

薄膜太陽電池用ダブルテクスチャー型 ACZO透明導電膜の作製

中村 吉伸^{*1}, 酒井 拓也^{*1}, 青木 孝憲^{*2},
鈴木 晶雄^{*2}, 松下 辰彦^{*2}

Fabrication of delafossite-type CuAlO_2 doped ZnO (ACZO) transparent
conducting films with double-textured structures for thin-film solar cells

NAKAMURA Yoshinobu^{*1}, SAKAI Takuya^{*1}, AOKI Takanori^{*2},
SUZUKI Akio^{*2} and MATSUSHITA Tatsuhiko^{*2}

Abstract

Delafossite-type CuAlO_2 doped ZnO transparent conducting films (ACZO films) were fabricated through pulsed laser deposition using an ArF excimer laser ($\lambda = 193 \text{ nm}$). As a result, excellent electrical properties due to a carrier-depletion effect caused by the addition of copper were obtained : low carrier density of $6.79 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, and high Hall mobility of $58.3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$. An average transmittance of 91.5% in the wavelength region of the solar spectrum (400~2500nm) was obtained. For high conversion efficiency as solar cells, double-textured structures with two types of concavo-convexlens were prepared through laser processing. As a result, a high haze ratio of 67.1% due to light confinement effect was obtained.

1. はじめに

現在、透明導電膜は液晶ディスプレイやプラズマディスプレイなどのフラットパネルディスプレイ、さらにタッチパネルや太陽電池の透明電極などに広く使われている。また数ミリ以下の超薄型ディスプレイが実現可能な有機ELディスプレイ、超省エネが達成できる次世代表示

平成22年1月13日 原稿受理

^{*1}大阪産業大学大学院 工学研究科 電子情報通信工学専攻博士前期課程

^{*2}大阪産業大学 工学部 電子情報通信工学科

デバイスの電子ペーパーは本格的な市販が始まっているが、ここでも透明導電膜は必要不可欠な電極材料である。これらのデバイスに使われる透明導電膜に要求される基本的な性能は、可視光領域で光の透過率と電気の導電率が高いことが挙げられる。さらに電極部材としての特性では表面形態がフラット、耐プラズマ特性が高く、機械的強度が大きく、パターンニング過程においてエッチング特性が優れていなければならない。また、生産レベルにおける技術では薄膜化するときには大面積化・均一（質）化・低抵抗化技術が必須条件となり、コスト面では材料が豊富で安価、製造コストが低いことが挙げられる。一方、環境面では毒性が皆無でリサイクルが可能な材料を使用し、さらには製造工程においても汚染物質などが一切排出されないなど環境保護の観点に立って生産できるものでなければならない。その点において比較的高性能な特性を示すカドミウム系酸化物については日本では透明導電膜材料から完全に除外されているのが現状である。

上記の条件を満足し現在までに実用化に至った透明導電膜の材料としては本節で扱う酸化インジウム系（ In_2O_3 ）のITO（Indium Tin Oxide の略で In_2O_3 に SnO_2 を5～10wt%添加）が透明導電膜の全生産量の90%以上を占めるが、古くから太陽電池などに使われてきた酸化スズ系（ SnO_2 にSbやFを添加したATOやFTO）も広く用いられている。

近年の太陽電池分野の情勢は原材料の太陽電池用シリコンの安定供給に不安があるため太陽電池メーカーでは省シリコンおよび脱シリコンへの変更を視野に入れ、薄膜シリコン系太陽電池および薄膜化したCIS型（Cu, InおよびSeの化合物、またはCIGS型ではGaも添加される）太陽電池が市販され大規模発電プロジェクト構想が実現されるまでに至った。以上のような薄膜化した太陽電池では透明導電膜が不可欠であるが、太陽電池は面積＝電力のため既述のフラットパネルディスプレイやタッチパネルより桁違いの広い面積と厚い膜厚で使われ、今後太陽電池の電極に既述のITOが積極的に使われた場合、主原料インジウムの需要増にさらに拍車がかかると予想される。

透明導電膜として広く実用化されているITOの潜在的に有する極めて優れた特性について、特に抵抗率の限界性能を探るため2000年頃から高性能な透明導電膜（ $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ オーダーの抵抗率）の研究が盛んに行われ、相次いで最小抵抗率の値が更新された。近年、ディスプレイの分野では大型のTFT液晶ディスプレイが主流となり、さらに省インジウム化が進みITOは低抵抗化から大面積化および超薄膜化へと成膜技術は変遷を遂げた。

一方、エネルギーの分野では現在の環境問題、とりわけ地球温暖化ガスの二酸化炭素の排出量削減に向けてグリーンエネルギーの太陽電池の研究開発は益々活況を呈してきた。その中でもエネルギー・ペイバック・タイムに優れた薄膜太陽電池が再び大きな注目を浴びている。

太陽電池用として使われるZnO系透明導電膜は、従来、低抵抗でテクスチャー構造および高移動度を得ることが困難とされてきたが、当研究室では独自に開発した成膜手法と材料探索で

これらの問題を克服し、同時に耐久性も大きく向上させた。

具体的には、太陽電池用の透明導電膜として、太陽光スペクトル領域の波長（400 nm～2500 nm）で高い透過率を得るために、高移動度、低キャリア密度化による低抵抗な特性を持ち合わせたZnO系透明導電膜の作製をArF エキシマレーザー（ $\lambda = 193$ nm）を用いたパルスレーザー堆積法（PLD）で行った。従来のITO（錫添加酸化インジウム）や当研究室でも以前から希少金属インジウム代替材料として研究に取り組んでいるAZO（アルミ添加酸化亜鉛）またGZO（ガリウム添加酸化亜鉛）透明導電膜では低抵抗な膜が得られるがキャリア密度が高いために長波長側での透過率が悪化する。¹⁻³⁾ そこで、本研究では新規要素としてZnOにアルミとキャリアを抑制する効果がある銅を配合したアルミン酸銅（ CuAlO_2 ）をドーパントとして用いた結果、電気的特性としてホール移動度 $\mu = 58.3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 、キャリア密度 $n = 6.79 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ と高移動度、低キャリア密度化にすることができた。また、光学的特性については、太陽光スペクトル領域の波長（400 nm～2500 nm）において91.5 %の良好な平均透過率を得ることができた。また、透明導電膜の表面に意図的に凹凸を作製することによって、太陽の入射光を、膜の表面の凹凸で発電層内に閉じ込め、発電層内の光路長を増大させることによって、発電効率を向上させるテクスチャー構造の作製を試みた。テクスチャー構造に求められる特性としては、太陽光スペクトル領域の波長を全て閉じ込めることにあるので、凹凸形状やサイズに工夫を加えて目的を達成しなければならない。凹凸形状やサイズによる光閉じ込め効果の違いについては、一般的に数百nm程度のピラミッド状の小さな凹凸は短波長側の光に対して有効な光閉じ込め効果を発揮し、1 μm 程の半円球状の大きな凹凸は長波長側の光に対して有効な光閉じ込め効果を発揮する。そこで、本研究では透明導電膜の表面に小さなピラミッド状の凹凸と大きな半円球状の凹凸を組み合わせたダブルテクスチャー構造を考案し、太陽光スペクトル領域の短波長側から長波長側までの幅広い波長帯で光閉じ込め効果が得られるようにした。作製方法としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）基板に集光レンズで絞ったArFエキシマレーザーを照射し、基板の表面に瞬間的な熱拡散と冷却を加え有機分子を縮合させることによって半円球状の凹凸を有した基板にし、その上に膜厚2 μm のACZO透明導電膜を作製することによって、ZnOの柱状結晶により作製される小さなピラミッド状の凹凸を作り込むことによって、二種類の凹凸から成る、ダブルテクスチャー構造を作製したので報告する。

2. 実験方法

Fig.1に透明導電膜の作製に用いたPLD法の概略図を示す。まず、キャリア抑制効果を確認するために、CZO膜、ZnO膜およびAZO膜を作製し、キャリア密度の比較を行った。Table 1にCZO、ZnO、AZOの成膜条件を示す。レーザーにはArFエキシマレーザー（波長193 nm）を用い、レーザーエネルギーを80mJ、繰り返し周波数を5 Hzとした。チャンバー内の到達真

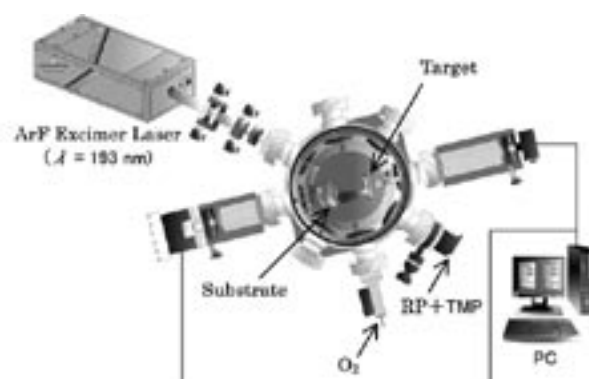


Fig. 1 : 成膜装置図

Table. 1 : CZO, ZnOおよびAZOの成膜条件

| | |
|------------------------------|---|
| Laser | ArF Excimer Laser ($\lambda = 193 \text{ nm}$) |
| Laser Energy | 80 mJ |
| Repetition Frequency | 5 Hz |
| Target | CZO (CuO 3.0 wt.%) |
| | ZnO |
| | AZO (Al_2O_3 3.0 wt.%) |
| Substrate | Corning #7059 |
| Substrate Temperature | 250 °C |
| Base Pressure | $\sim 10^{-4} \text{ Pa}$ |
| Target to Substrate Distance | 40 mm |
| Film Thickness | 500 nm |

Table. 2 : ACZO, ITO, AZOおよびGZOの成膜条件

| | |
|------------------------------|---|
| Laser | ArF Excimer Laser ($\lambda = 193 \text{ nm}$) |
| Laser Energy | 80 mJ |
| Repetition Frequency | 5 Hz |
| Target | ACZO (ZnO : CuAlO_2 88 : 12) |
| | ITO (SnO_2 5.0 wt.%) |
| | AZO (Al_2O_3 1.5 wt.%) |
| | GZO (Ga_2O_3 5.0 wt.%) |
| Substrate | Corning #7059 |
| Substrate Temperature | 250 °C |
| Base Pressure | $\sim 10^{-4} \text{ Pa}$ |
| Gas Flow rate | 10 sccm |
| Gas Pressure | 0.25 Pa |
| Target to Substrate Distance | 40 mm |
| Film Thickness | 500 nm |

空度を $\sim 10^{-4}$ Paとした。基板にはCorning#7059を使用し、基板温度250℃、ターゲット・基板間距離を40 mmとし、膜厚を500 nmとした。成膜時のターゲットにはZnOにCuOを3.0 wt.%添加のCZOターゲット、ノンドープのZnOターゲット、ZnOに Al_2O_3 を3.0 wt.%添加のAZOターゲットをそれぞれ用い同条件で3種類の膜を作製し、電気的特性であるキャリア密度の比較を行い、キャリアの抑制効果と拡散効果についての確認実験を行った。

次に新しく考案したACZO透明導電膜および一般的なITO、AZOおよびGZO透明導電膜を作製し電気的、光学的特性の比較を行った。Table 2にそのときの成膜条件を示す。レーザーにはArFエキシマレーザー（波長193 nm）を用い、レーザーエネルギーを80mJ、繰り返し周波数を5 Hzとした。チャンバー内の到達真空度を $\sim 10^{-4}$ Paとした。基板にはCorning#7059を使用し、基板温度250℃、ターゲット・基板間距離を40 mmとした。酸素雰囲気圧を0.25 Pa、酸素流量を10 sccm、膜厚を500 nmとした。ACZO透明導電膜の成膜にはターゲットにノンドープのZnOとドーパントであるアルミン酸銅（ CuAlO_2 ）の二種類のターゲットをターゲットホルダーに装着し（ $\text{ZnO}:\text{CuAlO}_2 = 88:12$ ）の割合でターゲットをスプリットさせながらレーザーを照射し混合膜であるACZO透明導電膜を作製した。比較として In_2O_3 に SnO_2 を5.0 wt.%添加したITOのターゲット、ZnOに Al_2O_3 を1.5 wt.%添加したAZOのターゲットおよびZnOに Ga_2O_3 を5.0 wt.%添加したGZOのターゲットを用い同条件で4種類の透明導電膜を作製し電気的特性と光学的特性の比較を行った。

またダブルテクスチャー構造の作製方法としては、まず第一段階としてPET基板上に集光レンズで絞ったレーザー光を照射し基板表面に瞬間的な融解と凝固を連続で繰り返すことにより縮合させ1 μm 程の大きな波状の凹凸を作製した。Fig. 2にレーザー加工法の概略図を示す。アクチュエーターによる基板のX軸とY軸のスプリット条件をTable 3に示す。基板の加工条件をTable 4に示す。レーザーはArFエキシマレーザー（波長193 nm）を使用し、繰り返し周波数を5 Hzとし、加工時間を5 minとした。次に、二段階目としてレーザー加工したPET基板上にACZO透明

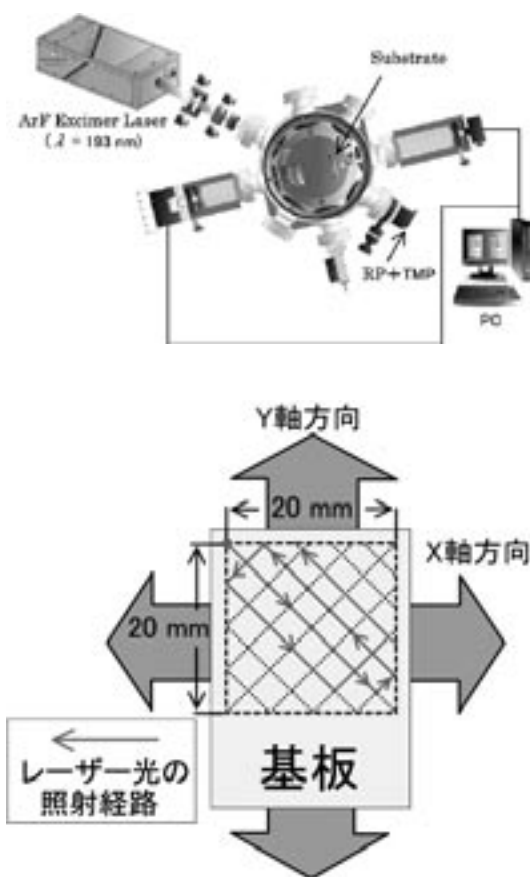


Fig. 2 : レーザー加工法の概略図

Table.3：基板のスプリット条件

| X軸方向 | |
|-------|------------|
| 速さ | 2.5 mm/sec |
| 加減速時間 | 0.01 sec |
| スキャン幅 | 20 mm |

| Y軸方向 | |
|-------|------------|
| 速さ | 3.0 mm/sec |
| 加減速時間 | 0.01 sec |
| スキャン幅 | 20 mm |

Table.4：基板の加工条件

| | |
|-----------|----------------------------|
| レーザー波長 | $\lambda = 193 \text{ nm}$ |
| レーザーエネルギー | 50 mJ |
| 繰り返し周波数 | 10 Hz |
| 加工時間 | 5 min |

Table.5：ACZOの成膜条件

| | |
|------------------------------|---|
| Laser | ArF Excimer Laser ($\lambda = 193 \text{ nm}$) |
| Laser Energy | 80 mJ |
| Repetition Frequency | 5 Hz |
| Target | ACZO (ZnO : CuAlO ₂ 88 : 12) |
| Substrate | laser-processed PET (340 μm) |
| Substrate Temperature | R.T. |
| Base Pressure | $\sim 10^{-4} \text{ Pa}$ |
| Gas Flow rate | 10 sccm |
| Gas Pressure | 0.25 Pa |
| Target to Substrate Distance | 40 mm |
| Film Thickness | 2.0 μm |

導電膜を2 μm と比較的厚く成膜した。このように比較的膜厚を厚くすることによりZnOの柱状結晶による数百nmの微細なピッチ幅を持った凹凸を作製できるように工夫を施した。このときの成膜条件をTable5に示す。これらの二段階の工程によりレーザー加工で作製した基板上の大きいピッチ幅をもった半円球状の凹凸と膜厚のボトムアップによって作製した小さいピッチ幅をもったピラミッド状の凹凸を組み合わせた二種類の凹凸を膜表面に再現することによって、太陽光スペクトル領域の短波長側から長波長側までの幅広い波長に対して有効な光閉じ込め効果を有するダブルテクスチャー構造の透明導電膜の作製を行った。

評価方法として、膜厚測定には触針式段差膜厚計、抵抗率などの電気的特性はvan der

Pauw法によるホール効果測定装置，透過率測定には自記分光光度計で測定を行った。また，表面・断面形態の観察には電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) および原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた。

3. 実験結果

まず，CuOによるキャリア抑制効果の確認実験についてはFig.3にCZO，ZnOおよびAZO透明導電膜のキャリア密度の比較の結果を示す。これよりCZO膜のキャリア密度が $n = 5.28 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ となり，ZnO膜のキャリア密度は $n = 3.29 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ となりAZO膜のキャリア密度は $n = 6.46 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の値が得られ，CZO膜はノンドープのZnO膜よりもキャリア密度が低いことから，ドーパントである銅によるキャリア抑制効果を有していることが確認できた。一方AZO膜ではノンドープのZnO膜よりもキャリア密度が高いことから，ドーパントであるアルミによるキャリアの拡散効果があることも確認できた。このような結果が得られたのは，Fig.4に示す電荷のイメージ図のように，図 (a) より，通常ZnOにアルミをドーピングしたAZO

では酸素欠損によって生じた2つのキャリアに加えて3価のアルミの置換個所により1つのキャリアが放出される。これによりキャリア密度が高い透明導電膜が形成される。一方，図 (b) のCuO（酸化銅）をZnOにドーピングしたCZOでは，遷移元素である銅は2価と1価の価数を持つため，2価の銅はキャリアを放出することなく，そのままZnO中に置換個所し1価の銅は酸素欠損で発生したキャリアを捕捉し2価となり膜中で安定化する。これによりAZOやZnOの膜に比べてキャリア密度が低くなったものと考えられる。しかしCZO膜のキャリア密度は低い値が得られたが，その影響を大きく受け，シート抵抗が $R_s = 1.2 \times 10^4 \text{ } \Omega/\square$ と極めて高い値となった。一般的に太陽電池用の透明導電膜のシート抵抗は $10 \text{ } \Omega/\square$ 以下が求められる。そこで，Fig.5に示した電荷のイメージ図のように，キャリアの拡散と抑制を共存させ，低シート抵抗と低キャリア密度のバランスをとるた

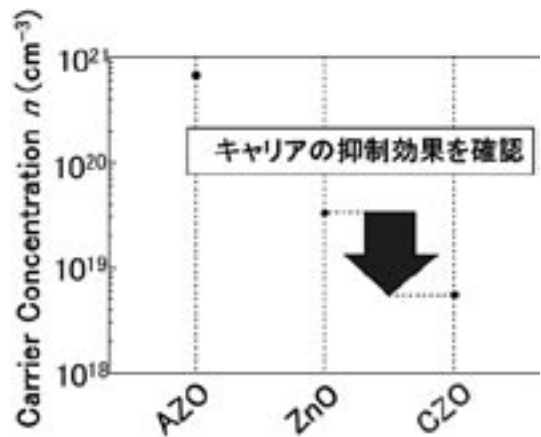
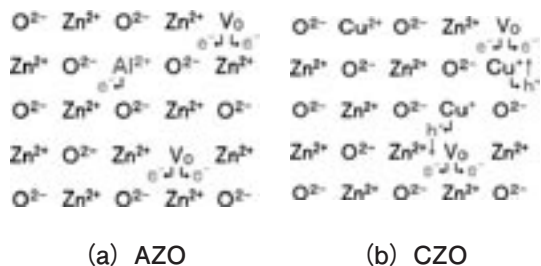


Fig.3：CZO，ZnO，AZOのキャリア密度の比較結果



(a) AZO

(b) CZO

Fig.4：電荷のイメージ図

めに銅とアルミを配合した CuAlO_2 （アルミン酸銅）を ZnO にドーピングした新規なACZO透明導電膜を考案した。

Fig.6にACZOとITO, AZOおよびGZO透明導電膜の電気的特性の比較を示す。ITO透明導電膜の電気的特性は、ホール移動度が $\mu = 39.0 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, キャリア密度は $n = 5.81 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 抵抗率は $\rho = 2.75 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, シート抵抗は $R_s = 6.9 \Omega/\square$ の値となっており, In_2O_3 に添加した5.0 wt.%の SnO_2 の置換固溶によりキャリアが

放出され, 高いキャリア密度となり, これが大きく反映され低抵抗な値となっていることがわかる。AZO透明導電膜の電気的特性は、ホール移動度が $\mu = 37.0 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, キャリア密度は $n = 7.02 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 抵抗率は $\rho = 2.40 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, シート抵抗は $R_s = 3.1 \Omega/\square$ の値を示し, ZnO に添加した1.5 wt.%の Al_2O_3 の置換固溶によりキャリアが放出され, 高いキャリア密度となり, ITOと同様にこれが反映され低抵抗な膜となっていることがわかる。またGZO透明導電膜の電気的特性は、ホール移動度が $\mu = 29.7 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, キャリア密度は $n = 5.63 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 抵抗率は $\rho = 3.37 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, シート抵抗は $R_s = 5.5 \Omega/\square$ の値を示し, ZnO に添加した5.0 wt.%の Ga_2O_3 の置換固溶によりキャリアが放出され, 高いキャリア密度となり低抵抗な膜が形成されている。このように従来のITO, AZOおよびGZO透明導電膜が低移動度, 高キャリア密度な電気的特性を示す傾向があるのに対して, 新しく考案したACZO透明導電膜の電気的特性はホール移動度が $\mu = 58.3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, キャリア密度は $n = 6.79 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 抵抗率は $\rho = 1.58 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, シート抵抗は $R_s = 34.2 \Omega/\square$ の値を示し, ITO, AZOおよびGZOに比べてキャリア密度が一桁低く抑えられていることが確認できた。これは通常 ZnO にアルミをドーピングした場合では酸素欠損によって生じた2つのキャリアに加えて3価のアルミの置換個溶により1つのキャリアが放出される。これによりキャリア密度が高い透明導電膜となるが。そこに遷移元素である銅が添加されているために, 2価の銅はキャリアを放出することなく, そのまま ZnO 中に置換個溶し1価の銅は酸素欠損で発生したキャリアを捕捉し2価となり膜中で安定化することによりキャリア密度の抑制を行うことができたものと考えられ, 電荷のイメージ図のようにキャリアの拡散と抑制を共存させたために, 低シート抵抗と低キャリア密度な特性を持ち合わせた膜となったのではないかと考えられる⁴⁾。また, ホール移動度が ZnO 系透明導電膜において比較的高い値を示しているのは, ノンドープの ZnO とドーパントの二種類のターゲットを用いたスプリット成膜を行ったことに起因するのではないかと考えられる⁵⁻⁷⁾。導電のメカニズムとしては, スプリット成膜を行ったことにより, 膜中にドーパントによってできるイオン化不純物の濃度に分布が生じ, 散乱の影響を受けにくいイオン化不純物の濃度が極端に低い部分をキャリアが導電するために, イオン化不純物散乱の影響をほとんど受けないので, 高いホー

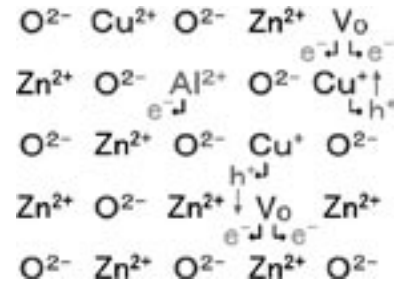


Fig.5 : ACZOの電荷のイメージ図

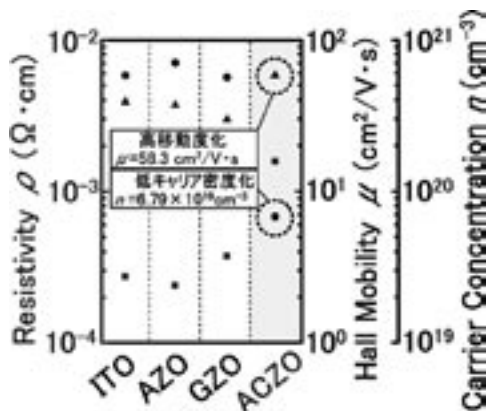


Fig.6 : ACZO, ITO, AZO, GZOの電気的特性

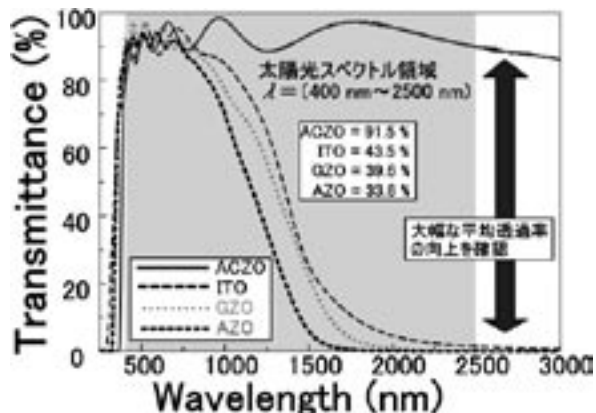
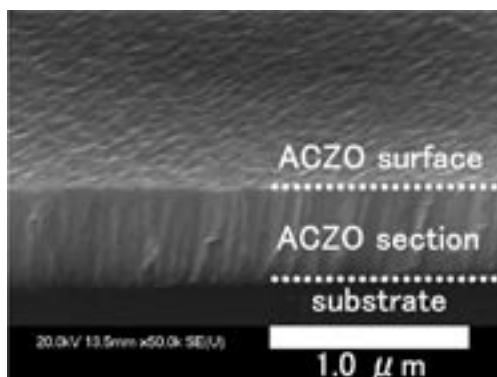


Fig.7 : ACZO, ITO, AZO, GZOの光学的特性

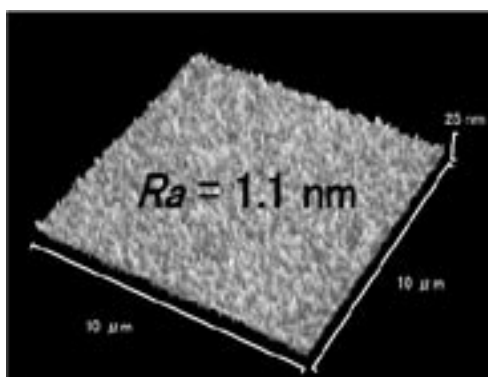
ル移動度を示したのではないかと考えられる。次にFig.7に光学的特性の比較を示す。可視光領域 (400 nm～700 nm) ではITOが90.8%, AZO が92.2%, GZOが91.3%, ACZOが91.5%とACZO膜とITO, AZO, GZO膜は共に高い平均透過率を有しているが太陽光スペクトル領域 (400 nm～2500 nm) ではITOが43.5%, GZO が39.6%, AZOが33.6%, と平均透過率が悪化しているのに対して, ACZOが91.5%となり, 大きな優位差があることが確認できた。このような結果を導き出した要因としては, キャリア密度が高いITOやAZOおよびGZO膜では長波長側でプラズマ共鳴現象 (赤外反射) が起こり透過率が低下し, ACZOではキャリア密度が低いため長波長側でプラズマ共鳴現象が低減されたので, 透過率が向上したのと考えられる。

Fig.8にACZO膜のFE-SEM, AFMによる断面・表面形態の観察結果を示す。FE-SEM像より, 膜の剥離やクラックの発生は見られなかった。断面SEM像よりZnOの柱状結晶が成長している様子が確認できた。また, AFM測定により膜表面の平均粗さを観察したところ, 表面平均粗さは1.1 nmの値が得られ, アルミン酸銅による表面形態への影響が懸念されたが, 結果としては起伏のない滑らかな表面であることが分かり非弾性散乱の影響を受けにくい表面を形成していることが確認できた⁸⁾。

次にレーザー加工法と膜厚を厚くして作製したダブルテクスチャー構造について, まずFig.9の (a) にレーザー加工前のPET基板表面のFE-SEM像とAFM像 (b) にレーザー加工後のPET基板表面のFE-SEM像とAFM像をそれぞれ示す。PET基板にレーザー光を照射し表面を瞬間融解させることにより, 有機材料の特徴である熱による縮合によって, 滑らかであったPET基板の表面が1 μm程の大きなピッチ幅を持った半円球状の凹凸に変化していることがFE-SEM像から確認することができた。また表面粗さも加工前の $R_a = 0.95\text{nm}$ であるのに対して, 加工後が $R_a = 163\text{nm}$ と大きく変化していることが確認できた。次にレーザー加工したPET基板上に作製したACZO透明導電膜のFE-SEM像をFig.10に示す。レーザー加工したPET

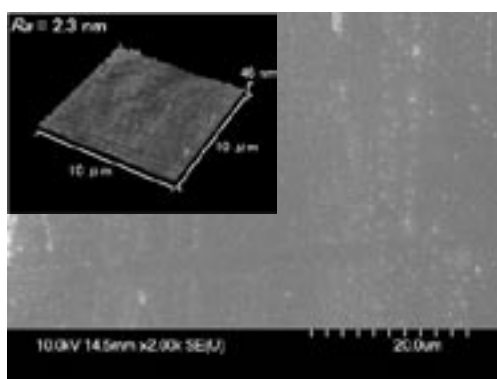


(a) FE-SEM

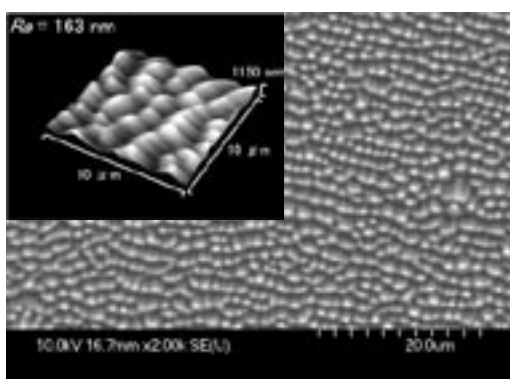


(b) AFM

Fig.8 : ACZO膜の表面観察結果

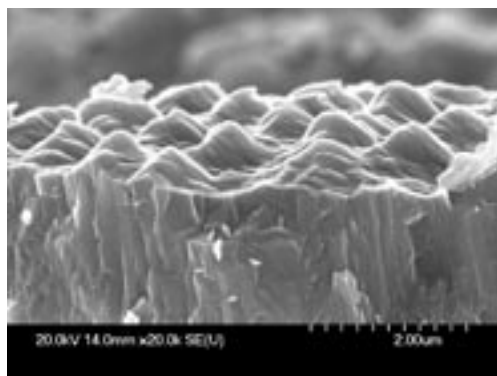


(a) 加工前

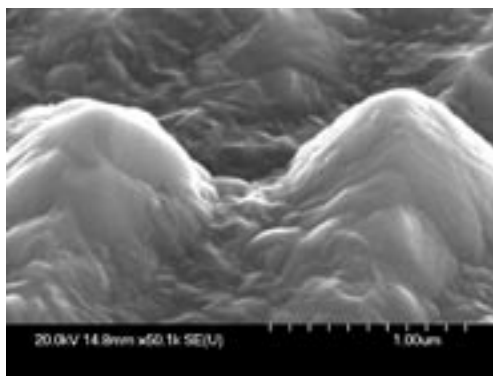


(b) 加工後

Fig.9 : レーザー加工前後のFE-SEMとAFM



(a) 断面



(b) 表面

Fig.10 : ダブルテクスチャーのFE-SEM

基板による大きな波状の凹凸と膜厚を厚くして成膜することによって形成した微細な凹凸から成る二種類の凹凸が膜の表面に再現されていることが確認でき、ダブルテクスチャー構造となっていることが確認できた。このダブルテクスチャー構造の光学的特性として重要なパラメーターであるヘイズ率をFig.11に示す。波長550 nmでの拡散透過率 T_d が65.7 %、垂直透過率 T_n が21.6 %の値を示しており、ヘイズ率を算出すると67.1 %の値を得ることができ、大きな光閉じ込め効果を有しているこ

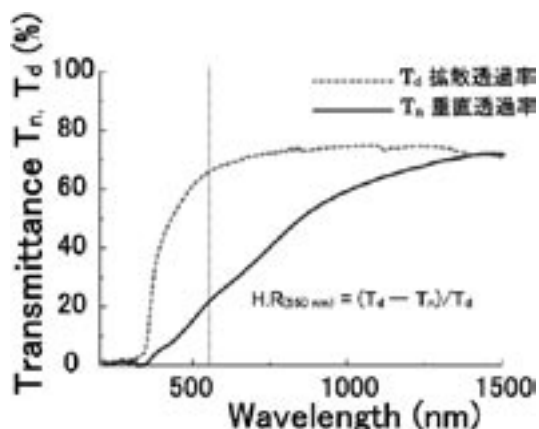


Fig.11：ダブルテクスチャーの光学的特性

とが確認できた。このときの電気的特性はホール移動度が $\mu = 29.1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、キャリア密度は $n = 1.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、抵抗率は $\rho = 1.64 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 、シート抵抗は $R_s = 6.6 \Omega/\square$ の値を得ることができた。

4. まとめ

薄膜太陽電池用の透明導電膜として、太陽光スペクトル領域で高い透過率を有し、且つ膜の表面にテクスチャー構造を持ち合わせたZnO系透明導電膜をPLD法と独自に考案したレーザー加工法で作製を行った。

まずキャリアの抑制効果の確認実験で作製したCZO膜ではキャリア密度 $n = 5.25 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の値が得られ、AZOおよびノンドープのZnO膜に比べて低い値であることが分かり、銅を酸化亜鉛にドープすることによってキャリアを抑制できることが確認できた。

次に、新規なドーパントを用いて作製したACZO透明導電膜と従来のITO、AZOおよびGZO透明導電膜の電気的特性と光学的特性の比較を行った結果、キャリア抑制効果を有するアルミン酸銅 (CuAlO_2) をZnOに添加したACZO透明導電膜では、ITO、AZOおよびGZO透明導電膜よりも一桁低いキャリア密度 $n = 6.79 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の値が得られ、キャリアの減少によるイオン化不純物散乱の低下に伴いZnO系において比較的高いホール移動度 $\mu = 58.3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ の値を得ることができた。

光学的特性ではACZO透明導電膜において主たる太陽光スペクトル領域 (400 nm～2500 nm) において91.5%と良好な平均透過率を得られた。FE-SEM、AFMで断面・表面を観察したところ、剥離やクラックの発生もなく平坦な膜が得られていることが分かった。

またレーザー加工を施したPET基板上に、ArF (波長193 nm) エキシマレーザーを用いたPLD法により室温で材料ZnO : CuAlO_2 (88 : 12)、膜厚 $2 \mu\text{m}$ のACZO透明導電膜を作製した

結果、光学的特性では550 nmでの拡散透過率 $T_d = 65.7\%$ 、垂直透過率 $T_n = 21.6\%$ となっており、ヘイズ率は67.1%の値が得られ、光閉じ込め効果を有していることがわかった。

電気的特性では抵抗率 $\rho = 1.64 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 、シート抵抗 $R_s = 6.6 \Omega/\square$ 、ホール移動度 $\mu = 29.1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 、キャリア密度 $n = 1.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の値が得られた。

[参考文献]

- 1) T. B. Lindemar, R. L. Pearson and K. Inoue: J. Nucl. Mater., 55 (1975) 359.
- 2) M. Sasaki, Y. Yamada, Y. Ogiwara, S. Yagyu and S. Yamamoto: Phys. Rev. B, 61 (2000) 15653.
- 3) K. Suzuki: Shinku, 33 (1990) 371.
- 4) M. Kogoma: J. Vac. Soc. Jpn., 51 (2008) 2.
- 5) O. Kubaschewsky and C. B. Alock: Metallurgical Thermochemistry (Pergamon Press, Oxford, 1979) p. 65.
- 6) M. Nakamura and Y. Nakagawa: in Handotai (Semiconductor), ed. NameOfEditor (Shokabo, Tokyo, 1985) 2nd ed. Vol. 2, Chap. 2, p. 85 [in Japanese].
- 7) K. Kajimura: Proc. 3rd. Int. Symp. Reinstoffe in Wissenschaft und Technik, Dresden, 1985 (Akademie-Verlag, Berlin, 1986) p. 166.
- 8) K. Tasaka: Proc. 7th Int. Conf. on Emerging Nucl. Energy Systems, Chiba, Japan, 1993, 2 (1994) 203.