



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0036976
(43) 공개일자 2012년04월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/042 (2006.01) H01L 31/0224 (2006.01)
H01B 5/14 (2006.01) H01L 31/18 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7001115
(22) 출원일자(국제) 2010년07월28일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2012년01월13일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2010/062730
(87) 국제공개번호 WO 2011/013719
국제공개일자 2011년02월03일
(30) 우선권주장
JP-P-2009-176401 2009년07월29일 일본(JP)

(71) 출원인
아사히 가라스 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고
(72) 발명자
마츠이 유지
일본 도쿄도 지요다쿠 유라쿠초 1초메 12방 1고
아사히 가라스 가부시키키가이샤 나이
가토 도시미치
일본 도쿄도 지요다쿠 유라쿠초 1초메 12방 1고
아사히 가라스 가부시키키가이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

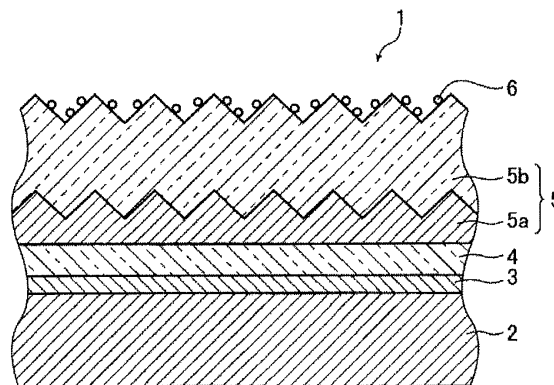
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 태양 전지용 투명 도전성 기판 및 태양 전지

(57) 요약

곡선 인자 (FF) 및 개방 전압 (V_{oc}) 을 향상시킬 수 있는 태양 전지용 투명 도전성 기판 및 그것을 사용한 태양 전지의 제공. 기체 상에, 적어도 산화주석층을 갖는 태양 전지용 투명 도전성 기판으로서, 상기 산화주석층의 상기 기체측이 아닌 표면에 요철을 갖고, 상기 요철을 갖는 표면 상에, 티탄을 주성분으로 하는 산화물을 갖고, 상기 산화물이, 평균 직경이 1 ? 100 nm 인 입상이고, 상기 산화물을, 밀도가 10 ? 100 개/ μm^2 가 되는 비율로 갖는 태양 전지용 투명 도전성 기판.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

기체 (基體) 상에, 적어도 산화주석층을 갖는 태양 전지용 투명 도전성 기관으로서,
상기 산화주석층의 상기 기체층이 아닌 표면에 요철을 갖고,
상기 요철을 갖는 표면 상에, 티탄을 주성분으로 하는 산화물을 갖고,
상기 산화물이, 평균 직경이 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 인 입상이고,
상기 산화물을, 밀도가 $10 \sim 100 \text{ 개}/\mu\text{m}^2$ 가 되는 비율로 갖는 것을 특징으로 하는 태양 전지용 투명 도전성 기관.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 산화물의 평균 직경이 $10 \sim 50 \text{ nm}$ 인, 태양 전지용 투명 도전성 기관.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 산화물의 밀도가 $20 \sim 70 \text{ 개}/\mu\text{m}^2$ 인, 태양 전지용 투명 도전성 기관.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 산화주석층이, 상기 기체의 온도를 $500 \sim 550 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 하여 형성되고,
상기 산화물이, 상기 산화주석층을 형성했을 때의 상기 기체의 상기 온도를 유지한 채로 상기 산화주석층 상에 형성되는, 태양 전지용 투명 도전성 기관.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 산화주석층의 요철의 볼록부와 오목부의 고저차가 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 이고, 상기 요철의 볼록부간의 피치가 $0.1 \sim 0.75 \mu\text{m}$ 인, 산화주석층의 요철을 갖는 표면 상에, 평균 직경이 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 인 입상의 티탄을 주성분으로 하는 산화물의 입자가, 밀도가 $10 \sim 100 \text{ 개}/\mu\text{m}^2$ 가 되는 비율로 형성되어 있는, 태양 전지용 투명 도전성 기관.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 태양 전지용 투명 도전성 기관을 사용한 것을 특징으로 하는 태양 전지.

청구항 7

제 1 항에 기재된 태양 전지용 투명 도전성 기관을 제조하는 태양 전지용 투명 도전성 기관의 제조 방법으로서,
적어도, 상기 기체 상에 상기 산화주석층을 형성하는 산화주석층 형성 공정과, 상기 산화주석층의 표면 상에 상기 산화물을 형성하여 태양 전지용 투명 도전성 기관을 얻는 산화물 형성 공정을 갖고,

상기 산화주석층 형성 공정 및 상기 산화물 형성 공정에 있어서의 상기 기체의 온도가 $500 \sim 550 \text{ }^\circ\text{C}$ 이고, 이들 공정 사이에 있어서의 상기 기체의 온도를 $500 \sim 550 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 유지하는 것을 특징으로 하는 태양 전지용 투명 도전성 기관의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 요철 표면을 갖는 산화주석층을 형성하는 산화주석층 형성 공정이 상압 CVD 법이고, 당해 상압 CVD 법으로 형성된 요철 표면을 갖는 산화주석층 표면 상에, 티탄을 주성분으로 하는 산화물 입자를 형성하는 산화물 형성 공정이 상압 CVD 법이고, 상기 산화물 형성 공정에 있어서의 산화물은, 상기 산화주석층 형성 공정에 있어서의 산화주석을 형성했을 때의 기체의 온도를 유지한 채로 상기 산화주석층 상에 형성되는, 태양 전지용 투명 도전성 기관의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 태양 전지용 투명 도전성 기관 및 태양 전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 태양 전지에는, 태양 입사광의 에너지를 최대한으로 살리기 위해, 광전 변환 효율을 높게 하는 것이 요망되고 있다.

[0003] 광전 변환 효율을 높게 하기 위한 하나의 수단으로는, 태양 전지에 전극으로서 사용되는 태양 전지용 투명 도전성 기관에 흐르는 전류를 크게 하는 것을 들 수 있다. 그러기 위해서는, 헤이즈율을 높게 하는 것이 알려져 있고, 예를 들어, 도전막(산화주석층)의 표면에 요철을 형성하는 방법이 알려져 있다(예를 들어, 특허문헌 1 ? 5 등 참조).

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2002-260448호
 (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2001-36117호
 (특허문헌 0003) 국제 공개 제2004/102677호
 (특허문헌 0004) 국제 공개 제2005/027229호
 (특허문헌 0005) 국제 공개 제2007/058118호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그러나, 본 발명자가 검토한 결과, 도전막(산화주석층)의 표면에 요철을 갖는 기관을 사용하여 태양 전지를 제조할 때에, 산화주석층의 표면에 형성되는 광전 변환층, 특히 p 층의 막두께가 균일하게 형성되지 않는 경우가 있어, 그 결과, 광전 변환 효율에 영향을 주는 곡선 인자(FF)나 개방 전압(V_{oc})이 저하되는 경우가 있는 것을 알 수 있었다.

[0006] 그래서, 본 발명은, 곡선 인자(FF) 및 개방 전압(V_{oc})을 향상시킬 수 있는 태양 전지용 투명 도전성 기관 및 그것을 사용한 태양 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자는, 상기 목적을 달성하기 위하여 예의 연구한 결과, 기체(基體)상에, 적어도 산화주석층을 갖는 태양 전지용 투명 도전성 기관에 있어서, 상기 산화주석층의 표면에 티탄을 주성분으로 하는 산화물을 특정한 직경 또한 밀도로 형성함으로써, 그 기관을 사용한 태양 전지의 곡선 인자(FF) 및 개방 전압(V_{oc})이 향상되는

것을 알아내어, 본 발명을 완성시켰다.

- [0008] 즉, 본 발명은, 이하의 (1) ? (6) 을 제공한다.
- [0009] (1) 기체 상에, 적어도 산화주석층을 갖는 태양 전지용 투명 도전성 기관으로서,
- [0010] 상기 산화주석층의 상기 기체층이 아닌 표면에 요철을 갖고,
- [0011] 상기 요철을 갖는 표면 상에, 티탄을 주성분으로 하는 산화물을 갖고,
- [0012] 상기 산화물이, 평균 직경이 1 ? 100 nm 인 입상이고,
- [0013] 상기 산화물을, 밀도가 10 ? 100 개/ μm^2 가 되는 비율로 갖는 것을 특징으로 하는 태양 전지용 투명 도전성 기관.
- [0014] (2) 상기 산화물의 평균 직경이 10 ? 50 nm 인 상기 (1) 에 기재된 태양 전지용 투명 도전성 기관.
- [0015] (3) 상기 산화물의 밀도가 20 ? 70 개/ μm^2 인 상기 (1) 또는 (2) 에 기재된 태양 전지용 투명 도전성 기관.
- [0016] (4) 상기 산화주석층이, 상기 기체의 온도를 500 ? 550 $^{\circ}\text{C}$ 로 하여 형성되고,
- [0017] 상기 산화물이, 상기 산화주석층을 형성했을 때의 상기 기체의 상기 온도를 유지한 채로 상기 산화주석층 상에 형성되는 상기 (1) ? (3) 중 어느 것에 기재된 태양 전지용 투명 도전성 기관.
- [0018] (5) 상기 산화주석층의 요철의 볼록부와 오목부의 고저차가 0.1 ? 0.5 μm 이고, 상기 요철의 볼록부간의 피치가 0.1 ? 0.75 μm 인, 산화주석층의 요철을 갖는 표면 상에, 평균 직경이 1 ? 100 nm 인 입상의 티탄을 주성분으로 하는 산화물의 입자가, 밀도가 10 ? 100 개/ μm^2 가 되는 비율로 형성되어 있는 상기 (1) 에 기재된 태양 전지용 투명 도전성 기관.
- [0019] (6) 상기 (1) ? (5) 중 어느 것에 기재된 태양 전지용 투명 도전성 기관을 사용한 것을 특징으로 하는 태양 전지.
- [0020] (7) 상기 (1) 에 기재된 태양 전지용 투명 도전성 기관을 제조하는 태양 전지용 투명 도전성 기관의 제조 방법으로서,
- [0021] 적어도, 상기 기체 상에 상기 산화주석층을 형성하는 산화주석층 형성 공정과, 상기 산화주석층의 표면 상에 상기 산화물을 형성하여 태양 전지용 투명 도전성 기관을 얻는 산화물 형성 공정을 갖고,
- [0022] 상기 산화주석층 형성 공정 및 상기 산화물 형성 공정에 있어서의 상기 기체의 온도가 500 ? 550 $^{\circ}\text{C}$ 이고, 이들 공정 사이에 있어서의 상기 기체의 온도를 500 ? 550 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하는 것을 특징으로 하는 태양 전지용 투명 도전성 기관의 제조 방법.
- [0023] (8) 상기 요철 표면을 갖는 산화주석층을 형성하는 산화주석층 형성 공정이 상압 CVD 법이고, 당해 상압 CVD 법으로 형성된 요철 표면을 갖는 산화주석층 표면 상에, 티탄을 주성분으로 하는 산화물 입자를 형성하는 산화물 형성 공정이 상압 CVD 법이고, 상기 산화물 형성 공정에 있어서의 산화물은, 상기 산화주석층 형성 공정에 있어서의 산화주석층을 형성했을 때의 기체의 온도를 유지한 채로 상기 산화주석층 상에 형성되는 상기 (7) 에 기재된 태양 전지용 투명 도전성 기관의 제조 방법.

발명의 효과

- [0024] 이하에 설명하는 바와 같이, 본 발명에 의하면, 곡선 인자 (FF) 및 개방 전압 (V_{oc}) 을 향상시킬 수 있는 태양 전지용 투명 도전성 기관 및 그것을 사용한 태양 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1 은 본 발명의 태양 전지용 투명 도전성 기관의 실시형태의 일례를 나타내는 모식적인 단면도이다.
- 도 2 는 종래의 태양 전지에 있어서의 광전 변환층의 형성의 모습을 모식적으로 설명하는 단면도이다.
- 도 3 은 본 발명의 태양 전지에 있어서의 광전 변환층의 형성의 모습을 모식적으로 설명하는 단면도이다.
- 도 4 는 본 발명의 태양 전지용 투명 도전성 기관을 사용한 탠덤 구조의 태양 전지의 실시형태의 일례를 나타내

는 모식적인 단면도이다.

도 5 는 비교예 1 로 제조한 태양 전지용 투명 도전성 기관 표면의 전자 현미경 사진이다.

도 6 은 실시예 1 로 제조한 태양 전지용 투명 도전성 기관 표면의 전자 현미경 사진이다.

도 7 은 실시예 2 로 제조한 태양 전지용 투명 도전성 기관 표면의 전자 현미경 사진이다.

도 8 은 실시예 3 으로 제조한 태양 전지용 투명 도전성 기관 표면의 전자 현미경 사진이다.

도 9 는 실시예 4 로 제조한 태양 전지용 투명 도전성 기관 표면의 전자 현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0027] 본 발명의 태양 전지용 투명 도전성 기관은, 기체 상에, 적어도 산화주석층을 갖는 태양 전지용 투명 도전성 기관으로서, 상기 산화주석층의 상기 기체측이 아닌 표면에 요철을 갖고, 상기 요철을 갖는 표면 상에 티탄을 주 성분으로 하는 산화물 (이하, 특별히 언급이 없는 한 「산화티탄」이라고 약기한다) 을 갖고, 상기 산화물이 평균 직경이 1 ? 100 nm 인 입상이고, 상기 산화물을 밀도가 10 ? 100 개/ μm^2 가 되는 비율로 갖는 태양 전지용 투명 도전성 기관이다.
- [0028] 다음으로, 본 발명의 태양 전지용 투명 도전성 기관의 구성에 대해, 첨부 도면에 나타내는 바람직한 실시형태의 일례에 기초하여 설명한다.
- [0029] 도 1 은, 본 발명의 태양 전지용 투명 도전성 기관의 실시형태의 일례를 나타내는 모식적인 단면도이다. 도 1 에 있어서는, 도면의 하측에 태양 전지용 투명 도전성 기관의 입사광측이 위치하도록 도시되어 있다.
- [0030] 도 1 에 나타내는 바와 같이, 태양 전지용 투명 도전성 기관 (1) 은, 기체 (2) 상에, 기체 (2) 측으로부터, 산화티탄층 (3), 산화규소층 (4), 산화주석층 (5) 및 입상의 산화티탄 (6) 을 이 순서로 갖는다.
- [0031] 또한, 후술하는 바와 같이, 본 발명의 태양 전지용 투명 도전성 기관에 있어서는, 산화티탄층 (3) 및 산화규소층 (4) 을 형성하는 것, 그리고, 산화주석층 (5) 을 1 층이 아니라 제 1 산화주석층 (5a) 및 제 2 산화주석층 (5b) 의 2 층 형성하는 것은, 바람직한 양태 중 하나이다.
- [0032] <기체>
- [0033] 기체 (2) 의 재질은, 특별히 한정되지 않지만, 투광성 (광 투과율) 및 기계적 강도가 우수한 점에서, 유리, 플라스틱 등이 바람직하게 예시된다. 그 중에서도, 투광성, 기계적 강도 및 내열성이 우수하고, 또한, 비용면에서도 우수한 점에서, 유리가 바람직하다.
- [0034] 유리는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 소다라임실리케이트 유리, 알루미늄실리케이트 유리, 리튬알루미늄실리케이트 유리, 석영 유리, 붕규산 유리, 무 알칼리 유리 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 무색 투명하고, 저렴하며, 시장에서 면적, 형상, 판두께 등의 사양을 지정하여 입수하는 것이 용이한 점에서, 소다라임실리케이트 유리가 바람직하다.
- [0035] 기체 (2) 가 유리제인 경우, 두께는, 0.2 ? 6.0 mm 인 것이 바람직하다. 상기 범위이면, 기계적 강도 및 투광성의 밸런스가 우수하다.
- [0036] 기체 (2) 는, 400 ? 1200 nm 의 파장 영역의 광 투과율이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는 400 ? 1200 nm 의 파장 영역의 평균 광 투과율이 80 % 를 초과하고 있는 것이 바람직하고, 85 % 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0037] 또, 기체 (2) 는, 절연성이 우수한 것이 바람직하고, 화학적 내구성 및 물리적 내구성도 우수한 것이 바람직하다.
- [0038] 도 1 에 나타내는 기체 (2) 는, 단면 형상이 평평한 평판이지만, 본 발명에 있어서는, 기체의 단면 형상은 특별히 한정되지 않고, 기체 (2) 를 사용하여 제조되는 태양 전지의 형상에 따라 적절히 선택할 수 있다. 따라서, 곡면상이어도 되고, 또 다른 이(異)형상이어도 된다.
- [0039] <산화티탄층>

- [0040] 도 1에 있어서는, 기체 (2) 상에, 산화티탄층 (3)이 형성되어 있다.
- [0041] 본 발명에 있어서는, 기체가 유리체인 경우, 기체와 산화주석층의 굴절률의 차이에 의해 발생하는 기체와 산화주석층의 계면에서의 반사를 억제하기 위해서 원하는 바에 따라 산화티탄층을 형성하는 것이, 바람직한 양태 중 하나이다.
- [0042] 산화티탄층 (3)은, 기체 (2)보다 400 ? 1200 nm의 파장 영역의 광 굴절률이 높은 TiO_2 로 이루어지는 층이다. 산화티탄층 (3)은, 실질적으로 TiO_2 로 이루어지는 층이고, 층에 함유되는 성분 중, TiO_2 의 비율이 90 mol% 이상인 것이 바람직하고, 95 mol% 이상인 것이 보다 바람직하고, 98 mol% 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- [0043] 산화티탄층 (3)은, 두께가 5 nm 이상 22 nm 미만인 것이 바람직하고, 10 ? 20 nm인 것이 보다 바람직하다. 상기 범위이면, 태양 전지용 투명 도전성 기관 (1) 전체로서 보았을 경우의 C 광원 헤이즈율의 편차가 작고, 또, 반사 방지 효과에 의해, 광 투과율, 특히 400 ? 1200 nm의 파장 영역의 광 투과율을 보다 높게 할 수 있다.
- [0044] 산화티탄층 (3)은, 그 위에 원하는 바에 따라 산화규소층 (4)을 형성시키기 전에 있어서, 원자간력 현미경 (AFM)으로 측정되는 표면의 산술 평균 조도 (R_a)가 3 nm 이하인 것이 바람직하고, 1 nm 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0045] <산화규소층>
- [0046] 도 1에 있어서는, 산화티탄층 (3) 상에는, 산화규소층 (4)이 형성되어 있다.
- [0047] 본 발명에 있어서는, 산화규소층을 갖는 양태는, 기체가 유리체인 경우, 기체로부터의 알칼리 금속 이온의 확산을 억제할 수 있기 때문에 바람직한 양태 중 하나이다.
- [0048] 산화규소층 (4)은, 기체 (2) 그리고 원하는 바에 따라 형성되는 제 1 산화주석층 (5a) 및 제 2 산화주석층 (5b)보다 400 ? 1200 nm의 파장 영역의 광 굴절률이 낮은 SiO_2 로 이루어지는 층이다. 산화규소층 (4)은, 실질적으로 SiO_2 로 이루어지는 층이고, 층에 함유되는 성분 중, SiO_2 의 비율이 90 mol% 이상인 것이 바람직하고, 95 mol% 이상인 것이 보다 바람직하고, 98 mol% 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- [0049] 산화규소층 (4)은, 두께가 10 ? 50 nm인 것이 바람직하고, 20 ? 40 nm인 것이 보다 바람직하고, 20 ? 35 nm인 것이 더욱 바람직하다. 상기 범위이면, 태양 전지용 투명 도전성 기관의 C 광원 헤이즈율이 높고, 또한, 태양 전지용 투명 도전성 기관 (1) 전체로서 보았을 경우의 C 광원 헤이즈율의 편차가 작다.
- [0050] 산화규소층 (4)은, 그 위에 원하는 바에 따라 산화주석층 (5) (제 1 산화주석층 (5a))을 형성시키기 전에 있어서, 원자간력 현미경 (AFM)으로 측정되는 표면의 산술 평균 조도 (R_a)가 3 nm 이하인 것이 바람직하고, 1 nm 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0051] 산화규소층 (4)은, 산화티탄층 (3)과의 조합에 의해, 반사 방지층으로서 기능한다.
- [0052] 구체적으로는, 기체 (2)와 산화주석층 (5) (제 1 산화주석층 (5a)) 사이에, 기체 (2)보다 400 ? 1200 nm의 파장 영역의 광 굴절률이 높은 산화티탄층 (3), 및, 산화주석층 (5) (제 1 산화주석층 (5a))보다 400 ? 1200 nm의 파장 영역의 광 굴절률이 낮은 산화규소층 (4)을 갖기 때문에 입사광의 반사 손실이 경감되고, 광 투과율, 특히 400 ? 1200 nm의 파장 영역의 광 투과율이 높다.
- [0053] 또한, 기체 (2)의 재료가 소다라임실리케이트 유리, 저알칼리 함유 유리 등의 알칼리 금속 이온을 함유하는 유리인 경우, 산화규소층은, 기체 (2)로부터 산화주석층 (5) (제 1 산화주석층 (5a))으로의 알칼리 금속 이온의 확산을 최소한으로 하기 위한 알칼리 배리어층으로서도 기능한다.
- [0054] <산화주석층>
- [0055] 도 1에 있어서는, 산화규소층 (4) 상에는, 제 1 산화주석층 (5a)이 형성되어 있고, 제 1 산화주석층 (5a) 상에는, 제 2 산화주석층 (5b)이 형성되어 있다.
- [0056] 본 발명에 있어서는, 산화주석층을 1층만 형성하는 것이어도 되는데, 산화주석층의 저항을 낮게 유지하고, 산화주석층에 있어서의 근적외광의 흡수량도 억제할 수 있기 때문에 산화규소층 상에 복수층 (도 1에 있어서는 2

층)의 산화주석층을 형성하는 양태가 바람직한 양태 중 하나이다.

- [0057] 이하, 예를 들어, 제 1 산화주석층 (5a) 이 불소가 도프되어 있지 않은 산화주석층이고, 제 2 산화주석층 (5b) 이 불소가 도프되어 있는 산화주석층이라고 하여 설명한다.
- [0058] 일반적으로, 산화주석층에 불소를 도프하면, 층 중의 자유 전자 (캐리어 농도) 의 양이 증가한다.
- [0059] 여기서, 층 중의 자유 전자는, 저항을 낮게 하여 도전성을 높게 하기 때문에, 그 점에서는 양이 많은 것이 바람직하지만, 근적외광을 흡수하여 반도체층에 도달시키는 광을 감소시키기 때문에, 그 점에서는 양이 적은 것이 바람직하다.
- [0060] 도 1 에 나타내는 태양 전지용 투명 도전성 기관 (1) 에 있어서는, 제 2 산화주석층 (5b) 에는 불소가 도프되어 있지만, 제 1 산화주석층 (5a) 에는 불소가 도프되어 있지 않기 때문에, 산화주석층 전체에 불소가 도프된 태양 전지용 투명 도전성 기관과 비교하여, 도프된 불소의 전체량을 줄일 수 있고 나아가서는 층 중의 자유 전자의 전체량을 줄일 수 있다. 그 결과, 근적외광의 흡수를 억제할 수 있다.
- [0061] 한편, 전류는, 자유 전자의 양이 많고, 저항이 낮은 제 2 산화주석층 (5b) 을 주로 통과하므로, 저항이 높은 제 1 산화주석층 (5a) 에 의한 영향은 적다. 즉, 산화주석층 전체로서, 산화주석층 전체에 불소가 도프된 태양 전지용 투명 도전성 기관과 비교하여, 동일한 정도의 도전성을 확보할 수 있다.
- [0062] 불소가 도프되어 있는 산화주석층은, 주로 SnO_2 로 이루어지는 층이고, 층에 함유되는 성분 중, SnO_2 의 비율이 90 mol% 이상인 것이 바람직하고, 95 mol% 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0063] 불소가 도프되어 있는 산화주석층에 있어서의 불소의 농도는, SnO_2 에 대해 0.01 ? 4 mol% 인 것이 바람직하고, 0.02 ? 2 mol% 인 것이 보다 바람직하다. 상기 범위이면, 도전성이 우수한 것이 된다.
- [0064] 불소가 도프되어 있는 산화주석층은, 불소가 도프되어 있음으로써, 자유 전자 밀도가 높아져 있다. 구체적으로는, 자유 전자 밀도가 $5 \times 10^{19} ? 4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 인 것이 바람직하고, $1 \times 10^{20} ? 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 인 것이 보다 바람직하다. 상기 범위이면, 도전성과 근적외광의 흡수의 밸런스가 우수하다.
- [0065] 불소가 도프되어 있지 않은 산화주석층은, 실질적으로 SnO_2 로 이루어지는 층이면 되고, 다소의 불소를 함유하고 있어도 된다. 예를 들어, 불소가 도프되어 있는 산화주석층으로부터 불소가 이동하여, 확산됨으로써, 다소의 불소를 함유하고 있어도 된다.
- [0066] 불소가 도프되어 있지 않은 산화주석층은, 층에 함유되는 성분 중, SnO_2 의 비율이 90 mol% 이상인 것이 바람직하고, 95 mol% 이상인 것이 보다 바람직하고, 98 mol% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 상기 범위이면, 근적외광의 흡수를 충분히 낮게 할 수 있다.
- [0067] 산화주석층의 시트 저항 (복수 있는 경우에는 전체) 은, 5 ? 20 Ω/\square 인 것이 바람직하고, 5 ? 10 Ω/\square 인 것이 보다 바람직하다.
- [0068] 또, 산화주석층의 두께 (복수 있는 경우에는 합계) 는, 600 ? 1200 nm 인 것이 바람직하고, 700 ? 1000 nm 인 것이 보다 바람직하다. 상기 범위이면, 태양 전지용 투명 도전성 기관 (1) 의 C 광원 헤이즈율이 특히 높아지고, 또한, 그 편차가 특히 작아진다. 또, 광 투과율, 특히 400 ? 1200 nm 의 파장 영역의 광 투과율이 특히 높고, 또한, 산화주석층의 도전성이 특히 우수한 것이 된다. 또한, 산화주석층의 두께는, 볼록부의 정점까지의 두께이다. 구체적으로는, 측침식의 막후계에 의해 측정된다.
- [0069] 불소가 도프되어 있지 않은 산화주석층의 두께 (복수 있는 경우에는 합계) 는, 10 ? 600 nm 인 것이 바람직하고, 20 ? 500 nm 인 것이 보다 바람직하다. 상기 범위이면, 근적외광의 흡수를 억제하는 효과가 충분히 커진다.
- [0070] 불소가 도프되어 있는 산화주석층의 두께 (복수 있는 경우에는 합계) 는, 100 ? 700 nm 인 것이 바람직하고, 200 ? 500 nm 인 것이 보다 바람직하다. 상기 범위이면, 저항을 낮게 하는 효과가 충분히 커진다. 불소가 도프되어 있지 않은 산화주석층의 두께 (복수 있는 경우에는 합계) 와, 불소가 도프되어 있는 산화주석층의 두께 (복수 있는 경우에는 합계) 의 비는, 3/7 ? 7/3 인 것이 바람직하다. 상기 범위이면, 근적외광의 흡수를 억제하는 효과 및 저항을 낮게 하는 효과의 밸런스가 우수하다.
- [0071] 도 1 에 나타내는 바와 같이, 산화주석층 (5) 을 2 층 갖는 경우, 산화규소층에 인접하는 산화주석층인 제 1 산

화주석층 (5a) 이, 불소가 도프되어 있지 않은 산화주석층인 것이 바람직하다.

[0072] 상기 서술한 바와 같이, 본 발명에 있어서는, 산화티탄층을 갖는 것이 바람직한 양태 중 하나이지만, 산화티탄층을 갖는 양태에 있어서는, 산화규소층의 알칼리 배리어층으로서의 기능이 저하된다. 그 결과, 기체가 알칼리 금속 이온을 함유하는 유리인 경우, 나트륨 등의 알칼리 금속 이온이 산화규소층을 통과하여 제 1 산화주석층과의 계면으로 이동하기 쉬워진다. 이 나트륨 등의 알칼리 금속 이온은, 제 1 산화주석층의 형성시에, 결정자의 크기를 작게 하는 작용을 발휘하고, 그럼으로써, 산화주석층의 표면의 요철이 작아지고, 나아가서는 헤이즈율이 작아진다.

[0073] 여기서, 제 1 산화주석층에 불소가 도프되어 있지 않은 경우에는, 제 1 산화주석층에 불소가 도프되어 있는 경우와 비교하여, 결정자의 크기가 커지고, 산화주석층의 표면의 요철이 커져, 헤이즈율이 커지므로 바람직하다.

그 이유는, 제 1 산화주석층에 불소가 도프되어 있으면, F^- 가 Na^+ 등을 전기적으로 끌어당기기 때문에, 알칼리 금속 이온의 제 1 산화주석층과의 계면으로의 이동을 촉진하는데 대해, 제 1 산화주석층에 불소가 도프되어 있지 않으면 그러한 일이 없기 때문인 것으로 추측된다.

[0074] 제 1 산화주석층 (5a) 에 불소가 도프되어 있지 않은 경우, 제 1 산화주석층 (5a) 에 있어서의 불소 농도가, 불소가 도프되어 있는 산화주석층 (제 2 산화주석층 (5b)) 에 있어서의 불소 농도의 20 % 이하인 것이 바람직하다.

[0075] 제 1 산화주석층 (5a) 에 불소가 도프되어 있지 않은 경우에도, 성막 과정에 있어서, 인접하는 제 2 산화주석층 (5b) 에 불소가 도프되어 있으면, 그 불소의 일부가 제 1 산화주석층 (5a) 중으로 이동하여, 확산된다. 불소가 확산된 경우에 있어서도, 제 1 산화주석층 (5a) 에 있어서의 불소 농도가 제 2 산화주석층 (5b) 에 있어서의 불소 농도의 20 % 이하이면, 결정자의 크기를 작게 하는 작용이 억제되고, 산화주석층의 표면의 요철이 커져, 헤이즈율이 충분히 커진다.

[0076] 본 발명에 있어서, 불소 농도는, Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS) 를 사용하여 측정한다. 구체적으로는, SIMS 를 사용하여 측정된 F 이온 카운트량으로부터, 불소 농도를 산출할 수 있다.

[0077] 또한, 사용되는 스퍼터링 이온에 의해, Sn 이온에 대한 감도와 F 이온에 대한 감도가 상이한데, 동일한 스퍼터링 이온을 사용하는 한, 감도는 일정해진다. 따라서, 동일한 스퍼터링 이온을 사용하면, 상이한 측정 지점의 Sn 이온의 카운트량과 F 이온의 카운트량의 비를 비교할 수 있다.

[0078] 제 1 산화주석층 (5a) 의 두께는, 결정자가 커지는 면에서, 10 nm 이상인 것이 바람직하고, 50 nm 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0079] 도 1 에 있어서, 제 1 산화주석층은, 산화규소층의 전체면을 피복하고 있는데, 본 발명에 있어서는, 일부가 피복되어 있지 않아도 된다. 즉, 산화규소층과 제 2 산화주석층이 직접 접촉하고 있는 부분이 있어도 된다. 또, 그 경우, 제 1 산화주석층이 비연속으로 되어 있어도 된다 (바꾸어 말하면, 제 1 산화주석층이 산화규소층 상에 섬 형상으로 점재하고 있어도 된다).

[0080] 본 발명에 있어서는, 산화주석층 (복수 있는 경우에는 적어도 기체에서 가장 먼 산화주석층) 은, 도 1 에 나타내는 바와 같이, 그 입사광측과 반대측의 표면 (도 1 에 있어서는, 적어도 제 2 산화주석층 (5b) 의 상측의 면) 에 요철을 갖는다. 요철의 크기는, 고저차 (볼록부와 오목부의 고저차) 가 $0.1 \sim 0.5 \mu m$ 인 것이 바람직하고, $0.2 \sim 0.4 \mu m$ 인 것이 보다 바람직하다. 또, 요철의 볼록부간의 피치 (인접하는 볼록부끼리의 정점과 정점의 거리) 는 $0.1 \sim 0.75 \mu m$ 인 것이 바람직하고, $0.2 \sim 0.45 \mu m$ 인 것이 보다 바람직하다. 여기서, 고저차의 수치는, 랜덤하게 선택한 고저차 10 점의 평균값이 이 범위인 것을 나타낸다. 또, 10 점의 고저차의 수치 중 범위 외의 것이 있는 경우에는, 그 고저차의 수치는, 상한값으로부터 20 % 의 범위, 하한값으로부터 10 % 의 범위인 것이 바람직하다. 한편, 피치의 수치는, 랜덤하게 선택한 피치 10 점의 평균값이 이 범위인 것을 나타낸다. 또, 10 점의 피치의 수치 중 범위 외의 것이 있는 경우에는, 그 피치의 수치는, 상한값으로부터 20 % 의 범위, 하한값으로부터 10 % 의 범위인 것이 바람직하다.

[0081] 산화주석층의 표면에 요철을 가지면 광 산란에 의해 태양 전지용 투명 도전성 기관의 헤이즈율이 높아진다. 또, 이 요철이 산화주석층의 표면의 전체에 걸쳐서 균일하면, 헤이즈율의 편차가 작아지므로, 바람직하다.

[0082] 태양 전지용 투명 도전성 기관이 산화주석층의 표면에 요철을 가지면 헤이즈율이 커진다. 또, 산화주석층의 표면에 요철을 가지면 산화주석층과 반도체층의 계면에서 광이 굴절되어 나아간다. 또한, 산화주석층의 표

면에 요철을 가지면 그 위에 형성시킨 반도체층의 이면 전극층과의 계면도 요철이 되므로 광이 산란하기 쉬워진다.

[0083] 헤이즈율이 커지면, 광이 투명 도전막 (의 산화주석층) 과 이면 전극층 사이의 반도체층을 왕복하는 길이 (광로 길이) 가 길어진다는 효과 (광구속 효과) 를 얻을 수 있어 전류값이 커진다.

[0084] 산화주석층의 표면에 요철을 형성하는 방법은, 특별히 한정되지 않는다. 요철은, 기체에서 가장 먼 산화주석층의 입사광측과 반대측의 표면에 노출된 결정자에 의해 구성된다.

[0085] 통상적으로, 복수 적층된 산화주석층에 있어서는, 제 1 산화주석층의 결정자의 크기를 조정함으로써, 기체에서 가장 먼 산화주석층의 결정자의 크기를 조정할 수 있고, 이로써 요철을 상기 서술한 적합한 범위로 할 수 있다.

도 1 에 나타내는 태양 전지용 투명 도전성 기관 (1) 에 있어서는, 제 1 산화주석층 (5a) 이 표면에 요철을 갖고, 이로써, 제 2 산화주석층 (5b) 이 표면에 요철을 갖는 것으로 되어 있다.

[0086] 제 1 산화주석층의 결정자의 크기를 크게 하기 위해서는, 예를 들어, 불소 도프를 하지 않고, 불소의 농도를 작게 하는 방법을 들 수 있다.

[0087] 기체 상에 형성된 투명 도전막의 두께 (도 1 에 나타내는 태양 전지용 투명 도전성 기관 (1) 에 있어서는, 제 1 산화주석층 (5a) 및 제 2 산화주석층 (5b) 의 두께의 합계) 는, 상기 서술한 바와 같이, 600 ? 1200 nm 인 것이 바람직하다. 상기 범위이면, 요철이 지나치게 깊어지지 않고, 실리콘에 의한 균일한 피복이 용이해져, 전지 효율이 우수한 것이 되기 쉽다. 이것은, 후술하는 광전 변환층에 있어서의 p 층의 두께가, 통상적으로, 수십 nm 정도이므로, 요철이 지나치게 깊어지면, 오목부에 구조 결함이 발생하거나, 오목부로의 원료 확산이 불충분해지거나 하여, 균일한 피복이 곤란해져, 전지 효율이 저하될 우려가 있기 때문이다.

[0088] <입상의 산화티탄>

[0089] 도 1 에 있어서는, 산화주석층 (5) 의 요철 표면은, 특정 입경의 입상의 산화티탄 (6) 을 특정한 밀도로 갖고 있다.

[0090] 산화티탄 (6) 은, 티탄을 주성분으로 하는 산화물이고, 실질적으로 TiO_2 로 이루어지는 것이 바람직하고, 산화물에 함유되는 성분 중, TiO_2 의 비율이 90 mol% 이상인 것이 바람직하고, 95 mol% 이상인 것이 보다 바람직하고, 98 mol% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 산화주석층 (5) 의 표면을 입상 형상으로 하기 위해서 는, 산화주석과 상이한 재료가 필요해진다. 특히 산화티탄은 입상 형상이 되기 쉽기 때문에 바람직하다.

[0091] 산화티탄 (6) 은, 평균 직경이 1 ? 100 nm 인 입상의 산화물인데, 산화주석층과 후술하는 광전 변환층의 접촉 면적을 크게 줄이지 않고, 또한, 후술하는 광전 변환층의 피복 균일성이 개선되는 효과를 얻기 쉽다는 이유로부터, 평균 직경은 10 ? 50 nm 인 것이 바람직하다.

[0092] 여기서, 평균 직경이란, 입상의 산화물이 타원형인 경우에는, 그 장경과 단경의 합계값을 2 로 나눈 평균값을 말하고, 정원형인 경우에는 그 직경을 말한다.

[0093] 산화주석층 (5) 의 요철 표면에는, 밀도가 10 ? 100 개/ μm^2 가 되는 비율로 산화티탄 (6) 을 갖는데, 산화주석층과 후술하는 광전 변환층의 접촉 면적을 크게 줄이지 않고, 또한, 후술하는 광전 변환층의 피복 균일성이 개선되는 효과가 얻어지기 쉽다는 이유로부터, 밀도가 20 ? 70 개/ μm^2 가 되는 비율로 갖는 것이 바람직하다.

[0094] 여기서, 밀도의 측정은, 주사형 전자 현미경 (SEM) 으로 산화주석층의 요철 표면의 사진 (배율 : 50000 ? 100000 배) 을 찍고, 가로세로 1 μm 의 임의의 측정 영역에 존재하는 입상의 산화물 (산화티탄) 의 개수를 측정하여 실시한다.

[0095] 본 발명에 있어서는, 이와 같은 직경 및 밀도를 만족시키는 산화티탄을 산화주석층의 요철 표면에 형성함으로써, 태양 전지용 투명 도전성 기관을 사용한 태양 전지의 곡선 인자 (FF) 및 개방 전압 (V_{oc}) 이 양호해진다. 이것은, 상세하게는 분명하지 않지만, 본 발명자는 이하와 같이 생각하고 있다.

[0096] 즉, 종래의 태양 전지에 있어서의 광전 변환층의 형성의 모습을 모식적으로 설명하는 단면도인 도 2 에 나타내는 바와 같이, 산화주석층 (도 2 에 있어서는 제 2 산화주석층 (5b)) 의 표면에 광전 변환층 (7) 으로서 p 층 (7a) 을 적층시킬 때에, 산화주석층의 표면이 요철을 갖는 경우에는, 통상적으로, p 층 (7a) 의 두께가 수십 nm

정도이기 때문에, p 층 (7a) 이 제 2 산화주석층 (5b) 의 볼록부 선단에 집중됨으로써, p 층 (7a) 의 피복이 균일해지지 않는 것으로 생각된다. 이 이유는, p 층 (7a) 을 성막할 때에, 산화주석층 (5b) 의 볼록부 선단에 막이 부착되기 쉽고, 오목부에는 막이 부착되기 어렵기 때문인 것으로 생각된다.

[0097] 이것에 대해, 본 발명의 태양 전지에 있어서의 광전 변환층의 형성의 모습을 모식적으로 설명하는 단면도인 도 3 에 나타내는 바와 같이, 입상의 산화티탄 (6) 을 산화주석층 (도 3 에 있어서는 제 2 산화주석층 (5b)) 의 요철 표면에 광전 변환층을 형성한 경우에는, p 층 (7a) 의 원료 확산이 양호해져, 균일한 p 층 (7a) 의 피막을 상기 요철 표면에 형성할 수 있다. 이 이유는, 산화티탄 (6) 의 입자가 산화주석층 (5b) 의 볼록부와 동일한 기능을 갖기 때문에 즉, 산화주석층 (5b) 의 오목부에도 산화티탄 (6) 의 입자로 이루어지는 볼록부가 형성됨으로써, p 층 (7a) 을 성막할 때에, 산화주석층 (5b) 의 볼록부 선단뿐만 아니라, 산화티탄 (6) 의 입자로 이루어지는 볼록부에도 막이 부착되기 쉬워지기 때문인 것으로 생각된다. 그 결과, 태양 전지의 곡선 인자 (FF) 및 개방 전압 (V_{oc}) 이 양호해지는 것으로 생각된다.

[0098] 본 발명의 태양 전지용 투명 도전성 기판은, 제조 방법이 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 기체 상에, 상압 CVD 법을 사용하여, 적어도, 산화주석층 및 입상의 산화티탄을 이 순서로 형성시켜, 태양 전지용 투명 도전성 기판을 얻는 방법을 바람직하게 들 수 있다.

[0099] 다음으로, 태양 전지용 투명 도전성 기판의 제조 방법에 대해, 상압 CVD 법을 사용한 바람직한 실시형태의 일례에 기초하여 설명한다.

[0100] <산화티탄층의 형성>

[0101] 기체 (2) 는, 반송되면서, 가열 존에 있어서 고온 (예를 들어, 550 ℃) 으로 가열된다.

[0102] 이어서, 가열된 기체 (2) 는, 원하는 바에 따라 형성되는 산화티탄층 (3) 의 원료가 되는 기화된 테트라이소프로폭시티탄과 질소 가스가 분사되고, 테트라이소프로폭시티탄이 기체 (2) 상에서 열분해 반응을 하여, 반송되고 있는 상태의 기체 (2) 의 표면에 산화티탄층 (3) 이 형성된다.

[0103] <산화규소층의 형성>

[0104] 다음으로, 표면에 산화티탄층 (3) 이 형성된 기체 (2) 는, 재차 고온 (예를 들어, 550 ℃) 으로 가열되고, 원하는 바에 따라 형성되는 산화규소층 (4) 의 원료가 되는 실란 gas와 산소 gas가 분사되고, 실란 gas와 산소 gas가 기체 (2) 의 산화티탄층 (3) 상에서 혼합되어 반응하여, 반송되고 있는 상태의 기체 (2) 의 산화티탄층 (3) 의 표면에 산화규소층 (4) 이 형성된다.

[0105] <제 1 산화주석층의 형성>

[0106] 다음으로, 표면에 산화규소층 (4) 이 형성된 기체 (2) 는, 재차 고온 (예를 들어, 540 ℃) 으로 가열되고, 제 1 산화주석층 (5a) 의 원료가 되는 4염화주석과 물이 분사되고, 4염화주석과 물이 기체 (2) 의 산화규소층 (4) 상에서 혼합되어 반응하여, 반송되고 있는 상태의 기체 (2) 의 산화규소층 (4) 의 표면에 불소가 도포되어 있지 않은 제 1 산화주석층 (5a) 이 형성된다.

[0107] <제 2 산화주석층의 형성>

[0108] 다음으로, 표면에 제 1 산화주석층 (5a) 이 형성된 기체 (2) 는, 재차 고온 (예를 들어, 540 ℃) 으로 가열되고, 제 2 산화주석층 (5b) 의 원료가 되는 4염화주석과 물과 불화수소가 분사되고, 4염화주석과 물과 불화수소가 기체 (2) 의 제 1 산화주석층 (5a) 상에서 혼합되어 반응하여, 반송되고 있는 상태의 기체 (2) 의 제 1 산화주석층 (5a) 의 표면에 불소가 도포되어 있는 제 2 산화주석층 (5b) 이 형성된다.

[0109] <입상의 산화티탄의 형성>

[0110] 다음으로, 표면에 제 2 산화주석층 (5b) 이 형성된 기체 (2) 는, 입상의 산화티탄 (6) 의 원료가 되는 기화된 테트라이소프로폭시티탄과 질소 가스가 분사되고, 테트라이소프로폭시티탄이 기체 (2) 의 제 2 산화주석층 (5b) 상에서 열분해 반응을 하여, 반송되고 있는 상태의 기체 (2) 의 제 2 산화주석층 (5b) 의 표면에 입상의 산화티탄 (6) 이 형성된다.

[0111] 여기서, 산화티탄의 형성에 있어서는, 층상물 (산화티탄층) 이 형성되지 않고 입상의 산화물이 형성되는 이유로부터, 상기 산화주석층 (복수 있는 경우에는 기체에서 가장 먼 산화주석층을 말한다. 이하, 본 단락에 있어서 동일) 을 형성했을 때의 기체를 냉각하지 않고, 기체 온도를 유지한 채로 상기 산화주석층과 연속하여 형성

하는 것이 필요하다. 이와 같이 기체 온도를 유지함으로써, 상기 산화주석층의 표면에 있어서 활성 에너지에 불균일이 발생하여, 활성 에너지가 높은 표면 부분에 상기 산화티탄이 형성되기 때문인 것으로 추측된다.

상기 기체 온도는, 500 ? 550 °C 인 것이 바람직하고, 520 ? 550 °C 인 것이 보다 바람직하다.

- [0112] 그 후, 산화티탄 (6) 이 형성된 기체 (2) 는, 반송되면서 서랭 존을 통과하여 실온 부근까지 냉각되고, 태양 전지용 투명 도전성 기판이 되어 반출된다.
- [0113] 또한, 상기 서술한 방법은, 태양 전지용 투명 도전성 기판용의 기체의 제조 라인과는 별개의 공정으로, 태양 전지용 투명 도전막의 형성을 실시하는 오프라인 CVD 법이다. 본 발명에 있어서는, 고품위의 태양 전지용 투명 도전성 기판을 얻는 면에서, 오프라인 CVD 법을 사용하는 것이 바람직하지만, 기체 (예를 들어, 유리체 기체) 의 제조에 이어 태양 전지용 투명 도전막의 형성을 실시하는 온라인 CVD 법을 사용할 수도 있다.
- [0114] 본 발명의 태양 전지는, 본 발명의 태양 전지용 투명 도전성 기판을 사용한 태양 전지이다.
- [0115] 본 발명의 태양 전지는, 아모르퍼스 실리콘계 및 미결정 실리콘계 중 어느 광전 변환층의 태양 전지여도 된다.
- [0116] 또, 싱글 구조 및 탠덤 구조 중 어느 구조여도 된다. 그 중에서도, 탠덤 구조의 태양 전지가 바람직하다.
- [0117] 본 발명의 태양 전지의 바람직한 양태 중 하나로서, 본 발명의 태양 전지용 투명 도전성 기판과, 제 1 광전 변환층과, 제 2 광전 변환층과, 이면 전극층을 이 순서로 적층시킨 탠덤 구조의 태양 전지를 들 수 있다.
- [0118] 도 4 는, 본 발명의 제 1 태양 전지용 투명 도전성 기판을 사용한 탠덤 구조의 태양 전지의 일례를 나타내는 모식적인 단면도이다. 도 4 에 있어서는, 도면의 하측에 태양 전지의 입사광측이 위치하도록 도시되어 있다.
- [0119] 도 4 에 나타내는 태양 전지 (10) 는, 본 발명의 태양 전지용 투명 도전성 기판 (1) 과, 제 1 광전 변환층 (7) 및 제 2 광전 변환층 (8) 으로 이루어지는 반도체층 (광전 변환층) 과, 이면 전극층 (9) 을 구비한다. 이것은, 탠덤 구조의 박층 태양 전지의 통상적인 구성이다.
- [0120] 태양 전지 (10) 에 있어서는, 태양 전지용 투명 도전성 기판 (1) 측으로부터 광이 입사한다. 제 1 광전 변환층 (7) 및 제 2 광전 변환층 (8) 은, 각각 입사광측으로부터 순서대로 p 층, i 층 및 n 층이 적층된 pin 구조를 갖고 있다.
- [0121] 여기서, 입사광측에 있는 제 1 광전 변환층 (7) 은, 밴드 갭 E_g 가 큰 아모르퍼스 실리콘에 의해, p 층, i 층 및 n 층이 형성되어 있다 (도 3 참조).
- [0122] 한편, 입사광에 대해 보다 하류측에 위치하는 제 2 광전 변환층 (8) 은, 밴드 갭 E_g 가 작은 다결정 실리콘, 미결정 실리콘 등의 결정성 실리콘에 의해, p 층, i 층 및 n 층이 형성되어 있다.
- [0123] 도 4 에 있어서는, 제 2 광전 변환층 (8) 은 1 층만으로 구성되어 있는데, 서로 밴드 갭 E_g 가 상이한 광전 변환층이 복수 적층됨으로써 구성되어 있어도 된다. 제 2 광전 변환층이, 광전 변환층이 복수 적층됨으로써 구성되어 있는 경우, 입사광측으로부터 하류를 향해 밴드 갭 E_g 가 작아지도록 적층시킨다.
- [0124] 태양 전지 (10) 에 입사된 광은, 제 1 광전 변환층 (7) 및 제 2 광전 변환층 (8) 중 어느 것에서 흡수되어 광전도 효과에 의해 기전력이 발생된다. 이와 같이 하여 발생한 기전력은, 태양 전지용 투명 도전성 기판 (1) 의 투명 도전막인 제 2 산화주석층 (5b) 과, 이면 전극층 (9) 을 전극으로 하여 외부로 취출된다. 태양 전지 (10) 는, 밴드 갭 E_g 가 서로 상이한 제 1 광전 변환층 (7) 및 제 2 광전 변환층 (8) 을 갖고 있기 때문에, 태양광 에너지를 스펙트럼의 광범위에 걸쳐 유효 이용할 수 있어, 광전 변환 효율이 우수하다. 이 효과는, 밴드 갭 E_g 가 서로 상이한 광전 변환층을 입사광측으로부터 하류측을 향해 E_g 가 작아지도록 적층하여 제 2 광전 변환층을 형성함으로써, 더욱 현저해진다.
- [0125] 태양 전지는, 다른 층을 구비할 수 있다. 예를 들어, 이면 전극층 (9) 과 제 2 광전 변환층 (8) 사이에, 접촉 개선층을 구비할 수 있다. 접촉 개선층을 형성함으로써, 이면 전극층 (9) 과 제 2 광전 변환층 (8) 사이의 접촉성을 향상시킬 수 있다.
- [0126] 도 4 에 나타내는 탠덤형의 태양 전지는, 종래의 싱글 타입의 아모르퍼스 실리콘계 태양 전지에 비해 광전 변환 효율이 우수하다. 본 발명에 있어서는, 산화주석층에 있어서의 근적외광의 흡수량이 적고, 광전 변환 효율이 우수한 태양 전지용 투명 도전성 기판을 사용하므로, 탠덤 구조의 태양 전지의 이점이 효과적으로 발휘된다.

- [0127] 도 4 에 나타내는 태양 전지는, 종래 공지된 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들어, 태양 전지용 투명 도전성 기관 (1) 상에, 플라즈마 CVD 법을 사용하여 제 1 광전 변환층 (7) 및 제 2 광전 변환층 (8) 을 순차 형성시키고, 또한, 스퍼터법을 사용하여 이면 전극층 (9) 을 형성하는 방법을 들 수 있다. 접촉 개선층을 형성시키는 경우에는, 스퍼터법을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0128] 실시예
- [0129] <태양 전지용 투명 도전성 기관의 제조>
- [0130] (비교예 1)
- [0131] 메시 벨트에 의해 기체를 반송시키는 터널식 가열로에 복수의 가스 공급 장치를 장착한 타입의 오프라인식 CVD 장치를 사용하여, 태양 전지용 투명 도전성 기관을 제조하였다. 구체적으로는, 이하에 나타내는 바와 같이, 유리 기체 상에, 산화티탄층, 산화규소층, 불소가 도프되어 있지 않은 제 1 산화주석층, 불소가 도프되어 있는 제 2 산화주석층 및 불소가 도프되어 있는 제 3 산화주석층의 순서로 형성시켜, 유리 기관에 이들 5 층이 적층된 태양 전지용 투명 도전성 기관을 얻었다.
- [0132] 또한, 사용한 유리 기관은, 두께 3.9 mm, 사이즈 1400 mm × 1100 mm 의 소다라임실리케이트 유리 기관이다. 성막 준에서의 가스 기류는 유리 폭 1400 mm 이상의 폭에서 균일하다. 또, 유리 기관의 진행 방향으로의 기류의 변동이 발생하지 않는다. 이 때문에 1 장의 유리 기관 전체 영역에 걸쳐서 막두께는 거의 균일해진다.
- [0133] 먼저, 유리 기체를 반송하면서, 가열 존에 있어서, 520 ℃ 로 가열하였다.
- [0134] 이어서, 가열된 기체에, 가스 공급 장치에 의해, 산화티탄층의 원료가 되는 기화된 테트라이소프로폭시티탄과 캐리어 가스로서의 질소 가스를 분사하여 반송되고 있는 상태의 기체의 표면에 산화티탄층을 형성시켰다. 또한, 테트라티탄이소프로폭사이드는, 100 ℃ 정도로 보온한 버블러 탱크에 넣고, 질소 가스에 의해 버블링하여 기화시키고, 스테인리스 배관에 의해 가스 공급 장치에 수송하였다.
- [0135] 다음으로, 표면에 산화티탄층이 형성된 기체에, 재차 530 ℃ 로 가열한 후, 가스 공급 장치에 의해, 산화규소층의 원료가 되는 실란 gas와 산소 gas와 캐리어 가스로서의 질소 가스를 분사하여 반송되고 있는 상태의 기체의 산화티탄층의 표면에 산화규소층을 형성시켰다.
- [0136] 또한, 표면에 산화규소층이 형성된 기체에, 재차 540 ℃ 로 가열한 후, 가스 공급 장치에 의해, 제 1 산화주석층의 원료가 되는 4염화주석과 물과 캐리어 가스로서의 질소 가스를 분사하여 반송되고 있는 상태의 기체의 산화규소층의 표면에 불소가 도프되어 있지 않은 제 1 산화주석층을 형성시켰다. 또한, 4염화주석은, 55 ℃ 정도로 보온한 버블러 탱크에 넣고, 질소 가스에 의해 버블링하여 기화시키고, 스테인리스 배관에 의해 가스 공급 장치에 수송하였다. 또, 물은, 가열에 의해 비등시켜 얻은 수증기를 다른 스테인리스 배관에 의해 가스 공급 장치에 수송하였다.
- [0137] 또한, 표면에 제 1 산화주석층이 형성된 기체에, 재차 540 ℃ 로 가열한 후, 가스 공급 장치에 의해, 제 2 산화주석층의 원료가 되는 4염화주석과 물과 불화수소와 캐리어 가스로서의 질소 가스를 분사하여 반송되고 있는 상태의 기체의 제 1 산화주석층의 표면에 불소가 도프되어 있는 제 2 산화주석층을 형성시켰다. 또한, 4염화주석 및 물은, 제 1 산화주석층의 경우와 동일한 방법에 의해, 가스 공급 장치에 수송하였다. 또, 불화수소는, 기화시킨 불화수소를 스테인리스 배관으로 가스 공급 장치에 수송하여, 4염화주석과 혼합된 상태로 제 1 산화주석층 상에 공급하였다.
- [0138] 또한, 표면에 제 2 산화주석층이 형성된 기체에, 재차 540 ℃ 로 가열한 후, 가스 공급 장치에 의해, 제 3 산화주석층의 원료가 되는 4염화주석과 물과 불화수소와 캐리어 가스로서의 질소 가스를 분사하여 반송되고 있는 상태의 기체의 제 2 산화주석층의 표면에 불소가 도프되어 있는 제 3 산화주석층을 형성시켰다. 또한, 4염화주석, 물 및 불화수소는, 제 2 산화주석층의 경우와 동일한 방법에 의해, 가스 공급 장치에 수송하였다.
- [0139] 형성된 제 3 산화주석층은, 도 5 의 전자 현미경에 의한 표면 사진에 나타내는 바와 같이, 막 표면에 미세한 요철 (텍처) 을 갖고 있었다.
- [0140] 제 1 산화주석층, 제 2 산화주석층 및 제 3 산화주석층에 있어서의 4염화주석과 물의 혼합비는, 각각, 물비 (H₂O/SnCl₄) 로 30, 80 및 80 으로 하였다. 또, 제 1 산화주석층, 제 2 산화주석층 및 제 3 산화주석층의

두께는, 각각, 100 nm, 270 nm 및 440 nm 로 하고, 합계로 810 nm 로 하였다.

- [0141] 또, 제 2 산화주석층 및 제 3 산화주석층에 있어서의 불화수소의 첨가량은, 모두 몰비로, $\text{HF}/\text{SnCl}_4 = 0.4$ 로 하였다.
- [0142] 제 3 산화주석층이 형성된 기체는, 반송되면서 서랭 존을 통과하여 실온 부근까지 냉각되고, 태양 전지용 투명 도전성 기판을 얻을 수 있었다.
- [0143] (실시예 1)
- [0144] 비교예 1 과 동일한 방법에 의해 제 3 산화주석층까지 형성한 기체를, 제 3 산화주석층의 성막 후의 기체 온도를 500 °C 부근으로 유지한 채로 산화티탄의 성막 존에 반송하였다. 기체의 온도를 유지하기 위해서 반송 중에 히터로 가열하였다.
- [0145] 산화티탄의 성막 존에 반송 후, 입상의 산화티탄의 원료가 되는 기화된 테트라이소프로폭시티탄 (TIPT) 과 캐리어 가스로서의 질소 가스를 가스 공급 장치를 사용하여 분사하고, 반송되고 있는 상태의 제 3 산화주석층의 표면에 입상의 산화티탄을 형성시켰다. 또한, 테트라티탄이소프로폭사이드는, 115 °C 정도로 보온한 버블러 탱크에 넣고, 질소 가스에 의해 버블링하여 기화시키고, 스테인리스 배관에 의해 가스 공급 장치에 수송하였다.
- [0146] 형성된 제 3 산화주석층에는, 도 6 의 전자 현미경에 의한 표면 사진에 나타내는 바와 같이, 막 표면에 미세한 요철 (텍스처) 을 갖고, 막 표면에 표 1 에 나타내는 평균 직경 및 밀도의 입상의 산화티탄이 형성되어 있었다. 또한, 도 6 에 있어서는, 산화티탄 중 하나를 백색 동그라미로 둘러싸고 있다.
- [0147] 이어서, 산화티탄이 형성된 기체는, 반송되면서 서랭 존을 통과하여 실온 부근까지 냉각되고, 태양 전지용 투명 도전성 기판을 얻을 수 있었다.
- [0148] (실시예 2 및 3)
- [0149] 제 1 산화주석층, 제 2 산화주석층 및 제 3 산화주석층에 있어서, 두께, HF/SnCl_4 몰비 및 $\text{H}_2\text{O}/\text{SnCl}_4$ 몰비를 표 1 에 나타내는 바와 같이 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법에 의해, 태양 전지용 투명 도전성 기판을 얻었다.
- [0150] 실시예 1 과 동일하게, 실시예 2 및 3 에 있어서도, 각각 도 7 및 8 의 전자 현미경에 의한 표면 사진에 나타내는 바와 같이, 제 3 산화주석층의 표면에 미세한 요철 (텍스처) 을 갖고, 표 1 에 나타내는 평균 직경 및 밀도의 입상의 산화티탄이 형성되어 있었다.
- [0151] (실시예 4)
- [0152] 제 1 산화주석층, 제 2 산화주석층 및 제 3 산화주석층에 있어서, 두께, HF/SnCl_4 몰비 및 $\text{H}_2\text{O}/\text{SnCl}_4$ 몰비를 표 1 에 나타내는 바와 같이 변경하고, 제 3 산화주석층 상에 형성하는 산화티탄의 원료 (TIPT) 의 공급량 (버블링 N_2 유량 (ℓ/분)) 을 표 1 에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법에 의해, 태양 전지용 투명 도전성 기판을 얻었다.
- [0153] 실시예 1 과 동일하게, 실시예 4 에 있어서도, 도 9 의 전자 현미경에 의한 표면 사진에 나타내는 바와 같이, 제 3 산화주석층의 표면에 미세한 요철 (텍스처) 을 갖고, 표 1 에 나타내는 평균 직경 및 밀도의 입상의 산화티탄이 형성되어 있었다.
- [0154] 이와 같이 하여 얻어진 태양 전지용 투명 도전성 기판에 대해, 이하와 같이 하여 C 광원 헤이즈율을 측정하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0155] 구체적으로는, 태양 전지용 투명 도전성 기판으로부터 잘라낸 측정용 샘플에 대해, C 광원 헤이즈율을 헤이즈미터 (HZ-1 형, 스가 시험기사 제조) 를 사용하여 측정하였다.
- [0156] 또한, 기판 전체면의 헤이즈율은 시각적으로 거의 면내에서 균일하기 때문에, 기판의 대표적인 장소를 선택하여 잘라내어, 이것을 측정용 샘플로 하였다.

표 1

	제1산화주석층			제2산화주석층			제3산화주석층			산화티탄 (양산)			C 광원 헤이즈 율 (%)
	두께 (nm)	HF/SnCl ₄ 몰비	H ₂ O/SnCl ₄ 몰비	두께 (nm)	HF/SnCl ₄ 몰비	H ₂ O/SnCl ₄ 몰비	두께 (nm)	HF/SnCl ₄ 몰비	H ₂ O/SnCl ₄ 몰비	TiPT 공급량 (吐出량) N ₂ 유량)	평균 직경 (nm)	밀도 (개수/ μm ²)	
비교예 1	100	0.0	30	270	0.4	80	440	0.4	80	—	—	—	10%
실시예 1	100	0.0	30	270	0.4	80	440	0.4	80	4.5	25	20	10%
실시예 2	270	0.0	80	270	0.4	80	270	0.4	80	4.5	27	57	27%
실시예 3	100	0.0	10	270	0.4	80	440	0.4	80	4.5	27	22	19%
실시예 4	270	0.0	80	270	0.4	80	270	0.4	80	9.0	30	38	30%

[0157]

[0158] <태양 전지의 제조>

[0159] 비교예 1 및 실시예 1 로 제조한 태양 전지용 투명 도전성 기판을 사용하여, 이하에 나타내는 순서로 광전 변환 소자를 형성하여, 태양 전지를 제조하였다.

[0160] (a) 광전 변환층의 형성

[0161] 태양 전지용 투명 도전성 기판을 40 mm × 40 mm 로 잘라내어, 세정하였다. 그 후, 기판 상에, p-i-n 접합 (p 형 반도체층, p/i 버퍼층, i 형 반도체층, n 형 반도체층) 을 갖는 광전 변환층을 플라즈마 CVD 장치 (SLCM-14, 시마즈 제작소사 제조) 에 의해 형성하였다.

[0162] p-i-n 접합의 각 층은 이하에 나타내는 조건으로 형성하고, p 형 반도체층의 두께는 11 nm, p/i 버퍼층의 두께는 6 nm, i 형 반도체층의 두께는 350 nm, n 형 반도체층의 두께는 40 nm 였다. 또한, i 형 반도체층은 아

모르퍼스 실리콘층을 사용하였다.

- [0163] (p 형 반도체층의 형성)
- [0164] ?기관 표면 온도 : 180 °C
- [0165] ?성막 압력 : 40 Pa
- [0166] ?RF 투입 전력 : 30 mW/cm²
- [0167] ?가스 유량 SiH₄ : 10 sccm
- [0168] ?가스 유량 CH₄ : 20 sccm
- [0169] ?가스 유량 H₂ : 20 → 120 sccm
- [0170] ?가스 유량 B₂H₆/H₂ : 100 → 0 sccm (H₂ 중에 B₂H₆ 을 1000 ppm 함유)
- [0171] (H₂ 및 B₂H₆/H₂ 가스 유량은, 성막 도중에 서서히 변화시켰다)
- [0172] (p/i 버퍼층의 형성)
- [0173] ?기관 표면 온도 : 180 °C
- [0174] ?성막 압력 : 40 Pa
- [0175] ?RF 투입 전력 : 30 mW/cm²
- [0176] ?가스 유량 SiH₄ : 10 sccm
- [0177] ?가스 유량 CH₄ : 20 → 0 sccm
- [0178] ?가스 유량 H₂ : 100 sccm
- [0179] (CH₄ 가스 유량은, 성막의 도중에 서서히 변화시켰다)
- [0180] (i 형 반도체층의 형성)
- [0181] ?기관 표면 온도 : 180 °C
- [0182] ?성막 압력 : 27 Pa
- [0183] ?RF 투입 전력 : 30 mW/cm²
- [0184] ?가스 유량 SiH₄ : 10 sccm
- [0185] (n 형 반도체층의 형성)
- [0186] ?기관 표면 온도 : 180 °C
- [0187] ?성막 압력 : 27 Pa
- [0188] ?RF 투입 전력 : 30 mW/cm²
- [0189] ?가스 유량 SiH₄ : 10 sccm
- [0190] ?가스 유량 H₂ : 100 sccm
- [0191] ?가스 유량 PH₃/H₂ : 100 sccm (H₂ 중에 PH₃ 을 1000 ppm 함유)
- [0192] (b) 이면 전극의 형성
- [0193] 형성된 광전 변환층 상에, 5 mm × 5 mm 의 면적으로, 갈륨 도프 산화아연층 (GZO 층) 및 Ag 층으로 이루어지는 이면 전극을 하기 방법으로 형성하였다.
- [0194] 산화갈륨과 산화아연의 합량에 대해, 산화갈륨을 5.7 질량% 함유하는 GZO 타깃을 사용하여, 직류 스퍼터법에

의해 GZO 막을 40 nm 형성하였다. 이 때, GZO 층의 조성은, 타깃과 동등하다. 스퍼터 장치는, 미리 10^{-4} Pa 이하로 감압한 후, Ar 가스를 75 sccm, CO₂ 가스를 1 sccm 도입하고, 스퍼터 장치 내의 압력을 4×10^{-1} Pa 로 조정하여, 2.4 W/cm² 의 스퍼터 파워로 성막을 실시하였다.

[0195] 이어서, 은 타깃을 사용하여, Ag 층을 200 nm 형성하였다. 이 때, Ag 층의 조성은, 타깃과 동등하다. 이 때, 스퍼터 장치에 Ar 가스를 도입하고, 스퍼터 장치 내의 압력을 4×10^{-1} Pa 로 조정하여, 1.4 W/cm² 의 스퍼터 파워로 하여 성막을 실시하였다.

[0196] 이와 같이 하여 얻어진 태양 전지에, 솔러 시뮬레이터 (옵토 리서치사 제조 CE-24 형) 로 AM (에어 매스) 1.5 의 광 (광 강도는 100 mW/cm²) 을 조사하고, 전류-전압 특성을 측정하여, 곡선 인자 (FF) 및 개방 전압 (V_{oc}) 을 구하였다. 그 결과를 표 2 에 나타낸다.

표 2

	개방 전압	곡선 인자
비교예 1	1.000	1.000
실시에 1	1.009	1.014

[0197]

[0198] 표 2 로부터 분명한 바와 같이, 산화주석층 (제 3 산화주석층) 과 광전 변환층 사이에 아무것도 형성하지 않고 제조한 비교예 1 의 태양 전지에 대해, 산화주석층 (제 3 산화주석층) 의 표면에 입상의 산화티탄을 형성시켜 제조한 실시에 1 의 태양 전지는, 개방 전압 (V_{oc}) 이 0.9 % 향상되고, 곡선 인자 (FF) 가 1.4 % 향상되는 것이 밝혀졌다.

[0199] 산업상 이용가능성

[0200] 본 발명의 태양 전지용 투명 도전성 기관은, 그 기관을 사용한 태양 전지의 곡선 인자 (FF) 및 개방 전압 (V_{oc}) 을 향상시킬 수 있어, 산업상 유용하다.

[0201] 또한, 2009년 7월 29일에 출원된 일본 특허출원 2009-176401호의 명세서, 특허청구의 범위, 도면 및 요약서의 전체 내용을 여기에 인용하여, 본 발명의 명세서의 개시로서 받아 들이는 것이다.

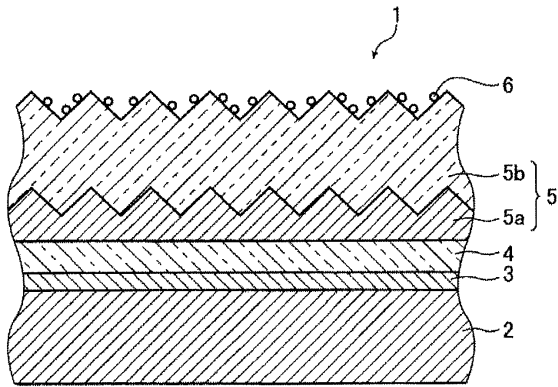
부호의 설명

- [0202]
- 1 태양 전지용 투명 도전성 기관
 - 2 기체
 - 3 산화티탄층
 - 4 산화규소층
 - 5 산화주석층
 - 5a 제 1 산화주석층
 - 5b 제 2 산화주석층
 - 6 산화티탄
 - 7 제 1 광전 변환층
 - 7a p 층
 - 7b i 층
 - 7c n 층
 - 8 제 2 광전 변환층

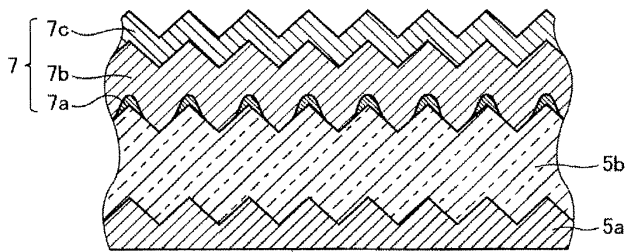
- 9 이면 전극층
10 태양 전지

도면

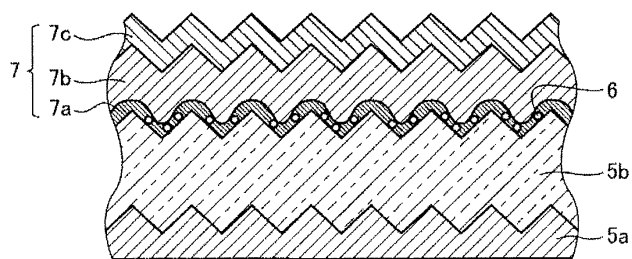
도면1



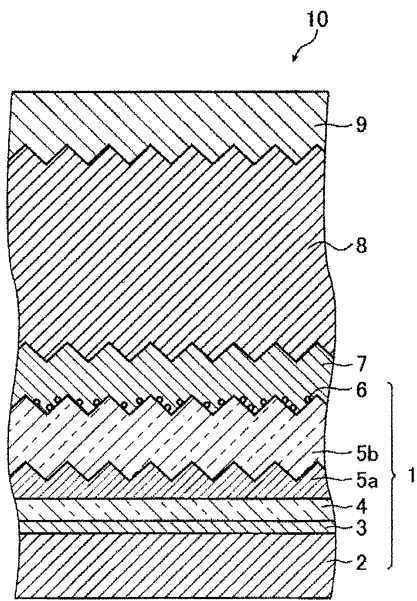
도면2



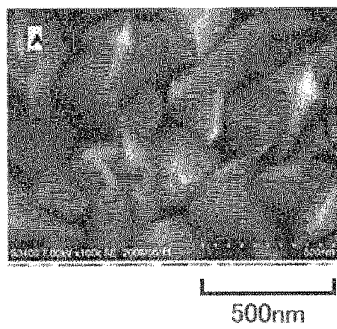
도면3



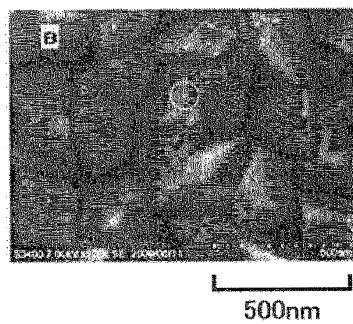
도면4



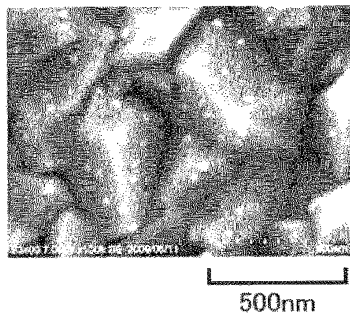
도면5



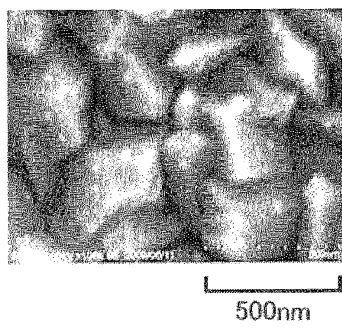
도면6



도면7



도면8



도면9

