名 第36回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 瀬川悠太, 小林大造
2. 発表標題 Se/TiO2光電池を用いた電圧印加による光触媒表面の光誘起親水化反応の促進
3. 学会等名 第36回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yusuke Adachi and Taizo Kobayashi
2. 発表標題 Tiny, Light-weight and Flexible Color Sensor by Combination of Se/Ga2O3 Photodiode Array and Fluidic-Printed RGB Filters
3. 学会等名 The 20th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (Transducers 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 足立悠輔, 小林大造
2. 発表標題 結晶セレン薄膜を用いたマイクロ可視光センサのための微細加工技術の開発
3. 学会等名 第35回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 光センサ	発明者 小林大造	権利者 学校法人立命館
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-115109	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

立命館大学小林研ホームページ http://www.ritsumeai.ac.jp/~tk07004/research_photodiode.html http://www.ritsumeai.ac.jp/~tk07004/Koba_Lab+R3.html
--

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------