

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5036663号
(P5036663)

(45) 発行日 平成24年9月26日 (2012. 9. 26)

(24) 登録日 平成24年7月13日 (2012. 7. 13)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 31/04 (2006.01)

H O 1 L 31/04

M

H O 1 L 31/04

W

請求項の数 12 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2008-226022 (P2008-226022)
 (22) 出願日 平成20年9月3日 (2008. 9. 3)
 (65) 公開番号 特開2010-62302 (P2010-62302A)
 (43) 公開日 平成22年3月18日 (2010. 3. 18)
 審査請求日 平成22年1月18日 (2010. 1. 18)

(73) 特許権者 000006013
 三菱電機株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号
 (74) 代理人 100089118
 弁理士 酒井 宏明
 (72) 発明者 山林 弘也
 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 三
 菱電機株式会社内
 (72) 発明者 時岡 秀忠
 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 三
 菱電機株式会社内
 (72) 発明者 山向 幹雄
 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 三
 菱電機株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜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】

絶縁性透光基板上に、透明導電膜からなる第1電極層と、非晶質半導体膜からなり光電変換を行う第1発電層と、微結晶質半導体膜からなり光電変換を行う第2発電層と、光を反射する導電膜からなる第2電極層と、がこの順で積層された薄膜太陽電池であって、

前記第1電極層は、前記第1発電層側の表面に凹凸形状を有し、

前記第1発電層は、前記第1電極層の凹凸形状に対応して前記第2発電層側に凹凸形状が形成され、その凸部の上面が前記絶縁性透光基板の面内方向と略平行な面とされていること、

を特徴とする薄膜太陽電池。

10

【請求項 2】

前記第2発電層を構成する前記微結晶質半導体膜が、前記絶縁性透光基板に垂直な方向に柱状に成長した結晶粒を主として構成されていること、

を特徴とする請求項1に記載の薄膜太陽電池。

【請求項 3】

絶縁性透光基板上に、透明導電膜からなる第1電極層と、非晶質半導体膜からなり光電変換を行う第1発電層と、透明導電膜からなる中間層と、微結晶質半導体膜からなり光電変換を行う第2発電層と、光を反射する導電膜からなる第2電極層と、がこの順で積層された薄膜太陽電池であって、

前記第1電極層は、前記第1発電層側の表面に凹凸形状を有し、

20

前記第 1 発電層は、前記第 1 電極層の凹凸形状に対応した凹凸形状を有し、
前記中間層は、前記第 1 発電層の凹凸形状に対応して前記第 2 発電層側に凹凸形状が形成され、その凸部の上面が前記絶縁性透光基板の面内方向と略平行な面とされていること、
を特徴とする薄膜太陽電池。

【請求項 4】

前記第 2 発電層を構成する前記微結晶質半導体膜が、前記絶縁性透光基板に垂直な方向に柱状に成長した結晶粒を主として構成されていること、
を特徴とする請求項 3 に記載の薄膜太陽電池。

【請求項 5】

絶縁性透光基板上に、透明導電膜からなる第 1 電極層と、非晶質半導体膜からなり光電変換を行う第 1 発電層と、微結晶質半導体膜からなり光電変換を行う第 2 発電層と、光を反射する導電膜からなる第 2 電極層と、がこの順で積層された薄膜太陽電池の製造方法であって、

前記絶縁性透光基板上に、表面に凹凸形状を有する前記第 1 電極層を形成する第 1 工程と、

前記第 1 電極層上に、前記第 1 発電層を前記第 1 電極層の表面凹凸形状に対応した凹凸形状に形成する第 2 工程と、

前記第 1 発電層上に、犠牲膜を形成する第 3 工程と、

前記犠牲膜と前記第 1 発電層とをエッチングバックして前記第 1 発電層表面の凹凸形状の凸部を露出させるとともに該凸部の先端部を平坦化する第 4 工程と、

前記犠牲膜を除去する第 5 工程と、

前記第 1 発電層上に、前記第 2 発電層を形成する第 6 工程と、

前記第 2 発電層上に、前記第 2 電極層を形成する第 7 工程と、

を含むことを特徴とする薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項 6】

前記犠牲膜がレジストまたはアクリル樹脂からなり、

前記第 4 工程では、ハロゲン系ガスまたは前記ハロゲン系ガスに酸素ガスまたはヘリウムガスを混合させたエッチングガスを用いて、前記犠牲膜に対する前記第 1 発電層のエッチング選択比が 1 以上の条件で反応性イオンエッチングによりエッチングバックを行うこと、

を特徴とする請求項 5 に記載の薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項 7】

前記犠牲膜の膜厚寸法は、前記第 1 発電層における凹凸形状の凸部の平均高さ寸法の 1 倍以上であること、

を特徴とする請求項 5 に記載の薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項 8】

前記第 2 発電層として、前記絶縁性透光基板に垂直な方向に柱状に成長した結晶粒を主として構成される微結晶質半導体膜を形成すること、

を特徴とする請求項 5 に記載の薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項 9】

絶縁性透光基板上に、透明導電膜からなる第 1 電極層と、非晶質半導体膜からなり光電変換を行う第 1 発電層と、透明導電膜からなる中間層と、微結晶質半導体膜からなり光電変換を行う第 2 発電層と、光を反射する導電膜からなる第 2 電極層と、がこの順で積層された薄膜太陽電池の製造方法であって、

前記絶縁性透光基板上に、凹凸形状を有する前記第 1 電極層を形成する第 1 工程と、

前記第 1 電極層上に、前記第 1 発電層を前記第 1 電極層の表面凹凸形状に対応した凹凸形状に形成する第 2 工程と、

前記第 1 発電層上に、前記中間層を前記第 1 発電層の表面凹凸形状に対応した凹凸形状に凹凸形状に形成する第 3 工程と、

10

20

30

40

50

前記中間層上に、犠牲膜を形成する第４工程と、
前記犠牲膜と前記中間層とをエッチングバックして前記中間層表面の凹凸形状の凸部を露出させるとともに該凸部の先端部を平坦化する第５工程と、
前記犠牲膜を除去する第６工程と、
前記中間層上に、前記第２発電層を形成する第７工程と、
前記第２発電層上に、前記第２電極層を形成する第８工程と、
を含むことを特徴とする薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項１０】

前記犠牲膜がレジストまたはアクリル樹脂からなり、
前記第５工程では、ハロゲン系ガスまたは前記ハロゲン系ガスに酸素ガスまたはヘリウムガスを混合させたエッチングガスを用いて、前記犠牲膜に対する前記中間層のエッチング選択比が１以上の条件で反応性イオンエッチングによりエッチングバックを行うこと、
を特徴とする請求項９に記載の薄膜太陽電池の製造方法。

10

【請求項１１】

前記犠牲膜の膜厚寸法は、前記中間層における凹凸形状の凸部の平均高さ寸法の１倍以上であること、
を特徴とする請求項９に記載の薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項１２】

前記第２発電層として、前記絶縁性透光基板に垂直な方向に柱状に成長した結晶粒を主として構成される微結晶質半導体膜を形成すること、
を特徴とする請求項９に記載の薄膜太陽電池の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、薄膜太陽電池およびその製造方法に関し、特に非晶質（アモルファス）半導体薄膜光電変換層と微結晶半導体薄膜光電変換層を有する薄膜太陽電池およびその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【０００２】

近年、単結晶シリコン太陽電池レベルの高く安定した光電変換効率と、アモルファスシリコン太陽電池レベルの大面积化、低コスト化を兼ね備えた太陽電池を実現するために、光電変換層への微結晶シリコンの使用が検討されている。特にアモルファスシリコンを作製する場合と同様の化学的気相成長法（以下、ＣＶＤ法と呼ぶ）による薄膜形成技術を用いて、微結晶シリコン薄膜光電変換層を形成した薄膜太陽電池が注目されている。

30

【０００３】

しかし、上記の方法により作製された微結晶シリコン薄膜太陽電池の光電変換効率は、アモルファスシリコン太陽電池の光電変換効率と比較して同等レベルでしかない。その大きな要因として、得られた微結晶シリコン薄膜層中の欠陥密度が高いことが挙げられる。この欠陥密度が高い原因として、従来構造では微結晶シリコン層が成膜される表面には、光散乱用のテクスチャ構造として凹凸形状を有する透明導電膜が形成されており、微結晶シリコン層の形成にあたって、その凹凸形状が影響して膜品質を大幅に低下させる、ということがある。すなわち、透明導電膜の凹凸は、その上に形成される微結晶シリコン層に誘起される構造欠陥を増大させ、膜厚方向におけるキャリア輸送特性を劣化させる。

40

【０００４】

特に太陽電池においては、半導体膜における結晶粒界部がリーク電流の発生経路や光励起キャリアの再結合消滅領域となるため、結晶シリコン薄膜層の結晶粒径が小さいことによる結晶粒界の増加や、成長結晶粒同士の衝突による結晶粒界の生成は、開放電圧特性の低下や曲線因子の低下を招いていた。したがって、結晶質半導体層中の欠陥を低減するためには、結晶質半導体層が成膜される透明導電膜の表面の凹凸をできるだけ小さくすればよいのは明らかである。しかしながら、透明導電膜の表面の凹凸形状には、光の乱反射を

50

生じさせてシリコン膜中における光路長を大きくすることで、光電変換層における光吸収により発生する電流値を増大させる、いわゆる光閉じ込め効果という重要な機能がある。

【0005】

そこで、光閉じ込め効果と結晶質半導体層の膜品質とを両立させる方法として、透明導電膜の表面の凹凸形状を緩和させることが検討されている。例えば特許文献1には、凹凸を有する受光面側透明電極をエッチングして、凹凸を緩和することが開示されている。また、特許文献2には、凹凸形状を有する透明導電膜の上に、該凹凸形状を緩和するように1nm～10nmの厚みの絶縁膜を形成することが開示されている。また、特許文献3には、非晶質シリコン系薄膜光電変換層の膜厚を厚くすることで凹凸形状を緩和することが開示されている。

10

【0006】

【特許文献1】特開2000-252499号公報

【特許文献2】特公平5-74951号公報

【特許文献3】特開2004-260014号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、上述したように凹凸形状を緩和する技術には、いくつかの問題が存在する。特許文献1の技術では、受光面側透明電極の凹凸形状を緩和させると光閉じ込め効果が弱まるため、光電変換効率の高効率化は望めない。また、特許文献2の技術では、対象が非晶質シリコンであり、1nm～10nm程度の膜厚では微結晶シリコンの形成に対しては殆ど効果がない。また、特許文献3の技術のように非晶質層を厚くした場合には、入射光が非晶質層により多く吸収され、微結晶シリコン系薄膜光電変換層の短絡電流が大きく低下する、という問題がある。

20

【0008】

本発明は、上記に鑑みてなされたものであって、非晶質半導体薄膜光電変換層と微結晶半導体薄膜光電変換層とを有する薄膜太陽電池において、光散乱用のテクスチャ構造による良好な光閉じこめ効果を有するとともに該テクスチャ構造に起因した光電変換特性の低下が防止された、高い光電変換効率を有する薄膜太陽電池およびその製造方法を得ることを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0009】

上述した課題を解決し、目的を達成するために、本発明にかかる薄膜太陽電池は、絶縁性透光基板上に、透明導電膜からなる第1電極層と、非晶質半導体膜からなり光電変換を行う第1発電層と、微結晶質半導体膜からなり光電変換を行う第2発電層と、光を反射する導電膜からなる第2電極層と、がこの順で積層された薄膜太陽電池であって、前記第1電極層は、前記第1発電層側の表面に凹凸形状を有し、前記第1発電層は、前記第1電極層の凹凸形状に対応して前記第2発電層側に凹凸形状が形成され、その凸部の上面が前記絶縁性透光基板の面内方向と略平行な面とされていること、を特徴とする。

【発明の効果】

40

【0010】

この発明によれば、光電変換層として非晶質半導体薄膜光電変換層と微結晶半導体薄膜光電変換層とを有する薄膜太陽電池において、光閉じ込め効果による光電変換層における光吸収量の増大と、微結晶半導体薄膜光電変換層中の膜厚方向における良好なキャリア輸送特性と、の両立が可能となり、高い光電変換効率を有する薄膜太陽電池を実現することができる、という効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下に、本発明にかかる薄膜太陽電池およびその製造方法の実施の形態を図面に基づいて詳細に説明する。なお、本発明は以下の記述に限定されるものではなく、本発明の要旨

50

を逸脱しない範囲において適宜変更可能である。また、以下に示す図面においては、理解の容易のため、各部材の縮尺が実際とは異なる場合がある。各図面間においても同様である。

【 0 0 1 2 】

実施の形態 1 .

図 1 は、本発明の実施の形態 1 にかかるタンデム型の薄膜太陽電池である薄膜太陽電池モジュール（以下、モジュールと呼ぶ）10の概略構成を示す平面図である。図 2 - 1 は、モジュール 10 の断面構造を説明するための図であり、図 1 の線分 A - A' における要部断面図である。

【 0 0 1 3 】

10

図 1、図 2 - 1 に示すように、実施の形態 1 にかかるモジュール 10 は、短冊状（矩形状）のセル C を複数備え、これらのセル C が電氣的に直列に接続された構造を有する。セル C は、図 2 - 1 に示すように絶縁性透光基板 1、絶縁性透光基板 1 上に形成され第 1 の電極層となる透明電極層 2、透明電極層 2 上に形成される第 1 発電層 3、第 1 発電層 3 上に形成される第 2 発電層 4、第 2 発電層 4 上に形成され第 2 の電極層となる裏面電極層 5、を備える。

【 0 0 1 4 】

絶縁性透光基板 1 上に形成された透明電極層 2 には、絶縁性透光基板 1 の短手方向と略平行な方向に延在するとともに絶縁性透光基板 1 に達するストライプ状の第 1 の溝 G 1 が形成されている。この第 1 の溝 G 1 の部分に第 1 発電層 3、第 2 発電層 4 が埋め込まれることで、透明電極層 2 が隣接するセル C に跨るようにセル毎に分離されて形成されている。また、透明電極層 2 上に形成された第 1 発電層 3 および第 2 発電層 4 には、第 1 の溝 G 1 と異なる箇所において絶縁性透光基板 1 の短手方向と略平行な方向に延在するとともに透明電極層 2 に達するストライプ状の第 2 の溝 G 2 が形成されている。この第 2 の溝 G 2 の部分に裏面電極層 5 が埋め込まれることで、裏面電極層 5 が透明電極層 2 に接続される。そして、該透明電極層 2 が隣接するセルに跨っているため、裏面電極層 5 と隣接するセルの透明電極層 2 とが電氣的に接続されている。

20

【 0 0 1 5 】

また、裏面電極層 5、第 2 発電層 4 および第 1 発電層 3 には、第 1 の溝 G 1 および第 2 の溝 G 2 とは異なる箇所、透明電極層 2 に達するストライプ状の第 3 の溝 G 3 が形成されて、各セル C が分離されている。このように、セル C の透明電極層 2 が、隣接するセル C の裏面電極層 5 と接続することによって、隣接するセル C が電氣的に直列接続している。

30

【 0 0 1 6 】

透明電極層 2 は、アルミニウム（Al）をドーパントとして含む膜厚 1 μm の酸化亜鉛（ZnO）膜により構成されている。また、透明電極層 2 は、第 1 発電層 3 側の表面に凹凸形状が形成された表面テクスチャ構造を有する。このテクスチャ構造は、入射した太陽光を散乱させ、第 1 発電層 3 および第 2 発電層 4 での光利用効率を高める機能を有する。

【 0 0 1 7 】

なお、本実施の形態では透明電極層 2 として Al ドーパントした ZnO 膜を用いるが、透明電極層 2 はこれに限定されることなく、ドーパントとしてアルミニウム（Al）、ガリウム（Ga）、インジウム（In）、ホウ素（B）、イットリウム（Y）、シリコン（Si）、ジルコニウム（Zr）、チタン（Ti）から選択した少なくとも 1 種類以上の元素を用いた ZnO 膜またはこれらを積層して形成した透明導電膜であってもよく、光透過性を有している透明導電膜であればよい。また、ZnO 膜以外に、酸化インジウム（In₂O₃）、酸化スズ（SnO₂）の何れかを主成分とする材料からなる膜を使用しても良い。

40

【 0 0 1 8 】

第 1 発電層 3 と第 2 発電層 4 は、PN 接合または PIN 接合を有し、入射する光により発電を行う薄膜半導体層が 1 層以上積層されて構成される。第 1 発電層 3 は、非晶質シリ

50

コン系薄膜からなる光電変換層であり、図 2 - 2 に示すように透明電極層 2 側から P 型のアモルファス炭化シリコン膜 (a - SiC 膜) 6、I 型のアモルファスシリコン膜 (a - Si 膜) 7、N 型のアモルファスシリコン膜 (a - Si 膜) 8 を備え、pin 接合を形成している。図 2 - 2 は、モジュール 10 における透明電極層 2 と第 1 発電層 3 との形状を説明するための断面図である。

【0019】

透明電極層 2 の表面は、光散乱用のテクスチャ構造として小さな凸部 2 a を有する凹凸形状が形成されている。第 1 発電層 3 は、小さな凸部 3 a を有し、透明電極層 2 の表面の凹凸形状に対応した凹凸形状に設けられている。そして、第 2 発電層 4 側の表面における凹凸形状の凸部 3 a の先端部が平坦化され、該凸部 3 a の上面が絶縁性透光基板 1 の面内方向と略平行な面とされている。すなわち、第 1 発電層 3 表面の凹凸形状の高低差は、透明電極層 2 の表面に形成されている凹凸形状の高低差と比べて緩和されている。

10

【0020】

第 2 発電層 4 は、微結晶シリコン系薄膜光電変換層であり、第 1 発電層 3 側から P 型の微結晶シリコン膜 (μ c - Si 膜)、I 型の微結晶シリコン膜 (μ c - Si 膜)、N 型の微結晶シリコン膜 (μ c - Si 膜) を備え (図示せず)、pin 接合を形成している。

【0021】

裏面電極層 5 は、第 1 発電層 3 および第 2 発電層 4 と異なる形状・位置でパターニングされている。裏面電極層 5 は、膜厚 200 nm のアルミニウム (Al) 膜により構成されている。なお、本実施の形態では裏面電極層 5 としてアルミニウム (Al) 膜を形成するが、裏面電極層 5 はこれに限定されるものではなく、金属電極として高反射率を有する銀 (Ag) を用いてもよく、またこれらを積層して形成してもよい。また、シリコンへの金属拡散を防止するために酸化亜鉛 (ZnO)、酸化インジウムスズ (ITO)、酸化スズ (SnO_2) 等の透明導電膜を形成してもよい。

20

【0022】

ここで、このような実施の形態 1 にかかるモジュール 10 の動作の概略について説明する。絶縁性透光基板 1 の裏面 (セル C が形成されていない方の面) から太陽光が入射すると、第 1 発電層 3 および第 2 発電層 4 で自由キャリアが生成され、電流が発生する。各セル C で発生した電流は、透明電極層 2 と裏面電極層 5 とを介して隣接するセル C に流れ込み、モジュール 10 全体の発電電流を生成する。

30

【0023】

このモジュール 10 においては、光電変換層が非晶質シリコン系薄膜光電変換層である第 1 発電層 3 と微結晶シリコン系薄膜光電変換層である第 2 発電層 4 とを積層した多層型薄膜光電変換素子構造のセル C を有し、各セル C が電氣的に直列に接続されている。このため、薄膜太陽電池としての短絡電流は、各セル C で発生する電流値のうち最も小さな値で制限される。したがって、各セル C の電流値は均等であるほど好ましく、さらに電流の絶対値が大きいほど光電変換効率の向上が期待できる。

【0024】

以上のように構成された実施の形態 1 にかかる薄膜太陽電池では、透明電極層 2 の表面は、光散乱用のテクスチャ構造として小さな凸部 2 a を有する凹凸形状が形成されている。絶縁性透光基板 1 側から入射してきた光は、凹凸形状が形成された透明電極層 2 と第 1 発電層 3 との界面で散乱された後に第 1 発電層 3 に入射するので、第 1 発電層 3 に概ね斜めに入射する。そして、第 1 発電層 3 に斜めに光が入射することにより、光の実質的な光路が延びて発電層における光の吸収量が増大するため、薄膜太陽電池の光電変換特性が向上して出力電流が増加する。これにより、良好な光拡散効果を有する、変換効率に優れた薄膜太陽電池が実現されている。

40

【0025】

また、以上のような実施の形態 1 にかかる薄膜太陽電池によれば、第 1 発電層 3 表面の凸部 3 a の先端部が平坦化されており、第 1 発電層 3 表面の凹凸形状が緩和されているため、第 1 発電層 3 表面の凹凸形状が第 2 発電層 4 の微結晶半導体膜の結晶成長に及ぼす影

50

響が抑制され、光散乱用のテクスチャ構造に起因した微結晶半導体膜中の構造欠陥を減少させることができる。これにより、第2発電層4の微結晶半導体膜は欠陥の少ない良好な膜質を有し、微結晶半導体膜中の構造欠陥による膜厚方向に対するキャリア輸送特性の劣化を低減することができる。

【0026】

そして、非晶質シリコン系薄膜である第1発電層3の膜厚を薄くした場合においても、その上に積層する第2発電層4の微結晶シリコン系薄膜は欠陥の少ない良好な膜質を有するため、セルCの電流値の制御を非晶質シリコン系薄膜である第1発電層3の膜厚により制御することが容易となり、制御性に優れた薄膜太陽電池が実現できる。

【0027】

したがって、実施の形態1にかかる薄膜太陽電池によれば、光散乱用のテクスチャ構造の光閉じ込め効果による光電変換層における光吸収量の増大と、微結晶半導体薄膜光電変換層中の膜厚方向に対する良好なキャリア輸送特性と、を両立した高い光電変換効率を有する薄膜太陽電池が実現されている。

【0028】

なお、上記においては第1発電層3に非晶質シリコンを使用する場合について説明したが、非晶質シリコンゲルマニウムや非晶質シリコンカーバイド等の非晶質シリコン系の半導体膜からなるp i n構造の第1発電層3と、シリコンゲルマニウムやシリコンカーバイド等の結晶質シリコン系の半導体膜からなるp i n構造の第2発電層4と、を積層したタンデム型のモジュール10とすることもできる。発電層をこのようなp i n構造とすることにより良好な出力特性が得られる。

【0029】

つぎに、上記のように構成された実施の形態1にかかるモジュール10の製造方法について説明する。図3-1～図3-8は、実施の形態1にかかるモジュール10の製造工程を説明するための断面図であり、図1の線分A-A'に対応する断面図である。

【0030】

はじめに絶縁性透光基板1を準備する。絶縁性透光基板1としては、例えば平板状のガラス基板を用いる（以下ガラス基板1と記載）。本実施の形態では、ガラス基板1として無アルカリガラス基板を用いた場合について説明する。また、ガラス基板1として安価な青板ガラス基板を用いてもよいが、この場合には基板からのアルカリ成分の拡散を防止するためにプラズマ化学気相成長（PCVD）法によりアンダーコート層としてSiO₂膜を100nm程度の膜厚で形成するのがよい。

【0031】

次に、ガラス基板1の一面側に、第1の電極層となる透明電極層2を形成する（図3-1）。透明電極層2としては、例えばアルミニウム（Al）をドーパントとして含む膜厚1μmの酸化亜鉛（ZnO）膜をDCスパッタリング法で堆積形成する。

【0032】

なお、本実施の形態では透明電極層2としてAlドーパントしたZnO膜を用いるが、透明電極層2はこれに限定されることなく、ドーパントとしてアルミニウム（Al）、ガリウム（Ga）、インジウム（In）、ホウ素（B）、イットリウム（Y）、シリコン（Si）、ジルコニウム（Zr）、チタン（Ti）から選択した少なくとも1種類以上の元素を用いたZnO膜またはこれらを積層して形成した透明導電膜であってもよく、光透過性を有している透明導電膜であればよい。また、ZnO膜以外に、酸化インジウム（In₂O₃）、酸化スズ（SnO₂）の何れかを主成分とする材料からなる膜を使用しても良い。

【0033】

また、上記においてはDCスパッタリング法により透明電極層2を形成する場合について説明したが、透明電極層2の形成方法はこれに限定されるものではなく、真空蒸着法、イオンプレーティング法などの物理的方法や、スプレー法、ディップ法、CVD法などの化学的方法を用いても良い。

10

20

30

40

50

【0034】

その後、透明電極層2を形成したガラス基板1を、例えば1%の塩酸(HCl)水溶液中に30秒間程度浸した後、1分以上の純水洗浄を行い、乾燥させる。このエッチング処理により、透明電極層2の表面を粗面化して、透明電極層2の表面に小さな凸部2aを形成する(図3-2)。これにより、透明電極層2の表面に例えば平均深さが100nm以上の凹凸形状が形成される。ただし、 SnO_2 、 ZnO 等の透明電極層2をCVD法により形成した場合には自己組織的に透明電極層2の表面に凹凸が形成されるため、希塩酸を用いたエッチングによる凹凸の形成は必要ない。

【0035】

次に、透明電極層2の一部を絶縁性透光基板1の短手方向と略平行な方向のストライプ状に切断・除去して、透明電極層2を短冊状にパターニングし、複数の透明電極層2に分離する(図3-2)。透明電極層2のパターニングは、レーザスクライプ法により、絶縁性透光基板1の短手方向と略平行な方向に延在して絶縁性透光基板1に達するストライプ状の第1の溝G1を形成することで行う。なお、このようにガラス基板1上に基板面内で互いに分離された複数の透明電極層2を得るには、写真製版などで形成したレジストマスクを用いてエッチングする方法や、メタルマスクを用いた蒸着法などの方法でも可能である。

【0036】

次に、第1の溝G1を含む透明電極層2上に第1発電層3をプラズマCVD法により形成する。本実施の形態では、第1発電層3として、透明電極層2側からP型のアモルファス炭化シリコン膜(a-SiC膜)6、I型のアモルファスシリコン膜(a-Si膜)7、N型のアモルファスシリコン膜(a-Si膜)8を順次形成する(図3-3)。ここで、第1発電層3は透明電極層2の表面形状に対応して形成されるため、第1発電層3の表面には透明電極層2の表面形状に起因した凸部3aを有する凹凸形状が形成される。

【0037】

次に、このようにして積層された第1発電層3上に、後述するエッチングにおいて犠牲膜となるコート膜9を形成する(図3-4)。コート膜9の高さは、コート膜9の表面が凸部3aの高さHを上回る程度とすることが好ましく、コート膜9の膜厚寸法は、第1発電層3における凹凸形状の凸部3aの平均高さ寸法の1倍以上とすることが好ましい。コート膜9の膜厚寸法をこのような寸法とすることにより、エッチングバック後の突起の最大高さと最小値高さの差を小さく加工することができる。このコート膜の膜厚は、凸部の高さを覆う範囲で薄い方が突起の平坦化に有効であり、形成後の膜厚均一性も向上する。ここで、凸部3aの高さHは、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。この凸部3aの高さHは、凸部山頂から凹部谷底までの高さを基準とした高さである。凸部3aの平均高さ寸法は、原子間力顕微鏡により $10 \mu\text{m}^2$ にわたって表面凹凸形状の測定により得られた表面形状波形から求めた値からなり、日本工業規格JIS B 0602-1994で規定された表面凹凸の算術平均値Raを平均高さ寸法として算出した高さである。コート膜9の材料としては、例えばレジストを用いることができる。レジストは粘性が比較的小さいため、第1発電層3の表面を平坦に覆うことができる。

【0038】

次に、平行平板型反応性イオンエッチング(RIE: Reactive Ion Etching)法を用いたエッチングを行い、第1発電層3の凸部3aの一部とコート膜9と、詳しくはN型のa-Si膜8とI型のa-Si膜7との一部と、コート膜9とをエッチングバックする(図3-5)。この際、コート膜9と、第1発電層3の凸部3aと、が同一のエッチング速度でエッチングされるようにエッチング条件を調節する。詳しくは、コート膜9と、N型のa-Si膜8と、I型のa-Si膜7と、が同一のエッチング速度でエッチングされるようにエッチング条件を調節する。このように各部のエッチング速度を同一とすることにより、各部のエッチング後の高さを略均一にすることができる。

【0039】

また、コート膜9と第1発電層3とのエッチング速度が同一でなくても、例えばコート

10

20

30

40

50

膜 9 に対する第 1 発電層 3 のエッチング選択比が 1 以上の条件となるようにエッチング条件を調節することが好ましい。このような条件に調節することにより、第 1 発電層 3 の凸部 3 a が平坦化される前にコート膜 9 がエッチングされて無くなることを防止して凸部 3 a をエッチングバックすることができる。

【 0 0 4 0 】

そして、凸部 3 a の先端部が概ねエッチングされて凸部 3 a の先端部が平坦化されるとともに凸部 3 a の上面において所望の平坦度が得られ、コート膜 9 が表面に適度に残っている時点でエッチングを終了する。これにより、凸部 3 a の上面は、絶縁性透光基板 1 の面内方向と略平行な面とされる。上述したように各部を同一のエッチング速度でエッチングすることにより各部のエッチング後の高さを略均一にすることができ、第 1 発電層 3 の凸部 3 a の上部を除去して、凸部 3 a の上面を容易且つ確実に平坦化することができる。これにより、凸部 3 a の上面においては N 型の a - S i 膜 8 と I 型の a - S i 膜 7 とからなる平坦な面が得られる。

【 0 0 4 1 】

本実施の形態では、エッチング方法として平行平板型 R I E 法を使用し、コート膜 9 としてレジストを採用した。レジストを平行平板型 R I E 法によりエッチングする場合、使用するエッチングガスにおけるフッ素系ガスと酸素ガスとの供給ガス比を調整することにより、レジストとシリコン薄膜とのエッチング速度を容易に調整することが可能であるため制御性が良い。このときのエッチングガスとしては、例えば四フッ化メタン (CF_4)、トリフルオロメタン (CHF_3)、六フッ化エタン (C_2F_6)、八フッ化プロパン (C_3F_8)、四塩化炭素 (CCl_4)、六フッ化硫黄 (SF_6) など、ハロゲンを含むハロゲン系ガス単体、及びこのガスに酸素 (O_2) またはヘリウム (He) を混合したエッチングガスを用いることが可能である。

【 0 0 4 2 】

本実施の形態では、レジストと非晶質シリコンとを同一のエッチング速度でエッチングするために、 CF_4 と He とを混合させたエッチングガスによりエッチングを行なう。そしてエッチング後、表面に残存するコート膜 9 (レジスト) を、例えば酸素プラズマ処理や薬液処理により別途除去する (図 3 - 6)。

【 0 0 4 3 】

次に、第 1 発電層 3 上に第 2 発電層 4 を P C V D 法により形成する (図 3 - 7)。本実施の形態では、第 2 発電層 4 として、第 1 発電層 3 側から P 型の微結晶シリコン膜 ($\mu\text{c-Si}$ 膜)、I 型の微結晶シリコン膜 ($\mu\text{c-Si}$ 膜)、N 型の微結晶シリコン膜 ($\mu\text{c-Si}$ 膜) を順次形成する (図示せず)。なお、本実施の形態では、コート膜 9 (レジスト) 除去後に第 2 発電層 4 を形成するが、第 2 発電層 4 を形成する前に、I 型の a - S i 膜 7 からなる平坦な面を P I N 接合とするために、N 型の a - S i 膜または N 型の $\mu\text{c-Si}$ 膜を 30 nm 以下程度形成してもよい。また、第 1 発電層 3 と第 2 発電層 4 との間に、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化インジウムスズ (ITO)、酸化スズ (SnO_2)、一酸化ケイ素 (SiO) 等の透光性を有する導電膜からなる中間層を形成しても良い。

【 0 0 4 4 】

そして、このようにして積層形成された半導体層 (第 1 発電層 3、第 2 発電層 4) に、透明電極層 2 と同様にレーザスクライブによってパターンニングを施す。すなわち、半導体層 (第 1 発電層 3、第 2 発電層 4) の一部を絶縁性透光基板 1 の短手方向と略平行な方向のストライプ状に切断・除去して、半導体層 (第 1 発電層 3、第 2 発電層 4) を短冊状にパターンニングし、分離する。半導体層 (第 1 発電層 3、第 2 発電層 4) のパターンニングは、レーザスクライブ法により、第 1 の溝 G 1 と異なる箇所に、絶縁性透光基板 1 の短手方向と略平行な方向に延在して透明電極層 2 に達するストライプ状の第 2 の溝 G 2 を形成することで行う。

【 0 0 4 5 】

次に、第 2 発電層 4 上に第 2 の電極層となる裏面電極層 5 をスパッタリング法により形成する (図 3 - 8)。裏面電極層 5 としては、例えば膜厚 200 nm のアルミニウム (A

10

20

30

40

50

1) 膜をスパッタリング法で堆積形成する。本実施の形態では裏面電極層 5 として膜厚 200 nm のアルミニウム (Al) 膜を形成するが、裏面電極層 5 はこれに限定されるものではなく、金属電極として高反射率を有する銀 (Ag) を用いてもよく、またこれらを積層して形成してもよい。また、シリコンへの金属拡散を防止するために酸化亜鉛 (ZnO)、酸化インジウムスズ (ITO)、酸化スズ (SnO₂) 等の透明導電膜を形成してもよい。

【0046】

裏面電極層 5 の形成後、裏面電極層 5 および半導体層 (第 1 発電層 3、第 2 発電層 4) の一部を絶縁性透光基板 1 の短手方向と略平行な方向のストライプ状に切断・除去して、金属層および半導体層 (第 1 発電層 3、第 2 発電層 4) を短冊状にパターンニングして複数のセル C に分離する。金属層および半導体層 (第 1 発電層 3、第 2 発電層 4) のパターンニングは、レーザスクライプ法により、第 1 の溝 G 1 および第 2 の溝 G 2 とは異なる箇所に、絶縁性透光基板 1 の短手方向と略平行な方向に延在して透明電極層 2 に達するストライプ状の第 3 の溝 G 3 を形成することで行う。なお、反射率の高い裏面電極層 5 にレーザを直接吸収させるのは困難なので、半導体層 (第 1 発電層 3、第 2 発電層 4) にレーザ光エネルギーを吸収させて、半導体層 (第 1 発電層 3、第 2 発電層 4) とともに金属層を局所的に吹き飛ばすことによって複数のセル C に対応させて分離される。以上により、図 2 - 1 に示すようなセル C を有するモジュール 10 が形成される。

【0047】

上述した実施の形態 1 にかかる薄膜太陽電池の製造方法により作製した薄膜太陽電池に対して、ソーラーシミュレーターを用いてそれぞれ、AM (エア・マス) 1.5 の光を 100 mW/cm² の光量で基板側から入射して短絡電流 (mA/cm²) を測定し、太陽電池としての特性を評価した。その結果、開放電圧が 1.35 V、短絡電流が 12.5 mA/cm²、曲線因子が 0.74、そして光電変換効率が 12.5% であり、良好な出力特性が得られていることが確認された。

【0048】

また、 μc -Si 膜層の結晶性を定量的に調べるために、上記の製造プロセスにおいて第 2 発電層 4 として、P 型の微結晶シリコン膜 (μc -Si 膜)、I 型の微結晶シリコン膜 (μc -Si 膜) まで形成したものについて X 線回折を行ったところ、(220) X 線回折ピークの積分強度 I_{220} と (111) X 線回折ピークの積分強度 I_{111} の比 I_{220}/I_{111} とが 4.0 であり、 μc -Si 膜層が基板に垂直な方向に柱状に成長した結晶粒により主として構成されていることが解った。このような構造を有することにより、結晶質半導体層中の欠陥が低減されることによる膜厚方向に対する良好なキャリア輸送が可能となり、高い光電変換効率を得られる。

【0049】

以上のような実施の形態 1 にかかる薄膜太陽電池の製造方法によれば、透明電極層 2 の表面に、光散乱用のテクスチャ構造として小さな凸部 2a を有する凹凸形状を形成する。絶縁性透光基板 1 側から入射してきた光は、凹凸形状が形成された透明電極層 2 と第 1 発電層 3 との界面で散乱された後に第 1 発電層 3 に入射し、第 1 発電層 3 に概ね斜めに入射する。そして、第 1 発電層 3 に斜めに光が入射することにより、光の実質的な光路が延びて発電層における光の吸収量が増大するため、薄膜太陽電池の光電変換特性が向上して出力電流が増加する。したがって、実施の形態 1 にかかる薄膜太陽電池の製造方法によれば、良好な光拡散効果を有する、変換効率に優れた薄膜太陽電池を作製することができる。

【0050】

また、以上のような実施の形態 1 にかかる薄膜太陽電池の製造方法によれば、第 1 発電層 3 表面の凸部 3a の先端部を平坦化し、第 1 発電層 3 表面の凹凸形状を緩和するため、第 1 発電層 3 表面の凹凸形状が第 2 発電層 4 の微結晶半導体膜の結晶成長に及ぼす影響を抑制して、光散乱用のテクスチャ構造に起因した微結晶半導体膜中の構造欠陥を減少させることができる。これにより、第 2 発電層 4 として良好な膜質を有する微結晶半導体膜を形成することができ、微結晶半導体膜中の構造欠陥による膜厚方向に対するキャリア輸送

10

20

30

40

50

特性の劣化を低減することができる。

【0051】

そして、非晶質シリコン系薄膜である第1発電層3の膜厚を薄くした場合においても、その上に積層する第2発電層4の微結晶シリコン系薄膜は欠陥の少ない良好な膜質を有するため、セルCの電流値の制御を非晶質シリコン系薄膜である第1発電層3の膜厚により制御することが容易となり、制御性に優れた薄膜太陽電池を作製することができる。

【0052】

したがって、実施の形態1にかかる薄膜太陽電池の製造方法によれば、光散乱用のテクスチャ構造の光閉じ込め効果による光電変換層における光吸収量の増大と、微結晶半導体薄膜光電変換層中の膜厚方向に対する良好なキャリア輸送特性と、を両立した高い光電変換効率を有する薄膜太陽電池を作製することができる。

10

【0053】

実施の形態2.

実施の形態1ではコート膜9と第1発電層3とをエッチングバックすることにより第2発電層4に接する凹凸形状を緩和する場合について説明したが、第2発電層4に接する凹凸形状を緩和する方法はこれに限定されるものではない。実施の形態2では、第1発電層3上に中間層を形成した後、中間層の凹凸形状を緩和することにより第2発電層4に接する凹凸形状を緩和する場合について説明する。

【0054】

本発明の実施の形態2にかかるタンデム型の薄膜太陽電池である薄膜太陽電池モジュール(以下、モジュールと呼ぶ)20の概略構成は、実施の形態1にかかるモジュール10(図1)と同じである。図4-1は、モジュール20の断面構造を説明するための図であり、図1の線分A-A'における要部断面図である。

20

【0055】

図1、図4-1に示すように、実施の形態2にかかるモジュール20は、短冊状(矩形状)のセルCを複数備え、これらのセルCが直列に接続された構造を有する。セルCは、図4-1に示すように絶縁性透光基板1、絶縁性透光基板1上に形成され第1の電極層となる透明電極層2、透明電極層2上に形成される第1発電層23、第1発電層23上に形成される中間層12、中間層12上に形成される第2発電層4、第2発電層4上に形成され第2の電極層となる裏面電極層5、を備える。なお、実施の形態1にかかるモジュール10と同じ部材については、同じ符号を付すことで詳細な説明は省略する。

30

【0056】

中間層12は、酸化亜鉛(ZnO)、酸化インジウムスズ(ITO)、酸化スズ(SnO_2)、一酸化ケイ素(SiO)等の透光性を有する導電膜からなる。

【0057】

図4-2は、モジュール20における透明電極層2と第1発電層23と中間層12との形状を説明するための図である。透明電極層2の表面は、小さな凸部2aを有する凹凸形状とされている。第1発電層23は、小さな凸部23aを有し、透明電極層2の表面の凹凸形状に対応した凹凸形状に設けられている。

【0058】

中間層12は、小さな凸部12aを有し、第1発電層23の表面の凹凸形状に対応した凹凸形状に設けられている。そして、第2発電層4側の表面における凹凸形状の凸部12aの先端部が平坦化され、該凸部12aの上面が絶縁性透光基板1の面内方向と略平行な面とされている。すなわち、中間層12表面の凹凸形状の高低差は、透明電極層2および第1発電層23の表面に形成されている凹凸形状の高低差と比べて緩和されている。

40

【0059】

以上のように構成された実施の形態2にかかる薄膜太陽電池によれば、透明電極層2の表面は、光散乱用のテクスチャ構造として小さな凸部2aを有する凹凸形状が形成されている。絶縁性透光基板1側から入射してきた光は、凹凸形状が形成された透明電極層2と第1発電層3との界面で散乱された後に第1発電層3に入射するので、第1発電層3に概

50

ね斜めに入射する。そして、第1発電層3に斜めに光が入射することにより、光の実質的な光路が延びて発電層における光の吸収量が増大するため、薄膜太陽電池の光電変換特性が向上して出力電流が増加する。これにより、良好な光拡散効果を有する、変換効率に優れた薄膜太陽電池が実現されている。

【0060】

また、以上のような実施の形態2にかかる薄膜太陽電池によれば、中間層12表面の凸部12aの先端部が平坦化されており、中間層12表面の凹凸形状が緩和されているため、中間層12表面の凹凸形状が第2発電層4の微結晶半導体膜の結晶成長に及ぼす影響が抑制され、光散乱用のテクスチャ構造に起因した微結晶半導体膜中の構造欠陥を減少させることができる。これにより、第2発電層4の微結晶半導体膜は欠陥の少ない良好な膜質を有し、微結晶半導体膜中の構造欠陥による膜厚方向に対するキャリア輸送特性の劣化を低減することができる。

10

【0061】

そして、非晶質シリコン系薄膜である第1発電層3の膜厚を薄くした場合においても、中間層12を介してその上に積層する第2発電層4の微結晶シリコン系薄膜は欠陥の少ない良好な膜質を有するため、セルCの電流値の制御を非晶質シリコン系薄膜である第1発電層3の膜厚により制御することが容易となり、制御性に優れた薄膜太陽電池が実現できる。

【0062】

また、実施の形態2にかかる薄膜太陽電池によれば、中間層12により入射光の一部が反射し、中間層12よりも光入射側に位置する発電層である第1発電層3内での光吸収量が増加するため、第1発電層3で発生する電流を増加させることができる。そして、光閉じ込め効果と非晶質シリコン系薄膜光電変換層の結晶性の改善により、同一の電流値を得るために必要な非晶質シリコン系薄膜の膜厚を薄くできることから、非晶質シリコン系薄膜の膜厚増加に応じて顕著となる光劣化による光電変換の特性低下を抑制することが可能となり、信頼性の高い薄膜太陽電池が実現されている。

20

【0063】

したがって、実施の形態2にかかる薄膜太陽電池によれば、光散乱用のテクスチャ構造の光閉じ込め効果による光電変換層における光吸収量の増大と、微結晶半導体薄膜光電変換層中の膜厚方向に対する良好なキャリア輸送特性と、を両立した高い光電変換効率を有するとともに信頼性の高い薄膜太陽電池が実現されている。

30

【0064】

つぎに、上記のように構成された実施の形態2にかかるモジュール20の製造方法について説明する。図5-1～図5-5は、実施の形態2にかかるモジュール20の製造工程を説明するための断面図であり、図1の線分A-A'に対応する断面図である。なお、実施の形態1と同様の工程については詳細な説明を省略する。

【0065】

はじめに絶縁性透光基板1として平板状のガラス基板1を用意する。次に、ガラス基板1の表面に、テクスチャ構造を有する透明電極層2を形成する。透明電極層2としては、フッ素を有するドーパド酸化錫($\text{SnO}_2:\text{F}$)からなり、表面に凸部2aを有する透明導電性膜を形成する。そして、透明電極層2の一部を絶縁性透光基板1の短手方向と略平行な方向のストライプ状に切断・除去して、透明電極層2を短冊状にパターンニングし、複数の透明電極層2に分離する。

40

【0066】

次に、透明電極層2上に第1発電層23をプラズマCVD法により形成する(図5-1)。本実施の形態では、第1発電層23として透明電極層2側からP型のアモルファス炭化シリコン膜(a-SiC膜)6、パuffers層13、I型のアモルファスシリコン膜(a-Si膜)7、N型のアモルファスシリコン膜(a-Si膜)8を順次形成する。ここで、第1発電層23は透明電極層2の表面形状に対応して形成されるため、第1発電層23の表面には透明電極層2の表面形状に起因した凸部23aを有する凹凸形状が形成される

50

。

【0067】

その後、中間層12として酸化亜鉛(ZnO)膜を形成する(図5-2)。ここで、中間層12は第1発電層23の表面形状に対応して形成されるため、中間層12の表面には第1発電層23の表面形状に起因した凸部12aを有する凹凸形状が形成される。

【0068】

次に、このように積層された中間層12上に、後述するエッチングにおいて犠牲膜となるコート膜14を形成する(図5-3)。コート膜14の高さは、コート膜14の表面が凸部12aの高さ H' を上回る程度とすることが好ましく、コート膜14の膜厚寸法は、中間層12における凹凸形状の凸部12aの平均高さ寸法の1倍以上とすることが好ましい。コート膜14の膜厚寸法をこのような寸法とすることにより、エッチングバック後の突起の最大高さと最小値高さの差を小さく加工することができる。このコート膜の膜厚は、凸部の高さを覆う範囲で薄い方が突起の平坦化に有効であり、形成後の膜厚均一性も向上する。ここで、凸部12aの高さ H は、 $0.01 \sim 1 \mu m$ 、より好ましくは $0.1 \sim 0.5 \mu m$ の範囲が好ましい。この凸部12aの高さ H は、凸部山頂から凹部谷底までの高さ基準とした高さである。凸部12aの平均高さ寸法は、原子間力顕微鏡により $10 \mu m^2$ にわたって表面凹凸形状の測定により得られた表面形状波形から求めた値からなり、日本工業規格JIS B 0602-1994で規定された表面凹凸の算術平均値 R_a を平均高さ寸法として算出した高さである。コート膜14の材料としては、例えばアクリル樹脂を用いる。

【0069】

次に、平行平板型反応性RIE法を用いたエッチングを行い、中間層12の一部とコート膜14とをエッチングバックする(図5-4)。この際、コート膜14と、中間層12の凸部12aと、が同一のエッチング速度でエッチングされるようにエッチング条件を調節する。このように各部のエッチング速度を同一とすることにより、各部のエッチング後の高さを略均一にすることができる。

【0070】

また、コート膜14と中間層12のエッチング速度が同一でなくても、例えばコート膜14に対する中間層12のエッチング選択比が1以上の条件となるようにエッチング条件を調節することが好ましい。このような条件に調節することにより、中間層の凸部12aが平坦化される前にコート膜14がエッチングされて無くなることを防止して凸部12aをエッチングバックすることができる。

【0071】

エッチングガスとしては、四フッ化メタン(CF_4)と酸素(O_2)の混合エッチングガスを用いることが可能である。また、この他に、例えば四フッ化メタン(CF_4)、トリフルオロメタン(CHF_3)、六フッ化エタン(C_2F_6)、八フッ化プロパン(C_3F_8)、四塩化炭素(CCl_4)、六フッ化硫黄(SF_6)など、ハロゲンを含むハロゲン系ガス単体、及びこのガスに酸素(O_2)またはヘリウム(He)を混合したエッチングガスを用いることが可能である。

【0072】

そして、凸部12aの先端部が概ねエッチングされて凸部12aの先端部が平坦化されるとともに凸部12aの上面において所望の平坦度が得られ、コート膜14が表面に適度に残っている時点でエッチングを終了する。これにより、凸部12aの上面は、絶縁性透光基板1の面内方向と略平行な面とされる。上述したように各部を同一のエッチング速度でエッチングすることにより各部のエッチング後の高さを略均一にすることができ、中間層12の凸部12aの上部を除去して、凸部12aの上面を容易且つ確実に平坦化することができる。これによりコート膜14と中間層12とからなる平坦な面が得られる。エッチング後、表面に残存するコート膜14を、例えば酸素プラズマ処理や薬液処理により別途除去する。

【0073】

次に、中間層12上に第2発電層4をPCVD法により形成する。本実施の形態では、

第2発電層4として、第1発電層3側からP型の微結晶シリコン膜($\mu c-Si$ 膜)、I型の微結晶シリコン膜($\mu c-Si$ 膜)、N型の微結晶シリコン膜($\mu c-Si$ 膜)を順次形成する(図示せず)。

【0074】

そして、このようにして積層形成された第1発電層3、中間層12、第2発電層4の一部を、実施の形態1と同様に絶縁性透光基板1の短手方向と略平行な方向のストライプ状に切断・除去して、短冊状にパターンニングし、分離する。

【0075】

次に、第2発電層4上に第2の電極層となる裏面電極層5をスパッタリング法により形成する(図5-5)。裏面電極層5としては、例えば第2発電層4側から膜厚100nmの酸化亜鉛(ZnO)膜、膜厚100nmの銀(Ag)膜、膜厚300nmのアルミニウム(Al)膜を形成する。

【0076】

裏面電極層5の形成後、実施の形態1と同様に裏面電極層5および第1発電層3、中間層12、第2発電層4の一部を絶縁性透光基板1の短手方向と略平行な方向のストライプ状に切断・除去して、短冊状にパターンニングして複数のセルCに分離する。以上により、図4-1に示すようなセルCを有するモジュール20が形成される。

【0077】

上述した実施の形態2にかかる薄膜太陽電池の製造方法により作製した薄膜太陽電池に対して、ソーラーシミュレーターを用いてそれぞれ、AM(エア・マス)1.5の光を100mW/cm²の光量で基板側から入射して短絡電流(mA/cm²)を測定し、太陽電池としての特性を評価した。その結果、開放電圧が1.35V、短絡電流が12.5mA/cm²、曲線因子が0.74、そして光電変換効率が12.5%であり、良好な出力特性が得られていることが確認された。

【0078】

また、 $\mu c-Si$ 膜層の結晶性を定量的に調べるために、上記の製造プロセスにおいて第2発電層4として、P型の微結晶シリコン膜($\mu c-Si$ 膜)、I型の微結晶シリコン膜($\mu c-Si$ 膜)まで形成したのについてX線回折を行ったところ、(220)X線回折ピークの積分強度I₂₂₀と(111)X線回折ピークの積分強度I₁₁₁の比I₂₂₀/I₁₁₁とが4.0であり、 $\mu c-Si$ 膜層が基板に垂直な方向に柱状に成長した結晶粒により主として構成されていることが解った。このような構造を有することにより、結晶質半導体層中の欠陥が低減されることによる膜厚方向に対する良好なキャリア輸送が可能となり、高い光電変換効率を得られる。

【0079】

以上のような実施の形態2にかかる薄膜太陽電池の製造方法によれば、透明電極層2の表面は、光散乱用のテクスチャ構造として小さな凸部2aを有する凹凸形状を形成する。絶縁性透光基板1側から入射してきた光は、凹凸形状が形成された透明電極層2と第1発電層3との界面で散乱された後に第1発電層3に入射し、第1発電層3に概ね斜めに入射する。そして、第1発電層3に斜めに光が入射することにより、光の実質的な光路が延びて発電層における光の吸収量が増大するため、薄膜太陽電池の光電変換特性が向上して出力電流が増加する。したがって、実施の形態2にかかる薄膜太陽電池の製造方法によれば、良好な光拡散効果を有する、変換効率に優れた薄膜太陽電池を作製することができる。

【0080】

また、以上のような実施の形態2にかかる薄膜太陽電池の製造方法によれば、中間層12表面の凸部12aの先端部を平坦化し、中間層12表面の凹凸形状を緩和するため、中間層12表面の凹凸形状が第2発電層4の微結晶半導体膜の結晶成長に及ぼす影響を抑制して、光散乱用のテクスチャ構造に起因した微結晶半導体膜中の構造欠陥を減少させることができる。これにより、第2発電層4として良好な膜質を有する微結晶半導体膜を形成することができ、微結晶半導体膜中の構造欠陥による膜厚方向に対するキャリア輸送特性の劣化を低減することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 1 】

そして、非晶質シリコン系薄膜である第 1 発電層 3 の膜厚を薄くした場合においても、中間層 1 2 を介してその上に積層する第 2 発電層 4 の微結晶シリコン系薄膜は欠陥の少ない良好な膜質を有するため、セル C の電流値の制御を非晶質シリコン系薄膜である第 1 発電層 3 の膜厚により制御することが容易となり、制御性に優れた薄膜太陽電池を作製することができる。

【 0 0 8 2 】

また、実施の形態 2 にかかる薄膜太陽電池の製造方法によれば、中間層 1 2 を設けることにより該中間層 1 2 により入射光の一部が反射し、中間層 1 2 よりも光入射側に位置する発電層である第 1 発電層 3 内での光吸収量が増加するため、第 1 発電層 3 で発生する電流を増加させることができる。そして、光閉じ込め効果と非晶質シリコン系薄膜光電変換層の結晶性の改善により、同一の電流値を得るために必要な非晶質シリコン系薄膜の膜厚を薄くできることから、非晶質シリコン系薄膜の膜厚増加に応じて顕著となる光劣化による光電変換の特性低下を抑制することが可能となり、信頼性の高い薄膜太陽電池を作製することができる。

10

【 0 0 8 3 】

したがって、実施の形態 2 にかかる薄膜太陽電池の製造方法によれば、光散乱用のテクスチャ構造の光閉じ込め効果による光電変換層における光吸収量の増大と、微結晶半導体薄膜光電変換層中の膜厚方向に対する良好なキャリア輸送特性と、を両立した高い光電変換効率を有するとともに信頼性の高い薄膜太陽電池を作製することができる。

20

【産業上の利用可能性】

【 0 0 8 4 】

以上のように、本発明にかかる薄膜太陽電池は、光電変換層に微結晶半導体薄膜を用いた薄膜太陽電池における高い光電変換効率の実現に有用である。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 8 5 】

【図 1】本発明の実施の形態 1、2 にかかる薄膜太陽電池の概略構成を示す平面図である。

【図 2 - 1】本発明の実施の形態 1 にかかる薄膜太陽電池の断面構造を説明するための図であり、図 1 の線分 A - A' における要部断面図である。

30

【図 2 - 2】本発明の実施の形態 1 にかかる薄膜太陽電池における透明導電膜と第 1 発電層との形状を説明するための断面図である。

【図 3 - 1】本発明の実施の形態 1 にかかる薄膜太陽電池の製造工程を説明するための断面図である。

【図 3 - 2】本発明の実施の形態 1 にかかる薄膜太陽電池の製造工程を説明するための断面図である。

【図 3 - 3】本発明の実施の形態 1 にかかる薄膜太陽電池の製造工程を説明するための断面図である。

【図 3 - 4】本発明の実施の形態 1 にかかる薄膜太陽電池の製造工程を説明するための断面図である。

40

【図 3 - 5】本発明の実施の形態 1 にかかる薄膜太陽電池の製造工程を説明するための断面図である。

【図 3 - 6】本発明の実施の形態 1 にかかる薄膜太陽電池の製造工程を説明するための断面図である。

【図 3 - 7】本発明の実施の形態 1 にかかる薄膜太陽電池の製造工程を説明するための断面図である。

【図 3 - 8】本発明の実施の形態 1 にかかる薄膜太陽電池の製造工程を説明するための断面図である。

【図 4 - 1】本発明の実施の形態 2 にかかる薄膜太陽電池の断面構造を説明するための図であり、図 1 の線分 A - A' における要部断面図である。

50

【図４－２】本発明の実施の形態２にかかる薄膜太陽電池における透明導電膜と第１発電層との形状を説明するための断面図である。

【図５－１】本発明の実施の形態２にかかる薄膜太陽電池の製造工程を説明するための断面図である。

【図５－２】本発明の実施の形態２にかかる薄膜太陽電池の製造工程を説明するための断面図である。

【図５－３】本発明の実施の形態２にかかる薄膜太陽電池の製造工程を説明するための断面図である。

【図５－４】本発明の実施の形態２にかかる薄膜太陽電池の製造工程を説明するための断面図である。

10

【図５－５】本発明の実施の形態２にかかる薄膜太陽電池の製造工程を説明するための断面図である。

【符号の説明】

【００８６】

１ 絶縁性透光基板（ガラス基板）

２ 透明電極層

２ａ 凸部

３ 第１発電層

３ａ 凸部

４ 第２発電層

20

５ 裏面電極層

６ Ｐ型のアモルファス炭化シリコン膜（ $a-SiC$ 膜）

７ Ｉ型のアモルファスシリコン膜（ $a-Si$ 膜）

８ Ｎ型のアモルファスシリコン膜（ $a-Si$ 膜）

９ コート膜

１０ 薄膜太陽電池モジュール（モジュール）

１２ 中間層

１２ａ 凸部

１３ バッファ層

１４ コート膜

30

２０ 薄膜太陽電池モジュール（モジュール）

２３ 第１発電層

２３ａ 凸部

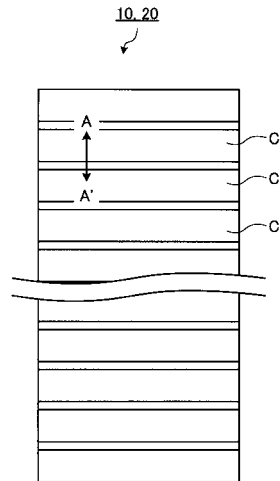
Ｃ セル

Ｇ１ 第１の溝

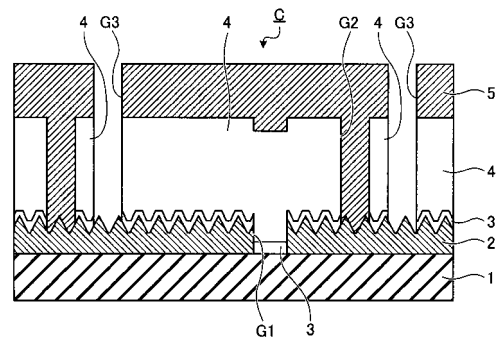
Ｇ２ 第２の溝

Ｇ３ 第３の溝

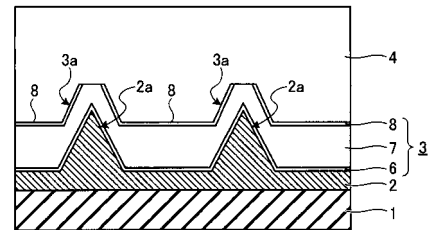
【図 1】



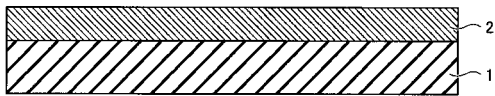
【図 2 - 1】



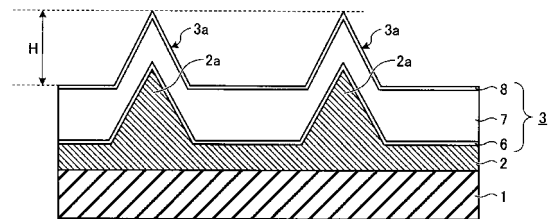
【図 2 - 2】



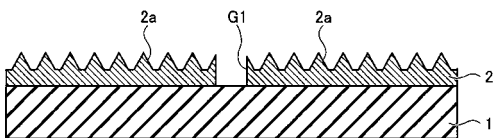
【図 3 - 1】



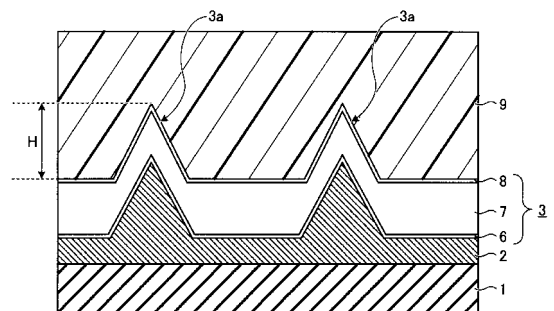
【図 3 - 3】



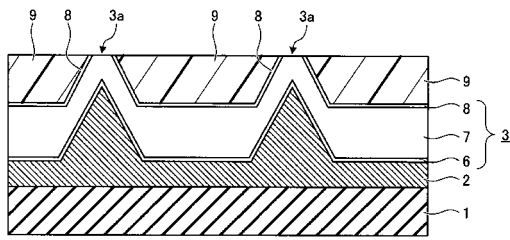
【図 3 - 2】



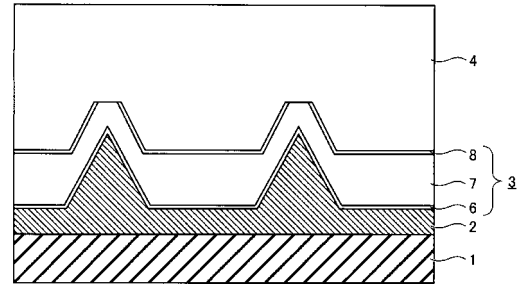
【図 3 - 4】



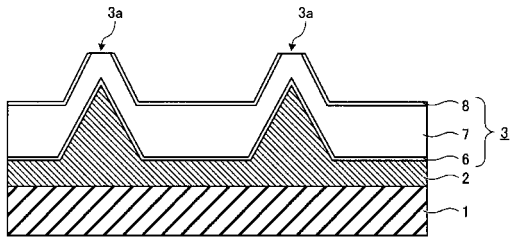
【図 3 - 5】



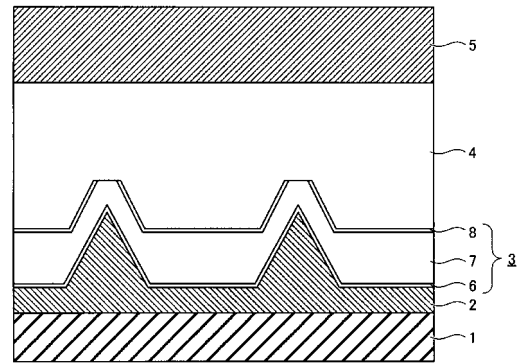
【図 3 - 7】



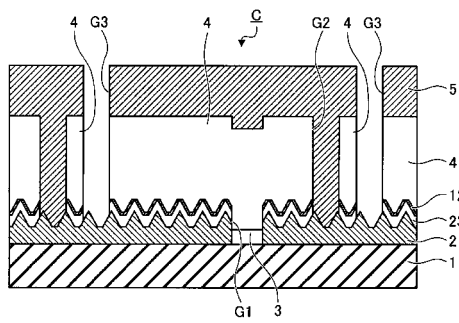
【図 3 - 6】



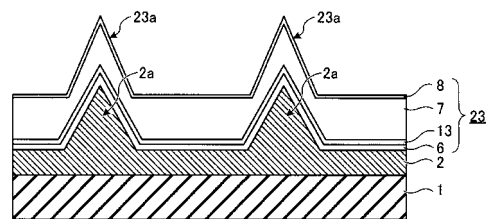
【図 3 - 8】



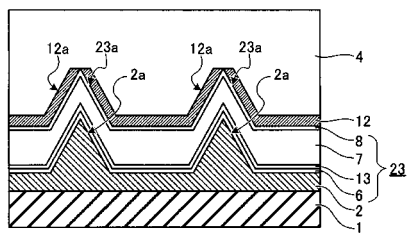
【図 4 - 1】



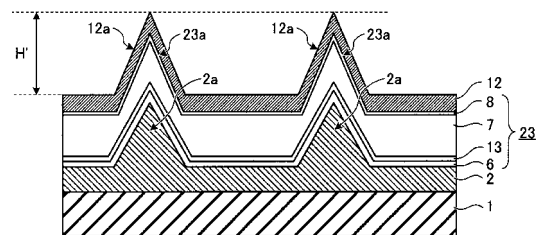
【図 5 - 1】



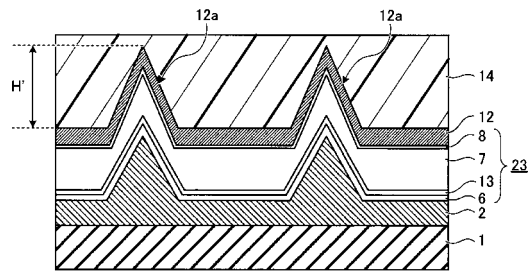
【図 4 - 2】



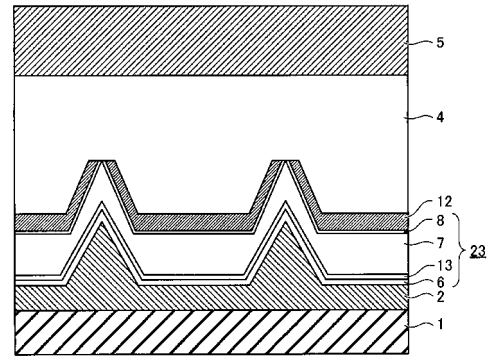
【図 5 - 2】



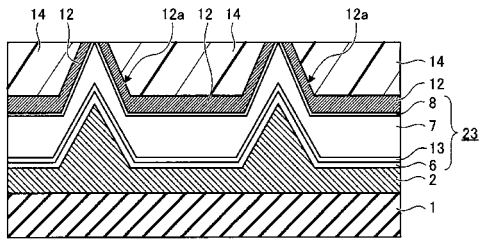
【図 5 - 3】



【図 5 - 5】



【図 5 - 4】



フロントページの続き

審査官 眞壁 隆一

- (56)参考文献 特開2004-260014(JP,A)
特開2005-197597(JP,A)
特開2002-057359(JP,A)
特開平03-173481(JP,A)
特開昭61-228679(JP,A)
特開平05-308148(JP,A)

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