Si 系薄膜太陽電池用透明導電酸化膜付きガラス基板

旭硝子株式会社　中央研究所
神 戸　美 花

Transparent Conductive Oxide Thin Film Coated Glass Substrates for Si Based Thin Film Solar Cells

Mika Kambe
Corporate Research Center, Asahi Glass Co., Ltd.

1．はじめに

太陽電池は，半導体の光電効果を利用して，太陽光エネルギーを直接電力へと変換する。太陽は半永久的に輝き続け，また，半導体の光電効果も半永久的であるため，地球に優しい，再生可能エネルギー源として，太陽光発電が注目されている。様々な種類の太陽電池の中でも，薄膜シリコン系太陽電池は使用するシリコンの量が少ないといった理由などから注目されている。

我々は，1980 年代から，アモルファスシリコン薄膜（a-Si : H）太陽電池用透明導電酸化膜（TCO）付きガラス基板の開発を始め，様々な表面形状を有するフッ素添加酸化スズ（SnO_2 : F）薄膜の作製に取り組み[1]，「Asahi type-U」の開発に成功している[2]。

〒221-8755　横浜市神奈川区羽沢町 1150
TEL　045-374-7162
FAX　045-374-8863
E-mail : mika-kambe@agc.co.jp

近年，薄膜シリコン太陽電池への期待が増す中で，更なる性能向上を目的として，アモルファスシリコン／微結晶シリコン薄膜のタンデムなど多接合太陽電池が研究され[3]，生産されるようになっている[4]。この新たな構造の薄膜シリコン太陽電池に適した TCO としては，SnO_2 : F 薄膜のほかにも，ZnO 薄膜が研究され，変換効率向上の成果をあげている[5,6,7]。

本稿では，弊社における SnO_2 : F 薄膜の高ヘイズ率化についての研究成果を紹介する。はじめに，薄膜シリコン太陽電池用基板に求められる特性について紹介する。次に，作製した高ヘイズ SnO_2 : F 薄膜「type-HU」の特性について述べた後，type-HU 上に作製した微結晶 Si 太陽電池の特性，a-Si : H 太陽電池の特性，アモルファス／微結晶シリコンタンデム太陽電池の特性について紹介する。最後にこれからの研究課題と今後の展開について述べる。

2．薄膜シリコン太陽電池用透明導電膜に求めらる特性

薄膜シリコン太陽電池は，何らかの基板上に製膜されている。薄膜太陽電池はその構造と製膜する順番から，2種類に分類することができる。スーパーストレート型は，太陽光入射面であるガラス板などの透光性絶縁基板上に，TCO／半導体層／裏面電極という順に製膜される。また，サブストレート型では，絶縁基板上に裏面電極／半導体層／TCOの順に製膜され，TCOの上面に保護材としてカバーガラスや透光性樹脂などが用いられる。集積化のしやすさと，ガラス基板がそのまま保護材となるなどの理由から，薄膜シリコン太陽電池では，スーパーストレート型が多く利用されている。

スーパーストレート型の薄膜シリコン太陽電池を作製する場合，そのTCOに求められる特性は，①太陽電池の感度領域での高光透過率，②低抵抗，③均一で光散乱が可能な表面テクスチャ，さらに，④太陽電池の窓層であるp層との小さな接触抵抗，⑤太陽電池製膜条件での還元雰囲気に対する化学的安定性があげられる[8]。一般に，TCOとして用いられる材料は，In_2O_3：Sn（ITO），SnO_2：F，ZnO，さらに，アモルファスIn–Ga–Zn–O，Zr[9]やH[10]を添加したIn_2O_3など多数あげられる。この中で，上記①～⑤すべての条件を満たすのは，SnO_2：FとZnOである。

図1は，アモルファスシリコン薄膜（a–Si：H）太陽電池用TCOとして利用されている「Asahi type–U」の表面SEM像である。Type–U表面の均一なピラミッド形状は，a–Si：H太陽電池の開放電圧Voc，曲線因子FFを低下させることなく，短絡電流Jscを向上させることが可能である。Jscが向上する理由として，表面のピラミッド形状によって①TCO/a–Si：H界面に中間屈折率層が形成され，界面反射損失が低減し，a–Si：H層への入射光量が増加する。②TCO/a–Si：H界面で入射光が散乱され，a–Si：H層内での光路長が増加し，光吸収が増加するためと考えられている[11]。

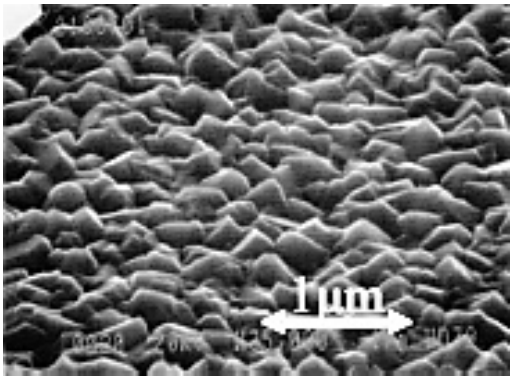

図1 “type–U”SnO_2：F薄膜の表面SEM像。

単接合のa–Si：H太陽電池の光感度が波長800 nm程度までなのに対して，アモルファスシリコン／微結晶シリコン薄膜のタンデム太陽電池は波長1100 nm程度まで光感度を有する[12]。そこで，TCO付きガラス基板も，より長波長領域での高光透過率化が求められる。さらに，微結晶シリコンの光吸収機構は，アモルファスシリコンと異なって，間接遷移型のため，吸光係数が小さいので，微結晶シリコン層内での光路長が伸びるような光閉じ込め性能が求められる。光閉じ込め性能向上のためには，散乱性能に関する特性，ヘイズ率が多接合シリコン太陽電池の感度領域で高いことが要求されている。

300～1100 nmという，広い波長領域での高光透過率と高ヘイズ率とを両立させる手段として，ZnO薄膜の研究がなされてきた。ZnO薄膜はSnO_2：F薄膜と比較して，微結晶シリコン薄膜製膜条件などの水素による強い還元雰囲気に対する化学的安定性が高いという利点がある。表面に凹凸が形成されたZnO薄膜の作製法には大きく2種類ある。マグネトロンスパッタでAl添加ZnO薄膜などを作製し，塩酸でエッチングする方法[7,13]や，低圧CVDで作製したB添加ZnO薄膜[5]は，高光透過率と高ヘイズ率を両立しており，薄膜シリコン太陽電池の

変換効率向上に寄与している。

弊社では，type–U の SnO_2：F 薄膜の研究を基に，多接合薄膜シリコン太陽電池の変換効率向上のために，高光透過率化，化学的安定性の向上[14,15]，さらに，SnO_2：F 薄膜の高ヘイズ率化を課題として研究を進めてきた。

3．高ヘイズ SnO_2：F 薄膜の作製と特性

高ヘイズ率を有する SnO_2：F 薄膜は，常圧熱 CVD により，ソーダライムガラス基板上に作製した。図 2 に，常圧熱 CVD 装置の概略を示す。洗浄したガラス基板を搬送ベルトで運びながら，ヒーターで加熱し，数箇所のガス吐出口の下を通過させて，SnO_2：F 薄膜付き基板を作製した[16,17]。

SnO_2：F 薄膜の表面形状を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察し，原子間力顕微鏡（AFM）で測定した。AFM データより，高さ分布と二乗平均（RMS）表面粗さを求めた。SnO_2：F 薄膜付きガラス基板の分光ヘイズ率を，積分球を用いて測定した透過率（T_{total}）と，積分球を用いないで測定した直達透過率（T_{direct}）から，式「$Hz = (T_{total} - T_{direct}) / T_{total}$」を用いて求めた。また，$SnO_2$：F 薄膜付きガラス基板の吸収率は，分光透過率（$T_{total}$），反射率（$R_{total}$）を浸液法[16]を用いて測定し，$100 - T_{total} - R_{total}$ から求めた。浸液法とは，高屈折率（n＝1.74）で透明なジヨードメタン CH_2I_2 液を石英基板と SnO_2：F 薄膜付きガラス基板で挟んだ状態で，分光特性を測定する方法である。

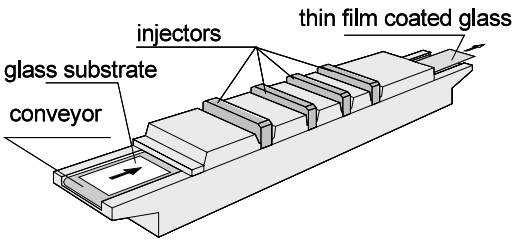

図 2　常圧熱 CVD 装置の概略図。原料吐出口の数は製膜したい層の種類や数によって増減可能。

図 3 に作製した高ヘイズ SnO_2：F 薄膜の表面 SEM 像を示す[18]。新規に開発した SnO_2：F 薄膜は，サブミクロンサイズのピラミッドで覆われた，ミクロンサイズの丘が点在する，“ダブルテクスチャ（W テクスチャ）”構造を有している。表面のピラミッドテクスチャはシリコン薄膜との中間屈折率効果と短波長の光散乱とに寄与している。また，ミクロンサイズの丘は長波長の光散乱に寄与している。弊社では，SnO_2：F 薄膜の製膜条件の制御により，サブミクロンサイズのピラミッドテクスチャの大き

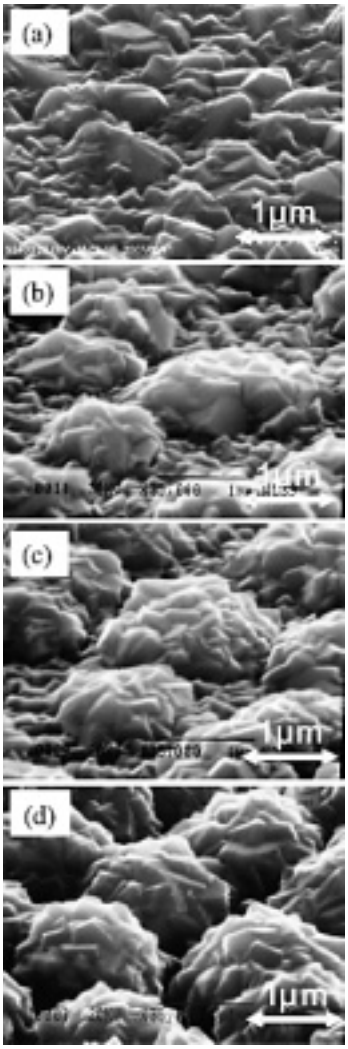

図 3　“type–HU” SnO_2：F 薄膜の表面 SEM 像。[18]

さを制御できる。さらに，ミクロンサイズの丘の密度と高さも，製膜条件によって制御可能である。製膜条件の繊細な制御は，オフラインTCO製膜という，板ガラス成形プロセスと切り離されているが故の，製膜条件の自由度の高さが有利に働いている。

AFMから求めたRMS表面粗さは図3-(a)，(b)，(c)，(d)，それぞれ，65，109，122，155 nmであり，図1に示してあるtype-Uは45 nmであった。さらに，AFMから求めた高さ分布曲線を図4に示す。Type-Uの高さ分布曲線にはピークが1つしかなく，高さ300 nmで度数分布がゼロとなっている。このことから，ピラミッドテクスチャの高さは300 nm程度であることがわかる。一方，Wテクスチャ構造を有するSnO_2：F薄膜の高さ分布曲線にはピークが2つある。高さ100～200 nmに存在するピークはサブミクロンのピラミッドテクスチャを反映しており，300～500 nmのピークは大きな丘の高さを反映している。また，凹凸の高さは，最もRMS表面粗さが大きい試料で，650 nm程度であることがわかる。

図5に，図1・3に示したSnO_2：F薄膜付きガラス基板の分光ヘイズ率を示す。図5中(e)で示しているtype-Uは，微結晶Si薄膜が感度を有する波長800 nm以上の長波長領域でのヘイズ率は5%を下回っている。一方，Wテクスチャ構造を有するtype-HUは，波長800 nmを超える長波長領域でも高いヘイズ率を示し，波長1200 nmでも50%のヘイズ率を示す試料もある。Type-HUの分光ヘイズ率は，Wテクスチャの形状を制御することにより変化させることができる。図6に，浸液法で求めた各

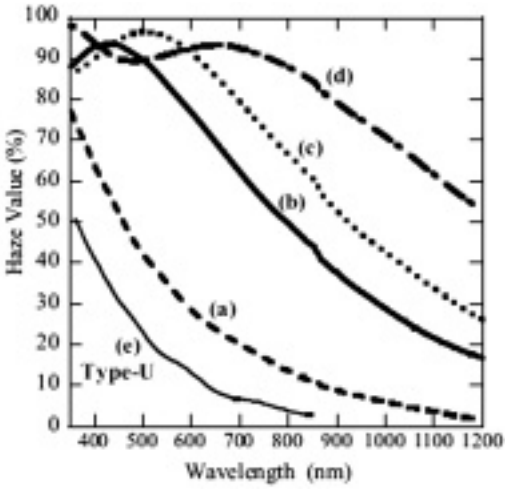

図5　図1，3で示してあるTCO付きガラス基板の分光ヘイズ率。[18]

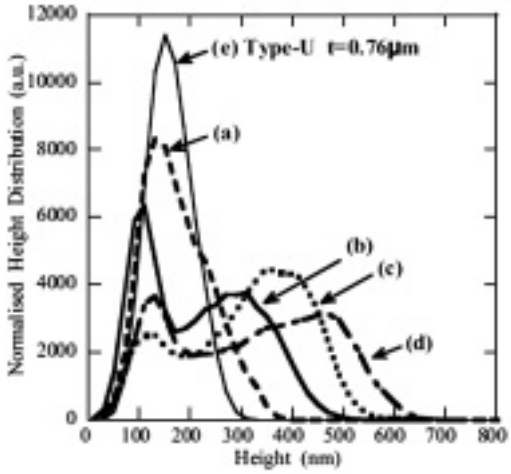

図4　図1，3で示してあるSnO₂：F薄膜の表面凹凸高さ分布曲線。[18]

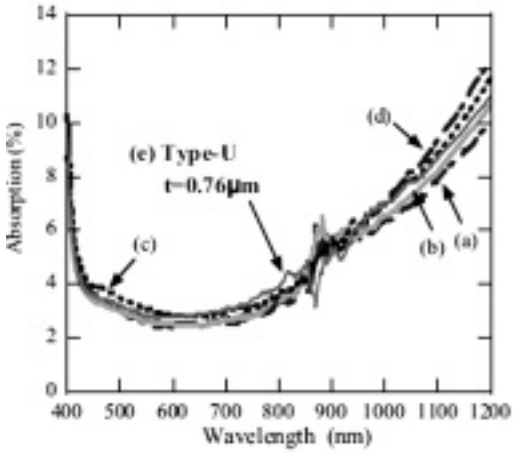

図6　図1，3で示してあるTCO付きガラス基板の吸収率。[18]

SnO_2：F 薄膜付きガラス基板の吸収率を示す。type–HU 基板は，type–U と比較して分光ヘイズ率も表面凹凸も増加しているかかわらず，type–U と同等の低い吸収を示していることがわかる。浸液法は，屈折率 1.74 のジヨードメタンによって，SnO_2：F 薄膜の表面テクスチャを埋めることにより，SnO_2：F 薄膜の光散乱が低減され，SnO_2：F 薄膜付きガラス基板の透過・反射率を正確に測定する方法である。高ヘイズ率を有する透明導電膜付きガラス基板は，積分球を用いても散乱光を全て収集することが困難である。そのため，浸液法を用いない場合，ヘイズ率が高いほど透過率が低いという測定誤差が生じやいので，注意を有する。

4．高ヘイズ SnO_2：F 薄膜付きガラス基板への微結晶 Si 薄膜太陽電池の作製と特性

Type–HU 基板上に微結晶 Si 薄膜太陽電池を作製して評価した[19]。SnO_2：F 付きガラス基板には，type–U（図 1）と，type–HU の図 3 の (a), (c), (d) で示してある試料を用いた。Type–U，type–HU，どちらの SnO_2：F 薄膜にも，耐水素プラズマ性能を付与するために，厚さ 20 nm の Ga 添加 ZnO（GZO）薄膜をマグネトロンスパッタで製膜した。薄膜シリコン層は全て RF プラズマ CVD で作製した。I 層製膜時の水素希釈率［H_2］／［SiH_4］比は 75 とした。n 層にはアモルファスシリコンを製膜した。p/i/n/GZO/Ag 層それぞれの膜厚は，30 nm／1 μm／40 nm／20 nm／200 nm であり，セル面積は 0.25 mm^2 である。

図 7 に，作製した微結晶シリコン薄膜太陽電池の分光感度を示す。分光ヘイズ率が高いほど，長波長感度が向上していることがわかる。分光感度から求めた電流値は，type–U で 13.4 mA/cm^2，最もヘイズ率の高い type–HU（d）で 18.1 mA/cm^2 と，対 type–U 比 35% も向上している。しかし，最もヘイズ率の高い type–HU（d）では，短波長感度が他の基板と比較して低下している。そこで，−0.3 V の逆バイアスを太陽電池に印加して分光感度を測定したところ，type–HU（d）の短波長感度が type–U と同等になった。よって，type–HU（d）基板上に作製した電池の短波長感度が低い原因は，p 層での光吸収が増加したためではなく，p/i 界面付近の i 層の欠陥が密度が高く，キャリアの収集が十分にされていないためと考えられる。よって，p/i 界面に欠陥を生成させない TCO の表面形状の探索が望まれる。一方では，弊社での微結晶 Si 薄膜の製膜条件最適化が不十分であるため，製膜条件を改善することにより，更なる高効率化が期待できる。

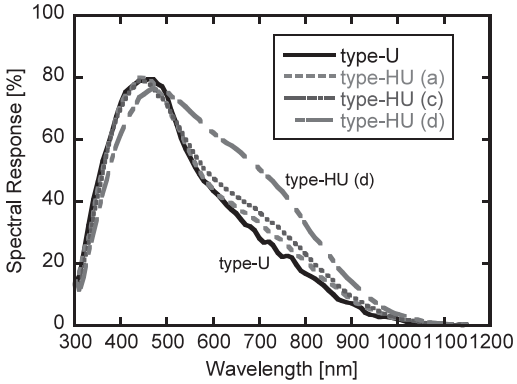

図 7　様々な TCO 付きガラス基板上に作製した微結晶 Si 薄膜太陽電池（i 層＝1 μm）の分光感度。図中 (a) (c) (d) は図 3〜6 中の試料と対応している。

5．高ヘイズ SnO_2：F 薄膜付きガラス基板への a–Si : H 薄膜太陽電池の作製と特性

これまで，type–HU 基板上に微結晶 Si 薄膜太陽電池を作製してきたが，タンデム型薄膜シリコン太陽電池の場合，SnO_2：F 薄膜上に製膜されるのは，アモルファスシリコン薄膜太陽電池である。前章の微結晶シリコン薄膜太陽電池での検討から，SnO_2：F 薄膜の表面粗さが大きいと，p/i 界面の欠陥密度が増加することが示唆されているが，アモルファスシリコンのトップ層が製膜された後には，表面粗さは緩和

されていると予想できる。また，一般に柱状成長する微結晶シリコン薄膜よりも，特定の構造を有しないアモルファスシリコン薄膜の方が，SnO_2：F 薄膜の表面形状に対して，太陽電池の特性はそれほど敏感で無いと期待できる。

そこで，図 8 に示すような (i) ピラミッドテクスチャ基板と (ii) W テクスチャ基板にアモルファスシリコン薄膜太陽電池を作製した[20]。P 層での B_2H_6 添加量が高い場合や，p 層の膜厚が薄い場合には，W テクスチャの Voc がピラミッドテクスチャの Voc よりも低い値を示した。しかし，B_2H_6 濃度と p 層膜厚の最適化を行った結果，図 9 に示すように，Voc と FF はピラミッドテクスチャでそれぞれ 0.82 V，0.72，W テクスチャで 0.82 V，0.71 と，同等の値が得られた。また，図 9 から判るように，短絡電流値 Jsc は W テクスチャを用いても向上しなかった。この原因としては，アモルファスシリコン薄膜の長波長感度が小さいために，高ヘイズ率による電流向上の効果が得られなかったと考えられる。

次に，W テクスチャの表面ピラミッドは，短波長における透明導電膜／シリコン界面において，中間屈折率層を形成するという，重要な役割を果たしていることを示す[21]。

図 10 に示すような，表面ピラミッドの大きさが異なる表面の type-HU 基板上に，アモルファスシリコン薄膜太陽電池を作製した。表面のピラミッドテクスチャの大きさは試料(a)＞(b)＞(c)の順に小さくなっていることが図 10 からわかる。図 10 の TCO 基板上に作製したアモルファスシリコン薄膜太陽電池の分光反射率をガラス面から測定した結果を図 11 に示す。図 11 から，表面テクスチャが小さくなるにしたがって，セル反射率は(a)＜(b)＜(c)と増加している。このとき，分光感度もセル反射率に対応し，(a)＞(b)＞(c)の順に短波長感度が減少した。なお，この分光反射率の測定には積分球を用いていないので，散乱反射成分を測定できていないため，特に長波長領域では小さ

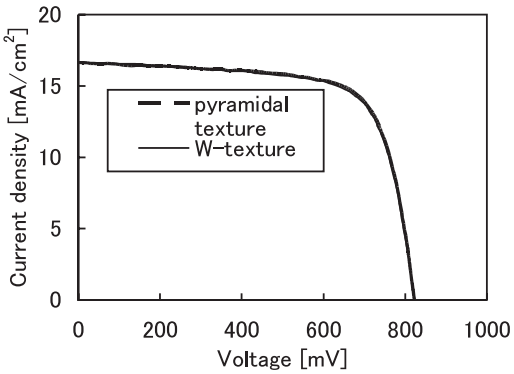

図 9　図 8 に示してある TCO 付きガラス基板上に作製した a-Si：H セルの電流-電圧特性。2 つの電流-電圧特性は重なっている。[20]

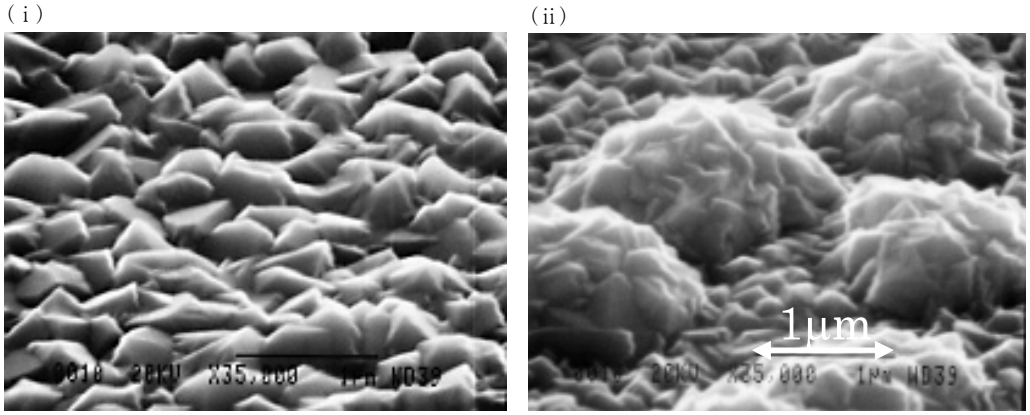

図 8　a-Si：H 太陽電池を作製したピラミッドテクスチャ基板(i)と W テクスチャ基板(ii)の表面 SEM 像。[20]

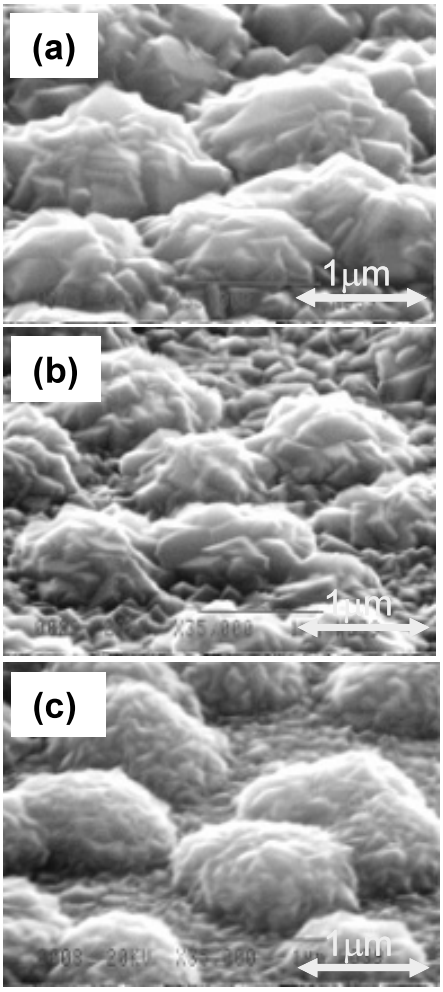

図10　表面ピラミッドサイズが異なる type–HU の表面 SEM 像。[21]

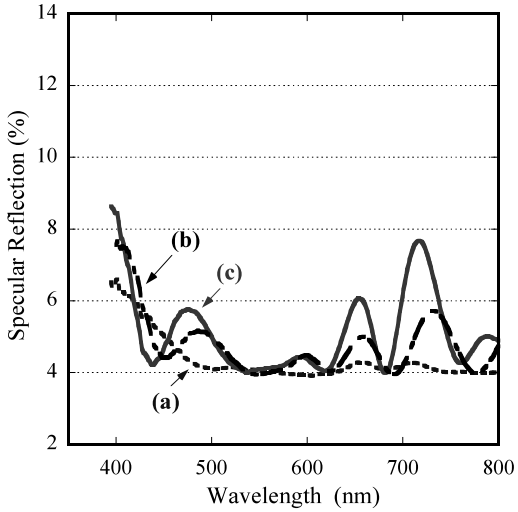

図11　表面ピラミッドサイズが異なる type–HU（図10）上に作製したアモルファスシリコン太陽電池の分光反射率。[21]

な反射率値を示している。

平坦な TCO 表面の方が，p 層の被覆性も良好になり，欠陥密度の低い Si 薄膜層が形成できると期待できる。しかし，SnO_2：F 薄膜とシリコン薄膜との屈折率差が大きいかぎりは，SnO_2：F 薄膜と Si 層界面での反射損失を低減するために，テクスチャ構造が必要である。

6．高ヘイズ SnO_2：F 薄膜付きガラス基板へのアモルファスシリコン／微結晶シリコン薄膜太陽電池の作製と特性

次に，アモルファスシリコン／微結晶シリコンタンデム太陽電池をピラミッド形状 SnO_2：F，高ヘイズ SnO_2：F 基板上に作製し，光閉じ込め性能を評価した。光活性層の厚さはトップのアモルファスシリコンセル，ボトムの微結晶シリコンセルそれぞれ 0.35，1.5 μm とし，トップ／ボトムセルの分光感度を求めた。

図 12 は，表面構造が異なる 2 種の SnO_2：F 薄膜（W テクスチャ，ピラミッド）に作製した，アモルファスシリコントップセル，および，

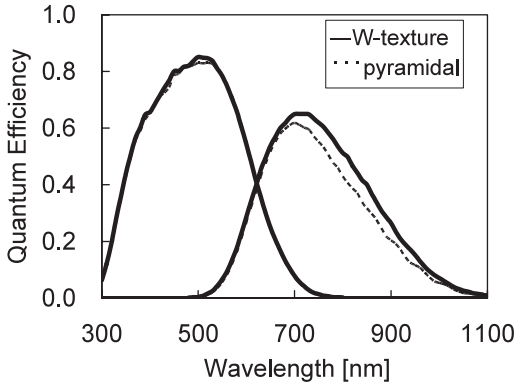

図12　表面形状が異なる 2 種の SnO_2：F 薄膜（W テクスチャ，ピラミッド）に作製した，アモルファス Si／微結晶 Si タンデム太陽電池の分光感度スペクトル。

微結晶シリコンボトムセルそれぞれの分光感度スペクトルである。分光感度スペクトルと AM 1.5 スペクトルから計算した光電流は，ピラミッドテクスチャ TCO を用いた場合，トップ，ボトムセルそれぞれ 11.8，10.4 mA/cm^2 であり，出力電流はボトムセルの光電流に律則されている。一方，高ヘイズ W テクスチャ TCO に作製した場合，光電流はトップ，ボトムセルそれぞれ 11.9，11.7 mA/cm^2 とバランス状態となった。高ヘイズ SnO_2：F 付きガラス基板を用いることにより，ボトム微結晶 Si 層の薄膜化が可能であることがわかった[22]。W テクスチャ TCO による光閉じ込め効果は，ピラミッドテクスチャ TCO でボトムの微結晶シリコンを 2.2 μm 製膜した場合と同じだけの電流値，つまり，膜厚を 3 分の 2 へと低減させられる効果があることがわかっている。

7. まとめと今後の課題

弊社で開発している高ヘイズ SnO_2：F 薄膜付きガラス基板「type-HU」の特性と，HU 基板上に作製した微結晶シリコンシングル，アモルファスシリコンシングル，さらに，アモルファスシリコン／微結晶シリコンタンデム太陽電池の特性について紹介した。Type-HU 基板の W テクスチャ表面形状は，アモルファスシリコンだけでなく，微結晶シリコンが光感度を有する広い波長領域で高いヘイズ率を示す。社内評価では，1 μm の微結晶 Si シングル太陽電池において，HU 基板の電流向上は対 U 基板比 35% を得ている。また，アモルファス Si シングルセルによる HU 基板の評価では，Voc，FF は U 基板と同等の値を示す。さらに，表面テクスチャは TCO/Si 界面の反射損失低減のために重要である。最後に，アモルファスシリコン（350 nm）／微結晶シリコンのタンデム太陽電池電池では，W テクスチャ基板を用いることにより，微結晶シリコンの膜厚を 3 分の 2 へと低減させられることがわかった。

今後の TCO の研究課題として，多接合 Si 薄膜太陽電池の更なる変換効率向上のために，①更なる光散乱性能向上を実現させる TCO 形状の探索，②Si 層の膜質を低下させない TCO 表面形状の探索，もしくは Si 製膜条件の探索，③TCO／シリコン層界面の反射防止などがあげられる。これらの検討は，単接合太陽電池だけではなく，多接合太陽電池で評価することが望まれる。一方で低コスト化のために，板ガラス成形工程とのオンライン TCO 製膜技術も課題としてあげられる。さらには，2030 年の薄膜シリコン太陽電池モジュール変換効率 18%[23] を達成するための TCO の開発も必要である。太陽光を無駄なく利用するために，TCO にはさらに広い波長領域での高透過率化，光閉じ込め性能が必要となってくると考えられる。

参考文献

[1] W. Y. Kim, A. Shibata 1, Y. Kazama, M. Konagai, K. Takahashi, Jpn. J Appl. Phys. 28, 311 (1989).

[2] K. Sato, Y. Gotoh, Y. Wakayama, Y. Hayashi, K. Adachi, H. Nishimura, Reports Res. Lab Asahi Glass, 42, 129 (1992)

[3] K. Okuda, H. Okamoto. Y. Hamakawa, Jpn. J. Appl. Phys. 22, L 605 (1983)

[4] A. Nakajima, M. Gotoh, T. Sawada, S. Fukuda, M. Yoshimi, K. Yamamoto, T. Nomura, PVSEC-17 (Fukuoka, Japan 2007), p. 430.

[5] S. Fay, L. Feitknecht, R. Schluchter, U. Kroll, E. Vallat-Sauvain, A. Shah, Solar Energy Materials & Solar Cells 90, 2960 (2006).

[6] J. Bailat, D. Domine, P. Buehlmann, T. Soderstrom, F-J. Haug, V. Daudrix-Terrazzoni, N. Wyrsch, J. Steinhauser, S. Fay, C. Ballif, PVSEC-17 (Fukuoka, Japan 2007), p. 33

[7] Oliver Kluth, Gunnar Schope, Jurgen Hupkes, Chitra Agashe, Joachim Muller, Bernd Rech, Thin Solid Films 442, 80 (2003).

[8] R. E. I. Schropp, M. Zeman, "Amorphous and Microcystalline Silicon Solar Cells: Modeling, Materials and Device Technology", Kluwer Academic Pub (1998)

[9] T. Koida, M. Kondo, Appl. Phys. Lett. 89, 082104 (2006)

[10] Takashi Koida, Hiroyuki Fujiwara, and Michio Kondo, Appl. Phys. Express 1 041501 (2008)

[11] 小長井誠編，『薄膜太陽電池の基礎と応用』，オーム社，2001

[12] J. Meier, S. Dubail, R. Fluckiger, D. Fischer, H. Keppner, A. Shah, 1 st WCPEC (Hawaii 1994) p. 409
[13] M. Berginski, J. Hupkes, M. Schulte, G. Schope, H. Stiebig, B. Rechb, J. Appl. Phys. 101, 074903 (2007)
[14] T. Ikeda, K. Sato, Y. Hayashi, Y. Wakayama, K. Adachi and H. Nishimura : Sol. Energy Mater. Sol. Cells 34 (1994) 379.
[15] M. Kambe, K. Sato, D. Kobayashi, Y. Kurokawa, S. Miyajima, M. Fukawa, N. Tanda, A. Yamada, M. Konagai, Jpn. J. Appl. Phys, 45, L 291 (2006)
[16] M. Mizuhashi, Y. Gotoh and K. Adachi, Jpn. J. Appl. Phys., 27, 2053 (1988).
[17] K. Sato, Y. Gotoh, Y. Hayashi, K. Adachi and H. Nishimura, Reports Res. Lab. Asahi Glass Co., Ltd. 40, 233 (1990)
[18] N. Taneda, T. Oyama, K. Sato, PVSEC－17 (Fukuoka, Japan 2007), p. 309.
[19] M. Kambe, K. Masumo, N. Taneda, T. Oyama, K. Sato, PVSEC-17 (Fukuoka, Japan 2007), p. 1161.
[20] M. Kambe, A. Takahashi, N. Taneda, K. Masumo, T. Oyama, K. Sato, 33 rd IEEE-PVSC (San Diego, USA 2008).
[21] N. Taneda, K. Masumo, M. Kambe, T. Oyama, K. Sato, 23 rd EU-PVSEC (Valencia, Spain 2008).
[22] M. Kambe, T. Matsui, H. Sai, N. Taneda, K. Masumo, T. Ikeda, T. Oyama, M. Kondo, K. Sato, Proc. 56 th JSAP Spring, p. 945
[23] NEDO,「2030年に向けた太陽光発電ロードマップ(PV 2030)」, http : //www. nedo. go. jp/informations/other/161005_1/161005_1. html