

● 太陽電池用透明電極材料

東京研究所 新材料・無機分野

倉持 豪人
飯草 仁志
秋池 良
松丸慶太郎
内海健太郎
渋谷見哲夫

1. はじめに

近年、地球温暖化問題が顕在化するにつれ、二酸化炭素排出量や石油資源使用量の抑制が可能なクリーンエネルギーへの関心が高まってきている。中でも太陽光発電は、①極めて大きなエネルギーの太陽光を用いること、②個人での導入が可能であること、等の理由から特に注目されている。

太陽電池は、その光吸収層の構成材料と構造により、結晶シリコン型太陽電池、薄膜型太陽電池、有機系太陽電池に大別される。現在は、高い光電変換効率を有することから結晶シリコン型太陽電池が主流である。今後は光電変換効率の向上による電力コスト削減を目指した薄膜型太陽電池が急速に伸びる様相を呈している。

当社では、低抵抗で高透過率、かつ高信頼性の透明電極材料を開発し、薄膜型太陽電池への適用を検討してきた。本稿では、これら当社開発材料について紹介する。

2. 透明電極材料への要求特性

薄膜型太陽電池への主要な要求は、材料の高性能化による、①光電変換効率の向上、②太陽電池の信頼性向上、である。このような薄膜型太陽電池の高性能化には、構成部材の特性向上が必須である。

透明電極材料は、太陽電池の構造に関わらず、光吸

収層より先に太陽光が透過する表面電極として使用されるため、広い波長領域に渡って優れた光透過性を有することと、光吸収層中での光路長を増加させるために高い光散乱能を有すること、が重要な要求特性となる。

さらに、太陽電池の高い信頼性の確保のために、これら透明電極材料にも高い信頼性が要求されている。

3. 太陽電池用新規透明電極材料の特性

[1] 開発材料の特徴

本稿では、3種類の開発材料を紹介する。特徴を表1にまとめる。各材料ともに、抵抗、透過率、信頼性、あるいは膜表面形状にそれぞれ特徴があり、薄膜型太陽電池の透明電極材料として適宜選択されて利用することができる。以下に開発材料個別に特徴を詳細に示す。

[2] ITO-X膜の特徴

ITO (Indium-Tin-Oxide) 膜は、膜厚200nm以下でも高信頼性が得られるため、フレキシブル基板を用いた太陽電池を中心に使用されている。中でも、赤外領域を高透過率化するためにSn添加量を調整したSnO₂を5重量%、もしくは10重量%添加したITO膜が用いられることが多い。

室温成膜後に結晶化処理を施し、膜厚150nmとして作製したITO-X膜と現行材料の電気光学特性、信頼性

表1 当社開発材料の特徴

開発材料	特徴
ITO-X	・低抵抗と赤外領域の高透過率の両立 ・高信頼性
ZAO-X	・低抵抗と赤外領域の高透過率の両立 ・高信頼性 ・高ヘイズ率 ・スプーンカット形状の凹部を有する表面構造
ZAO-S1	・薄膜（膜厚500nm以下）での低抵抗と高信頼性の両立

を図1に示す。今回開発したITO-X膜は、現行材料の中でも赤外領域の透過率の高いITO (SnO₂:5重量%)膜と同等の抵抗を維持しつつ、波長800nm以上の赤外領域でさらに高い透過率を示している。また、温度85°C-相対湿度85%の環境下での信頼性試験の結果、極めて高い信頼性を有することも判明した。すなわち、ITO-X膜は優れた電気光学特性を有するとともに高い信頼性も有している。

このような特性を有するITO-X膜は、化合物系太陽電池の透明電極材料として有望と考えられるため、太陽電池特性を評価した。

具体的には、ITO-X膜と現行材料のITO (SnO₂:5重量%)膜を用い、CIGS (Cu (In_{1-x}Ga_x) Se₂)系太陽電池セルを作製し、太陽電池特性を評価した。その結果、光電変換効率の向上を確認している。

このようにITO-X膜はCIGS系太陽電池を中心とした化合物系太陽電池の透明電極材料として有望である。また、高信頼性であることから、薄膜シリコン系太陽電池の透明電極材料等への適用が期待される。

[3] ZAO-X膜の特徴

ZAO (Al-doped Zinc Oxide) 膜は、ITO膜よりも優れた透明性を示すことから、薄膜シリコン系太陽電池、化合物系太陽電池の透明電極材料として広く利用されてきている。

基板温度200°C、膜厚1000nmで加熱成膜したZAO-X膜の電気光学特性、信頼性をZAO膜の特性とともに図2に示す。ZAO膜は、Al添加量を低減することで赤外領域の透過率を向上させることが可能である。しかしながら、赤外領域の透過率の向上とともに信頼性が著しく悪化し、その両立が困難であった。

今回開発したZAO-X膜は赤外領域の透過率を向上させても、信頼性(温度85°C-相対湿度85%の環境下)の悪化を抑止し、赤外領域の高透過率と高信頼性の両立を実現した。さらに、ZAO-X膜は希塩酸を用いた湿式エッチングにより、広い波長領域に渡って高ヘイズ率(図3)の表面テクスチャ構造を形成することが可能であり、極めて良好な光散乱能を有することが判明した。

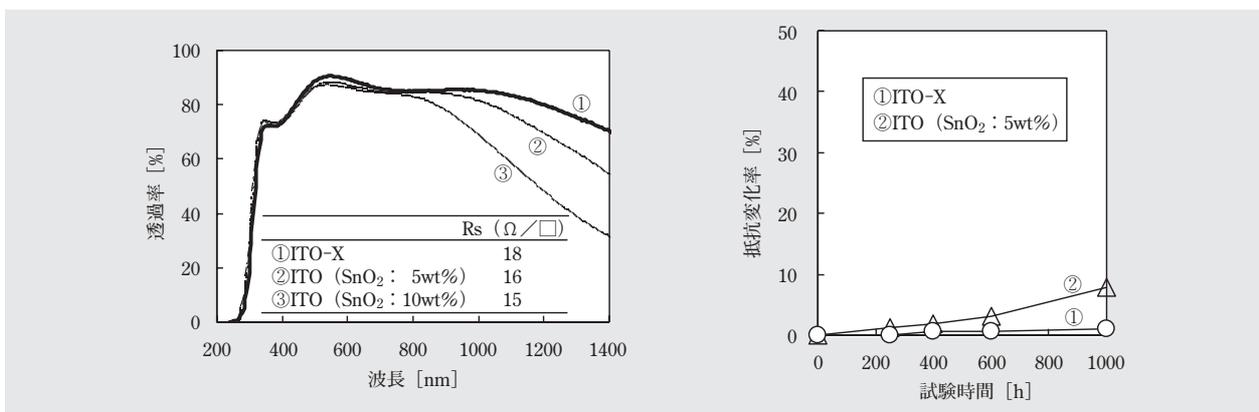


図1 ITO-X膜の電気光学特性と信頼性

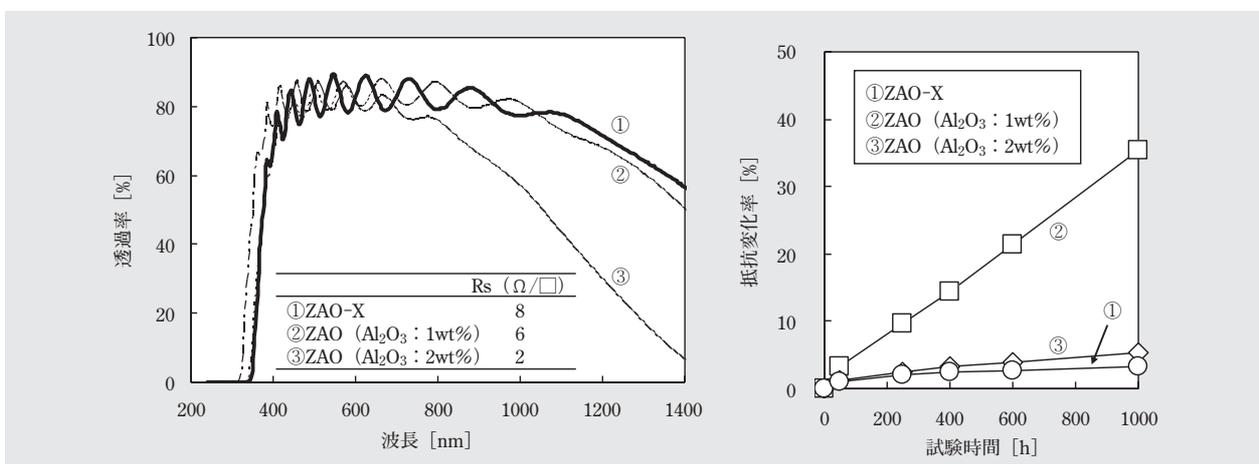


図2 ZAO-X膜の電気光学特性と信頼性

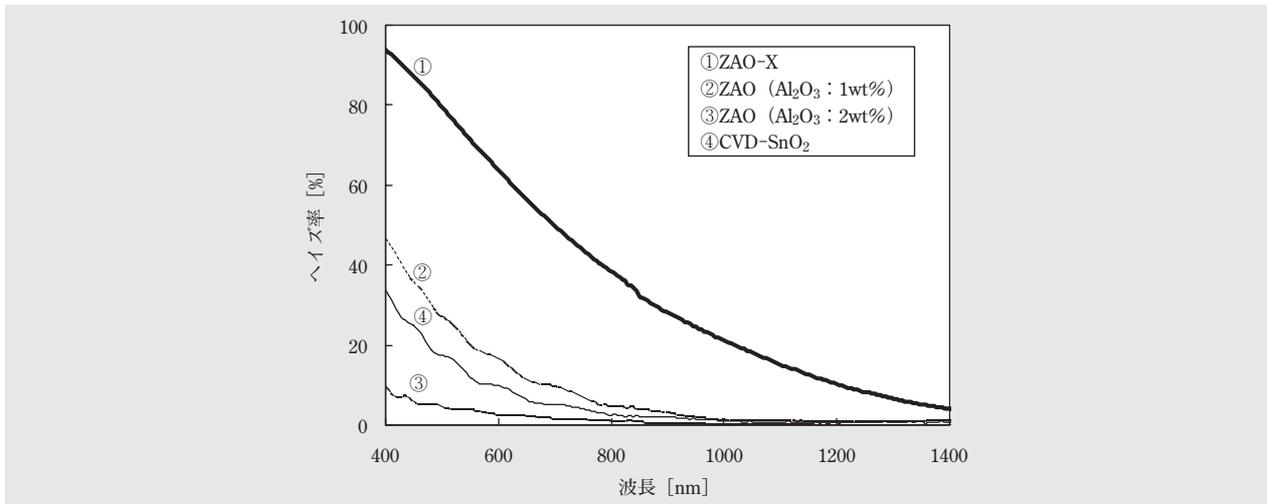


図3 ZAO-X膜のヘイズ率の波長依存性

このような特性を有するZAO-X膜は、薄膜シリコン系太陽電池の透明電極材料として有望と考えられるため、太陽電池特性を評価した。

具体的には、ZAO-X膜とZAO (Al_2O_3 : 1wt%、2wt%) 膜、CVDで成膜された市販の SnO_2 膜を用い、非晶質シリコン太陽電池セル、微結晶シリコン太陽電池セルをそれぞれ作製し、太陽電池特性を評価した^{1) 2)}。結果を図4に示す。なお、ZAO-X膜とZAO (Al_2O_3 : 1wt%、2wt%) 膜は、成膜後に希塩酸を用いた湿式エッチングで表面テクスチャ構造を付与した。

非晶質シリコン太陽電池セルの評価でZAO-X膜を用いた場合に交換効率9.2%を得た。この結果は、ZAO (Al_2O_3 : 1wt%、2wt%) 膜やCVDで成膜された市販の SnO_2 膜を用いた場合の交換効率6.6~8.2%を上回っている。交換効率の向上は、短絡電流密度の増大に起因するものであり、表面テクスチャ構造の適切な

付与により発現した効果である。

一方、微結晶シリコン太陽電池セルの評価でZAO-X膜を用いた場合には、CVDで成膜された市販の SnO_2 膜を用いた場合の変換効率よりも約1.3倍の高い変換効率を得られ、微結晶シリコン太陽電池セルにおいても変換効率向上の効果が確認できた。

このようにZAO-X膜は薄膜シリコン系太陽電池の透明電極材料として有望である。また、赤外領域で高透過率であり、かつ高信頼性であることから、CIGS太陽電池を中心とした化合物系太陽電池への適用も期待される。

[4] ZAO-S1膜の特徴

ZAO膜は、Al添加量の調整による抵抗制御と薄膜化による透過率制御により、薄膜での高透過率・低抵抗膜が可能である。しかしながら、ZAO膜は薄膜化することで著しく信頼性が悪化し、その両立が困難である。当社では、FPD用途向けとして耐環境性に優れたZAO-S1膜を開発している³⁾。このZAO-S1膜の太陽電池用途への展開を考え、抵抗、透過率、信頼性の評価を行った。図5に基板温度200℃で加熱成膜したZAO-S1膜の電気光学特性、信頼性をZAO-X膜、ZAO膜の特性とともに示す。なお、膜厚は各膜のシート抵抗がほぼ $10\Omega/\square$ となるように調整した。

ZAO-S1膜は低抵抗で、かつ膜厚300nmまで薄膜化することにより、波長1200nmまでの赤外領域を高透過率化できる。さらに、信頼性(温度85℃-相対湿度85%の環境下)の悪化を抑止することが可能であり、その両立を実現した。

このようにZAO-S1膜は、膜厚500nm以下の薄膜で優れた信頼性を有しており、CIGS系太陽電池を中心

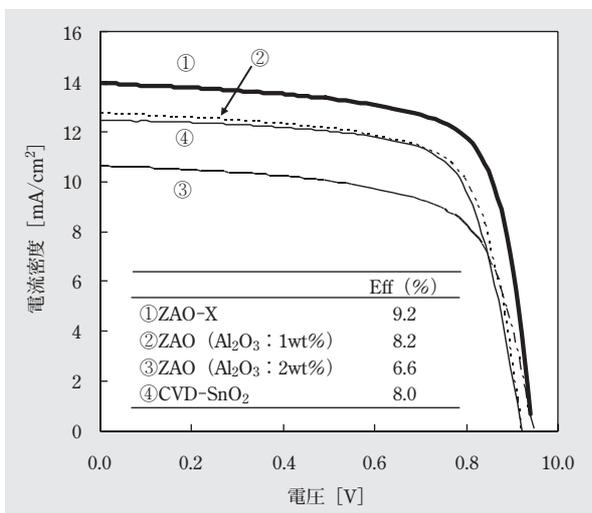


図4 非晶質シリコン太陽電池セルの特性

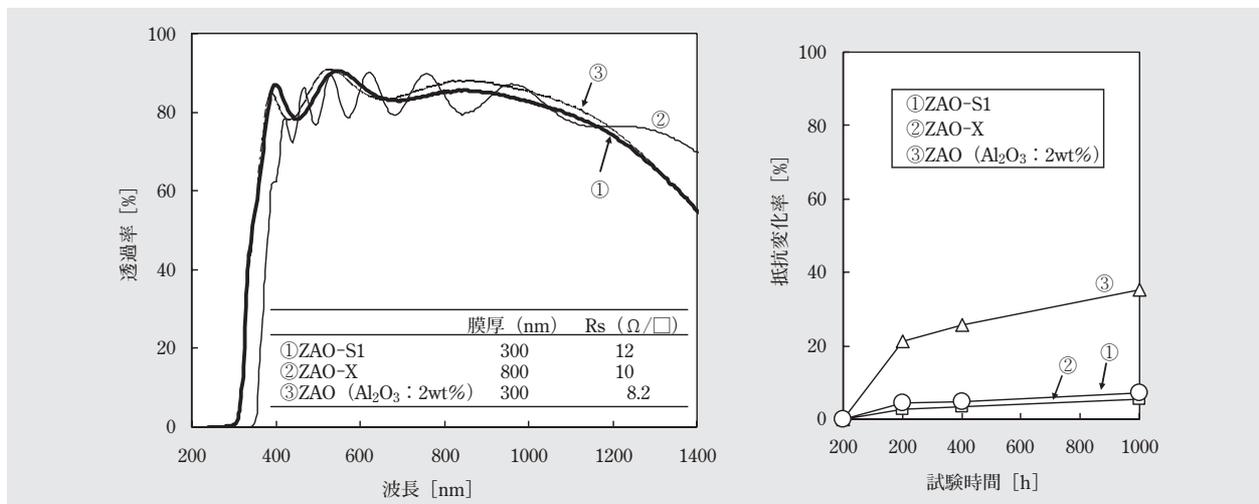


図5 ZAO-S1膜の電気光学特性と信頼性

とした化合物系太陽電池の透明電極材料や薄膜シリコン系太陽電池の透明電極材料として適用が期待される。

4. その他太陽電池用透明材料 (ZnO膜)

薄膜型太陽電池では、透明電極材料以外にも薄膜材料が広く用いられている。中でも、ZnO膜はCIGS系太陽電池等の化合物系太陽電池のバッファ層を中心に用いられている。

従来、スパッタリング法によるZnO膜の成膜は、ZnOターゲットの絶縁性が高いため、安定したDC放電が困難であり、RFスパッタリング法を中心に行われてきた。

当社では、独自のターゲット製造技術を駆使し、ZnOターゲットのDC放電の安定化に成功している。

このZnOターゲットを用い、DCスパッタリング法により薄膜を形成したところ、成膜時のスパッタガス中の酸素分圧を調整することで、用途に応じた高抵抗膜 (100 Ωcm 以上) を容易形成可能であることが判明した。

このように当社のZnOターゲットは、DCスパッタリング法により、現行のZnO膜と同等の特性を有する膜を成膜することが可能である。

5. 円筒ターゲット

当社は、これまでに高品質のITOプレーナータラゲットを中心にスパッタリングターゲットを製造・販売してきた。

さらに、近年、高品質なITO円筒ターゲットの開発

にも成功している (図6)。

円筒ターゲットはプレーナータラゲットと比較して、

- ・ターゲット全面がエロージョンとなるため、利用効率が高い。
 - ・高投入パワーが可能であるため、成膜速度が速い。
 - ・成膜時の異常放電現象が少なく、安定性に優れる。
- 等の特徴を持ち³⁾、太陽電池分野では有用と考えられる。

本稿で紹介した太陽電池用透明電極材料やZnO材料は、プレーナータラゲットのみならず、このような特徴を有する円筒ターゲットの製造が可能である。

6. まとめ

当社の太陽電池用透明電極材料について紹介した。各材料の特徴の詳細は、前記した通りであり、抵抗、



図6 当社円筒ターゲット

表2 適用が想定される太陽電池の種類

開発材料	薄膜Si系	化合物系
ITO-X		○
ZAO-X	○	
ZAO-S1		○
ZnO		○

透過率、信頼性、膜表面形状の特性に特徴を持たせたものである。表2に各材料の適用が想定される太陽電池の種類についてまとめた。

今後、その特徴を適宜選択することにより、太陽電池分野で幅広く利用されていくことを期待するとともに、新たな太陽電池や用途へ展開されることを望む。

参考文献

- 1) 内海健太郎、倉持豪人、飯草仁志、第57回応用物理学関係連合講演会予稿集、20a-TG-3 (2010)
- 2) Ihsanul Afdi Yunaz、Taweewat Krajangsang、Aswin Hongsingthong、小長井 誠、倉持豪人、飯草仁志、内海健太郎、第71回応用物理学会学術講演会予稿集、14a-ZB-4 (2010)
- 3) 内海健太郎、洪田見哲夫、東ソー研究・技術報告書、51、63 (2007)