

(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2012-19128

(P2012-19128A)

(43) 公開日 平成24年1月26日(2012.1.26)

(51) Int.Cl. F 1 テーマコード (参考)
 HO 1 L 31/04 (2006.01) HO 1 L 31/04 B 5 F 1 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2010-156557 (P2010-156557)
 (22) 出願日 平成22年7月9日 (2010.7.9)

(71) 出願人 000000941
 株式会社カネカ
 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
 (72) 発明者 吉田 航
 滋賀県大津市比叡辻2丁目1番1号 株式
 会社カネカ滋賀工場内
 Fターム(参考) 5F151 AA04 AA05 CA15 CB27 DA04
 DA15 FA03 FA04 FA19 GA03
 GA15 GA16 JA23

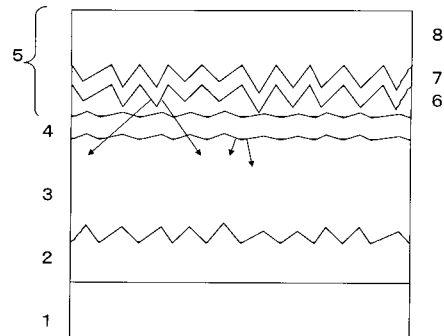
(54) 【発明の名称】 薄膜光電変換装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 薄膜光電変換装置の裏面側に凹凸構造を容易に作製する製法を提供する。

【解決手段】 裏面反射部5を光電変換ユニットとは別基板において作製し、透明接着層6により光電変換ユニットにラミネートすることで薄膜光電変換装置を作製する。よって裏面反射部5の作製は光電変換ユニットの影響を受けないため、凹凸手法の制限少なく、理想的な凹凸を作製する。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透光性基板、受光面透明電極層、半導体光電変換ユニット、裏面透明電極層、裏面反射部からなる薄膜光電変換装置であって、裏面反射部は透明接着層、反射層、裏面基板から成っており、透明接着層により裏面透明電極層と反射層が接着されており、かつ反射層は、透明接着層との界面に凹凸を備えていることを特徴とする薄膜光電変換装置。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の薄膜光電変換装置であって、反射層と透明接着層界面における凹凸の横方向ピッチが $0.5 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ であることを特徴とする薄膜光電変換装置。

【請求項 3】

請求項 1、又は 2 に記載の薄膜光電変換装置であって、裏面透明電極層は ITO を含み、その膜厚が $50 \text{nm} \sim 200 \text{nm}$ であることを特徴とする薄膜光電変換装置。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の薄膜光電変換装置であって、裏面反射部における反射層が金属薄膜であり、かつ、裏面基板として表面に凹凸を有するガラス基板を用いていることを特徴とする薄膜光電変換装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、太陽電池に代表される薄膜光電変換装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年では、薄膜光電変換装置の典型例である薄膜太陽電池も多様化し、従来の非晶質薄膜太陽電池の他に結晶質薄膜太陽電池も開発され、これらを積層したハイブリッド型（積層型の一つ）薄膜太陽電池も実用化されている。

【0003】

薄膜太陽電池は、一般に少なくとも表面が絶縁性の基板上に順に積層された透明導電膜、1以上の半導体薄膜光電変換ユニット、および裏面電極を含んでいる。そして、1つの光電変換ユニットは、p型層とn型層でサンドイッチされたi型層を含んでいる。

【0004】

光電変換ユニットの厚さの大部分は実質的に真性の半導体層であるi型層によって占められ、光電変換作用は主としてこのi型層内で生じる。したがって、光電変換層であるi型層の膜厚は光吸収のためには厚いほうが好ましいが、必要以上に厚くすればその堆積のためのコストと時間が増大することになる。

【0005】

他方、p型やn型の導電型層は光電変換ユニット内に拡散電位を生じさせる役目を果たし、この拡散電位の大きさによって薄膜太陽電池の重要な特性の1つである開放端電圧の値が左右される。しかし、これらの導電型層は光電変換には寄与しない不活性な層であり、導電型層にドーパされた不純物によって吸収される光は発電に寄与せず損失となる。したがって、p型とn型の導電型層の膜厚は、十分な拡散電位を生じさせる範囲内で可能な限り薄くすることが好ましい。

【0006】

上述のような光電変換ユニットは、それに含まれるp型とn型の導電型層が非晶質か結晶質かに関わらず、i型の光電変換層が非晶質なものは非晶質光電変換ユニットと称され、i型層が結晶質のものは結晶質光電変換ユニットと称される。非晶質光電変換ユニットを含む薄膜太陽電池の一例として、i型光電変換層に非晶質シリコンを用いた非晶質薄膜シリコン太陽電池が挙げられる。また、結晶質光電変換ユニットを含む薄膜太陽電池の一例として、i型光電変換層に微結晶シリコンや多結晶シリコンを用いた結晶質薄膜シリコン太陽電池が挙げられる。

【0007】

10

20

30

40

50

一般に、光電変換層に用いられている半導体においては、光の波長が長くなるに従って光吸収係数が小さくなる。特に、光電変換材料が薄膜である場合には、吸収係数の小さな波長領域において十分な光吸収が生じないために、光電変換量が光電変換層の膜厚によって制限されることになる。そこで、光電変換装置内に入射した光が外部に逃げにくい光散乱構造を形成することによって、実質的な光路長を長くして十分な吸収を生じさせ、これによって大きな光電流を発生させる工夫がなされている。例えば、光散乱透過を生じさせるために、表面凹凸形状を含むテクスチャ透明導電膜が用いられている。

【0008】

表面透明導電膜のテクスチャ化は光閉じ込め効果として、セル表面における反射率の低減およびセル内における光路長の増大という効果をもち、薄膜シリコン太陽電池の特性改善法として最も重要な技術の一つであることが知られている。しかし、これまでに光学シミュレーションの結果、表面透明導電膜より裏面電極のテクスチャ化が光閉じ込め構造としてより効果的であることがわかっている。

10

【0009】

特許文献1ではシミュレーションの結果より、表面側凹凸とは別に、裏面側も凹凸化を試みている。表面は透明導電層の結晶成長を用いて凹凸としている。一方、裏面側は、光電変換層をブラスト法で研磨することで裏面側を凹凸化している。

【0010】

また非特許文献1では裏面側にアルミナ微粒子を用いることで裏面側のテクスチャ化を試みている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開2002-158366号公報

【非特許文献】

【0012】

【非特許文献1】J. Vac. Soc. Jpn. Vol. 50, No. 8, 2007 pp. 534-536

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0013】

上述の特許文献1によれば、半導体光電変換層製膜後にブラスト法により半導体光電変換層表面を荒らし、凹凸構造を作製しているが、この方法では、半導体光電変換層にダメージを与えてしまうことになる。また、非特許文献1では半導体光電変換層製膜後にアルミナ微粒子を用いて凹凸を作製しているが、この手法において理想的な光閉じ込め効果を得るためには、微粒子に高い透過性、導電性、耐熱性、分散の制御が求められ、実際にこのような微粒子を用意することは非常に難しい。

【0014】

上述のような先行技術における状況に鑑み、本発明の目的は、裏面凹凸化の手法を従来よりも容易にし、裏面凹凸を含んだ理想的な光閉じ込め構造を持つ光電変換特性に優れた薄膜光電変換装置を、各層にダメージを与えることなく、作製可能とすることである。

40

【課題を解決するための手段】

【0015】

このような課題を解決するために、本発明による薄膜光電変換装置は、「透光性基板1上に順次積層された、受光面透明電極層2、半導体光電変換ユニット3、裏面透明電極層4、裏面反射部5からなる薄膜光電変換装置であって、裏面反射部5は透明接着層6、反射層7、裏面基板8から成っており、透明接着層6により裏面透明電極層4と反射層7が接着されており、かつ反射層7は、透明接着層6との界面に凹凸を備えていることを特徴とする薄膜光電変換装置」である。なお、「裏面反射部5は透明接着層6、反射層7、裏面基板8から成っており、透明接着層6により裏面透明電極層4と反射層7が接着されて

50

おり」とは、裏面基板 8 上に反射層 7、透明接着層 6 を順次積層したものをまとめて裏面反射部 5 とし、その裏面反射部 5 を裏面透明電極層 4 上に真空ラミネータ等を使いラミネートすることで、裏面透明電極層 4 と反射層 7 が接着されている状態をいう。

【0016】

また本発明は、「反射層 7 における凹凸の横方向ピッチが $0.5 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ である、前記の薄膜光電変換装置」である。また本発明は、「裏面透明電極層が ITO を含み、その膜厚は $50 \text{nm} \sim 200 \text{nm}$ である、前記の薄膜光電変換装置」、もしくは「裏面透明電極層が ZnO を含み、その膜厚は $500 \text{nm} \sim 5000 \text{nm}$ である、前記の薄膜光電変換装置」である。また本発明は、「透明接着層 6 が、EVA に代表される接着性ポリマー材料である、前記の薄膜光電変換装置」である。

10

【0017】

また本発明は、「裏面反射部における反射層 7 は Ag、Al、Mo などに代表される金属薄膜、裏面基板として表面に凹凸を有するガラス基板を用いている、前記の薄膜光電変換装置」である。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、薄膜光電変換装置における裏面凹凸化を制限少なく実現することができる。つまり、本発明によれば、裏面凹凸は裏面反射部に存在しており、裏面反射部は電極機能を有していないため、裏面反射部に導電性は制限されない。また、裏面反射部は、半導体光電変換ユニットとは別に作製されるため、裏面反射部の作製温度の制限が無い。また同じ理由で、プラスト法やエッチング法などダメージを与えるような方法で裏面反射部の凹凸作製が可能である。これらの発明の効果により凹凸ガラス、LP-CVD によるノンドープ ZnO 膜、電界析出 ZnO 膜、ナノインプリント、高温スパッタによる Ag 膜、熱 CVD による酸化膜など、裏面凹凸化の選択肢が非常に多く、そのためセル構造に合った理想的な光閉じ込め効果の得られる凹凸を選択することができる。すなわち、本発明ではより光電変換特性に優れた薄膜光電変換装置を容易に作製することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図 1】本発明の一つの実施形態に係る積層型薄膜光電変換装置の製造工程の途中の模式的断面図である。

30

【図 2】本発明の一つの実施形態に係る積層型薄膜光電変換装置の製造工程の途中の模式的断面図である。

【図 3】本発明の一つの実施形態に係る積層型薄膜光電変換装置の模式的断面図である。

【図 4】従来の積層型薄膜光電変換装置の模式的断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下に本発明の実施形態について詳細に説明するが、本発明は以下の実施形態のみに限定するものではない。

【0021】

本発明による薄膜光電変換装置は、「透光性基板 1 上に順次積層された、受光面透明電極層 2、半導体光電変換ユニット 3、裏面透明電極層 4、裏面反射部 5 からなる薄膜光電変換装置であって、裏面反射部 5 は透明接着層 6、反射層 7、裏面基板 8 から成っており、透明接着層 6 により裏面透明電極層 4 と反射層 7 が接着されており、かつ反射層 7 は、透明接着層 6 との界面に凹凸を備えていることを特徴とする薄膜光電変換装置」である。なお、「裏面反射部 5 は透明接着層 6、反射層 7、裏面基板 8 から成っており、透明接着層 6 により裏面透明電極層 4 と反射層 7 が接着されており」とは、裏面基板 8 上に反射層 7、透明接着層 6 を順次積層したものをまとめて裏面反射部 5 とし、その裏面反射部 5 を裏面透明電極層 4 上に真空ラミネータ等を使いラミネートすることで、裏面透明電極層 4 と反射層 7 が接着されている状態をいう。また、「透光性基板」とは、光を透過する基板であり、ガラスや透光性フィルムが好ましい。また、「受光面透明電極層」とは、高透過

40

50

率かつ低抵抗の薄膜から成っており、透明導電酸化物（TCO）が好ましい。特に表面に凹凸構造をつけるために、熱CVD法によるSnO₂膜などが選択され得る。また、「半導体光電変換ユニット」とはpin接合を1以上含む半導体薄膜の積層から成っている。半導体薄膜としては、水素化アモルファスシリコン（a-Si:H）、水素化微結晶シリコン（mc-Si:H）などが特に好ましい。

【0022】

また本発明は、「反射層7における凹凸の横方向ピッチが0.5μm～100μmである、前記の薄膜光電変換装置」である。なお、横方向ピッチが0.5μm～100μmであるとは、例えばAFMを用いて反射層表面の凹凸をスキャンした時、R_{sm}（粗さ曲線要素の平均長さ）が0.5μm～100μmの範囲にあることをいう。

10

【0023】

また本発明は、「裏面透明電極層がITOを含み、その膜厚は50nm～200nmである、前記の薄膜光電変換装置」である。なお、膜厚は例えば断面TEM観察などの手法を用いて測定することが出来る。裏面透明電極層としては、高い透過率と高い導電性を持つ薄膜が好ましい。例えばITOやZnOなどが特に好ましい。光学的に、裏面透明電極層の屈折率をN_i、光電変換ユニットの屈折率がN_i以上、接着層の屈折率がN_i以下であるとすると、ITOの膜厚D_iが、 $D_i = \lambda / 2 N_i$ を満たす波長で反射率が上がることを考慮して膜厚を選択すると良い。

【0024】

また本発明は、「裏面反射部における反射層7はAg、Al、Moなどに代表される金属薄膜、裏面基板として表面に凹凸を有するガラス基板を用いている、前記の薄膜光電変換装置」である。裏面反射部における凹凸化として、表面に凹凸をガラス基板と、反射用金属薄膜の組合せが特に好ましい。ガラス基板表面における凹凸としては、ガラス上にインプリント法によるコーティングや電界析出ZnOなどの絶縁薄膜のコーティングによる凹凸、もしくはガラスのドライエッチングやウェットエッチングによる凹凸、ガラス表面のプラストによる凹凸などが特に好ましい。

20

【0025】

以下、本発明の実施形態について、説明する。

【0026】

図1～3において、本発明の実施形態による薄膜光電変換装置の作製方法の一例が模式的な断面図で図解されている。まず図1において、透光性基板1上に、受光面透明電極層2、半導体光電変換ユニット3、裏面透明電極層4が順次積層される。ここで透光性基板1は例えば、ガラス板や透明樹脂フィルムなどを用いることができる。ガラス板としては、大面積な板が安価に入手可能で透明性、絶縁性が高い、SiO₂、Na₂O及びCaOを主成分とする両主面が平滑なフロート板ガラスを用いることができる。

30

【0027】

また受光面透明電極2は高透過率かつ低抵抗の薄膜から成っており、例えばITO膜、SnO₂膜、或いはZnO膜のような透明導電性酸化物（TCO）の薄膜で構成することができる。TCO薄膜は単層構造でも多層構造であっても良い。これらは、蒸着法、CVD法、或いはスパッタリング法等それ自体既知の気相堆積法を用いて形成することができる。受光面透明電極2の表面には、微細な凹凸を含む表面テクスチャ構造を形成することが好ましい。表面にこのようなテクスチャ構造を形成することにより、半導体光電変換ユニット3の光の入射効率を向上させることができる。

40

【0028】

また半導体光電変換ユニット3はpin接合を1以上含む半導体薄膜の積層である。特にハイブリッド型薄膜光電変換装置においては非晶質シリコン光電変換ユニット3aおよび微結晶シリコン光電変換ユニット3bを備えている。非晶質シリコン光電変換ユニット3aは非晶質シリコン光電変換層を備えており、受光面透明電極2側からp型層、非晶質シリコン光電変換層、及びn型層を順次積層した構造を有する。これらp型層、非晶質シリコン光電変換層、及びn型層はいずれもプラズマCVD法により形成することができる

50

。一方、微結晶シリコン光電変換ユニット 3 b は微結晶シリコン光電変換層を備えており、例えば、非晶質シリコン光電変換ユニット 3 a 側から p 型層、微結晶シリコン光電変換層、及び n 型層を順次積層した構造を有する。これら p 型層、微結晶シリコン光電変換層、及び n 型層はいずれもプラズマ CVD 法により形成することが出来る。また、非晶質シリコン光電変換層及び微結晶シリコン光電変換層の材料としては、真性半導体のシリコンやゲルマニウム、もしくはシリコンカーバイド及びシリコンゲルマニウム等の合金を挙げることができる。

【0029】

また裏面透明電極層 4 は、受光面透明電極層と同じく高透過率かつ低抵抗の薄膜から成っており、TCO 薄膜が好ましい。下層に半導体光電変換ユニット 3 が存在するため、受光面透明電極層 2 よりも製膜温度などに制限がある。具体的な材料には例えばITO や ZnO などが特に好ましい。裏面透明電極層 4 にITO を用いる場合は、その屈折率を N_i 、光電変換ユニット 3 の屈折率が N_i 以上、接着層 6 の屈折率が N_i 以下であるとすると、ITO の膜厚 D_i が、 $D_i = \lambda / 2 N_i$ を満たす波長で反射率が上がることに、TCO の抵抗率を考慮すると、ITO の膜厚は 50 nm ~ 200 nm の範囲が最適となる。裏面透明電極層 4 に ZnO を用いる場合は ZnO の抵抗率と、ZnO の結晶成長による凹凸を考慮すると、ZnO の膜厚は 500 nm ~ 5000 nm が最適となる。

10

【0030】

次に図 2 において、裏面反射部の作成方法が図解されている。裏面反射部 5 は、裏面基板 8 上に反射層 7 および透明接着層 6 を順次積層したものから成っている。裏面基板 8 にはガラス基板やフィルム基材などが用いられるが、その表面には凹凸が設けられているのが好ましい。凹凸はサンドブラスト、ウェットエッチング、ドライエッチング、ナノインプリント法、Ag、ZnO、SnO₂ などの結晶成長などを利用して作製され得る。反射層 7 は Ag、Al、Mo などの金属薄膜、硫酸バリウムなどを含む白色顔料などが好ましい。反射層 7 は半導体光電変換ユニット 3 に入射し裏面反射部 5 に到着した光を反射して半導体光電変換ユニット 3 内に再入射させる反射機能を有する。また半導体光電変換ユニット 3 への光の入射効率を向上させるため、反射光を散乱させることが求められる。そのため反射層 7 はその表面に凹凸構造を持っていることが好ましい。反射層 7 をスパッタ法や蒸着法による前記のような金属薄膜とすれば、反射層 7 の形状はその下層である裏面基板 8 の凹凸構造を受け継ぐことが出来る。透明接着層 6 は、接着性、透明性、耐光性、耐湿性などが求められ、例えば、EVA (エチレン・ビニルアセテート共重合体)、PVB (ポリビニルブチラル)、PIB (ポリイソブチレン)、及びシリコン樹脂等を用いることができる。また反射層 7 と裏面基板 8 の間の密着性向上のために ZnO のような薄膜材料を設けることもできる。

20

30

【0031】

次に図 3 において、図 1 の裏面透明電極層 4 上に裏面反射部 5 をラミネートした、薄膜光電変換装置の完成図を示す。ラミネートとは、真空ラミネータなどを用い、裏面透明電極層 4 上と透明接着層 6 側を重ね合わせ加圧することで貼着することである。

【0032】

このように裏面反射部を光電変換ユニットと別に作製することにより、裏面凹凸化の選択肢が非常に多くなり、そのためセル構造に合った理想的な光閉じ込め効果の得られる凹凸を選択することができる。

40

【実施例】

【0033】

上述のような本発明による実施形態に対応する具体的な例として、以下においていくつかの実施例が比較例と共に説明される。なお、本発明が以下の実施例に限定されないことは言うまでもない。

【0034】

(実施例 1)

本発明の実施例 1 においては、図 3 に対応して薄膜光電変換装置が作製された。まず図

50

1において、透光性基板1上に、受光面透明電極層2、半導体光電変換ユニット3、裏面透明電極層4が順次積層された。ここで透光性基板1はフロート板ガラスを用いた。また受光面透明電極2としては熱CVD法により、表面に微細な凹凸を含む800nm膜厚のSnO₂が積層された。また半導体光電変換ユニット3は、受光面透明電極2上に順に上段光電変換ユニット、下段光電変換ユニットと積層されたタンデム型であった。上段光電変換ユニットは厚さ約15nmのp型a-SiC:H(Hを含むa-SiC)層、厚さ約300nmのa-Si:H(Hを含むa-Si)層、および厚さ約20nmのn型微結晶Si層を含んでいる。また下段光電変換ユニットとして、厚さ約15nmのp型微結晶Si層、厚さ約2μmの微結晶シリコン光電変換ユニット、そして厚さ約20nmのn型微結晶Si層を含んでいた。すなわち、本実施例1における半導体光電変換ユニット3は、その主面に平行な2組のpin接合からなる光電変換ユニットを含んでいた。また裏面透明電極層4としてはスパッタリング法により150nm厚のITO膜が積層された。

10

【0035】

次に図2に対応して、裏面反射部5が作成された。裏面反射部5は、裏面基板8上に反射層7および透明接着層6を順次積層したものから成っていた。裏面基板8としては表面凹凸板ガラスが用いられた。裏面基板8の表面凹凸はサンドブラスト法とウェットエッチング法を併用して作製された。レーザ顕微鏡で反射層表面の凹凸を測定すると、横方向ピッチのパラメータであるR_{sm}が3μmであった。この凹凸上に反射層7が、スパッタリング法により300nmのAg膜が製膜された。さらにその上に透明接着層6としてEVA(エチレン・ビニルアセテート共重合体)を重ね、裏面反射部5を完成させた。

20

【0036】

次に図3に示されるように、裏面透明電極層4上に裏面反射部5をラミネートし、薄膜光電変換装置を完成させた。

【0037】

本実施例1において得られた薄膜光電変換装置の受光面透明電極層2と裏面透明電極層4からそれぞれ電極を取り出し、環境温度25℃において、ソーラーシミュレータを用いてAM1.5の光を100mW/cm²の強度で照射して光電変換特性を測定したところ、短絡電流密度が13.05mA/cm²、一セルあたりの開放端電圧が1.387V、曲線因子0.741、そして光電変換効率が13.4%であった。

【0038】

30

(比較例1)

本発明の比較例は図4に対応して薄膜半導体光電変換装置が作製された。まず図4において、透光性基板1b上に、受光面透明電極層2b、半導体光電変換ユニット3b、裏面電極層4bが順次積層された。

【0039】

透光性基板1bとしては実施例1と同じ板ガラスが用いられた。また受光面透明電極層2bとしては実施例1と同じSnO₂膜が用いられた。また半導体光電変換ユニット3bとしては実施例1における半導体光電変換ユニット3と同じ構成が用いられた。また裏面電極層4bとしては、スパッタリング法による80nm厚ZnO膜、300nm厚Ag膜の積層膜が用いられた。こうして完成した比較例1による薄膜光電変換装置は一般的に製造される、タンデム型薄膜半導体光電変換装置であり、受光面透明導電膜に凹凸構造がついているが、裏面側には設計された凹凸構造は存在しない。この比較例1の薄膜半導体光電変換装置を実施例1と同じように光電変換特性を測定したところ、短絡電流密度が11.86mA/cm²、一セルあたりの開放端電圧が1.385V、曲線因子0.740、そして光電変換効率が12.2%であった。

40

【0040】

[光電変換特性の対比]

比較例1と実施例1を対比すると、本発明の薄膜光電変換装置は、変換効率において比較例1に示される一般的な積層型薄膜光電変換装置よりも優れていることがわかる。

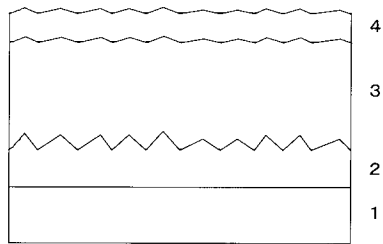
【符号の説明】

50

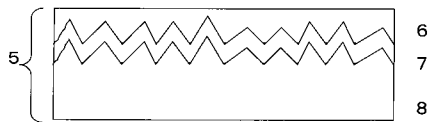
【 0 0 4 1 】

- 1、 1 b . 透光性基板
- 2、 2 b . 受光面透明電極層
- 3、 3 b . 半導体光電変換ユニット
- 4 . 裏面透明電極層
- 4 b . 裏面電極層
- 5 . 裏面反射部
- 6 . 透明接着層
- 7 . 反射層
- 8 . 裏面基板

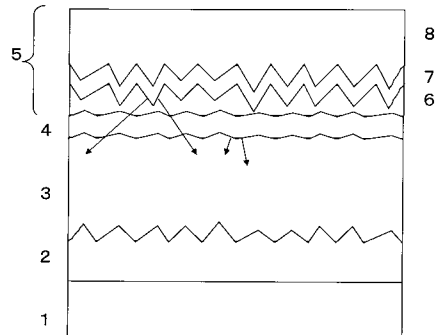
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】

