

氏 名（本 籍）	夏 原 大 宗（滋賀県）
学 位 の 種 類	博 士（工学）
学 位 授 与 番 号	甲第 271 号
学 位 授 与 日 付	平成 17 年 12 月 14 日
専 攻	環境エネルギーシステム専攻
学 位 論 文 題 目	薄膜シリコン系太陽電池の原子状水素に対する透明電極保護膜としての酸化チタン膜の開発 (Development of TiO ₂ films for protection of transparent conducting oxides with atomic hydrogen in Si thin film solar cells)
学位論文審査委員	（主査） 教 授 野々村 修 一 （副査） 教 授 箕 浦 秀 樹 教 授 守 富 寛 助教授 吉 田 憲 充

論 文 内 容 の 要 旨

本論文の目的は、酸化チタン(TiO₂) 薄膜を透明電極保護膜として用いることによって薄膜シリコン太陽電池の効率向上のための技術開発を行うことである。Hot-wire CVD 法を用いた原子状水素処理において TiO₂ 薄膜が一般的にアモルファスシリコン太陽電池用透明電極保護膜として用いられている ZnO 薄膜と比較して高い還元抑止力を有していることを示した。また、高密度原子状水素が発生する条件下においても TiO₂ 薄膜が透明電極保護膜として有用であることを示した。これは、太陽電池窓層材料としての利用が期待されている 3C-SiC 薄膜を用いた太陽電池の作製など高密度原子状水素が存在する条件下で透明電極保護膜として利用できる可能性を示した。ノンドーパ TiO₂ は絶縁物であるために電気伝導度を向上させるための方法を模索した。その結果、窒素雰囲気中のアニール処理が有効であることを見いだした。Anatase 型 TiO₂ 薄膜の屈折率が 2.2 程度であることから、透明電極/p-i-n 太陽電池界面での反射低減技術の開発を行った。以下に本研究で明らかになった内容をまとめる。

TiO₂ 薄膜の原子状水素に対する還元耐性

Hot-Wire CVD 法を用いた原子状水素処理を行い、TiO₂ 薄膜の原子状水素に対する還元耐性について評価した。TiO₂ 薄膜の単一膜における原子状水素耐性は非常に高く、a-Si 太陽電池用透明電極保護膜として用いられている ZnO 薄膜よりも高い耐性を示すことを示した。テクスチャー構造を有する透明電極上に作製した TiO₂ 薄膜が保護膜として機能する最低膜厚は 10nm であることを示し、テクスチャー構造を有する透明電極上に作製した TiO₂ 薄膜においても高い原子状水素耐性を示すことを明らかにした。透明電極保護膜として TiO₂ 薄膜および ZnO 薄膜を用いた太陽電池を Hot-wire CVD 法を用いて作製して太陽電池特性の比較を行った。ZnO 薄膜を保護膜に用いた太陽電池の短絡電流は 8.66mA/cm² であるのに対して TiO₂ 薄膜を保護膜に用いた太陽電池の短絡電流は 9.81mA/cm² と大きく

向上することを示した。これは TiO_2 薄膜が ZnO 薄膜にかわる透明電極保護膜として有効であることを示しており、高密度原子状水素が存在する条件下での薄膜シリコン太陽電池を実現するための基礎技術を確立した。

不純物添加による TiO_2 薄膜の電気伝導度の改善

Nドープ TiO_2 の電気伝導度は 10^{-13}S/cm 程度であり、電氣的に絶縁物であることが知られている。太陽電池用透明電極保護膜として TiO_2 薄膜を用いるために TiO_2 薄膜の低抵抗化技術について模索した。 TiO_2 薄膜のドーピング材料として Nb が有用であり、Nb を添加することで電気伝導度を $\sim 10^{-6}\text{S/cm}$ に向上することを示した。また、Nb ドープ TiO_2 薄膜の電気伝導度は製膜温度および製膜後の降温速度と相関関係があることを見だし、基板温度 650°C 、降温速度 30°C/hour で作製した TiO_2 薄膜の電気伝導度は $3.9 \times 10^{-2}\text{S/cm}$ まで改善することに成功した。また、 TiO_2 薄膜の電気伝導度の改善には窒素雰囲気中でのアニールが有効であり、アニール後の電気伝導度は $4.5 \times 10^{-2}\text{S/cm}$ となる興味深い結果を示した。これは X 線光電子分光法の測定結果より表面に吸着した窒素が TiO_2 薄膜の電気伝導度の向上に寄与していることを示した。また IBAD 法による窒素イオンの打ち込みによる電気伝導度の改善を示した。以上の結果から、 TiO_2 薄膜の電気伝導度を約 11 桁向上することに成功し、 TiO_2 薄膜の低抵抗化技術を開発した。

TiO_2 薄膜の反射防止効果と薄膜シリコン太陽電池への応用

透明電極/ TiO_2 薄膜/p-i-n 太陽電池構造における理論的な反射率の計算を行った。a-Si 太陽電池を想定した場合には 60nm の TiO_2 薄膜を透明電極/p-i-n 太陽電池間に挿入することで反射率が 11.9%から 4.25%まで減少することを示した。p 層に 3C-SiC を用いた太陽電池では反射率を 2.6%からほぼ 0%まで減少させることが可能であることを示した。また反射防止膜としての最適屈折率は p 層に a-Si 薄膜を用いた場合には ~ 2.7 、p 層に SiC を用いた場合には ~ 2.4 であることから、太陽電池用 p 層材料の変化に柔軟に対応するため N ドープによる TiO_2 薄膜の屈折率制御を行った。N ドープ TiO_2 薄膜の作製はスパッタガスに窒素ガスを用いることで可能にした。また、N ドープ TiO_2 薄膜の屈折率は膜中の窒素量と相関関係があり 2.17 から 2.47 まで変化させることを示した。膜厚を 10nm および 60nm の TiO_2 薄膜を SnO_2 、p 型 a-Si 間に用いた太陽電池を試作し、 TiO_2 薄膜の反射防止効果について検討した。 TiO_2 膜厚が 10nm の太陽電池の短絡電流は 8.43mA/cm^2 であるのに対して、 TiO_2 膜厚が 60nm の場合には 8.60mA/cm^2 まで増加することを示した。反射率測定および分光感度特性の測定結果から、 TiO_2 薄膜の反射抑制効果によって透明電極/p-i-n 太陽電池での反射率が低減し、発電層である Si 膜により多くの光が入射していることを確認した。これらの結果は、 TiO_2 薄膜が薄膜シリコン太陽電池における反射防止膜として利用できることを示しており、透明電極/p-i-n 太陽電池界面における反射低減技術を確立した。

論文審査結果の要旨

本論文は、薄膜シリコン太陽電池の効率向上のための技術開発として酸化チタン(TiO_2)薄膜を原子状水素による透明電極の還元を防ぐための保護膜として用いることを初めて提案し、実際に応用するための基礎的な技術を確立している。一般に薄膜シリコン系太

陽電池は水素ベースの原料ガスが用いられる。プラズマおよび高温フィラメントにより原料ガスが分解される際に原子状水素が発生し、薄膜中に水素原子が取り込まれ欠陥密度を下げる利点と 200℃程度の低温でも原子状水素のエネルギーを用いて結晶化（ナノ結晶）が可能となる利点がある。最近ではナノ結晶シリコン薄膜に加えて、高温フィラメントを用いた Hot-wire CVD 法により原子状水素密度の大きな作製条件においてナノサイズの立方晶シリコンカーボン薄膜が製膜可能となってきた。一方で酸化物である透明電極が還元されて太陽電池としての性能が低下する問題がある。これらの利点を活かしつつこの透明電極の還元問題を解決する事が急務となっている。本論文はこの問題点を解決するための一方策を提案している点で価値があると判断した。以下に得られた成果の要旨を①～③にまとめた。

① TiO₂ 薄膜の原子状水素に対する還元耐性

Hot-Wire CVD 法を用いた原子状水素処理を行い、TiO₂ 薄膜の原子状水素に対する還元耐性について評価し、TiO₂ 薄膜の原子状水素耐性はシリコン系薄膜太陽電池用透明電極保護膜として一般に用いられている ZnO 薄膜よりも高い耐性を示すことが示されている。テクスチャー構造を有する酸化スズ透明電極上に TiO₂ 薄膜を作製する技術を開発し、保護膜として機能する最低膜厚が 10nmであることを明らかにしている。

② 不純物添加による TiO₂ 薄膜の電気伝導度の改善

太陽電池用透明電極保護膜として TiO₂ 薄膜を用いるために TiO₂ 薄膜の低抵抗化技術について提案している。TiO₂ 薄膜中に Nb を添加することにより電気伝導度を $\sim 10^{-6} \text{S/cm}$ に向上できることを示した。また、Nb ドープ TiO₂ 薄膜の電気伝導度は製膜温度および製膜後の降温速度と相関関係があることを見だし、基板温度 650℃、降温速度 30℃/hour で作製した TiO₂ 薄膜の電気伝導度は $3.9 \times 10^{-2} \text{S/cm}$ まで改善することに成功している。また、窒素雰囲気中でのアニールにより電気伝導度は $4.5 \times 10^{-2} \text{S/cm}$ となる結果も見いだししている。これは X 線光電子分光法の測定結果より表面に結合した窒素が TiO₂ 薄膜の電気伝導度の向上に寄与していることを示している。

③ TiO₂ 薄膜の反射防止効果と薄膜シリコン太陽電池への応用

透明電極/TiO₂ 薄膜/p-i-n 太陽電池構造における反射率の最適化を行っている。60nm の TiO₂ 薄膜を透明電極/p-i-n 太陽電池間に挿入することにより p 層に 3C-SiC を用いた太陽電池では反射率を 2.6%からほぼ 0%まで減少可能であることを示している。実際に太陽電池を試作し、TiO₂ 薄膜の反射防止効果について検討している。TiO₂ 膜厚が 60nm の場合に反射率測定および分光感度特性の測定結果から TiO₂ 薄膜の反射抑制効果によって透明電極/p-i-n 太陽電池での反射率が低減し、発電層である Si 膜により多くの光が入射していることを確認している。

上記の内容は薄膜シリコン系太陽電池に透明電極還元とその最適化に関する重要な知見を与えていると考えられるので博士論文として十分な内容であると判断した。

最 終 試 験 結 果 の 要 旨

(1) 公表論文

この論文の主要な部分は論文として発表済み（審査付きジャーナル誌論文1編、審査付き国際会議論文1編）であり、この論文が学位論文として完成された内容である事を確認した。

(2) 修得単位

指定された単位を修得している事を確認した。

(3) 公聴会

公聴会を開催して審査を行った。学位審査委員会にて審議を行い、最終試験に合格と判断した。