



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102414842 A

(43) 申请公布日 2012. 04. 11

(21) 申请号 201080018506. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 06. 23

H01L 31/18 (2006. 01)

(30) 优先权数据

H01L 31/0224 (2006. 01)

2009-209293 2009. 09. 10 JP

G23C 14/08 (2006. 01)

G23C 14/54 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 10. 27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/060599 2010. 06. 23

(87) PCT申请的公布数据

W02011/030598 JA 2011. 03. 17

(71) 申请人 三菱重工业株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 山口贤刚 山下信树

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 张劲松

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 12 页

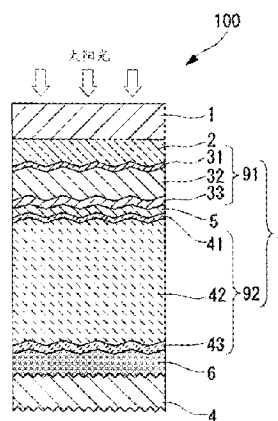
(54) 发明名称

光电转换装置的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种制造通过抑制可见光短波长区域的光吸收而具有高的光电转换效率的光电转换装置的方法。该光电转换装置 (100) 的制造方法, 在基板 (1) 上形成基板侧透明电极层 (2) 的工序、在邻接的两个电池层 (91、92) 之间形成中间接触层 (5) 的工序、及、在光电转换层 (3) 上形成背面侧透明电极层 (6) 的工序中, 作为基板侧透明电极层 (2)、中间接触层 (5)、及背面侧透明电极层 (6), 控制 N_2 气体分压来制膜以掺杂了 Ga 的 ZnO 为主的透明导电膜, 以使透明导电膜每单位膜厚的 N_2 气体分压相对惰性气体分压之比在规

CN 102414842 A



1. 一种光电转换装置的制造方法,其特征在于,

在基板上形成基板侧透明电极层的工序、以及在光电转换层上形成背面侧透明电极层的工序的至少一个工序中,

作为所述基板侧透明电极层或所述背面侧透明电极层,控制 N_2 气体分压来制膜以掺杂了 Ga 的 ZnO 为主的透明导电膜,以使该透明导电膜每单位膜厚的所述 N_2 气体分压相对惰性气体分压之比在规定值以下。

2. 一种光电转换装置的制造方法,其特征在于,

在基板上形成基板侧透明电极层的工序、在构成光电转换层的多个电池层中邻接的两个电池层之间形成中间接触层的工序、以及在光电转换层上形成背面侧透明电极层的工序中的至少一个工序中,

作为所述基板侧透明电极层、所述中间接触层、及所述背面侧透明电极层,控制 N_2 气体分压来制膜以掺杂了 Ga 的 ZnO 为主的透明导电膜,以使该透明导电膜每单位膜厚的所述 N_2 气体分压相对惰性气体分压之比在规定值以下。

3. 如权利要求 2 所述的光电转换装置的制造方法,其特征在于,

控制 N_2 气体分压来制膜所述中间接触层,以使该中间接触层每单位膜厚的所述 N_2 气体分压相对惰性气体分压之比在 0.025% /nm 以下。

4. 如权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的光电转换装置的制造方法,其特征在于,

控制 N_2 气体分压来制膜所述基板侧透明电极层,以使该基板侧透明电极层每单位膜厚的所述 N_2 气体分压相对惰性气体分压之比在 0.001% /nm 以下。

5. 如权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的光电转换装置的制造方法,其特征在于,

控制 N_2 气体分压来制膜所述背面侧透明电极层,以使该中间接触层或背面侧透明电极层每单位膜厚的所述 N_2 气体分压相对惰性气体分压之比在 0.025% /nm 以下。

光电转换装置的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及光电转换装置的制造方法,特别是涉及通过制膜制作发电层的薄膜型太阳能电池的制造方法。

背景技术

[0002] 作为用于将太阳光能转换为电能的太阳能电池的光电转换装置,已知具备在形成于基板的透明电极层上通过等离子体 CVD 法等制膜 p 型硅系半导体(p 层)、i 型硅系半导体(i 层)及 n 型硅系半导体(n 层)的薄膜而形成的光电转换层的薄膜硅系光电转换装置。

[0003] 为了增加薄膜硅系太阳能电池的转换效率即发电输出,提案有通过将吸收波长带域不同的发电单电池层设为两层重叠的光电转换层,从而使入射光高效吸收的串联型太阳能电池。串联型太阳能电池中,以抑制作为光电转换层的第一发电单电池层和第二发电单电池层之间的掺杂剂相互扩散、及、调整光量分配为目的,有时会插入中间接触层。

[0004] 另外,从透明基板侧入射太阳光的超连接型中,为了在太阳能电池内使入射光反射延长光路长度而使在光电转换层的光吸收量增大,有时在光电转换层和背面的金属电极之间介设透明电极层。

[0005] 上述基板侧的透明电极层、中间接触层、背面侧的透明电极层为例如 GZO(掺杂了 Ga 的 ZnO)膜等的具有导电性的透明氧化物薄膜。

[0006] 已知 GZO 制膜时的氧气环境的控制对 GZO 膜的膜质控制很重要。适用于太阳能电池的 GZO 膜要求具有透明性和高的导电性,但两者却显示出相互相反的倾向。即,就 GZO 膜的导电性而言,由于 ZnO 的氧欠缺,因此,环境中的氧浓度越低则导电性越高。但是,伴随着氧欠缺(载体)的增大的红外吸收增大的同时,来自游离的金属 Zn 引起的红外线的可见域的吸收的增大同时发生。另外,溅射制膜时由于在靶材表面发生的杂质(小结节)或来自放电部的金属杂质,在 GZO 膜可能发生吸收。

[0007] 专利文献 1 公开了形成了以 5 原子%以下的浓度含有作为掺杂剂的氮原子的氧化锌膜的太阳能电池。其记载了通过在电极和半导体层的界面设置含有氮原子的氧化锌膜,能够提高层间的密闭性。

[0008] 非专利文献 1 公开了使用了 ZnO 靶材的喷镀制膜中,利用 Ar 及 N₂ 混合环境形成 Zn_xN_yO_z 薄膜,通过添加氮来缩小禁带宽度。

[0009] 专利文献 1:特许第 2908617 号公报(权利要求项 1~2、段落 [0023]~[0029])

[0010] 非专利文献 1:“Optical properties of zinc oxynitride thin films”, Masanobu Futsuhara et al., Thin Solid Films, 317(1998), p322-325

[0011] 本发明人们经过探讨的结果,发现:有时会出现 GZO 膜的吸收只在可见光短波长区域发生的情况,其原因是由于环境中的氮气所产生的 Zn 氮化物造成的。考虑环境中的氮气是由于泄漏而流入制膜室内的空气引起的。从而,在 GZO 膜适用于基板侧透明电极层、中间接触层及背面侧透明电极层的情况下,需要控制制膜环境中的 N₂ 气体量,降低 GZO 膜的吸收。

发明内容

[0012] 本发明的目的在于提供一种制造作为基板侧透明电极层、中间接触层或背面侧透明电极层通过抑制可见光短波长区域的光吸收具有高光电转换效率的光电转换装置的方法。

[0013] 为了解决上述课题,本发明的第一方面提供一种光电转换装置的制造方法,其中,在基板上形成基板侧透明电极层的工序、以及在光电转换层上形成背面侧透明电极层的工序的至少一个工序中,作为所述基板侧透明电极层或所述背面侧透明电极层,控制 N_2 气体分压来制膜以掺杂了 Ga 的 ZnO 为主的透明导电膜,以使该透明导电膜每单位膜厚的所述 N_2 气体分压相对惰性气体分压之比在规定值以下。

[0014] 本发明第二方面提供一种光电转换装置的制造方法,其中,在基板上形成基板侧透明电极层的工序、在构成光电转换层的多个电池层中邻接的两个电池层之间形成中间接触层的工序、以及在光电转换层上形成背面侧透明电极层的工序中的至少一个工序中,作为所述基板侧透明电极层、所述中间接触层、及所述背面侧透明电极层,控制 N_2 气体分压来制膜以掺杂了 Ga 的 ZnO 为主的透明导电膜,以使该透明导电膜每单位膜厚的所述 N_2 气体分压相对惰性气体分压之比在规定值以下。

[0015] 根据本发明者们的探讨,发现相同膜厚下,即使 GZO 膜中的掺杂剂 (Ga_2O_3) 量变化,也能够得到基本相同的光吸收光谱。另外,伴随着制膜中的相对惰性气体量的 N_2 气体量的增加或膜厚的增加,波长 450 ~ 600nm 区域的光吸收率增加。在 GZO 膜的光吸收是导致光电转换装置短路电流降低的原因。

[0016] 从而,本发明中,在作为基板侧透明电极层、中间接触层、或背面侧透明电极层制作 GZO 膜的情况下,作为环境气体中容许的 N_2 气体量,规定 GZO 膜每单位膜厚 N_2 气体分压相对惰性气体分压之比 (N_2 气体分压比)。这样,能够不依赖于 Ga 掺杂量,降低在 GZO 膜的光吸收损失,抑制光电转换装置短路电流的降低。其结果为,能够制造出体现高转换效率的光电转换装置。另外,如上述,从环境中的 N_2 气体量和 GZO 膜的波长 450 ~ 600nm 区域的光吸收率具有关联关系的观点出发,优选每单位膜厚的 N_2 气体分压比根据 GZO 膜的光吸收率来确定。

[0017] 上述发明中,优选控制 N_2 气体分压来制膜所述基板侧透明电极层,以使该基板侧透明电极层每单位膜厚的所述 N_2 气体分压相对惰性气体分压之比在 0.001% /nm 以下。

[0018] 为了确保充分的导电性,基板侧透明电极层形成为相比中间接触层或背面侧透明电极层较厚。在从基板侧入射光的情况下,基板侧透明电极层入射可见光全波长范围的光。当作为基板侧透明电极层的 GZO 膜的氮气引起的吸收增大时,特别是可见光短波长区域的光大幅衰减。其结果为,在光电转换层发生的短路电流降低。

[0019] 本发明中,在作为基板侧透明电极层制作 GZO 膜的情况下,将每单位膜厚的 N_2 气体分压比设为 0.001% /nm 以下。由此,能够降低基板侧透明电极层的光损失,抑制光电转换装置短路电流的降低。考虑基板侧透明电极层为厚膜,需要将上述 N_2 气体分压比设为比中间接触层或背面侧透明电极层的情况更低的值。

[0020] 上述发明中,优选控制所述 N_2 气体分压来制膜所述中间接触层或所述背面侧透明电极层,以使该中间接触层或背面侧透明电极层每单位膜厚的 N_2 气体分压相对惰性气体分

压之比在 0.025% /nm 以下。

[0021] 例如,在作为背面侧透明电极层设置含有氮的 GZO 膜,将光电转换层设为非晶质硅的光电转换装置中,在光电转换层吸收波长 400 ~ 550nm 的光的大部分。在到达并入射到背面侧透明电极层的光在背面电极层反射并从背面侧透明电极层射出的过程中,由于在背面侧透明电极层的吸收而衰减了波长 550 ~ 700nm 的光。

[0022] 另外,例如在中间接触层设置含有氮的 GZO 膜的串联型光电转换装置中,在从基板侧入射光的情况下,在背面侧电池层中仅仅是在中间接触层所衰减的光量部分短路电流降低。另外,在基板侧的电池层中,在透过中间接触层在背面电极层反射后再次从中间接触层射出的过程中被中间接触层所吸收的光量部分的短路电流减少。

[0023] 本发明中,在作为中间接触层、或背面侧透明电极层制作 GZO 膜的情况下,将每单位膜厚的 N_2 气体分压比设为 0.025% /nm 以下。由此,能够降低在 GZO 膜的光损失,抑制光电转换装置的短路电流的降低。

[0024] 根据本发明,因为能够控制 GZO 制膜时的 N_2 气体量降低,所以,能够抑制由于氮原子混入膜中所引起的在可见光短波长区域的光吸收。其结果为,能够制造出具有高转换效率的光电转换装置。

附图说明

[0025] 图 1 是表示根据本发明的光电转换装置的制造方法制造的光电转换装置的构成的概略图;

[0026] 图 2 是说明使用本发明的光电转换装置的制造方法制造太阳能电池面板之一实施方式的概略图;

[0027] 图 3 是说明使用本发明的光电转换装置的制造方法制造太阳能电池面板之一实施方式的概略图;

[0028] 图 4 是说明使用本发明的光电转换装置的制造方法制造太阳能电池面板之一实施方式的概略图;

[0029] 图 5 是说明使用本发明的光电转换装置的制造方法制造太阳能电池面板之一实施方式的概略图;

[0030] 图 6 是表示将 Ga_2O_3 掺杂量设为 5.7wt% 的 GZO 膜的光吸收光谱;

[0031] 图 7 是表示将 Ga_2O_3 掺杂量设为 0.5wt% 的 GZO 膜的光吸收光谱;

[0032] 图 8 是表示将 Ga_2O_3 掺杂量设为 5.7wt% 的 GZO 膜的光吸收光谱;

[0033] 图 9 是表示将 Ga_2O_3 掺杂量设为 0.5wt% 的 GZO 膜的光吸收光谱;

[0034] 图 10 是表示作为背面侧透明电极层形成了 GZO 膜的单型太阳能电池单电池的短路电流和 N_2 气体添加量的关系的坐标图;

[0035] 图 11 是表示作为背面侧透明电极层形成了 GZO 膜的单型太阳能电池单电池的开路电压和 N_2 气体添加量的关系的坐标图;

[0036] 图 12 是表示作为背面侧透明电极层形成了 GZO 膜的单型太阳能电池单电池的填充因子和 N_2 气体添加量的关系的坐标图;

[0037] 图 13 是表示作为背面侧透明电极层形成了 GZO 膜的单型太阳能电池单电池的光电转换效率和 N_2 气体添加量的关系的坐标图;

[0038] 图 14 是表示作为中间接触层形成了 GZO 膜的串联型太阳能电池单电池的短路电流和 N_2 气体添加量的关系的坐标图；

[0039] 图 15 是表示作为中间接触层形成了 GZO 膜的串联型太阳能电池单电池的开路电压和 N_2 气体添加量的关系的坐标图；

[0040] 图 16 是表示作为中间接触层形成了 GZO 膜的串联型太阳能电池单电池的形状因子和 N_2 气体添加量的关系的坐标图；

[0041] 图 17 是表示作为中间接触层形成了 GZO 膜的串联型太阳能电池单电池的光电转换效率和 N_2 气体添加量的关系的坐标图；

[0042] 图 18 是表示作为基板侧透明电极层形成了 GZO 膜的单型太阳能电池单电池的短路电流和 N_2 气体添加量的关系的坐标图；

[0043] 图 19 是表示作为基板侧透明电极层形成了 GZO 膜的单型太阳能电池单电池的开路电压和 N_2 气体添加量的关系的坐标图；

[0044] 图 20 是表示作为基板侧透明电极层形成了 GZO 膜的单型太阳能电池单电池的形状因子和 N_2 气体添加量的关系的坐标图；

[0045] 图 21 是表示作为基板侧透明电极层形成了 GZO 膜的单型太阳能电池单电池的光电转换效率和 N_2 气体添加量的关系的坐标图。

[0046] 符号说明

[0047] 1 基板

[0048] 2 基板侧透明电极层

[0049] 3 光电转换层

[0050] 4 背面电极层

[0051] 5 中间接触层

[0052] 6 背面侧透明电极层

[0053] 7 太阳能电池模块

[0054] 31 非晶质硅 p 层

[0055] 32 非晶质硅 i 层

[0056] 33 非晶质硅 n 层

[0057] 41 结晶质硅 p 层

[0058] 42 结晶质硅 i 层

[0059] 43 结晶质硅 n 层

[0060] 91 第一电池层

[0061] 92 第二电池层

[0062] 100 光电转换装置

具体实施方式

[0063] 图 1 是表示本发明的光电转换装置构成的概略图。光电转换装置 100 为串联型硅系太阳能电池，其具备：基板 1、基板侧透明电极层 2、作为太阳能电池光电转换层 3 的第一电池层 91（非晶质硅系）及第二电池层 92（结晶质硅系）、中间接触层 5、背面侧透明电极层 6、及背面电极层 4。本实施方式中，基板侧透明电极层 2、中间接触层 5、及背面侧透明电

极层 6 中的至少一个,形成掺杂了 Ga 的 ZnO (GZO) 膜。

[0064] 另外,上述硅系为包括硅 (Si) 或碳化硅 (SiC) 或锗化硅 (SiGe) 的总称。另外,结晶质硅系是指非结晶质硅系以外的硅系,也包括微结晶硅或多结晶硅。

[0065] < 第一实施方式 >

[0066] 举例制造太阳能电池面板的工序来说明第一实施方式的光电转换装置的制造方法。图 2 ~ 图 5 是表示本实施方式的太阳能电池面板的制造方法的概略图。

[0067] (1) 图 2(a)

[0068] 作为基板 1 使用钠钙浮法玻璃基板 (例如,面积为 1m^2 以上、 $1.4\text{m} \times 1.1\text{m} \times$ 板厚: $3.5\text{mm} \sim 4.5\text{mm}$)。为了防止由于热应力或冲击等引起的破损,优选对基板端面进行拐角倒角或 R 倒角加工。

[0069] (2) 图 2(b)

[0070] 作为基板侧透明电极层 2,通过 DC 磁控溅射装置形成膜厚 400nm 以上 1000nm 以下的 GZO 膜。制膜条件设定为例如,靶材:Ga 掺杂 ZnO 烧结体、导入气体:Ar 气体及 O_2 气体、制膜压力: 0.2Pa 、基板温度: 120°C 。作为基板侧透明电极层只要能够确保适宜的导电性及透明性,则靶材中的 Ga (Ga_2O_3) 掺杂量可以设定为任意的值。根据上述条件的制膜,在透明电极膜的表面形成具有适宜的凹凸的网纹。

[0071] 在此,在将 GZO 制膜中的 N_2 气体分压相对于 Ar 气体分压之比设为 N_2 气体分压比时,控制作为基板侧透明电极层 2 的 GZO 制膜时的 N_2 气体分压比,以使每单位膜厚的 N_2 气体分压比为 $0.001\%/\text{nm}$ 以下。每单位膜厚的 N_2 气体分压比,例如可利用在规定膜厚的 GZO 膜的光吸收特性和 N_2 气体分压比的关系由在可见光的短波长区域 (例如,波长 $450 \sim 600\text{nm}$) 的光吸收率取得。

[0072] 将 GZO 制膜中的每单位膜厚的 N_2 气体分压比设为上述范围的方法为,例如预先取得 GZO 制膜前的排气中的到达压力和 N_2 气体分压比的关系,在达到得到期望的 N_2 气体分压比的到达压力前,控制制膜装置以执行室内真空排气。另外,因为 N_2 气体的主要混入源为来自空气的泄漏,所以,使用 He 检漏器进行泄漏源的指定,通过相对于 Ar 气体流量设定为容许量以下的泄漏率,来控制 N_2 气体分压比。

[0073] 使用 Q-mass 等质量分析仪测量 GZO 制膜中的 Ar 气体分压及 N_2 气体分压,当 N_2 气体分压比超过设定值时,可以将所制膜的基板侧透明电极层作为不良品选出。

[0074] 另外,在作为中间接触层 5 或背面侧透明电极层 6 形成 GZO 膜的情况下,基板侧透明电极层 2 也可以不是 GZO 膜。例如,作为基板侧透明电极层 2,通过热 CVD 装置以约 500°C 下制膜以氧化锡 (SnO_2) 为主成分的膜厚 500nm 以上 800nm 以下的透明导电膜。

[0075] 作为基板侧透明电极层 2,在透明电极膜的基础上,也可以在基板 1 和透明电极膜之间形成碱性绝缘膜 (未图示)。碱性绝缘膜是通过热 CVD 装置以约 500°C 下对氧化硅膜 (SiO_2) 进行 $50\text{nm} \sim 150\text{nm}$ 制膜处理。

[0076] (3) 图 2(c)

[0077] 之后,将基板 1 设置于 X-Y 工作台,如图中箭头所示,从透明电极膜的膜面侧照射 YAG 激光器第一高谐波 (1064nm)。调整激光功率以获得适合的加工速度,将透明电极膜向与发电单电池的串联连接方向垂直的方向,将基板 1 和激光进行相对移动,激光蚀刻宽度约 $6\text{mm} \sim 15\text{mm}$ 的规定宽度的长条状以形成槽 10。

[0078] (4) 图 2(d)

[0079] 作为第一电池层 91, 通过等离子体 CVD 装置制膜由非晶质硅薄膜形成的 p 层、i 层及 n 层进行。以 SiH_4 气体及 H_2 气体为主原料, 在减压环境 :30Pa 以上 1000Pa 以下、基板温度 :约 200℃, 在基板侧透明电极层 2 上从太阳光的入射侧按非晶质硅 p 层 31、非晶质硅 i 层 32、非晶质硅 n 层 33 的顺序进行制膜。非晶质硅 p 层 31 以非晶质的 B 掺杂硅为主, 膜厚为 10nm 以上 30nm 以下。非晶质硅 i 层 32 膜厚为 200nm 以上 350nm 以下。非晶质硅 n 层 33 以在非晶质硅中含有微晶硅的 P 掺杂硅为主, 膜厚为 30nm 以上 50nm 以下。为了提高界面特性, 在非晶质硅 p 层 31 和非晶质硅 i 层 32 之间也可以设置缓冲层。

[0080] 为了改善接触性并同时获得电流匹配性, 在第一电池层 91 和第二电池层 92 之间设置作为半反射膜的中间接触层 5。作为中间接触层 5, 通过 DC 磁控溅射装置形成膜厚 :20nm 以上 100nm 以下的 GZO 膜。作为中间接触层, 只要能够确保适宜的导电性及透明性, 则靶材中的 Ga 掺杂量可以设置为任意的值。制膜条件与作为基板侧透明电极层设置 GZO 膜的情况相同。

[0081] 中间接触层的情况下, 制膜中的每单位膜厚的 N_2 气体分压比控制为 0.025% /nm 以下。将 GZO 制膜中的每单位膜厚的 N_2 气体分压比设为上述范围的方法可以采用与上述基板侧透明电极层 2 相同的方法。

[0082] 使用质量分析仪测量中间接触层制膜中的 Ar 气体分压及 N_2 气体分压, 当 N_2 气体分压比超过设定值时, 可以将所制膜的中间接触层作为不良品选出。

[0083] 另外, 在作为基板侧透明电极层 2 或背面侧透明电极层 6 形成 GZO 膜的情况下, 中间接触层 5 也可以形成掺杂了 F 的 SnO_2 、ITO 等其它透明导电性氧化物。另外, 有时也可不设置中间接触层 5。

[0084] 然后, 在第一电池层 91 上通过等离子体 CVD 装置在减压环境 :3000Pa 以下、基板温度 :约 200℃、等离子体发生频率 :40MHz 以上 100MHz 以下, 依次制膜作为第二电池层 92 的结晶质硅 p 层 41、结晶质硅 i 层 42、及、结晶质硅 n 层 43。结晶质硅 p 层 41 以掺杂了 B 的微晶硅为主, 膜厚为 10nm 以上 50nm 以下。结晶质硅 i 层 42 以微晶硅为主, 膜厚为 1.2 μm 以上 3.0 μm 以下。结晶质硅 n 层 43 以掺杂了 P 掺杂的微晶硅为主, 膜厚为 20nm 以上 50nm 以下。

[0085] 在通过等离子体 CVD 法形成以微晶硅为主的 i 层膜时, 等离子放电电极和基板 1 表面的距离 d 优选为 3mm 以上 10mm 以下。当比 3mm 更小时, 根据对应于大型基板的制膜室内的各构成设备精度, 难以保证距离 d 固定, 同时, 过近则可能会产生放电不稳定的问题。当比 10mm 大时, 则难以得到充分的制膜速度 (1nm/s 以上), 同时, 等离子体的均一性降低, 由于离子冲击而导致膜质降低。

[0086] (5) 图 2(e)

[0087] 将基板 1 设置于 X-Y 工作台, 如图中箭头所示, 从光电转换层 3 的膜面侧照射激光二极管激励 YAG 激光器第二高谐波 (532nm)。设置脉冲振荡 :10kHz ~ 20kHz, 调整激光功率以获得适合的加工速度, 将基板侧透明电极层 2 的激光蚀刻线的约 100 μm ~ 150 μm 的横向侧进行激光蚀刻以形成槽 11。另外, 该激光器也可以从基板 1 侧进行照射, 该情况下, 因为可以利用通过由光电转换层 3 的非晶质硅系第一电池层吸收的能量产生的高蒸汽压对光电转换层 3 蚀刻, 所以可进行更稳定的激光蚀刻加工。激光蚀刻线的位置以与在前一

工序的蚀刻线不交差的方式考虑定位公差进行选定。

[0088] (6) 图 3(a)

[0089] 以降低结晶质硅 n 层 43 和背面电极层 4 的接触电阻和提高光反射为目的,在光电转换层 3 和背面电极层 4 之间设置背面侧透明电极层 6。作为背面侧透明电极层 6,通过 DC 磁控溅射装置形成膜厚:50nm 以上 100nm 以下的 GZO 膜。该情况下,作为背面侧透明电极层只要能够确保适宜的导电性及透明性,则靶材中的 Ga 掺杂量也可设定为任意值。制膜条件与作为基板侧透明电极层设置 GZO 膜的情况相同。

[0090] 与中间接触层 5 相同,控制作为背面侧透明电极层 6 的 GZO 制膜时的 N_2 气体分压比,以使每单位膜厚的 N_2 气体分压比为 0.025% /nm 以下。将 GZO 制膜中的每单位膜厚的 N_2 气体分压比设为上述范围的方法,可采用与上述基板侧透明电极层 2 相同的方法。另外,使用质量分析仪测量 GZO 制膜中的 Ar 气体分压及 N_2 气体分压,当 N_2 气体分压比超过设定值时,可以将所制膜的背面侧透明电极层作为不良品选出。

[0091] 在作为基板侧透明电极层 2 或中间接触层 5 形成 GZO 膜的情况下,背面侧透明电极层 6 也可以形成其它透明导电性氧化物。另外,有时也可不设置基板侧透明电极层 6。

[0092] 作为背面电极层 4,利用喷镀装置在减压环境、制膜温度:150℃~200℃下制膜 Ag 膜 /Ti 膜。本实施方式中,按顺序层叠 Ag 膜:150nm 以上 500nm 以下、以及作为保护该 Ag 膜的防腐蚀效果高的 Ti 膜:10nm 以上 20nm 以下。或,也可将背面电极层 4 形成为具有 25nm~100nm 膜厚的 Ag 膜和具有 15nm~500nm 膜厚的 Al 膜的层叠构造。

[0093] (7) 图 3(b)

[0094] 将基板 1 设置于 X-Y 工作台,如图中箭头所示,从基板 1 侧照射激光二极管激励 YAG 激光器第二高谐波 (532nm)。由光电转换层 3 吸收激光,利用此时发生的高气体蒸汽压爆裂除去背面电极层 4。设置脉冲振荡:1kHz 以上 10kHz 以下,调整激光功率以获得适合的加工速度,激光蚀刻基板侧透明电极层 2 的激光蚀刻线 250 μ m ~ 400 μ m 的横向侧以形成槽 12。

[0095] (8) 图 3(c) 和图 4(a)

[0096] 划分发电区域,对基板端周边的膜端部进行激光蚀刻,去除在串联连接部分易于短路的影响。将基板 1 设置于 X-Y 工作台,从基板 1 侧照射激光二极管激励 YAG 激光器第二高谐波 (532nm)。激光被基板侧透明电极层 2 和光电转换层 3 吸收,利用此时发生的高气体蒸汽压将背面电极层 4 爆裂,除去背面电极层 4/ 光电转换层 3/ 基板侧透明电极层 2。设置脉冲振荡:1kHz 以上 10kHz 以下,调整激光功率以获得适宜的加工速度,如图 3(c) 所示,对相距基板 1 的端部 5mm~20mm 的位置进行激光蚀刻以形成 X 方向绝缘槽 15。另外,图 3(c) 为沿串联连接光电转换层 3 的方向切断的 X 方向断面图,因此,原本应该表示在绝缘槽 15 位置具有进行了背面电极层 4/ 光电转换层 3/ 基板侧透明电极层 2 的膜研磨去除的周围膜去除区域 14 的状态(参照图 4(a)),为了便于说明对基板 1 端部的加工,将在该位置表示 Y 方向断面形成的绝缘槽作为 X 方向绝缘槽 15 进行说明。此时,由于在后工序进行基板 1 周围膜去除区域的膜面研磨去除处理,因此不需要设置 Y 方向绝缘槽。

[0097] 通过在距离基板 1 端部 5mm~15mm 的位置结束对绝缘槽 15 的蚀刻,对抑制外部湿气从太阳能电池面板端部向太阳能电池模块 7 内部浸入呈现出有效的效果。故而优选。

[0098] 此外,到以上为止的工序的激光来自 YAG 激光器,有时也同样可以使用 YVO4 激光

器或光纤激光器等。

[0099] (9) 图 4(a :从太阳能电池膜面侧观察的图、b :从受光面的基板侧观察的图)

[0100] 为了确保后续工序的经由 EVA 等的与后片材 24 完整粘接・密封面,基板 1 周边(周围膜去除区域 14)的层叠膜因为存在台阶并且易于剥离,所以,除去该膜形成周围膜去除区域 14。对于在相距基板 1 的端部 5 ~ 20mm 处遍及基板 1 的整个周围除去膜的过程,在 X 方向上比在上述图 3(c) 工序设置的绝缘槽 15 更靠近基板端部一侧、Y 方向上比基板端部附近的槽 10 更靠近基板端部一侧,利用磨具研磨或喷沙研磨等除去背面电极层 4/ 光电转换层 3/ 基板侧透明电极层 2。

[0101] 对基板 1 进行清洗处理除去研磨屑或磨粒。

[0102] (10) 图 5(a) (b)

[0103] 端子箱 23 的安装部分在后片材 24 设置开口贯通窗取出集电板。在该开口贯通窗部分设置多层绝缘材料以抑制外部的湿气等的浸入。

[0104] 以从由串联排列的一端的太阳能电池发电单电池和另一端部的太阳能电池发电单电池使用铜箔进行集电,并从太阳能电池面板背侧的端子箱 23 的部分输出电力的方式进行处理。为了防止与各部的短路,对铜箔配置比铜箔宽度宽的绝缘薄膜。

[0105] 集电用铜箔等被配置于规定位置后,覆盖太阳能电池模块 7 的整体,并配置 EVA(乙烯-醋酸乙烯酯共聚物)等的粘接充填材料薄膜以使其不会从基板 1 露出。

[0106] 在 EVA 上设置防水效果高的后片材 24。后片材 24 在本实施方式中由 PET 板 /Al 箔 /PET 板的 3 层构造形成以获得较高的防水防湿效果。

[0107] 将到后片材 24 为止配置于规定位置的薄膜通过层压机在减压环境下进行内部除气,一边以约 150 ~ 160℃ 下进行挤压一边使 EVA 交联使其密封。

[0108] (11) 图 5(a)

[0109] 在太阳能电池模块 7 的背侧用粘接剂安装端子箱 23。

[0110] (12) 图 5(b)

[0111] 将铜箔和端子箱 23 的输出电缆用锡焊等连接,将端子箱 23 的内部用密封剂(浇注剂)充填密闭。至此,完成太阳能电池面板 50。

[0112] (13) 图 5(c)

[0113] 对到图 5(b) 的工序所形成的太阳能电池面板 50 进行发电检查以及规定的性能试验。发电检查使用 AM1.5、全天日射基准太阳光(1000W/m²) 的日光模拟装置进行。

[0114] (14) 图 5(d)

[0115] 在发电检查(图 5(c)) 前后进行如外观检查这样的规定的性能检查。

[0116] 上述实施方式中,作为太阳能电池说明了串联型太阳能电池,但本发明不限于该例。例如,对于非晶质硅太阳能电池、以微晶硅为代表的结晶质硅太阳能电池、锗化硅太阳能电池、三重型太阳能电池等其它种类薄膜太阳能电池也同样可适用。

[0117] < 根据掺杂剂组成确定的 GZO 膜的光吸收率 >

[0118] 使用 5.7wt% Ga₂O₃-ZnO 靶材或 0.5wt% Ga₂O₃-ZnO 靶材,通过 DC 磁控溅射装置在玻璃基板上制膜 GZO 膜。制膜条件设为制膜前的到达压力:1×10⁻⁴Pa 以下、制膜气体:Ar 气体、O₂ 气体(0.15sccm)、N₂ 气体、相对 Ar 气体量的 N₂ 气体添加量(N₂ 气体分压比):0 ~ 4%、制膜压力:0.2Pa、基板温度:120℃、靶材-基板间距离:90mm、目标膜厚:80nm。另外,

N_2 气体分压比设为根据 Ar 气体流量及 N_2 气体流量求得值。

[0119] 测定在波长 300 ~ 1200nm 的各 GZO 膜的透过率及反射率, 将光吸收率作为 $100 - \text{透过率} - \text{反射率}(\%)$ 算出。图 6 及图 7 表示 Ga_2O_3 掺杂量分别为 5.7wt%、0.5wt% 的 GZO 膜的光吸收光谱。上述图中, 横轴为波长, 纵轴为光吸收率。

[0120] 图 8 及图 9 表示以光子能量及吸收系数表达图 6 及图 7 中的光吸收光谱。该图中, 横轴为光子能量, 纵轴为吸收系数。

[0121] 在波长 400nm 以下的区域, Ga_2O_3 含有量的增加引起的 GZO 吸收端向短波长侧偏移。在波长 450nm (2.76eV) ~ 600nm (2.07eV) 区域, 随着 N_2 分压比增高, 即使 Ga_2O_3 添加量相差 10 倍, 也可得到基本相同的光吸收率及吸收系数。这显示出 450 ~ 600nm 的波长域的吸收因为在 GZO 膜中混入了氮气而产生。

[0122] <GZO 制膜时的 N_2 分压比和太阳能电池性能的关系>

[0123] (背面侧透明电极层)

[0124] 对将作为背面侧透明电极层的 GZO 膜制膜时的 N_2 分压比改变后的单型非晶质硅太阳能电池单电池的电池性能进行了评价。

[0125] 使用大小为 1.4m×1.1m 的玻璃基板, 制作了具有以下层构成的单型非晶质硅太阳能电池单电池。在作为背面侧透明电极层的 GZO 膜的制膜中, 将相对于 Ar 气体的 N_2 气体添加量 (N_2 气体分压比) 设为 0%、1%、2%、4%、8%。其它制膜条件与确认了上述 GZO 膜的光吸收系数的试验相同。

[0126] 基板侧透明电极层: SnO_2 膜、平均膜厚 400nm

[0127] 非晶质硅 p 层: 膜厚 100nm

[0128] 非晶质硅 i 层: 膜厚 200nm

[0129] 结晶质硅 n 层: 膜厚 30nm

[0130] 背面侧透明电极层: GZO 膜 (Ga_2O_3 0.5wt%)、膜厚 80nm

[0131] 背面电极层: Ag 膜、膜厚 250nm

[0132] 图 10 ~ 图 13 表示作为背面侧透明电极层形成了 GZO 膜的单型太阳能电池单电池的电池特性和 GZO 制膜时的 N_2 气体添加量的关系。上述图中, 横轴为 N_2 气体添加量。纵轴在图 10 中为短路电流, 在图 11 中为开路电压, 在图 12 中为形状因子, 在图 13 中为光电转换效率, 分别将各 N_2 气体添加量 0% 时的值作为 1 进行了标准化。

[0133] 随着 GZO 膜制膜时的 N_2 气体添加量增加, 短路电流及光电转换效率减小。另一方面, 开路电压及形状因子不依存于 N_2 气体添加量。GZO 膜中混入的氮气所引起的太阳能电池单电池光电转换效率的降低可以容许至 5%。从而, 在作为背面侧透明电极层制作 GZO 膜的情况下, 需要将 N_2 气体添加量管理在 2% 以下。

[0134] 参照图 6 及图 7, 在 GZO 膜厚 80nm 及 N_2 气体添加量 2% 以下的情况下, 在波长 450 ~ 600nm 的区域能够不依靠掺杂量而可靠地实现光吸收率 20% 以下。若使用这样的 GZO 膜的光吸收率和 N_2 气体添加量的关系, 则能够根据 GZO 膜的光吸收率取得合适的 N_2 气体添加量 (N_2 气体分压比)。

[0135] 在此, 含有氮气的 GZO 膜的光损失 A 用式 (1) 表达。

[0136] $A = I_0 \times \{1 - \exp(-\alpha d)\} \cdots (1)$

[0137] (I_0 : 入射光强度、 α : 吸收系数、d: GZO 膜厚)

[0138] 在 $\alpha d < 0.2$ 、即, 光吸收率 20% 以下时, $1 - \exp(-\alpha d) \approx \alpha d$, 所以, 光损失 A 可用式 (2) 表达。

[0139] $A = I_0 \times \alpha d \cdots (2)$

[0140] 因为光损失部分的短路电流减少, 所以, 短路电流的减少量与 GZO 膜厚成正比。因此, 在作为背面侧透明电极层制作 GZO 膜的情况下, 每单位膜厚的 N_2 气体分压比设为 $2\% / 80\text{nm} = 0.025\% / \text{nm}$ 以下。

[0141] 此外, 以背面侧透明电极层的膜厚为 $50\text{nm} \sim 100\text{nm}$ 进行了相同的实验, 可以确认, 通过将 N_2 气体分压比设为 $0.025\% / \text{nm}$ 以下, 可以抑制短路电流及光电转换效率的降低。

[0142] (中间接触层)

[0143] 对改变了作为中间接触层的 GZO 膜制膜时的 N_2 分压比的串联型硅太阳能电池单电池的电池性能进行了评价。

[0144] 使用大小为 $1.4\text{m} \times 1.1\text{m}$ 的玻璃基板, 串联型硅太阳能电池单电池的层构成如下所示。在作为中间接触层的 GZO 膜的制膜中, 将相对于 Ar 气体的 N_2 气体添加量 (N_2 气体分压比) 设为 $0\%、1\%、2\%、4\%、8\%$ 。其它 GZO 制膜条件与确认了上述 GZO 膜的光吸收系数的试验相同。

[0145] 基板侧透明电极层: SnO_2 膜、平均膜厚 400nm

[0146] 非晶质硅 p 层: 膜厚 10nm

[0147] 非晶质硅 i 层: 膜厚 200nm

[0148] 结晶质硅 n 层: 膜厚 30nm

[0149] 中间接触层: GZO 膜 ($\text{Ga}_2\text{O}_3 0.5\text{wt}\%$)、膜厚 80nm

[0150] 结晶质硅 p 层: 膜厚 20nm

[0151] 结晶质硅 i 层: 膜厚 2000nm

[0152] 结晶质硅 n 层: 膜厚 30nm

[0153] 背面侧透明电极层: GZO 膜 ($\text{Ga}_2\text{O}_3 0.5\text{wt}\%$ 、 N_2 气体添加量 0%)、膜厚 80nm

[0154] 背面电极层: Ag、膜厚 250nm

[0155] 图 14 ~ 图 17 表示作为基板侧透明电极层形成了 GZO 膜的串联型太阳能电池单电池的电池特性和 GZO 制膜时的 N_2 气体添加量的关系。上述图中, 横轴为 N_2 气体添加量。纵轴在图 14 中为短路电流, 在图 15 中为开路电压, 在图 16 中为形状因子, 在图 17 中为光电转换效率, 将各 N_2 气体添加量 0% 时的值设为 1 进行标准化。

[0156] 随着 GZO 膜制膜时的 N_2 气体添加量增加, 短路电流及光电转换效率减小。另一方面, 开路电压及形状因子不依存于 N_2 气体添加量。由 GZO 膜中混入的氮气引起的太阳能电池单电池光电转换效率的降低可以容许至 5% 。从而, 在作为中间接触层制作了 GZO 膜的情况下, 需要将 N_2 气体添加量管理在 2% 以下。

[0157] 如上所述, 短路电流与含有氮气的 GZO 膜厚成正比, 所以, 在作为中间接触层制作 GZO 膜的情况下, 每单位膜厚的 N_2 气体分压比设为 $0.025\% / \text{nm}$ 以下。

[0158] 此外, 在中间接触层的膜厚为 $20\text{nm} \sim 100\text{nm}$ 时, 也可以确认, 通过将 N_2 气体分压比设为 $0.025\% / \text{nm}$ 以下, 可以抑制短路电流及光电转换效率的降低。

[0159] (基板侧透明电极层)

[0160] 对改变了作为基板侧透明电极层的 GZO 膜制膜时的 N_2 分压比的单型结晶质硅太

太阳能电池单电池的电池性能进行了评价。

[0161] 使用大小为 $1.4\text{m} \times 1.1\text{m}$ 的玻璃基板,制作了具有以下层构成的单型结晶质硅太阳能电池单电池。

[0162] 基板侧透明电极层:GZO 膜 ($\text{Ga}_2\text{O}_3 0.5\text{wt}\%$)、平均膜厚 400nm

[0163] 结晶质硅 p 层:膜厚 20nm

[0164] 结晶质硅 i 层:膜厚 2000nm

[0165] 结晶质硅 n 层:膜厚 30nm

[0166] 背面侧透明电极层:GZO 膜 ($\text{Ga}_2\text{O}_3 0.5\text{wt}\%$ 、 N_2 气体添加量 0%)、膜厚 80nm

[0167] 背面电极层:Ag 膜、膜厚 250nm

[0168] 作为基板侧透明电极层的 GZO 膜的制膜中,将相对于 Ar 气体的 N_2 气体添加量 (N_2 气体分压比) 设为 0% 、 0.4% 、 1% 、 2% 、 4% 、 8% 。其它 GZO 制膜条件与确认了上述 GZO 膜的光吸收系数的试验相同。

[0169] 图 18 ~ 图 21 表示作为基板侧透明电极层形成了 GZO 膜的单型太阳能电池单电池的电池特性和 GZO 制膜时的 N_2 气体添加量的关系。上述图中,横轴为 N_2 气体添加量。纵轴在图 18 中为短路电流,在图 19 中为开路电压,在图 20 中为形状因子,在图 21 中为光电转换效率,将各 N_2 气体添加量 0% 时的值设为 1 进行标准化。

[0170] 随着 GZO 膜制膜时的 N_2 气体添加量增加,短路电流及光电转换效率减小。另一方面,开路电压及形状因子不依存于 N_2 气体添加量。由 GZO 膜中混入的氮气引起的太阳能电池单电池光电转换效率的降低可以容许至 5% 。因此,在作为基板侧透明电极层制作了 GZO 膜的情况下,需要将 N_2 气体添加量管理在 0.4% 以下。即,在作为基板侧透明电极层制膜 GZO 膜的情况下,每单位膜厚的 N_2 气体分压比设为 $0.4\% / 400\text{nm} = 0.001\% / \text{nm}$ 以下。由于基板侧透明电极层相对光电转换层位于光入射侧形成为厚膜,因此,在基板侧透明电极层的情况下,相比中间接触层或背面侧透明电极层的情况,需要缩小 GZO 膜的光吸收率。在太阳能电池中可以根据配置 GZO 膜的位置,适宜设定所需的 GZO 膜的光吸收率,从而来决定 N_2 分压比。

[0171] 此外,在基板侧透明电极层的膜厚为 $400\text{nm} \sim 1000\text{nm}$ 时,也可以确认,通过将 N_2 气体分压比设为 $0.001\% / \text{nm}$ 以下,可以抑制短路电流及光电转换效率的降低。

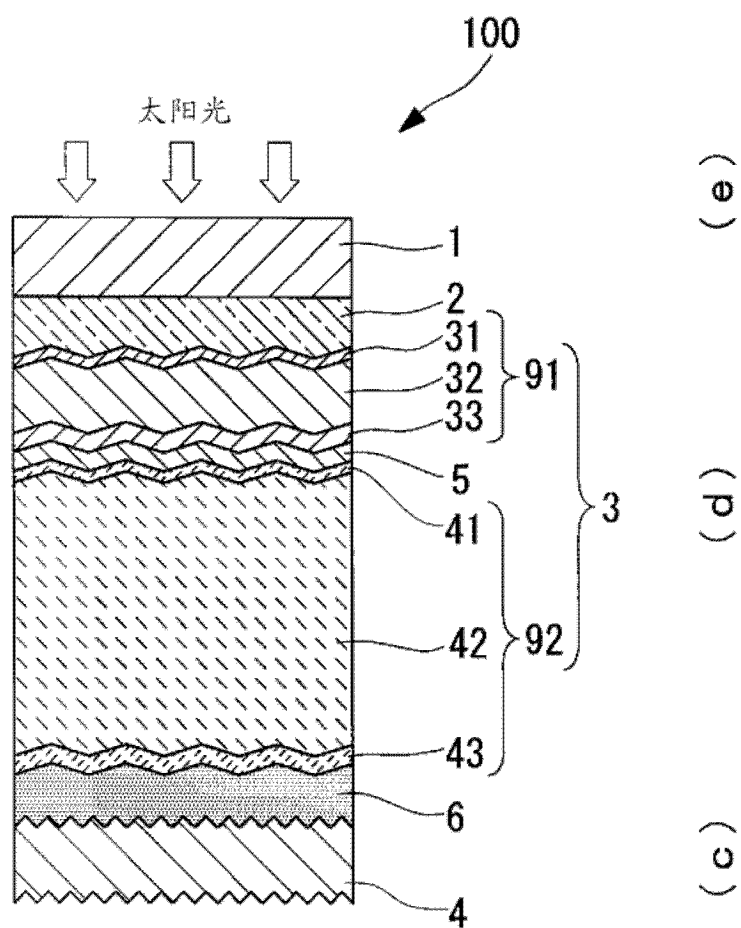


图 1

(e)

(d)

(c)

(b)

(a)

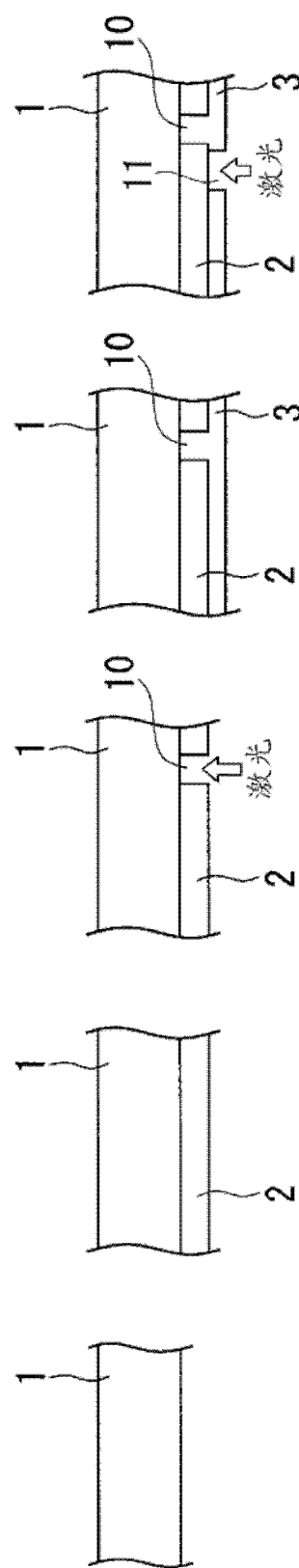


图 2

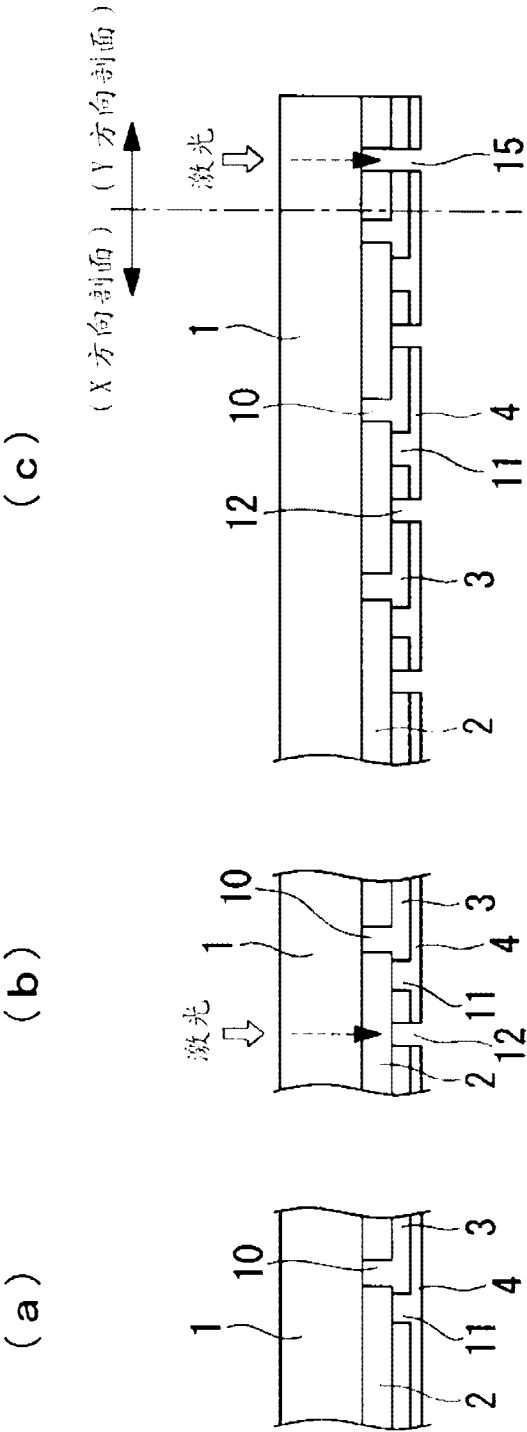


图 3

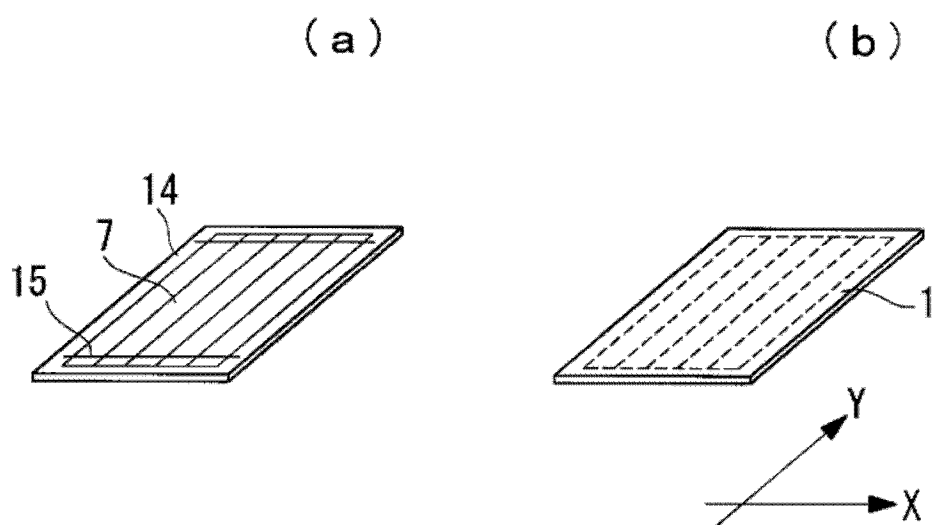


图 4

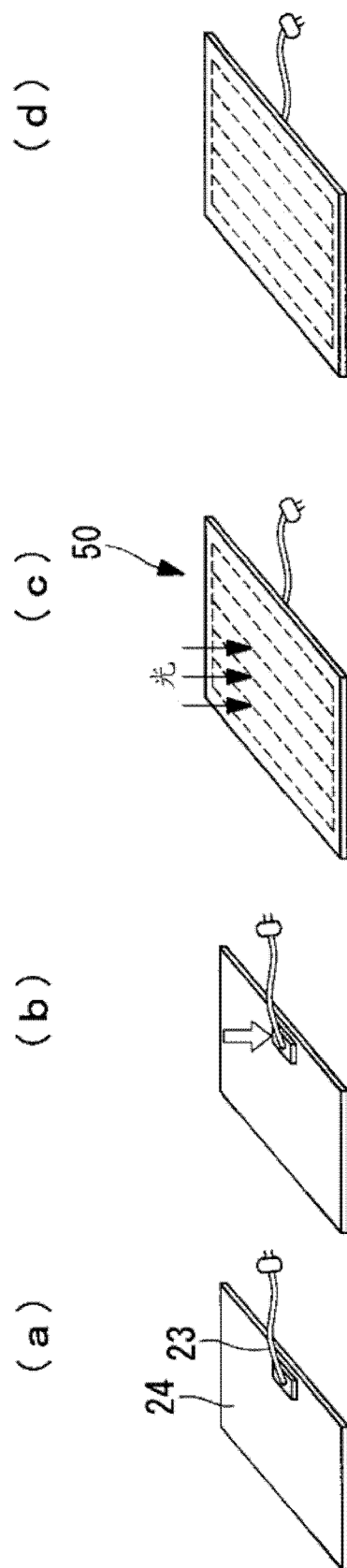


图 5

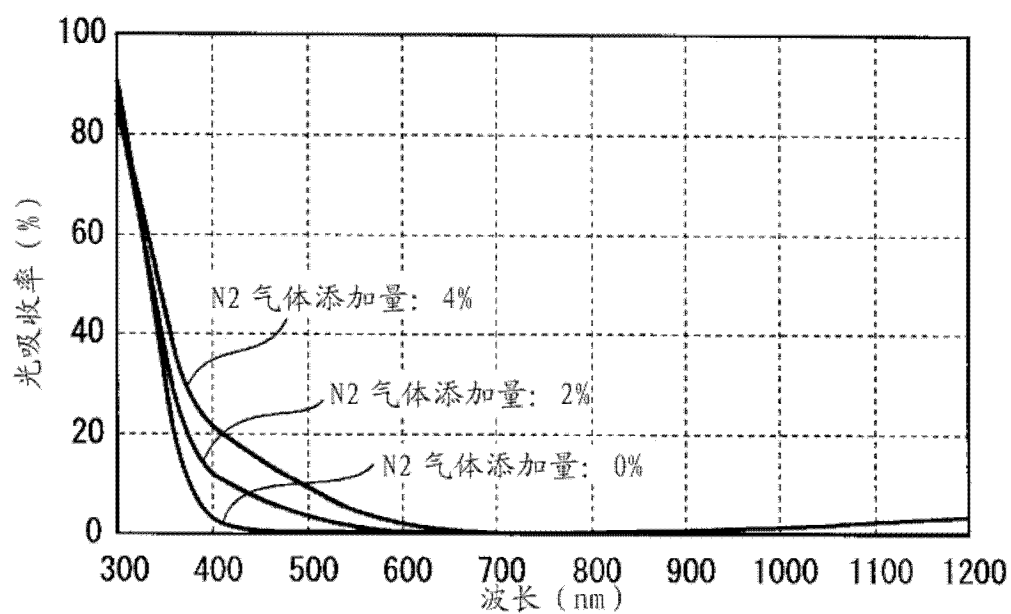


图 6

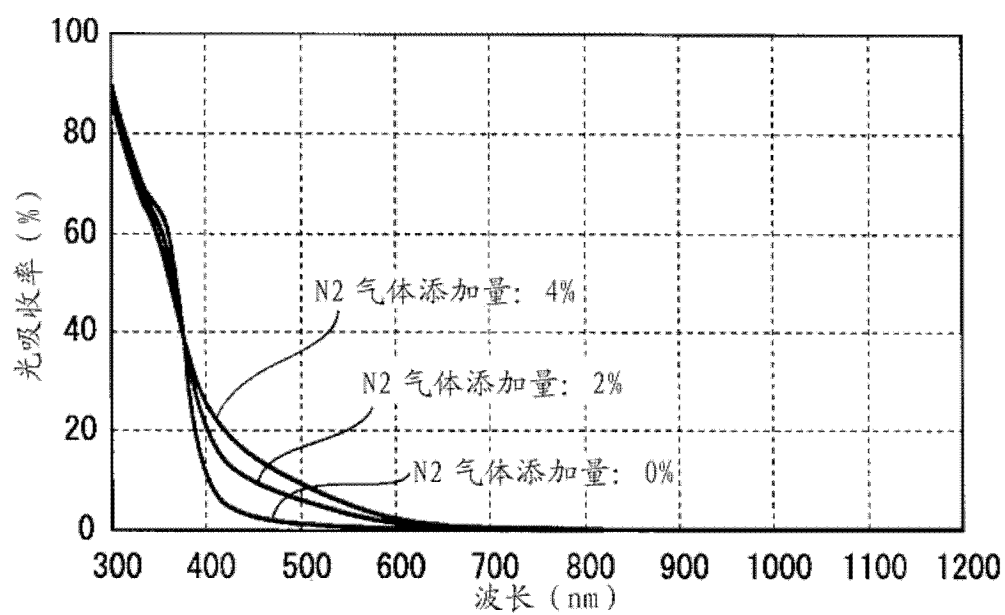


图 7

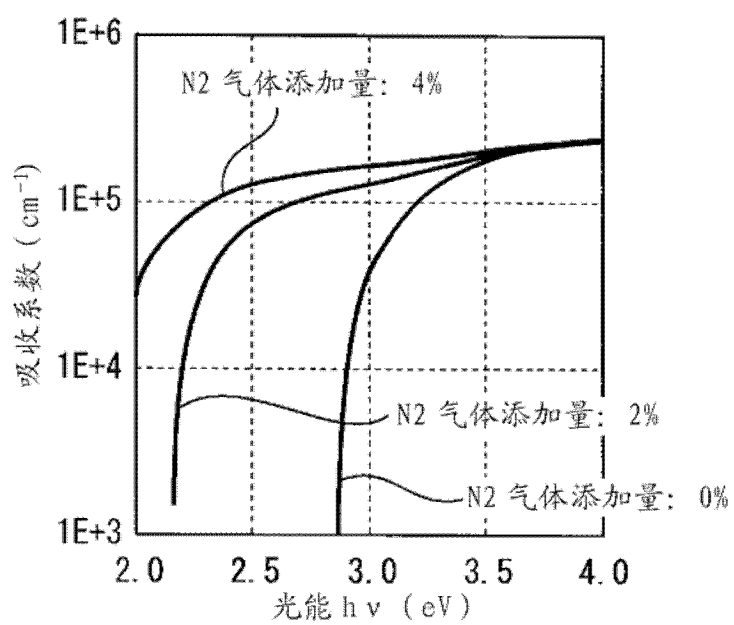


图 8

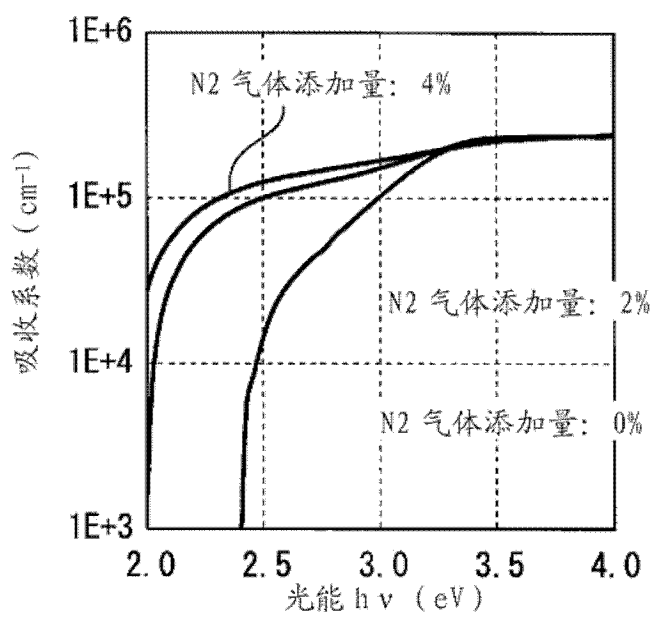


图 9

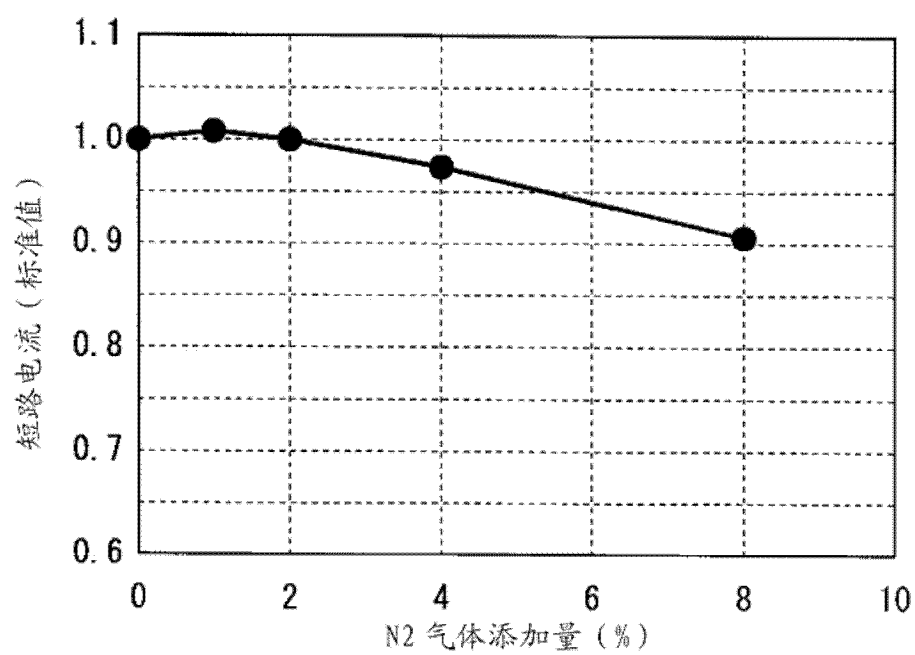


图 10

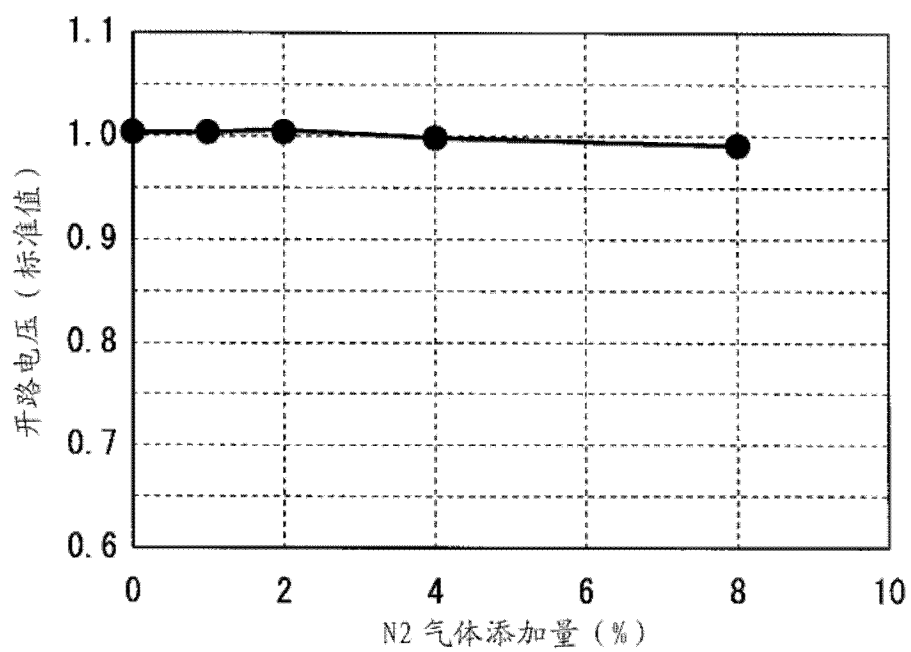


图 11

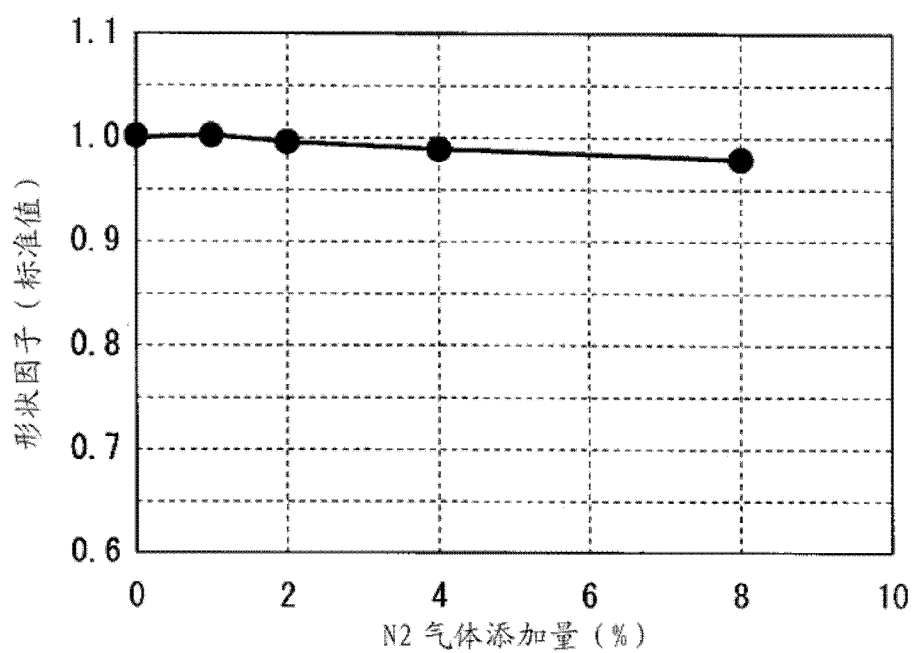


图 12

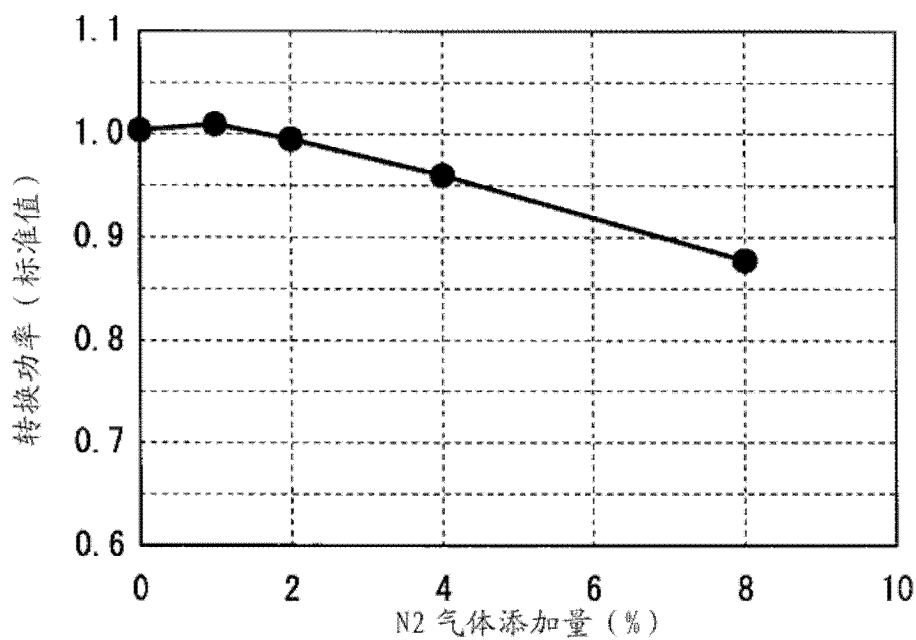


图 13

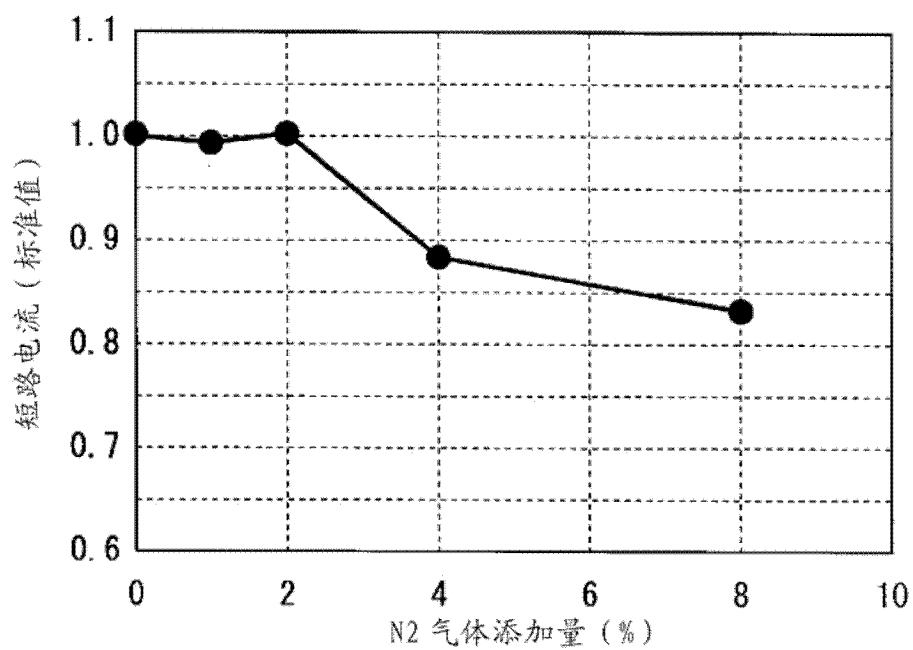


图 14

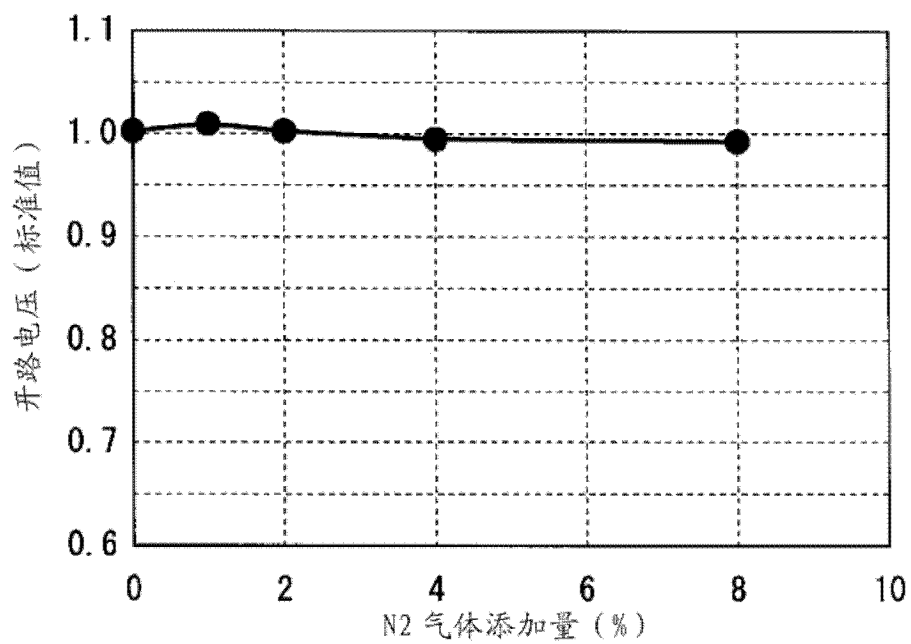


图 15

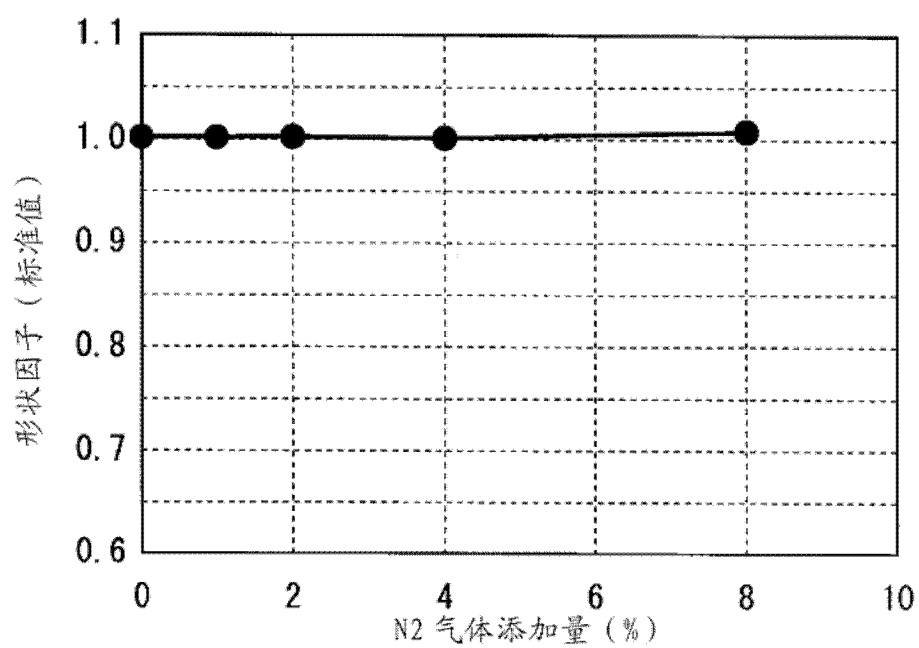


图 16

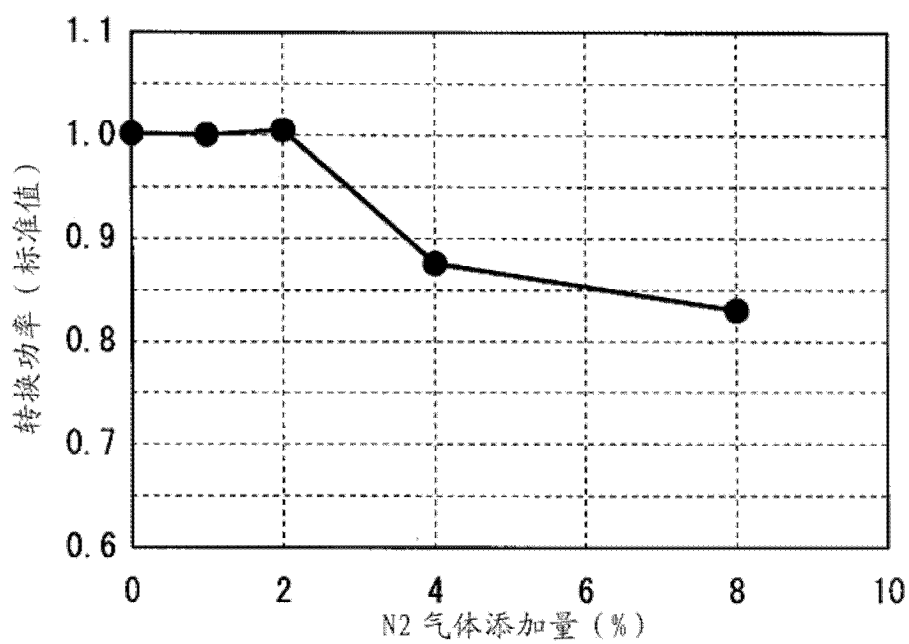


图 17

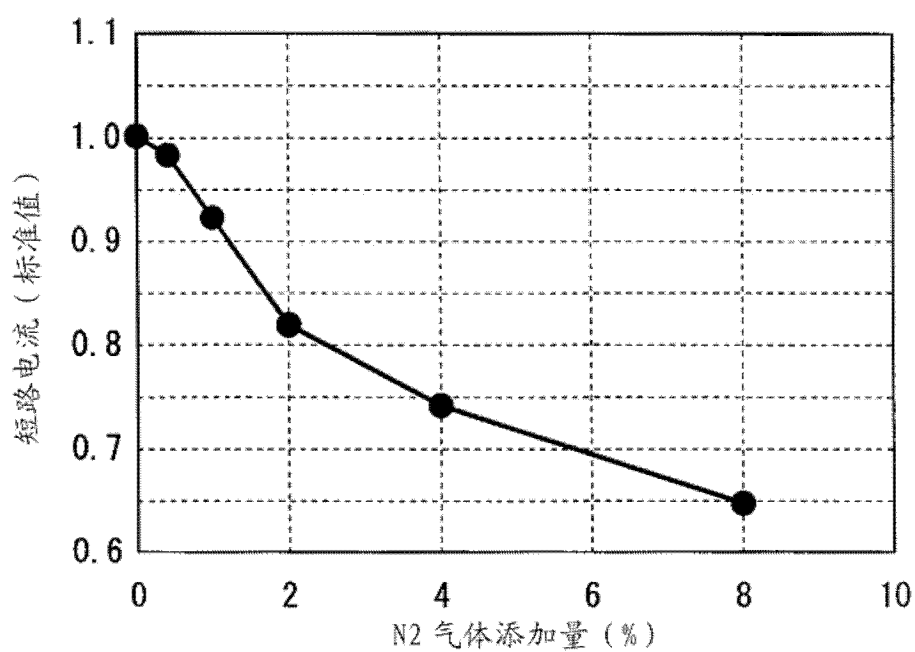


图 18

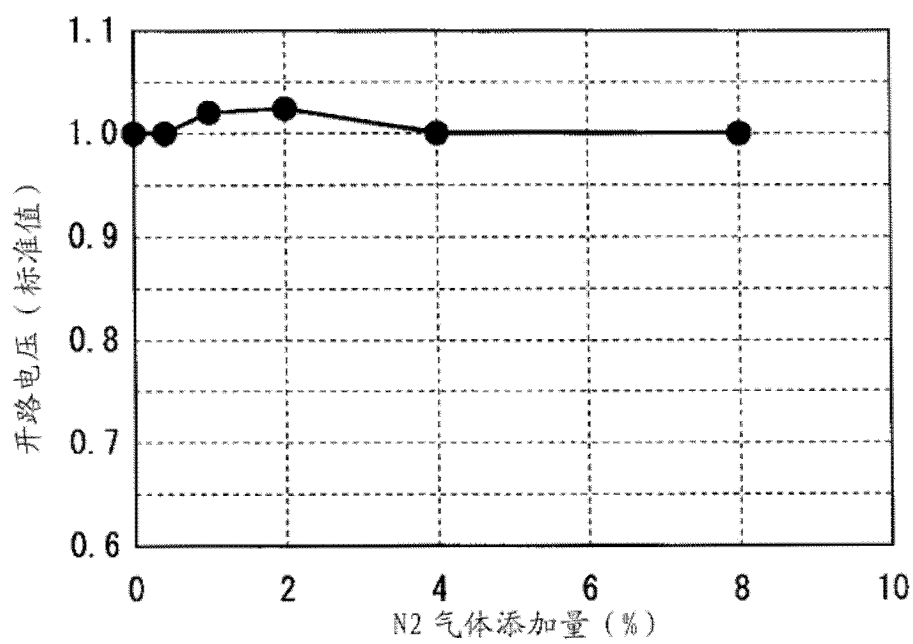


图 19

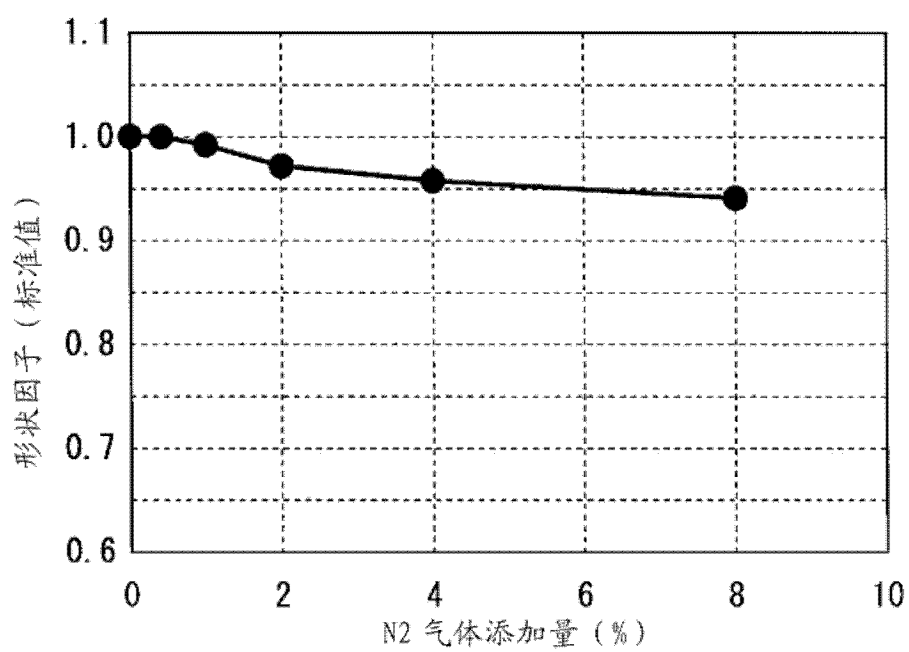


图 20

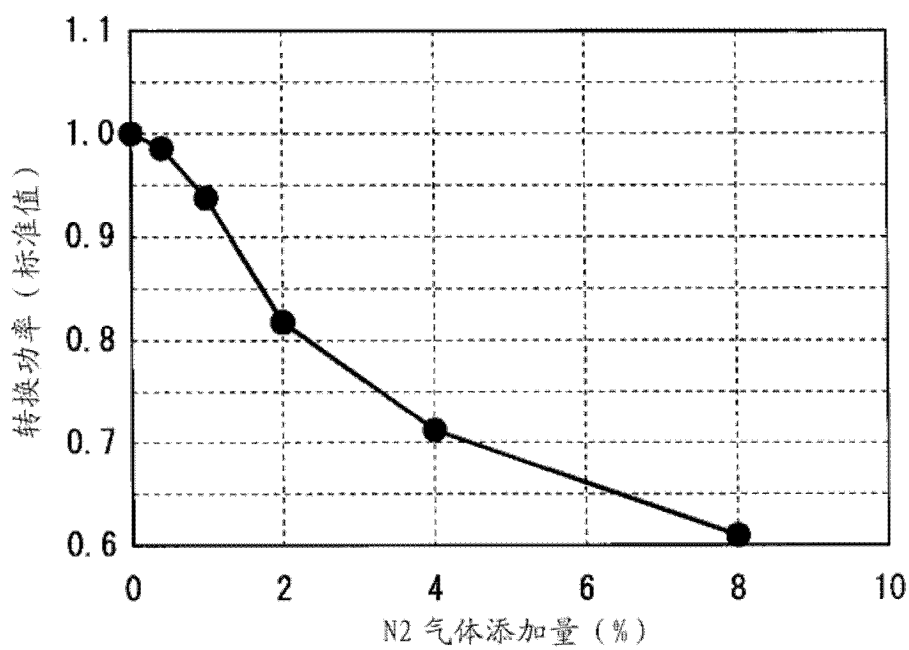


图 21