

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5514207号
(P5514207)

(45) 発行日 平成26年6月4日 (2014.6.4)

(24) 登録日 平成26年4月4日 (2014.4.4)

(51) Int.Cl. F I
H O 1 L 31/04 (2014.01) H O 1 L 31/04 H

請求項の数 12 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2011-520997 (P2011-520997)	(73) 特許権者	000000941
(86) (22) 出願日	平成22年7月2日 (2010.7.2)		株式会社カネカ
(86) 国際出願番号	PCT/JP2010/061343		大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号
(87) 国際公開番号	W02011/002086	(74) 代理人	100152571
(87) 国際公開日	平成23年1月6日 (2011.1.6)		弁理士 新宅 将人
審査請求日	平成25年6月6日 (2013.6.6)	(74) 代理人	100141852
(31) 優先権主張番号	特願2009-159205 (P2009-159205)		弁理士 吉本 力
(32) 優先日	平成21年7月3日 (2009.7.3)	(72) 発明者	足立 大輔
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		日本国大阪府摂津市島飼西5丁目1-1
(31) 優先権主張番号	特願2009-240474 (P2009-240474)		株式会社カネカ内
(32) 優先日	平成21年10月19日 (2009.10.19)	(72) 発明者	吉河 訓太
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		日本国大阪府摂津市島飼西5丁目1-1
			株式会社カネカ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶シリコン系太陽電池およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一導電型結晶シリコン基板の光入射側主面に、光入射側 i 型シリコン系薄膜層、逆導電型シリコン系薄膜層、光入射側透明導電層、および集電極が、結晶シリコン基板側からこの順に形成され、前記結晶シリコン基板の他方主面に、裏面側 i 型シリコン系薄膜層、一導電型シリコン系薄膜層、裏面側透明導電層、および金属電極層が、結晶シリコン基板側からこの順に形成された結晶シリコン系太陽電池であって、

前記結晶シリコン基板は、厚みが 50 μm ~ 200 μm であり、結晶シリコン基板は少なくとも光入射側主面に凹凸構造を有し、

前記光入射側透明導電層の光入射側表面は凹凸構造を有し、光入射側透明導電層の凹凸構造の高低差は、前記結晶シリコン基板の光入射面側の凹凸構造の高低差より小さく、かつ、光入射側透明導電層の凹凸構造の間隔は、前記結晶シリコン基板の光入射面側の凹凸構造の間隔より小さく、

前記光入射側透明導電層は、厚み 300 nm ~ 2500 nm の酸化亜鉛層を有し、

前記酸化亜鉛層が、(10-10) 面、(11-20) 面、または (10-11) 面方向に優先配向した六方晶の酸化亜鉛を含み、前記六方晶の酸化亜鉛の a 軸の格子定数が 0.3225 nm ~ 0.3246 nm の範囲である ことによって、前記結晶シリコン基板の光入射側の収縮方向の応力と、前記結晶シリコン基板の裏面側の金属電極層による収縮方向の応力とがバランスされている、結晶シリコン系太陽電池。

【請求項 2】

10

20

一導電型結晶シリコン基板の光入射側主面に、光入射側 i 型シリコン系薄膜層、逆導電型シリコン系薄膜層、光入射側透明導電層、および集電極が、結晶シリコン基板側からこの順に形成され、前記結晶シリコン基板の他方主面に、裏面側 i 型シリコン系薄膜層、一導電型シリコン系薄膜層、裏面側透明導電層、および金属電極層が、結晶シリコン基板側からこの順に形成されており、前記金属電極層が、前記裏面側透明電極層上のほぼ全面に形成されている結晶シリコン系太陽電池であって、

前記結晶シリコン基板は、厚みが $50\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ であり、結晶シリコン基板は少なくとも光入射側主面に凹凸構造を有し、

前記光入射側透明導電層の光入射側表面は凹凸構造を有し、光入射側透明導電層の凹凸構造の高低差は、前記結晶シリコン基板の光入射面側の凹凸構造の高低差より小さく、かつ、光入射側透明導電層の凹凸構造の間隔は、前記結晶シリコン基板の光入射面側の凹凸構造の間隔より小さく、

前記光入射側透明導電層は、厚み $300\ \text{nm} \sim 2500\ \text{nm}$ の酸化亜鉛層を有し、

前記酸化亜鉛層が、 $(10-10)$ 面、 $(11-20)$ 面、または $(10-11)$ 面方向に優先配向した六方晶の酸化亜鉛を含み、前記六方晶の酸化亜鉛の a 軸の格子定数が $0.3225\ \text{nm} \sim 0.3246\ \text{nm}$ の範囲である、結晶シリコン系太陽電池。

【請求項 3】

前記光入射側透明導電層の凹凸構造の高低差が $20\ \text{nm} \sim 250\ \text{nm}$ である、請求項 1 または 2 に記載の結晶シリコン系太陽電池。

【請求項 4】

前記結晶シリコン基板の光入射面側の凹凸構造の高低差が $0.5\ \mu\text{m} \sim 40\ \mu\text{m}$ である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の結晶シリコン系太陽電池。

【請求項 5】

前記酸化亜鉛層の応力歪みパラメータ $S = (a_{\text{ZnO}} - 0.3249) \times d_{\text{ZnO}}$ が、 $0.3\ \text{nm}^2 \sim 2.9\ \text{nm}^2$ である、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の結晶シリコン系太陽電池（ただし、 a_{ZnO} は酸化亜鉛の a 軸の格子定数、 d_{ZnO} は酸化亜鉛層の厚みであり、単位はいずれも nm である）。

【請求項 6】

前記酸化亜鉛層の反り量パラメータ $W = (a_{\text{ZnO}} - 0.3249) \times d_{\text{ZnO}} / d_{\text{Si}}$ が、 $0.3 \times 10^{-5}\ \text{nm} \sim 2.9 \times 10^{-5}\ \text{nm}$ である、請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の結晶シリコン系太陽電池（ただし、 a_{ZnO} は酸化亜鉛の a 軸の格子定数、 d_{ZnO} は酸化亜鉛層の厚み、 d_{Si} は結晶シリコン基板の厚みであり、単位はいずれも nm である）。

【請求項 7】

前記酸化亜鉛層の結晶シリコン基板側の不純物濃度が、前記酸化亜鉛層の結晶シリコン基板と反対側の不純物濃度よりも低い、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の結晶シリコン系太陽電池。

【請求項 8】

前記酸化亜鉛層のキャリア密度が、 $3 \times 10^{19}\ \text{cm}^{-3} \sim 2.5 \times 10^{20}\ \text{cm}^{-3}$ である、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の結晶シリコン系太陽電池。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の結晶シリコン系太陽電池を製造する方法であって、前記酸化亜鉛層が熱 CVD 法により製膜されることを特徴とする、結晶シリコン系太陽電池の製造方法。

【請求項 10】

前記酸化亜鉛層の製膜温度が $120^\circ\text{C} \sim 240^\circ\text{C}$ の範囲を含む、請求項 9 に記載の結晶シリコン系太陽電池の製造方法。

【請求項 11】

前記酸化亜鉛層が熱 CVD 法により製膜された後、さらに、酸化亜鉛層が形成された基

10

20

30

40

50

板を150℃～240℃に加熱する酸化亜鉛層のアニール処理工程を含む、請求項9または10に記載の結晶シリコン系太陽電池の製造方法。

【請求項12】

前記アニール処理工程が減圧下で行われる、請求項11に記載の結晶シリコン系太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体基板表面にヘテロ接合を有する結晶シリコン系太陽電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

結晶シリコン基板を用いた結晶シリコン系太陽電池は、光電変換効率が高く、既に太陽光発電システムとして広く一般に実用化されている。中でも、単結晶シリコンとは異なるバンドギャップを有する非晶質シリコン系薄膜を、結晶シリコン基板表面へ製膜し、拡散電位を形成した結晶シリコン系太陽電池はヘテロ接合太陽電池と呼ばれている。拡散電位を形成するための導電型非晶質シリコン系薄膜と結晶シリコンとの間に薄い真性（i型）の非晶質シリコン層を介在させたヘテロ接合太陽電池は、変換効率の最も高い結晶シリコン系太陽電池の形態の一つとして知られている。当該形態においては、薄いi型非晶質シリコン層により、結晶シリコン基板の表面に存在する欠陥がパッシベートされる。また、i型の非晶質シリコン層を有することで、導電型非晶質シリコン系薄膜を製膜する際に、キャリア導入不純物が結晶シリコン表面への拡散することも防止される（例えば、特許文献1参照）。

【0003】

光電変換によって生じた電流は、電極を介して太陽電池の外部へと取り出される。電極としては、一般に、透明導電層と、集電極との組み合わせが用いられる。透明導電層としては、単結晶シリコンが吸収可能な300～1200nmの波長の1/4程度の光学厚み（屈折率×厚み）を有するものが好適に用いられ、一般には、厚み100nm程度の錫ドープ酸化インジウム（ITO）が広く用いられている。かかる構成によれば、透明導電層の界面反射光の干渉により、透明導電層が反射防止層として機能するため、光の取り込み効率が上昇し、光電変換効率が向上し得る。

【0004】

集電極としては、Agペースト等が材料に用いられている。このような集電極は不透明であるため、太陽電池の受光面積を拡大する観点から、少なくとも光入射側の集電極は、スクリーン印刷法等によりライン状にパターン化される。この集電極は、透明導電層からの剥がれを生じ易く、集電極の剥がれは太陽電池の動作上致命的な欠陥となる。そのため、透明導電層と集電極との付着強度を向上させる取り組みが、現在最も精力的に行われている（例えば、特許文献2参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特許第4152197号公報

【特許文献2】特開2005-260150号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記のようなヘテロ接合太陽電池は、高い光電変換効率を有する一方で、シリコン単結晶基板を用いているために、コストの面で課題を有している。また、近年、結晶シリコン基板の供給が不足する傾向があることから、結晶シリコン基板の厚みを低減する必要性が高まっている。

10

20

30

40

50

【0007】

一方、本発明者らの検討によると、ヘテロ接合太陽電池に用いるシリコン基板の厚みを小さくすると、電極形成後に太陽電池セルの反りが大きくなり、セルの生産性低下やセルの割れの原因となるとの課題があることが判明した。さらには、結晶シリコンは長波長側（赤外領域）における吸光係数が小さいため、シリコン基板の厚みが200 μm 以下、特に150 μm 以下の場合には、長波長側の光を完全に吸収しきれず、光電変換特性、特に短絡電流密度（ J_{sc} ）が低下するとの課題も有している。

【0008】

上記に鑑み、本発明はシリコン結晶基板の厚みが小さい場合においても、基板の反りが抑制され、さらには高い光電変換効率を有するヘテロ接合型太陽電池を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記の課題に鑑みて鋭意検討の結果、光入射側透明導電層として、表面に凹凸構造を有する酸化亜鉛層を形成することにより、シリコン結晶基板の厚みが小さい場合でも、基板の反りが抑制されるとともに、高い光電変換特性を有する太陽電池が得られることが見出された。

【0010】

本発明は、一導電型結晶シリコン基板1の光入射側主面に、光入射側i型シリコン系薄膜層2、逆導電型シリコン系薄膜層3、光入射側透明導電層4、および集電極5が、結晶シリコン基板1側からこの順に形成され、結晶シリコン基板1の他方主面に、裏面側i型シリコン系薄膜層6、一導電型シリコン系薄膜層7、裏面側透明導電層8、および金属電極層10が、結晶シリコン基板1側からこの順に形成された結晶シリコン系太陽電池に関する。結晶シリコン基板1は、厚みが50 μm ～200 μm であり、結晶シリコン基板1は少なくとも光入射側主面に凹凸構造を有する。光入射側透明導電層4の光入射側表面は凹凸構造を有し、光入射側透明導電層4の凹凸構造の高低差H2は、結晶シリコン基板1の光入射面側の凹凸構造の高低差H1より小さい。また、光入射側透明導電層4の凹凸構造の間隔L2は、結晶シリコン基板1の光入射面側の凹凸構造の間隔L1より小さい。

20

【0011】

光入射側透明導電層4の凹凸構造の高低差H2は、20 nm～250 nmであることが好ましい。結晶シリコン基板1の光入射面側の凹凸構造の高低差H1は、0.5 μm ～40 μm であることが好ましい。

30

【0012】

光入射側透明導電層4は、厚み300 nm～2500 nmの酸化亜鉛層を有する。酸化亜鉛層は（10-10）面、（11-20）面または（10-11）面方向に優先配向した六方晶の酸化亜鉛を含み、六方晶の酸化亜鉛のa軸の格子定数が0.3225～0.3246 nmの範囲であることが好ましい。

【0013】

酸化亜鉛層の応力歪みパラメータ $S = (a_{ZnO} - 0.3249) \times d_{ZnO}$ は、0.3 nm²～2.9 nm²であることが好ましい。酸化亜鉛層の反り量パラメータ $W = (a_{ZnO} - 0.3249) \times d_{ZnO} / d_{Si}$ は、 0.3×10^{-5} nm～ 2.9×10^{-5} nmであることが好ましい。ここで、 a_{ZnO} は酸化亜鉛のa軸の格子定数（単位nm）、 d_{ZnO} は酸化亜鉛層の厚み（単位nm）であり、 d_{Si} はシリコン基板の厚み（単位nm）である。

40

【0014】

酸化亜鉛層の結晶シリコン基板側の不純物濃度は、酸化亜鉛層の結晶シリコン基板と反対側の不純物濃度よりも低いことが好ましい。また、酸化亜鉛層のキャリア密度は、 $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ～ $2.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であることが好ましい。

【0015】

50

さらに、本発明は、結晶シリコン系太陽電池の製造方法に関する。

本発明の製造方法は、少なくとも一方主面に凹凸構造が形成された厚みが $50\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ の一導電型シリコン結晶基板1を準備するシリコン基板準備工程；シリコン結晶基板1の凹凸構造が形成された面上に、光入射側i型シリコン系薄膜層2、および逆導電型シリコン系薄膜層3をこの順に形成する光入射側シリコン系薄膜形成工程；シリコン結晶基板1の他方主面に、裏面側i型シリコン系薄膜層6、および一導電型シリコン系薄膜層7をこの順に形成する裏面側シリコン系薄膜形成工程；逆導電型シリコン系薄膜層3側の面に光入射側透明導電層4を形成する光入射側透明導電層形成工程；一導電型シリコン系薄膜層7側の面に裏面側透明導電層8を形成する裏面側透明導電層形成工程；光入射側透明導電層4側の面に集電極5を形成する集電極形成工程；および、裏面側透明導電層8側の面に金属電極層10を形成する金属電極層形成工程、を有する。

10

【0016】

光入射側透明導電層形成工程において、複数の層が形成されてもよいが、少なくとも光入射側透明導電層4の集電極5側表面には、熱CVD法により厚み $300\text{nm}\sim 2500\text{nm}$ の酸化亜鉛層が形成されることが好ましい。また、熱CVDによる酸化亜鉛層の製膜温度は $120^{\circ}\text{C}\sim 240^{\circ}\text{C}$ の範囲を含むことが好ましく、 $130^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ の範囲を含むことがより好ましい。このように、熱CVD法により酸化亜鉛層を形成することで、前記のような結晶特性を有し、かつ表面に微細な凹凸構造が形成された透明導電層が形成される。

【0017】

20

本発明の製造方法の一実施形態では、光入射側透明導電層形成工程において熱CVD法により酸化亜鉛層が製膜された後、さらに、酸化亜鉛層が形成された基板を $150^{\circ}\text{C}\sim 240^{\circ}\text{C}$ に加熱する酸化亜鉛層のアニール処理工程を含むことが好ましい。酸化亜鉛層のキャリア密度を前記範囲とする観点から、アニール処理工程は、好ましくは減圧下、より好ましくは真空中で行われる。

【発明の効果】

【0018】

本発明の構造の結晶シリコン系太陽電池では、光入射側透明導電層に酸化亜鉛層が用いられるため、シリコン基板の光入射側に収縮方向の応力を作用させることができる。そのため、シリコン基板の裏面側の金属電極層による収縮方向の応力と酸化亜鉛層による収縮方向の応力とをバランスさせることで、シリコン基板の厚みが小さいにも関わらず、セルの反りが抑制され得る。

30

【0019】

さらには、光入射面側透明導電層の表面に微細な凹凸構造が形成されているために、光散乱によって結晶シリコン基板内での入射光の光路長が増大されるとともに、微細な凹凸の多重反射によって反射防止の効果が得られる。そのため、光の利用効率が向上し、高い光電変換特性を実現し得る。また、微細な凹凸構造により、光入射面側透明導電層の表面積が増大するために、透明導電層と集電極の付着強度が高められ、集電極の剥がれが生じにくく、高い信頼性を有する太陽電池が得られる。

【0020】

40

本発明の太陽電池は、シリコン基板の厚みが小さいために、低コスト化が可能であるとともに、高い量産性を実現し得るとの利点を有する。また、シリコン基板の厚みが小さいにも関わらず、光入射側の透明導電層として、所定の結晶構造を有し、表面に微細な凹凸構造が形成された酸化亜鉛層を用いることで、シリコン基板の厚みが $300\mu\text{m}$ 程度である従来のヘテロ接合型太陽電池と同等以上の光電変換特性を実現し得る。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本発明の一実施形態に係る結晶シリコン系太陽電池の模式的構造断面を示す図である。

【図2】図1の光入射側を拡大した模式的断面図である。

50

【図 3】酸化亜鉛層の X R D の測定結果を示す図である。

【図 4】酸化亜鉛層の a 軸の格子定数と基板の反り量との関係を示すグラフである。

【図 5】本発明の一実施形態に係るモジュール化された結晶シリコン系太陽電池の模式的構造断面を示す図である。

【図 6 A】結晶シリコン基板表面の凹凸構造の測定結果を示す A F M 像である。

【図 6 B】図 6 A における T 1 - T 2 直線を含む断面の凹凸プロファイルを示す図である。

【図 7 A】透明導電層表面の凹凸構造の測定結果を示す A F M 像である。

【図 7 B】図 7 A における T 3 - T 4 直線を含む断面の凹凸プロファイルを示す図である。

【図 8】透明導電層の断面の S E M 像である。

【図 9】実施例および比較例における応力歪みパラメータ S と基板の反り量との関係を示すグラフである。

【図 10】従来技術に係る結晶シリコン系太陽電池の模式的構造断面を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

本発明の結晶シリコン系太陽電池は、一導電型結晶シリコン基板の光入射側の主面、およびその反対の非光入射側（以下、「裏面側」ともいう）の主面のそれぞれに i 型シリコン系薄膜層、導電型シリコン系薄膜層、透明導電層および電極が形成された構成を有する。

【0023】

図 1 に本発明の結晶シリコン系太陽電池 11 の一様態を示す。一導電型結晶シリコン基板 1 として n 型結晶シリコン基板が用いられる場合、n 結晶シリコン基板 1 の光入射側表面には、光入射側 i 型シリコン系薄膜層 2 / p 型シリコン系薄膜層 3 / 光入射側透明導電層 4 / 集電極 5 が、シリコン基板 1 側からこの順番に積層されている。n 型結晶シリコン基板 1 の非光入射側表面には、裏面側 i 型シリコン系薄膜層 6 / n 型シリコン系薄膜層 7 / 裏面側透明導電層 8 / 金属電極層 10 が、シリコン基板 1 側からこの順に積層されている。

【0024】

一方、一導電型結晶シリコン基板 1 として p 型結晶シリコン基板が用いられる場合、p 型結晶シリコン基板 1 の光入射側表面には、光入射側 i 型シリコン系薄膜層 2 / n 型シリコン系薄膜層 3 / 光入射側透明導電層 4 / 集電極 5 が、シリコン基板 1 側からこの順番に積層されている。p 型結晶シリコン基板 1 の裏面側表面には、裏面側 i 型シリコン系薄膜層 6 / p 型シリコン系薄膜層 7 / 裏面側透明導電層 8 / 金属電極層 10 が、シリコン基板 1 側からこの順番に積層されている。

【0025】

まず、結晶シリコン基板 1 について説明する。本発明において、一導電型の結晶シリコン基板 1 としては、p 型もしくは n 型の導電型を示すもののいずれを用いてもよい。ホール（正孔）と電子とを比較した場合、有効質量及び散乱断面積の小さい電子の方が一般的に移動度が大きいため、高い変換効率を示す太陽電池を得られやすい点から、結晶シリコン基板 1 は、n 型単結晶シリコン半導体基板であることが好ましい。

【0026】

以下では、一導電型結晶シリコン基板 1 として n 型結晶シリコン基板が用いられる実施形態を中心に、結晶シリコン系太陽電池 11 の各構成要素について、その形状、作製方法、特性等に関し、更に詳細に説明する。なお、結晶シリコン基板 1 として n 型結晶シリコン基板が用いられる場合、請求の範囲における「一導電型」は「n 型」に相当し、「逆導電型」は「p 型」に相当する。

【0027】

結晶シリコン基板 1 の厚みは 200 μm 以下、好ましくは 170 μm 以下、より好ましくは 150 μm 以下である。このようにシリコン基板の厚みを小さくすることで、シリコ

10

20

30

40

50

ンの使用量が減少するため、低コスト化を図ることができるとともに、シリコン基板の供給が不足する状況下においても、太陽電池の製造に必要な量を確保し易いとの利点を有する。また、コストや供給性に加えて、本発明の構成においては、シリコン基板の厚みが小さいほど開放端電圧 (V_{oc}) が上昇するとの利点を有する。

【0028】

一方で、シリコン基板の厚みが過度に小さいと、機械的強度が低下し、太陽電池の製造工程中に破損しやすくなる。また、シリコン基板の厚みが過度に小さいと、シリコン基板によって外光（太陽光）が十分に吸収されないために、短絡電流密度 (J_{sc}) が減少する傾向がある。そのため、結晶シリコン基板1の厚みは、 $50\mu m$ 以上であることが好ましく、 $70\mu m$ 以上であることがより好ましい。なお、シリコン基板1の表面に凹凸が形成されている場合、結晶シリコン基板の厚みは、図1のH0で示すように、光入射側の凹凸構造の凸部側頂点を結んだ直線と裏面側の凹凸構造の凸部側頂点を結んだ直線との距離で算出される。

10

【0029】

好ましくは、シリコン基板1の少なくとも一方の主面（光入射側主面）、より好ましくは両主面の表面に、凹凸構造が形成されている。表面に凹凸が形成されていると、結晶シリコン基板に入射する光が散乱されるため、結晶シリコン基板内での光路長を大きくすることができる。凹凸構造の形状としては、例えば、四角錐状のものが好適である。四角錐状の凹凸構造は、例えば異方性エッチング技術を用いることにより、結晶シリコン基板表面に容易に形成できる。

20

【0030】

異方性エッチング技術は、エッチャント（たとえば、水酸化カリウム水溶液）を選択することにより、シリコン結晶の（100）面と（111）面とで異なるエッチング速度が実現されるという特性を用いたものである。この手法を用いる場合は、結晶シリコン基板は主面が（100）面であるように切り出されていることが好ましい。

【0031】

異方性エッチング技術を用いて結晶シリコン基板表面に凹凸構造を形成する場合、結晶シリコン基板の凹凸構造の大きさ（深さ）は、一般にエッチングが進行すればするほど大きくなる傾向がある。エッチングをより進行させるには、例えば、エッチング時間を長くすればよい。また、エッチャント濃度や液温を上昇させることにより反応速度を大きくしてもよい。さらに、エッチングが開始される際の表面状態によってもエッチング速度が異なることから、例えばラビング等の工程を実施して表面状態を変化させて凹凸構造の大きさを制御することができる。

30

【0032】

結晶シリコン基板上にシリコン系薄膜等の各層を製膜する際、結晶シリコン基板表面に形成された鋭い谷部において、圧縮応力に起因して欠陥が発生し、太陽電池特性を低下させる原因となる場合がある。そのため、結晶シリコン基板表面の凹凸構造の形状を緩和する工程を設けることが好ましい。凹凸構造の形状を緩和する工程は、例えば、結晶シリコン基板表面に凹凸構造を形成するためのエッチング工程後に、（100）面と（111）面の選択性の低い等方性エッチング工程を設けることで実現することができる。

40

【0033】

また、十分な光散乱特性を得るために、結晶シリコン基板1の凹凸構造は、図2に模式的に示すように連続していることが好ましい。これは、凹凸構造が連続した形状になっていないと、光散乱特性が低下する傾向があるからである。ここで、連続とは、構造が実質的に平坦部を有することなく凸部が隣接している状態のことを意味する。

【0034】

結晶シリコン基板表面の凹凸構造の大きさは、凸部の頂点と谷の高低差により特徴付けることができる。図2に示すように高低差H1は、隣接する凹凸構造のそれぞれの凸部の頂点T1とT2とを結んだ線と、両頂点間の凹部の谷V1との距離で定義される。

【0035】

50

前記結晶シリコン基板表面の凹凸構造の高低差は、例えば、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて基板の断面形状を観察する方法、あるいは原子間力顕微鏡やレーザー顕微鏡を用いて基板の表面形状を測定することによって特定することができる。断面形状よりも表面形状を用いて特定した方がより容易に高低差を求めることができる。これは、結晶シリコン基板の凹凸構造の高低差を決定する際、凹凸構造の頂点を決定することが重要であり、表面形状を観察した方がより容易かつ正確に凹凸構造の頂点を見つけ出すことができるからである。

【0036】

具体的には、高低差H1は、原子間力顕微鏡（AFM）により結晶シリコン基板の表面を $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ 程度の面積で走査して表面形状を測定することにより求められる。測定された平面形状（AFM像）から無作為に凹凸構造の凸部の頂点T1を選択し、頂点T1と隣接する1つの凹凸構造の凸部の頂点をT2、T1とT2との間の凹部の谷をV1として、直線T1-T2とV1との距離により高低差H1を算出すればよい。凹凸構造の大きさに分布がある場合は、結晶シリコン基板の任意の位置の表面形状を測定し、上記の方法で高低差を算出することを20回繰り返して凹凸構造の高さの平均値を求め、この平均値を凹凸構造の高さH1とすればよい。

10

【0037】

結晶シリコン基板表面の凹凸構造のサイズとして、凹凸構造の高低差H1が、 $0.5 \mu\text{m} \sim 40 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $1 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲にあることがより好ましい。結晶シリコン基板表面の高低差が $0.5 \mu\text{m}$ 未満であると、凹凸の形成が不十分で、結晶シリコン基板表面に凹凸が形成されていない平坦部が残る場合がある。また、高低差が $40 \mu\text{m}$ を越えると、結晶シリコン基板の機械的強度が低下する傾向がある。一方結晶シリコン基板表面の凹凸構造の高低差が前記範囲であれば、結晶シリコン基板表面での光散乱により、単結晶シリコンが吸収可能な $300 \sim 1200 \text{nm}$ の波長領域において、光路長が増大されることに加えて、凹凸構造により光が有効に散乱されることによる界面反射の低減効果が効率的に得られる。

20

【0038】

また、結晶シリコン基板の凹凸構造の間隔L1は、T1とT2の距離により求めることができる。凹凸構造の間隔に分布がある場合は、凹凸構造の高低差を算出した際と同様に、結晶シリコン基板の任意の位置の表面形状を測定し、上記の方法で凹凸構造の間隔を算出することを20回繰り返すことで凹凸構造の間隔の平均値を求め、この平均値を凹凸構造の間隔とすればよい。

30

【0039】

結晶シリコン基板1の両主面には、i型シリコン系薄膜層2, 6、および導電型シリコン系薄膜層3, 7が製膜される。これらのシリコン系薄膜の製膜方法としては、プラズマCVD（Chemical Vapor Deposition）が好ましい。シリコン系薄膜の形成条件としては、一般に、基板温度 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 、圧力 $20 \sim 2600 \text{Pa}$ 、高周波パワー密度 $0.003 \sim 0.5 \text{W}/\text{cm}^2$ が好ましく用いられる。シリコン系薄膜の形成に使用する原料ガスとしては、例えば、 SiH_4 、 Si_2H_6 等のシリコン含有ガス、またはそれらのガスと H_2 とを混合したものが用いられる。

40

【0040】

実質的に真性な半導体であるi型シリコン系薄膜層2, 6は、例えば、シリコンと水素で構成されるi型水素化非晶質シリコン（ $a\text{-Si:H}$ ）、シリコンと水素と酸素で構成されるi型水素化非晶質酸化シリコン（ $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ ）、あるいはシリコンと水素と炭素で構成されるi型水素化非晶質炭化シリコン（ $a\text{-SiC}_x\text{:H}$ ）で構成することができる。中でもi型シリコン系薄膜層は、i型水素化非晶質シリコンであることが好ましい。i型水素化非晶質シリコン層をCVDにより製膜することで、結晶シリコン基板1への不純物拡散が抑制され、基板表面のパッシベーションを有効に行うことができる。また、i型シリコン系薄膜層の膜中の水素量を厚み方向で変化させることで、エネルギーギャップにキャリア回収を行う上で有効なプロファイルを持たせることができる。

50

【0041】

i 型シリコン系薄膜層 2、6 の上には、p 型シリコン系薄膜層 3、n 型シリコン系薄膜層 7 がそれぞれ形成される。p 型層または n 型層を形成するためのドーパントガスとしては、例えば、 B_2H_6 または PH_3 等が好ましく用いられる。P や B といった不純物の添加量は微量でよいので、予め B_2H_6 または PH_3 が SiH_4 や H_2 で希釈された混合ガスを用いることが好ましい。また、 CH_4 、 CO_2 、 NH_3 、 GeH_4 等といった異種元素を含むガスを添加することで、シリコンを合金化させ、導電型シリコン系薄膜層のエネルギーギャップを変更することもできる。

【0042】

p 型シリコン系薄膜層 3 は、例えば、シリコンと水素で構成される p 型水素化非晶質シリコン、シリコンと水素と酸素で構成される p 型水素化非晶質酸化シリコン、あるいはシリコンと水素と炭素で構成される p 型水素化非晶質炭化シリコンで構成することができる。中でも、p 型シリコン系薄膜層 3 は p 型水素化非晶質シリコン層または p 型酸化非晶質シリコン層であることが好ましい。不純物拡散の抑制及び太陽電池セルの直列抵抗成分の低減の観点からは、p 型水素化非晶質シリコン層が好適に用いられる。一方、ワイドギャップの低屈折率層として光学的なロスを低減する観点からは、p 型酸化非晶質シリコン層が好適に用いられる。

【0043】

n 型シリコン系薄膜層 7 は、n 型非晶質シリコン系薄膜層の単層により構成してもよく、複数層により構成してもよい。中でも n 型シリコン系薄膜層 7 は、図 1 に示すように、n 型非晶質シリコン系薄膜層 7a と n 型微結晶シリコン系薄膜層 7b の二層により構成されることが望ましい。すなわち、n 型シリコン系薄膜層 7 が n 型微結晶シリコン系薄膜である場合には、裏面側透明導電層 8 との界面で良好なオーミック接合が形成されるとの利点を有するが、その一方で、n 型微結晶シリコン層を製膜するためには高密度の水素プラズマを発生させるために、高パワーでプラズマを発生させる必要がある。これに対して、図 1 に示すように、i 型水素化非晶質シリコン層 6 上に n 型非晶質シリコン層 7a を薄く製膜しておき、これを下地として n 型微結晶シリコン系薄膜層 7b を製膜することで、製膜に要するパワーを低減することができる。そのため、n 型シリコン系薄膜層 7 が二層で構成される場合には、i 型シリコン系薄膜層 6 への不純物拡散や製膜ダメージが低減される。

【0044】

n 型非晶質シリコン系薄膜層 7a としては、隣接層との良好な接合特性が得られやすいことから、n 型水素化非晶質シリコン層や n 型非晶質シリコンナイトライド層が好適に用いられる。n 型微結晶シリコン系薄膜層 7b としては、例えば n 型微結晶シリコン層、n 型微結晶シリコンカーバイド層、n 型微結晶シリコンオキサイド層が挙げられる。n 型層内部の欠陥の生成を抑制する観点からは、ドーパント以外の不純物を積極的に添加しない n 型微結晶シリコン層が好適に用いられる。一方で、n 型微結晶シリコン系薄膜層 7b として n 型微結晶シリコンカーバイド層や、n 型微結晶シリコンオキサイド層を用いることで、実効的な光学ギャップを広げることができ、屈折率も低下することから、光学的なメリットが得られる。n 型微結晶シリコン系薄膜層 7b に酸素や炭素を添加する場合、結晶化を妨げない流量比の範囲 ($CO_2/SiH_4 < 10$ 、 $CH_4/SiH_4 < 3$) で添加することが好ましい。

【0045】

i 型シリコン系薄膜層 2、6 および導電型シリコン系薄膜層 3、7 の厚みは、それぞれ 3 ~ 20 nm の範囲が好ましい。この範囲内であれば、各層の厚みは、結晶シリコン基板 1 の凹凸構造の寸法 (μm オーダー) と比較して遥かに小さいため、p 型シリコン系薄膜層 3、および n 型シリコン系薄膜層 7 の表面形状は、図 1 および図 2 に模式的に示すように結晶シリコン基板の表面形状と概ね同じ形状となる。

【0046】

p 型シリコン系薄膜層 3 上には光入射側透明導電層 4 が形成され、n 型シリコン系薄膜

10

20

30

40

50

層 7 上には裏面側透明導電層 8 が形成される。これらの透明導電層の構成や製膜方法等は後に詳述する。

【0047】

光入射側透明導電層 4 上には、光入射側の電極としての集電極 5 が形成される。集電極には、一般に Ag ペースト等の不透明材料が用いられるため、集電極の面積が大きいと光電変換装置の受光面積が減少し出力電流が低下するという不都合が生じる。そのため、集電極 5 は、パターン化されていることが好ましい。パターン化の方法としては、インクジェット法、スクリーン印刷法、導線接着法、スプレー法等により集電極を形成する方法が挙げられる。生産性の観点からは、スクリーン印刷法が好適に採用される。スクリーン印刷においては、金属粒子（Ag 粒子等）、樹脂バインダー、および溶剤等からなる導電ペーストを印刷スクリーンを用いて所望のパターンに塗工、乾燥させることでパターン化された集電極を形成する工程が好ましく用いられる。受光面積を大きくする観点からは、集電極 5 の面積は小さいことが好ましいが、集電極の面積（線幅）を小さくしすぎると集電極自体の電気抵抗による損失が大きくなるといった不都合が生じる。そのため、集電極の形状や線幅は両者のバランスを考慮して決定すればよい。

10

【0048】

裏面側透明導電層 8 上には金属電極層 10 が形成される。金属電極層 10 に、Ag や Al 等の反射率の高い材料を用いることにより、シリコン基板 1 に吸収されなかった透過光が裏面側からセル外に漏れることを抑止し得る。金属電極層 10 は、透明導電層 8 上のほぼ全面に形成される点を除いて、集電極 5 と同様の手法により形成し得る。また、裏面側透明導電層 8 と金属電極層 10 との間には不図示の反射層が形成されていてもよい。反射層としては Ag や Al といった金属層が好適に用いられる。

20

【0049】

従来、ヘテロ接合太陽電池としては、図 10 に示すように、厚み 300 μm 程度のシリコン基板 101 が用いられ、その両主面のそれぞれに、i 型シリコン系薄膜層 102, 106、導電型シリコン系薄膜層 103, 107、透明導電層 104, 108 および集電極 105, 110 が形成された構成が一般に採用されている。しかしながら、図 10 に示すような構成において、厚みが 200 μm 以下のシリコン基板が用いられた場合、シリコン基板に吸収されない光が透過光として裏面側から漏れてくるようになるため、太陽電池特性としては短絡電流 (J_{sc}) が低下する傾向がある。かかる観点から、本発明においては、前述のごとく、裏面に反射性の金属電極層 10 を設け、シリコン基板 1 に吸収されなかった光を反射して、再びシリコン基板 1 に入射させることが好ましい。

30

【0050】

一方で、光入射側の集電極 5 がパターン化されているのに対して、セルのほぼ全面に形成された裏面側の金属電極層 10 を有する構成においては、シリコン基板 1 の光入射側と裏面側とで積層構成が異なるために、セルに反りが生じるとの問題を生じる。

【0051】

一般に、集電極の形成や変換効率の測定等の太陽電池セルの製造工程は、太陽電池セルを処理台上に固定して実施される。このとき、処理台に開けた穴から排気を行うことで太陽電池セルを処理台に吸着させる方法（吸着法）が広く用いられている。このような吸着法が採用される場合、セルの反り量が大きいと吸着不良を生じ、太陽電池セルが処理台に固定されないために生産効率が低下する傾向がある。また、太陽電池セルに反りがあると、吸着の際に処理台と太陽電池セルとの間に空隙が生じ、この空隙から太陽電池セルの割れの原因となる異物が吸い寄せられるという問題が生じ得る。

40

【0052】

本発明者らが、厚み 150 μm 程度のシリコン基板 1 を用い、光入射側透明導電層として膜厚 100 nm 程度の ITO 層がスパッタ法によりし、その上に集電極が形成されたセルを作製したところ、光入射面側を凸とする反りが生じた。このようなセルの反りは、シリコン基板の光入射側と裏面側とで積層構成が異なることに起因すると推定される。すなわち、太陽電池セルを構成する各層に発生する応力は、主としてヤング率等の材料定数、

50

材料の内部歪み、および層の膜厚により変化するが、シリコン基板 1 の光入射側と裏面側で積層構成が異なる場合は、シリコン基板の表裏の応力に差が生じるために、その応力差によって反りを生じるものと考えられる。特に、シリコン基板 1 の厚みが $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下と小さい場合には、シリコン基板の曲げ剛性が小さいために、反りが生じ易い傾向がある。

【0053】

また、光入射側透明導電層として膜厚 100 nm 程度の ITO 層が製膜されたセルは、反りが生じているに加えて、 J_{sc} が著しく低下していることが明らかになった。これは、波長 850 nm より長波長の光（赤外光）に対するシリコン単結晶の吸光係数が小さいために、シリコン単結晶の結晶シリコン基板の厚みが $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下、特に $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下と小さい場合には、シリコン基板内で長波長側の光を完全に吸収することができず、裏面の金属電極層からの反射光が、セルの光入射側から再度出射されるためであると推定される。

10

【0054】

本発明においては、光入射側に配置される光入射側透明導電層を所定の構成とすることで、セルに反りが生じることを抑制し得る。光入射側透明導電層の構成により、セルに反りを抑制し得ることに関して、まず、シリコン結晶基板の厚みが小さい場合に、セルに反りが生じる推定原理について説明する。

【0055】

i 型シリコン系薄膜層 2、6、および導電型シリコン系薄膜層 3、7 の膜厚は、シリコン基板に比して十分小さいことから、これらの層による応力は、太陽電池セルの反りを検討する上で、考慮に入れなくてもよい場合が多い。一方で、集電極や裏面金属電極は、前述のように、ペースト材料を塗布、乾燥させて固化させることにより形成されるため、シリコン基板に収縮方向の応力を作用させる。また、これらの層は $10\sim 80\text{ }\mu\text{m}$ 程度と、シリコン系薄膜に比して遥かに大きい厚みで形成されるため、基板上に成膜された場合に、セル周辺部を持ち上げる方向に反りを生じやすい。特に、光入射側の集電極 5 がパターン化されているのに対して、裏面側の金属電極層 10 がセルのほぼ全面にわたって形成されている場合には、シリコン基板の裏面側の収縮方向の応力が光入射面側の収縮方向の応力に比して相対的に大きくなり、セルが光入射面側を凸に湾曲する傾向があるものと考えられる。

20

30

【0056】

従来のヘテロ接合太陽電池において、光入射側および裏面側の透明導電層としては、酸化錫、酸化亜鉛、インジウム錫酸化物（ITO）、インジウムチタン酸化物等の金属酸化物を、CVD、スパッタ、蒸着等の方法により製膜したものが用いられる。中でも、透明導電層に反射防止特性を持たせて高い短絡電流密度を得つつ、透明導電層による光吸収を抑制する観点からは、スパッタ法により製膜された膜厚 100 nm 程度の ITO 層が広く使用されている。このような構成においては、シリコン基板の表裏での収縮方向の応力の差が緩和されないため、厚みが小さいシリコン基板が用いられる場合には、セルに反りが生じ易くなる。

【0057】

これに対して、本発明においては、光入射側の透明導電層である光入射側透明導電層 4 として、所定の配向特性を有する六方晶の酸化亜鉛を含有し、表面に凹凸構造を有する酸化亜鉛層が用いられる。当該構成により、セルの反りが抑制されるとともに、光入射側透明導電層 4 と集電極 5 との付着特性が改善し、さらには、セルの光電変換特性も向上する。

40

【0058】

以下、光入射側透明導電層 4 の構成および製造方法について詳述する。光入射側透明導電層は、酸化亜鉛層を有する。透明導電層 4 中の酸化亜鉛層は、 $(10-10)$ 面、 $(11-20)$ 面または $(10-11)$ 面方向に優先配向した六方晶の酸化亜鉛を含む。さらに、酸化亜鉛の a 軸方向（ $(11-20)$ 面方向）の格子定数を所定範囲とすることで、

50

セルの反りを緩和させることができる。

【0059】

酸化亜鉛の優先配向面およびa軸の格子定数の決定方法について、図3を用いて説明する。図3は、CVD法により製膜した六方晶の結晶構造を有する酸化亜鉛膜のX線回折(XRD)パターンである。 $2\theta = 31.5^\circ$ 、 34.5° 、 36.5° 、 57.0° 近傍のピークは、それぞれ(10-10)、(0002)、(10-11)、(11-20)面からの回折ピークである。本明細書においては、(11-20)面からの回折強度が他の回折面からの回折強度よりも高いとき、(11-20)面方向に優先配向しているものとする。これと同様に、(10-11)面からの回折強度が他の回折面からの回折強度よりも高い場合、および(10-10)面からの回折強度が他の回折面からの回折強度よりも高い場合、それぞれ、(10-11)面方向、および(10-10)面方向に優先配向しているものとする。

10

【0060】

なお、酸化亜鉛の結晶配向性を評価する際に、凹凸構造を有するシリコン基板上に製膜した酸化亜鉛層を用いると、Siの回折ピークと酸化亜鉛の回折ピークが重畳する場合があるため、回折ピークが重畳しないように基板のアオリ角を調整して測定することが好ましい。また、簡便な方法として、シリコン基板上に製膜するのと同条件でガラス基板上に酸化亜鉛を形成して、X線回折パターンを測定することによって、結晶配向性を評価してもよい。

20

【0061】

a軸の格子定数 a_{znO} は(11-20)面の回折角 $2\theta_a$ を測定し、下記の式1から算出できる。

$$a_{znO} = \lambda / \sin(\theta_a) \quad \cdots \quad (\text{式1})$$

式1において、 λ はX線の波長であり、例えば、X線源にCu K α 線が使用される場合は、 $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ である。

【0062】

酸化亜鉛の単結晶におけるa軸の格子定数は 0.3249 nm であるから、a軸の格子定数が 0.3249 nm より小さい場合には、酸化亜鉛層内に収縮歪みが生じているといえる。本発明者らは、シリコン基板1の光入射側に配置される光入射側透明導電層4に収縮方向の応力を作用させることで、シリコン基板1の裏面側に配置される金属電極層10による収縮方向の応力を打ち消し、セルの反りを抑制し得るとの発想を得た。

30

【0063】

このような格子定数の制御による収縮応力の作用を実証するため、両主面に凹凸構造が形成された厚み $150 \mu\text{m}$ 、 125 mm 角のシリコン基板上に、熱CVD法により種々の成膜条件で膜厚 1300 nm の酸化亜鉛層を形成し、a軸の格子定数と基板の反り量との関係性を評価した。その結果を図4に示す。図4において、酸化亜鉛層が形成された側が凹状に反る場合を反り量の符号正(+)としている。a軸の格子定数が 0.3249 nm である場合、すなわち、酸化亜鉛層の結晶構造に歪みがない場合は、シリコン基板の反りは略ゼロであるのに対して、a軸の格子定数の減少とともに反り量が単調に増加している。この結果から、酸化亜鉛のa軸の格子定数を 0.3249 nm 未満として光入射側透明導電層に収縮応力を生じさせ、この収縮応力を金属電極層10による収縮応力とバランスさせることで、セルの反りを抑制し得ることがわかる。

40

【0064】

酸化亜鉛層による収縮応力は、金属電極層による収縮応力とバランスするように調整されることが好ましい。金属電極層そのものによる収縮応力を直接評価することは困難であるが、例えば、シリコン基板上に金属電極層を形成して反り量を評価し、シリコン基板上に酸化亜鉛層を形成した場合の反り量と、金属電極層を形成した場合の反り量が同程度となるようにすればよい。

【0065】

50

反り量は、シリコン基板の厚みやサイズによっても変化し得るが、シリコン基板の厚みやサイズにかかわらず、酸化亜鉛層がシリコン基板上に形成された場合の反り量が0.1 mm～1 mm程度となるように、酸化亜鉛のa軸の格子定数を調整することが好ましい。酸化亜鉛層が形成された場合の反り量が過度に小さいと、酸化亜鉛層による収縮応力が、金属電極層10による収縮応力を打ち消すのに十分ではなく、セルが光入射面側凸上に反る傾向がある。一方、酸化亜鉛層が形成された場合の反り量が過度に大きいと、光入射側透明導電層4が形成された後、金属電極層10が形成されるまでの間の太陽電池セルの反り量が大きくなる。そのため、この間の製造工程において、吸着不良や割れなどの不都合が生じやすくなる傾向がある。酸化亜鉛層による反り量を前記範囲とする観点から、酸化亜鉛層のa軸の格子定数は0.3225 nm～0.3246 nmの範囲内にあることが好ましく、0.3230 nm～0.3240 nmの範囲内にあることがより好ましい。

10

【0066】

シリコン基板の厚みが50 μm～200 μm程度である場合には、酸化亜鉛のa軸の格子定数が前記範囲であれば、太陽電池セルの反りを抑制することができる。より厳密に反りを抑制する観点からは、酸化亜鉛層の厚みも考慮して、a軸の格子定数を制御することが好ましい。すなわち、後述するように、酸化亜鉛層の厚みは300～2500 nmであることが好ましいが、この程度の厚み範囲であれば、酸化亜鉛層に起因する収縮応力は、結晶構造の歪み、および酸化亜鉛層の厚み d_{znO} にほぼ比例する。また、結晶構造の歪みは、a軸の格子定数 a_{znO} と、歪みのない酸化亜鉛単結晶のa軸の格子定数0.3249 nmとの差に比例する。そのため、酸化亜鉛層に起因する収縮応力は、酸化亜鉛層のa軸の格子定数 a_{znO} (nm)と酸化亜鉛層の厚み d_{znO} (nm)とを用いて表される応力歪みパラメータ $S = (a_{znO} - 0.3249) \times d_{znO}$ に比例する。

20

【0067】

太陽電池セルの反り量を小さくする観点から、応力歪みパラメータ S は、 $0.3 \text{ nm}^2 \sim 2.9 \text{ nm}^2$ であることが好ましく、 $0.5 \text{ nm}^2 \sim 2.6 \text{ nm}^2$ であることがより好ましく、 $1.0 \text{ nm}^2 \sim 2.0 \text{ nm}^2$ であることがさらに好ましい。応力歪みパラメータ S が前記範囲より小さいと、酸化亜鉛層による収縮応力が金属電極層10による収縮応力を打ち消すのに十分ではない場合がある。応力歪みパラメータ S が前記範囲より大きいと、酸化亜鉛層による収縮応力が大きいために、金属電極層10が形成されるまでの間の太陽電池セルの反り量が大きくなる傾向があり、さらには、金属電極層10形成後のセルにおいても、酸化亜鉛層が形成された側が凹状に大きく反る場合がある。

30

【0068】

また、酸化亜鉛層が形成された後、金属電極層10が形成されるまでの間の基板の反り量を前記の好ましい範囲とする観点からは、反り量パラメータ W が、 $0.3 \times 10^{-5} \text{ nm} \sim 2.9 \times 10^{-5} \text{ nm}$ であることが好ましく、 $0.5 \times 10^{-5} \text{ nm} \sim 2.6 \times 10^{-5} \text{ nm}$ であることがより好ましく、 $1.0 \times 10^{-5} \text{ nm} \sim 2.0 \times 10^{-5} \text{ nm}$ であることがさらに好ましい。反り量パラメータ W は、前記の応力歪みパラメータ S をシリコン基板の厚み d_{Si} で割ったものであり、 $W = (a_{znO} - 0.3249) \times d_{znO} / d_{Si}$ で表される。

【0069】

40

さらに、酸化亜鉛層は、結晶シリコン基板1の凹凸構造のプロファイルを反映すると共に、その最表面、すなわち集電極5側の表面に、シリコン基板1の凹凸構造よりも高低差が小さい微細な凹凸構造を有していることが好ましい。なお、後述するように、酸化亜鉛は、このような微細な凹凸構造を形成するのに好適な材料である。

【0070】

本発明においては、セルの反りを抑制する観点から、結晶構造が制御された酸化亜鉛層が用いられる。一方で、酸化亜鉛層の収縮方向応力によってセルの反りを抑制するためには、酸化亜鉛層の厚みを例えば300 nm以上と大きくする必要がある。一般的な知見として、このように厚みの大きい透明導電層がシリコン基板の光入射側に形成された場合は、シリコン基板に入射する光量の減少による短絡電流密度の低下が懸念される。すなわち

50

、透明導電層の厚みが大きくなると、透明導電層による光吸収が増大することに加えて、透明導電層の光学厚みが反射防止層として効率的に機能し得る範囲を超えるために、シリコン基板への入射光量が減少することが懸念される。

【0071】

これに対して、本発明においては、光入射側透明導電層4の表面に微細な凹凸構造が形成されることにより、入射光の散乱が増大される。すなわち、空気／光入射側透明導電層4界面、および光入射側透明導電層4／逆導電型（p型）シリコン系薄膜層3界面のそれぞれにおいて外光（太陽光）が散乱されるため、微細な凹凸構造が形成されていない透明導電層を用いたときよりも結晶シリコン基板内への光の入射角が大きくなり、光路長が増大される。さらには、光入射側透明導電層4表面の微細な凹凸構造によって多重反射が生じるために反射防止効果が得られる。そのため、本発明の構成によれば、光入射側透明導電層として厚み100nm程度のITO層が形成された場合に比して、透明導電層での光吸収ロスが大きいと考えられるにも関わらず、高い光電変換特性を有する太陽電池セルが得られる。さらには、微細な凹凸構造が形成されることにより透明導電層の表面積が増加し、透明導電層4と集電極5との付着性が高められるとの効果も得られる。

10

【0072】

酸化亜鉛層表面の凹凸構造、すなわち光入射側透明導電層4の光入射側表面における凹凸構造の大きさは、結晶シリコン基板の凹凸構造と同様に高低差により特徴付けることができる。図2に模式的に示すように、高低差H2は隣接する凹凸構造の凸部の頂点T3、T4を結んだ直線と、頂点間の谷V2との距離により決定することができる。光入射側透明導電層の高低差H2は、結晶シリコン基板の凹凸構造の高低差H1の測定方法として前記したのと同様の方法により測定することができる。

20

【0073】

透明導電層の凹凸構造の高低差H2は、20nm～250nmであることが好ましく、50nm～200nm以下であることがより好ましい。酸化亜鉛層の厚みが前記範囲であれば、光散乱によって光路長が増大することに加えて、透明導電層の光入射側界面、すなわち酸化亜鉛層と空気との界面における界面反射が低減されるという効果が効率的に得られ、光電変換特性が向上する。高低差H2が小さいと、単結晶シリコンが吸収可能な300～1200nmの波長領域の光の散乱効果や、空気界面での反射防止効果を十分に得られない傾向がある。一方、前記範囲より大きな高低差H2を有する凹凸構造を形成するためには、酸化亜鉛層の厚みを大きくする必要がある。酸化亜鉛層の厚みが過度に大きいと、酸化亜鉛層の光吸収ロスによるデメリットが、微細な凹凸構造による反射防止および光散乱効果のメリットを上回り、結果として短絡電流密度が低下する傾向がある。

30

【0074】

光入射側透明導電層4の光入射側表面における凹凸構造の間隔L2は、結晶シリコン基板1の凹凸構造の間隔L1よりも小さいことが好ましい。透明導電層での凹凸構造の間隔L2は、頂点T3とT4の距離により求めることができる。凹凸構造の間隔に分布がある場合は、凹凸構造の高低差の算出と同様に、透明導電層表面の任意の位置の表面形状を測定し、上記の方法で凹凸構造の間隔を算出することを20回繰り返すことで凹凸構造の間隔の平均値を求め、これを凹凸構造の間隔L2とすればよい。凹凸構造の間隔L2がL1より小さい場合、光入射側透明導電層4の表面には、微小な凹凸構造がより密に形成されることとなる。そのため、透明導電層4の表面積が大きくなり、集電極と透明導電層との付着強度が高められる。

40

【0075】

酸化亜鉛層の厚み d_{ZnO} は、300nm～2500nmであることが好ましく、700nm～2100nmであることがより好ましく、1000nm～1500nmであることがさらに好ましい。酸化亜鉛層の厚みが小さいと、凹凸構造の高低差H2は小さくなる傾向があり、酸化亜鉛層の厚みが大きいと、高低差H2が大きくなる傾向がある。酸化亜鉛層の厚みを前記範囲とすることで、高低差H2を好ましい範囲に調整することができる。

。

50

【0076】

このように、結晶構造が制御され、かつ表面に微細な凹凸構造が形成されるのは、酸化亜鉛に固有の特性である。すなわち、一般に透明導電層としては、酸化亜鉛の他に、酸化錫、ITO、インジウムチタン酸化物等が用いられているが、これらの金属酸化物層が形成された場合には、酸化亜鉛を用いた場合のように微細な凹凸構造は形成されず、下地層の凹凸構造のプロファイルを反映した凹凸構造が形成されるのみである。これらの金属酸化物層の厚みを大きくした場合は、下地層の凹凸のプロファイルが緩和される傾向がある。

【0077】

また、後の実施例に示すように、酸化亜鉛層が、(10-10)面、(11-20)面または(10-11)面方向に優先配向した六方晶の酸化亜鉛を含む場合は、シリコン基板の厚みが小さいほど、太陽電池の開放端電圧が上昇する傾向がある。そのため、本発明の太陽電池は、シリコン基板の厚みが小さいにも関わらず、厚み300 μ m程度のシリコン基板が用いられる従来のヘテロ接合太陽電池と同等以上の光電変換特性を実現し得る。

【0078】

酸化亜鉛層の優先配向方向、a軸の格子定数、および凹凸構造の形状は、酸化亜鉛層の製膜条件により制御し得る。前記所定の特性を有する酸化亜鉛層は、熱CVD法により製膜されることが好ましい。熱CVD法による酸化亜鉛層の形成は、加熱・減圧雰囲気下、主剤ガスとしての有機亜鉛および酸化剤、ドーピングガス、ならびに希釈ガスを供給することにより行われる。

【0079】

有機亜鉛としてはジエチル亜鉛(DEZ)やジメチル亜鉛などを用いることが出来るが、酸化剤との反応性が良好なことや原料調達が容易なことからDEZが好ましい。酸化剤としては、水、酸素、二酸化炭素、一酸化炭素、酸化二窒素、二酸化窒素、二酸化硫黄、五酸化二窒素、アルコール類(R(OH))、ケトン類(R(CO)R')、エーテル類(ROR')、アルデヒド類(R(COH))、アミド類((RCO)_x(NH_{3-x})) (ただし、x=1,2,3)、スルホキシド類(R(SO)R') (ただし、RおよびR'はアルキル基)などを用いることが出来るが、有機亜鉛との反応性が良好でかつ取扱が簡単なことから水を用いることが好ましい。希釈ガスとしては、希ガス(He、Ar、Xe、Kr、Rn)、窒素、水素などを用いることができるが、熱伝導率が高く基板内の均熱性に優れる水素を用いることが好ましい。ドーピングガスとしては、ジボラン(B₂H₆)、アルキルアルミ、アルキルガリウムなどを用いることができるが、ドーピング効果に優れたジボランを用いることが好ましい。また、ドーピングガスは希釈ガスで希釈して供給することが好ましい。

【0080】

これらの材料ガスを、例えば5~100Pa、好ましくは5~40Paの減圧下で、加熱された基板表面で反応させ、更に基板表面に付着させることで、所定の結晶構造を有し、かつ、表面に微細な凹凸構造を有する酸化亜鉛層が形成される。なお、ここで、基板とは、シリコン系薄膜が形成されたシリコン基板を指す。酸化亜鉛層製膜時の基板温度(製膜温度)は一定でなくともよく、製膜温度が120℃以上240℃以下の範囲を含む条件で製膜がなされればよい。

【0081】

基板温度120℃よりも低温で製膜すると、(0002)面方向に優先配向した酸化亜鉛が形成されやすく、また、凹凸構造の高低差H1が小さくなる傾向がある。そのため、基板温度が過度に低いと、透明導電層4による光散乱特性や透明導電層と集電極との付着力が不十分となる場合がある。また、製膜温度が過度に低いと、製膜速度が著しく低下するため、不経済でもある。一方、240℃を超える温度で酸化亜鉛を製膜すると、シリコン基板上に形成されたi型シリコン系薄膜層や導電型シリコン系薄膜層も長時間高温に曝されるため、これらのシリコン系薄膜層が劣化し、太陽電池の特性が低下する場合がある。このため、酸化亜鉛層の製膜温度は240℃以下であることが好ましい。また、基板温度

10

20

30

40

50

を 130°C 以上 180°C 以下とすることで、より透光性、光散乱特性に優れた、低抵抗の酸化亜鉛層を形成することができるため、酸化亜鉛層の製膜温度は、 $130\sim 180^{\circ}\text{C}$ の範囲を含むことがより好ましい。

【0082】

酸化亜鉛層の優先配向方向は、主としての製膜時の基板温度によって変化する。基板温度が概ね 120°C 以上 210°C 以下の場合には、製膜初期には $(10-10)$ 面方向に優先配向した六方晶の酸化亜鉛が得られ、製膜が進むにつれて $(11-20)$ 面方向に優先配向した六方晶の酸化亜鉛が得られる傾向がある。そのため、前記温度範囲において、酸化亜鉛層の膜厚が小さい場合には、 $(10-10)$ 面方向に優先配向し酸化亜鉛層が得られ、酸化亜鉛層の膜厚が大きくなるにつれて、 $(11-20)$ 面方向に優先配向し酸化亜鉛層が得られる傾向がある。また、基板温度が概ね 210°C 以上 240°C 以下の場合には $(10-11)$ 面方向に優先配向した六方晶の酸化亜鉛が得られやすい。

10

【0083】

酸化亜鉛層a軸の格子定数 a_{znO} も製膜時の基板温度によって制御し得る。基板温度が高いと、 a_{znO} が小さくなる傾向があり、基板温度が低いと a_{znO} が大きくなる傾向がある。そのため、応力歪みパラメータSを大きくするためには、基板温度を上げればよく、応力歪みパラメータSを小さくするためには、基板温度を下げればよい。

【0084】

酸化亜鉛層a軸の格子定数 a_{znO} は酸化亜鉛層を製膜した後、加熱によるアニール処理を施すことによっても調整できる。アニール処理温度は適宜設定できるが、好適には製膜温度より $30\sim 100^{\circ}\text{C}$ 高温でアニールを行えば、アニールの効果が得られ易い。例えば、基板温度 120°C で酸化亜鉛層を製膜した場合には、 150°C 以上の温度でアニール処理を施すことが好ましい。アニール温度が高いほど、a軸の格子定数 a_{znO} が大きくなり、応力歪みパラメータSが小さくなる傾向がある。アニール処理は、大気中で行うとキャリア密度低下の原因となりやすいため、 100Pa 以下の減圧下で行うことが好ましく、さらには 10Pa 以下の真空下で行うことがより好ましい。また、アニール温度が過度に高い場合には、酸化亜鉛のキャリア密度を低下させる原因となるほか、i型シリコン系薄膜層や導電型シリコン系薄膜層を劣化させる原因ともなり得ることから、アニール処理は 240°C 以下で行うことが好ましい。

20

【0085】

酸化亜鉛層表面の凹凸構造の高低差H2および間隔L2は、製膜時の基板温度や、酸化亜鉛層の厚みにより制御し得る。基板温度を高くすると、凹凸の高低差H2および間隔L2の両者が小さくなる傾向があり、基板温度を低くすると、H2およびL2の両者が大きくなる傾向がある。一方、酸化亜鉛層の厚み d_{znO} を大きくすると、酸化亜鉛の結晶成長が進行するために、H2が大きくなる傾向がある。

30

【0086】

基板温度によって膜中ヘドープ不純物（例えばホウ素）が取り込まれる割合が変化することから、酸化亜鉛層形成時のドーパントガス（例えば、 B_2H_6 ガス）の導入量は、製膜条件に応じて決定される。ドーパントガスの導入量は、キャリア密度が、 $3\times 10^{19}\text{cm}^{-3}\sim 2.5\times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ になるように調整することが好ましい。キャリア密度が $3\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 未満になると酸化亜鉛層の抵抗が高くなりすぎる場合があり、 $2.5\times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ を超えると赤外域の透過率低下により、太陽電池の短絡電流密度が低下する場合がある。キャリア密度は、ホール測定法により求めればよい。

40

【0087】

熱CVD法により酸化亜鉛層を形成する場合、その下地層となる導電型シリコン系薄膜層3へのドーパントの拡散を抑えるために、酸化亜鉛層の製膜初期には、ドーパントガスの導入を無くすか、減らしておくことが好ましい。すなわち、酸化亜鉛層の結晶シリコン基板側のドーープ不純物濃度が、結晶シリコン基板と反対側のドーープ不純物濃度よりも低くなるように製膜することが望ましい。ここで、酸化亜鉛層のシリコン基板側、および結晶

50

シリコン基板と反対側とは、酸化亜鉛層の断面を膜厚方向に1/3ずつに三分割した場合に、それぞれ、最も導電型シリコン系薄膜層3側に近い部分、および最も集電極5側に近い部分を指す。

【0088】

酸化亜鉛層の導電型シリコン系薄膜層側のドーパント不純物濃度とシリコン基板と反対側のドーパント不純物濃度は、それぞれの部分（厚みの1/3の領域）で一様でなくともよく、例えば、導電型シリコン系薄膜層との界面における不純物添加量を0とし、製膜時間とともにドーパントガスの導入量を増加させることにより、不純物濃度が徐々に変化するようなプロファイルを持たせてもよい。また、酸化亜鉛層の結晶シリコン基板と反対側の部分の内部に不純物濃度の極大点を持つようなプロファイルを持たせることもできる。

10

【0089】

光入射側透明導電層4は、前記のような酸化亜鉛層の単層から構成されていてもよく、複数層から構成されていてもよい。光入射側透明導電層4が複数層から構成されている場合、酸化亜鉛層と導電型シリコン系薄膜層3との間、あるいは酸化亜鉛層の光入射側表面に、透明性および導電性に優れる金属酸化物層が好適に用いられる。このような金属酸化物としては、例えば、酸化錫、インジウム錫酸化物（ITO）、またはインジウムチタン酸化物等の金属酸化物や、緻密な構造になりやすいInやSiといったドーパントを含む酸化亜鉛等が用いられる。なお、導電型シリコン系薄膜層3と透明導電層4との界面状態を良好として光電変換特性を高めつつ、透明導電層4と集電極5との付着力が高い太陽電池を得る観点からは、光入射側透明導電層4は、酸化亜鉛層の単層からなることが好ましい。

20

【0090】

裏面側透明導電層8としては、光入射側透明導電層4と同様に、表面に凹凸構造を有する酸化亜鉛層を用いることもできるが、裏面側透明導電層8の裏面に反射層や金属電極層10が設けられる場合には、裏面側透明導電層8には光入射側透明導電層4のような微細な表面凹凸構造を形成する必要はない。この場合裏面側透明導電層8としては、例えば、酸化錫、酸化亜鉛、インジウム錫酸化物（ITO）、インジウムチタン酸化物等の金属酸化物を、CVD、スパッタ、蒸着等の方法により製膜したものが用いられる。裏面側透明導電層8の厚みは、60～120nmであることが好ましく、80～110nmであることがより好ましい。また、裏面側透明導電層8は単層であってもよく、複数層から構成されていてもよい。

30

【0091】

透明導電層4,8を構成する材料が結晶シリコン基板1の側面に付着すると、結晶シリコン基板1の反対面側に形成された各層と透明導電層4とが電氣的に短絡し、太陽電池特性が低下する場合がある。このような短絡を防止する観点から、透明導電層4,8の形成前あるいは形成後に、結晶シリコン基板1の側面に透明導電層の材料が付着を防止する工程を設けることが好ましい。このような工程は、例えば、透明導電層形成前に、シリコン基板側面にカバーを設ける工程、あるいは、シリコン基板側面に透明導電材料の防着材料を形成する工程が挙げられる。また、透明導電層形成後にシリコン基板側面に付着した透明導電層の材料を除去する工程を設けてもよい。シリコン基板側面に付着した透明導電層の材料は、例えばエッチング等の化学的手法により除去してもよく、研磨等の物理的手法により除去することもできる。

40

【0092】

前述のように、光入射側透明導電層4上には、集電極5が形成され、裏面側透明導電層8上には金属電極層10が形成される。

【0093】

集電極5や金属電極層10に用いられる導電ペーストの固化も兼ねて、セルのアニールを行うこともできる。加熱アニールによって、透明導電層の透過率や抵抗率比の向上、あるいは接触抵抗や界面準位の低減といった各界面特性の向上などの効果が得られうる。アニール温度としては例えば150℃前後が好ましい。アニール温度が高すぎると、導電型

50

シリコン系薄膜層から真性シリコン系薄膜層へのドーパントの拡散、透明導電層からシリコン系薄膜層への異種元素の拡散による不純物準位の形成、あるいは非晶質シリコン系薄膜層中での欠陥準位の形成などによって、太陽電池特性が悪化する場合がある。

【0094】

また、セルのアニール工程は、光入射側透明導電層4の酸化亜鉛層のアニールを兼ねるものであってもよい。すなわち、酸化亜鉛層がアニールされ得る温度であり、かつ、上記のような不具合が生じ難い温度でセルを加熱することにより、セルのアニールと酸化亜鉛層のアニールとを同時に行うこともできる。

【0095】

このようにして形成された結晶シリコン系太陽電池11（太陽電池セル）は、図5に示すように、充填剤12を介して2枚の基材13、14により封止され、モジュール化されることが好ましい。基材13、14としては、ガラス板やプラスチックフィルム等が用いられる。例えば一実施形態において、充填材としてEVA樹脂12が用いられ、ガラス板13上に保護フィルム基材としてのPETフィルム14がラミネートされることで、太陽電池セルが封止される。なお、図5では図示されていないが、太陽電池セル11は、光入射側集電極5と金属電極層10を通じて外部回路（負荷）と接続される。

【0096】

以上、結晶シリコン基板1としてn型結晶シリコン基板を用いた結晶シリコン系太陽電池を中心に説明をしたが、p型結晶シリコン基板を用いた場合は、p型シリコン系薄膜層3の代わりにn型シリコン系薄膜層を形成し、n型シリコン系薄膜層7の代わりにp型シリコン系薄膜層を形成すれば、n型結晶シリコン基板を用いた場合と同様に太陽電池を形成することができる。

【実施例】

【0097】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0098】

（実施例1）

実施例1として、本発明に従う、図1の模式的断面図に表される結晶シリコン系太陽電池を作成した。本実施例の結晶シリコン系太陽電池はヘテロ接合太陽電池であり、n型結晶シリコン基板1は両面にそれぞれ凹凸構造を備えている。n型結晶シリコン基板1の光入射面にはi型非晶質シリコン層2／p型非晶質シリコン層3／酸化亜鉛層4が製膜されている。酸化亜鉛層4の上には集電極5が形成されている。一方、n型結晶シリコン基板1の裏面側にはi型非晶質シリコン層6／n型非晶質シリコン層7a／n型微結晶シリコン層7b／酸化インジウム（ITO）層8が製膜されている。ITO層8の上にはAg金属電極層10が形成されている。実施例1の結晶シリコン系太陽電池は以下のようにして製造した。

【0099】

入射面の面方位が（100）で、厚みが100 μm のn型結晶シリコン基板を、2重量％のHF水溶液に3分間浸漬し、表面の酸化シリコン膜を除去し、超純水によるリンスを2回行った。次に70℃に保持した5／15重量％のKOH／イソプロピルアルコール水溶液にシリコン基板を15分間浸漬し、n型結晶シリコン基板の表面をエッチングすることで凹凸構造を形成した。その後、超純水によるリンスを2回行い、温風により乾燥させた。

【0100】

このシリコン基板の凹凸構造の高低差表面形状を測定するため、原子間力顕微鏡により40×40 μm^2 のサイズで結晶シリコン基板の表面観察を行った。シリコン基板表面の原子間力顕微鏡像の1つを図6Aに示す。図6Aからわかるようにシリコン基板表面にはピラミッド型の凹凸構造が連続的に形成されていた。図6Aから頂点T1、T2および谷V1を選択し、T1、T2を通る直線（図6A中の白線）での断面図（図6B）をもとに

、結晶シリコン基板の凹凸構造の高低差 H_1 を算出したところ $5\text{ }\mu\text{m}$ であった。また、結晶シリコン基板の凹凸構造の間隔 L_1 は $12\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0101】

エッチングが終了した n 型結晶シリコン基板を CVD 装置へ導入し、シリコン基板の一方主面（光入射側）上に i 型非晶質シリコン層2を膜厚 3 nm で製膜した。なお、製膜したシリコン薄膜の膜厚は、ガラス基板上に同条件にてシリコン薄膜を製膜し、分光エリプソメトリーにて測定された膜厚から製膜速度を算出し、算出された製膜速度と製膜時間との積から、シリコン基板上にもガラス基板上と同じ製膜速度で製膜されていると仮定して算出されたものである。 i 型非晶質シリコン層の製膜条件は、基板温度が 170°C 、圧力 120 Pa 、 SiH_4/H_2 流量比が $3/10$ 、投入パワー密度が 0.011 W/cm^2 であった。

10

【0102】

i 型非晶質シリコン層の上に p 型非晶質シリコン層3を 4 nm の膜厚で製膜した。 p 型非晶質シリコン層の製膜条件は基板温度が 170°C 、圧力 60 Pa 、 $\text{SiH}_4/\text{B}_2\text{H}_6$ 流量比が $1/3$ 、投入パワー密度が 0.01 W/cm^2 であった。ここで、本実施例における B_2H_6 流量は、 H_2 により B_2H_6 濃度を 5000 ppm に希釈したガスの流量を表している。以降の各実施例および比較例における B_2H_6 流量についても同様である。

【0103】

次にシリコン基板の反対側主面（裏面側）上に、 i 型非晶質シリコン層6を膜厚 6 nm で製膜した。 i 型非晶質シリコン層の製膜条件は、基板温度が 170°C 、圧力 120 Pa 、 SiH_4/H_2 流量比が $3/10$ 、投入パワー密度が 0.011 W/cm^2 であった。 i 型非晶質シリコン層6上に n 型非晶質シリコン層7aを膜厚 4 nm で製膜した。 n 型非晶質シリコン層の製膜条件は基板温度が 170°C 、圧力 60 Pa 、 SiH_4/PH_3 流量比が $1/2$ 、投入パワー密度が 0.01 W/cm^2 であった。 n 型非晶質シリコン層7a上に n 型微結晶シリコン層7bを膜厚 6 nm で製膜した。 n 型微結晶シリコン層の製膜条件は、基板温度が 170°C 、圧力 800 Pa 、 $\text{SiH}_4/\text{PH}_3/\text{H}_2$ 流量比が $1/5/180$ 、投入パワー密度が 0.08 W/cm^2 であった。ここで、ここで、本実施例における PH_3 流量は、 H_2 により PH_3 濃度を 5000 ppm に希釈したガスの流量を表している。以降の各実施例および比較例における PH_3 流量についても同様である。

20

30

【0104】

これら各層が形成された結晶シリコン基板を熱 CVD 装置に導入し、 p 型非晶質シリコン層3上に、透明導電層4として、酸化亜鉛層を熱 CVD により形成した。この工程では、まず、基板を製膜室内に搬入し、基板温度を 150°C まで加熱した。その後、材料ガスを導入し、酸化亜鉛層の製膜を実施した。材料ガスとしては、ジエチル亜鉛、水、 H_2 、 B_2H_6 ガスを、流量比 $1/2/20/10$ となるように導入した。 B_2H_6 ガスは B_2H_6 濃度を 5000 ppm まで H_2 で希釈したガスを用いた。製膜圧力は調圧弁を用いて 10 Pa になるように調整した。製膜時間は22分間とした。製膜速度と製膜時間の積から求められる酸化亜鉛層の膜厚は 1300 nm であった。なお、酸化亜鉛層の製膜速度は、平坦なシリコン基板上に酸化亜鉛層を所定時間製膜したサンプルを事前に用意し、この

40

【0105】

この透明導電層4の表面形状を原子間力顕微鏡により $5\times 5\text{ }\mu\text{m}^2$ のサイズで観察した。光入射側透明導電層表面の原子間力顕微鏡像の1つを図7Aに示す。図7Aからわかるように透明導電層表面には、微細な凹凸構造が連続的に形成されていた。図7Aから頂点T3、T4および谷V2を選択し、T3、T4を通る直線（図7A中の白線）での断面（図7B）をもとに、透明導電層表面の凹凸構造の高低差を算出したところ 180 nm であった。また、透明導電層4の凹凸構造の間隔 L_2 は $0.6\text{ }\mu\text{m}$ であり、結晶シリコン基板の凹凸構造の間隔 L_1 よりも小さかった。

50

【0106】

また、透明導電層が形成されたシリコン基板断面を走査型電子顕微鏡により観察した結果を図8に示す。断面図から透明導電層4の膜厚を測定したところ、1300nmであり、製膜速度と時間の積から算出された膜厚と整合していた。

【0107】

酸化亜鉛層4が形成された結晶シリコン基板をスパッタ装置に導入し、裏面のn型微結晶シリコン層7b上に、裏面側透明導電層8として、ITOを250nmの膜厚で製膜した。ITOのスパッタターゲットには、インジウム酸化物と酸化錫の焼結体（酸化錫の含有量5wt%）を使用した。ITO層の表面形状は、シリコン基板の表面形状を反映したものであり、酸化亜鉛層の場合のような微細な凹凸構造は形成されていなかった。

10

【0108】

両面に透明電極までの各層が形成されたシリコン基板を、光入射面側を上にして水平なフロートガラス上に静置し、基板の四隅とフロートガラスとの間にそれぞれシックネスゲージを挿入して、基板の外周部とフロートガラスの間隔を測定した。同様に、裏面側を上にしてフロートガラス上に静置し、基板の外周部とフロートガラスの間隔を測定した。これら8点の測定結果のなかで最も絶対値の大きな値を反り量とした。シックネスゲージは、0.1mm～2mm（0.1mm間隔）の厚みを有するものを用いた。なお、反り量の符号は、光入射面側を上にしてセルを置いたときに外周部に空隙ができた場合（裏面側を凸に反る場合）を正、反対に、裏面側を上にしてセルを置いたとき外周部に空隙ができた場合（光入射面側を凸に反る場合）を負とした。

20

【0109】

その後、透明導電層4上に銀ペースト（藤倉化成FA-333）をスクリーン印刷法により楕円パターンの集電極を形成した。このとき、乾燥は温風式オーブンをを用いて行い、温度および時間はそれぞれ120℃、10分間とした。乾燥後の銀ペーストの厚みは30μmであった。また、パターン化を行わずにITO層8上の全面に、銀ペーストを塗布して、同様に乾燥することで、厚み15μmの裏面金属電極層10を形成した。このようにして作製した太陽電池セル11を、ガラス基板13と、保護フィルムとしてのPETフィルム基材14を、充填材12としてのEVA樹脂を介してラミネートして封止した。

【0110】

このようにして得られた太陽電池モジュールの光電変換特性の光電変換特性を、AM1.5のスペクトル分布を有するソーラシミュレータを用いて、25℃の下で擬似太陽光を100mW/cm²のエネルギー密度で照射して出力特性を測定し、開放端電圧（Voc）、短絡電流密度（Jsc）、曲線因子（FF）、および変換効率（Eff）を求めた。

30

【0111】

また、封止を行っていないサンプルについて、透明導電層4と集電極5との付着強度を評価するため、光入射側透明導電層4上に、30mm角一面に、前記の銀ペーストをスクリーン印刷法で形成、乾燥させることで、厚み30μmの層を形成して、付着強度試験用試料を得た。集電極の付着強度は、テープ引き剥がし試験により評価した。テープ引き剥がし試験では、カッターナイフにより前記の銀ペースト層に2mm幅の格子状に切り込みを入れ、試験用テープ（550P、住友スリーエム）を張り付けて、垂直方向に一気に引き剥がした。付着強度は、引き剥がしたテープ粘着面への集電極の付着率を測定し、以下の5段階で評価した。

40

- 1： 付着率80%以上
- 2： 付着率60%以上80%未満
- 3： 付着率40%以上60%未満
- 4： 付着率20%以上40%未満
- 5： 付着率20%未満

【0112】

透明導電層4の結晶構造を評価するため、凹凸を有するシリコン基板上に、上記と同様の条件で、i型非晶質シリコン層2の上にp型非晶質シリコン層3、および透明導電層4

50

を製膜し、X線回折装置を用いて、 $2\theta/\theta$ モードにより透明導電層のX線回折パターンを測定した。測定に際して、Siによる回折ピークの出現を抑えるために、アオリ角を 35° に設定した。

図3に測定結果を示す。透明導電層4は(11-20)面方向に優先配向した六方晶の酸化亜鉛であった。また、ホール測定によりこの透明導電層のキャリア密度を評価したところ、 $8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった。

【0113】

(実施例2)

実施例2において、実施例1と同様に太陽電池の作製および評価が行われたが、光入射側透明導電層の製膜時間を27分間とした点においてのみ、実施例1と異なっていた。

10

【0114】

(実施例3)

実施例3において、実施例1と同様に太陽電池の作製および評価が行われたが、光入射側透明導電層の製膜時間を18分間とした点においてのみ、実施例1と異なっていた。

【0115】

(実施例4)

実施例4において、実施例1と同様に太陽電池の作製および評価が行われたが、光入射側透明導電層の製膜時間を11分間とした点においてのみ、実施例1と異なっていた。

【0116】

(実施例5)

20

実施例5において、実施例1と同様に太陽電池の作製および評価が行われたが、酸化亜鉛層の製膜後、 180°C 、20分間の真空アニール処理を施した点においてのみ実施例1と異なっていた。真空アニール処理は、真空ポンプと接続した赤外線イメージ炉により行った。アニール工程中の真空度は 10^{-2} Pa 台とした。

【0117】

(実施例6)

実施例6において、実施例5と同様に太陽電池の作製および評価が行われたが、酸化亜鉛層の製膜後の真空アニール処理温度および時間をそれぞれ 200°C 、10分間とした点においてのみ、実施例5と異なっていた。

【0118】

30

(実施例7)

実施例7において、実施例5と同様に太陽電池の作製および評価が行われたが、酸化亜鉛層の製膜後の真空アニール処理温度および時間をそれぞれ 240°C 、4分間とした点においてのみ、実施例5と異なっていた。

【0119】

(実施例8)

実施例8において、実施例5と同様に太陽電池の作製および評価が行われたが、酸化亜鉛層の製膜後の真空アニール処理温度および時間をそれぞれ 280°C 、4分間とした点においてのみ、実施例5と異なっていた。

【0120】

40

(実施例9)

実施例9において、実施例5と同様に太陽電池の作製および評価が行われたが、アニール処理が大気中 240°C で4分間行われた点においてのみ、実施例5と異なっていた。大気アニール処理は、赤外線イメージ炉内に大気を導入することによりおこなった。

【0121】

(実施例10)

実施例10において、実施例1と同様に太陽電池の作製および評価が行われたが、酸化亜鉛層の製膜温度が 170°C であり、製膜時間を15分間とした点においてのみ実施例1と異なっていた。酸化亜鉛層の膜厚は 1300 nm 、凹凸構造の高低差は 130 nm 、凹凸構造の間隔は $0.4 \mu\text{m}$ であった。また、酸化亜鉛の結晶構造は六方晶で(11-20)

50

面方向に優先配向していた。

【0122】

(実施例11)

実施例11においては、実施例1と同様に太陽電池の作製および評価が行われたが、酸化亜鉛層の製膜温度が210℃であり、製膜時間を8分とした点においてのみ実施例1と異なっていた。酸化亜鉛層の膜厚は1300nm、凹凸構造の高低差は100nm、凹凸構造の間隔は0.3μmであった。また、酸化亜鉛の結晶構造は六方晶で(10-11)面方向に優先配向していた。

【0123】

(実施例12)

実施例12において、実施例1と同様に太陽電池の作製および評価が行われたが、酸化亜鉛層の製膜温度が260℃であり、製膜時間を25分とした点においてのみ実施例1と異なっていた。酸化亜鉛層の膜厚は1300nm、凹凸構造の高低差は50nm、凹凸構造の間隔は0.3μmであった。また、酸化亜鉛の結晶構造は六方晶で(10-11)面方向に優先配向していた。

【0124】

(実施例13)

実施例13においては、実施例1と同様に太陽電池の作製および評価が行われたが、結晶シリコン基板の厚みを150μmとした点においてのみ実施例1と異なっていた。

【0125】

(実施例14)

実施例14においては、実施例1と同様に太陽電池の作製および評価が行われたが、結晶シリコン基板の厚みを75μmとした点においてのみ実施例1と異なっていた。

【0126】

(実施例15)

実施例15においては、実施例1と同様に太陽電池の作製および評価が行われたが、結晶シリコン基板の厚みを50μmとした点においてのみ実施例1と異なっていた。

【0127】

(実施例16)

実施例16においては、実施例1と同様に太陽電池の作製および評価が行われたが、結晶シリコン基板の厚みを200μmとした点においてのみ実施例1と異なっていた。

【0128】

(実施例17)

実施例17においては、実施例1と同様に太陽電池の作製および評価が行われたが、酸化亜鉛層の製膜における、ジエチル亜鉛/水/H₂/B₂H₆ガスの流量比を、1/2/25/5とした点においてのみ実施例1と異なっていた。このときの酸化亜鉛層のキャリア密度は $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった。

【0129】

(実施例18)

実施例18においては、実施例1と同様に太陽電池の作製および評価が行われたが、酸化亜鉛層の製膜における、ジエチル亜鉛/水/H₂/B₂H₆ガスの流量比を、1/2/26/4とした点においてのみ実施例1と異なっていた。このときの酸化亜鉛層のキャリア密度は $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった。

【0130】

(実施例19)

実施例19においては、実施例1と同様に太陽電池の作製および評価が行われたが、酸化亜鉛層の製膜における、ジエチル亜鉛/水/H₂/B₂H₆ガスの流量比を、1/2/0/30とした点においてのみ実施例1と異なっていた。このときの酸化亜鉛層のキャリア密度は $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であった。

【0131】

10

20

30

40

50

(実施例 20)

実施例 20 においては、実施例 1 と同様に太陽電池の作製および評価が行われたが、酸化亜鉛層の製膜における、ジエチル亜鉛／水／ H_2 ／ B_2H_6 ガスの流量比を、ジエチル亜鉛、水、 H_2 、 B_2H_6 ガスの流量比を $1/2/0/45$ とした点においてのみ実施例 1 と異なっていた。このときの酸化亜鉛層のキャリア密度は $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であった。

【0132】

(実施例 21)

実施例 21 においては、実施例 1 と同様に太陽電池の作製および評価が行われたが、酸化亜鉛層の製膜における、ジエチル亜鉛／水／ H_2 ／ B_2H_6 ガスの流量比を、 $1/2/30/0$ とした点においてのみ実施例 1 と異なっていた。このときの酸化亜鉛層のキャリア密度は $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であった。

【0133】

(実施例 22)

実施例 22 においては、実施例 1 と同様に太陽電池の作製および評価が行われたが、酸化亜鉛層の製膜において、製膜開始から 10 分（製膜厚み約 600 nm に相当）は、ジエチル亜鉛／水／ H_2 ／ B_2H_6 ガスの流量比を、 $1/2/30/0$ として B_2H_6 ガスの供給を行わず、残りの 12 分（製膜厚み約 600 nm に相当）において、流量比を $1/2/20/10$ とすることで、酸化亜鉛層の結晶シリコン基板側のドーパント濃度を、結晶シリコン基板と反対側のドーパント濃度よりも低くした点においてのみ実施例 1 と異なっていた。このときの酸化亜鉛層のキャリア密度（膜厚方向の平均）は $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であった。

【0134】

(比較例 1)

比較例 1 において、実施例 1 と同様に太陽電池の作製および評価が行われたが、透明導電層 4 として、酸化亜鉛層を形成する代わりに、スパッタ法により厚み 100 nm の ITO 層が形成された。ITO 層表面の凹凸構造の高低差は 5 nm と実質的に平坦であり、実施例 1 のような微細な凹凸は形成されていなかった。

【0135】

(比較例 2)

比較例 2 において、実施例 1 と同様に太陽電池の作製および評価が行われたが、光入射側透明導電層の製膜時間を 2 分間とした点においてのみ、実施例 1 と異なっていた。酸化亜鉛層の厚みは 100 nm で、表面形状は実質的に平坦であり、微細な凹凸構造は形成されていなかった。

【0136】

(比較例 3)

比較例 3 において、実施例 1 と同様に太陽電池の作製および評価が行われたが、光入射側透明導電層の製膜時間を 35 分間とした点においてのみ、実施例 1 と異なっていた。

【0137】

(比較例 4)

比較例 4 において、実施例 1 と同様に太陽電池の作製および評価が行われたが、酸化亜鉛層の製膜温度が 110°C であり、製膜時間を 40 分間とした点においてのみ実施例 1 と異なっていた。酸化亜鉛層の膜厚は 1300 nm、凹凸構造の高低差は 15 nm、凹凸構造の間隔は $0.1 \mu\text{m}$ であった。また、酸化亜鉛の結晶構造を X 線回折法で評価したところ、(0002) 面による回折ピークのみが観測され、a 軸の格子定数は評価することは出来なかった。

【0138】

(比較例 5)

比較例 5 において、実施例 1 と同様に太陽電池の作製および評価が行われたが、透明導電層 4 として、酸化亜鉛層を CVD 法で形成する代わりに、スパッタ法により厚み 100

0 nmの酸化亜鉛層が形成された。この酸化亜鉛層の表面形状は実質的に平坦であり、微細な凹凸構造は形成されていなかった。この酸化亜鉛層の表面をエッチングにより凹凸構造を形成した。酸化亜鉛層の凹凸構造の高低差は120 nm、凹凸構造の間隔は0.5 μmであった。また、酸化亜鉛の結晶構造をX線回折法で評価したところ、(0002)面による回折ピークのみが観測され、a軸の格子定数は評価することは出来なかった。

【0139】

(比較例6)

比較例6において、実施例5と同様に太陽電池の作製および評価が行われたが、酸化亜鉛層の製膜後の真空アニール処理温度および時間をそれぞれ320℃、4分間とした点においてのみ、実施例5と異なっていた。

10

【0140】

(比較例7)

比較例7において、実施例1と同様に太陽電池の作製および評価が行われたが、酸化亜鉛層の製膜温度が300℃であり、製膜時間を29分とした点においてのみ実施例1と異なっていた。酸化亜鉛層の膜厚は1300 nm、凹凸構造の高低差は50 nm、凹凸構造の間隔は0.3 μmであった。また、酸化亜鉛の結晶構造は六方晶で(10-11)面方向に優先配向していた。

【0141】

(比較例8)

比較例8において、実施例1と同様に太陽電池の作製および評価が行われたが、結晶シリコン基板の厚みを40 μmとした点においてのみ実施例1と異なっていた。このとき、シリコン基板は極めて破損しやすく、測定可能な太陽電池を形成することは出来なかった。

20

【0142】

実施例および比較例の太陽電池セルの構成および、電極が形成される前の基板の反り量を表1に示す。また、電極形成後の太陽電池セルの光電変換特性、反り量、および集電極の付着強度を表2に示す。

【0143】

【表 1】

	透明導電層製膜条件				透明導電層特性								反り量 (mm)
	S基板 厚み (μm)	製膜温度 (℃)	製膜時間 (分)	アニール 条件	d (nm)	H2 (nm)	L2 (μm)	キャリア 密度 ($\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$)	優先 配向面	a_{ZnO} (nm)	S (nm ²)	W ($\times 10^{-5}\text{nm}$)	
実施例1	100	150	22	—	1300	180	0.6	8	(11-20)	0.3236	1.69	1.69	0.6
実施例2	100	150	27	—	2000	260	0.8	8	(11-20)	0.3237	2.40	2.40	0.8
実施例3	100	150	18	—	800	120	0.4	8	(10-10)	0.3234	1.20	1.20	0.4
実施例4	100	150	11	—	300	80	0.3	8	(10-10)	0.3231	0.54	0.54	0.2
実施例5	100	150	22	180℃	1300	180	0.6	8	(11-20)	0.3239	1.30	1.30	0.5
実施例6	100	150	22	200℃	1300	180	0.6	8	(11-20)	0.3242	0.91	0.91	0.3
実施例7	100	150	22	240℃	1300	180	0.6	8	(11-20)	0.3244	0.65	0.65	0.2
実施例8	100	150	22	280℃	1300	180	0.6	7	(11-20)	0.3247	0.26	0.26	0.1
実施例9	100	150	22	240℃(大気)	1300	180	0.6	2.5	(11-20)	0.3245	0.52	0.52	0.2
実施例10	100	170	15	—	1300	130	0.4	8	(11-20)	0.3230	2.47	2.47	0.9
実施例11	100	210	8	—	1300	100	0.3	5	(10-11)	0.3229	2.60	2.60	0.9
実施例12	100	260	25	—	1300	50	0.3	4	(10-11)	0.3227	2.86	2.86	1.0
実施例13	150	150	22	—	1300	180	0.6	8	(11-20)	0.3236	1.69	1.13	0.4
実施例14	75	150	22	—	1300	180	0.6	8	(11-20)	0.3236	1.69	2.25	0.8
実施例15	50	150	22	—	1300	180	0.6	8	(11-20)	0.3236	1.69	3.38	1.2
実施例16	200	150	22	—	1300	180	0.6	8	(11-20)	0.3236	1.69	0.85	0.3
実施例17	100	150	22	—	1300	180	0.6	6	(11-20)	0.3236	1.69	1.69	0.6
実施例18	100	150	22	—	1300	180	0.6	5	(11-20)	0.3236	1.69	1.69	0.6
実施例19	100	150	22	—	1300	180	0.6	20	(11-20)	0.3236	1.69	1.69	0.6
実施例20	100	150	22	—	1300	180	0.6	30	(11-20)	0.3236	1.69	1.69	0.6
実施例21	100	150	22	—	1300	180	0.6	40	(11-20)	0.3236	1.69	1.69	0.6
実施例22	100	150	22	—	1300	180	0.6	6	(11-20)	0.3236	1.69	1.69	0.6
比較例1	100	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—	0
比較例2	100	150	2	—	100	—	—	—	(11-20)	0.3226	0.23	0.23	0.1
比較例3	100	150	35	—	2700	300	1	8	(11-20)	0.3238	2.97	2.97	1.1
比較例4	100	110	40	—	1300	15	0.1	8	(0002)	—	—	—	0.6
比較例5	100	—	—	—	1000	120	0.5	—	(0002)	—	—	—	0
比較例6	100	150	22	320℃	1300	180	0.6	2	(11-20)	0.3251	-0.26	-0.26	-0.1
比較例7	100	300	29	—	1300	50	0.3	4	(10-11)	0.3223	3.38	3.38	1.2
比較例8	40	150	22	—	1300	180	0.6	—	—	—	—	—	—

【 0 1 4 4 】

10

20

30

40

【表 2】

	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Eff. (%)	付着強度	反り量 (mm)
実施例1	729	35.2	76.5	19.6	4	-0.5
実施例2	729	34.5	77.2	19.4	4	-0.3
実施例3	729	34.8	76.5	19.4	3	-0.7
実施例4	729	34.4	75.2	18.9	2	-0.9
実施例5	731	35.1	76.9	19.7	4	-0.6
実施例6	731	35.1	77.0	19.8	4	-0.8
実施例7	729	35.1	77.2	19.8	4	-0.9
実施例8	720	34.8	74.4	18.6	4	-1.0
実施例9	728	35.3	74.4	19.1	4	-0.9
実施例10	730	34.8	75.2	19.1	3	-0.2
実施例11	720	34.4	75.2	18.6	2	-0.2
実施例12	710	34.4	71.4	17.5	2	-0.1
実施例13	714	35.1	75.2	18.9	4	-0.3
実施例14	738	34.8	75.2	19.3	4	-0.7
実施例15	744	34.4	75.2	19.3	4	-1.0
実施例16	719	35.1	77.2	19.5	4	-0.8
実施例17	729	34.8	76.0	19.3	4	-0.5
実施例18	730	34.8	74.4	18.9	4	-0.5
実施例19	729	34.4	75.2	18.9	4	-0.5
実施例20	729	33.4	75.2	18.3	4	-0.5
実施例21	719	33.8	76.5	18.6	4	-0.5
実施例22	731	35.3	76.3	19.7	4	-0.5
比較例1	709	34.1	75.2	18.2	1	-1.1
比較例2	709	34.1	75.2	18.2	2	-1.1
比較例3	729	33.9	77.2	19.1	4	0.0
比較例4	720	33.1	75.3	17.9	1	-0.5
比較例5	709	35.1	75.4	18.8	3	-1.1
比較例6	702	33.1	71.4	16.6	4	-1.2
比較例7	699	34.8	69.4	16.9	4	0.1

10

20

【0145】

(反りの評価結果)

光入射側透明導電層として厚み100 μmのITOが形成された比較例1およびスパッタにより酸化亜鉛層が形成された比較例5においては、透明導電層形成後には、基板の反りが発生していないが、金属電極層形成後に絶対値が1 mmを超える反りが発生していた。また、酸化亜鉛層の厚みが100 nmと小さい比較例2、および高温で酸化亜鉛層のアニールが行われた比較例6においても、同様の傾向がみられた。

30

【0146】

酸化亜鉛層の厚みが2700 nmと大きい比較例3、および酸化亜鉛層形成時の熱CVD温度が300℃と高いために酸化亜鉛のa軸の格子定数が小さい比較例2においては、金属電極層形成後の反りは小さいものの、酸化亜鉛層形成後の反りが大きくなっていた。このような太陽電池セルの量産時には酸化亜鉛層を形成した後、金属電極層を形成するまでの工程において、基板の反りによる不具合を生じ易いと考えられる。

40

【0147】

これに対して、比較例1～7と同様に厚み100 μmのシリコン基板を用いた実施例1～12および実施例17～20においては、透明導電層形成時に＋方向の反りが生じているが、この反りが金属電極形成による－方向の反りとバランスすることによって、太陽電池セルの反りが小さく抑制されている。

【0148】

熱CVDにより酸化亜鉛層が形成された実施例1～12、実施例17～20、および比較例2, 3, 6, 7における酸化亜鉛層の応力歪みパラメータSを横軸に、透明導電層形成後の基板の反り量を縦軸にプロットしたものを図9に示す。図9から明らかなように、シリコン基板の厚みが同じ場合は、透明導電層形成後の基板の反り量と酸化亜鉛層の応力

50

歪みパラメータSは線形関係を有し、応力歪みパラメータの増加とともに、反り量が単調増加している。このように、酸化亜鉛層の応力歪みパラメータを調整することによって、透明導電層形成後の基板の反り量を調整し、金属電極層による応力とバランスさせることによって、太陽電池セルの反りを低減し得ることがわかる。

【0149】

また、透明導電層の酸化亜鉛層の形成条件が同様であり、シリコン基板の厚みが異なる実施例1、13～15を対比すると、シリコン基板の厚みが薄いほど、反り量パラメータWが大きくなっており、透明導電層形成後の反り量が大きくなる傾向がみられる。一方で、基板厚みが薄いほど金属電極層形成前後での反り量の変化量も大きいため、基板厚みが小さい場合でも、応力歪みパラメータSが前記範囲であれば、シリコン基板の表裏での応力をバランスさせることで、最終的な太陽電池セルの反りを抑制できることがわかる。ただし、シリコン基板の厚みが過度に小さいと、シリコン基板自体が割れやすい上に、反り量パラメータWが過度に大きくなるため、比較例8のように太陽電池を形成できないとの不具合を生じ得る。

【0150】

(光電変換特性の評価結果)

実施例1～19においては、光入射側透明導電層として厚み100μmのITOが形成された比較例1に比して、短絡電流密度が上昇している。このことから、本発明においては、光入射側の透明導電層の厚みが大きいために吸収ロスが生じ得るものの、酸化亜鉛層の表面に微細な凹凸構造が形成されていることによる光散乱効果が吸収ロスによるデメリットを上回り、短絡電流密度が上昇しているものと推定される。また、比較例1よりも厚みの小さいシリコン基板が用いられている実施例14および15においても、比較例1よりも高い短絡電流密度が得られていることは注目すべきである。

【0151】

実施例1、10～12と比較例1とを比較すると、熱CVD法により作製された酸化亜鉛を用いることで、スパッタ法により作製した酸化亜鉛やITOを用いた場合よりも高い開放端電圧が得られていることが分かる。開放端電圧や曲線因子を決定する重要な要素の一つとして、導電型シリコン系薄膜層と透明導電層との界面の状態(例えば、トラップ密度や接合障壁高さ)がある。導電型シリコン系薄膜層と透明導電層との界面の状態は透明導電層の材料や製膜条件によって変化することから、透明導電層として酸化亜鉛を熱CVD法によって製膜することにより、良好な酸化亜鉛層／導電型シリコン系薄膜層界面が形成され得ることを示している。

【0152】

このような良好な界面が形成され得る理由の詳細は必ずしも明らかではないが、酸化亜鉛層製膜時に下地層となる導電性シリコン系薄膜層側へのダメージが抑制されること、結晶成長の初期段階から良好な特性を有する酸化亜鉛層の形成が可能であること、および、製膜時に導電型シリコン系薄膜層等がアニールされること等が考えられる。本発明においては、上記のように短絡電流に加えて、開放端電圧も増加するため、高い変換効率が実現される。

【0153】

実施例1、13～16の対比から開放端電圧は、シリコン基板の厚みによっても変化することが分かる。これは、シリコン基板の厚みが小さいほど、シリコン基板内の欠陥数が減少し、シリコン基板内での損失が低下することと対応しているものと考えられる。

【0154】

一方、スパッタ法により酸化亜鉛層が製膜され、エッチングにより凹凸構造が形成された比較例5においては、透明導電層表面に凹凸構造が形成されているために、実施例1と略同等の短絡電流密度を示すものの、開放端電圧は比較例1と同等であった。これらの結果は、開放端電圧は、導電型シリコン系薄膜層と透明導電層との界面の状態によって変化するものであり、透明導電層表面の凹凸構造により開放端電圧が増大するわけではないことを示している。

【0155】

また、各実施例および比較例の対比から、酸化亜鉛層が(0002)面方向に優先配向している場合に比して、(10-10)面、(11-20)面、または(10-11)面方向に優先配向している場合に、酸化亜鉛層と集電極との付着力が高い傾向があり、特に(11-20)面方向に優先配向している場合に、付着力増大効果が大きい傾向が読み取れる。

【0156】

熱CVDによる酸化亜鉛層の製膜条件が同様であり、酸化亜鉛層の製膜時間(膜厚)のみが異なる実施例1~4および比較例2、3を対比すると、酸化亜鉛層の膜厚が大きいほど、凹凸構造の高低差H2が大きくなり、集電極の付着力が上昇している。一方、比較例3のように、酸化亜鉛層の厚みを過度に大きくしても、集電極の付着力の向上はみられず、むしろ短絡電流密度および開放端電圧の低下により、変換効率が低下する傾向がうかがえる。

10

【0157】

実施例1と実施例5~10および比較例6とを対比すると、酸化亜鉛層製膜後に真空アニール処理をおこなうことで、光電変換特性の向上がみられるが、アニール温度が高すぎる場合は、光電変換特性が低下する傾向があることがわかる。また、実施例9においては、大気中でアニールが行われたため、キャリア密度が低下し、結果として曲線因子が低下していることがわかる。このような結果から、所定温度の減圧下でアニール処理を行うことで高い変換効率が得られることがわかる。

20

【0158】

熱CVDによる酸化亜鉛層の製膜温度が異なる実施例1、10~12および比較例4、7を対比すると、実施例1、10、11においては、酸化亜鉛が(11-20)面方向に優先配向しており、さらに製膜温度が高い実施例12、13および比較例3においては、酸化亜鉛が(10-11)面方向に優先配向する傾向が伺える。また、製膜温度の上昇とともに凹凸の高低差H2が増加する傾向がみられる。一方、製膜温度が120℃未満の比較例4においては、酸化亜鉛が(0002)面方向に優先配向しており、有効な光散乱を生じるような凹凸が形成されていないことがわかる。

【0159】

酸化亜鉛層形成時のガス供給量比が異なる実施例1、17~21を対比すると、酸化亜鉛層のキャリア密度が低い場合には曲線因子が低下し、キャリア密度が高い場合には短絡電流密度が低下する傾向があり、キャリア密度は $3 \times 10^{19} \sim 2.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の範囲内が好ましいことがわかる。また、実施例1と実施例21とを対比すると、透明導電層の結晶シリコン基板側のドーパント濃度を、透明導電層の結晶シリコン基板と反対側のドーパント濃度よりも低くすることにより、高い変換効率が得られることが分かる。

30

【符号の説明】

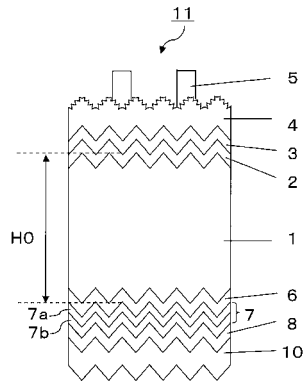
【0160】

- 1 結晶シリコン基板
- 2 i型シリコン系薄膜層
- 3 導電型シリコン系薄膜層
- 4 透明導電層
- 5 集電極
- 6 i型シリコン系薄膜層
- 7 導電型シリコン系薄膜層
- 8 透明導電層
- 10 金属電極層
- 11 結晶シリコン系太陽電池
- 12 充填剤
- 13 基材
- 14 基材

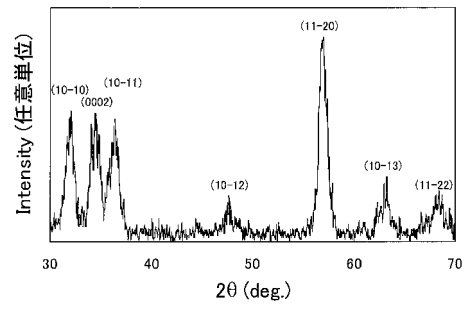
40

50

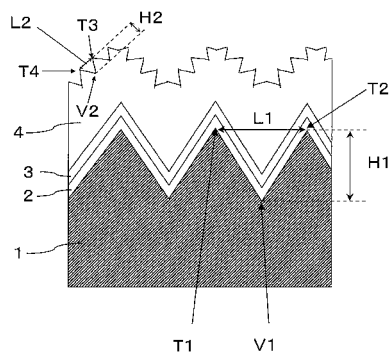
【図 1】



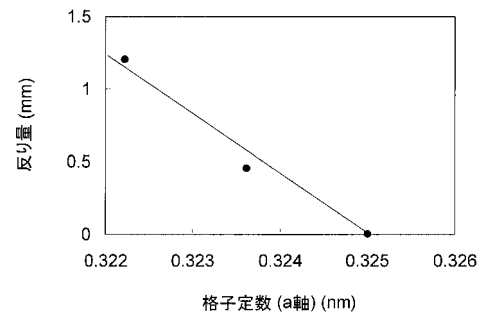
【図 3】



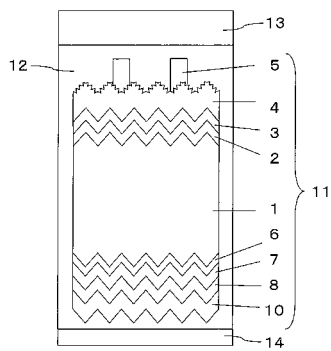
【図 2】



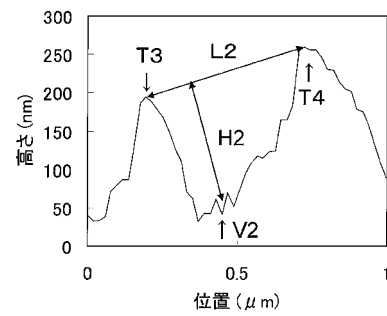
【図 4】



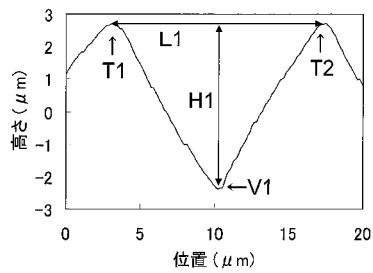
【図 5】



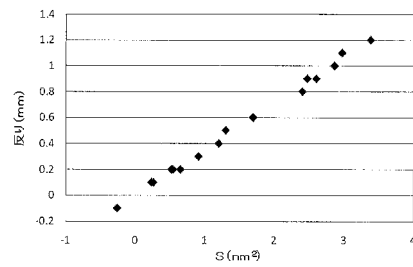
【図 7 B】



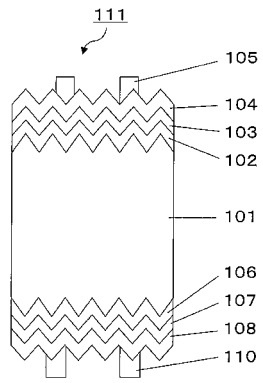
【図 6 B】



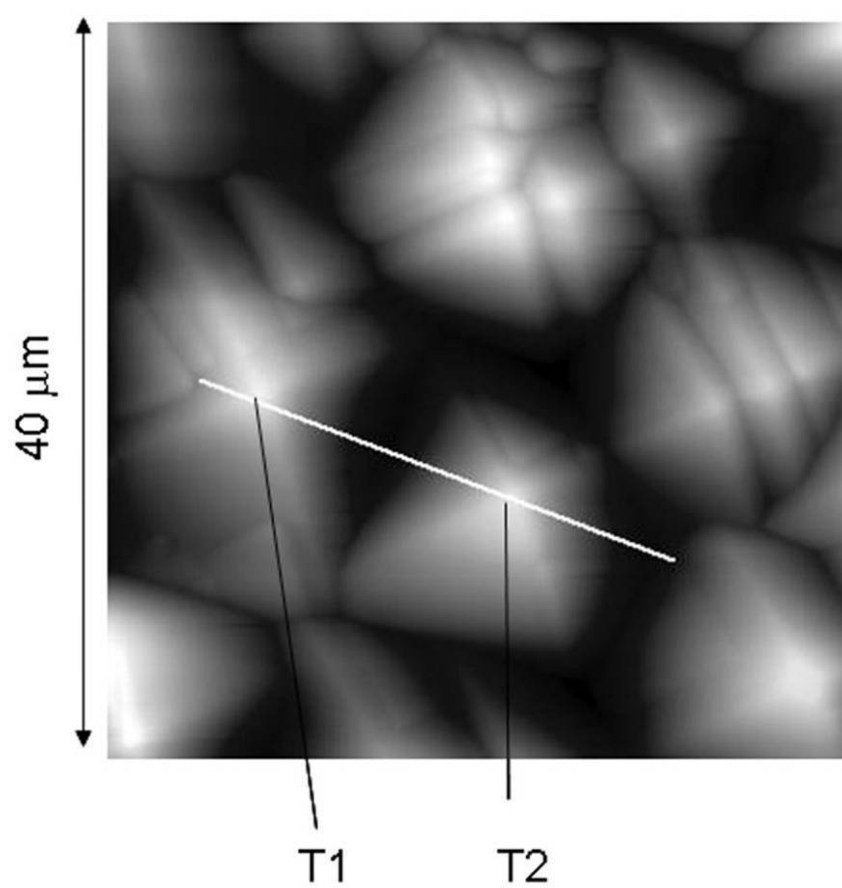
【図 9】



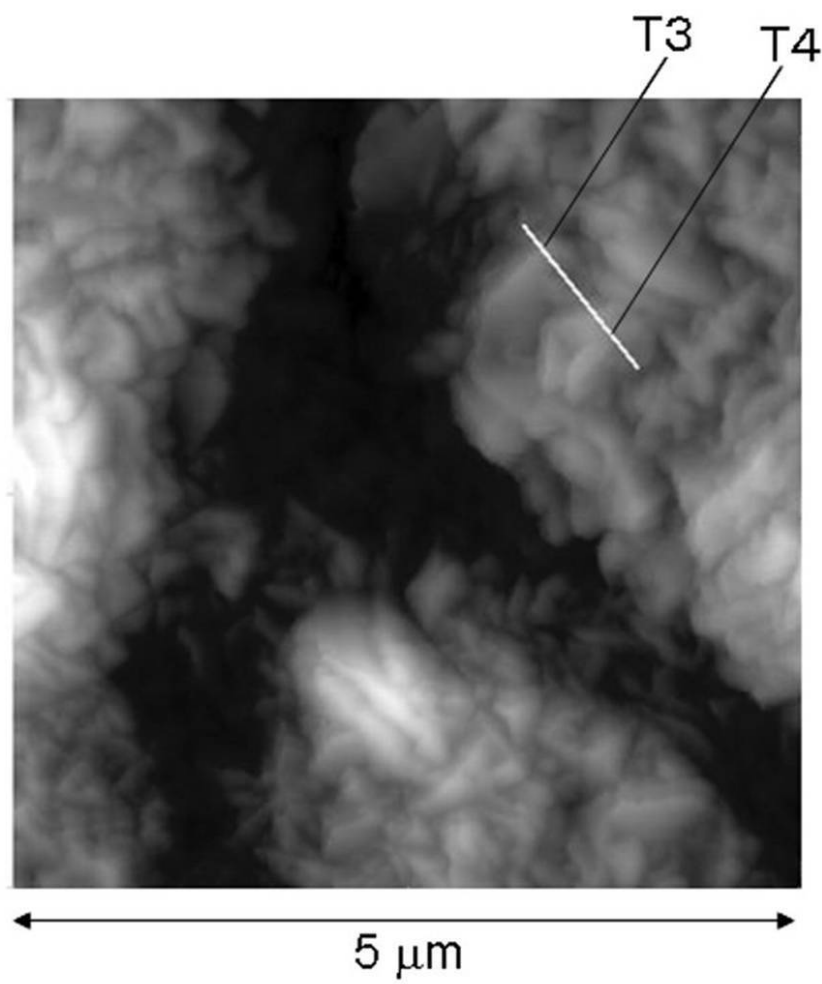
【図 10】



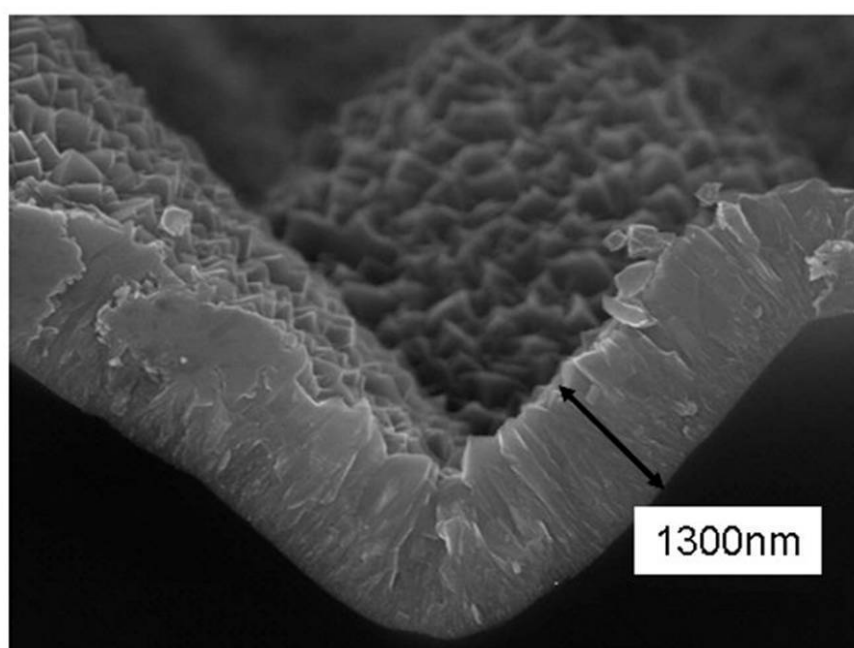
【図 6 A】



【図 7 A】



【図 8】



フロントページの続き

(72)発明者 山本 憲治
日本国大阪府摂津市鳥飼西5丁目1-1 株式会社カネカ内

審査官 山本 元彦

(56)参考文献 特開平10-135497 (JP, A)
特開平04-280975 (JP, A)
特開2001-085722 (JP, A)
特開2004-311704 (JP, A)
特開2000-252501 (JP, A)
特表平08-508368 (JP, A)
国際公開第2006/070799 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 31/06-31/078、31/18-31/20