

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-61017
(P2011-61017A)

(43) 公開日 平成23年3月24日(2011.3.24)

(51) Int.Cl.

H01L 31/04 (2006.01)

F 1

H01L 31/04

テーマコード(参考)

5 F O 5 1

5 F 1 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号

特願2009-209293 (P2009-209293)

(22) 出願日

平成21年9月10日 (2009. 9. 10)

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都港区港南二丁目16番5号

(74) 代理人 100112737

弁理士 藤田 考晴

(74) 代理人 100118913

弁理士 上田 邦生

(72) 発明者 山口 賢剛

東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重

工業株式会社内

(72) 発明者 山下 信樹

東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重

工業株式会社内

最終頁に続く

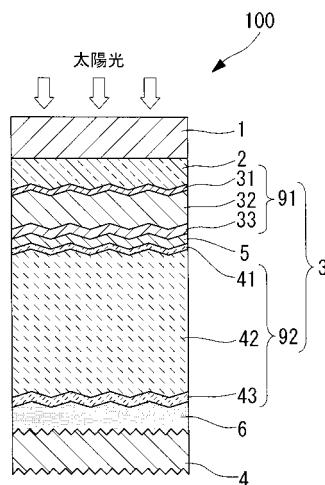
(54) 【発明の名称】光電変換装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】可視光の短波長領域における光吸収を抑制することにより、高い光電変換効率を有する光電変換装置を製造する方法を提供する。

【解決手段】基板1上に基板側透明電極層2を形成する工程、隣接する2つの電池層91, 92の間に中間コンタクト層5を形成する工程、及び、光電変換層3上に裏面側透明電極層6を形成する工程のうち少なくとも1つの工程が、前記基板側透明電極層2、前記中間コンタクト層5、及び前記裏面側透明電極層6として、GaがドープされたZnOを主とする透明導電膜を、該透明導電膜の単位膜厚当たりの不活性ガス分圧に対するN₂ガス分圧の比が所定値以下となるように、前記N₂ガス分圧を制御して製膜する光電変換装置100の製造方法。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に基板側透明電極層を形成する工程、隣接する 2 つの電池層の間に中間コンタクト層を形成する工程、及び、光電変換層上に裏面側透明電極層を形成する工程のうち少なくとも 1 つの工程が、

前記基板側透明電極層、前記中間コンタクト層、及び前記裏面側透明電極層として、G a がドープされた Z n O を主とする透明導電膜を、該透明導電膜の単位膜厚当たりの不活性ガス分圧に対する N₂ ガス分圧の比が所定値以下となるように、前記 N₂ ガス分圧を制御して製膜する光電変換装置の製造方法。

【請求項 2】

前記基板側透明電極層を、該基板側透明電極層の単位膜厚当たりの不活性ガス分圧に対する N₂ ガス分圧の比が 0.001% / nm 以下となるように、前記 N₂ ガス分圧を制御して製膜する請求項 1 に記載の光電変換装置の製造方法。

【請求項 3】

前記中間コンタクト層または前記裏面側透明電極層を、該中間コンタクト層または裏面側透明電極層の単位膜厚当たりの不活性ガス分圧に対する N₂ ガス分圧の比が 0.025% / nm 以下となるように、前記 N₂ ガス分圧を制御して製膜する請求項 1 に記載の光電変換装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は光電変換装置の製造方法に関し、特に発電層を製膜で作製する薄膜系太陽電池の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

太陽光のエネルギーを電気エネルギーに変換する太陽電池に用いられる光電変換装置としては、基板に形成された透明電極層上に p 型シリコン系半導体 (p 層) 、 i 型シリコン系半導体 (i 層) 及び n 型シリコン系半導体 (n 層) の薄膜をプラズマ C V D 法等で製膜して形成した光電変換層を備えた薄膜シリコン系光電変換装置が知られている。

薄膜シリコン系太陽電池の変換効率、すなわち、発電出力を増加させるために、吸収波長帯域が異なる発電セル層を 2 段重ねた光電変換層とすることによって、入射光を効率良く吸収させるタンデム型太陽電池が提案されている。タンデム型太陽電池では、光電変換層である第 1 の発電セル層と第 2 の発電セル層との間でのドーパント相互拡散の抑制、及び、光量配分の調整を目的として、中間コンタクト層が挿入される場合がある。

また、透明基板側から太陽光が入射するスーパーストレート型においては、太陽電池内で入射光を反射させて光路長を長くして光電変換層での光吸収量を増大させるために、光電変換層と裏面の金属電極との間に、透明電極層を介在させる場合がある。

【0003】

上述した基板側の透明電極層、中間コンタクト層、裏面側の透明電極層は、例えば G Z O (G a がドープされた Z n O) 膜などの導電性を有する透明酸化物薄膜とされる。

G Z O 製膜時の酸素雰囲気の制御が、G Z O 膜の膜質制御に重要であることが知られている。太陽電池に適用される G Z O 膜は透明性と高い導電性が要求されるが、両者は互いに反する傾向を示す。すなわち、G Z O 膜の導電性は Z n O の酸素欠損に起因することから、雰囲気中の酸素濃度が低いほど導電性が向上する。しかし、酸素欠損 (キャリア) の増大に伴う赤外吸収の増大とともに、遊離した金属 Z n に起因する赤外から可視域の吸収の増大が発生する。また、スパッタ製膜時にターゲット表面に発生する不純物 (ノジュール) や放電部からの金属不純物に起因して、G Z O 膜に吸収が生じる可能性がある。

【0004】

ドーパントとしての窒素原子を 5 原子 % 以下の濃度で含有する酸化亜鉛膜を形成した太陽電池が、特許文献 1 に開示されている。電極と半導体層との界面に窒素原子を含有する

10

20

30

40

50

酸化亜鉛膜を設けることにより、層間の密着性を向上させることができると記載されている。

非特許文献1には、ZnOターゲットを用いたスパッタリング製膜において、Ar及びN₂混合雰囲気によりZn_xN_yO_z薄膜が形成され、窒素の添加によりバンドギャップが縮小することが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特許第2908617号公報（請求項1～2、段落[0023]～[0029]）

10

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】“Optical properties of zinc oxynitridethin films”, Masanobu Fujishara et al., Thin Solid Films, 317(1998), p322-325

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明者らの検討の結果、GZO膜の吸収が可視光の短波長領域のみで生じる場合があり、この原因は雰囲気中の窒素により発生したZn窒化物であることが判明した。雰囲気中の窒素は、リークにより製膜チャンバ内に流入した大気によるものと考えられた。従って、基板側透明電極層、中間コンタクト層及び裏面側透明電極層にGZO膜を適用する場合には、製膜雰囲気中のN₂ガス量を制御してGZO膜の吸収を低減する必要が生じた。

20

【0008】

本発明は、基板側透明電極層、中間コンタクト層または裏面側透明電極層として、可視光の短波長領域における光吸収を抑制することにより、高い光電変換効率を有する光電変換装置を製造する方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を解決するために、本発明は、基板上に基板側透明電極層を形成する工程、隣接する2つの電池層の間に中間コンタクト層を形成する工程、及び、光電変換層上に裏面側透明電極層を形成する工程のうち少なくとも1つの工程が、前記基板側透明電極層、前記中間コンタクト層、及び前記裏面側透明電極層として、GaがドープされたZnOを主とする透明導電膜を、該透明導電膜の単位膜厚当たりの不活性ガス分圧に対するN₂ガス分圧の比が所定値以下となるように、前記N₂ガス分圧を制御して製膜する光電変換装置の製造方法を提供する。

30

【0010】

本発明者らの検討により、同じ膜厚では、GZO膜中のドーパント(Ga₂O₃)量が変化した場合でも、ほとんど同じ光吸収スペクトルが得られることが判明した。また、製膜中の不活性ガス量に対するN₂ガス量の増加や膜厚の増加に伴い、波長450～600nmの領域における光吸収率が増加する。GZO膜での光吸収は、光電変換装置の短絡電流低下の原因となる。

40

従って、本発明では、基板側透明電極層、中間コンタクト層、または裏面側透明電極層としてGZO膜を製膜する場合に雰囲気ガス中に許容されるN₂ガス量として、GZO膜単位膜厚当たり不活性ガス分圧に対するN₂ガス分圧の比(N₂ガス分圧比)を規定する。こうすることで、Gaドープ量に依らず、GZO膜での光吸収損失を低減して、光電変換装置の短絡電流の低下を抑制することができる。その結果、高い変換効率を示す光電変換装置を製造することができる。なお、上述の通り、雰囲気中のN₂ガス量とGZO膜の波長450～600nmの領域における光吸収率とは相関関係にあるとの観点から、単位膜厚当たりのN₂ガス分圧比は、GZO膜の光吸収率から決定することが好ましい。

【0011】

50

上記発明において、前記基板側透明電極層を、該基板側透明電極層の単位膜厚当たりの不活性ガス分圧に対するN₂ガス分圧の比が0.001% / nm以下となるように、前記N₂ガス分圧を制御して製膜することが好ましい。

【0012】

基板側透明電極層は、十分な導電性を確保するために、中間コンタクト層や裏面側透明電極層よりも厚く形成される。基板側から光が入射する場合、基板側透明電極層には可視光全波長域の光が入射することになる。基板側透明電極層としてのGZO膜が窒素による吸収が大きくなると、特に可視光短波長領域の光が大幅に減衰する。その結果、光電変換層で発生する短絡電流が低減する。

本発明では、基板側透明電極層としてGZO膜を製膜する場合、単位膜厚当たりのN₂ガス分圧比を0.001% / nm以下とする。これにより、基板側透明電極層の光損失を低減して、光電変換装置の短絡電流の低下を抑制できる。上記N₂ガス分圧比は、基板側透明電極層は厚膜であることを考慮し、中間コンタクト層や裏面側透明電極層の場合よりも低い値とする必要がある。

【0013】

上記発明において、前記中間コンタクト層または前記裏面側透明電極層を、該中間コンタクト層または裏面側透明電極層の単位膜厚当たりの不活性ガス分圧に対するN₂ガス分圧の比が0.025% / nm以下となるように、前記N₂ガス分圧を制御して製膜することが好ましい。

【0014】

例えば、裏面側透明電極層として窒素を含有するGZO膜が設けられ、光電変換層が非晶質シリコンとされる光電変換装置では、光電変換層で波長400~550nmの光の大部分が吸収される。裏面側透明電極層に到達し入射した光が、裏面電極層で反射して裏面側透明電極層から出射する過程で、波長550~700nmの光が裏面側透明電極層での吸収により減衰される。

また、例えば中間コンタクト層に窒素を含有するGZO膜が設けられたタンデム型の光電変換装置において、基板側から光が入射した場合、裏面側の電池層では中間コンタクト層で減衰された光量分だけ、短絡電流が低下する。また、基板側の電池層では、中間コンタクト層を透過し裏面電極層で反射して再び中間コンタクト層から出射する過程で中間コンタクト層に吸収された光量分の短絡電流が減少する。

本発明では、中間コンタクト層、または、裏面側透明電極層としてGZO膜を製膜する場合、単位膜厚当たりのN₂ガス分圧比を0.025% / nm以下とする。これにより、GZO膜での光損失を低減して、光電変換装置の短絡電流の低下を抑制できる。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、GZO製膜時のN₂ガス量を低くなるように制御することができるため、窒素原子が膜中に取り込まれることによる可視光短波長領域での光吸収を抑制できる。その結果、高い変換効率を有する光電変換装置が製造される。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明の光電変換装置の製造方法により製造される光電変換装置の構成を表す概略図である。

【図2】本発明の光電変換装置の製造方法を用いて太陽電池パネルを製造する一実施形態を説明する概略図である。

【図3】本発明の光電変換装置の製造方法を用いて太陽電池パネルを製造する一実施形態を説明する概略図である。

【図4】本発明の光電変換装置の製造方法を用いて太陽電池パネルを製造する一実施形態を説明する概略図である。

【図5】本発明の光電変換装置の製造方法を用いて太陽電池パネルを製造する一実施形態を説明する概略図である。

10

20

30

40

50

【図 6】 Ga_2O_3 ドープ量が 5.7 wt % とされた GZO 膜の光吸收スペクトルを示す。

【図 7】 Ga_2O_3 ドープ量が 0.5 wt % とされた GZO 膜の光吸收スペクトルを示す。

【図 8】 Ga_2O_3 ドープ量が 5.7 wt % とされた GZO 膜の光吸收スペクトルを示す。

【図 9】 Ga_2O_3 ドープ量が 0.5 wt % とされた GZO 膜の光吸收スペクトルを示す。

【図 10】裏面側透明電極層として GZO 膜を形成したシングル型太陽電池セルの短絡電流と N_2 ガス添加量との関係を示すグラフである。
10

【図 11】裏面側透明電極層として GZO 膜を形成したシングル型太陽電池セルの開放電圧と N_2 ガス添加量との関係を示すグラフである。

【図 12】裏面側透明電極層として GZO 膜を形成したシングル型太陽電池セルの形状因子と N_2 ガス添加量との関係を示すグラフである。

【図 13】裏面側透明電極層として GZO 膜を形成したシングル型太陽電池セルの光電変換効率と N_2 ガス添加量との関係を示すグラフである。

【図 14】中間コンタクトとして GZO 膜を形成したタンデム型太陽電池セルの短絡電流と N_2 ガス添加量との関係を示すグラフである。

【図 15】中間コンタクトとして GZO 膜を形成したタンデム型太陽電池セルの開放電圧と N_2 ガス添加量との関係を示すグラフである。
20

【図 16】中間コンタクトとして GZO 膜を形成したタンデム型太陽電池セルの形状因子と N_2 ガス添加量との関係を示すグラフである。

【図 17】中間コンタクトとして GZO 膜を形成したタンデム型太陽電池セルの光電変換効率と N_2 ガス添加量との関係を示すグラフである。

【図 18】基板側透明電極層として GZO 膜を形成したシングル型太陽電池セルの短絡電流と N_2 ガス添加量との関係を示すグラフである。

【図 19】基板側透明電極層として GZO 膜を形成したシングル型太陽電池セルの開放電圧と N_2 ガス添加量との関係を示すグラフである。

【図 20】基板側透明電極層として GZO 膜を形成したシングル型太陽電池セルの形状因子と N_2 ガス添加量との関係を示すグラフである。
30

【図 21】基板側透明電極層として GZO 膜を形成したシングル型太陽電池セルの光電変換効率と N_2 ガス添加量との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0017】

図 1 は、本発明の光電変換装置の構成を示す概略図である。光電変換装置 100 は、タンデム型シリコン系太陽電池であり、基板 1、基板側透明電極層 2、太陽電池光電変換層 3 としての第 1 電池層 91（非晶質シリコン系）及び第 2 電池層 92（結晶質シリコン系）、中間コンタクト層 5、裏面側透明電極層 6、及び裏面電極層 4 を備える。本実施形態において、基板側透明電極層 2、中間コンタクト層 5、及び、裏面側透明電極層 6 のうち少なくとも 1 つは、 Ga がドープされた ZnO (GZO) 膜とされる。

なお、上述のシリコン系とはシリコン (Si) やシリコンカーバイト (SiC) やシリコンゲルマニウム (SiGe) を含む総称である。また、結晶質シリコン系とは、非晶質シリコン系以外のシリコン系を意味するものであり、微結晶シリコンや多結晶シリコンも含まれる。
40

【0018】

<第 1 実施形態>

第 1 実施形態に係る光電変換装置の製造方法を、太陽電池パネルを製造する工程を例に挙げて説明する。図 2 から図 5 は、本実施形態の太陽電池パネルの製造方法を示す概略図である。

【0019】

(1) 図 2 (a)

基板 1 としてソーダフロートガラス基板（例えば面積が 1 m² 以上、 1 . 4 m × 1 . 1 m × 板厚： 3 . 5 mm ~ 4 . 5 mm）を使用する。基板端面は熱応力や衝撃などによる破損防止にコーナー面取りや R 面取り加工されていることが望ましい。

【0020】

(2) 図 2 (b)

基板側透明電極層 2 として、 DC マグネットロンスパッタリング装置により、膜厚 400 nm 以上 1000 nm 以下の GZO 膜を形成する。製膜条件は、例えば、ターゲット： Ga ドープ ZnO 焼結体、導入ガス： Ar ガス及び O₂ ガス、製膜圧力： 0 . 2 Pa 、基板温度： 120 °C に設定する。基板側透明電極層として好適な導電性及び透明性を確保できれば、ターゲット中の Ga (Ga₂O₃) ドープ量は任意の値に設定できる。上記条件の製膜により、透明電極膜の表面には、適当な凹凸のあるテクスチャーが形成される。

【0021】

ここで、 GZO 製膜中の Ar ガス分圧に対する N₂ ガス分圧の比を N₂ ガス分圧比としたときに、単位膜厚当たりの N₂ ガス分圧比が 0 . 001 % / nm 以下となるように、基板側透明電極層 2 としての GZO 製膜時の N₂ ガス分圧比が制御される。単位膜厚当たりの N₂ ガス分圧比は、例えば、所定膜厚での GZO 膜の光吸収特性と N₂ ガス分圧比との関係を用い、可視光の短波長領域（例えば波長 450 ~ 600 nm）での光吸収率から取得することができる。

【0022】

GZO 製膜中の単位膜厚当たりの N₂ ガス分圧比を上記範囲とする方法は、例えば、 GZO 製膜前の排気における到達圧力と N₂ ガス分圧比との関係を予め取得しておき、所望の N₂ ガス分圧比が得られる到達圧力に達するまで、チャンバの真空排気を実行するよう 10 に製膜装置を制御する。また、 N₂ ガスの主要な混入源は大気からのリークであることから、 He リークディテクタを用いてリーク源の特定を行い、 Ar ガス流量に対して許容量以下のリークレートとすることにより、 N₂ ガス分圧比を制御する。

GZO 製膜中の Ar ガス分圧及び N₂ ガス分圧を Q - mass などの質量分析計を用いて計測し、 N₂ ガス分圧比が設定値を超えた場合に、製膜された基板側透明電極層は不良品として選別しても良い。

【0023】

なお、中間コンタクト層 5 または裏面側透明電極層 6 として GZO 膜を形成する場合、基板側透明電極層 2 は GZO 膜でなくても良い。例えば、基板側透明電極層 2 として、酸化錫 (SnO₂) を主成分とする膜厚 500 nm 以上 800 nm 以下の透明導電膜を、熱 CVD 装置にて約 500 °C で製膜する。

基板側透明電極層 2 として、透明電極膜に加えて、基板 1 と透明電極膜との間にアルカリバリア膜（図示されず）を形成しても良い。アルカリバリア膜は、酸化シリコン膜 (SiO₂) を 50 nm ~ 150 nm 、熱 CVD 装置にて約 500 °C で製膜処理する。

【0024】

(3) 図 2 (c)

その後、基板 1 を X - Y テーブルに設置して、 YAG レーザーの第 1 高調波 (1064 nm) を、図の矢印に示すように、透明電極膜の膜面側から照射する。加工速度に適切となるようにレーザーパワーを調整して、透明電極膜を発電セルの直列接続方向に対して垂直な方向へ、基板 1 とレーザー光を相対移動して、溝 10 を形成するように幅約 6 mm から 15 mm の所定幅の短冊状にレーザーエッチングする。

【0025】

(4) 図 2 (d)

第 1 電池層 91 として、非晶質シリコン薄膜からなる p 層、 i 層及び n 層を、プラズマ CVD 装置により製膜する。 SiH₄ ガス及び H₂ ガスを主原料にして、減圧雰囲気： 30 Pa 以上 1000 Pa 以下、基板温度： 約 200 °C にて、基板側透明電極層 2 上に太陽光の入射する側から非晶質シリコン p 層 31 、非晶質シリコン i 層 32 、非晶質シリコン

10

20

30

40

50

n 層 3 3 の順で製膜する。非晶質シリコン *p* 層 3 1 は非晶質の B ドープシリコンを主とし、膜厚 1 0 n m 以上 3 0 n m 以下である。非晶質シリコン *i* 層 3 2 は、膜厚 2 0 0 n m 以上 3 5 0 n m 以下である。非晶質シリコン *n* 層 3 3 は、非晶質シリコンに微結晶シリコンを含有する P ドープシリコンを主とし、膜厚 3 0 n m 以上 5 0 n m 以下である。非晶質シリコン *p* 層 3 1 と非晶質シリコン *i* 層 3 2 の間には、界面特性の向上のためにバッファーレンを設けても良い。

【 0 0 2 6 】

第 1 電池層 9 1 と第 2 電池層 9 2 の間に、接触性を改善するとともに電流整合性を取るために半反射膜となる中間コンタクト層 5 を設ける。中間コンタクト層 5 として、D C マグネットロンスパッタリング装置により、膜厚：2 0 n m 以上 1 0 0 n m 以下の G Z O 膜を形成する。中間コンタクト層として好適な導電性及び透明性を確保できれば、ターゲット中の G a ドープ量は任意の値に設定できる。製膜条件は、基板側透明電極層として G Z O 膜を設ける場合と同様とされる。

【 0 0 2 7 】

中間コンタクト層の場合、製膜中の単位膜厚当たりの N₂ ガス分圧比は、0 . 0 2 5 % / n m 以下となるように制御される。G Z O 製膜中の単位膜厚当たりの N₂ ガス分圧比を上記範囲とする方法は、上述の基板側透明電極層 2 と同様の方法を採用できる。

中間コンタクト層製膜中の A r ガス分圧及び N₂ ガス分圧を質量分析計を用いて計測し、N₂ ガス分圧比が設定値を超えた場合に、製膜された中間コンタクト層は不良品として選別しても良い。

【 0 0 2 8 】

なお、基板側透明電極層 2 または裏面側透明電極層 6 として G Z O 膜を形成する場合、中間コンタクト層 5 は、F ドープされた S n O₂ 、 I T O などの他の透明導電性酸化物とされても良い。また、中間コンタクト層 5 を設けない場合もある。

【 0 0 2 9 】

次に、第 1 電池層 9 1 の上に、プラズマ C V D 装置により、減圧雰囲気：3 0 0 0 P a 以下、基板温度：約 2 0 0 、プラズマ発生周波数：4 0 M H z 以上 1 0 0 M H z 以下にて、第 2 電池層 9 2 としての結晶質シリコン *p* 層 4 1 、結晶質シリコン *i* 層 4 2 、及び、結晶質シリコン *n* 層 4 3 を順次製膜する。結晶質シリコン *p* 層 4 1 は B ドープした微結晶シリコンを主とし、膜厚 1 0 n m 以上 5 0 n m 以下である。結晶質シリコン *i* 層 4 2 は微結晶シリコンを主とし、膜厚は 1 . 2 μ m 以上 3 . 0 μ m 以下である。結晶質シリコン *n* 層 4 3 は P ドープした微結晶シリコンを主とし、膜厚 2 0 n m 以上 5 0 n m 以下である。

【 0 0 3 0 】

微結晶シリコンを主とする *i* 層膜をプラズマ C V D 法で形成するにあたり、プラズマ放電電極と基板 1 の表面との距離 d は、3 m m 以上 1 0 m m 以下にすることが好ましい。3 m m より小さい場合、大型基板に対応する製膜室内の各構成機器精度から距離 d を一定に保つことが難しくなるとともに、近過ぎて放電が不安定になる恐れがある。1 0 m m より大きい場合、十分な製膜速度 (1 n m / s 以上) を得難くなるとともに、プラズマの均一性が低下しイオン衝撃により膜質が低下する。

【 0 0 3 1 】

(5) 図 2 (e)

基板 1 を X - Y テーブルに設置して、レーザーダイオード励起 Y A G レーザーの第 2 高調波 (5 3 2 n m) を、図の矢印に示すように、光電変換層 3 の膜面側から照射する。パルス発振：1 0 k H z から 2 0 k H z として、加工速度に適切となるようにレーザーパワーを調整して、基板側透明電極層 2 のレーザーエッチングラインの約 1 0 0 μ m から 1 5 0 μ m の横側を、溝 1 1 を形成するようにレーザーエッチングする。またこのレーザーは基板 1 側から照射しても良く、この場合は光電変換層 3 の非晶質シリコン系の第 1 電池層で吸収されたエネルギーで発生する高い蒸気圧を利用して光電変換層 3 をエッチングできるので、更に安定したレーザーエッチング加工を行うことが可能となる。レーザーエッチングラインの位置は前工程でのエッチングラインと交差しないように位置決め公差を考慮

して選定する。

【0032】

(6) 図3(a)

結晶質シリコンn層43と裏面電極層4との接触抵抗低減と光反射向上を目的として、光電変換層3と裏面電極層4との間に裏面側透明電極層6が設けられる。裏面側透明電極層6として、DCマグネットロンスパッタリング装置により、膜厚：50nm以上100nm以下のGZO膜を形成する。この場合も、裏面側透明電極層として好適な導電性及び透明性を確保できれば、ターゲット中のGaドープ量は任意の値に設定できる。製膜条件は、基板側透明電極層としてGZO膜を設ける場合と同様とされる。

【0033】

中間コンタクト層5と同様に、単位膜厚当たりのN₂ガス分圧比が0.025%/nm以下となるように、裏面側透明電極層6としてのGZO製膜時におけるN₂ガス分圧比が制御される。GZO製膜中の単位膜厚当たりのN₂ガス分圧比を上記範囲とする方法は、上述の基板側透明電極層2と同様の方法を採用できる。また、GZO製膜中のArガス分圧及びN₂ガス分圧を質量分析計を用いて計測し、N₂ガス分圧比が設定値を超えた場合に、製膜された裏面側透明電極層は不良品として選別しても良い。

【0034】

基板側透明電極層2または中間コンタクト層5としてGZO膜を形成する場合、裏面側透明電極層6は、他の透明導電性酸化物とされても良い。また、基板側透明電極層6を設けない場合もある。

【0035】

裏面電極層4としてAg膜/Ti膜を、スパッタリング装置により、減圧雰囲気、製膜温度：150から200にて製膜する。本実施形態では、Ag膜：150nm以上500nm以下、これを保護するものとして防食効果の高いTi膜：10nm以上20nm以下を、この順に積層する。あるいは、裏面電極層4を、25nmから100nmの膜厚を有するAg膜と、15nmから500nmの膜厚を有するAl膜との積層構造としても良い。

【0036】

(7) 図3(b)

基板1をX-Yテーブルに設置して、レーザーダイオード励起YAGレーザーの第2高調波(532nm)を、図の矢印に示すように、基板1側から照射する。レーザー光が光電変換層3で吸収され、このとき発生する高いガス蒸気圧を利用して裏面電極層4が爆裂して除去される。パルス発振：1kHz以上10kHz以下として加工速度に適切となるようにレーザーパワーを調整して、基板側透明電極層2のレーザーエッチングラインの250μmから400μmの横側を、溝12を形成するようにレーザーエッチングする。

【0037】

(8) 図3(c)と図4(a)

発電領域を区分して、基板端周辺の膜端部をレーザーエッチングし、直列接続部分で短絡し易い影響を除去する。基板1をX-Yテーブルに設置して、レーザーダイオード励起YAGレーザーの第2高調波(532nm)を、基板1側から照射する。レーザー光が基板側透明電極層2と光電変換層3で吸収され、このとき発生する高いガス蒸気圧を利用して裏面電極層4が爆裂して、裏面電極層4/光電変換層3/基板側透明電極層2が除去される。パルス発振：1kHz以上10kHz以下として加工速度に適切となるようにレーザーパワーを調整して、基板1の端部から5mmから20mmの位置を、図3(c)に示すように、X方向絶縁溝15を形成するようにレーザーエッチングする。なお、図3(c)では、光電変換層3が直列に接続された方向に切断したX方向断面図となっているため、本来であれば絶縁溝15位置には裏面電極層4/光電変換層3/基板側透明電極層2の膜研磨除去をした周囲膜除去領域14がある状態(図4(a)参照)が表れるべきであるが、基板1の端部への加工の説明の便宜上、この位置にY方向断面を表して形成された絶縁溝をX方向絶縁溝15として説明する。このとき、Y方向絶縁溝は後工程で基板1周囲

膜除去領域の膜面研磨除去処理を行うので、設ける必要がない。

【0038】

絶縁溝15は基板1の端より5mmから15mmの位置にてエッチングを終了させることにより、太陽電池パネル端部からの太陽電池モジュール7内部への外部湿分浸入の抑制に、有効な効果を呈するので好ましい。

【0039】

尚、以上までの工程におけるレーザー光はYAGレーザーとしているが、YVO4レーザーやファイバーレーザーなどが同様に使用できるものがある。

【0040】

(9) 図4(a:太陽電池膜面側から見た図、b:受光面の基板側から見た図)

10

後工程のEVA等を介したバックシート24との健全な接着・シール面を確保するために、基板1周辺(周囲膜除去領域14)の積層膜は、段差があるとともに剥離し易いため、この膜を除去して周囲膜除去領域14を形成する。基板1の端から5~20mmで基板1の全周囲にわたり膜を除去するにあたり、X方向は前述の図3(c)工程で設けた絶縁溝15よりも基板端側において、Y方向は基板端側部付近の溝10よりも基板端側において、裏面電極層4/光電変換層3/基板側透明電極層2を、砥石研磨やプラスト研磨などを用いて除去を行う。

研磨屑や砥粒は基板1を洗浄処理して除去した。

【0041】

(10) 図5(a)(b)

20

端子箱23の取付け部分はバックシート24に開口貫通窓を設けて集電板を取出す。この開口貫通窓部分には絶縁材を複数層で設置して外部からの湿分などの浸入を抑制する。

直列に並んだ一方端の太陽電池発電セルと、他方端部の太陽電池発電セルとから銅箔を用いて集電して太陽電池パネル裏側の端子箱23の部分から電力が取出せるように処理する。銅箔は各部との短絡を防止するために銅箔幅より広い絶縁シートを配置する。

集電用銅箔などが所定位置に配置された後に、太陽電池モジュール7の全体を覆い、基板1からはみ出さないようにEVA(エチレン酢酸ビニル共重合体)等による接着充填材シートを配置する。

EVAの上に、防水効果の高いバックシート24を設置する。バックシート24は本実施形態では防水防湿効果が高いようにPETシート/A1箔/PETシートの3層構造よりなる。

バックシート24までを所定位置に配置したものを、ラミネータにより減圧雰囲気で内部の脱気を行い約150~160でプレスしながら、EVAを架橋させて密着させる。

【0042】

(11) 図5(a)

太陽電池モジュール7の裏側に端子箱23を接着剤で取付ける。

(12) 図5(b)

銅箔と端子箱23の出力ケーブルとをハンダ等で接続し、端子箱23の内部を封止剤(ポッティング剤)で充填して密閉する。これで太陽電池パネル50が完成する。

(13) 図5(c)

図5(b)までの工程で形成された太陽電池パネル50について発電検査ならびに、所定の性能試験を行う。発電検査は、AM1.5、全天日射基準太陽光(1000W/m^2)のソーラシミュレータを用いて行う。

(14) 図5(d)

発電検査(図5(c))に前後して、外観検査をはじめ所定の性能検査を行う。

【0043】

上記実施の形態では太陽電池として、タンデム型太陽電池について説明したが、本発明は、この例に限定されるものではない。例えば、非晶質シリコン太陽電池、微結晶シリコンをはじめとする結晶質シリコン太陽電池、シリコンゲルマニウム太陽電池、トリプル型

40

50

太陽電池などの他の種類の薄膜太陽電池にも同様に適用可能である。

【0044】

<ドーパント組成によるGZO膜の光吸収率>

5.7wt%Ga₂O₃-ZnOターゲットまたは0.5wt%Ga₂O₃-ZnOターゲットを用い、DCマグネットロンスパッタリング装置によりガラス基板上にGZO膜を製膜した。製膜条件は、製膜前の到達圧力：1×10⁻⁴Pa以下、製膜ガス：Arガス、O₂ガス(0.15sccm)、N₂ガス、Arガス量に対するN₂ガス添加量(N₂ガス分圧比)：0～4%、製膜圧力：0.2Pa、基板温度：120℃、ターゲット-基板間距離：90mm、目標膜厚：80nmとした。なお、N₂ガス分圧比は、Arガス流量及びN₂ガス流量から求めた値とした。

10

【0045】

波長300～1200nmでの各GZO膜の透過率及び反射率を測定し、光吸収率を100-透過率-反射率(%)として算出した。図6及び図7に、Ga₂O₃ドープ量がそれぞれ5.7wt%、0.5wt%であるGZO膜の光吸収スペクトルを示す。同図において、横軸は波長、縦軸は光吸収率である。

図6及び図7の光吸収スペクトルを、光子エネルギー及び吸収係数で表したものと図8及び図9に示す。同図において、横軸は光子エネルギー、縦軸は吸収係数である。

波長400nm以下の領域では、Ga₂O₃含有量の増加によるGZO吸収端が短波長側にシフトする。波長450nm(2.76eV)～600nm(2.07eV)では、N₂分圧比が高くなるにも伴い、Ga₂O₃添加量が10倍異なるにも拘らずほぼ同等の光吸収率及び吸収係数が得られた。これは、450～600nmの波長域の吸収は、GZO膜に窒素が取り込まれたために生じることを示している。

20

【0046】

<GZO製膜時のN₂分圧比と太陽電池性能との関係>

(裏面側透明電極層)

裏面側透明電極層としてのGZO膜製膜時のN₂分圧比を変えたシングル型非晶質シリコン太陽電池セルの電池性能を評価した。

大きさが1.4m×1.1mのガラス基板を用いて、以下の層構成を有するシングル型非晶質シリコン太陽電池セルを作製した。裏面側透明電極層としてのGZO膜の製膜では、Arガスに対するN₂ガス添加量(N₂ガス分圧比)を0%、1%、2%、4%、8%とした。その他の製膜条件は、上述のGZO膜の光吸収係数を確認した試験と同一とした。

30

基板側透明電極層：SnO₂膜、平均膜厚400nm

非晶質シリコンp層：膜厚100nm

非晶質シリコンi層：膜厚200nm

結晶質シリコンn層：膜厚30nm

裏面側透明電極層：GZO膜(Ga₂O₃0.5wt%)、膜厚80nm

裏面電極層：Ag膜、膜厚250nm

【0047】

図10乃至図13に、裏面側透明電極層としてGZO膜を形成したシングル型太陽電池セルの電池特性と、GZO製膜時のN₂ガス添加量との関係を示す。同図において、横軸はN₂ガス添加量である。縦軸は、図10では短絡電流、図11では開放電圧、図12では形状因子、図13では光電変換効率であり、それぞれN₂ガス添加量0%のときの値を1として規格化した。

40

GZO膜製膜時のN₂ガス添加量が増加するに従い、短絡電流及び光電変換効率は減少した。一方、開放電圧及び形状因子はN₂ガス添加量に依存しなかった。GZO膜への窒素混入による太陽電池セル光電変換効率の低下は、5%まで許容できる。従って、裏面側透明電極層としてGZO膜を製膜した場合、N₂ガス添加量は2%以下に管理する必要がある。

図6及び図7を参照すると、GZO膜厚80nm及びN₂ガス添加量2%以下の場合、

50

波長450～600nmの領域ではドーバント量に依らず光吸収率20%以下が確実に達成できる。このようなGZO膜の光吸収率とN₂ガス添加量との関係を用いれば、GZO膜の光吸収率から好適なN₂ガス添加量（N₂ガス分圧比）を取得することができる。

【0048】

ここで、窒素を含有するGZO膜での光学的損失Aは式(1)で表される。

$$A = I_0 \times \{1 - e^{-\kappa p(-d)}\} \dots (1)$$

（I₀：入射光強度、κ：吸収係数、d：GZO膜厚）

d=0.2、すなわち、光吸収率20%以下では、1-e^{-κp(-d)}=dとなるため、光学的損失Aは式(2)で表される。

$$A = I_0 \times d \dots (2)$$

10

光学的損失分の短絡電流が減少することから、短絡電流の減少量はGZOの膜厚に比例する。従って、裏面側透明電極層としてGZO膜を製膜する場合、単位膜厚当たりのN₂ガス分圧比は、2%/80nm=0.025%/nm以下とする。

なお、裏面側透明電極層の膜厚が50nmから100nmで同様の実験を行ったところ、N₂ガス分圧比0.025%/nm以下で、短絡電流及び光電変換効率の低下を抑制することが確認できた。

【0049】

（中間コンタクト層）

中間コンタクト層としてのGZO膜製膜時のN₂分圧比を変えたタンデム型シリコン太陽電池セルの電池性能を評価した。

大きさが1.4m×1.1mのガラス基板を用いて、タンデム型シリコン太陽電池セルの層構成を以下に示す。中間コンタクト層としてのGZO膜の製膜では、Arガスに対するN₂ガス添加量（N₂ガス分圧比）を0%、1%、2%、4%、8%とした。その他のGZO製膜条件は、上述のGZO膜の光吸収係数を確認した試験と同一とした。

基板側透明電極層：SnO₂膜、平均膜厚400nm

非晶質シリコンp層：膜厚10nm

非晶質シリコンi層：膜厚200nm

結晶質シリコンn層：膜厚30nm

中間コンタクト層：GZO膜（Ga₂O₃0.5wt%）、膜厚80nm

結晶質シリコンp層：膜厚20nm

結晶質シリコンi層：膜厚200nm

結晶質シリコンn層：膜厚30nm

裏面側透明電極層：GZO膜（Ga₂O₃0.5wt%、N₂ガス添加量0%）、膜厚80nm

裏面電極層：Ag、膜厚250nm

20

30

【0050】

図14乃至図17に、基板側透明電極層としてGZO膜を形成したタンデム型太陽電池セルの電池特性と、GZO製膜時のN₂ガス添加量との関係を示す。同図において、横軸はN₂ガス添加量である。縦軸は、図14では短絡電流、図15では開放電圧、図16では形状因子、図17では光電変換効率であり、それぞれN₂ガス添加量0%のときの値を1として規格化した。

GZO膜製膜時のN₂ガス添加量が増加するに従い、短絡電流及び光電変換効率は減少した。一方、開放電圧及び形状因子はN₂ガス添加量に依存しなかった。GZO膜への窒素混入による太陽電池セル光電変換効率の低下は、5%まで許容できる。従って、中間コンタクト層としてGZO膜を製膜した場合、N₂ガス添加量は2%以下に管理する必要がある。

上述のように、短絡電流は窒素を含有するGZOの膜厚に比例することから、中間コンタクト層としてGZO膜を製膜する場合、単位膜厚当たりのN₂ガス分圧比は、0.025%/nm以下とする。

なお、中間コンタクト層の膜厚が20nmから100nmにおいても、N₂ガス分圧比

40

50

0.025% / nm 以下で、短絡電流及び光電変換効率の低下を抑制することが確認できた。

【0051】

(基板側透明電極層)

基板側透明電極層としてのGZO膜製膜時のN₂分圧比を変えたシングル型結晶質シリコン太陽電池セルの電池性能を評価した。

大きさが1.4m × 1.1mのガラス基板を用いて、以下の層構成を有するシングル型結晶質シリコン太陽電池セルを作製した。

基板側透明電極層：GZO膜(Ga₂O₃ 0.5 wt%)、平均膜厚400nm

結晶質シリコンp層：膜厚20nm

結晶質シリコンi層：膜厚200nm

結晶質シリコンn層：膜厚30nm

裏面側透明電極層：GZO膜(Ga₂O₃ 0.5 wt%、N₂ガス添加量0%)、膜厚80nm

裏面電極層：Ag膜、膜厚250nm

基板側透明電極層としてのGZO膜の製膜では、Arガスに対するN₂ガス添加量(N₂ガス分圧比)を0%、0.4%、1%、2%、4%、8%とした。その他のGZO製膜条件は、上述のGZO膜の光吸収係数を確認した試験と同一とした。

【0052】

図18乃至図21に、基板側透明電極層としてGZO膜を形成したシングル型太陽電池セルの電池特性と、GZO製膜時のN₂ガス添加量との関係を示す。同図において、横軸はN₂ガス添加量である。縦軸は、図18では短絡電流、図19では開放電圧、図20では形状因子、図21では光電変換効率であり、それぞれN₂ガス添加量0%のときの値を1として規格化した。

GZO膜製膜時のN₂ガス添加量が増加するに従い、短絡電流及び光電変換効率は減少した。一方、開放電圧及び形状因子はN₂ガス添加量に依存しなかった。GZO膜への窒素混入による太陽電池セル光電変換効率の低下は、5%まで許容できる。そのため、基板側透明電極層としてGZO膜を製膜した場合、N₂ガス添加量は0.4%以下に管理する必要がある。すなわち、基板側透明電極層としてGZO膜を製膜する場合、単位膜厚当たりのN₂ガス分圧比は、0.4% / 400nm = 0.001% / nm以下とする。基板側透明電極層は光電変換層に対して光入射側にあり厚膜とされるため、基板側透明電極層の場合は、中間コンタクト層や裏面側透明電極層の場合よりもGZO膜の光吸収率を小さくすることが必要である。太陽電池中でGZO膜が配置される位置に応じて、要求されるGZO膜の光吸収率を適宜設定し、N₂分圧比を決定すると良い。

なお、基板側透明電極層の膜厚が400nmから1000nmにおいても、N₂ガス分圧比0.001% / nm以下で、短絡電流及び光電変換効率の低下を抑制することが確認できた。

【符号の説明】

【0053】

1 基板

2 基板側透明電極層

3 光電変換層

4 裏面電極層

5 中間コンタクト層

6 裏面側透明電極層

7 太陽電池モジュール

3 1 非晶質シリコンp層

3 2 非晶質シリコンi層

3 3 非晶質シリコンn層

4 1 結晶質シリコンp層

10

20

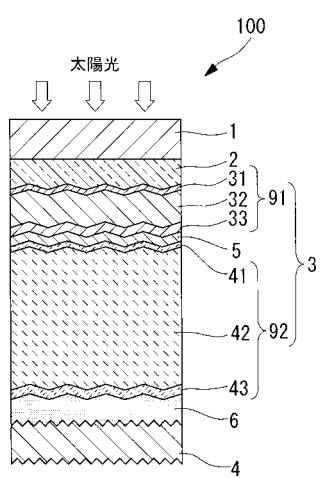
30

40

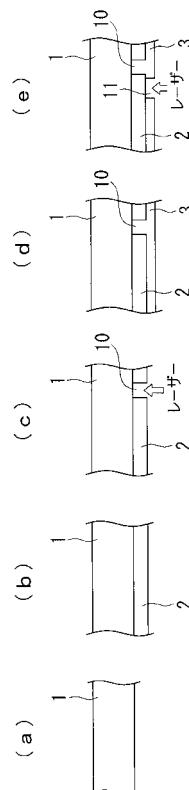
50

4 2 結晶質シリコン i 層
 4 3 結晶質シリコン n 層
 9 1 第 1 電池層
 9 2 第 2 電池層
 1 0 0 光電変換装置

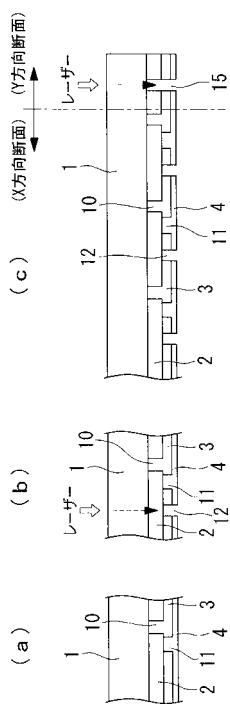
【図 1】



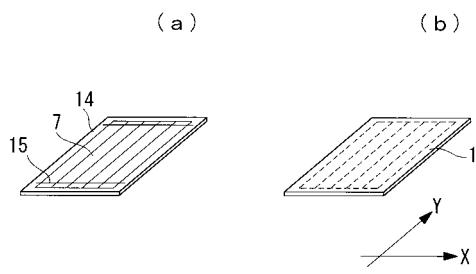
【図 2】



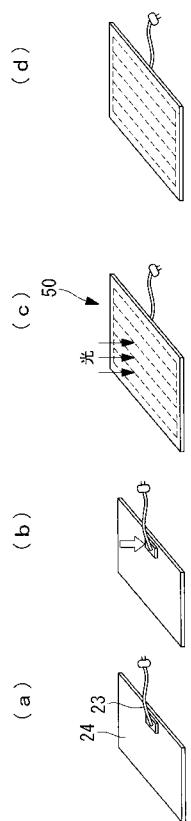
【図3】



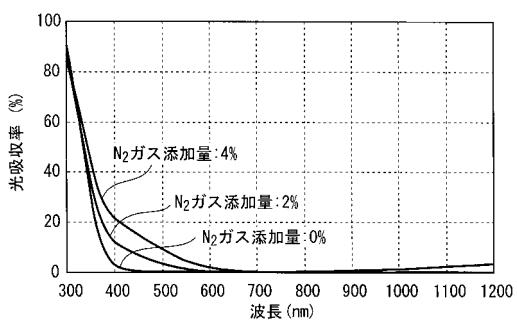
【図4】



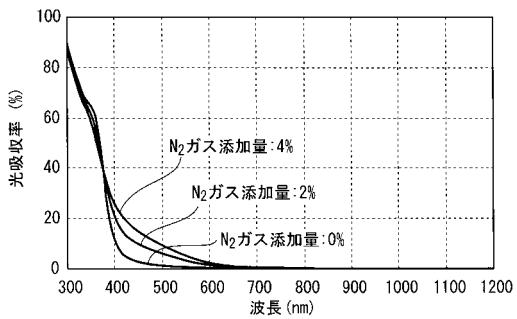
【図5】



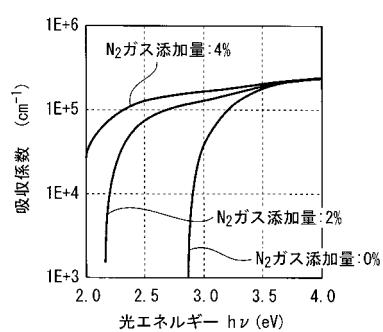
【図6】



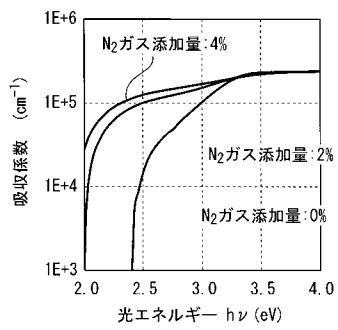
【図7】



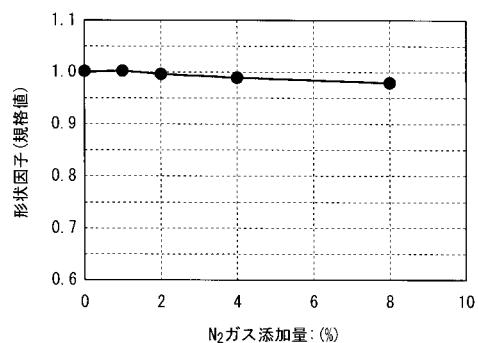
【図 8】



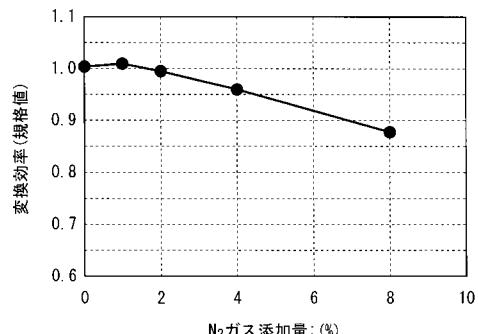
【図 9】



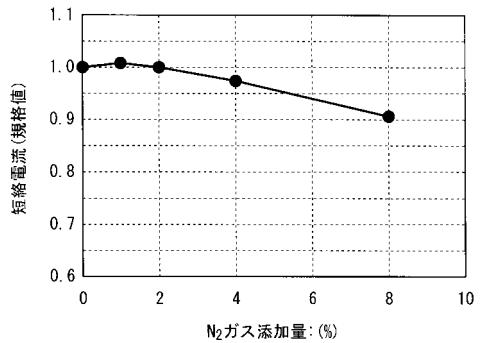
【図 1 2】



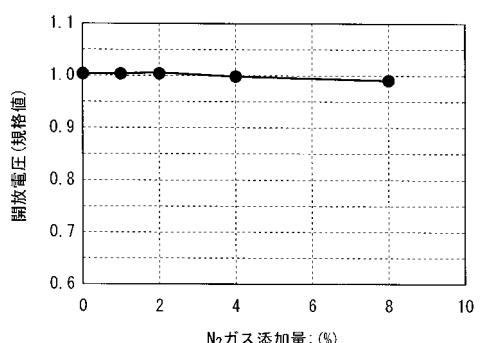
【図 1 3】



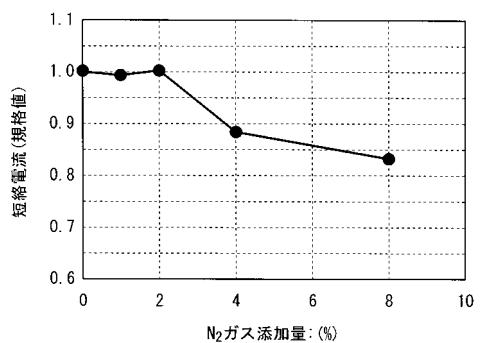
【図 1 0】



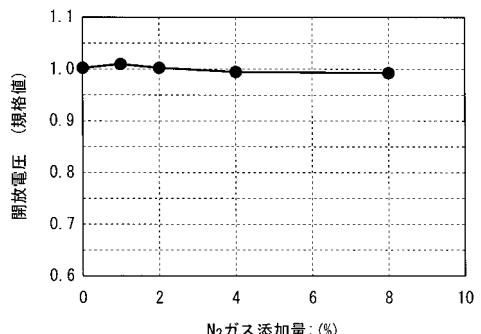
【図 1 1】



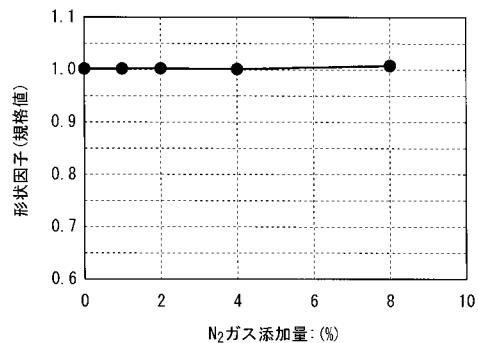
【図 1 2】



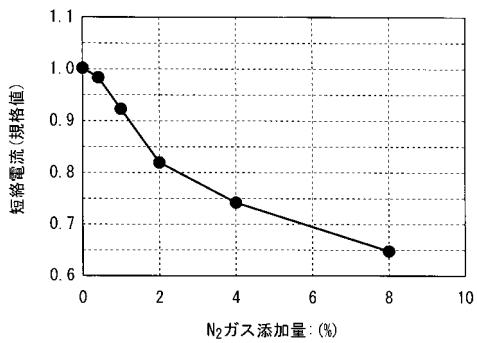
【図 1 5】



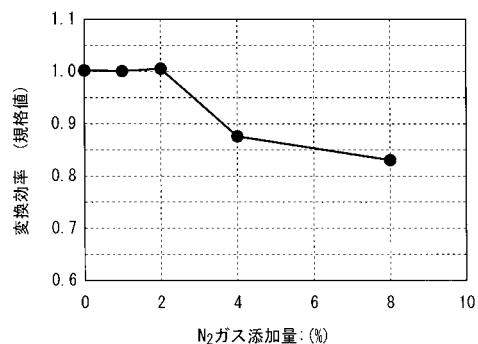
【図 1 6】



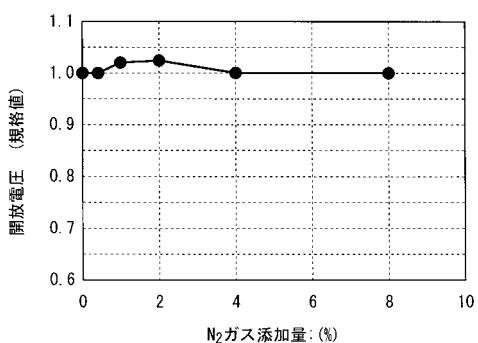
【図 1 8】



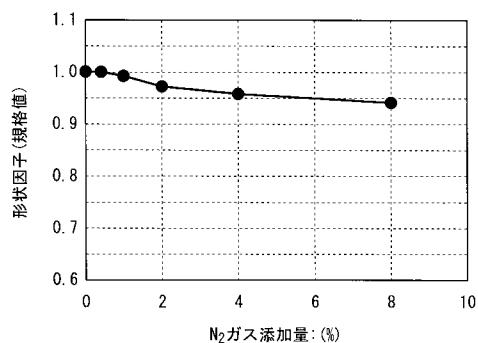
【図 1 7】



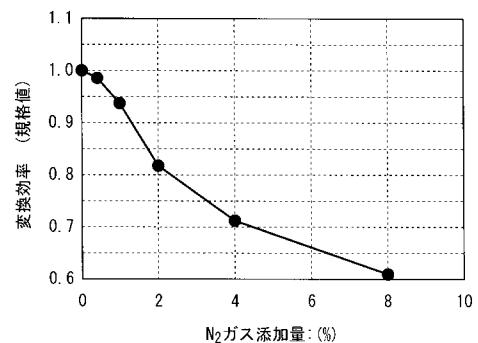
【図 1 9】



【図 2 0】



【図 2 1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5F051 AA04 AA05 BA16 CA02 CA03 CA04 CA15 DA04 DA15 FA03
FA06 GA03
5F151 AA04 AA05 BA16 CA02 CA03 CA04 CA15 DA04 DA15 FA03
FA06 GA03