

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5156090号  
(P5156090)

(45) 発行日 平成25年3月6日(2013.3.6)

(24) 登録日 平成24年12月14日(2012.12.14)

(51) Int.Cl. F I  
H O 1 L 31/04 (2006.01) H O 1 L 31/04 E

請求項の数 15 (全 12 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2010-501745 (P2010-501745)                  (86) (22) 出願日 平成20年3月7日(2008.3.7)                  (86) 国際出願番号 PCT/JP2008/054157                  (87) 国際公開番号 W02009/110093                  (87) 国際公開日 平成21年9月11日(2009.9.11)                  審査請求日 平成23年3月4日(2011.3.4)</p> <p>(出願人による申告)平成19年度独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「太陽光発電システム未来技術研究開発」委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願</p>	<p>(73) 特許権者 000186913                  昭和シェル石油株式会社                  東京都港区台場二丁目3番2号                  (74) 代理人 100103872                  弁理士 柏川 敏夫                  (72) 発明者 白間 英樹                  東京都港区台場二丁目3番2号 昭和シェル石油株式会社内                  (72) 発明者 田中 良明                  東京都港区台場二丁目3番2号 昭和シェル石油株式会社内                  (72) 発明者 新本 哲也                  東京都港区台場二丁目3番2号 昭和シェル石油株式会社内</p>
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 C I S系太陽電池の集積構造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

p型C I S系光吸収層、バッファ層、n型透明導電膜の順に積層されたC I S系薄膜太陽電池において、

前記バッファ層は3層以上の積層構造であり、

前記p型C I S系光吸収層と接する第1のバッファ層は、カドミウム(C d)、又は、亜鉛(Z n)、又は、インジウム(I n)を含む化合物からなり、

前記第1のバッファ層と接する第2のバッファ層は酸化亜鉛系薄膜からなり、

前記p型C I S系光吸収層、前記第1のバッファ層及び第2のバッファ層に配線パターンを形成することにより露出した端面及び、前記第2のバッファ層の前記n型透明導電膜との間の端面を覆う第3のバッファ層が形成されており、

前記第3のバッファ層は、酸化亜鉛系薄膜からなり、抵抗率が0.1~100 cmの範囲内である、

ことを特徴とするC I S系薄膜太陽電池の集積構造。

【請求項2】

前記第3のバッファ層の抵抗率が、前記第2のバッファ層の抵抗率より小さい、請求項1記載のC I S系薄膜太陽電池の集積構造。

【請求項3】

前記第3のバッファ層の膜厚が10~300 nmの範囲内である、

請求項1又は2記載のC I S系薄膜太陽電池の集積構造。

## 【請求項 4】

前記第 3 のバッファ層が有機金属化学的気相成長法（MOCVD 法）により形成される、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の CIS 系薄膜太陽電池の集積構造。

## 【請求項 5】

前記第 3 のバッファ層に含まれるドーピング不純物元素濃度が  $1 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$  以下である、

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の CIS 系薄膜太陽電池の集積構造。

## 【請求項 6】

前記ドーピング不純物元素が、アルミニウム（Al）、ガリウム（Ga）、ホウ素（B）のいずれかである、

10

請求項 5 記載の CIS 系薄膜太陽電池の集積構造。

## 【請求項 7】

前記第 1 のバッファ層の膜厚が 20 nm 以下、かつ、前記第 2 のバッファ層の膜厚が 100 nm 以上である、

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の CIS 系薄膜太陽電池の集積構造。

## 【請求項 8】

前記第 1 のバッファ層の膜厚と、前記第 2 のバッファ層の膜厚の比（第 2 のバッファ層の膜厚 / 第 1 のバッファ層の膜厚）が 5 以上である、

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の CIS 系薄膜太陽電池の集積構造。

## 【請求項 9】

20

前記第 1 のバッファ層が、溶液成長法（CBD 法）により形成される、

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の CIS 系薄膜太陽電池の集積構造。

## 【請求項 10】

前記第 2 のバッファ層が、有機金属化学的気相成長法（MOCVD 法）により形成される、

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の CIS 系薄膜太陽電池の集積構造。

## 【請求項 11】

前記第 2 のバッファ層に含まれるドーピング不純物元素濃度が、 $1 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$  以下である、

請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の CIS 系薄膜太陽電池の集積構造。

30

## 【請求項 12】

前記ドーピング不純物元素が、アルミニウム（Al）、ガリウム（Ga）、ホウ素（B）のいずれかである、

請求項 11 記載の CIS 系薄膜太陽電池の集積構造。

## 【請求項 13】

前記第 1 のバッファ層が、 $\text{Cd}_x\text{S}_y$ 、 $\text{Zn}_x\text{S}_y$ 、 $\text{Zn}_x\text{O}_y$ 、 $\text{Zn}_x(\text{OH})_y$ 、 $\text{In}_x\text{S}_y$ 、 $\text{In}_x(\text{OH})_y$ 、 $\text{In}_x\text{O}_y$ （ $x$ 、 $y$  は自然数）のいずれかを含む化合物である、

請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の CIS 系薄膜太陽電池の集積構造。

## 【請求項 14】

40

前記 CIS 系光吸収層表面における硫黄濃度が、0.5 atoms% 以上である、

請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の CIS 系薄膜太陽電池の集積構造。

## 【請求項 15】

前記第 2 のバッファ層の抵抗率が  $0.1 \text{ cm}$  以上である、

請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載の CIS 系薄膜太陽電池の集積構造。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、CIS 系薄膜太陽電池の集積構造に関する。

## 【背景技術】

50

## 【 0 0 0 2 】

現在、C I S系薄膜太陽電池は広範囲に実用化されている。このC I S系薄膜太陽電池を製造する際、C u I n S e<sub>2</sub>系薄膜からなる光吸収層上に高抵抗バッファ層として、硫化カドミウム(C d S)層を成長させることが高い交換効率の薄膜太陽電池を得ることができる。とされている。

特許文献1には、溶液から化学的にC d S薄膜を製膜する溶液成長法は、C u I n S e<sub>2</sub>薄膜光吸収層を溶液中へ浸漬することにより、薄膜光吸収層と高品質なヘテロ接合を形成し、且つシャント抵抗を高める効果を有するとしている。

## 【 0 0 0 3 】

また、特許文献2には、p型光吸収層上に溶液から化学的に成長した酸素、硫黄及び水酸基を含んだ亜鉛混晶化合物、即ち、Z n ( O , S , O H )<sub>x</sub>を高抵抗バッファ層として使用することで、C d S層をバッファ層とした場合と同等の高い変換効率の薄膜太陽電池を得ることができる製造方法が開示されている。

10

## 【 0 0 0 4 】

また、特許文献3には、有機金属化学的気相成長法(M O C V D法)により、ガラス基板上に、バッファ層、窓層の順序で連続的に製膜する技術が開示されている。

## 【 0 0 0 5 】

【特許文献1】米国特許第4611091号

【特許文献2】特許第3249342号公報

【特許文献3】特開2006-332440号

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 0 6 】

しかし、従来の特許文献1記載の発明では、高抵抗バッファ層として、硫化カドミウム(C d S)層を成長させる場合は、毒性の高いカドミウム(C d)を含む廃液を最小にする努力が行われているが、固体のC d Sとアルカリ性廃液が大量に生成されるため、廃棄物処理コストが高くなり、C I S太陽電池の製造コストが高くなってしまおうという問題があった。

## 【 0 0 0 7 】

また、特許文献2は、高い変換効率の薄膜太陽電池の製造方法において必須と理解されているC d Sバッファ層を排除するために有効な製造方法を開示しているが、特許文献2記載の発明はC B Dバッファ層によりリーク抑制を行うものであり、また特許文献3記載の発明は、有機金属化学的気相成長法(M O C V D法)により製膜したバッファ層によりリーク抑制を行うものであり、いずれも改良の余地があった。

30

## 【 0 0 0 8 】

特に、光吸収層の高品質化のために、硫化反応の温度を高温、長時間として製膜した光吸収層表面は、低抵抗のC u - S e化合物、C u - S化合物等のリーク成分が多いため、太陽電池性能向上のために、リーク抑制の強化が求められていた。

一方で、このリーク抑制のために、リーク抑制の主体であるC B Dバッファ層を厚くしてリーク抑制を行うことも考えられるが、C B Dバッファ層を厚くすると直列抵抗増加という不具合が発生し、かつ、結果的にリーク抑制は不十分になってしまうという問題があった。また、生成する廃棄物の量も増大するため製造コストの増大にも繋がってしまうという問題があった。

40

## 【 0 0 0 9 】

本発明は上記課題、問題点を解決するためになされたものであって、直列抵抗を増加させることなく、リーク抑制が可能で、p nヘテロ接合界面特性を向上させ、高効率な太陽電池を得ることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 1 0 】

上記目的を達成するため、本発明の一の観点にかかるC I S系薄膜太陽電池の集積構造は

50

、p型CIS系光吸収層、バッファ層、n型透明導電膜の順に積層されたCIS系薄膜太陽電池において、前記バッファ層は3層以上の積層構造であり、前記p型CIS系光吸収層と接する第1のバッファ層は、カドミウム(Cd)、又は、亜鉛(Zn)、又は、インジウム(In)を含む化合物からなり、前記第1のバッファ層と接する第2のバッファ層は酸化亜鉛系薄膜からなり、前記p型CIS系光吸収層、前記第1のバッファ層及び第2のバッファ層に配線パターンを形成することにより露出した端面及び、前記第2のバッファ層の前記n型透明導電膜との間の端面を覆う第3のバッファ層が形成されており、前記第3のバッファ層は、酸化亜鉛系薄膜からなり、抵抗率が0.1~100 cmの範囲内であることを特徴とする。

【0011】

10

前記第3のバッファ層の抵抗率が、前記第2のバッファ層の抵抗率より小さくしてもよい。

【0012】

前記第3のバッファ層の膜厚が10~300 nmの範囲内であってもよい。

【0013】

前記第3のバッファ層が有機金属化学的気相成長法(MOCVD法)により形成されていてもよい。

【0014】

前記第3のバッファ層に含まれるドーピング不純物元素濃度が $1 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>以下であってもよい。

20

また、このドーピング不純物元素がアルミニウム(Al)、ガリウム(Ga)、ホウ素(B)であってもよい。

【0016】

前記第1のバッファ層の膜厚が20 nm以下、かつ、前記第2のバッファ層の膜厚が100 nm以上であってもよい。

【0017】

前記第1のバッファ層の膜厚と、前記第2のバッファ層の膜厚の比(第2のバッファ層の膜厚/第1のバッファ層の膜厚)が5以上であってもよい。

【0018】

前記第1のバッファ層が、CBD法(溶液成長法)により形成されていてもよい。

30

【0019】

前記第2のバッファ層が、有機金属化学的気相成長法(MOCVD法)により形成されていてもよい。

【0020】

前記第2のバッファ層に含まれるドーピング不純物元素濃度が、 $1 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>以下であってもよい。

このドーピング不純物元素が、アルミニウム(Al)、ガリウム(Ga)、ホウ素(B)であってもよい。

【0021】

前記第1のバッファ層が、 $Cd_x S_y$ 、 $Zn_x S_y$ 、 $Zn_x O_y$ 、 $Zn_x (OH)_y$ 、 $In_x S_y$ 、 $In_x (OH)_y$ 、 $In_x O_y$ (ここで、x、yは自然数)のいずれかを含む化合物であってもよい。

40

【0022】

前記CIS系光吸収層表面における硫黄濃度が、0.5 atoms%以上であってもよい。

【0023】

前記第2のバッファ層の抵抗率が0.1 cm以上であってもよい。

【発明の効果】

【0024】

本発明によれば、高抵抗な第2のバッファ層が、配線パターン部に存在することによる直列抵抗の増加を避けることができる。

50

また、第2のバッファ層の抵抗率を上げることで、リーク抑制の強化を図ることができる。このため、第1のバッファ層の膜厚を低減することができ、pn接合部における直列抵抗を低減させることができる。

【0025】

第3のバッファ層の抵抗率が、第2のバッファ層の抵抗率より小さいことで、配線パターン部に製膜しても直列抵抗として不具合を起こすことがなくなり、また、配線パターン形成により露出した光吸収層及び第1のバッファ層、第2のバッファ層の端面を覆うことで、端面でのリークを抑制することができる。また端面におけるパッシベーション効果を得ることができる。

【0026】

第3のバッファ層を有機金属化学的気相成長法(MOCVD法)により製膜することで、配線パターンの端面という製膜しにくい部分であっても、カバーレッジよく製膜することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

本発明を適用した集積構造の一実施形態について図1を参照して説明する。

図1に示すように、本実施形態に係るCIS系薄膜太陽電池1は、ガラス基板11、金属裏面電極層12、p型CIS系光吸収層(以下、単に「光吸収層」という。)13、高抵抗バッファ層14、n型透明導電膜、(以下、単に「窓層」という。)15の順に積層されたサブストレート構造のpn型ヘテロ接合デバイスを構成している。

【0028】

ガラス基板11は、その上に上記各層が積層される基板となるものであって、青板ガラス等のガラス基板やステンレス板等の金属基板、ポリイミド膜等の樹脂基板が用いられる。

【0029】

金属裏面電極層12は、ガラス基板11上に作製される0.2~2μmの厚さのモリブデン(Mo)又はチタン(Ti)等の高耐蝕性で高融点の金属であり、これらの金属をターゲットとしてDCスパッタ法等により製膜される。

【0030】

光吸収層13は、p型の導電性を有するI-III-VI<sub>2</sub>族カルコパイライト構造の厚さ1~3μmの薄膜であり、例えば、CuInSe<sub>2</sub>、Cu(InGa)Se<sub>2</sub>、Cu(InGa)(SSe)<sub>2</sub>等の多元化合物半導体薄膜である。光吸収層13としては、その他、セレン化物系CIS系光吸収層、硫化物系CIS系光吸収層及びセレン化・硫化物系CIS系光吸収層があり、前記セレン化物系CIS系光吸収層は、CuInSe<sub>2</sub>、Cu(InGa)Se<sub>2</sub>又はCuGaSe<sub>2</sub>からなり、前記硫化物系CIS系光吸収層は、CuInS<sub>2</sub>、Cu(InGa)S<sub>2</sub>、CuGaS<sub>2</sub>からなり、前記セレン化・硫化物系CIS系光吸収層は、CuIn(SSe)<sub>2</sub>、Cu(InGa)(SSe)<sub>2</sub>、CuGa(SSe)<sub>2</sub>、また、表面層を有するものとしては、CuIn(SSe)<sub>2</sub>を表面層として持つCuInSe<sub>2</sub>、CuIn(SSe)<sub>2</sub>を表面層として持つCu(InGa)Se<sub>2</sub>、CuIn(SSe)<sub>2</sub>を表面層として持つCu(InGa)(SSe)<sub>2</sub>、CuIn(SSe)<sub>2</sub>を表面層として持つCuGaSe<sub>2</sub>、Cu(InGa)(SSe)<sub>2</sub>を表面層として持つCu(InGa)Se<sub>2</sub>、Cu(InGa)(SSe)<sub>2</sub>を表面層として持つCuGaSe<sub>2</sub>、CuGa(SSe)<sub>2</sub>を表面層として持つCu(InGa)Se<sub>2</sub>又はCuGa(SSe)<sub>2</sub>を表面層として持つCuGaSe<sub>2</sub>がある。

光吸収層13は代表的には2種の製法があり、一つがセレン化/硫化法であり、一つが多元同時蒸着法である。

セレン化/硫化法では、裏面電極層12上に、銅(Cu)、インジウム(In)、ガリウム(Ga)を含む積層構造または混晶の金属ブリカーサー膜(Cu/In、Cu/Ga、Cu-Ga合金/In、Cu-Ga-In合金等)を、スパッタ法や蒸着法等により製膜した後、セレン及び/又は硫黄含有雰囲気中で熱処理することによって光吸収層13を

10

20

30

40

50

製膜することができる。

また多元同時蒸着法では、500程度以上に加熱した裏面電極層12が形成されたガラス基板11上に、銅(Cu)、インジウム(In)、ガリウム(Ga)、セレン(Se)を含む原料を適当な組合せで同時に蒸着することによって光吸収層13を製膜することができる。

この光吸収層13の表面(概ね表面より100nmまで)における硫黄濃度が0.5atoms%以上、より好ましくは3atoms%以上とすることで光入射側での光学的禁制帯幅を増大させることができるため、より効果的に光を吸収させることができる。また、後述のCBDバッファ層との接合界面特性が向上する効果がある。

#### 【0031】

窓層15は、n型の導電性を有する禁制帯幅が広く、透明且つ低抵抗で膜厚0.05~2.5μmの透明導電膜であり、代表的には酸化亜鉛系薄膜やITO薄膜である。

この窓層15は、酸化亜鉛系薄膜の場合、周期律表III族元素、例えば、アルミニウム(Al)、ガリウム(Ga)、ホウ素(B)のいずれか1つ、又はこれらを組み合わせてドーパントとする。

#### 【0032】

高抵抗バッファ層14は、本実施形態では、第1のバッファ層であるCBDバッファ層141と、第2のバッファ層であるMOCVDバッファ層142、第3のバッファ層であるMOCVDバッファ層143の3層から構成されているが、4層以上の積層構造とすることも可能である。

#### 【0033】

CBDバッファ層141は、光吸収層13上端部と接しており、カドミウム(Cd)、又は亜鉛(Zn)、又はインジウム(In)を含む化合物により構成される。

このCBDバッファ層141の膜厚は、20nm以下、より好ましくは10nm以下に形成されている。

CBDバッファ層141は、溶液成長法(CBD法)により製膜されている。溶液成長法(CBD法)とは前駆体となる化学種を含む溶液に基材を浸し、溶液と基材表面との間で不均一反応を進行させることによって薄膜を基材上に析出させるという方法である。

具体的には、例えば、光吸収層13上に、酢酸亜鉛を液温80の水酸化アンモニウムに溶解して亜鉛アンモニウム錯塩を形成させ、その溶液中に硫黄含有塩であるチオリアを溶解し、この溶液を光吸収層13に10分間接触させて、光吸収層13上に当該溶液から硫黄含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜を化学的に成長させる。さらに成長した硫黄含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜を大気中で設定温度200

で15分間アニールすることで乾燥し、かつ膜中の水酸化亜鉛の一部を酸化亜鉛に転化すると同時に硫黄により改質を促進することにより、硫黄含有亜鉛混晶化合物を高品質化させることができる。

なお、このCBDバッファ層141は、溶液を調整することにより $Cd_x S_y$ 、 $Zn_x S_y$ 、 $Zn_x O_y$ 、 $Zn_x (OH)_y$ 、 $In_x S_y$ 、 $In_x (OH)_y$ 、 $In_x O_y$ (ここで、x、yは自然数)が含まれてもよい。

#### 【0034】

第2のバッファ層であるMOCVDバッファ層142は、酸化亜鉛系薄膜により構成されており、CBDバッファ層141の上端面を覆うように形成されている。

MOCVDバッファ層142に含まれるドーピング不純物元素としては、アルミニウム(Al)、ガリウム(Ga)、ホウ素(B)などのいずれかであり、そのドーピング不純物元素濃度を $1 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以下、より好ましくは $1 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以下となるように調整することによりバッファ層として好適な高抵抗な膜とすることができる。

そして、このMOCVDバッファ層142の抵抗率は、0.1cm以上、より好ましくは1cm以上となっている。

#### 【0035】

10

20

30

40

50

このMOCVDバッファ層142は、本実施形態では有機金属化学的気相成長法(MOCVD法)により形成されている。

このMOCVDバッファ層142は、例えば、亜鉛(Zn)の有機金属化物(例えば、ジエチル亜鉛、ジメチル亜鉛)と純水を原料として、これをバブラー等に充填し、ヘリウム(He)、アルゴン(Ar)等の不活性ガスで泡立てて、同伴させてMOCVD装置内にて成膜する。

【0036】

なお、MOCVDバッファ層142は、有機金属化学的気相成長法(MOCVD法)だけでなく、スパッタ法等により形成してもよいが、光吸収層と良好なpn接合界面を得るには、高エネルギー粒子が製膜種となるスパッタ法よりも製膜時にダメージの生じない有機金属化学的気相成長法(MOCVD法)が好適である。

10

【0037】

ここで、MOCVDバッファ層142の膜厚は100nm以上に形成されている。従って、CBDバッファ層141の膜厚とMOCVDバッファ層142の膜厚の比((MOCVDバッファ層142)/(CBDバッファ層141)) 5となっている。

【0038】

従来はリーク抑制を主にCBDバッファ層が担っていたため、概ねCBDバッファ層の膜厚は50nm以上とする必要があったが、本実施形態においてはリーク抑制を主にMOCVDバッファ層142で担うようにMOCVDバッファ層142の膜厚を厚くしたことから、CBDバッファ層141の膜厚を20nm以下とすることが可能となった。このためCBDバッファ層141の製膜時間が大幅に短縮できることで高タクトが実現され、製造コストの低減となるだけでなく、CBDバッファ層141の製膜時の廃棄物の生成も従来より大幅に減少させることができるため、さらに製造コストの低減に有効である。また、リーク抑制を主にMOCVDバッファ層142で担うために、通常ではリーク抑制の補完的な役割を担っているために50nm程度以下と薄いMOCVDバッファ層142の膜厚を100nm以上の膜厚とし、また、ドーピング不純物濃度や抵抗率を調整している。

20

【0039】

第3のバッファ層であるMOCVDバッファ層143は、酸化亜鉛系薄膜により構成されており、このMOCVDバッファ層143が、光吸収層13、CBDバッファ層141及びMOCVDバッファ層142に配線パターンP2を形成することにより露出した端面及び、MOCVDバッファ層142の上端面を覆うように形成されている。

30

【0040】

MOCVDバッファ層143に含まれるドーピング不純物元素としては、アルミニウム(Al)、ガリウム(Ga)、B(ホウ素)などのいずれかであり、その濃度は、 $1 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以下、より好ましくは $1 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以下となっている。

【0041】

また、MOCVDバッファ層143の膜厚は10~300nmの範囲内、より好ましくは50~200nmの範囲内となっている。

【0042】

また、第3のバッファ層であるMOCVDバッファ層143の抵抗率は第2のバッファ層であるMOCVDバッファ層142の抵抗率よりも小さく構成されている。

40

具体的には、第2のバッファ層であるMOCVDバッファ層142の抵抗率は0.1cm以上、好ましくは1cm以上、より好ましくは10cm以上となっており、第3のバッファ層であるMOCVDバッファ層143の抵抗率は0.1~100cm、好ましくは0.1~10cmとなっている。

これにより、第3のバッファ層であるMOCVDバッファ層143は、第2のバッファ層であるMOCVDバッファ層142よりも抵抗率が低くなっている。

【0043】

CIS系薄膜太陽電池の積層構造としてみた場合、pn接合部におけるリーク抑制は主

50

にMOCVDバッファ層142が担い、またCBDバッファ層141もリーク抑制の一部を担っている。MOCVDバッファ層143はリーク抑制の補完的な役割は担っているが、積層構造としては不要である。

【0044】

一方、薄膜太陽電池の特徴である集積構造としてみた場合、光吸収層13を分離するパターン2部において高抵抗バッファ層が形成されていないと、光吸収層13の端部にn型窓層15が直接接することになり、リークが発生する。逆にパターン2部に、pn接合部におけるリーク抑制が可能なほどの高抵抗なバッファ層が形成されると、パターン2部を通して集電されるべき電流に対して抵抗ロスとなり、太陽電池の出力が低下してしまう。

【0045】

このため、本発明においては、積層構造からの要求と集積構造からの要求を同時に満たす構造として、パターン2部にはMOCVDバッファ層143のみを形成する構造とした。すなわち、積層構造としてリーク抑制に十分なCBDバッファ層141とMOCVDバッファ層142を形成した後にパターン2を形成し、露出した光吸収層13端面をMOCVDバッファ層143が覆った構造とした。ここでMOCVDバッファ層13の抵抗率は光吸収層端部におけるリーク抑制と、パターン2部における抵抗ロスを最小限にするため、その抵抗率及び膜厚を調整している。

【0046】

なお、本実施形態では、高抵抗バッファ層14は3層であるが、本発明では、高抵抗バッファ層14は、3層以上に積層してもよい。この場合も、最も上端に積層されているバッファ層を、上述のMOCVDバッファ層143と同様に構成することで、同様な効果を得ることができる。

【0047】

上述の実施形態にかかる太陽電池の特性について説明する。

図2～図7に示した結果はいずれも、30cm×30cm基板サイズの集積構造となっている。

図2にMOCVDバッファ層142の膜厚(nm)と、太陽電池の変換効率の特性のグラフを示し、図3にMOCVDバッファ層142の膜厚(nm)と、太陽電池の曲線因子(FF)の関係を示す。

図4にMOCVDバッファ層142/CBDバッファ層141の膜厚比と、変換効率(%)の関係を示し、図5にMOCVDバッファ層142/CBDバッファ層141の膜厚比と、曲線因子(FF)との関係を示す。

また、図6にMOCVDバッファ層143の膜厚と太陽電池の変換効率の特性のグラフを示し、図7にMOCVDバッファ層143の膜厚(nm)と、太陽電池の曲線因子(FF)の関係をそれぞれ示す。

【0048】

図2のグラフでは、横軸にMOCVDバッファ層142の膜厚、縦軸に変換効率(%)、図3のグラフでは、横軸にMOCVDバッファ層142の膜厚、縦軸に曲線因子(FF)を示している。

図4のグラフでは、横軸にMOCVDバッファ層142/CBDバッファ層141の膜厚比、縦軸に変換効率(%)、図5のグラフでは、横軸にMOCVDバッファ層142/CBDバッファ層141の膜厚比、縦軸に変換効率(%)を示している。

そして、それぞれのグラフにおいて、CBDバッファ層141の膜厚に応じた変換効率、曲線因子(FF)の変化を表している。また、図2～図5においては、MOCVDバッファ層143の膜厚は70nm、抵抗率は0.5Ωcmである。

【0049】

図6のグラフでは、横軸にMOCVDバッファ層143の膜厚、縦軸に変換効率(%)、図7のグラフでは、横軸にMOCVDバッファ層143の膜厚、縦軸に曲線因子(FF)を示している。

そして、それぞれのグラフにおいて、MOCVDバッファ層143の抵抗率に応じた変換

10

20

30

40

50

効率、曲線因子 ( F F ) の変化を表している。

【 0 0 5 0 】

図 2、図 3 に示すように、MOCVD バッファ層 1 4 2 の膜厚を 6 0 n m 以上とすることにより、さらに好ましくは、MOCVD バッファ層 1 4 2 の膜厚を 1 0 0 n m 以上とすることで、CBD バッファ層 5 n m、1 0 n m、1 5 n m、2 0 n m のいずれの場合も、変換効率 1 3 . 5 % 以上を達成することができた。

【 0 0 5 1 】

また、( MOCVD バッファ層 1 4 2 ) / ( CBD バッファ層 1 4 1 ) の膜厚比の関係では、この膜厚比を 5 以上、好ましくは 1 0 以上、より好ましくは 2 0 以上とすることで、CBD バッファ層 5 n m、1 0 n m、1 5 n m、2 0 n m のいずれの場合も、変換効率 1 3 . 5 % 以上を達成することができた。

10

【 0 0 5 2 】

また F F は 0 . 6 5 以上であり大面積・集積構造の C I S 系薄膜太陽電池としては高い値を達成することができた。これは本発明のバッファ層構造による直列抵抗の低減とリーク抑制の両立により達成できた。本実施形態においては MOCVD バッファ層 1 4 3 の膜厚を 7 0 n m、抵抗率を 0 . 5 c m とした場合の結果を示したが、MOCVD バッファ層 1 4 3 の膜厚が 1 0 ~ 3 0 0 n m、抵抗率が 0 . 1 ~ 1 0 0 c m の場合、同様な結果となる。

【 0 0 5 3 】

次に、図 6、図 7 に示すように、MOCVD バッファ層 1 4 3 の膜厚を 1 0 ~ 3 0 0 n m とすることにより、さらに好ましくは、MOCVD バッファ層 1 4 3 の膜厚を 5 0 ~ 2 0 0 n m とすることで、MOCVD バッファ層 1 4 3 の抵抗率 0 . 1 5 c m、0 . 5 c m、1 0 c m、8 0 c m のいずれの場合も、変換効率 1 3 . 5 % 以上を達成することができた。一方、MOCVD バッファ層 1 4 3 の抵抗率が 0 . 1 c m 未満の場合は、光吸収層 1 3 端面におけるリーク抑制効果が十分でないため、若干の F F 低下が認められ、また MOCVD バッファ層 1 4 3 の抵抗率が 1 0 0 c m より大きい場合は、直列抵抗の増加から F F の低下が認められた。

20

【 0 0 5 4 】

上述の実施形態の集積構造の製造方法について説明する。

まず、ガラス基板 1 1 上に金属裏面電極層 1 2 の電極パターン P 1 を形成し、その上に光吸収層 1 3 及び CBD バッファ層 1 4 1、MOCVD バッファ層 1 4 2 を製膜する。

30

そして、MOCVD バッファ層 1 4 2 を製膜した時点で、メカニカルスクライブ装置又はレーザスクライブ装置により光吸収層 1 3 及び CBD バッファ層 1 4 1、MOCVD バッファ層 1 4 2 を削ることによりパターン 2 を形成し、その上にさらに有機金属化学的気相成長法 ( MOCVD 法 ) により第 3 のバッファ層として MOCVD バッファ層 1 4 3 を製膜したものである。

【 0 0 5 5 】

なお、MOCVD バッファ層 1 4 2、MOCVD バッファ層 1 4 3 は、有機金属化学的気相成長法 ( MOCVD 法 ) だけでなく、スパッタ法等により形成してもよいが、光吸収層と良好な p n 接合界面を得るには、高エネルギー粒子が製膜種となるスパッタ法よりも製膜時にダメージの生じない有機金属化学的気相成長法 ( MOCVD 法 ) が好適である。

40

【 0 0 5 6 】

このように、上述の実施形態によれば、高抵抗な第 2 のバッファ層である MOCVD バッファ層 1 4 2 が、配線パターン P 2 部に存在することによる直列抵抗の増加を避けることが可能となり、また、MOCVD バッファ層 1 4 2 の抵抗率を上げることでリーク抑制の強化を図ることができる。

【 0 0 5 7 】

また、第 3 のバッファ層である MOCVD バッファ層 1 4 3 の抵抗率を、第 2 のバッファ層である MOCVD バッファ層 1 4 2 の抵抗率より小さくすることで配線パターン P 2 部に製膜しても、直列抵抗として不具合を起こすことなく、また、配線パターン P 2 を形

50

成することにより露出した光吸収層 1 3 及び C B D バッファ層 1 4 1、M O C V D バッファ層 1 4 2 の側端面を覆うことで端面でのリークを抑制することができる。また端面におけるパッシベーション効果を得ることができる。

また、M O C V D バッファ層 1 4 3 は、配線パターンの端面という製膜しにくい部分であるが、有機金属化学的気相成長法 ( M O C V D 法 ) により製膜することで、カバーレジよく製膜することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 8 】

【図 1】本発明の実施形態に係る C I S 系太陽電池の集積構造を示した図。

【図 2】第 2 のバッファ層である M O C V D バッファ層膜厚と変換効率との関係を示したグラフ。 10

【図 3】第 2 のバッファ層である M O C V D バッファ層膜厚と曲線因子 ( F F ) との関係を示したグラフ。

【図 4】第 2 のバッファ層である M O C V D バッファ層 / 第 1 のバッファ層である C B D バッファ層の膜厚比と変換効率との関係を示したグラフ。

【図 5】第 2 のバッファ層である M O C V D バッファ層 / 第 1 のバッファ層である C B D バッファ層の膜厚比と曲線因子 ( F F ) との関係を示したグラフ。

【図 6】第 3 のバッファ層である M O C V D バッファ層膜厚と変換効率との関係を示したグラフ。

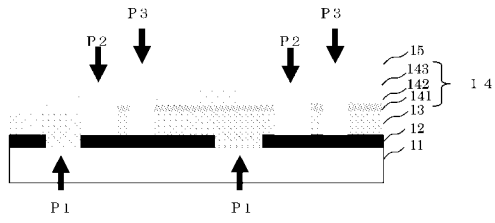
【図 7】第 3 のバッファ層である M O C V D バッファ層膜厚と曲線因子 ( F F ) との関係を示したグラフ。 20

【符号の説明】

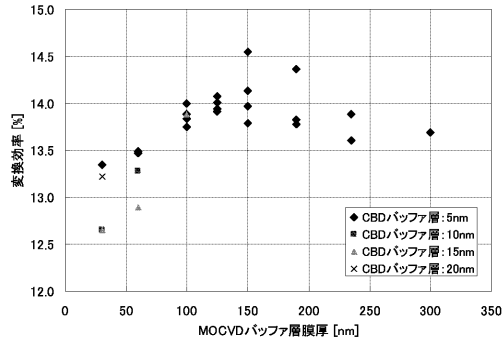
【 0 0 5 9 】

- 1 1 ガラス基板
- 1 2 金属裏面電極層
- 1 3 光吸収層
- 1 4 高抵抗バッファ層
- 1 5 窓層
- 1 4 1 C B D バッファ層 ( 第 1 のバッファ層 )
- 1 4 2 M O C V D バッファ層 ( 第 2 のバッファ層 )
- 1 4 3 M O C V D バッファ層 ( 第 3 のバッファ層 )
- P 1 パターン 1
- P 2 パターン 2
- P 3 パターン 3

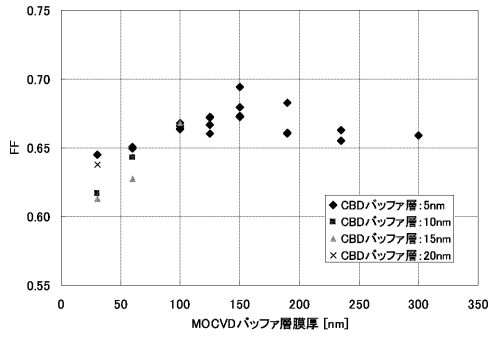
【図1】



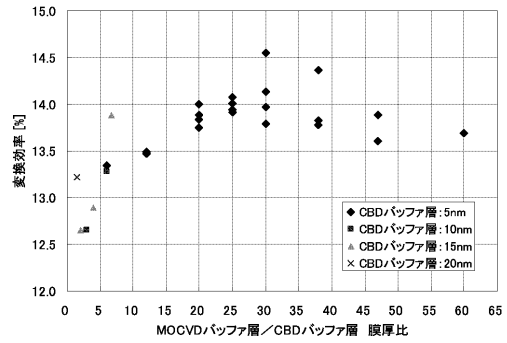
【図2】



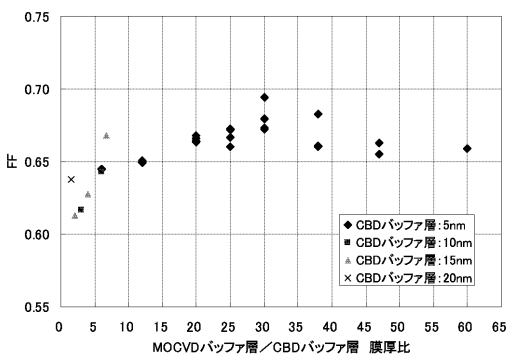
【図3】



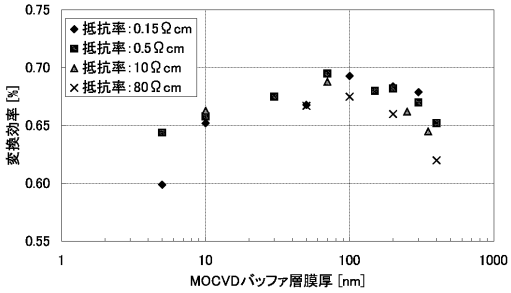
【図4】



【図5】



【図7】



---

フロントページの続き

(72)発明者 櫛屋 勝巳  
東京都港区台場二丁目3番2号 昭和シェル石油株式会社内

審査官 加藤 昌伸

(56)参考文献 特開2002-373995(JP,A)  
特開2004-214300(JP,A)  
特開2000-323733(JP,A)  
特開2002-124688(JP,A)  
特開平10-144946(JP,A)  
特開2000-332273(JP,A)  
特開平11-220151(JP,A)  
特開平04-094174(JP,A)  
特開2002-319686(JP,A)  
特開2004-103959(JP,A)  
特開2004-119953(JP,A)  
特開2005-191167(JP,A)  
特開2006-332190(JP,A)  
特開2007-287926(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01L 31/04 - 31/078