

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 4 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04687

研究課題名(和文) 赤外光に対応した次世代太陽電池用透明電極の開発

研究課題名(英文) Development of next-generation transparent electrodes for solar cells utilizing near-infrared light

研究代表者

中尾 祥一郎 (Nakao, Shoichiro)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・特任研究員

研究者番号：50450771

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：赤外光対応太陽電池電極応用においても、透明電極のテクスチャ構造は重要である。今回、全く新しいテクスチャ構造作製方法を開発した。この手法はボトムアップで工業的なスケールアップの可能性を持つ。本手法ではまず前駆体Sn薄膜を作製し、還元雰囲気アニールによってSnナノ粒子に自己組織化させた後に酸化アニールによってSnO₂ナノ粒子とする。最後に、その上に透明導電性の層を形成する。このようにして作製したTaドープSnO₂薄膜は太陽電池応用に好ましい低いシート抵抗と高いヘイズ率を示した。

研究成果の概要(英文)：We developed a novel method to fabricate textured surfaces on transparent conductive SnO₂ films by processing substrates through a bottom-up technique with potential for industrially scalable production. The substrate processing consists of three steps: deposition of precursor Sn films on glass substrates, formation of a self-assembled Sn nanosphere layer with reductive annealing, and conversion of Sn to SnO₂ by oxidative annealing. Ta-doped SnO₂ films conformally deposited on the self-assembled nanospherical SnO₂ templates exhibited attractive optical and electrical properties, namely, enhanced haze values and low sheet resistances, for applications as transparent electrodes in photovoltaics.

研究分野：薄膜

キーワード：酸化スズ スパッタ 透明導電膜 太陽電池

1. 研究開始当初の背景

太陽電池の変換効率向上は持続可能社会の実現に大きく寄与すると期待されており、現在盛んに研究されている。中でも太陽光の赤外領域の利用はもっとも有力な手法として産業レベル(タンデム型薄膜シリコン太陽電池)から基礎研究まで活発に研究が行われている。

本研究では、様々な太陽電池の要素技術・材料の中で透明電極として利用される透明導電膜に注目した。従来材料(例えばスズドープ酸化インジウム($\text{Sn-doped In}_2\text{O}_3$), ITO)は可視光に対して最適化されており、赤外領域では透過率が大きく減少する。透明電極における吸収ロスには太陽電池の変換効率に直結する為、赤外領域まで高い透明性を示す材料の開発が急務と言える。透明導電膜の光学特性は金属と同様に自由電子のドルーデモデルで説明でき、キャリア濃度を低減させる事で赤外透明性は達成出来る。しかしながら電極応用には低いシート抵抗が必須条件である為、キャリア濃度の減少を移動度で補う必要がある。波長 1400 nm までの赤外光を有効に使うためにはキャリア濃度を $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ にまで抑えつつ、移動度 $80 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を達成する必要があると言われている(尾山卓二, 表面技術 60, 616 (2009))。

我々は上記の性能を満たす酸化スズ(SnO_2)透明導電膜の開発に取り組んできた。その結果、シード層を用いることでガラス基板上においてエピタキシャル的な成長が可能になる事、粒界散乱の減少の結果、移動度を劇的に向上できる事を見出した(Nakao *et al.*, Appl. Phys. Express 3, 031102 (2010))。

実際に透明電極として使用する際には、透明性・導電性という基本特性だけでなく、電極として必要な仕事関数やプロセス適合性なども考慮する必要がある。今回、取り組んだテクスチャ構造もその一つである。本研究では PVD 法を用いてテクスチャ構造を作製する技術を開発した。本手法はテクスチャ構造を自由自在($1 \sim 3 \mu\text{m}$)に制御出来る可能性が高く、赤外対応に向けて大きな進歩である。

併せて、エピタキシャル成長 SnO_2 における移動度抑制因子の解明、新たなドーパント種の探索やスパッタ法による Sn ナノ粒子のサイズ・均一性制御について取り組んだ。詳細は割愛するが以下の通りそれぞれ重要な知見・成果が得られた。エピタキシャル成長 SnO_2 においては{101}面欠陥が輸送特性の重要な支配要因となっており、面欠陥との二面角が最も小さく、その伝播を抑制出来る(001)成長が最も好ましい事が明らかになった。ドーパントとしては第一原理計算より有効なドーパントである事が予言されている P について検討を行った。その結果、P ドープに伴うキャリア濃度の系統的な増加が見られ、理論計算の予言を裏付ける事が出来た。その一方、典型的なドーパントである Ta や Sb で観

測されている 100%の活性化率は観測されず、一定の値で頭打ちとなった。この振る舞いは、P の subsurface からの蒸発によって Sn 欠損サイトが生成している為と解釈した。

2. 研究の目的

テクスチャ構造(サブミクロンサイズの凹凸)は中間屈折率層として反射ロスの軽減や、光路長の増加による活性層の光吸収の補助等を通じて、太陽電池の変換効率を大きく向上させる。特に、透明電極との屈折率差が大きく、吸収係数の小さい薄膜シリコン系においては必須な技術として盛んに研究されている。ここで実用材料としては CVD 法による F: SnO_2 が広く用いられている。ガラス基板作製のラインに組み込む事により高い生産性が実証されている事、成膜パラメータの最適化によって as-deposited の状態でピラミッド状のテクスチャ構造が作製出来る事が理由である。一方、PVD 法で作製された薄膜は一般には平坦であり、例えばエッチングや基板側を加工する必要がある。エッチングによるテクスチャ構造作製は ZnO 系では広く研究されている。しかしながら SnO_2 系はエッチングが困難である。基板を加工する方法ではフォトリソ・ナノインプランティング・ナノ粒子塗布などによって凹凸を基板に導入するが、当然、高コストでありスケールアップにも問題を残す。

本研究においては、自己組織化 Sn ナノ粒子をテクスチャ構造のテンプレートとして用いる事を着想した。Sn はガラス基板に対して濡れ性が低く、また融点における蒸気圧が低いので、Sn 薄膜を融点以上に加熱すると自己組織化 Sn ナノ粒子が作製出来る。この Sn ナノ粒子を酸化アニールによって SnO_2 ナノ粒子とした後に、透明導電性 SnO_2 薄膜をその上に堆積すればテクスチャ構造を持った SnO_2 薄膜が作製出来る。今回は原理実証の段階である事から Sn 薄膜はスパッタ法、透明導電性 SnO_2 薄膜は PLD 法を用いて作製した。将来的には金属ターゲットを用いた反応性スパッタ法によって Sn ナノ粒子も透明導電層も、一つのターゲット、一つの薄膜で作れる可能性があり、高生産性が期待出来るのが本手法の特長である。

3. 研究の方法

前駆体 Sn 薄膜(25nm)を DC マグネトロンスパッタ法(サンヨー電子、SC-701HMCII)によって、非加熱の無アルカリガラス基板上に形成した(第 1 ステップ)。この前駆体薄膜を水素雰囲気において、600 度でアニール(第 2 ステップ)した後に、大気中で 600 度でアニール(第 3 ステップ)した。最後に、PLD 法を用いて $\text{Sn}_{0.98}\text{Ta}_{0.02}\text{O}_2$ (TTO) 薄膜をその上に作製(第 4 ステップ)した。基板温度は 550 度、酸素分圧は 1×10^{-2} Torr とした。比較の為にナノ粒子テンプレートを作製していないガラス基板上にも TTO 薄膜した。得られた薄膜の

結晶構造は XRD によって、表面形状は走査型電子顕微鏡 (SEM) によって評価した。電気特性は van der Pauw 法によって測定した。積分球を備えた分光光度計 (JASCO V-670) によって全透過率および拡散透過率を測定し、テクスチャ構造の指標となるヘイズ率 (拡散透過率/全透過率) を得た。

4. 研究成果

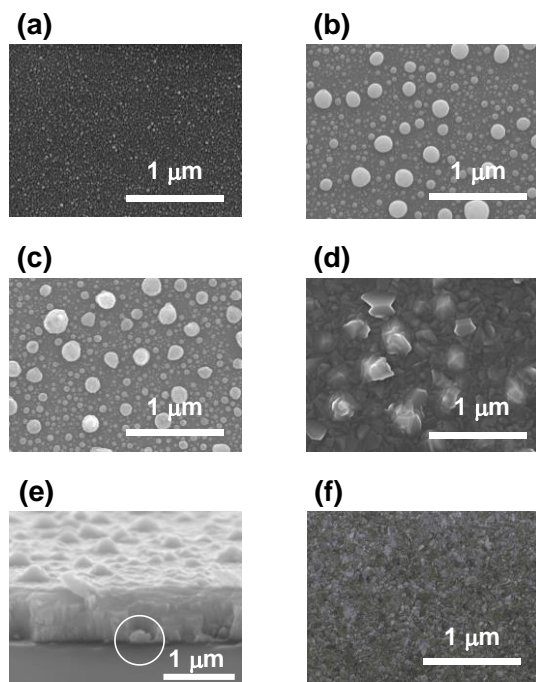


図 1(a)前駆体 Sn 薄膜(b)還元アニール後 Sn ナノ粒子(c)酸化アニール後 SnO₂ ナノ粒子(d)(c)上に形成された TTO 薄膜の SEM 像および(e)(d)の試料の断面 SEM 像(f)ガラス基板上に直接成膜した TTO 薄膜の SEM 像

図 1 および図 2 は各ステップにおける SEM 像および XRD パターンである。第 1 ステップにおいては非常に細かい結晶粒 (25nm 程度) を持つ β -Sn である。第 2 ステップにおいて、融点以上の還元アニールによって凝集・自己組織化が起こり Sn ナノ粒子が形成される。その粒径は 100~200 nm 程度であり、ガラス基板上にランダムに分布している。この結果は、真空蒸着法による先行研究とよく一致している。第 3 ステップである酸化アニールによって形状はほぼ維持されたまま、ナノ粒子は SnO₂ となっている事が分かる。この SnO₂ ナノ粒子付きガラス基板上に TTO 薄膜を形成するとナノ粒子の構造を反映したテクスチャ構造が期待通りに形成されている (第 3 ステップ)。本研究においてナノ粒子作製条件の最適化は行わなかったが、先行研究において、前駆体薄膜の膜厚や表面処理、アニール条件

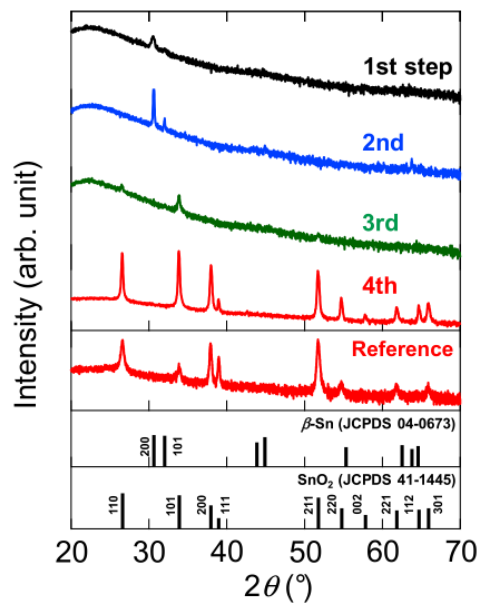


図 2 各ステップにおける XRD パターン

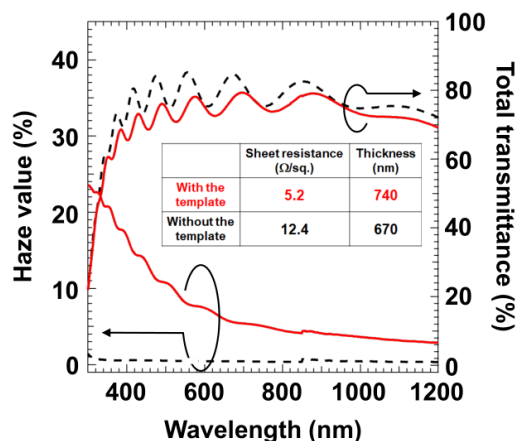


図 3 TTO 薄膜の全透過率、ヘイズ率およびシート抵抗(インセット)の SnO₂ ナノ粒子テンプレートの影響

によって粒径・形状といったパラメーターが制御出来る事が報告されており、テクスチャ構造の自由自在な制御が可能であると期待している。

以上の方法で作製したテクスチャ構造付き TTO 薄膜の太陽電池応用に必要な特性を調べた。図 3 はその光学特性およびシート抵抗 (インセット) であり、比較の為に、ナノ粒子なしのガラス基板上に作製した TTO のデータも載せている。全透過率は両薄膜ともに非常に高い。その一方、ガラス基板上の TTO 薄膜はヘイズ率がほぼ 0% であるが、テクスチャ構造付き TTO 薄膜は 10~20% 程度のヘイズ率を

示す。ガラス基板上 TlO 薄膜の非常に低いヘイズ率は SEM 像観察による平坦な表面形状と良く一致する。本研究で作製したテクスチャ構造付き TlO 薄膜のヘイズ率は市販の FTO 基板より低い値ではあるが、今後、ナノ粒子の粒径の最適化や、ナノ粒子酸化アニールの条件、および透明導電層の堆積条件の最適化によって更に高い値や長波長対応が期待出来る。更に興味深い事にシート抵抗はガラス基板上に形成した場合に比べて半分程度になっている。これは SnO₂ ナノ粒子がシード層としての役割も果たしており、粒径の増大および配向制御によって粒界散乱を低減している事を強く示唆している。実際、SEM 観察による結晶粒径の評価においては、図 1 に示した通り SnO₂ ナノ粒子上に形成したほうが大きな粒径の結晶粒が得られる。本手法は光学特性だけでなく電気特性も向上させる事が出来る優れた手法であると言える。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

(1)

"Fabrication of textured SnO₂ transparent conductive films using self-assembled Sn nanospheres",

M. Fukumoto, S. Nakao, Y. Hirose, and T. Hasegawa, Jpn. J. Appl. Phys. 57, 060307 (2018).

DOI: 10.7567/JJAP.57.060307

(2)

"Effect of micromorphology on transport properties of Nb-doped anatase TiO₂ films: A transmission electron microscopy study",

D. Ogawa, S. Nakao, K. Morikawa, M. Ebisawa, Y. Hirose, and T. Hasegawa, Phys. Status Solidi A 214, 20160606 (2017).

DOI: 10.1002/pssa.201600606

(3)

"Structural, electrical, and optical properties of polycrystalline NbO₂ thin films grown on glass substrates by solid phase crystallization",

S. Nakao, H. Kamisaka, Y. Hirose, and T. Hasegawa, Phys. Status Solidi A 214, 20160604 (2017).

DOI: 10.1002/pssa.201600604

(4)

"Effects of reductive annealing on insulating polycrystalline thin films of Nb-doped anatase TiO₂: recovery of high conductivity",

S. Nakao, Y. Hirose, and T. Hasegawa, J. Semicond. 37, 02200 (2016).

DOI: 10.1088/1674-4926/37/2/022001

[学会発表] (計 8 件)

(1)

"High Mobility Approaching the Intrinsic Limit in Ta-doped SnO₂ Films Epitaxially Grown on TiO₂ (001) Substrates", 福本通孝, 中尾祥一郎, 廣瀬靖, 長谷川哲也, the International union of materials research society-International conference of advanced materials (IUMRS-ICAM) 2017, Kyoto (Japan), (2017.8)

(2)

「固相成長法で作製した NbO₂ 多結晶薄膜の電気・光学特性」, 中尾祥一郎, 神坂英幸、廣瀬靖、長谷川哲也, 第 77 回 応用物理学会学術講演会, 名古屋, 2016.9

(3)

"Electrical and Optical Properties of Polycrystalline NbO₂ Thin Films Grown by Solid Phase Crystallization", 中尾祥一郎, 神坂英幸、廣瀬靖, 長谷川哲也, The 43th International Symposium on Compound Semiconductors, Toyama (Japan), (2016.6)

(4)

"Fabrication of Nb-doped anatase TiO₂ transparent conductive thin films by two-step annealing with widened process window", 中尾祥一郎, 廣瀬靖, 長谷川哲也, E-MRS 2016 Spring meeting, Lille (France), (2016.5)

(5)

「新機能を持った透明導電膜の開発：酸化スズと酸化チタン」, 中尾祥一郎、廣瀬靖、長谷川哲也, 日本表面科学会第 1 回関東支部講演大会, 東京, 2016.4

(6)

"Widened process window in fabrication of Nb-doped anatase TiO₂ transparent conductive thin films by two-step annealing", 中尾祥一郎, 廣瀬靖, 長谷川哲也, Pacifichem 2015, Honolulu (USA), (2015.12)

(7)

「大気アニールによるスパッタ Nb:TiO₂ 透明導電膜の作製」, 中尾祥一郎、廣瀬靖、長谷川哲也, 第 76 回応用物理学会学術講演会, 名古屋, 2015.9

(8)

「SnO₂ and TiO₂ Transparent Conductive Thin Films for Solar Cell Application」, 中尾祥一郎、廣瀬靖、長谷川哲也, EMN Qingdao meeting, Qingdao (China), 2015.6

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/schem/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中尾 祥一郎 (Nakao, Shoichiro)
東京大学・大学院理学系研究科・特任研究員
研究者番号：50450771

(2) 研究分担者

なし ()

研究者番号：

(3) 連携研究者

なし ()

研究者番号：

(4) 研究協力者

福本 通孝 (Fukumoto, Michitaka)
東京大学・大学院理学系研究科・大学院学生