

透明導電ガラス

材料技術研究所 後藤謙次^{*1}・川島卓也^{*2}・田辺信夫^{*3}

Heat-resisting Transparent Conductive Oxide Films

K. Goto, Dr. T. Kawashima & Dr. N. Tanabe

透明導電膜のITO（スズドープ酸化インジウム）は室温では高い透明性や導電性を有するが、耐熱特性に劣るため300℃を超える温度での使用は不可能であった。色素増感型太陽電池（DSC）は、その製造工程において透明電極に400℃以上の熱処理を施すため、導電性の高いITO膜を窓側透明電極として採用することができなかった。われわれはITOを耐熱性、耐薬品性に優れたFTO（フッ素ドープ酸化スズ）と複合化することにより、耐熱性と導電性を両立するFTO/ITO膜を、スプレー熱分解法を用いて開発した。FTO/ITO膜は優れた耐熱特性を有しており、これを窓用電極材として組み込んだDSCは変換効率を大きく向上できることが判明した。本報告では開発した複合膜の基本特性と、DSCに組み込んだときの変換効率への効果について記す。

Indium-tin-oxide (ITO) thin films are widely used as a transparent electrode in opto-electronics devices including liquid crystal displays, plasma display panels and solar cells. Although ITO films show high transparency and electrical conductivity at room temperature, the latter property is severely spoiled under high temperature. In practice, when ITO films are exposed to high temperature of 300℃ or higher, their electrical resistance increases more than three times. On the other hand, when transparent conductive films are used to make dye sensitized solar cells (DSC), they are exposed to high temperature of 400 to 600℃ in forming porous oxide semiconductor films. Unfortunately, as the conductivity of the ITO films decreases markedly during this process, the photoelectric conversion efficiency of the DSC also decreases. In this work, new transparent conductive films, in which fluorine doped tin oxide (FTO) films were covered on ITO films (FTO/ITO films), were developed by Spray Pyrolysis Deposition method for DSC. The new films demonstrated heat-resisting and high conductive property by the heat resistance of FTO films and the excellent conductivity of ITO films. We reported characteristics of the new films and the effectiveness of energy conversion efficiency in using the films for DSC.

1. ま え が き

透明導電ガラス(TCO: Transparent Conductive Oxide)は絶縁体であるガラスの表面にスズドープ酸化インジウム(ITO)や酸化スズ(TO)、フッ素ドープ酸化スズ(FTO)などの半導体セラミックスの薄膜を形成することにより導電性を付与したガラスで、透明であるにも関わらず電気を流す性質を有する。これらの中で特にITOが透明導電膜として広く知られており、パソコン、テレビ、携帯電話などの液晶ディスプレイに应用されている。ITO膜は室温では可視光域における高い透明性や導電性を有するが、300℃以上の高温域で使用すると導電性が低下してしまうという弱点を持ち、色素増感型太陽電池セ

ル(DSC: Dye sensitized Solar Cell)^{1,2)}に適用した場合には、酸化チタン多孔質膜の焼成工程(後述)で400~600℃の熱処理を施すため、TCOガラス基板の表面抵抗が増大してしまうことから、太陽電池の変換効率低下を引き起こしていた。また、製作工程中に酸性液体と接触するために耐薬品性が必要であり、通常は耐薬品性の高いFTO膜が使用されてきた。しかし、FTO膜の導電性はITO膜と比較して5倍以上高いため、DSCに携わる研究者からは変換効率を高くできる高導電率/高耐熱性TCOガラス基板の開発が待ち望まれていた。

今回われわれは高い導電性を有するITO膜の上に耐熱性と耐薬品性を有するFTO膜を連続的に被覆することにより、高い導電性、透明性と優れた耐久性を兼ね備えた透明導電ガラスを開発した(図1)³⁾。開発した透明導電ガラスの諸元を表1に示す。シート抵抗値は2Ω/以下、光透過率は80%以上(at 550nm)で、600℃、1時間の熱

*1 機能部品材料開発部

*2 機能部品材料開発部(工博)

*3 機能部品材料開発部長(工博)



図 1 FTO/ITO透明導電ガラス基板
Photograph of the FTO/ITO films

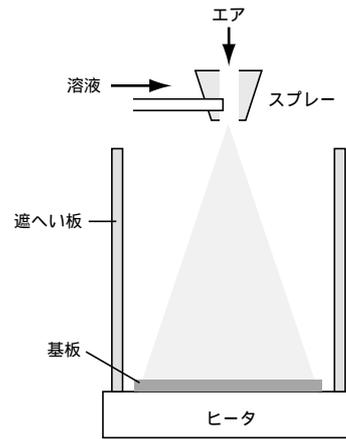


図 2 スプレー熱分解法 (SPD法) のイメージ
Schematic representation of spray pyrolysis deposition apparatus

表 1 FTO/ITO膜の特性
Characteristics of FTO/ITO films

導電膜の種類	FTO / ITO
膜 厚	FTO : 100nm, ITO : 700nm
シート抵抗	1~2 /
比抵抗	$\sim 1.4 \times 10^{-4} \cdot \text{cm}$
透過率	80%以上 (波長 : 550nm)
ヘイズ率	3~4%
キャリア密度	$1.3 \times 10^{21} / \text{cm}^3$
易動度	$50.5 \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$
耐熱特性	600 1h熱処理後 (大気中) 抵抗率変化 : 10%未満 透過率変化 : 2%未満

履歴後においても抵抗変化10%未満、透過率変化2%未満という性能を有する。この透明導電ガラスの作製はスプレー熱分解 (SPD: Spray Pyrolysis Deposition) 法³⁾⁻⁹⁾を用いて行った。SPD法はスプレーを用いて加熱したガラス基板の上に原料溶液を噴き付け、熱分解反応により基板の上に透明導電膜を形成する手法であることから、スパッタ法やCVD法等の通常の透明導電膜作製法と比較して装置が簡便であり、透明導電ガラスの大幅コストダウンも期待できる。以下に開発したFTO/ITO複合膜の基本特性、そして色素増感型太陽電池に組み込んだときの発電効率の測定結果について記す。

2. FTO/ITO複合導電膜の形成

SPD法による成膜は基本的にガラス基板下部より加熱し上部より薬液をスプレーする構成を取る。装置の概略を図2に示した。各膜の成膜は、ITOの場合、塩化インジウム (水和物) と塩化スズ (水和物) のエタノール溶液を350 に加熱したガラス基板に噴霧することにより行い、FTOの場合、塩化スズ (水和物) のエタノール溶液とフッ化アンモニウムの飽和水溶液の混合溶液を、400 に加熱したガラス基板上に噴霧することにより実施した。成膜したFTO/ITOの膜厚はITOとFTOでそれぞれ700nm、

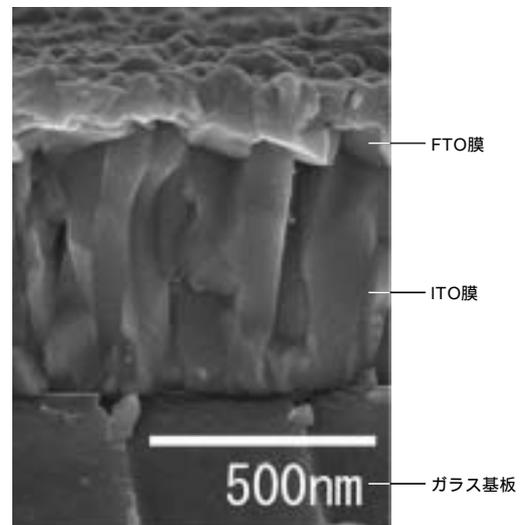


図 3 FTO/ITO膜の断面SEM観察結果
Cross-sectional FE-SEM image of the double-layered film composed of ITO 1st layer and FTO 2nd layer

100nmとした。このとき比較のため複合膜と同じ膜厚のFTOとITOの単体サンプルも作製し、SEM観察、X線分析、光透過特性そして耐熱特性測定時に使用した。本実験では、基板に耐熱ガラス (種類 : TEMPAX#8330, サイズ : 100 x 100 x 1.1mm) を使用し、成膜はすべて大気中で行った。

3. FTO/ITO複合導電膜の特性

3.1 SEM観察

SPD法により作製したFTO / ITO複合膜の断面FE-SEM観察結果を図3に示す。この観察結果より、約700nm厚のITO層上に約100nm厚のFTO層が形成していることがわかる。FTO膜の表面状態観察結果を図4に示した。ここで示したITOとFTOの膜厚は複合膜形成時と同等であり、それぞれ700nmと100nmとした。ITO膜とFTO膜単体での粒径を比較すると、ITOで約150nm、FTOで約50nmであった。成膜実験の経験から、膜表面の粒径は膜

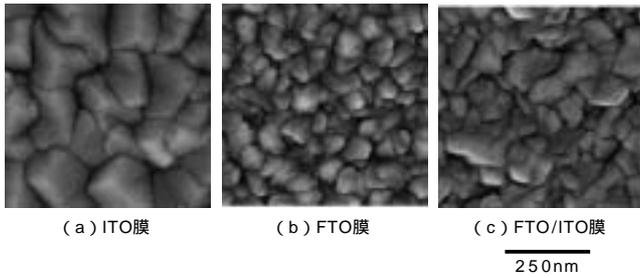


図4 透明導電膜表面のSEM観察結果
FE-SEM images showing the surface morphology of (a) FTO films, (b) ITO films, and (c) FTO/ITO films

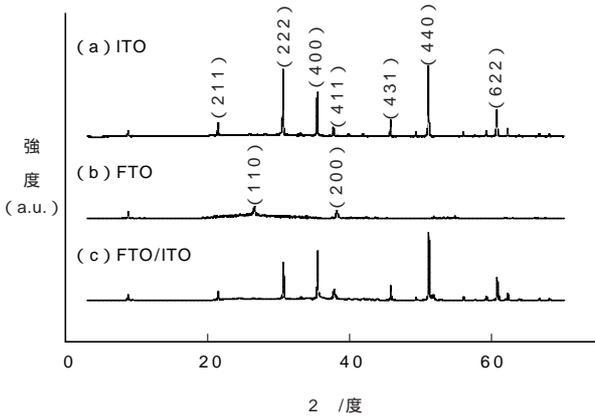


図5 X線分析結果：(a) ITO膜，(b) FTO膜，
(c) FTO/ITO膜
X-Ray diffraction patterns of (a) ITO films, (b) FTO films, and (c) FTO/ITO films

厚が厚くなるほど大きくなる傾向が見られており，ITOとFTO間に見られた粒径の差は膜厚に関係していると考えられる．複合化したときのITO膜上に形成したFTO膜の粒径を見ると，FTO単体の場合とほぼ同等であり，粗大化したITO膜表面からの影響は観察されなかった．

3.2 X線分析

図5にITO，FTO，そしてFTO/ITO複合膜それぞれのX線分析結果を示す．ITO膜のスペクトル（上段）は In_2O_3 に対応するピークを示すとともに多数の結晶面の存在を示した．FTO膜のスペクトル（中段）を見ると， SnO_2 の110面と200面に対応したピークが観測された．これら膜単体の結果と比較して複合膜であるFTO/ITOのスペクトルを見ると，単体で観測された In_2O_3 に相当するピークはすべて確認されたが， SnO_2 に相当するピークは200面のみが確認されただけで110面のピークは観測されなかった．スペクトルに観測される各結晶面のピークは溶媒/溶質の種類等の成膜条件に依存することが報告¹⁰⁾されており，今後の調査が必要である．

3.3 オージェ (AES) 分析

オージェによる深さ方向の元素分布計測結果を図6に示す．オージェ分析では深さ方向に対するエッチング速度を10nm/minとして測定した．結果を見ると，SnとInの存在量が約80nmの地点を境にして逆転しており，FTO膜の厚さは約80～100nmと見積もられる．この膜厚は仕込み

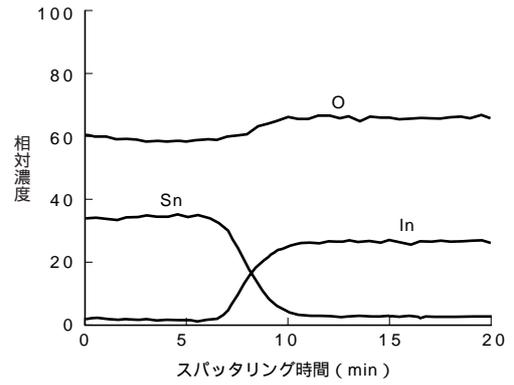


図6 FTO/ITO膜のAES分析結果
Depth profiles of Sn, In, O concentration in FTO/ITO films

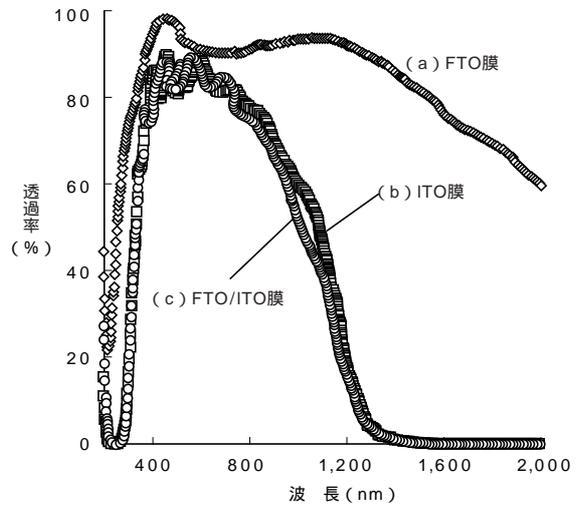


図7 光透過特性測定結果
Optical transmittance of (a) FTO films, (b) ITO films, and (c) FTO/ITO films

量から求めた膜厚と同等であり，SPD法を用いて連続成膜を行ったことによるITOとFTO間の界面反応等は発生せず，各TCO膜は分離していると判断される．

3.4 光透過特性

図7にITO膜，FTO膜，そしてFTO/ITO複合膜の光透過特性の測定結果（ガラス基板の吸収特性は含まず）を示す．FTO/ITO複合膜の場合を見ると，透過率は約80%（波長：550nm）であり，ITO膜単体の測定結果とほぼ同等であった．FTO膜の結果を見ると比較的高い光透過特性を示したが，これは膜厚が100nmとITOやFTO/ITOと比較して極端に薄いことに起因している．作製したFTO/ITO複合膜に対して大気中600 1時間の熱処理を行ったところ，透過率の変化は2%未満（波長：550nm）であり，光透過特性への影響はほとんどないことが明らかになった．

3.5 耐熱特性

各TCO膜の耐熱特性を調査するため，各サンプルに対して各種温度（100～600）の熱処理前後（熱処理時間：1時間）における比抵抗の変化を調査した．測定結果

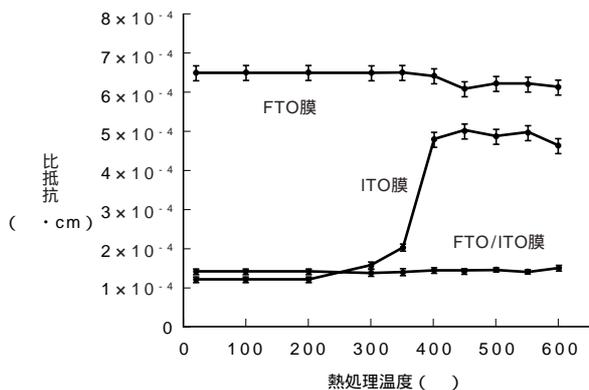


図8 耐熱特性測定結果
Dependence of resistivities on annealing temperature for 1 hour in air

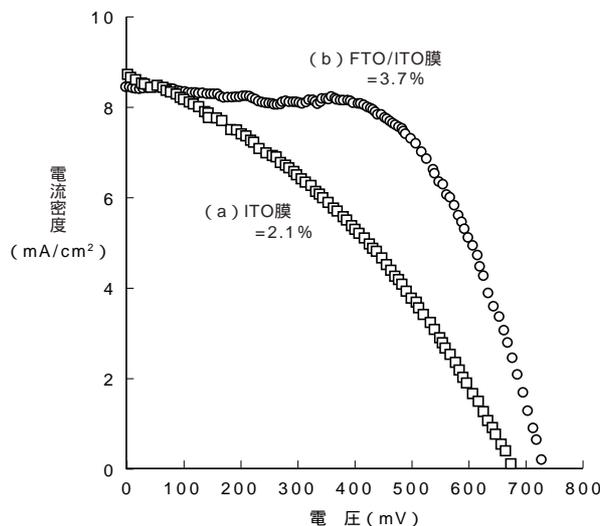


図10 色素増感型太陽電池セルに組み込んだ場合の変換効率：測定結果

(電流 - 電圧特性) ITO膜とFTO/ITO膜の比較
I-V characteristics of 100 x 100mm sized cells using (a) ITO films and (b) FTO/ITO films, comparison of the cells with ITO films and FTO/ITO films

込んで発電効率を計測することにより、FTO/ITO基板とITO基板の比較を行った。DSC試験セルは、まずコロイド型TiO₂ペーストを100 x 100mmサイズの各TCO基板 (FTO/ITO基板とITO基板) 上にドクターブレード法により塗布し、溶媒を乾燥させた後、大気中で450 1時間の熱処理を行った。この後、色素担持処理、および対極の張り合わせを行い、電極間には導電性溶媒として揮発性のイオン性液体 (LiI, I₂, 4-tert-ブチルピリジン、そして、1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾールのヨウ化物をメトキシアセトニトリル溶媒に溶かした液体) を注入した。

図10にソーラーシミュレータによる電流 - 電圧特性の測定結果を示す。FTO/ITOガラス基板を使用した場合、変換効率 は3.7% (電流密度J_{sc}: 8.5mA/cm², 出力電圧V_{oc}: 0.74V, フィリングファクタ FF: 0.59) であったのに対し、ITO基板を用いた場合は、変換効率 は2.1% (電流密度J_{sc}: 8.8mA/cm², 出力電圧V_{oc}: 0.69V, フィリングファクタ FF: 0.35) であったことから、色素増感型太陽電池セルには耐熱性を有するガラス基板を使用することが、基本性能の向上にとって重要であることが明らかとなった。

5.むすび

高い導電性を有するITO膜の上に耐熱性と耐薬品性を有するFTO膜を連続的に被覆することにより、高い導電性、透明性と優れた耐久性を兼ね備えた透明導電ガラス (FTO/ITOガラス) を開発した。FTO/ITOガラス基板を色素増感型太陽電池 (DSC) に組み込んで発電効率を計測した結果、ITOガラス基板を用いた場合と比較して、変換効率を70%以上向上できることが明らかになり、耐熱性を有するとともに高い導電性のあるFTO/ITOガラス基板は色素増感型太陽電池セルにとって重要な基材である

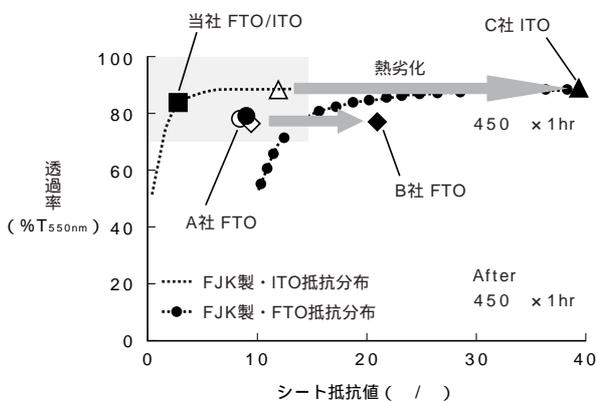


図9 各社のTCO膜の耐熱特性との比較 (シート抵抗, 透過率)

Sheet resistance and transmittance change of various transparent conductive films before and after heat-treatment

を図8に示す。熱処理前のITO膜とFTO膜、そしてFTO/ITO膜の比抵抗を見ると、それぞれ 1.2×10^{-4} , 6.5×10^{-4} , そして 1.4×10^{-4} Ω·cmであった。熱処理後を見ると、FTO膜とFTO/ITO膜の値は変化しなかったのに対し、ITO膜は300 を超える温度で比抵抗が上昇し始め、400 以上の温度では 5×10^{-4} Ω·cmと熱処理前の3倍以上の値まで上昇した。また、熱処理前後の透過率変化を計測したところ、ITO, FTO, FTO/ITOのいずれの場合においても変化は見られなかった。

各種TCOガラス基板 (各種の市販されているガラス基板の特性も同図に示す) に対して酸化チタン多孔質膜の焼成時と同様の熱履歴 (450 1時間) を与えた際の熱処理前後における比抵抗の測定結果を図9に示す。この結果より、FTO/ITO複合膜の場合には他のTCO基板と比較してほとんど熱劣化は認められず、他社のFTO膜やITO膜と比較して高い導電率と透明性を維持できたことが分かる。

4. 太陽電池セルへの組み込み試験

色素増感型太陽電池 (DSC) にTCO基板を実際に組み

ことを実証した。今後、成膜技術の向上をはかるとともに耐熱性・耐薬品性を有するTCOガラス基板の新たな用途開拓を進める。

参 考 文 献

- 1) B. O'Regan, M. Grätzel : Nature, 353, 737, 1991
- 2) 松井ほか：色素増感太陽電池，フジクラ技報，第104号，pp.37-41, 2003
- 3) T.Kawashima, H. Matsui, N. Tanabe : Thin Solid Films, 445, 241, 2003
- 4) K. L. Chopra, R. C. Kainthla, D. K. Pandya, A. P. Thakoor : Phys. Thin Films, 12, 167, 1982
- 5) M. S. Tomar, F. J. Garcia : Proc. Cry. Growth Char., 4, 221, 1981
- 6) E. Shanthi, A. Banerjee, V. Dutta, K. L. Chopra : J. Appl. Phys., 53, 1615, 1982
- 7) K. L. Chopra, S. Major, D. K. Pandya : Thin Solid Films, 102, 1, 1983
- 8) M. Fantini, I. Torriani : Thin Solid Films, 138, 225, 1986
- 9) S. Kaneko, K. Nakajima, T. Kosugi, K. Murakami : Ceram.Trans, 100, 165, 1999
- 10) M. Okuya, T. Nakano, G. R. A. Kumara, S. Kaneko : J. Photochem. Photobiol. A. Chem. in press