

太陽電池用テクスチャ付SnO₂透明導電膜

旭硝子(株)応用商品研究所

機能表面グループ主席研究員 安達邦彦

The textured SnO₂ film for an a-Si solar cell

Kunihiro Adachi

Asahi Glass Co., Ltd R&D Center.

Abstract

Because of the relation between the optical absorption and the carrier concentration, the increase of the carrier mobility is more effective than that of the carrier concentration to improve the optical and electrical properties of the SnO₂ film for an a-Si solar cell. The hydrogen plasma post-treatment or the nitrogen atmosphere post-annealing is proposed for the effective way to improve film properties.

1. はじめに

透明導電ガラス基板を使用する太陽電池としてはアモルファスSi太陽電池が最も広く知られている。我々もアモルファスSi太陽電池への応用を目標として透明導電ガラスの開発を進めているが、標題である太陽電池用テクスチャSnO₂膜については昨年ニューガラスフォーラムの別の企画で報告したため、今回は膜の高性能化に焦点をあてて、SnO₂透明導電膜の性能改良について報告したい。

2. 透明導電膜に要求される性能と各種導電膜材料

太陽電池や表示素子の基板として使用される透明導電基板（透明導電膜をコートしたガラス）には、可視域での透明性と電気伝導性を同時に満足することが求められ、これを満たす膜材料

としてSnO₂をはじめITOやZnO、Cd_xSnO_y等が知られている。これらの中ではSnO₂が最も古くから知られている透明導電膜材料であり¹⁾、現在80%程度の可視光透過率と数10Ω／□のシート抵抗を満足するSnO₂膜がスプレー法、常圧CVD法等により作られている²⁾⁻⁴⁾。ITOは最も有名な導電膜材料であり、通常真空蒸着法またはスパッタリング法により生産されている。ITO膜はSnO₂膜よりも低抵抗になることから、液晶等の表示素子用電極として使用されることが多い⁵⁾。SnO₂とITO以外の材料は現在のところ導電膜材料として広く使われてはおらず、ZnOは数年前までは導電膜材料としてよりも誘電体膜材料として有名であった⁶⁾⁻⁷⁾。

一方Cd_xSnO_yはITOと同程度の性能が期待できるが、毒性の面からこの材料も広く使用されるには至っていない⁸⁾。

3. SnO_2 膜の高性能化

3. 1 光吸収物質の削減

SnO_2 膜を高性能化するためには、膜とガラスの屈折率差による反射損失が所与の値であることから、可視域での光吸収原因と導電性の阻害原因を明らかにし、これらについて必要な対策を講じれば、「可視域での透明性」と「導電性」は向上できそうに思われるが、 SnO_2 や ITO等の酸化物系導電膜の場合には、可視域での透明性を低下させる原因が膜中に存在する光吸収性物質による光吸収と伝導電子による光吸収の2つに分類され、特に後者が膜の導電性と密接に関係する量であることから、両者を同時に改良することは見掛けほど容易なことではない。

SnO_2 膜の高性能化を図るには、まず膜中に存在する光吸収性物質を減少させることが必要である。この作業は膜の導電性に影響を与えないもので、光吸収性物質（主として低級酸化物と光吸収性酸化物）の削減についてはできる限り進めておくことが望ましい。膜中の低級酸化物を減少させるためには、スプレーや CVD等の熱分

解法の場合には、反応系の選定と基板温度の設定が極めて重要であり、反応が完結するだけの熱エネルギーを供給してやる必要がある（図1）。また、導電性を改善するためのドーパント材料の選択も重要である。ドーパントにアンチモンを用いると膜中に酸化アンチモンによる光吸収が発生する¹⁾。このため、高性能な SnO_2 膜には通常ドーパントとしてフッ素が使用される。

3. 2 導電膜の透過率と電気特性

導電膜の電気特性と透過率が独立に制御できる量であれば膜性能の改良にとって好都合なのだが、 SnO_2 は導電キャリアが電子であることから、膜の透過率と電気性能（導電性）を改良するには、透過率と導電性を調整しながら太陽電池用基板としての最適点を探索していく作業を進めなくてはならない。

SnO_2 と同様に導電キャリアが電子である ITOについて、ドルーデの式に基づいて解析を行った結果を図2に示す。この結果から、ITO（導電膜）の近赤域におけるカットオフ波長（プラズマ波長）はキャリア濃度の増加に伴い短波長側にシフトすることがわかる。

自由電子による光吸収がプラズマ波長で最大

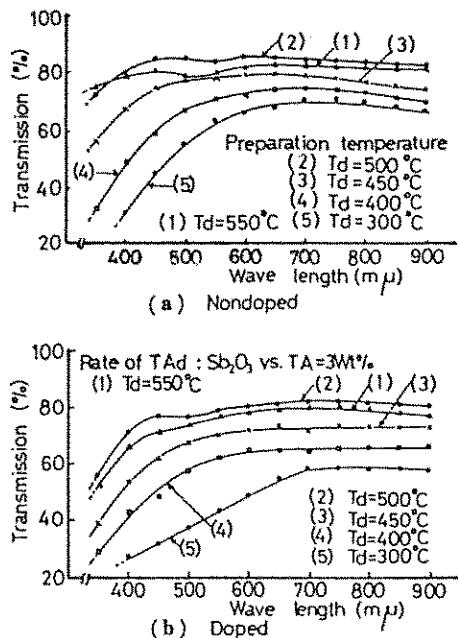


図1 SnO_2 膜の作製温度と透過率の関係¹⁾

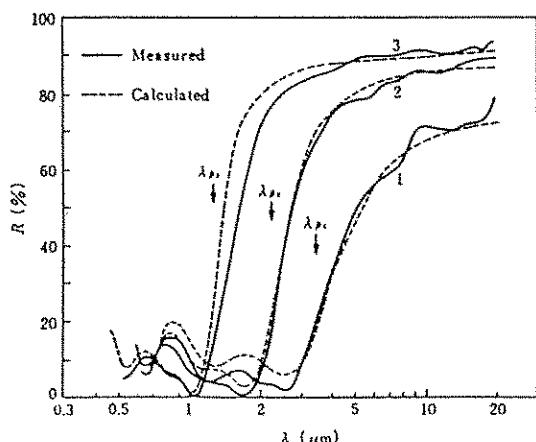


図2 ITO膜における電気特性と透過率の関係¹⁰⁾

になることから、導電膜のキャリヤ濃度を増加させると近赤外域にあるプラズマ波長が短波長側（可視域側）に移動し、可視域の長波長側に自由電子による吸収が発生するはずである。同様の現象は SnO_2 膜の場合にも想定されるから、導電性を向上させるために膜中の導電キャリヤ（電子）を増加させると、近赤外線側から可視域に自由電子による吸収の裾が入り込み、結果的に可視域の長波長側で導電膜の透過率が低下してしまうことになる。

図3はフッ素ドープの SnO_2 膜についてHF量（キャリヤ濃度に相当）と光吸収量を測定した結果である。図からわかるようにHF量の増加に伴い光吸収量の増加が観察されるが、HF量の増加による光吸収量の増加域が単に長波長域のみならず可視域全体に広がっていることもわかる。これはHFの増加がプラズマ波長の移動以外にも SnO_2 の膜質に影響を与えていていることを示唆しているが、詳細についてはわかっていない。導電膜を抵抗化する観点から導電キャリヤは多いほど有利だが、種々の SnO_2 膜について可視域での吸収計数を測定してみると、図4に示すように吸収係数とキャリヤ濃度の間には明らかに相関がある。すなわち膜の導電性を向上させるた

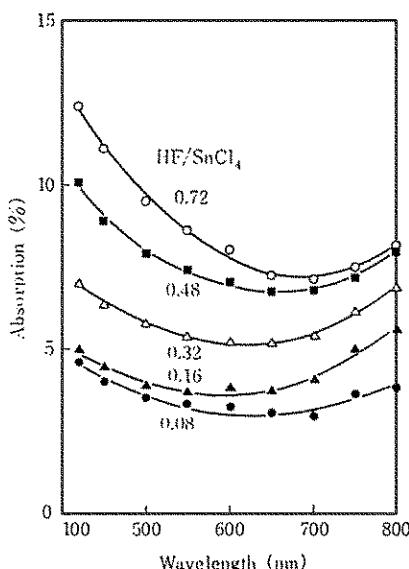


図3 HF量と吸収量の関係¹¹⁾

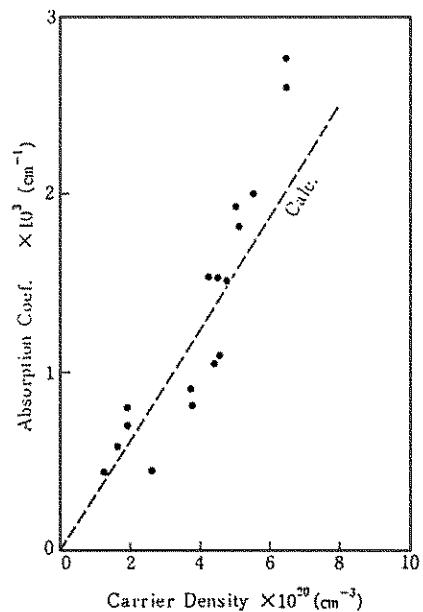


図4 キャリヤ濃度と吸収係数の関係¹¹⁾

めにはキャリヤ濃度が高いことが好ましいが、導電膜の透過率を向上させるためにはキャリヤ濃度を極力低下させることが必要だということになる。

3. 3 高透過・低抵抗を満たす

SnO_2 導電膜

以上の検討から、高透過率で低抵抗の導電膜を作製するためには、キャリヤ濃度を減少させることにより透過率を向上し、一方でキャリヤ易動度の高い導電膜とすることにより導電性を確保することが重要であると結論される。

多結晶膜のキャリヤ易動度は結晶粒子内部の易動度か結晶粒界における易動度のいずれかにより律速されておるはずであり、通常は結晶粒界を通過する速度が律速になっていると考えられている。そこで、フッ素ドープ SnO_2 膜について結晶を構成する陰イオン元素を分析したところ、キャリヤ濃度の低い膜の場合には酸素のみが検出され、キャリヤ濃度が高い膜の場合は酸素に加えてフッ素も検出された¹²⁾。キャリヤ濃度の高い膜でフッ素が検出されたことは、

測定器の検出感度を考慮すると膜中に生成キャリヤの10倍以上のフッ素が存在することになる。すなわちキャリヤ濃度の高い膜では、過剰のフッ素がキャリヤの散乱中心として作用するため結晶内部の易動度が制限され、これが膜全体の易動度の律速になっていることが予想される。これに対してキャリヤ濃度が低い膜では過剰なフッ素による散乱効果は減少するものの、粒界がキャリヤのポテンシャル障壁として作用するため、粒界での易動度が膜全体の易動度の律速になってくるものと予想される。粒界は酸素のパスとなるため粒の表面には強度に酸化された相が析出しやすいとされている。粒表面に形成される疑似空乏層が電子のポテンシャル障壁になっているならば、酸化層を還元することにより易動度は上昇するはずである。

図5は種々のキャリヤ濃度のSnO₂膜に対して水素プラズマを作用させ、膜の表面から還元したときの易動度の変化を測定した結果である。キャリヤ濃度が $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上の膜の場合には水素プラズマの照射により易動度の変化は認められないが、キャリヤ濃度が $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下の膜の場合には水素プラズマの照射により大幅な易動度の上昇が認められる。また図6に示すように、いずれの膜も短時間の照射であれば、光吸収量もほとんど変化しないことがわかる。

高透過・低抵抗をみたすSnO₂膜を作製するた

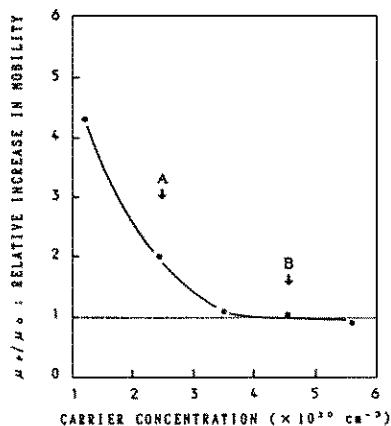


図5 水素プラズマ照射による易動度の変化¹²⁾

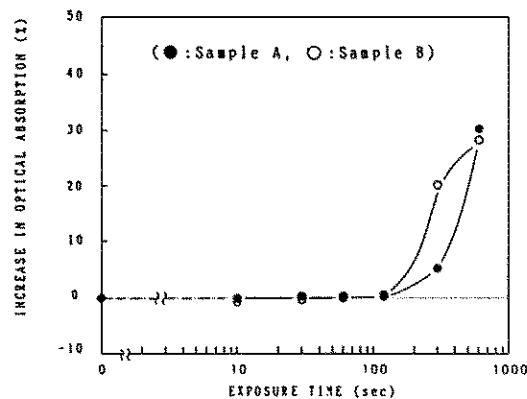


図6 プラズマ照射による光吸収の変化¹²⁾

めには、低キャリヤ濃度・高易動度の膜を得る必要があるわけだが、このための方法として、低キャリヤ濃度の膜を作製し、成膜後に還元処理を行う手法は極めて有力な処方である。還元処理の方法は必ずしも水素プラズマによる必要はなく、たとえば図7に示すように、窒素雰囲気でのアニール処理によっても十分に効果を上げることができる。

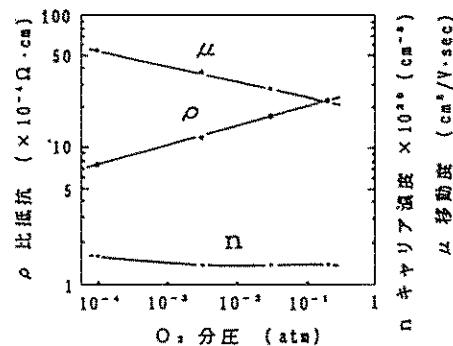


図7 SnO₂膜のアニール雰囲気と電気特性¹³⁾

4. おわりに

アモルファス太陽電池の基板への応用を目指して開発を進めているSnO₂透明導電膜について、透過率と導電性の観点から性能を改良するための手法についてまとめてみた。この方面に関心のある諸兄のご参考になれば幸いである。

5. 参考文献

- 1) 石川朝邦 窯業協会誌66 (1958) C250
- 2) E. Shanthi et al. J. Appl. Phys. 51 (1980) 6243
- 3) K. Adachi et al. Proc. of the 10th int. conf. on CVD (1987) 999
- 4) 八馬進他 旭硝子研究報告39 (1989) 327
- 5) 石橋暁 機能材料12 (1992) 29
- 6) 宮崎正美他 第42回応用物理学関係連合講演会 (1995) 448
- 7) T. Minami et al. Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) L280
- 8) S. Schiller et al. Thin Solid Films 96 (1982) 113
- 9) 川俣栄一他 応用物理46 (1977) 490
- 10) 野口悟他 旭硝子研究報告28 (1978) 25
- 11) 後藤芳夫他 旭硝子研究報告37 (1987) 13
- 12) K. Sato et al. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (1988) 267
- 13) 池田徹他 第39回応用物理学関係連合講演会 (1992) 373

(33頁からの続き)

- Proc. of the 3rd IU-MRS Int. Conf. on Advanced Materials, August 31-September 4, 1993, Tokyo, Japan
- 12) H. Koinuma, K. Fujito, R. Tsuchiya, and M. Kawasaki, Physica C 235-240, 731 (1994).
 - 13) M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto, and H. Koinuma Science, 266, 1540 (1994).
 - 14) M. Nantoh, T. Hasegawa, W. Yamaguchi, K. Kitazawa, M. Kawasaki, K. Fujito,

and H. Koinuma, Appl. Phys. Lett., submitted.

- 15) D. A. Bonn, R. Liang, T. M. Riseman, D. J. Baar, D. C. Morgan, K. Zhang, P. Dosanjh, T. L. Duty, A. MacFarlane, G. D. Morris, J. H. Brewer, W. N. Hardy, C. Kallin, and A. J. Berlinsky, Phys. Rev. B47, 11314 (1993).
- 16) D. A. Wallman, D. J. Van Harlingen, W. C. Lee, D. M. Ginsberg, and A. J. Leggett, Phys. Rev. Lett., 71, 2134 (1993).