

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：33302

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390084

研究課題名(和文) 薄膜太陽電池用途に最適なZnO系透明度導電膜の光マネジメント技術に関する研究

研究課題名(英文) Textured surface structures formed using new techniques on transparent conducting Al-doped zinc oxide films prepared by magnetron sputtering

研究代表者

南 内嗣 (Minami, Tadatsugu)

金沢工業大学・工学部・教授

研究者番号：70113032

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：テクスチャー構造と呼ばれる凹凸構造を膜表面に形成した酸化物透明導電膜を薄膜太陽電池用透明電極として採用することによる太陽電池の変換効率向上を目的として、申請者らが独自に発明した高周波重畳直流マグネトロンスパッタ成膜法を駆使して、テクスチャー構造の形状を制御して酸化亜鉛(ZnO)系透明導電膜を作製する技術を確立できた。具体的には、スパッタ成膜後の化学的エッチングによるテクスチャー構造の形成・形状制御技術及び形状を制御しつつ成膜時に直接テクスチャー構造を形成することにより、波長約400-1000nmの範囲において高いヘイズ率を実現でき、それを採用した太陽電池において変換効率の向上を実現できた。

研究成果の概要(英文)：Surface-textured Al-doped ZnO (AZO) films formed using two new techniques based on magnetron sputtering deposition were developed by optimizing the light scattering properties to be suitable for transparent electrode applications in thin-film silicon solar cells. Significant light scattering properties as well as a low sheet resistance could be achieved in the double surface-textured AZO films. In addition, a significant improvement of external quantum efficiency in the range from the near ultraviolet to visible light was achieved in superstrate-type n-i-p $\mu\text{c-Si:H}$ solar cells fabricated using a double surface-textured AZO film prepared under optimized conditions as the transparent electrode.

研究分野：酸化物半導体薄膜

キーワード：金属酸化物薄膜 透明導電膜 酸化亜鉛 表面テクスチャー 構造 薄膜太陽電池

1. 研究開始当初の背景

透明導電膜とは、可視域及び一部の紫外や近赤外光を透過し、かつ電気を導く不純物を添加したワイドギャップ半導体の薄膜からなり、各種オプトエレクトロニクスデバイスの透明電極を始め熱線反射膜や透明ヒーター等、広範な用途において実用されている。特に近年、透明導電膜の表面にテクスチャー構造と呼ばれる凹凸構造を形成することにより、光散乱や光閉じ込め等の光マネジメント効果を有する透明導電膜を実現し、それを薄膜太陽電池用透明電極に採用することにより、太陽電池の光電変換効率を改善できる技術が注目されている。例えば図1に示すように、薄膜シリコン系太陽電池の透明電極として採用される透明導電膜に表面テクスチャー構造を形成することにより透明導電膜とSi層との界面において光が散乱され、Si層を通過する時の光路長の増大やSi層への光閉じ込めが実現でき、その結果として光電変換効率の向上を実現できる。

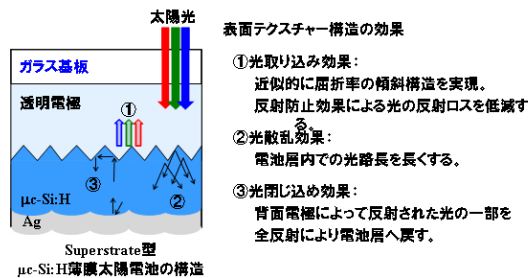


図1 表面テクスチャー構造の光電変換効率改善効果

上記の機能を実現するために必要なテクスチャー構造の凹凸形状は薄膜太陽電池の構造によって大きく異なる。例えば、微結晶シリコン(μc-Si:H)系薄膜太陽電池においては光吸収層に用いる微結晶シリコンのエネルギーギャップから、波長600~800nm程度の光を効率良く散乱させることが必要である。

一方、近年、極めて高い変換効率を実現できることから研究が盛んに行われているアモルファスシリコン(a-Si:H)、微結晶シリコン及び微結晶シリコン-ゲルマニウム(μc-Si_{1-x}Gex:H)薄膜の3つの光吸収層を積層した多接合型薄膜シリコン太陽電池においては3つのシリコン光吸収層のバンドギャップがそれぞれ異なるために、各層に対して散乱させる光の波長が異なり、結果として300nm程度の短波長から1200nm程度の長波長まで広範囲な波長の光を散乱させる必要がある。光の散乱に必要な凹凸の大きさは、その波長によってレイリー散乱もしくはミー散乱に支配されている。従って広範な波長の光を散乱させるためには、大きさの異なる(小さい凹凸から大きい凹凸まで)凹凸構造を形成する必要がある。加えて、光吸収層を通過する光路長の増大及び光閉じ込めを実

現するためには、光の散乱角度を大きくするためにテクスチャー構造の形状を最適化する必要がある。しかしながら、透明導電膜の表面テクスチャー構造の形状を制御する技術はいまだ確立されていない。したがって、本研究のゴールである、ZnO系透明導電膜の表面テクスチャー構造を制御しながら膜形成する技術を確認するためには、成膜時に直接表面テクスチャー構造を形成する技術及び成膜後に化学的なエッチング技術を用いて表面テクスチャー構造を形成する基本技術を確認する。ZnO系焼結体ターゲットへ添加する不純物の種類及びその添加量、また、ターゲット母体の酸素含有量等が表面テクスチャー構造形成に与える影響を解明する。表面テクスチャー構造と各種成膜条件、エッチング条件依存性を明らかにする。表面テクスチャー構造の形状を決定するメカニズムを解明することにより、表面テクスチャー構造の形状設計指針を明らかにするアプローチが必要不可欠である。

申請者らの研究グループは世界で最初に実用レベルの低抵抗率(2×10⁻⁴ cm)及び可視光透過率(平均可視光透過率90%以上)を有するZnO系透明導電膜の開発に成功して以来、過去40年以上に渡って不純物添加ZnO焼結体をターゲット材料に用いるマグネトロンスパッタ成膜技術の研究を行っており、世界のトップクラスのZnO系物焼結体ターゲット技術及び成膜技術に関する研究実績とノウハウを有している。特に、表面テクスチャー構造の形成に関しては、まだ表面テクスチャー構造という名称が一般に使用される以前に、世界に先駆けて“ミルキーZnO系透明導電膜”の名称でZnO系透明導電膜成膜時に直接表面に凹凸構造を形成する初歩的な技術開発に成功している。これらの豊富な技術的ベースを用いることで、表面テクスチャー構造の形状を制御することにより、薄膜太陽電池、特に広範な波長の光を効率良く且つ十分な散乱角を持って散乱させることが要求される多接合型薄膜太陽電池用透明電極用途に適合するZnO系透明導電膜を作製する技術開発の着想に至った。

2. 研究の目的

本研究の目的は、申請者らが独自に発明した高周波重畳直流マグネトロンスパッタ成膜法を駆使して、光マネジメントにおいて最も重要なテクスチャー構造の形状を制御して酸化亜鉛(ZnO)系透明導電膜を作製する技術を確認し、薄膜太陽電池用透明電極用途に最適な光マネジメント機能を有するZnO系透明導電膜を開発することにある。具体的には、スパッタ成膜後の化学的エッチングによるテクスチャー構造の形成・形状制御技術及び形状を制御しつつ成膜時に直接テクスチャー構造を形成するスパッタ成膜技術を確認し、作成した透明導電膜を搭載した薄膜太陽電池において、変換効率の向上を実現する

ことにある。

3. 研究の方法

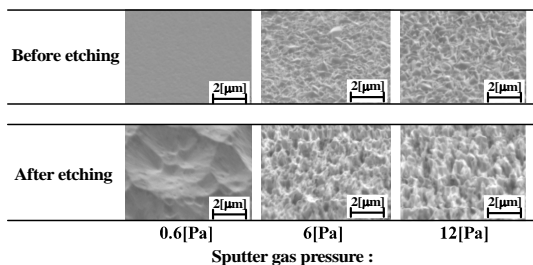
本研究のゴールである、ZnO 系透明導電膜の表面テクスチャー構造を制御しながら膜形成する技術の確立のため、以下の2項目の研究開発を実施する。

(1) 薄膜シリコン太陽電池、特に多接合型薄膜シリコン太陽電池の透明電極用途に適合する広範な波長の光を効率良く且つ十分な散乱角を持って散乱させるために最適な形状のテクスチャー構造を有する ZnO 系透明導電膜の材料技術、成膜技術及びエッチング技術を開発する。

(2) 作成した ZnO 系透明導電膜のテクスチャー構造の形状、光学的特性、電気的特性及び結晶学的特性を総合的且つ詳細に検討し、ZnO 系透明導電膜のテクスチャー構造を決定するメカニズムを解明する。

4. 研究成果

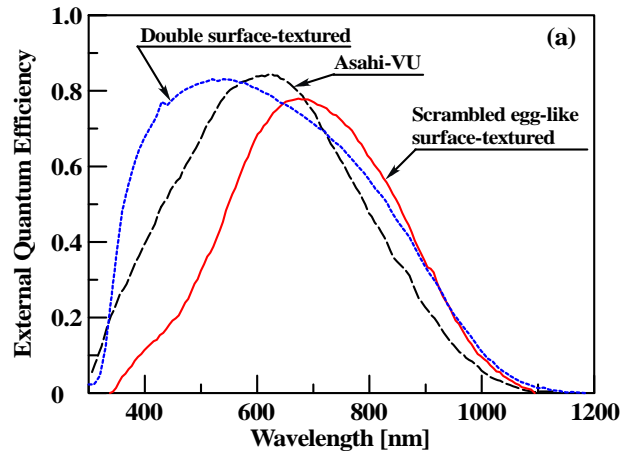
マグネトロンスパッタ成膜法を用いて低抵抗率 ZnO 系透明導電膜をガラス基板上に形成後、化学的・物理的表面加工技術により、テクスチャー構造（形状や大きさ等）を制御した ZnO 系透明導電膜を作製し、入射光の反射・屈折の制御等による光閉じ込め効果の高度化を実現できた。これは、申請者が開発した高周波重畳直流マグネトロンスパッタ成膜による低抵抗率 ZnO 系透明導電膜形成技術、並びに化学的エッチング処理技術を駆逐することにより実現できた。また、ZnO 系透明導電膜の表面テクスチャー構造を制御するために最適なエッチング処理技術を確立できた。具体的には、エッチング処理温度、処理時間、エッチャントの種類等が表面テクスチャー構造に及ぼす影響を詳細に検討した結果、多接合型薄膜シリコン太陽電池用透明電極として最適な表面テクスチャー構造を実現するために最適なエッチング条件を明らかにできた。下図に異なるスパッタガス圧で製膜後、エッチング処理を施した AZO 透明導電膜の表面テクスチャー構造の電子顕微鏡写真を示す。表面テクスチャー構造はスパッタガス圧に大きく依存し、ガス圧を高くして製膜を実施することにより、テクスチャー形状の異なる膜を実現できた。



またガス圧 6 Pa 以上で製膜した AZO 膜においては、波長約 400-1000nm の範囲においてほぼ 100%の高いヘイズ率を実現できた。

2 段階成膜技術の確立

上記の成果に加えて、さらに良好な表面テクスチャー形状と低抵抗率を実現する新規な技術として、第一段階成膜として、テクスチャー構造（形状や大きさ等）を制御した ZnO 系透明導電膜をガラス基板上に形成した後、第二段階成膜で低抵抗率 ZnO 系透明導電膜を形成し、入射光の反射・屈折の制御等による光閉じ込め効果の高度化及び高品質（低抵抗率）な ZnO 系透明導電膜技術を確立した。当該技術を用いて作成したダブルテクスチャー構造もしくはスクランブルエッグ構造を有する AZO 透明導電膜を搭載したスーパーストレート構造薄膜シリコン太陽電池を試作し、下図に示すように、市販の透明導電膜（Asahi-VU）付ガラス上に作成した同様の構造の薄膜シリコン太陽電池と比較して、外部量子効率の向上を実現できた。



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 2 件)

Tadatsugu Minami, Toshihiro Miyata, Ryouzuke Uozaki, Hitoshi Sai, Takashi Koida, Textured surface structures formed using new techniques on transparent conducting Al-doped zinc oxide films prepared by magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 査読あり, Available online, April 2016.

Jun-ichi Nomoto, Yuki Nishi, Toshihiro Miyata, Tadatsugu Minami, Influence of the kind and content of doped impurities on impurity-doped ZnO transparent electrode applications in thin-film solar cells, *Thin Solid Films*, 査読あり, 534, 2013, 426-431.

〔学会発表〕(計 3 件)

山中俊憲、宇於崎涼介、宮田俊弘、
南 内嗣、AZO 透明導電膜における表面
テクスチャ構造の制御と最適化、第 62 回
応用物理学会春季学術講演会、2015、東
海大学

T. Minami and T. Miyata, Light
scattering characteristics of
surface-textured impurity-doped ZnO
film prepared by magnetron sputtering,
SECAM Workshop 2014 Germany (招待講演)
Tadatsugu Minami, Toshihiro Miyata,
Ryousuke Uozaki, Hitoshi Sai, Takashi
Koida, Textured surface structures
formed using new techniques on
transparent conducting Al-doped zinc
oxide films prepared by magnetron
sputtering, TOEO-9 & STAC-9 2015
Tsukuba (国際学会).

〔図書〕(計 1 件)

南 内嗣、透明導電膜の新展開 - ITO
とその代替材料開発の現状 -、シーエム
シー出版、2015、304.

〔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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

南 内嗣 (MINAMI Tadatsugu)
金沢工業大学・工学部・教授
研究者番号：7 0 1 1 3 0 3 2

(2) 研究分担者

なし ()

研究者番号：

(3) 連携研究者

宮田俊弘 (MIYATA Toshihiro)
金沢工業大学・工学部・教授
研究者番号：3 0 2 5 7 4 4 8