

高耐熱性透明導電膜の開発と色素増感太陽電池への応用

川島 卓也

Development of Heat-Resistant Transparent Conductive Films, and Application to the Dye-Sensitized Solar Cells

Takuya KAWASHIMA

New transparent conductive films, in which fluorine doped tin oxide (FTO) films were covered on indium tin oxide (ITO) films, were fabricated by spray pyrolysis deposition method for dye-sensitized solar cells (DSC). The new films demonstrated heat-resisting and high conductive property caused by the heat resistance of FTO films and the excellent conductivity of ITO films. We reported characteristics of the new films and the improvement of energy conversion efficiency of DSC by using the FTO/ITO films for DSC.

Key words: indium tin oxide, fluorine doped tin oxide, spray pyrolysis deposition, dye-sensitized solar cells

電子材料として広く用いられる ITO (スズドーブ酸化インジウム) 膜は、室温では可視光域における高い透明性と導電性を有するが、大気中で 300°C 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もつ。色素増感型太陽電池 (DSC)^{1,2)} には、透明導電性基板上に酸化チタン多孔質膜を構築した光電極が用いられるが、その焼成工程で 400~600°C の熱処理が施されるため、ITO 膜ではなく耐熱特性の高い FTO (フッ素ドーブ酸化スズ) 膜が用いられることが多かった。しかし、FTO 膜の比抵抗は 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耐熱・高導電性透明導電ガラスの開発が待ち望まれていた。

今回筆者らは、高い導電性を有する ITO 膜を、耐熱性を有する FTO 膜により連続的に被覆することによって、高い導電性、透明性とすぐれた耐熱性を兼ね備えた透明導電ガラスを開発した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 2 Ω/□以下、光透過率は 80%以上 (at 550 nm) で、600°C、1 時間の熱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⁴⁾を用いて行った。SPD 法

は、加熱したガラス基板上にスプレーを用いて原料溶液を噴き付け、熱分解反応により基板上に透明導電膜を形成する手法であることから、真空プロセスを用いるスパッター法等の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。

1. 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裏面より加熱し表面側より薬液をスプレーする構成をとる。各層の成膜は、ITO 膜の場合、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°C に加熱したガラス基板に噴霧することにより行い、FTO 膜の場合、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°C 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 複合膜の膜厚は、ITO 膜と FTO 膜でそれぞれ 700 nm、100 nm とした。基板には耐熱ガラス (種類: TEMPAX#8330, サイズ: 100×100×1.1 mm) を使用し、成膜はすべて大気中で行った。

SPD 法により作製した FTO/ITO 複合膜の断面 FE-

(株)フジクラ材料技術研究所機能部品材料開発部 (〒135-8512 東京都江東区木場 1-5-1) E-mail: tkawasima@fujikura.co.jp

表1 FTO/ITO 透明導電ガラスの特性.

導電膜の種類	FTO/ITO
膜厚	FTO: 100 nm, ITO: 700 nm
シート抵抗	1~2 Ω/□
比抵抗	~1.4×10 ⁻⁴ Ω・cm
透過率	80%以上(波長: 550 nm)
ヘイズ率	3~4%
キャリアー密度	1.3×10 ²¹ /cm ³
移動度	50.5 cm ² /V・s
耐熱特性	600°C 1h 熱処理後(大気中) 抵抗率変化: 10%未満 透過率変化: 2%未満

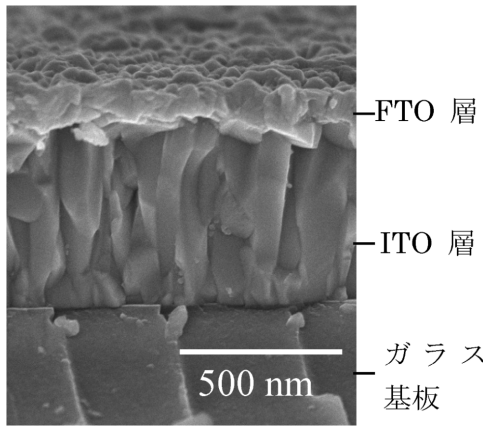


図1 FTO/ITO 複合膜の断面 SEM 観察結果.

SEM 観察結果を図1に示す. この観察結果より, 約700 nm 厚の ITO 層上に約100 nm 厚の FTO 層が形成されていることがわかる.

2. 耐熱特性

各透明導電膜の導電性に関して, 100~600°C, 1時間の熱処理前後における比抵抗の測定結果を図2に示す. 熱処理前の ITO 膜, FTO 膜および FTO/ITO 複合膜の比抵抗をみると, それぞれ 1.2×10⁻⁴, 6.5×10⁻⁴ および 1.4×10⁻⁴ Ω cm であった. 熱処理後をみると, FTO 膜と FTO/ITO 複合膜の値はほとんど変化しなかったのに対し, ITO 膜は 300°C を超える温度で比抵抗が上昇しはじめ, 400°C 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, 熱処理前後の可視光領域の透過率変化を測定したところ, ITO 膜, FTO 膜, FTO/ITO 複合膜のいずれの場合においても, 変化はみられなかった. この熱履歴による抵抗値変化の原因を調べるためにホール効果測定を行い, キャリヤー密度と移動度について調査した(図3). その結果, FTO/ITO 複合膜, ITO 膜ともに移動度についてはあまり変化がないのに対し, キャリヤー密度は FTO/ITO 複合膜については変化が少なく, ITO 膜については 300°C 以上で急激に低下した. ITO 膜は熱酸化により酸素

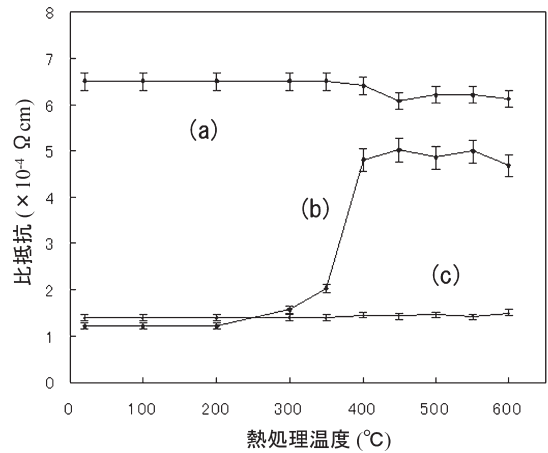


図2 耐熱特性測定結果. (a) FTO 膜, (b) ITO 膜, (c) FTO/ITO 複合膜.

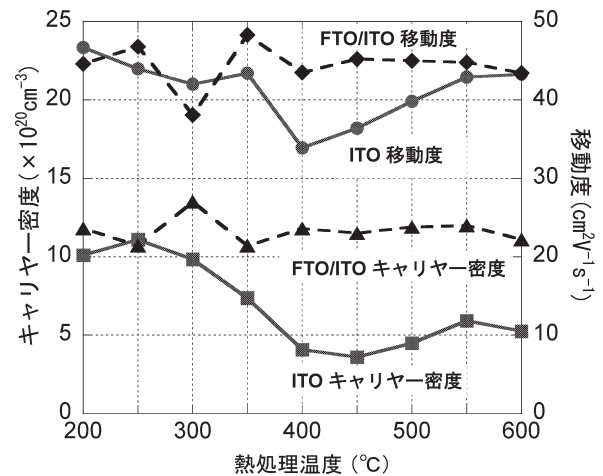


図3 各 TCO 膜の熱履歴後の移動度とキャリアー密度.

空孔が減少してキャリアー密度が低下したのに対し, FTO/ITO 複合膜は ITO 膜上に形成した FTO 膜により ITO 膜中の酸素空孔に影響が及ぶことなく, キャリヤー密度が熱処理前の状態のまま維持されたと考えられる.

3. 太陽電池セルへの組み込み試験

DSC に透明導電ガラスを実際に組み込んで発電効率を計測することにより, FTO/ITO 複合膜と ITO 膜の比較を行った. 試験セルは, 以下の手順により作製した. コロイド型 TiO₂ ペーストを 100×100 mm サイズの各透明導電ガラス (FTO/ITO 複合膜と ITO 膜) 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°C 1時間の熱処理を行った. この後, 色素 (N3) 担持処理, および対極 (8 Ω/□ の FTO 膜に白金をスパッター法により約 1000 Å 被覆したもの) 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-ブチルピリジンと, 1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダ

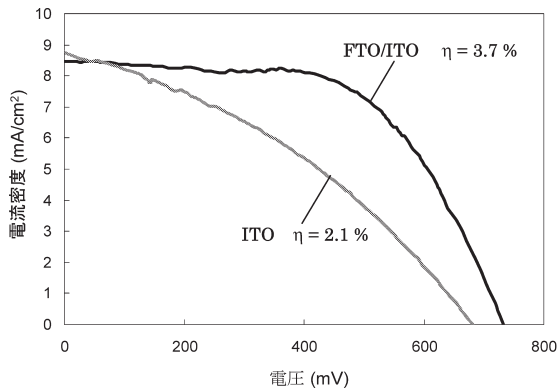


図4 100 mm 角の色素増感太陽電池セルの電流-電圧曲線.

ゾールのヨウ化物をメトキシアセトニトリルに溶解した液体)を注入した。

図4に、ソーラーシミュレーターを用いた電流-電圧特性の測定結果を示す。FTO/ITO複合膜を使用した場合、光電変換効率 η は3.7% (電流密度 J_{sc} : 8.5 mA/cm², 出力電圧 V_{oc} : 0.74 V, フィリングファクター FF: 0.59)であったのに対し、ITO膜を用いた場合は、光電変換効率 η は2.1% (電流密度 J_{sc} : 8.8 mA/cm², 出力電圧 V_{oc} : 0.69 V, フィリングファクター FF: 0.35)であった。ITO膜を用いたDSCは、熱処理過程においてITO膜の抵抗が3倍以上に上昇し、FTO膜と同等性能になることにより、FTO/ITO複合膜を用いたDSCよりも性能が低下したものと考えられる。この結果より、DSCに耐熱性を有する透明導電ガラスを使用することが、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。

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、透明性とすぐれた耐久性を兼ね備えた透明導電ガラス (FTO/ITO複合膜)を開発した。100 mm角サイズのDSC大型セルに組み込んで発電効率を計測し、高い光電変換効率を実現した。現在では、銀配線を用いた集電グリッドをFTO/ITO複合膜上に取り付けて、さらに低抵抗化を進めている (図5, 6)。今後も、FTO/ITOの成膜技術の向上を

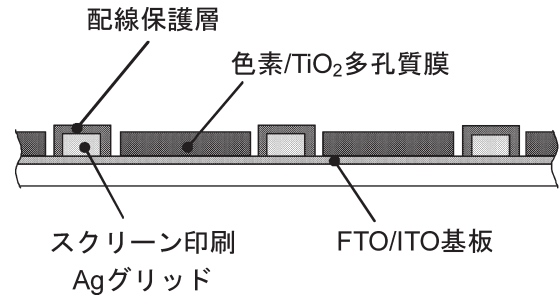


図5 集電グリッド付き低抵抗窓側電極の断面構造.

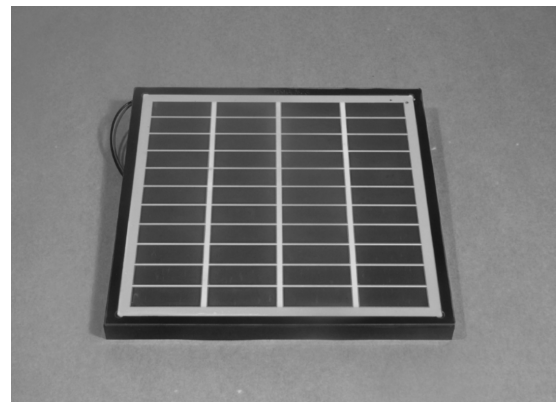


図6 集電グリッド付き低抵抗窓側電極を用いた色素増感太陽電池セル.

図るとともに、DSC大型セルの高性能化に向けた透明導電ガラスの開発を進める。

文 献

- 1) B. O'Regan and M. Grätzel: "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films," *Nature*, **353** (1991) 737-739.
- 2) 松井浩志, 岡田顕一, 川島卓也, 田辺信夫: "色素増感太陽電池", *フジクラ技報*, **104** (2003) 37-41.
- 3) T. Kawashima, H. Matsui and N. Tanabe: "New transparent conductive films: FTO coated ITO," *Thin Solid Films*, **445** (2003) 241-244.
- 4) K. L. Chopra, S. Major and D. K. Pandya: "Transparent conductors - A status review," *Thin Solid Films*, **102** (1983) 1-46.

(2005年3月4日受理)