

(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2012-160661  
(P2012-160661A)

(43) 公開日 平成24年8月23日(2012.8.23)

(51) Int.Cl.

H01L 31/04 (2006.01)  
H01B 5/14 (2006.01)

F 1

H01L 31/04  
H01L 31/04  
H01B 5/14M  
H  
A

テーマコード(参考)

5 F 1 5 1  
5 G 3 0 7

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号

特願2011-21007(P2011-21007)

(22) 出願日

平成23年2月2日(2011.2.2)

(71) 出願人 000231464

株式会社アルバック

神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武

(74) 代理人 100126664

弁理士 鈴木 慎吾

(72) 発明者 三村 寿文

千葉県富里市美沢10-2 株式会社アル  
バック千葉超材料研究所内

(72) 発明者 谷 典明

千葉県富里市美沢10-2 株式会社アル  
バック千葉超材料研究所内

最終頁に続く

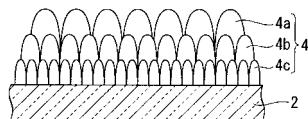
(54) 【発明の名称】透明導電膜付き基板、太陽電池及びそれらの製造方法

## (57) 【要約】

【課題】太陽電池を構成する各種積層構造からなる光電変換ユニットごとに、適切な凹凸(テクスチャー構造)を付与した透明導電膜付き基板を提供する。

【解決手段】本発明の透明導電膜付き基板は、透明基板2上に、ZnOを基本構成とする透明導電膜4が配されてなる透明導電膜付き基板であって、前記透明導電膜は、その膜厚方向に延びた形状の結晶粒4aの集合体であり、前記結晶粒の粒間には、少なくとも膜厚方向に界面4bがあり、その表面には微細な凹凸を有することを特徴とする。

【選択図】図2



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

透明基板上に、ZnOを基本構成とする透明導電膜が配されてなる透明導電膜付き基板であって、

前記透明導電膜は、その膜厚方向に延びた形状の結晶粒の集合体であり、前記結晶粒の粒間には、少なくとも膜厚方向に界面があり、その表面には微細な凹凸を有することを特徴とする透明導電膜付き基板。

**【請求項 2】**

前記透明導電膜は、その膜厚方向において、前記透明基板から離れるほど結晶粒径の大きな結晶粒を含むことを特徴とする請求項1に記載の透明導電膜付き基板。

10

**【請求項 3】**

前記透明導電膜は、水素を含むことを特徴とする請求項2に記載の透明導電膜付き基板。

**【請求項 4】**

透明基板上に、ZnOを基本構成とする透明導電膜が配されてなる透明導電膜付き基板の製造方法であって、

所望のプロセスガス雰囲気とした成膜空間において、前記透明導電膜の母材をなすターケットにスパッタ電圧を印加してスパッタを行い、所定の温度とされた前記透明基板上に前記透明導電膜を成膜するステップ1を少なくとも備え、

前記母材として、ZnOを主成分とした材料を用いるとともに、

20

前記成膜空間内の圧力[Pa]を、1~10の範囲としたことを特徴とする透明導電膜付き基板の製造方法。

**【請求項 5】**

前記ステップ1の前記プロセスガスとして、不活性ガスと水素ガスからなる混合ガスを用いたことを特徴とする請求項4に記載の透明導電膜付き基板の製造方法。

**【請求項 6】**

前記ステップ1における前記透明基板の温度[ ]を、150~400の範囲としたことを特徴とする請求項4又は5に記載の透明導電膜付き基板の製造方法。

30

**【請求項 7】**

前記ステップ1の後に、大気中にて後加熱処理するステップ2を備えたことを特徴とする請求項4乃至6のいずれか1項に記載の透明導電膜付き基板の製造方法。

**【請求項 8】**

透明導電膜付き基板を用い、p型半導体層(p層)、実質的に真性なi型半導体層(i層)、n型半導体層(n層)を積層したpin型の光電変換ユニットを、前記透明導電膜に順に重ねて設けてなり、

前記透明導電膜が、ZnOを基本構成とし、その膜厚方向に延びた形状の結晶粒の集合体であり、前記結晶粒の粒間には、少なくとも膜厚方向に界面があり、その表面には微細な凹凸(テクスチャー構造)を有し、

前記光電変換ユニットを構成するp層、i層及びn層がアモルファスシリコン系薄膜からなり、

40

前記透明導電膜と、前記光電変換ユニットを構成する前記p層との間に、シリコン系薄膜からなるバッファ層が配されていることを特徴とする太陽電池。

**【請求項 9】**

透明導電膜付き基板を用い、p型半導体層(p層)、実質的に真性なi型半導体層(i層)、n型半導体層(n層)を積層したpin型の光電変換ユニットを、バッファ層を介して、前記透明導電膜に順に重ねて設けてなる太陽電池の製造方法であって、

所望のプロセスガス雰囲気とした成膜空間において、前記透明導電膜の母材をなすターケットにスパッタ電圧を印加してスパッタを行い、所定の温度とされた前記透明基板上に前記透明導電膜を成膜するステップ1を少なくとも備え、

前記母材として、ZnOを主成分とした材料を用いるとともに、

50

前記成膜空間内の圧力 [ Pa ] を、 1 ~ 10 の範囲としたことを特徴とする太陽電池の製造方法。

**【請求項 10】**

前記ステップ 1 の前記プロセスガスとして、不活性ガスと水素ガスからなる混合ガスを用いたことを特徴とする請求項 9 に記載の太陽電池の製造方法。

**【請求項 11】**

前記ステップ 1 における前記透明基板の温度 [ ] を、 150 ~ 400 の範囲としたことを特徴とする請求項 9 又は 10 に記載の太陽電池の製造方法。

**【請求項 12】**

前記ステップ 1 の後であって、前記バッファ層を形成するステップ 2 の前に、大気中にて後加熱処理するステップ 4 を備えたことを特徴とする請求項 11 に記載の太陽電池の製造方法。 10

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は、透明導電膜付き基板、太陽電池及びそれらの製造方法に係り、より詳細には、ZnO系材料からなる透明導電膜において微細テクスチャーを可能とする太陽電池用透明導電膜付き基板、太陽電池及びそれらの製造方法に関する。

**【背景技術】**

**【0002】**

太陽光に含まれる光子というエネルギー粒子が i 層に当たると光起電力効果により、電子と正孔 (hole) が発生し、電子は n 層、正孔は p 層に向かって移動する。この光起電力効果により発生した電子を上部電極と裏面電極により取り出して、光エネルギーを電気エネルギーに変換する素子が太陽電池である。 20

**【0003】**

図 20 は、アモルファスシリコン太陽電池の概略断面図である。太陽電池 100 は、表面を構成するガラス基板 101 と、ガラス基板 101 上に設けられた酸化亜鉛系の透明導電膜からなる上部電極 103 と、アモルファスシリコンで構成されたトップセル 105 と、トップセル 105 と後述するボトムセル 109 との間に設けられた透明導電膜からなる中間電極 107 と、微結晶シリコンで構成されたボトムセル 109 と、透明導電膜からなるバッファ層 110 と、金属膜からなる裏面電極 111 とが積層されている。 30

**【0004】**

トップセル 105 は、 p 層 (105p) 、 i 層 (105i) 、 n 層 (105n) の 3 層構造で構成されており、このうち i 層 (105i) がアモルファスシリコンで形成されている。また、ボトムセル 109 もトップセル 105 と同様に p 層 (109p) 、 i 層 (109i) 、 n 層 (109n) の 3 層構造で構成されており、このうち i 層 (109i) が微結晶シリコンで構成されている。

**【0005】**

このような太陽電池 100 において、ガラス基板 101 側から入射した太陽光は、上部電極 103 、トップセル 105 (p-i-n 層) 、バッファ層 110 を通って、裏面電極 111 で反射される。太陽電池には光エネルギーの変換効率を向上させるために、裏面電極 111 で太陽光を反射させたり、上部電極 101 には入射した太陽光の光路を伸ばすプリズム効果と光の閉じ込め効果を目的としたテクスチャーと呼ばれる構造を設けるなどの工夫がなされている。バッファ層 110 は裏面電極 111 に用いられている金属膜の拡散防止などを目的としている。 40

**【0006】**

太陽電池のデバイス構造により、光起電力効果に使用する波長帯域は異なるが、いずれにしても、上部電極を構成する透明導電膜には、 i 層で吸収するための光を透過する性質と光起電力で発生した電子を取り出す電気伝導性が要求され、 SnO<sub>2</sub> にフッ素を不純物として添加したFTO や ZnO 系酸化物半導体薄膜が用いられている。バッファ層におい

10

20

30

40

50

ても、i層で吸収するために裏面電極で反射する光及び裏面電極で反射された光を透過する性質と、裏面電極に正孔を移動するための電気伝導性が要求される。

#### 【0007】

太陽電池に用いられる透明導電膜に要求される特性は大きく分けて、導電性、光学特性、テクスチャー構造の3要素である。1つめの導電性においては、発電した電気を取り出すため低い電気抵抗が要求される。一般的に太陽電池用透明導電膜に使用されているFTOは、CVDにより作成される透明導電膜でSnO<sub>2</sub>にFを添加することにより、FがOを置換し導電性を得ている。また、ポストITOとして注目の高いZnO系材料はスパッタによる成膜が可能で、酸素欠損とAlやGaを含む材料をZnOに添加することにより導電性を得ている。

10

#### 【0008】

2つめに、太陽電池用透明導電膜は主に入射光側で使用されるため、発電層で吸収される波長帯域を透過する光学特性が要求される。

3つめに、太陽光を効率的に発電層で吸収するために光を散乱させるテクスチャー構造が必要となり、通常、スパッタプロセスで作成したZnO系薄膜は平坦な表面状態となるため、ウェットエッチング等によるテクスチャー形成処理が必要となる。

20

#### 【0009】

このようなテクスチャーが形成された透明導電膜が、透明基板上に配されてなる、透明導電膜付き基板が、各種ガラスマーカー等により開発されている（例えば、特許文献1，2参照）。

30

従来は、ガラスマーカーから市販されている所定のテクスチャーが事前に付与されている透明導電膜付き基板を購入し、太陽電池メーカーはこの上に所望の光電変換ユニットなどを形成して太陽電池を製造する必要があった。

#### 【0010】

しかしながら、このような一般に販売されている透明導電膜付き基板は、透明導電膜表面のテクスチャー形状が予め規定されており、選択の自由度が低く、所望の荒さや形状の微細テクスチャーを有する透明導電膜付き基板を入手するのは困難であった。このため、太陽電池メーカーは、たとえ特色ある積層構造からなる光電変換ユニットを開発しても、その積層構造に適したテクスチャーを有する透明導電膜付き基板を臨機応変には入手することができないので、その積層構造がもたらす最高の発電特性を示す太陽電池を製造することは困難であった。

30

このため、選択の自由度が高く、表面に所望の荒さや形状を備えた微細テクスチャーを有する透明導電膜付き基板及びその製造方法の開発が期待されていた。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0011】

【特許文献1】特開2009-140930号公報

【特許文献2】特開2002-158366号公報

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

40

#### 【0012】

本発明は、このような従来の実情に鑑みて考案されたものであり、太陽電池を構成する各種積層構造からなる光電変換ユニットごとに、適切な凹凸（テクスチャー構造）を付与した透明導電膜付き基板を提供することを第一の目的とする。

また、本発明は、透明導電膜の表面に、自由度が高く所望の荒さや形状を有する微細な凹凸（テクスチャー構造）を有し、このテクスチャー構造によるプリズム効果と光の閉じ込め効果を十分に得ることができる、透明導電膜付き基板の製造方法を提供することを第二の目的とする。

さらに、本発明は、特色ある積層構造に適した凹凸（テクスチャー構造）を付与した透明導電膜付き基板を利用し、その上に（太陽電池メーカーごとに）特色ある積層構造から

50

なる光電変換ユニットなどを設けた際に、前記積層構造によってもたらされる最高の発電特性を実現する太陽電池を提供することを第三の目的とする。

さらにまた、本発明は、透明導電膜の表面に、特色ある積層構造に適した微細な凹凸(テクスチャー構造)を、選択の自由度が高く所望の荒さや形状で形成することができ、ひいてはテクスチャー構造によるプリズム効果と光の閉じ込め効果を十分に得ることができ、変換効率の高い太陽電池の製造方法を提供することを第四の目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

##### 【0013】

本発明の請求項1に記載の透明導電膜付き基板は、透明基板上に、ZnOを基本構成とする透明導電膜が配されてなる透明導電膜付き基板であって、前記透明導電膜は、その膜厚方向に延びた形状の結晶粒の集合体であり、前記結晶粒の粒間には、少なくとも膜厚方向に界面があり、その表面には微細な凹凸(テクスチャー構造)を有することを特徴とする。

本発明の請求項2に記載の透明導電膜付き基板は、請求項1において、前記透明導電膜は、その膜厚方向において、前記透明基板から離れるほど結晶粒径の大きな結晶粒を含むことを特徴とする。

本発明の請求項3に記載の透明導電膜付き基板は、請求項2において、前記透明導電膜は、水素を含むことを特徴とする。

本発明の請求項4に記載の透明導電膜付き基板の製造方法は、透明基板上に、ZnOを基本構成とする透明導電膜が配されてなる透明導電膜付き基板の製造方法であって、所望のプロセスガス雰囲気とした成膜空間において、前記透明導電膜の母材をなすターゲットにスパッタ電圧を印加してスパッタを行い、所定の温度とされた前記透明基板上に前記透明導電膜を成膜するステップ1を少なくとも備え、前記母材として、ZnOを主成分とした材料を用いるとともに、前記成膜空間内の圧力[Pa]を、1~10の範囲としたことを特徴とする。

本発明の請求項5に記載の透明導電膜付き基板の製造方法は、請求項4において、前記ステップ1の前記プロセスガスとして、不活性ガスと水素ガスからなる混合ガスを用いたことを特徴とする。

本発明の請求項6に記載の透明導電膜付き基板の製造方法は、請求項4又は5において、前記ステップ1における前記透明基板の温度[ ]を、150~400の範囲としたことを特徴とする。

本発明の請求項7に記載の透明導電膜付き基板の製造方法は、請求項4乃至6のいずれか1項において、前記ステップ1の後に、大気中にて後加熱処理するステップ2を備えたことを特徴とする。

本発明の請求項8に記載の太陽電池は、透明導電膜付き基板を用い、p型半導体層(p層)、実質的に真性なi型半導体層(i層)、n型半導体層(n層)を積層したpin型の光電変換ユニットを、前記透明導電膜に順に重ねて設けてなり、前記透明導電膜が、ZnOを基本構成とし、その膜厚方向に延びた形状の結晶粒の集合体であり、前記結晶粒の粒間には、少なくとも膜厚方向に界面があり、その表面には微細な凹凸(テクスチャー構造)を有し、前記光電変換ユニットを構成するp層、i層及びn層がアモルファスシリコン系薄膜からなり、前記透明導電膜と、前記光電変換ユニットを構成する前記p層との間に、シリコン系薄膜からなるバッファ層が配されていることを特徴とする。

本発明の請求項9に記載の太陽電池の製造方法は、透明導電膜付き基板を用い、p型半導体層(p層)、実質的に真性なi型半導体層(i層)、n型半導体層(n層)を積層したpin型の光電変換ユニットを、バッファ層を介して、前記透明導電膜に順に重ねて設けてなる太陽電池の製造方法であって、所望のプロセスガス雰囲気とした成膜空間において、前記透明導電膜の母材をなすターゲットにスパッタ電圧を印加してスパッタを行い、所定の温度とされた前記透明基板上に前記透明導電膜を成膜するステップ1を少なくとも備え、前記母材として、ZnOを主成分とした材料を用いるとともに、前記成膜空間内の圧力[Pa]を、1~10の範囲としたことを特徴とする。

10

20

30

40

50

本発明の請求項 10 に記載の太陽電池の製造方法は、請求項 9 において、前記ステップ 1 の前記プロセスガスとして、不活性ガスと水素ガスからなる混合ガスを用いたことを特徴とする。

本発明の請求項 11 に記載の太陽電池の製造方法は、請求項 9 又は 10 において、前記ステップ 1 における前記透明基板の温度 [ ] を、150 ~ 400 の範囲としたことを特徴とする。

本発明の請求項 12 に記載の太陽電池の製造方法は、請求項 11 において、前記ステップ 1 の後であって、前記バッファ層を形成するステップ 2 の前に、大気中にて後加熱処理するステップ 4 を備えたことを特徴とする。

#### 【発明の効果】

10

#### 【0014】

本発明の透明導電膜付き基板は、前記透明導電膜は、その膜厚方向に延びた形状の結晶粒の集合体であり、前記結晶粒の粒間には、少なくとも膜厚方向に界面があり、その表面には微細な凹凸（テクスチャー構造）を有しているので、テクスチャー構造によるプリズム効果と光の閉じ込め効果を十分に得ることができる。

#### 【0015】

本発明の透明導電膜付き基板の製造方法では、透明導電膜を形成するに際し、所望のプロセスガス雰囲気とした成膜空間において、前記透明導電膜の母材をなすターケットにスパッタ電圧を印加してスパッタを行い、所定の温度とされた前記透明基板上に前記透明導電膜を成膜するステップ 1 を少なくとも備え、前記母材として、ZnO を主成分とした材料を用いるとともに、前記成膜空間内の圧力 [Pa] を、1 ~ 10 の範囲としている。これにより得られる透明導電膜は、その膜厚方向に延びた形状の結晶粒の集合体であり、前記結晶粒の粒間には、少なくとも膜厚方向に界面があり、その表面には微細な凹凸（テクスチャー構造）を有するものとなる。その結果、本発明の製造方法では、特色ある積層構造に適した微細テクスチャーを、自由度が高く所望の荒さや形状で形成することができ、ひいてはテクスチャー構造によるプリズム効果と光の閉じ込め効果を十分に得ることができる、透明導電膜付き基板を作製することが可能となる。

20

#### 【0016】

本発明の太陽電池は、前記透明導電膜が、ZnO を基本構成とし、その膜厚方向に延びた形状の結晶粒の集合体であり、前記結晶粒の粒間には、少なくとも膜厚方向に界面があり、その表面には微細な凹凸（テクスチャー構造）を有している。これにより、テクスチャー構造によるプリズム効果と光の閉じ込め効果が得られ、その結果、本発明の太陽電池は変換効率の高いものとなる。

30

また、本発明の太陽電池では、前記光電変換ユニットを構成する p 層、i 層及び n 層がアモルファスのシリコン系薄膜からなり、前記透明導電膜と、前記光電変換ユニットを構成する前記 p 層との間に、シリコン系薄膜からなるバッファ層が配されているので、透明導電膜と、アモルファスのシリコン系薄膜からなる p 層との界面における不整合を緩和することができる。これにより、光電変換ユニットの曲線因子 (FF) を向上させることができ。その結果、本発明の太陽電池は、高い変換効率を有するものとなる。

40

#### 【0017】

本発明の太陽電池の製造方法では、透明導電膜を形成するに際し、所望のプロセスガス雰囲気とした成膜空間において、前記透明導電膜の母材をなすターケットにスパッタ電圧を印加してスパッタを行い、所定の温度とされた前記透明基板上に前記透明導電膜を成膜するステップ 1 を少なくとも備え、前記母材として、ZnO を主成分とした材料を用いるとともに、前記成膜空間内の圧力 [Pa] を、1 ~ 10 の範囲としている。これにより得られる透明導電膜は、その膜厚方向に延びた形状の結晶粒の集合体であり、前記結晶粒の粒間には、少なくとも膜厚方向に界面があり、その表面には微細な凹凸（テクスチャー構造）を有するものとなる。その結果、本発明の製造方法では、特色ある積層構造に適した微細テクスチャーを、自由度が高く所望の荒さや形状で形成することができ、ひいてはテクスチャー構造によるプリズム効果と光の閉じ込め効果を十分に得ることができ、変換

50

効率の高い太陽電池を作製することが可能となる。

**【図面の簡単な説明】**

**【0018】**

【図1】本発明に係る太陽電池の一例（第一実施形態）を示す断面図。

【図2】本発明の太陽電池において、透明導電膜を拡大して模式的に示す断面図。

【図3】本発明の太陽電池の製造方法に好適な成膜装置を示す概略構成図。

【図4】図3の成膜装置において成膜室の主要部を示す断面図。

【図5】成膜装置の別な一例を示す断面図。

【図6】連続成膜装置の一例を示す模式図。

【図7】本発明に係る太陽電池の一例（第二実施形態）を示す断面図。 10

【図8】実施例で得られた透明導電膜のSEM像を示す図。

【図9】実施例で得られた透明導電膜のSEM像を示す図。

【図10】実施例で得られた透明導電膜のSEM像を示す図。

【図11】実施例で得られた透明導電膜について、膜厚と、ヘイズ率及び太陽電池の発電効率との関係をまとめて示す図。

【図12】実施例で得られた透明導電膜のSEM像を示す図。

【図13】実施例で得られた透明導電膜のSEM像を示す図。

【図14】実施例で得られた透明導電膜のSEM像を示す図。

【図15】実施例で得られた透明導電膜のSEM像を示す図。

【図16】実施例で得られた透明導電膜について、SIMS分析の結果を示す図。 20

【図17】実施例で得られた透明導電膜について、SIMS分析の結果を示す図。

【図18】実施例で得られた透明導電膜について、成膜時のH<sub>2</sub>ガスの添加量と、ヘイズ率及び太陽電池の発電効率との関係をまとめて示す図。

【図19】実施例で得られた透明導電膜について、成膜時の基板温度と、ヘイズ率及び太陽電池の発電効率との関係をまとめて示す図。

【図20】従来の太陽電池の一例を示す断面図。

**【発明を実施するための形態】**

**【0019】**

以下、本発明に係る太陽電池及びその製造方法の最良の形態について、図面に基づき説明する。なお、本実施形態は、発明の趣旨をより良く理解させるために具体的に説明するものであり、特に指定のない限り、本発明を限定するものではない。 30

**【0020】**

<第一実施形態>

(太陽電池)

本実施形態では、本発明に係る太陽電池1の一実施形態を、第一光電変換ユニット6(トップセル)としてアモルファスシリコン型の太陽電池、第二光電変換ユニット7(ボトムセル)として微結晶シリコン型の太陽電池として積層したタンデム構造の太陽電池の場合を例に図面に基づいて説明する。

まず、本発明の太陽電池について、図1に基づいて説明する。図1は太陽電池1A(1)の構成の一例を示す断面図である。 40

太陽電池1A(1)は、表面を構成するガラス基板等からなる絶縁性の透明基板2と、透明基板2上に設けられた酸化亜鉛系の透明導電膜4からなる上部電極3と、アモルファスシリコンで構成された第一光電変換ユニット6と、微結晶シリコンで構成された第二光電変換ユニット7と、透明導電膜からなるバッファ層11と、金属膜からなる裏面電極12とが積層されている。透明基板2と、該透明基板2上に設けられた透明導電膜4とは、本発明の透明導電膜付き基板10を構成する。

**【0021】**

この透明導電膜4は、後述する製造方法により成膜されていることで、太陽電池の特色ある積層構造に適した微細テクスチャーが、自由度が高く所望の荒さや形状で形成されたものとなる。

10

20

30

40

50

ここで、図2は、本発明の太陽電池1A(1)において、透明導電膜4を拡大して模式的に示す断面図である。具体的に、透明導電膜4は、ZnOを基本構成とし、その膜厚方向に延びた形状の結晶粒4aの集合体であり、前記結晶粒4aの粒間には、少なくとも膜厚方向に界面4bがあり、その表面には微細な凹凸(テクスチャー構造)を有する。これにより、本発明の太陽電池1A(1)は、テクスチャー構造によるプリズム効果と光の閉じ込め効果を十分に有し、変換効率の高いものとなる。

#### 【0022】

また、太陽電池1は、a-Si/微結晶Siタンデム型太陽電池となっている。このようなタンデム構造の太陽電池1では、短波長光を第一光電変換ユニット6で、長波長光を第二光電変換ユニット7でそれぞれ吸収することで発電効率の向上を図ることができる。  
なお、上部電極3の膜厚は、2000~10000の膜厚で形成されている。

10

#### 【0023】

第一光電変換ユニット6は、p層(6p)、i層(6i)、n層(6n)の3層構造で構成されており、これらp層(6p)、i層(6i)及びn層(6n)はアモルファスシリコンで形成されている。また、第二光電変換ユニット7も、第一光電変換ユニット6と同様にp層(7p)、i層(7i)、n層(7n)の3層構造で構成されており、これらp層(7p)、i層(7i)及びn層(7n)は微結晶シリコンで構成されている。

#### 【0024】

また、本発明の太陽電池1A(1)は、前記透明導電膜4と、前記光電変換ユニットを構成する前記p層(6p)との間に、シリコン系薄膜からなるバッファ層5が配されている。

20

前記透明導電膜4と、第一光電変換ユニット6を構成するp層(6p)の間に、結晶質のシリコン系薄膜からなるバッファ層5が配されているので、透明導電膜4と、アモルファスのシリコン系薄膜からなるp層(6p)との界面における不整合を緩和することができる。これにより、第一光電変換ユニットの曲線因子(FF)を向上させることができる。その結果、本発明の太陽電池1A(1)は、高い変換効率を有するものとなる。

#### 【0025】

このような構成の太陽電池1A(1)は、太陽光に含まれる光子というエネルギー粒子がi層に当たると光起電力効果により、電子と正孔(hole)が発生し、電子はn層、正孔はp層に向かって移動する。この光起電力効果により発生した電子を上部電極3と裏面電極63により取り出して、光エネルギーを電気エネルギーに変換することができる。

30

#### 【0026】

また、透明基板2側から入射した太陽光は、各層を通過して裏面電極12で反射される。太陽電池1には光エネルギーの変換効率を向上させるために、上部電極3に入射した太陽光の光路を伸ばすプリズム効果と光の閉じ込め効果を目的としたテクスチャー構造を採用している。

#### 【0027】

後述するように、本発明では、上部電極3を構成する透明導電膜4の形成において、ZnOを主成分とした材料を母材として用いてスパッタを行うことにより透明基板2上に透明導電膜4を成膜している。このとき、所望のプロセスガス雰囲気とした成膜空間において、前記透明導電膜4の母材をなすターケットにスパッタ電圧を印加してスパッタを行い、所定の温度とされた前記透明基板2上に前記透明導電膜4を成膜するステップ1を少なくとも備え、前記母材として、ZnOを主成分とした材料を用いるとともに、前記成膜空間内の圧力[Pa]を、1~10の範囲としている。

40

#### 【0028】

これにより透明導電膜4は、その膜厚方向に延びた形状の結晶粒4aの集合体であり、前記結晶粒4aの粒間には、少なくとも膜厚方向に界面4bがあり、その表面には微細な凹凸(以下、「テクスチャー構造」とも呼ぶ。)を有するものとなる(図2参照)。

その結果、このようにして得られた本発明の太陽電池用透明導電膜付き基板10は、透明導電膜4の表面に、太陽電池の特色ある積層構造に適した微細テクスチャーが、自由度

50

が高く所望の荒さや形状で形成されたものとなる。これにより本発明の太陽電池用透明導電膜付き基板10は、テクスチャー構造によるプリズム効果と光の閉じ込め効果を十分に得ることができる。

#### 【0029】

また、前記透明導電膜4は、その膜厚方向において、前記透明基板2から離れるほど結晶粒径の大きな結晶粒4aを含むことが好ましい。これにより、太陽電池の特色ある積層構造に適した微細テクスチャーが、自由度が高く所望の荒さや形状で形成されたものとなる。

#### 【0030】

また、前記透明導電膜4は、水素を含むことが好ましい。詳しくは後述するように、透明導電膜4を形成する際に、プロセスガスとして、不活性ガスと水素ガスからなる混合ガスを用いることにより、太陽電池1A(1)の特色ある積層構造に適した微細テクスチャーを、自由度が高く所望の荒さや形状で形成することができる。また、後述する実施例にも示されるように、このようにして形成された透明導電膜4は、膜中に水素を含むものとなる。

10

#### 【0031】

なお、第一光電変換ユニット6と第二光電変換ユニット7との間に中間電極8を設けてもよい。第一光電変換ユニット6と第二光電変換ユニット7との間に中間電極8を設けることにより、第一光電変換ユニット6を通過して第二光電変換ユニット7に到達する光の一部が中間電極8で反射して再び第一光電変換ユニット6側に入射するため、セルの感度特性が向上し、発電効率の向上に寄与する。

20

#### 【0032】

##### (太陽電池の製造方法)

次に、このような太陽電池1A(1)の製造方法について説明する。

本発明の太陽電池の製造方法は、前記透明導電膜4を形成するに際し、所望のプロセスガス雰囲気とした成膜空間において、前記透明導電膜4の母材をなすターケットにスパッタ電圧を印加してスパッタを行い、所定の温度とされた前記透明基板2上に前記透明導電膜4を成膜するステップ1を少なくとも備え、前記母材として、ZnOを主成分とした材料を用いるとともに、前記成膜空間内の圧力[Pa]を、1~10の範囲としたことを特徴とする。

30

#### 【0033】

本発明の製造方法により得られる透明導電膜4は、その膜厚方向に延びた形状の結晶粒4aの集合体であり、前記結晶粒4aの粒間には、少なくとも膜厚方向に界面4bがあり、その表面には微細な凹凸(テクスチャー構造)を有するものとなる。その結果、本発明の製造方法では、太陽電池の特色ある積層構造に適した微細テクスチャーを、自由度が高く所望の荒さや形状で形成することができ、ひいては、該テクスチャー構造によるプリズム効果と光の閉じ込め効果を十分に得ることができる、透明導電膜付き基板10を作製することが可能となる。

#### 【0034】

また、本発明では、透明導電膜4と、第一光電変換ユニット6を構成するp層(6p)との間に、シリコン系薄膜からなるバッファ層5を形成している。

40

本発明では、透明導電膜4と、第一光電変換ユニット6を構成しアモルファスのシリコン系薄膜からなるp層(6p)との間に、シリコン系薄膜からなるバッファ層5を形成しているので、透明導電膜4と、アモルファスのシリコン系薄膜からなるp層(6p)との界面における不整合を緩和することができる。これにより、第一光電変換ユニット6の曲線因子(FF)を向上させることができる。このように本発明の太陽電池1A(1)では、バッファ層5を挿入することにより、FFを向上することができ、第一光電変換ユニット6の発電効率を向上することができ、ひいては装置全体としての光電変換効率を向上することが可能である。

その結果、本発明の製造方法では、テクスチャー構造によるプリズム効果と光の閉じ込

50

め効果を十分に得ることができ、変換効率の高い太陽電池 1 A (1)を作製することができる。

#### 【0035】

バッファ層 5 の厚さは、例えば 50 ~ 10 nm の範囲であることが好ましい。例えば 50 とすることができます。バッファ層 5 の厚さが 50 ~ 10 nm の範囲において、曲線因子 (FF) と電圧 (Voc) が増大し、光電変換効率が増大する効果が認められる。

#### 【0036】

まず、本発明の太陽電池の製造方法において、上部電極 3 をなす酸化亜鉛系の透明導電膜 4 を形成するのに好適なスパッタ装置（成膜装置）の一例を説明する。

##### (スパッタ装置 1)

図 3 は、本発明の太陽電池 1 の製造方法に用いられるスパッタ装置（成膜装置）の一例を示す概略構成図であり、(a) は上面図、(b) は断面図である。また、図 4 は同スパッタ装置の成膜室の主要部を示す断面図である。スパッタ装置 20 は、インターバック式のスパッタ装置であり、例えば、無アルカリガラス基板（図示せず）等の基板を搬入 / 搬出する仕込み / 取出し室 22 と、基板上に酸化亜鉛系の透明導電膜 4 を成膜する成膜室（真空容器）23 とを備えている。

#### 【0037】

仕込み / 取出し室 22 には、この室内を粗真空引きするロータリーポンプ等の粗引き排気手段 24 が設けられ、この室内には、基板を保持・搬送するための基板トレイ 25 が移動可能に配置されている。

#### 【0038】

一方、成膜室 23 の一方の側面 23a には、基板 26 を加熱するヒータ 31 が縦型に設けられ、他方の側面 23b には、酸化亜鉛系材料のターゲット 27 を保持し所望のスパッタ電圧を印加するスパッタカソード機構（ターゲット保持手段）32 が縦型に設けられ、さらに、この室内を高真空引きするターボ分子ポンプ等の高真空排気手段 33、ターゲット 7 にスパッタ電圧を印加する電源 34、この室内にガスを導入するガス導入手段 35 が設けられている。

特に、このスパッタ装置では、ヒータ 31、及びスパッタカソード機構 32 が、複数（図では 4 つ）設けられている。ヒータ 31、及びスパッタカソード機構 32 を複数設け、基板 26 を移動させながらスパッタを行うことで、厚みのある透明導電膜であっても、ムラなく形成することができる。

#### 【0039】

スパッタカソード機構 32 は、板状の金属プレートからなるもので、ターゲット 7 を口ウ材等でボンディング（固定）により固定するためのものである。

電源 34 は、ターゲット 27 に直流電圧に高周波電圧が重畠されたスパッタ電圧を印加するためのもので、直流電源と高周波電源（図示略）とを備えている。

#### 【0040】

ガス導入手段 35 は、Ar 等のスパッタガスを導入するスパッタガス導入手段 35a と、水素ガスを導入する水素ガス導入手段 35b と、酸素ガスを導入する酸素ガス導入手段 35c と、水蒸気を導入する水蒸気導入手段 35d とを備えている。

#### 【0041】

なお、このガス導入手段 35 では、水素ガス導入手段 35b ~ 水蒸気導入手段 35d については、必要に応じて選択使用すればよく、例えば、水素ガス導入手段 35b と酸素ガス導入手段 35c、水素ガス導入手段 35b と水蒸気導入手段 35d、のように 2 つの手段により構成してもよい。

#### 【0042】

##### (スパッタ装置)

図 5 は、本発明の太陽電池の製造方法に用いられる別なスパッタ装置の一例、即ちインターバック式のマグнетロンスパッタ装置の成膜室の主要部を示す断面図である。図 5 に示すマグネットロンスパッタ装置 40 が、図 3、4 に示すスパッタ装置 20 と異なる点は、

成膜室 23 の一方の側面 23a に酸化亜鉛系材料のターゲット 27 を保持し所望の磁界を発生するスパッタカソード機構（ターゲット保持手段）42 を縦型に設けた点である。

#### 【0043】

スパッタカソード機構 42 は、ターゲット 27 をロウ材等でボンディング（固定）した背面プレート 43 と、背面プレート 43 の裏面に沿って配置された磁気回路 44 とを備えている。この磁気回路 44 は、ターゲット 27 の表面に水平磁界を発生させるもので、複数の磁気回路ユニット（図 5 では 2 つ）44a、44b がプラケット 45 により連結されて一体化され、磁気回路ユニット 44a、44b それぞれは、背面プレート 43 側の表面の極性が相互に異なる第 1 磁石 46 および第 2 磁石 47 とこれらを装着するヨーク 48 とを備えている。

10

#### 【0044】

この磁気回路 44 では、背面プレート 43 側の極性が異なる第 1 磁石 46 および第 2 磁石 47 により、磁力線 49 で表される磁界が発生する。これにより、第 1 磁石 46 と第 2 磁石 47 との間におけるターゲット 27 の表面においては、垂直磁界が 0（水平磁界が最大）となる位置 50 が発生する。この位置 50 に高密度プラズマが生成することで、成膜速度を向上しうるようになっている。

20

#### 【0045】

こうした図 5 に示す成膜装置においては、成膜室 23 の一方の側面 23a に所望の磁界を発生するスパッタカソード機構 42 を縦型に設けたので、スパッタ電圧を 340V 以下とし、ターゲット 27 表面における水平磁界強度の最大値を 600 ガウス以上とすることにより、結晶格子の整った酸化亜鉛系の透明導電膜 4 を成膜することができる。この酸化亜鉛系の透明導電膜 4 は、成膜後に高温でアニール処理を行っても酸化され難く、比抵抗の増加を抑制することができ、太陽電池 1 の上部電極をなす酸化亜鉛系の透明導電膜 4 を耐熱性に優れたものにすることができる。

20

#### 【0046】

次に、本発明の太陽電池の製造方法の一例として、図 3、4 に示すスパッタ装置 1 を用いて、太陽電池 1 の上部電極 3 をなす酸化亜鉛系の透明導電膜 4 を透明基板 2 上に成膜する方法について例示する。

30

まず、ターゲット 27 をスパッタカソード機構 32 にロウ材等でボンディングして固定する。ここで、ターゲット材としては、酸化亜鉛系材料、例えば、アルミニウム（Al）を 0.1 ~ 1.0 質量 % 添加したアルミニウム添加酸化亜鉛（AZO）、ガリウム（Ga）を 0.1 ~ 1.0 質量 % 添加したガリウム添加酸化亜鉛（GZO）等が挙げられ、中でも、比抵抗の低い薄膜を成膜することができる点で、アルミニウム添加酸化亜鉛（AZO）が好ましい。

#### 【0047】

次いで、例えばガラスからなる太陽電池 1 の基板 26（透明基板 2）を仕込み / 取出し室 22 の基板トレイ 25 に収納した状態で、仕込み / 取出し室 22 及び成膜室 23 を粗引き排気手段 4 で粗真空引きし、仕込み / 取出し室 22 及び成膜室 23 が所定の真空度、例えば 0.27 Pa (2.0 mTorr) となった後に、基板 26 を仕込み / 取出し室 22 から成膜室 23 に搬入し、この基板 26 を、設定がオフになった状態のヒータ 31 の前に配置し、この基板 26 をターゲット 27 に対向させ、この基板 26 をヒータ 31 により加熱して、100 ~ 600 の温度範囲内とする。

40

#### 【0048】

次いで、成膜室 23 を高真空排気手段 33 で高真空引きし、成膜室 23 が所定の高真空度、例えば  $2.7 \times 10^{-4}$  Pa ( $2.0 \times 10^{-3}$  mTorr) となった後に、成膜室 23 に、スパッタガス導入手段 35 により Ar 等のスパッタガスを導入し、成膜室 23 内を所定の圧力（スパッタ圧力）とする。

#### 【0049】

次いで、電源 34 によりターゲット 27 にスパッタ電圧、例えば、直流電圧に高周波電圧を重畠したスパッタ電圧を印加する。スパッタ電圧印加により、基板 26 上にプラズマ

50

が発生し、このプラズマにより励起されたAr等のスパッタガスのイオンがターゲット27に衝突し、このターゲット7からアルミニウム添加酸化亜鉛(AZO)、ガリウム添加酸化亜鉛(GZO)等の酸化亜鉛系材料を構成する原子を飛び出させ、基板26上に酸化亜鉛系材料からなる透明導電膜4を成膜する。

#### 【0050】

このとき、本発明では、スパッタ時の前記成膜空間内の圧力[Pa]を、1~10の範囲とする。後述する実施例にも示されるように、成膜圧力を前記範囲とすることで、太陽電池の特色ある積層構造に適した微細テクスチャーを、自由度が高く所望の荒さや形状で形成することができる。ひいては、入射した太陽光の光路を伸ばすプリズム効果と光の閉じ込め効果を最大限に得ることができ、太陽電池の特色ある積層構造によってもたらされる最高の発電特性を実現する太陽電池1A(1)を作製することができる。10

#### 【0051】

また、スパッタ時のプロセスガスとして、不活性ガスと水素ガスからなる混合ガスを用いることが好ましい。このときの水素ガスの割合[%]は、特に限定されるものではないが、例えば、0.5~7の範囲とする。太陽電池の特色ある積層構造に適した微細テクスチャーを、自由度が高く所望の荒さや形状で形成することができる。

#### 【0052】

また、スパッタ時の透明基板2の温度[]を、200~500の範囲とすることが好ましい。基板の温度を前記範囲とすることで、太陽電池の特色ある積層構造に適した微細テクスチャーを、自由度が高く所望の荒さや形状で形成することができる。20

このように、本発明では、スパッタにより酸化亜鉛系材料からなる透明導電膜4を成膜する際に、圧力その他の条件を制御することで、膜厚方向に伸びた形状の結晶粒4aの集合体からなり、前記結晶粒4aの粒間には、少なくとも膜厚方向に界面4bがあり、その表面には微細な凹凸(テクスチャー構造)を有する透明導電膜4が得られる(図2参照)。

#### 【0053】

ここで、スパッタ時における成膜圧力と成膜速度との関係について説明する。

ターゲット材料やプロセスガスの種類にも依存するが、マグнетロンスパッタ法で成膜を行う場合、一般的に2mTorrから10mTorrの間の成膜圧力が選択される。成膜圧力が低い場合、プラズマのインピーダンスが高く放電できなかったり、放電できてもプラズマが不安定になる。逆に成膜圧力が高い場合は、プロセスガスとスパッタされたターゲット材料がスキヤッタリングすることにより、基板への付着効率(成膜速度)が低下したり、カソード周辺部品にスパッタされたターゲット材料が着膜することで、カソードとアースが短絡したりと生産性が低下する。30

#### 【0054】

以上のようにして基板26上に酸化亜鉛系材料からなる透明導電膜4を成膜した後、この基板26(透明基板2)を成膜室23から仕込み/取出し室2に搬送し、この仕込み/取出し室2の真空を破り、この酸化亜鉛系の透明導電膜4が形成された基板26(透明基板2)を取り出す。

#### 【0055】

このようにして、透明基板2上に酸化亜鉛系の透明導電膜4が形成されてなる透明導電膜付き基板10が得られる。この透明導電膜4は、太陽電池の特色ある積層構造に適した微細テクスチャーが、自由度が高く所望の荒さや形状で形成されたものとなる。ひいては、該テクスチャー構造によるプリズム効果と光の閉じ込め効果を十分に得ることができる、透明導電膜付き基板10を作製することが可能となる。

また、形成された透明導電膜4に対して、大気中にて後加熱処理するステップを備えることが好ましい。これにより透明導電膜4の透明度を高めることができる。

こうした透明導電膜付き基板10を太陽電池1A(1)に用いることで、入射した太陽光の光路を伸ばすプリズム効果と光の閉じ込め効果を最大限に得ることができ、太陽電池の特色ある積層構造によってもたらされる最高の発電特性を実現する太陽電池1A(1)40

を作製することができる。

【0056】

次に、このような透明導電膜付き基板10を用いた、タンデム構造の太陽電池1A(1)の製造方法について工程順に説明する。

まず、透明導電膜付き基板10の透明導電膜4上に、バッファ層5、第一光電変換ユニット6のp型半導体層6p、i型半導体層6i、n型半導体層6nと、第二光電変換ユニット7のp型半導体層7pを各々別々のプラズマCVD反応室内で形成する。すなわち、第一光電変換ユニット6のn型半導体層6n上に、第二光電変換ユニット7を構成するp型半導体層7pが設けられた太陽電池第一中間品が形成される。

【0057】

引き続き、第二光電変換ユニット7のp型半導体層7pを大気中に露呈させた後、大気中に露呈されたp型半導体層7p上に、第二光電変換ユニット7を構成するi型シリコン層(結晶質シリコン層)7i、n型半導体層7nを同一のプラズマCVD反応室内で形成する。すなわち、第一光電変換ユニット6上に、第二光電変換ユニット7が設けられた太陽電池第二中間品が形成される。

【0058】

そして、第二光電変換ユニット7のn型半導体層7n上に、バッファ層11、裏面電極12を形成することにより、図1に示すような太陽電池1A(10)とする。

特に本発明では、透明導電膜4と第一光電変換ユニット6のp層6pとの間に、個別の成膜室でバッファ層5、を形成することで、良好な特性を有する太陽電池1A(10)を得ることができる。

【0059】

次に、この太陽電池1A(10)の製造システムを図面に基づいて説明する。

本発明に係る太陽電池1の製造システムは、第一光電変換ユニット6におけるp型半導体層6p、i型シリコン層(非晶質シリコン層)6i、n型半導体層6nと、第二光電変換ユニット7のp型半導体層7pの各層を各々別々に形成するチャンバーと呼ばれる成膜反応室を複数直線状に連結して配置した、いわゆるインライン型の第一成膜装置60と、第二光電変換ユニット7のp層を大気中に露呈させる暴露装置と、第二光電変換ユニット7におけるi型シリコン層(結晶質シリコン層)7i、n型半導体層7n、を同一の成膜反応室内で、複数の基板を同時に処理して形成する、いわゆるバッチ型の第二成膜装置70とを順に配置したものである。

【0060】

この太陽電池の製造システムを図6に示す。

製造システムは、図6に示すように、第一成膜装置60と、第二成膜装置70と、第一成膜装置60で処理した基板を大気に曝した後、第二成膜装置70へ移動する暴露装置80とから構成される。

製造システムにおける第一成膜装置60は、最初に基板を搬入し減圧雰囲気下とする仕込(L:Lord)室61が配置されている。なお、L室の後段に、プロセスに応じて、基板温度を一定温度まで加熱する加熱チャンバーを設けても良い。引き続き、透明導電膜4上に結晶質のシリコン系薄膜からなるバッファ層5を形成するp層成膜反応室62、第一光電変換ユニット6のp型半導体層6pを形成するp層成膜反応室63、同i型シリコン層(非晶質シリコン層)6iを形成するi層成膜反応室64、同n型半導体層6nを形成するn層成膜反応室65、第二光電変換ユニット7のp型半導体層7pを形成するp層成膜反応室66、が連続して直線状に配置されている。そして最後に、減圧状態を大気雰囲気に戻し基板を搬出する取出(UL:Unload)室67を配置して構成されている。

この際、図6中A地点において、透明基板2上に透明導電膜4が成膜された透明導電膜付き基板10が準備される。また、図6中B地点において、透明基板2の上に成膜された透明導電膜4上に、バッファ層5、第一光電変換ユニット6のp型半導体層6p、i型シリコン層(非晶質シリコン層)6i、n型半導体層6nと、第二光電変換ユニット7のp

10

20

30

40

50

型半導体層 7 p の各層が設けられた太陽電池第一中間品が形成される。

【0061】

また、製造システムにおける第二成膜装置 70 は、最初に第一成膜装置 60 で処理された太陽電池 1 第一中間品 10 a を搬入して減圧雰囲気下としたり、あるいは減圧下にある基板を大気雰囲気として基板を搬出するための仕込・取出（L / U L）室 71 が配置されている。引き続き、この仕込・取出（L / U L）室 71 を介して、第二光電変換ユニット 7 の p 型半導体層 7 p 上に、第二光電変換ユニット 7 の i 型シリコン層（結晶質シリコン層）7 i、n 型半導体層 7 n、を同一の反応室内で順次形成する、複数の基板を同時に処理することが可能な成膜反応室 72 を配置して構成されている。

この際、図 6 中 C 地点において、第一光電変換ユニット 6 上に、第二光電変換ユニット 7 が設けられた太陽電池第二中間品が形成される。

【0062】

また、図 6において、インライン型の第一成膜装置 60 は、2つの基板が同時に処理されるように示され、i 層成膜反応室 64 は4つの反応室 64 a, 64 b, 64 c, 64 d によって構成されたものとして示されている。また、図 6において、バッチ型の第二成膜装置 70 は、6つの基板が同時に処理されるように示されている。

【0063】

< 第二実施形態 >

次に、本発明の第二実施形態について説明する。

なお、以下の説明においては、上述した第一実施形態と異なる部分について主に説明し、第一実施形態と同様の部分については、その説明を省略する。

図 7 は、本実施形態にかかる太陽電池 1 B (1) の層構成を示す構造断面図である。

【0064】

上述した第一実施形態では、タンデム構造の太陽電池について説明したが、本発明は、タンデム構造に限定されず、シングル構造の太陽電池についても適用可能である。

この太陽電池 1 B (10) は、透明導電膜付き基板 10 を用い、p 型半導体層（p 層）9 p、実質的に真性な i 型半導体層（i 層）9 i、n 型半導体層（n 層）9 n を積層した p i n 型の第三光電変換ユニット 9 を、前記透明導電膜 4 に順に重ねて設けてなる。

【0065】

そして本発明の太陽電池 1 B (10) は、前記透明導電膜 4 は、その膜厚方向に延びた形状の結晶粒 4 a の集合体であり、前記結晶粒 4 a の粒間には、少なくとも膜厚方向に界面 4 b があり、その表面には微細な凹凸（テクスチャー構造）を有することを特徴とする（図 2 参照）。

この太陽電池 1 B (10) についても、透明導電膜 4 の表面に自由度が高く所望の荒さや形状を有する微細テクスチャーが形成されている。このテクスチャー構造は、プリズム効果と光の閉じ込め効果をもたらすので、本発明に係る太陽電池 1 B (10) は変換効率の高いものとなる。

【0066】

また、この太陽電池 1 B (10) において、前記第三光電変換ユニット 9 を構成する、p 層 9 p、i 層 9 i、n 層 9 n がアモルファスシリコン系薄膜からなり、透明導電膜 4 と前記 p 層 9 p との間に、シリコン系薄膜からなるバッファ層 5 が配されている。

【0067】

この太陽電池 1 B (10) についても、透明導電膜 4 と前記 p 層 9 p との間に、結晶質のシリコン系薄膜からなるバッファ層 5 が配されているので、透明導電膜 4 と、アモルファスのシリコン系薄膜からなる p 層（9 p）との界面における不整合を緩和することができる。これにより、第三光電変換ユニット 9 の曲線因子（FF）を向上させることができる。その結果、本発明の太陽電池 1 B (1) は、高い変換効率を有するものとなる。

【0068】

太陽電池 1 B (10) を構成する透明導電膜付き基板 10、バッファ層 5、p 層 9 p、i 層 9 i、及び n 層 9 n は、いずれも、上述した第一実施形態における、透明導電膜付き

10

20

30

40

50

基板 10、バッファ層 5、p 層 6 p、i 層 6 i、及び n 層 6 n と同様にして形成することができる。

#### 【0069】

以上、本発明の太陽電池用透明導電膜付き基板、太陽電池及びそれらの製造方法について説明してきたが、本発明はこれに限定されるものではなく、発明の趣旨を逸脱しない範囲で、適宜変更が可能である。

#### 【実施例】

##### 【0070】

以下、この発明の実施例を図面に基づいて説明する。

図 3 及び図 4 に示したような成膜装置（スパッタ装置）を用いて、基板上に透明導電膜を成膜した。10

サンプル 1～サンプル 6 では、膜厚を変えて透明導電膜を成膜した。

##### （サンプル 1）

まず、スパッタカソード機構 32 に、 $300\text{ mm} \times 610\text{ mm}$  のターゲット 27 を取り付けた。ターゲット 27 には、ZnO に不純物として  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を 2 質量% 添加した材料を用いた。その後、仕込み／取出し室 22 に無アルカリガラス基板（基板 26）を入れ、粗引き排気手段 24 で排気後、成膜室 23 に搬送した。このとき、成膜室 23 は高真空排気手段 33 により所定の真空中度に保たれている。

##### 【0071】

スパッタガス導入手段 35 から、Ar ガスをプロセスガスとして導入後、コンダクタンスバルブにより所望のスパッタ圧力（5.0 Pa）に調圧後、スパッタカソード機構 32 に DC 電源により 8.4 kW の電力を印加することにより、スパッタカソード機構 32 に取り付けた ZnO 系ターゲットをスパッタした。なお、このときの基板温度は 300 とした。20

これらの作業を一連のフローとして、無アルカリガラス基板上に ZnO 系透明導電膜を 400 nm の厚さに形成した。その後、仕込み／取出し室 22 から基板を取り出した。

##### 【0072】

表面に微細テクスチャーが形成された透明導電膜を上部電極として用いて、p-i-n 型の光電変換ユニットを構成する p 層、i 層及び n 層がアモルファスのシリコン系薄膜からなる太陽電池を作製した。30

このとき、透明導電膜と、光電変換ユニットを構成する前記 p 層との間に、結晶質のシリコン系薄膜からなるバッファ層を形成した。

##### 【0073】

##### （サンプル 2）

透明導電膜の厚さを 600 nm としたこと以外は、サンプル 1 と同様にして透明導電膜を成膜した。また、この透明導電膜を上部電極として用いて太陽電池を作製した。

##### （サンプル 3）

透明導電膜の厚さを 900 nm としたこと以外は、サンプル 1 と同様にして透明導電膜を成膜した。また、この透明導電膜を上部電極として用いて太陽電池を作製した。

##### 【0074】

##### （サンプル 4）

透明導電膜の厚さを 1300 nm としたこと以外は、サンプル 1 と同様にして透明導電膜を成膜した。また、この透明導電膜を上部電極として用いて太陽電池を作製した。

##### （サンプル 5）

透明導電膜の厚さを 1500 nm としたこと以外は、サンプル 1 と同様にして透明導電膜を成膜した。また、この透明導電膜を上部電極として用いて太陽電池を作製した。

##### （サンプル 6）

透明導電膜の厚さを 1800 nm としたこと以外は、サンプル 1 と同様にして透明導電膜を成膜した。また、この透明導電膜を上部電極として用いて太陽電池を作製した。

##### 【0075】

50

20

30

40

50

サンプル1（膜厚400nm）、サンプル2（膜厚600nm）、サンプル3（膜厚900nm）の透明導電膜についてのSEM写真を、図8～図10にそれぞれ示す。

図8～図10から明らかなように、前記透明導電膜が、その膜厚方向に延びた形状の結晶粒の集合体からなることがわかる。そして、前記結晶粒の粒間には、少なくとも膜厚方向に界面があり、その表面には微細な凹凸（テクスチャー構造）が形成されている。また、膜厚が薄いと凹凸が小さく、膜厚が厚くあると、凹凸が大きくなることが分かる。すなわち、本発明の方法によれば、成膜条件を変えることにより、微細テクスチャーを、自由度が高く所望の荒さや形状で形成することができる。

#### 【0076】

また、サンプル1～サンプル6で作製した透明導電膜について、テクスチャー形状の効果を検証するため、HAZEMETER HM-150（株式会社村上色彩技術研究所製）により単膜の光学特性としてヘイズ率[%]を測定した。

また、サンプル1～サンプル6で作製した太陽電池について、ソーラーシミュレーターYSS-50A（山下電装株式会社製）により太陽電池性能として、発電効率[%]をそれぞれ評価した。

#### 【0077】

サンプル1～サンプル6で作製した透明導電膜について、膜厚と、ヘイズ率及び太陽電池の発電効率との関係を、まとめて図11に示す。なお、図11では、市販の透明導電膜（FTO膜）付き基板を比較サンプルとして示している。

図11から明らかなように、透明導電膜の膜厚が厚くなるにしたがって、ヘイズ率も大きくなることがわかる。また、膜厚のある範囲とした場合に、優れた光電変換効率が得られていることがわかる。この範囲は、作製した太陽電池の積層構造にも依存するが、例えば図11に示す例では、透明導電膜の膜厚を600～1800nm程度とした場合に、優れた発電効率が得られていることがわかる。

#### 【0078】

つぎに、サンプル7～サンプル13では、プロセスガスとしてArガスにH<sub>2</sub>ガスが混合されてなるガスを用いて、透明導電膜を成膜した。なお、サンプル7～サンプル13において、透明導電膜の厚さは800nmとした。

##### （サンプル7）

プロセスガスとしてArガス（H<sub>2</sub>ガス無添加）を用い、成膜時の基板温度を220としたこと以外は、サンプル1と同様にして透明導電膜を成膜した。また、この透明導電膜を上部電極として用いて太陽電池を作製した。

##### （サンプル8）

プロセスガスとしてArガスにH<sub>2</sub>ガスが1%の割合で混合されてなるガスを用いたこと以外は、サンプル1と同様にして透明導電膜を成膜した。また、この透明導電膜を上部電極として用いて太陽電池を作製した。

#### 【0079】

##### （サンプル9）

プロセスガスとしてArガスにH<sub>2</sub>ガスが2%の割合で混合されてなるガスを用いたこと以外は、サンプル1と同様にして透明導電膜を成膜した。また、この透明導電膜を上部電極として用いて太陽電池を作製した。

##### （サンプル10）

プロセスガスとしてArガスにH<sub>2</sub>ガスが3%の割合で混合されてなるガスを用いたこと以外は、サンプル1と同様にして透明導電膜を成膜した。また、この透明導電膜を上部電極として用いて太陽電池を作製した。

##### （サンプル11）

プロセスガスとしてArガスにH<sub>2</sub>ガスが4%の割合で混合されてなるガスを用いたこと以外は、サンプル1と同様にして透明導電膜を成膜した。また、この透明導電膜を上部電極として用いて太陽電池を作製した。

#### 【0080】

10

20

30

40

50

## (サンプル12)

プロセスガスとしてArガスにH<sub>2</sub>ガスが5%の割合で混合されてなるガスを用いたこと以外は、サンプル1と同様にして透明導電膜を成膜した。また、この透明導電膜を上部電極として用いて太陽電池を作製した。

## (サンプル13)

プロセスガスとしてArガスにH<sub>2</sub>ガスが8%の割合で混合されてなるガスを用いたこと以外は、サンプル1と同様にして透明導電膜を成膜した。また、この透明導電膜を上部電極として用いて太陽電池を作製した。

## 【0081】

サンプル7(H<sub>2</sub>:0%)サンプル8(H<sub>2</sub>:1%)、サンプル9(H<sub>2</sub>:2%)、サンプル10(H<sub>2</sub>:3%)の透明導電膜についてのSEM写真を、図12～図15にそれぞれ示す。10

図12～図15から明らかなように、成膜時のプロセスガスにH<sub>2</sub>ガスを添加することで、凹凸の形状を変えることができる事がわかる。具体的には、H<sub>2</sub>ガスの添加量を多くすることで、凹凸が大きくなる事が分かる。すなわち、本発明の方法によれば、成膜条件を変えることにより、微細テクスチャーを、自由度が高く所望の荒さや形状で形成することができる。

## 【0082】

また、プロセスガスにH<sub>2</sub>ガスを添加しなかったサンプル7の透明導電膜と、プロセスガスにH<sub>2</sub>ガスを添加したサンプル8の透明導電膜について、二次イオン質量分析(SIMS)を行った。20

サンプルについての結果を図16に、サンプルについての結果を図17に示す。ここで、図中、グラフ横軸の右側が基板表面に相当し、Si組成が立ちあがっているところが透明導電膜と基板との界面となる。

図16と図17とを比較して明らかのように、図16では透明導電膜中にHの存在はみられないが、図17では透明導電膜中にHの存在が認められる。また、Hは膜の深さ方向に一定に存在している事がわかる。

このように、透明導電膜を形成する際に、プロセスガスとして、不活性ガスと水素ガスからなる混合ガスを用いることにより、形成された透明導電膜は、膜中にHが存在することが確認された。なお、プロセスガス中のH<sub>2</sub>ガス濃度に関わらず、同様の結果が得られることが確認されている。30

## 【0083】

また、サンプル7～サンプル13で作製した透明導電膜について、成膜時のH<sub>2</sub>ガスの添加量と、ヘイズ率及び太陽電池の発電効率との関係を、まとめて図18に示す。なお、図18では、市販の透明導電膜(FTO膜)付き基板を比較サンプルとして示している。

図18から、以下の点が明らかとなった。

- (A1) H<sub>2</sub>ガスの添加量が多くなるにしたがって、ヘイズ率も大きくなる。
  - (A2) H<sub>2</sub>ガスの添加量をある範囲とした場合に、優れた光電変換効率が得られる。
  - (A3) この範囲は、作製した太陽電池の積層構造にも依存するが、例えば図に示す例では、H<sub>2</sub>ガスの添加量を1～6%程度とした場合に、優れた発電効率が得られる。
- 40

## 【0084】

つぎに、サンプル14～サンプル19では、成膜時の基板温度を変えて、透明導電膜を成膜した。なお、サンプル14～サンプル19において、透明導電膜の厚さは800nmとした。

## (サンプル14)

成膜時の基板温度を100としたこと以外は、サンプル1と同様にして透明導電膜を成膜した。また、この透明導電膜を上部電極として用いて太陽電池を作製した。

## (サンプル15)

成膜時の基板温度を220としたこと以外は、サンプル1と同様にして透明導電膜を50

成膜した。また、この透明導電膜を上部電極として用いて太陽電池を作製した。

【0085】

(サンプル16)

成膜時の基板温度を250としたこと以外は、サンプル1と同様にして透明導電膜を成膜した。また、この透明導電膜を上部電極として用いて太陽電池を作製した。

(サンプル17)

成膜時の基板温度を300としたこと以外は、サンプル1と同様にして透明導電膜を成膜した。また、この透明導電膜を上部電極として用いて太陽電池を作製した。また、この透明導電膜を上部電極として用いて太陽電池を作製した。

【0086】

10

(サンプル18)

成膜時の基板温度を350としたこと以外は、サンプル1と同様にして透明導電膜を成膜した。また、この透明導電膜を上部電極として用いて太陽電池を作製した。

(サンプル19)

成膜時の基板温度を400としたこと以外は、サンプル1と同様にして透明導電膜を成膜した。また、この透明導電膜を上部電極として用いて太陽電池を作製した。

【0087】

20

サンプル14～サンプル19で作製した透明導電膜について、成膜時の基板温度と、ヘイズ率及び太陽電池の発電効率との関係を、まとめて図19に示す。なお、図19では、市販の透明導電膜(FTO膜)付き基板を比較サンプルとして示している。

図19から、以下の点が明らかとなつた。

(B1) 基板温度が高くなるにしたがって、ヘイズ率も大きくなる。

(B2) 基板温度のある範囲とした場合に、優れた光電変換効率が得られる。

(B3) この範囲は、作製した太陽電池の積層構造にも依存するが、例えば図19に示す例では、基板温度を200～400程度とした場合に、優れた発電効率が得られる。

【産業上の利用可能性】

【0088】

本発明は、光入射側の電力取り出し電極として機能する上部電極が、ZnOを基本構成元素とする透明導電膜を備えた、太陽電池用透明導電膜付き基板、太陽電池及びそれらの製造方法に広く適用可能である。

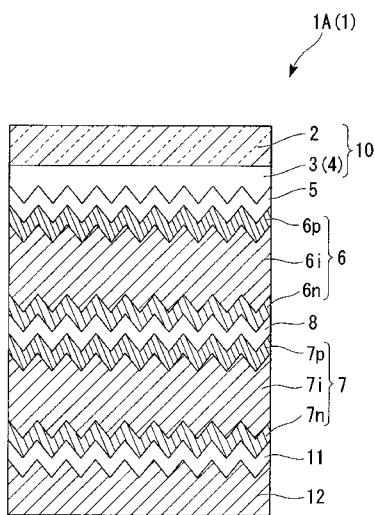
30

【符号の説明】

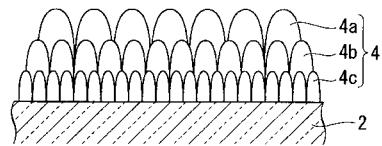
【0089】

1 太陽電池、2 ガラス基板(透明基板)、3 上部電極、4 透明導電膜、4a 結晶粒、4b 界面、5 バッファ層、6 第一光電変換ユニット、7 第二光電変換ユニット、10 透明導電膜付き基板、11 バッファ層、12 裏面電極。

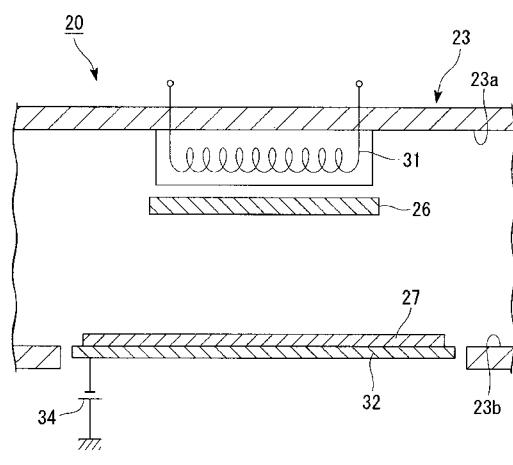
【図1】



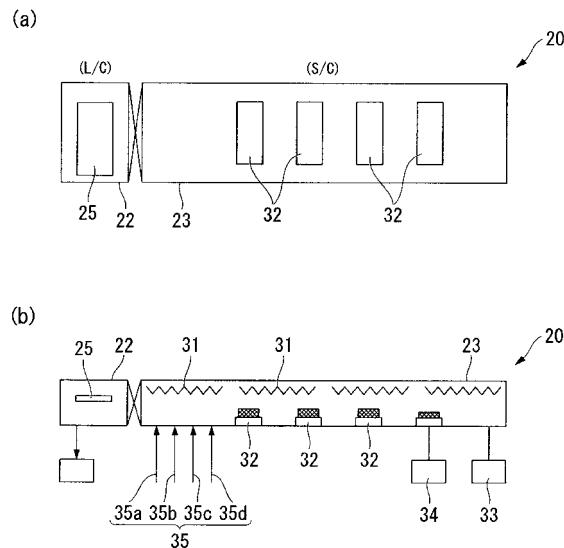
【図2】



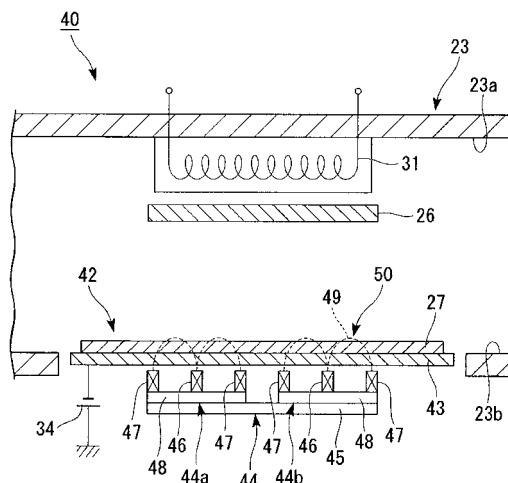
【図4】



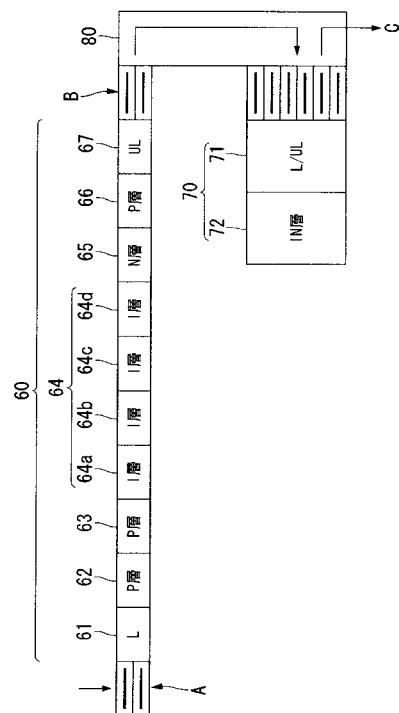
【図3】



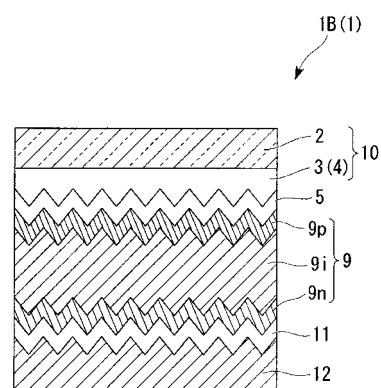
【図5】



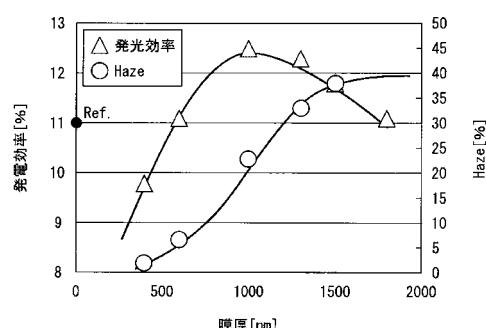
【図 6】



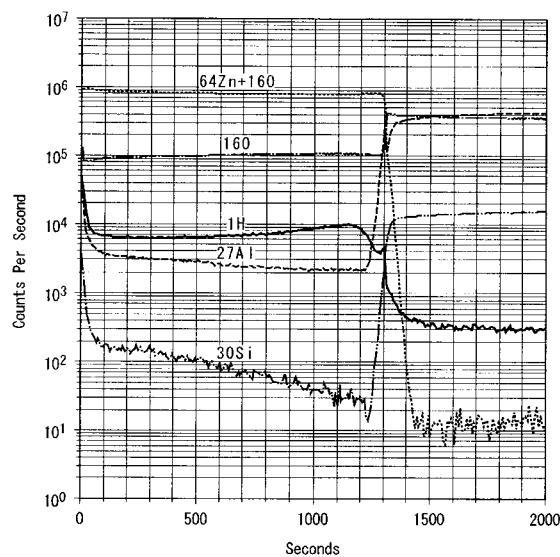
【図 7】



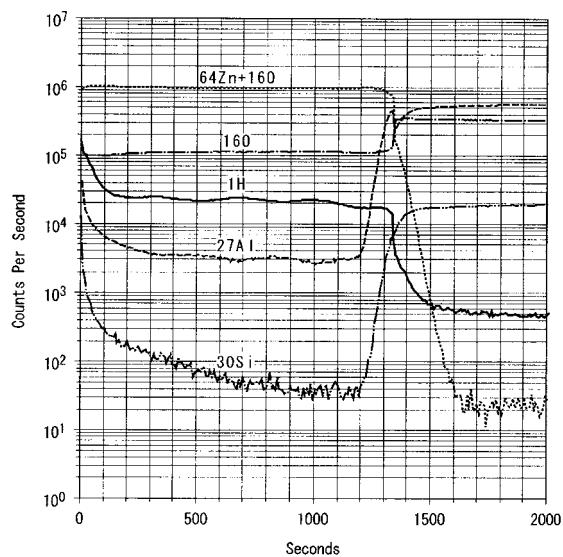
【図 1 1】



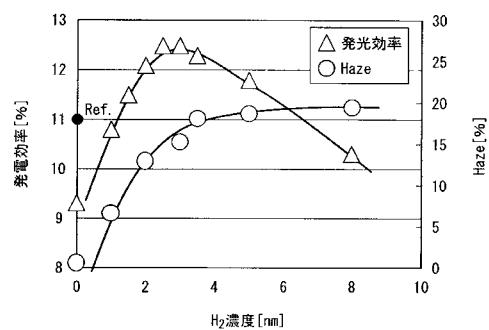
【図 1 6】



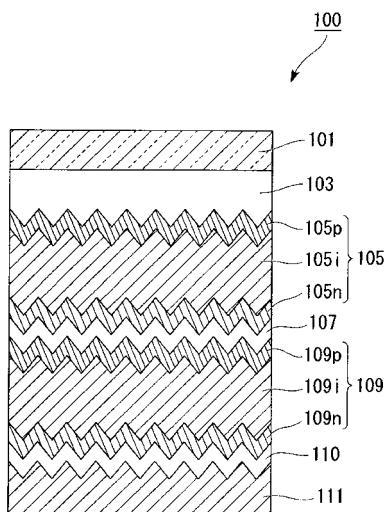
【図 1 7】



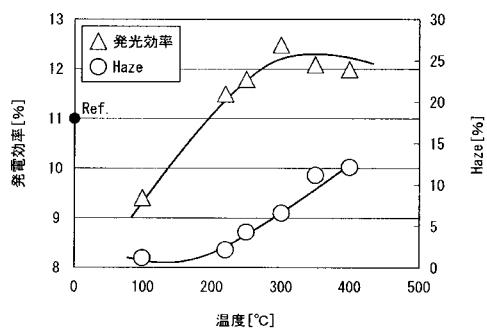
【図 18】



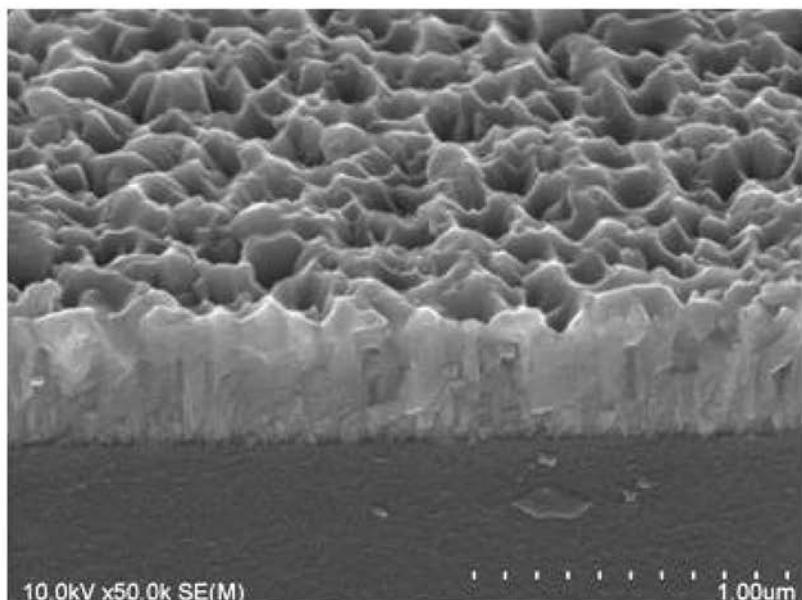
【図 20】



【図 19】

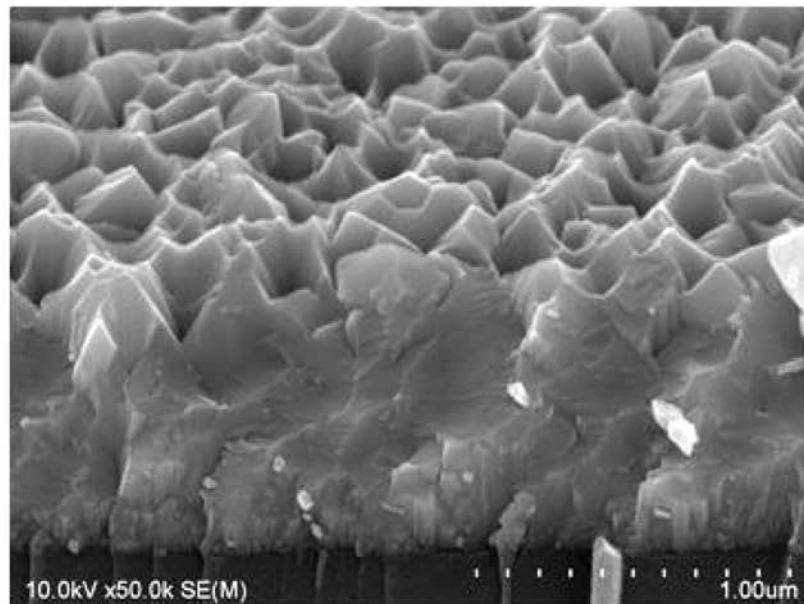


【図 8】



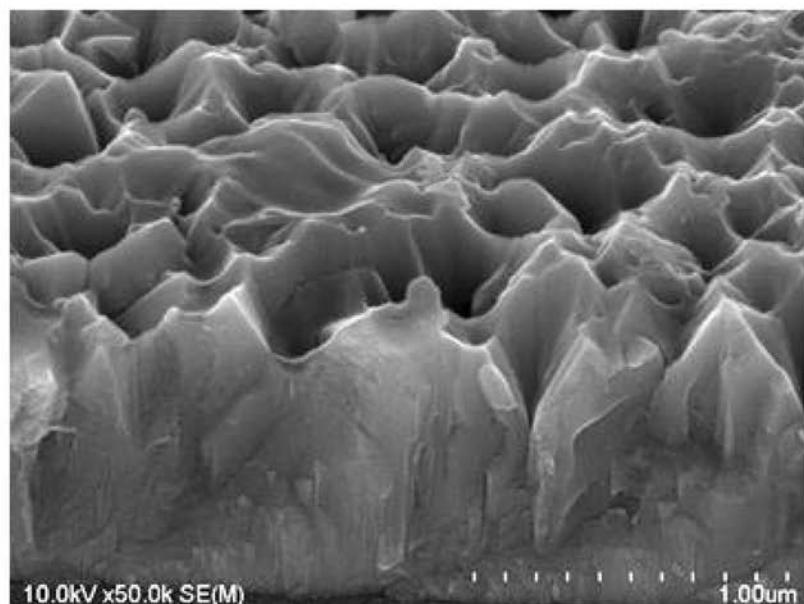
HAZE: 1.9%  
D: 400nm

【図9】



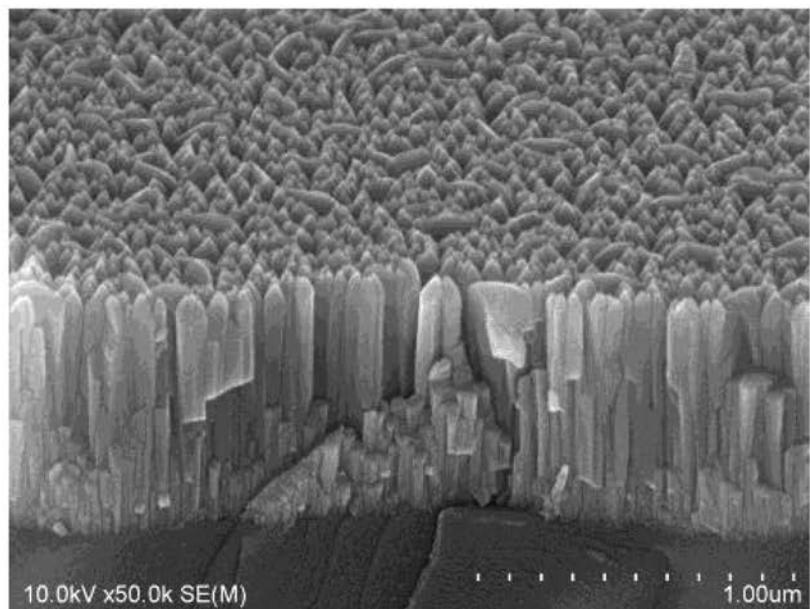
HAZE: 6.0%  
D: 600nm

【図10】



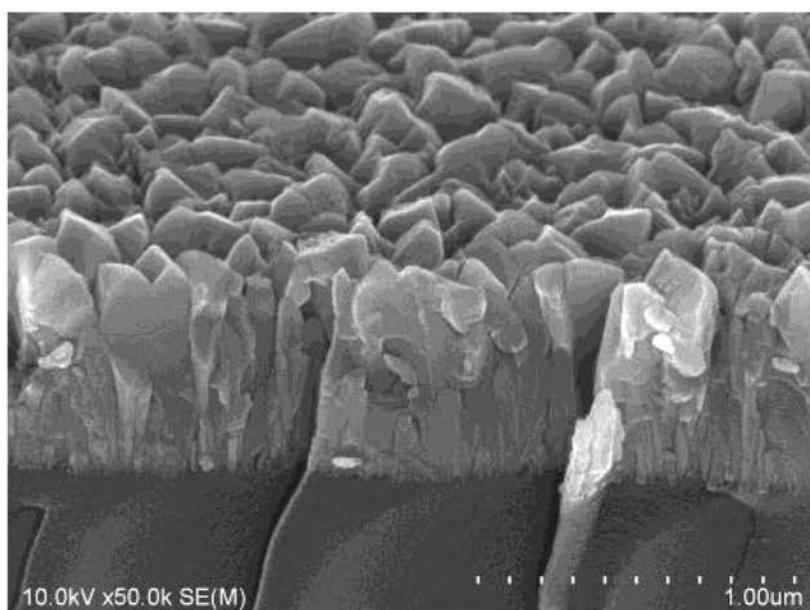
HAZE: 22.8%  
D: 900nm

【図12】



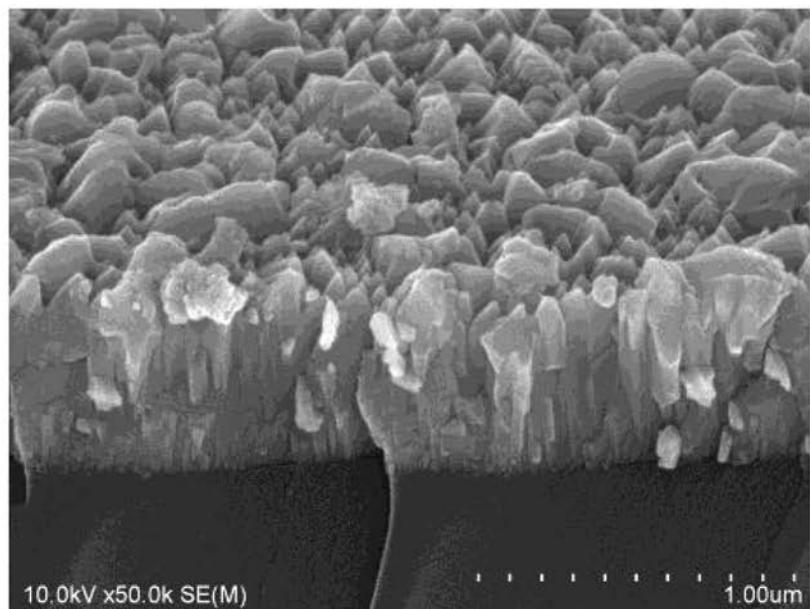
H2:0%

【図13】



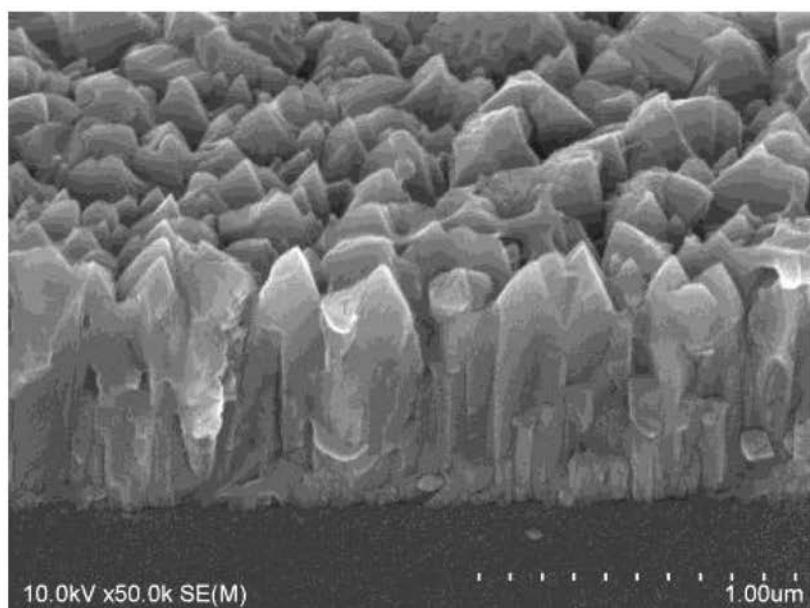
H2:1%

【図14】



H2:2%

【図15】



H2:3%

---

フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 寿弘  
千葉県富里市美沢10-2 株式会社アルパック千葉超材料研究所内

(72)発明者 相馬 信彦  
千葉県富里市美沢10-2 株式会社アルパック千葉超材料研究所内

(72)発明者 橋本 夏樹  
千葉県富里市美沢10-2 株式会社アルパック千葉超材料研究所内

(72)発明者 高橋 明久  
千葉県富里市美沢10-2 株式会社アルパック千葉超材料研究所内

(72)発明者 水野 雄介  
千葉県富里市美沢10-2 株式会社アルパック千葉超材料研究所内

(72)発明者 宇佐美 達己  
千葉県富里市美沢10-2 株式会社アルパック千葉超材料研究所内

(72)発明者 松崎 淳介  
千葉県富里市美沢10-2 株式会社アルパック千葉超材料研究所内

(72)発明者 金野 亮  
千葉県富里市美沢10-2 株式会社アルパック千葉超材料研究所内

F ターム(参考) 5F151 AA03 AA04 AA05 CB27 DA15 FA02 FA19 GA03  
5G307 FA01 FB01 FC10