

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-34230

(P2010-34230A)

(43) 公開日 平成22年2月12日(2010.2.12)

(51) Int.Cl. F 1 テーマコード (参考)  
H O 1 L 31/04 (2006.01) H O 1 L 31/04 M 5 F 0 5 1  
5 F 1 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

|           |                              |          |                                |
|-----------|------------------------------|----------|--------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2008-193902 (P2008-193902) | (71) 出願人 | 000183303                      |
| (22) 出願日  | 平成20年7月28日 (2008.7.28)       |          | 住友金属鉱山株式会社                     |
|           |                              |          | 東京都港区新橋5丁目11番3号                |
|           |                              | (74) 代理人 | 100123869                      |
|           |                              |          | 弁理士 押田 良隆                      |
|           |                              | (74) 代理人 | 100046719                      |
|           |                              |          | 弁理士 押田 良輝                      |
|           |                              | (72) 発明者 | 大城 梓                           |
|           |                              |          | 東京都青梅市末広町一丁目6番1号 住友            |
|           |                              |          | 金属鉱山株式会社電子事業本部内                |
|           |                              | Fターム(参考) | 5F051 AA04 CA02 CA03 CA04 CA15 |
|           |                              |          | DA04 FA02 FA19 GA03 GA05       |
|           |                              |          | 5F151 AA04 CA02 CA03 CA04 CA15 |
|           |                              |          | DA04 FA02                      |

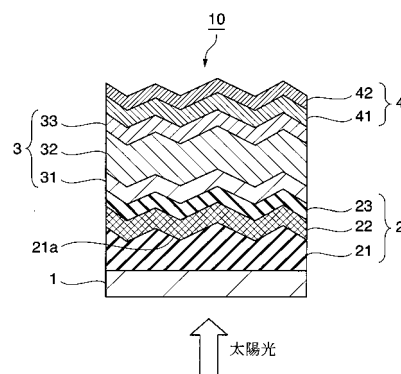
(54) 【発明の名称】 薄膜太陽電池及び薄膜太陽電池用表面電極

(57) 【要約】

【課題】近赤外域の透過率が高く、膜の抵抗値が低い薄膜太陽電池用の表面電極と、この表面電極を用いた従来よりも光電変換効率の高い薄膜太陽電池を提供する。

【解決手段】透光性基板上に、透明導電膜からなる表面電極と、p型半導体層、i型半導体層、n型半導体層の順に積層された光電変換半導体層と、少なくとも光反射性金属電極を備える裏面電極とを順次形成した薄膜太陽電池において、前記透明導電膜が、前記透光性基板側からAl及びGaがドーピングされた第一の酸化亜鉛膜、Tiがドーピングされた酸化インジウム膜、Al及びGaがドーピングされた第二の酸化亜鉛膜の順に設けられた積層体で、前記第一の酸化亜鉛膜の前記酸化インジウム膜側の膜面が凹凸構造であることを特徴とする薄膜太陽電池。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

透光性基板上に、透明導電膜からなる表面電極と、p型半導体層、i型半導体層、n型半導体層の順に積層された光電変換半導体層と、少なくとも光反射性金属電極を備える裏面電極とを順次形成した薄膜太陽電池において、

前記透明導電膜が、前記透光性基板側からAl及びGaがドーピングされた第一の酸化亜鉛膜、Tiがドーピングされた酸化インジウム膜、Al及びGaがドーピングされた第二の酸化亜鉛膜の順に設けられた積層体で、前記第一の酸化亜鉛膜の前記酸化インジウム膜側の膜面が凹凸構造であり、かつ前記第二の酸化亜鉛膜の光電変換半導体層側の膜面が凹凸構造であることを特徴とする薄膜太陽電池。

10

## 【請求項 2】

Al及びGaがドーピングされた第一の酸化亜鉛膜、Tiがドーピングされた酸化インジウム膜、Al及びGaがドーピングされた第二の酸化亜鉛膜の順に設けられた積層体からなる透明導電膜で、前記第一の酸化亜鉛膜の前記酸化インジウム膜側の膜面が凹凸構造であり、かつ前記第二の酸化亜鉛膜の光電変換半導体層側の膜面が凹凸構造であることを特徴とする薄膜太陽電池用表面電極。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、光電変換効率に優れる薄膜太陽電池及び薄膜太陽電池用表面電極に関するものである。

20

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、多結晶シリコンや微結晶シリコンのような結晶質シリコン薄膜や、非晶質シリコン薄膜を利用した太陽電池の開発が精力的に行なわれている。これらの薄膜太陽電池の開発では、安価な基板上に低温プロセスで良質のシリコン薄膜を形成することによる低コスト化と高性能化の両立が目的となっている。

## 【0003】

そのような薄膜太陽電池の一つとして、透光性基板上に、透明導電膜からなる表面電極と、p型半導体層、i型半導体層、n型半導体層の順に積層された光電変換半導体層と、光反射性金属電極を含む裏面電極とを順次形成した構造を有するものが知られている。

30

この薄膜太陽電池では、光電変換作用が主としてこのi型半導体層内で生じるため、i型半導体層が薄いと光吸収係数が小さい長波長領域の光が十分に吸収されないため、光電変換量は本質的にi型半導体層の膜厚によって制約を受ける。そこで、i型半導体層を含む光電変換半導体層に入射した光をより有効に利用するために、光入射側の表面電極に表面凹凸構造を設けて光を光電変換半導体層内へ散乱させ、さらに裏面電極で反射した光を乱反射させる工夫がなされている。

## 【0004】

そのような光入射側の表面電極に表面凹凸構造を有するシリコン系の薄膜太陽電池では、表面電極として酸化錫膜が広く用いられている。しかし、表面凹凸構造を有する酸化錫膜は、500℃以上の高温プロセスを要するなどの理由によりコストが高く、また、膜の抵抗が高いため膜厚を厚くすることにより、透過率が下がり、光電変換効率が下がるという問題点がある。

40

## 【0005】

そこで、透光性基板上にAlをドーピングした酸化亜鉛(AZO)膜をスパッタリングにより形成した後、エッチングにより表面凹凸構造を有する透明電極を形成し、更にその上にSnをドーピングした酸化インジウム(ITO)膜をスパッタリングで積層した表面電極が提案されている(特許文献1参照)。

## 【特許文献1】特開2001-352081号公報

## 【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、AZO膜は、スパッタリングにより成膜する際に、アーキングにより膜に局所的な欠陥が発生することがあった。このような欠陥部では、膜抵抗が異常となり、好ましいものではない。又ITO膜は、キャリアにより近赤外域での透過率が低下するため、太陽電池に入射した光を有効に活用できないという問題があった。

【0007】

このような近赤外域での透過率が劣るITO膜を使わず、AZO膜やGaをドーブした酸化亜鉛(GZO)膜のみで表面電極を構成して、膜の抵抗値を低く、その膜厚を薄くしようとする近赤外域の透過率が低くなり、近赤外域の透過率を高くしようすると抵抗値が高くなるため膜厚が厚くなるという問題点もあった。

10

【0008】

このような状況の中で、本発明は、近赤外域の透過率が高く、膜の抵抗値が低い薄膜太陽電池用の表面電極と、この表面電極を用いた従来よりも光電変換効率の高い薄膜太陽電池の提供を目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

そこで、表面電極に、酸化亜鉛系の膜で成膜時にアーキングの少ないAlとGaを同時にドーブした酸化亜鉛膜を用い、酸化インジウム系の膜として近赤外域の光透過性に優れたTiをドーブした酸化インジウム膜を用い、AlとGaをドーブした酸化亜鉛膜、Tiをドーブした酸化インジウム膜、AlとGaをドーブした酸化亜鉛膜の3層構造とすることで、薄膜太陽電池の変換効率が上がることを見出し、本発明に至ったものである。

20

【0010】

即ち、本発明の薄膜太陽電池は、透光性基板上に透明導電膜からなる表面電極と、p型半導体層、i型半導体層、n型半導体層の順に積層された光電変換半導体層と、少なくとも光反射性金属電極を備える裏面電極とを順次形成した薄膜太陽電池において、その透明導電膜が、透光性基板側からAl及びGaがドーブされた第一の酸化亜鉛膜、Tiがドーブされた酸化インジウム膜、Al及びGaがドーブされた第二の酸化亜鉛膜の順に設けられた積層体で、第一の酸化亜鉛膜の酸化インジウム膜側の膜面が凹凸構造であり、かつ前記第二の酸化亜鉛膜の光電変換半導体層側の膜面が凹凸構造であることを特徴とするものである。

30

【0011】

本発明の薄膜太陽電池用表面電極は、Al及びGaがドーブされた第一の酸化亜鉛膜、Tiがドーブされた酸化インジウム膜、Al及びGaがドーブされた第二の酸化亜鉛膜の順に設けられた積層体からなる透明導電膜で、第一の酸化亜鉛膜の酸化インジウム膜側の膜面が凹凸構造であり、かつ前記第二の酸化亜鉛膜の光電変換半導体層側の膜面が凹凸構造であることを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0012】

本発明のようにAl及びGaがドーブされた第一の酸化亜鉛膜、Tiがドーブされた酸化インジウム膜、Al及びGaがドーブされた第二の酸化亜鉛膜の順に設けられた積層体からなる透明導電膜を用いることで、膜厚を薄く、且つ近赤外域の透過率を高くすることが可能となり、従来よりも優れた光電変換効率の薄膜太陽電池を得ることができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

図1に本発明の薄膜太陽電池の模式断面図を示し、本発明の薄膜太陽電池及び表面電極を説明する。

図1において、1は透光性基板、2は表面電極、この表面電極2は、Al及びGaがドーブされた第一の酸化亜鉛膜(以下、第一の酸化亜鉛膜と称す)21、Tiがドーブされた酸化インジウム膜(以下、酸化インジウム[Ti]膜と称す)22、Al及びGaがド

50

ープされた第二の酸化亜鉛膜（以下、第二の酸化亜鉛膜と称す）23から構成される透明導電膜で、3は光電変換半導体層で、p型半導体層31、i型半導体層32、n型半導体層33が順に積層されたものである。4は裏面電極で、本発明薄膜太陽電池10は、これらが順次積層された構造である。この薄膜太陽電池10に対して、光電変換されるべき光は、白抜き矢印に示されるように透光性基板1側から入射される。

【0014】

透光性基板1には、有機フィルム、セラミックス、または低融点の安価なガラスなどの透明基板を用いる。

【0015】

この透光性基板1上に設けられる表面電極2は、400～800nmの波長の光に対して80%以上の高い透過率を有することが好ましい。

そこで、第一の酸化亜鉛膜21、Ti酸化インジウム[Ti]膜22、第二の酸化亜鉛膜23の順に積層された透明導電膜が表面電極2として用いられる。その表面電極2の膜厚は、シート抵抗が10Ω/□以下となるように調節される。

【0016】

表面電極2において、第一の酸化亜鉛膜21の表面には、表面凹凸構造21aが形成されている。その表面凹凸形成法としては、主にケミカルエッチング又はプラズマエッチングが用いられ、その表面凹凸構造における凹凸の高低差は、平均粗さ(Ra)で30～100nmであることが好ましい。

【0017】

表面凹凸形成法により所望の表面凹凸構造21aを得るには、第一の酸化亜鉛膜21の膜厚は150～250nm、好ましくは150～200nmとする。膜厚が150nmよりも薄いと透光性基板1にまでエッチング液が達し、好ましい表面凹凸構造が得られなくなる。又、250nmより膜厚を厚くした場合、表面電極としてのシート抵抗を10Ω/□以下にするために、より低抵抗膜である酸化インジウム[Ti]膜22の膜厚を、薄くしなくてはならず、その結果高透過率が得にくくなるためである。

【0018】

第二の酸化亜鉛膜23の膜厚は5～20nm、好ましくは5～10nmが良く、5nmよりも薄いと膜が斑になり、酸化インジウム[Ti]膜22が剥き出しになる箇所が発生し、酸化インジウム[Ti]膜の酸化インジウムが水素プラズマにより還元されて黒化が生じ、その透過率が低下してしまう。20nmよりも厚くすると、第一の酸化亜鉛膜21の場合と同様に、より低抵抗膜である酸化インジウム[Ti]膜22の膜厚を薄くしなくてはならず、結果として高透過率が得にくくなるためである。

【0019】

酸化インジウム[Ti]膜22の膜厚は、下記数1の式(1)～(4)より計算により求める。

【0020】

10

20

30

## 【数 1】

$$R = 1 / (1 / R_1 + 1 / R_2 + 1 / R_3) \quad (1)$$

$$R = \rho / d \quad (2)$$

$$R = 1 / (d_1 / \rho_1 + d_2 / \rho_2 + d_3 / \rho_3) \quad (3)$$

$$d_2 = (1 / R - d_1 / \rho_1 - d_3 / \rho_3) \times \rho_2 \quad (4)$$

$\rho$  : 表面電極の比抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )

$\rho_1$  : 酸化亜鉛 [Al, Ga] 膜 21 の比抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )

$\rho_2$  : 酸化インジウム [Ti] 膜 22 の比抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )

$\rho_3$  : 酸化亜鉛 [Al, Ga] 膜 23 の比抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )

R : 表面電極 2 のシート抵抗 ( $\Omega/\square$ )

$R_1$  : 酸化亜鉛 [Al, Ga] 膜 21 のシート抵抗 ( $\Omega/\square$ )

$R_2$  : 酸化インジウム [Ti] 膜 22 のシート抵抗 ( $\Omega/\square$ )

$R_3$  : 酸化亜鉛 [Al, Ga] 膜 23 のシート抵抗 ( $\Omega/\square$ )

d : 表面電極 2 の膜厚 (nm)

$d_1$  : 酸化亜鉛 [Al, Ga] 膜 21 の膜厚 (nm)

$d_2$  : 酸化インジウム [Ti] 膜 22 の膜厚 (nm)

$d_3$  : 酸化亜鉛 [Al, Ga] 膜 23 の膜厚 (nm)

10

20

## 【0021】

表面電極 2 上に形成される光電変換半導体層 3 は、下地温度を 400℃以下に設定したプラズマ CVD 法によって形成される。

使用するプラズマ CVD 法は、一般によく知られている平行平板型の RF プラズマ CVD を用いてもよいし、周波数 150MHz 以下の RF 帯から VHF 帯までの高周波電源を利用するプラズマ CVD 法でも良い。

## 【0022】

この光電変換半導体層 3 は、p 型半導体層 31 と i 型半導体層 32 と n 型半導体層 33 が積層されたもので、p 型半導体層 31 と n 型半導体層 33 は、その順番が逆でも良いが、通常、太陽電池では光の入射側に p 型半導体層が配置される。

30

## 【0023】

p 型半導体層 31 は、例えば不純物原子として B (ボロン) をドーブした微結晶シリコンの薄膜からなる。但し、不純物原子は特に限定せずに、p 型半導体層の場合にはアルミニウムなどでも良い。又、微結晶シリコンの代わりに、多結晶シリコンや非晶質シリコン、或いはシリコンカーバイドやシリコンゲルマニウムなどの合金材料を用いることもできる。尚、必要に応じて、堆積された半導体層にパルスレーザー光を照射 (レーザーアニール) することで、結晶化分率やキャリア濃度の制御を行なっても良い。

## 【0024】

i 型半導体層 32 は、ドーブされていない微結晶シリコンの薄膜からなるが、多結晶シリコンや非晶質シリコン、又は微量の不純物を含む弱 p 型半導体若しくは弱 n 型半導体で光電変換機能を十分に備えたシリコン系の薄膜材料を用いることができる。又、上記材料に限定されず、微結晶シリコン以外にもシリコンカーバイドやシリコンゲルマニウムなどの合金材料を用いることもできる。

40

## 【0025】

i 型半導体層 32 上に形成される n 型半導体層 33 は、不純物原子として P (リン) がドーブされた n 型微結晶シリコン、多結晶シリコン、非晶質シリコン、又はシリコンカーバイドやシリコンゲルマニウムなどの合金材料の薄膜からなり、ドーブされる不純物原子は特に限定されず、n 型半導体層では N (窒素) などでも良い。

## 【0026】

n 型半導体層 33 上には、透明導電性酸化膜 41 と光反射性金属電極 42 とからなる裏

50

面電極 4 が形成される。

この透明導電性酸化膜 4 1 は、必ずしも必要としないが、n 型半導体層 3 3 と光反射性金属電極 4 2 との付着性を高めることで、光反射性金属電極 4 2 の反射効率を高め、且つ n 型半導体層 3 3 に対する化学変化を防止する機能を有している。

#### 【0027】

透明導電性酸化膜 4 1 は、酸化亜鉛膜、酸化インジウム膜、酸化錫膜などから選択される少なくとも 1 種で形成される。特に酸化亜鉛膜においては Al、Ga のうち、少なくとも 1 種類を、酸化インジウム膜においては Sn、Ti、W、Ce、Ga、Mo のうち、少なくとも 1 種類をドーピングすることで導電性を高めた透明導電膜が好ましい。n 型半導体層 3 3 に隣接する透明導電性酸化膜 4 1 の比抵抗は  $1.5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$  以下であることが好ましい。

10

#### 【0028】

光反射性金属電極 4 2 は、真空蒸着またはスパッタなどの方法によって形成され、Ag、Au、Al、Cu 及び Pt の中から選択される 1 種、又は、これらを含む合金で形成することが好ましい。例えば、光反射性の高い Ag を  $100 \sim 330^\circ\text{C}$ 、より好ましくは  $200 \sim 300^\circ\text{C}$  の温度で真空蒸着によって形成すると良い。

#### 【実施例】

#### 【0029】

以下に実施例を用いて本発明を説明する。

#### (実施例 1)

20

以下の作製法により図 1 の構造のシリコン系薄膜太陽電池を作製した。

先ず、透光性基板 1 としてガラス基板を用い、このガラス基板（透光性基板 1）上に、表面電極 2 として、Al と Ga をドーピングした第一の酸化亜鉛膜 2 1、Ti をドーピングした酸化インジウム膜 2 2、Al と Ga をドーピングした第二の酸化亜鉛膜 2 3 を積層した透明導電膜を形成した。この酸化インジウム [Ti] 膜 2 2 は、酸化インジウムに酸化チタン 1 質量 % をドーピングした膜で、第一及び第二の酸化亜鉛膜 2 1、2 3 には酸化亜鉛に酸化ガリウム 0.6 質量 %、且つ酸化アルミニウム 0.3 質量 % をドーピングした膜を用いた。

#### 【0030】

この表面電極 2 の形成は、スパッタリング法により、下地温度を  $300^\circ\text{C}$  に設定し、導入ガスとして Ar ガスを用い、第一の酸化亜鉛膜 2 1 を 456 nm 形成した。

30

この第一の酸化亜鉛膜 2 1 を成膜した後、その膜面をケミカルエッチングして、表面凹凸構造 2 1 a を形成した。表面凹凸の高低差は、平均粗さ (Ra) で 76 nm になるように、1% HCl 溶液に 5 秒浸漬するケミカルエッチングを行った。

#### 【0031】

次に、第一の酸化亜鉛膜 2 1 と同様の条件で、酸化インジウム [Ti] 膜 2 2 を 186 nm、第二の酸化亜鉛膜 2 3 を 10 nm 成膜した。最終的な表面電極 2 の膜厚は 396 nm であり、その最表面となっている第二の酸化亜鉛膜 2 3 の表面凹凸の平均粗さ (Ra) は 62 nm であった。

#### 【0032】

次いで、プラズマ CVD 法により、厚さ 10 nm の B をドーピングした p 型微結晶シリコン層からなる p 型半導体層 3 1、厚み  $3 \mu\text{m}$  の i 型微結晶シリコン層からなる i 型半導体層 3 2、厚み 15 nm の P をドーピングした n 型微結晶シリコン層からなる n 型半導体層 3 3 を順次成膜して pin 接合の光電変換半導体層 3 を形成した。

40

#### 【0033】

得られた光電変換半導体層 3 上に、スパッタ法により、Ga をドーピングした酸化亜鉛膜からなる厚み 70 nm の透明導電性酸化膜 4 1、及び Ag 製の厚み 300 nm の光反射性金属電極 4 2 からなる裏面電極 4 を成膜した。

透明導電性酸化膜 4 1 は、酸化亜鉛に酸化ガリウム 2.3 重量 %、酸化アルミニウム 1.2 重量 % をドーピングした膜である。

このようにして得られた薄膜太陽電池 10 を、AM (エアマス) 1.5 の光を 100 m

50

$W/cm^2$  の光量で照射して、 $25^\circ C$  で特性を測定したところ、光電変換効率は  $8.3\%$  であった。

【0034】

(比較例1)

Ti をドーピングした酸化インジウム膜に代えて、酸化錫を  $10$  質量%ドーピングしたITO膜を用いたこと、Al とGa をドーピングした酸化亜鉛膜に代えて、Al のみを酸化アルミニウムとして  $2$  質量%ドーピングしたAZO膜を用いた以外は、実施例1と同様にして薄膜太陽電池を作製した。このようにして得られた薄膜太陽電池を、AM (エアマス)  $1.5$  の光を  $100mW/cm^2$  の光量で照射して、 $25^\circ C$  で特性を測定したところ、光電変換効率は  $7.9\%$  であった。

10

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】本発明に係る薄膜太陽電池の一例を示す断面図である。

【符号の説明】

【0036】

- 1 透光性基板
- 2 表面電極 (透明導電膜)
- 10 薄膜太陽電池
- 21 第一の酸化亜鉛膜
- 21a 表面凹凸構造
- 22 Ti をドーピングした酸化インジウム膜 (酸化インジウム [Ti] 膜)
- 23 第二の酸化亜鉛膜
- 3 光電変換半導体層
- 31 p 型半導体層
- 32 i 型半導体層
- 33 n 型半導体層
- 4 裏面電極
- 41 透明導電性酸化物
- 42 光反射性金属電極

20

【図 1】

