(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 2 月 7 日(07.02.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/018287 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 31/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/004485

(22) 国際出願日: 2012 年 7 月 11 日(11.07.2012)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2011-166982 2011 年 7 月 29 日(29.07.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋電機株式会社 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 篠原 亘 (SHINOHARA, Wataru) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号三洋電機株式会社知的財産本部内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 森下 賢樹 (MORISHITA, Sakaki); 〒1500021 東京都渋谷区恵比寿西２－１１－１２ Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

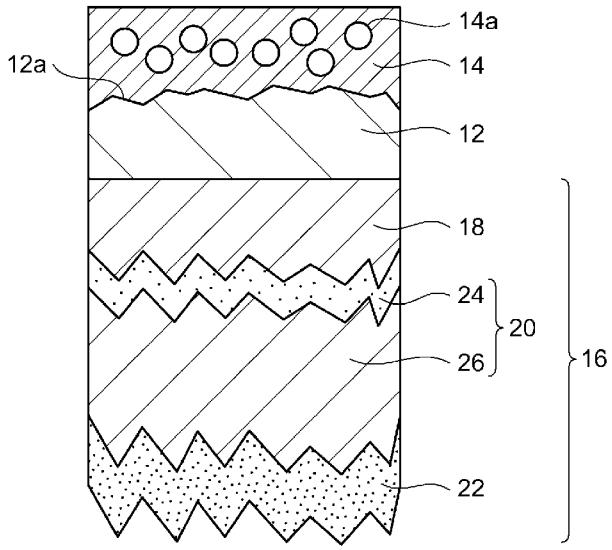
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: PHOTOVOLTAIC DEVICE

(54) 発明の名称 : 光起電力装置

[図1]



(57) **Abstract**: A photovoltaic device (10) is provided with: a glass substrate (12); a reflection prevention layer (14) formed on the light receiving face side of the glass substrate (12); and photovoltaic elements (16) that are formed on the side opposite the light receiving face of the glass substrate, and that are for converting light into electricity. The reflection prevention layer (14) is configured to have an index of refraction smaller than that of the glass substrate (12), and the glass substrate (12) has asperities within a range of 100-1100 nm in root-mean-square roughness (RMS), at the light receiving face side thereof.

(57) 要約: 光起電力装置１０は、ガラス基板１２と、ガラス基板１２の受光面側に形成されている反射防止層１４と、ガラス基板の受光面と反対側に設けられ、光を電気に変える光起電力素子１６と、を備える。反射防止層１４は、ガラス基板１２よりも屈折率が小さくなるように構成されており、ガラス基板１２は、受光面側に、二乗平均平方根粗さＲＭＳが１００～１１００ｎｍの範囲の凹凸を有する。

WO 2013/018287 A1

明　細　書

発明の名称 ： 光起電力装置

技術分野

[0001] 本発明は、光起電力装置に関する。

背景技術

[0002] 従来、光エネルギーを電気エネルギーに変換する光電変換装置として、いわゆる太陽電池の開発が各方面で精力的に行われている。太陽電池には、種々のタイプがあるが、近年、材料費の低減、低温プロセスによる製造の容易さ、などの観点から、薄膜シリコン太陽電池が注目されている。

[0003] 通常、太陽電池では、半導体領域に吸収される光量が大きいほど、すなわち、光の強さを一定とすれば半導体領域内へ入射する光の量が多いほど、形成される電子および正孔の濃度が増し、変換効率が向上する。そのため、光が太陽電池の表面で反射してしまうと、それだけ半導体領域内に入射する光が減るため、変換効率の低下を招くことになる。そこで、太陽電池の表面に反射防止膜を設けた構成が知られている（例えば、特許文献１参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００９－２００４４１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、従来の反射防止膜は、ガラス基板との密着性と、反射防止効果との両立において、更なる改善の余地がある。

[0006] 本発明はこうした状況に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、光の反射防止効果と信頼性とを高いレベルで両立し得る光起電力装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決するために、本発明のある態様の光起電力装置は、ガラス

基板と、ガラス基板の受光面側に形成されている反射防止層と、ガラス基板の受光面と反対側に設けられ、光を電気に変える光起電力素子と、を備える。反射防止層は、ガラス基板よりも屈折率が小さくなるように構成されており、ガラス基板は、受光面側に、二乗平均平方根粗さＲＭＳが１００～１１００ｎｍの範囲の凹凸を有する。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、光の反射防止効果と信頼性とを高いレベルで両立し得る。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本実施の形態に係る光起電力装置の概略断面図である。

[図2]反射防止層の有無および屈折率の相違による光の波長と透過率との関係を示したグラフである。

[図3]加速劣化試験であるプレッシャークッカー試験による光の波長と透過率との関係の変化を示したグラフである。

[図4]反射防止層の一例の断面ＴＥＭ写真を示す図である。

[図5]実施例２に係る太陽電池モジュールの上面図である。

[図6]図６（ａ）は、実施例２に係る太陽電池モジュールの断面図、図６（ｂ）は、図６（ａ）のＡ領域の拡大図である。

[図7]実施例３に係る太陽電池モジュールの上面図である。

[図8]図８（ａ）は、実施例３に係る太陽電池モジュールの断面図、図８（ｂ）は、図８（ａ）のＢ領域の拡大図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、図面を参照しながら、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。なお、図面の説明において同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を適宜省略する。

[0011] 以下の各図に示す各層、各部の縮尺や形状は、説明を容易にするために便宜的に設定されており、特に言及がない限り限定的に解釈されるものではない。

[0012] 図１は、本実施の形態に係る光起電力装置の概略断面図である。本実施の形態に係る光起電力装置１０は、ガラス基板１２と、ガラス基板１２の受光面１２ａ側に形成されている反射防止層１４と、ガラス基板１２の受光面１２ａと反対側に設けられ、光を電気に変える光起電力素子１６と、を備える。

[0013] 光起電力素子１６は、第１電極層１８、半導体層２０および第２電極層２２を有する。第１電極層１８は、ガラス基板１２の面上に形成されており、導電性および透光性を有する。本実施の形態に係る第１電極層１８としては、透明導電性酸化膜（ＴＣＯ）が用いられ、特に、高い光透過性、低抵抗性を有し、低価格である酸化亜鉛（ＺｎＯ）が好適である。

[0014] 半導体層２０は、第１電極層１８側からの入射光により電荷（電子および正孔）を生成する。半導体層２０としては、例えば、ｐｉｎ接合またはｐｎ接合を基本構造として有するアモルファス（非晶質）シリコン半導体層や微結晶シリコン半導体層の単層体あるいは積層体を用いることができる。本実施の形態に係る半導体層２０は、第１電極層１８側からそれぞれアモルファスシリコン半導体２４、微結晶シリコン半導体２６が積層されたものとして構成されている。なお、本明細書において、「微結晶」の用語は、完全な結晶状態のみならず、部分的に非結晶状態を含む状態をも意味するものとする。

[0015] また、アモルファスシリコン半導体２４と微結晶シリコン半導体２６との間に、中間層として、膜厚３０ｎｍ程度の酸化シリコン（SiO_x）を設けてもよい。こうした中間層は、スパッタリング等により形成される。

[0016] 第２電極層２２は、微結晶シリコン半導体２６上に形成される。第２電極層２２は、酸化亜鉛（ＺｎＯ）などの透明導電性酸化物（ＴＣＯ）と銀（Ａｇ）などの反射性金属との積層構造体からなる。一の光起電力素子１６の第２電極層２２は、隣接する他の光起電力素子１６の第１電極層１８と導通するように配置されている。これにより、一の光起電力素子１６と他の光起電力素子１６とが電気的に直列に接続される。

[0017] 次に、反射防止層について詳述する。反射防止層１４に求められる特性は種々あるが、屈折率やガラス基板１２との密着性が重要な特性である。光起電力装置１０の受光面側に設けられる反射防止層１４は、ガラス基板１２の屈折率（約１．５２）と、大気の屈折率（約１．０）との中間の屈折率を有するものが望ましい。しかし、大気に近い屈折率を有するような固体材料は少ないため、従来はガラス基板の材料よりもやや屈折率の小さなシリカ系無機材料、またはアクリル系樹脂材料などが用いられており、いずれも屈折率は１．４６以上であることから、十分な反射防止効果が得られていなかった。

[0018] そこで、本実施の形態に係る反射防止層１４は、材料自体の屈折率はガラス基板１２よりもそれほど小さくはないが、図１に示すように内部に多くの空隙（空孔１４ａ）を含ませている。これにより、反射防止層１４全体の平均的な屈折率が小さくなるため、より高い反射防止効果を発揮できる。本実施の形態に係る反射防止層１４は、材料自体の選択だけでは困難な屈折率１．４５を実現している。

[0019] 図２は、反射防止層の有無および屈折率の相違による光の波長と透過率との関係を示したグラフである。図２に示すラインａやラインｃに示すように、反射防止層が未コートの場合や、反射防止層の屈折率ｎが１．４８程度の場合、可視光の波長域（約４００～１１００ｎｍ）での透過率は十分なものとは言えない。一方、図２のラインｂに示すように、ガラス基板１２との屈折率の差が大きい反射防止層（屈折率ｎ＝１．４５）を用いることで、可視光の波長域（約４００～１１００ｎｍ）での透過率が向上している。

[0020] 一方、このような多くの空隙を含む反射防止層は、耐湿性、強度、および基板との密着性などが低下し、長期の屋外使用中に反射防止層がはく離、損傷することで、反射防止効果が低下する点に改善の余地がある。

[0021] 図３は、加速劣化試験であるプレッシャークッカー試験による光の波長と透過率との関係の変化を示したグラフである。プレッシャークッカー試験の条件は、相対湿度９９％ｒｈ、器内圧力０．２０ＭＰａ、器内温度１２１℃

、であり、試験片の反射防止層の屈折率は１．４５、ガラス基板の表面は平滑なものを用いている。図３に示すように、プレッシャークッカー試験の時間の経過とともに、透過率が全波長域で低下しており、反射防止効果が著しく低下することが判明した。これは、反射防止層の内部や、ガラス基板と反射防止層との界面への水分等の浸透により、反射防止層がはく離したことが原因である。

[0022] そこで、本発明者は、反射防止層の屈折率を小さくしつつ、反射防止層とガラス基板との密着性を向上するために鋭意検討した結果、以下の構成に想到した。

[0023] 前述のように、本実施の形態に係る反射防止層１４は、ガラス基板１２よりも屈折率が小さくなるように構成されている。加えて、ガラス基板１２は、反射防止層１４との界面において、微細な凹凸が設けられている。具体的には、ガラス基板１２は、ＪＩＳで規定されている方法によって測定された二乗平均平方根粗さＲＭＳ（Ｒｑ）が１００～１１００ｎｍの範囲の凹凸を有する。二乗平均平方根粗さＲＭＳが１００ｎｍ未満であると、反射防止層１４との密着性の改善の効果が小さい。一方、二乗平均平方根粗さＲＭＳが１１００ｎｍより大きいと、凹凸の大きさが可視光の波長よりも大きくなってしまうため、太陽光中の可視光は、傾斜した凹凸面で幾何学反射し反射率が高まるため、透過光量が減少する。

[0024] なお、４００ｎｍ以下の波長の光は、ガラス基板１２で吸収されやすく、光起電力素子１６での発電に寄与する割合は高くない。そこで、ガラス基板１２は、二乗平均平方根粗さＲＭＳが４００ｎｍ以上の範囲の凹凸を有してもよい。これにより、反射防止層１４との密着性を更に向上できる。

[0025] なお、二乗平均平方根粗さＲＭＳの測定方法は、はじめに反射防止層の形成された試料を有機溶剤中（アルコール，アセトンなど）で超音波洗浄し、反射防止層をはく離する。次に、露出したガラス基板の表面を原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）により測定することにより二乗平均平方根粗さＲＭＳを算出する。

[0026] このように、本実施の形態に係る光起電力装置１０においては、ガラス基板１２は、反射防止層１４との界面において凹凸を有しているため、ガラス基板１２と反射防止層１４との密着性が増し、光起電力装置１０の信頼性が増す。また、ガラス基板１２表面の凹凸により、光が散乱することで、光起電力素子１６での光路長が長くなり、光起電力素子１６において光が吸収されやすくなる。

実施例

[0027] （実施例１）

次に、実施例１に係る光起電力装置１０の製造方法について詳述する。はじめに、ガラス基板１２の一方の主面にサンドブラスト（研磨材：ＷＡ＃１０００、圧力：０．２ＭＰａ、噴射量：３４ｇ／ｓ）処理を行った。その結果、ガラス基板１２の一方の主面に二乗平均平方根粗さＲＭＳが８００ｎｍの微細な凹凸が形成された。そして、ガラス基板１２の、微細な凹凸が形成されている側の面上に、シリカゾルゲルを主成分とする液体を塗布し、１５０℃で３０分間焼成することにより、屈折率１．４５、膜厚８５ｎｍの反射防止層１４を得た。シリカゾルゲルを主成分とする液体は、界面活性剤を含み、この界面活性剤の熱分解により、反射防止層１４は多数の空隙（空孔１４ａ）を含むように形成される。

[0028] 次に、ガラス基板１２の他方の主面上に、第１電極層１８、アモルファスシリコン半導体２４、微結晶シリコン半導体２６、第２電極層２２を順次積層し、アモルファスＳｉ／微結晶Ｓｉからなるタンデム構造セルを形成し、実施例１に係る光起電力装置１０を作製した。

[0029] 一方、比較例に係る光起電力装置として、微細凹凸が形成されていないガラス基板上に、本実施の形態と同等の反射防止層を形成したタンデム構造セルも作製した。表１は、実施例１および比較例に係る光起電力装置の特性の測定結果を示している。なお、測定は複数回行い、最大値、最小値、平均値を表１に記載している。

[0030]

[表1]

		Voc(V)	Isc(A)	F. F.	Pmax(W)	η_cell(%)
実施例1	MAX	0.7364	0.0169	0.7062	0.0087	8.6995
	MIN	0.6435	0.0161	0.6169	0.0067	6.7382
	AVE	0.7105	0.0166	0.6795	0.0080	8.0376
比較例	MAX	0.7200	0.0164	0.7029	0.0081	8.0860
	MIN	0.6701	0.0161	0.6064	0.0068	6.7641
	AVE	0.7042	0.0162	0.6838	0.0078	7.8051
実施例／比較例		1.0089	1.0267	0.9936	1.0298	1.0298

[0031] 表１に示す測定値、計算値の項目は、Ｖｏｃ（Ｖ）：開放電圧、Ｉｓｃ（Ａ）：短絡電流、Ｆ．Ｆ．：曲線因子、Ｐｍａｘ：最大電力、η＿ｃｅｌｌ（％）：変換効率である。実施例１に係る光起電力装置は、比較例に係る光起電力装置と比較して、短絡電流（Ｉｓｃ）に関し、２．６７％の向上が確認できた。これは、大気、反射防止層、ガラス基板へと太陽光が進行する際に、反射防止層とガラス基板との界面での屈折率変化が、可視光に対して階段状に変化せず、微細な凹凸によって平均的屈折率が徐々に変化した結果、より大きな反射防止効果が得られたためと考えられる。

[0032] また、実施例１に係る光起電力装置は、プレッシャークッカー試験においても、時間の経過に伴う短絡電流（Ｉｓｃ）の低下は認められず、高い信頼性を有していることが確認できた。

[0033] 本実施の形態に係る反射防止層１４は、前述のように、空孔１４ａが形成されている多孔質層である。これにより、反射防止層１４の屈折率を材質を変えずに適宜小さくできる。

[0034] 図４は、反射防止層の一例の断面ＴＥＭ写真を示す図である。図４に示す反射防止層は、空孔のサイズが約１００ｎｍ×１０ｎｍ程度であり、空孔率が１０％程度と見積もられる。この場合、空孔の平均径は、測定箇所によって変化するが、１０～１００ｎｍの範囲と捉えることができる。

[0035] 空孔は、その平均径が、ガラス基板の凹凸の二乗平均平方根粗さＲＭＳよりも小さくなるように形成されていてもよい。これにより、反射防止層の屈

折率を小さくできるとともに、反射防止層自体の強度の低下を抑制できる。

[0036] なお、反射防止層１４が多孔質層の場合、受光側からガラス基板側へ向かって、空孔１４ａの占める割合が段階的にまたは連続的に小さくなるように構成されていてもよい。これにより、反射防止層１４における反射率を更に下げることができる。

[0037] 反射防止層１４は、受光側からガラス基板側へ向かって、屈折率が段階的にまたは連続的に大きくなるように構成されていてもよい。これにより、反射防止層１４における反射率を更に下げることができる。

[0038] 反射防止層１４は、密度が２．４ｇ／ｃｍ^{3}以下の二酸化ケイ素を主成分とする材料で構成されており、その厚みが６０～２００ｎｍの範囲であってもよい。これにより、ガラス基板１２と組成が似た材料で反射防止層１４を構成するため、ガラス基板１２と反射防止層１４との密着性を向上できる。また、反射防止層１４により、ガラス基板１２にアルカリ金属が含まれている場合であっても、アルカリ金属の析出が抑制され、ガラス基板１２の白濁を防止することができる。

[0039] （実施例２）

次に、実施例２に係る太陽電池モジュール１００について説明する。以下では、前述の実施の形態や実施例１に係る光起電力装置１０と同様の構成については説明を適宜省略する。

[0040] 図５は、実施例２に係る太陽電池モジュールの上面図である。図６（ａ）は、実施例２に係る太陽電池モジュールの断面図、図６（ｂ）は、図６（ａ）のＡ領域の拡大図である。なお、図５に示す太陽電池モジュールは、受光面と反対側の裏面側から見たものである。

[0041] 実施例２に係る太陽電池モジュール１００は、光起電力装置１０、配線材３０、充填材３２、および保護材としての裏面部材３４を備える。

[0042] 光起電力装置１０は、前述のように、ガラス基板１２と、ガラス基板１２の受光面１２ａ側に形成されている反射防止層１４と、ガラス基板１２の受光面１２ａと反対側に設けられ、光を電気に変える光起電力素子１６と、を

備える。

[0043] 本実施例では、支持部材としてのガラス基板１２の一つの主面上に、光起電力素子１６としての単結晶Ｓｉ太陽電池セルがマトリックス状に複数配置され、これらのセルがガラス基板１２と接合される。また、ガラス基板１２の他方の主面（太陽光入射面）には凹凸が形成され、その凹凸面上に低屈折率の反射防止層（Anti-Reflective coat）１４が形成されている。

[0044] また、光起電力装置１０において、それぞれの太陽電池セルは、光入射側と反対の面のみに、配線材３０としての櫛型の正負電極（Anode/Cathode）が設けられたＩＢＣ（Interdigitated Back Contact）構造を有している。各太陽電池セルは、導電部材（Conducting wire）３６を介して、直列および並列に接続されている。

[0045] さらに各太陽電池セル間、および裏面部材３４としてのカバーガラス（Cover glass）と太陽電池セルとの間には、充填材３２としてのＥＶＡ（エチレン酢酸ビニル共重合体）が充填され、外部環境からの封止構造が形成されている。

[0046] ガラス基板１２の太陽光入射側（受光面１２ａ側）に設けられた凹凸の大きさは、二乗平均平方根粗さＲＭＳが０．５μｍであり、酸化アルミニウム粒子を用いたサンドブラストにより形成されている。また、この凹凸上の反射防止層１４は、密度２．２ｇ／ｃｍ^3、膜厚１８０ｎｍのSiO_2を主成分とする層であり、単結晶Ｓｉセルにおける太陽光の透過損失が生じる長波長光（主に波長が８００ｎｍ以上の光）の反射を抑制するに適した膜厚となっている。従来の単結晶Ｓｉ太陽電池では、セルの厚さが２００μｍ前後、あるいはそれ以上であり、これを薄くすると光閉じ込め効果が著しく低下していた。しかしながら、本実施例により、厚さ５０μｍの単結晶Ｓｉでも高い光閉じ込め効果が得られた。

[0047] 単結晶Ｓｉセルは、略正方形の形状であり、光入射面にＩ（Intrinsic）タイプのアモルファスＳｉ層と窒化Ｓｉ層をパッシベーション膜として形成した後、陽極接合法を用いて、ガラス基板１２と接合されている。単結晶Ｓｉ

セルとガラス基板１２との接合には、フッ素系の樹脂を用いたり、ガラスフリットを用いたりすることも可能である。単結晶Ｓｉセルの裏面構造であるＩＢＣ構造は、フォトリソグラフィを用いて形成されている。そして、単結晶Ｓｉセルの両端のアノード電極３０ａおよびカソード電極３０ｂを介して発電電流が取り出される。

[0048] （実施例３）

次に、実施例３に係る太陽電池モジュール２００について説明する。以下では、前述の実施の形態や各実施例に係る構成と同様の構成については説明を適宜省略する。

[0049] 図７は、実施例３に係る太陽電池モジュールの上面図である。図８（ａ）は、実施例３に係る太陽電池モジュールの断面図、図８（ｂ）は、図８（ａ）のＢ領域の拡大図である。なお、図７に示す太陽電池モジュールは、受光面と反対側の裏面側から見たものである。

[0050] 実施例３に係る太陽電池モジュール２００は、ボトムセルとして第１の光起電力素子１６である単結晶Ｓｉ太陽電池セルと、トップセルとして第２の光起電力素子１７である集積型アモルファスＳｉ太陽電池とを有する。単結晶Ｓｉ太陽電池セルおよび集積型アモルファスＳｉ太陽電池は、光入射面であるガラス基板１２に対して平行に２段に配置されている。また、集積型アモルファスＳｉ太陽電池は、単結晶Ｓｉ太陽電池セルよりも光入射面側に配置されている。

[0051] 集積型アモルファスＳｉ太陽電池は、ガラス基板１２上に、透光性導電酸化膜（ＴＣＯ）、アモルファスＳｉ、透光性導電酸化膜を順次形成する工程と、積層されたそれら各層（膜）にレーザパターニング法により集積構造を形成する工程と、を経て作成されている。本実施例では、ガラス基板１２に設けられた凹凸の大きさは、実施例２と同じＲＭＳが０．５μｍであるが、反射防止層１４は短波長光の反射防止も求められるため、９０ｎｍとしている。

[0052] また、単結晶Ｓｉ太陽電池セルと集積型アモルファスＳｉ太陽電池とは、

電気的に完全に絶縁され、発電電力はそれぞれ別個に取り出されている。具体的には、単結晶Ｓｉ太陽電池セルにおいては、両端のアノード電極３０ａおよびカソード電極３０ｂを介して発電電流が取り出される。一方、集積型アモルファスＳｉ太陽電池においては、両端のアノード電極３１ａおよびカソード電極３１ｂを介して発電電流が取り出される。

[0053] 通常のタンデム構造型太陽電池では、発電電流を一致させる必要があるが、本実施例に係る太陽電池モジュール２００のような構造を用いることにより、通常のタンデム構造型太陽電池に比べ、トップセル／ボトムセルの電流設計の自由度が高くなり、各セルの発電能力を最大に発揮することができる。

[0054] 以上、本発明を上述の実施の形態を参照して説明したが、本発明は上述の実施の形態に限定されるものではなく、実施の形態の構成を適宜組み合わせたものや置換したものについても本発明に含まれるものである。また、当業者の知識に基づいて実施の形態における組合せや処理の順番を適宜組み替えることや各種の設計変更等の変形を実施の形態に対して加えることも可能であり、そのような変形が加えられた実施の形態も本発明の範囲に含まれ得る。

[0055] 上述の実施の形態に係る第１電極層１８としては、酸化亜鉛（ＺｎＯ）の他、酸化スズ（SnO_2）、酸化インジウム（In_2O_3）、酸化チタン（TiO_2）、スズ酸亜鉛（Zn_2SnO_4）などの金属酸化物より選択された一種類あるいは複数種類の積層体により構成されていてもよい。なお、これらの金属酸化物には、フッ素（Ｆ）、スズ（Ｓｎ）、アルミニウム（Ａｌ）、ガリウム（Ｇａ）、ニオブ（Ｎｂ）などがドープされていてもよい。

[0056] また、上述の実施の形態では、ガラス基板の受光面側に設けられた微細な凹凸は、サンドブラスト処理により形成されているが、フッ酸によるエッチングにより形成してもよい。

[0057] また、反射防止層は、所定の粒径（粒子サイズ）を有するシリコン粒子を主成分とする液状材料を、ガラス基板上に塗布し、焼成して形成してもよい

。この場合には、隣接するシリコン粒子間に生じる空隙が、反射防止層としての空隙に相当する。

[0058] なお、以下の組合せによる光起電力装置についても本発明の範囲に含まれうる。

[0059] （１）光起電力装置は、

ガラス基板と、

前記ガラス基板の受光面側に形成されている反射防止層と、

前記ガラス基板の受光面と反対側に設けられ、光を電気に変える光起電力素子と、を備え、

前記反射防止層は、前記ガラス基板よりも屈折率が小さくなるように構成されており、

前記ガラス基板は、受光面側に、二乗平均平方根粗さＲＭＳが１００～１１００ｎｍの範囲の凹凸を有する。

[0060] 二乗平均平方根粗さＲＭＳが１００ｎｍ未満であると、反射防止層１４との密着性の改善の効果が小さい。一方、二乗平均平方根粗さＲＭＳが１１００ｎｍより大きいと、凹凸の大きさが可視光の波長よりも大きくなってしまうため、太陽光中の可視光は、傾斜した凹凸面で幾何学反射し反射率が高まるため、透過光量が減少する。

[0061] （２）前記反射防止層は、空孔が形成されている多孔質層である（１）に記載の光起電力装置であってもよい。これにより、反射防止層の屈折率を材質を変えずに適宜小さくできる。

[0062] （３）前記空孔は、その平均径が、前記ガラス基板の凹凸の二乗平均平方根粗さＲＭＳよりも小さくなるように形成されている（２）に記載の光起電力装置であってもよい。これにより、反射防止層の屈折率を小さくできるとともに、反射防止層自体の強度の低下を抑制できる。

[0063] （４）前記多孔質層は、受光側からガラス基板側へ向かって、空孔の占める割合が段階的にまたは連続的に小さくなるように構成されている（２）または（３）に記載の光起電力装置であってもよい。これにより、反射防止層

における反射率を更に下げることができる。

[0064] （５）前記反射防止層は、密度が２．４ｇ／ｃｍ^{3}以下の二酸化ケイ素を主成分とする材料で構成されており、その厚みが６０～２００ｎｍの範囲である（１）乃至（４）のいずれか１項に記載の光起電力装置であってもよい。これにより、ガラス基板と組成が似た材料で反射防止層を構成するため、ガラス基板と反射防止層との密着性を向上できる。また、反射防止層により、ガラス基板にアルカリ金属が含まれている場合であっても、アルカリ金属の析出が抑制され、ガラス基板の白濁を防止することができる。

符号の説明

[0065] １０　光起電力装置、　１２　ガラス基板、　１２ａ　受光面、　１４　反射防止層、　１４ａ　空孔、　１６　光起電力素子、　１８　第１電極層、　２０　半導体層、　２２　第２電極層、　２４　アモルファスシリコン半導体、　２６　微結晶シリコン半導体。

産業上の利用可能性

[0066] 本発明は、太陽電池に利用できる。

請求の範囲

［請求項1］ ガラス基板と、

前記ガラス基板の受光面側に形成されている反射防止層と、

前記ガラス基板の受光面と反対側に設けられ、光を電気に変える光起電力素子と、を備え、

前記反射防止層は、前記ガラス基板よりも屈折率が小さくなるように構成されており、

前記ガラス基板は、受光面側に、二乗平均平方根粗さＲＭＳが１００～１１００ｎｍの範囲の凹凸を有することを特徴とする光起電力装置。

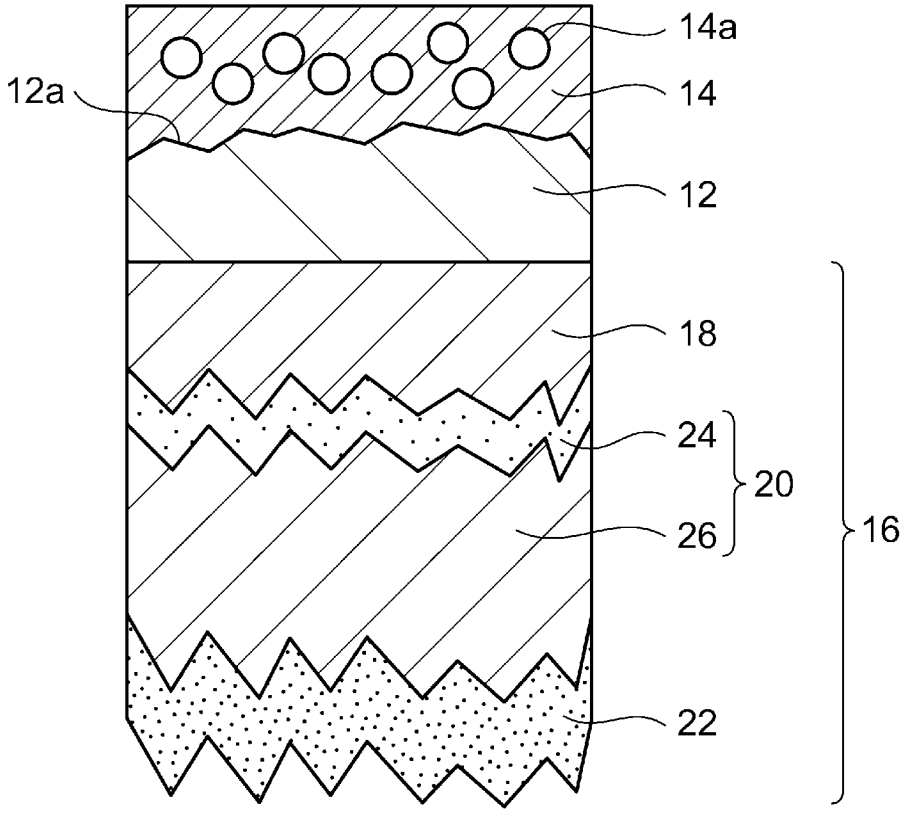
［請求項2］ 前記反射防止層は、空孔が形成されている多孔質層であることを特徴とする請求項１に記載の光起電力装置。

［請求項3］ 前記空孔は、その平均径が、前記ガラス基板の凹凸の二乗平均平方根粗さＲＭＳよりも小さくなるように形成されていることを特徴とする請求項２に記載の光起電力装置。

［請求項4］ 前記多孔質層は、受光側からガラス基板側へ向かって、空孔の占める割合が段階的にまたは連続的に小さくなるように構成されていることを特徴とする請求項２または３に記載の光起電力装置。

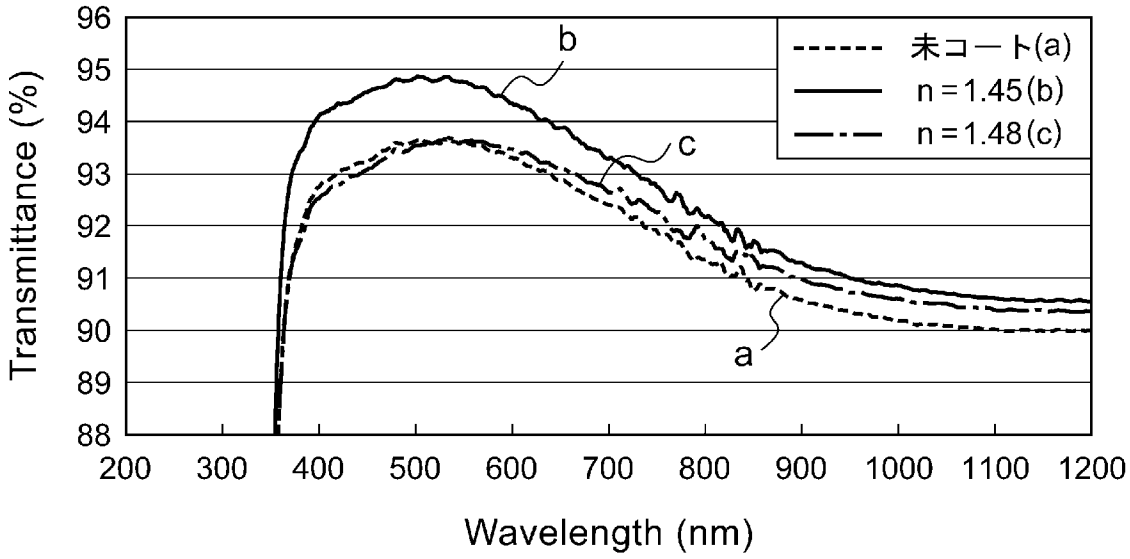
［請求項5］ 前記反射防止層は、密度が２．４ｇ／ｃｍ^{3}以下の二酸化ケイ素を主成分とする材料で構成されており、その厚みが６０～２００ｎｍの範囲であることを特徴とする請求項１乃至４のいずれか１項に記載の光起電力装置。

[図1]

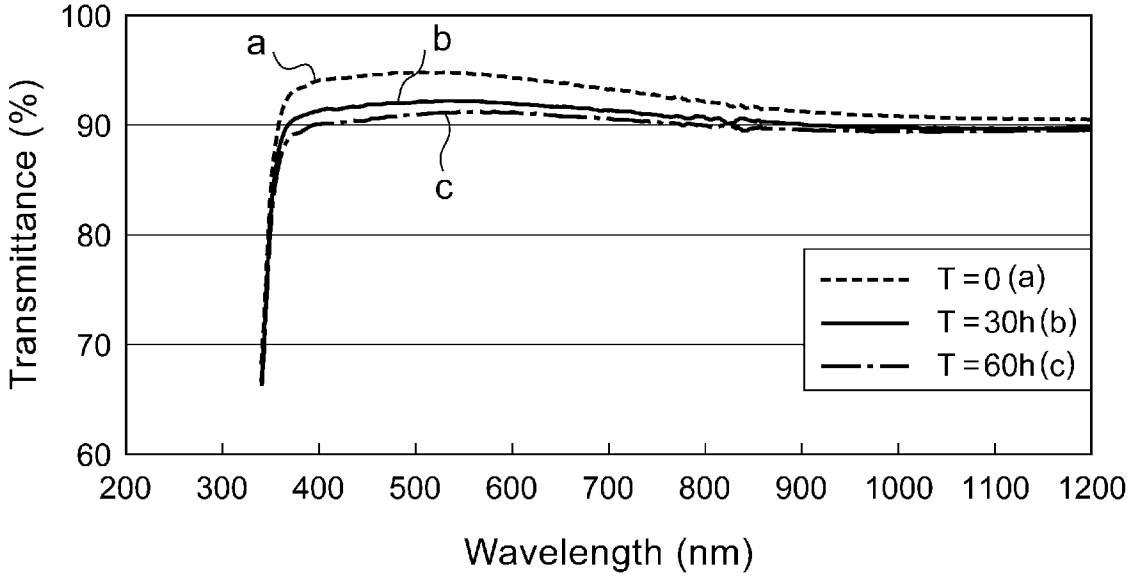

14a
12a
14
12
18
24
20
26
16
22

10

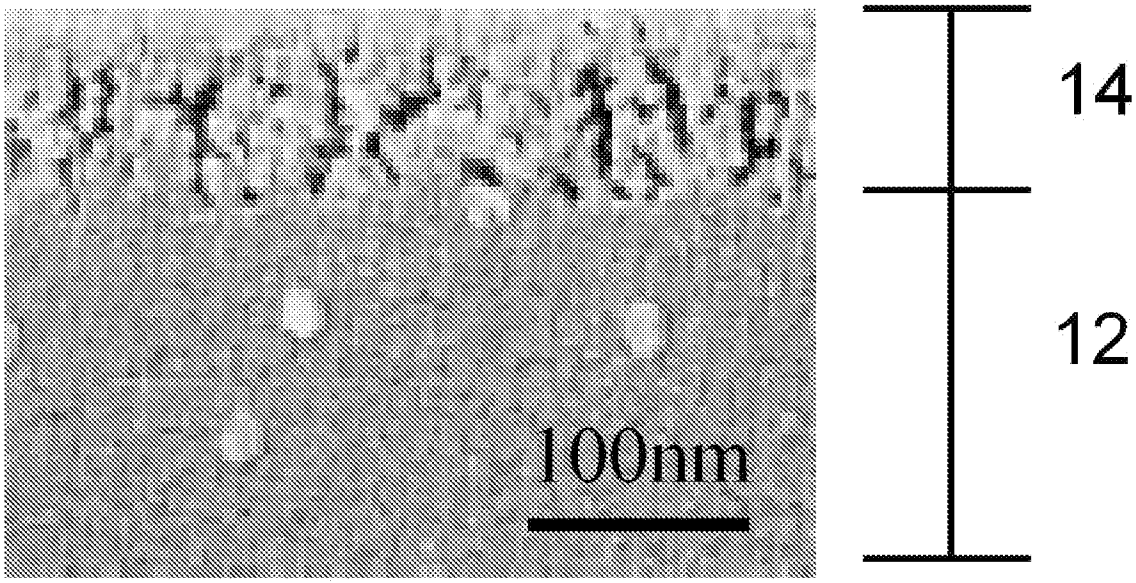
[図2]


96
95
94
93
92
91
90
89
88
Transmittance (%)
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
Wavelength (nm)
b
c
a
未コート(a)
n=1.45(b)
n=1.48(c)

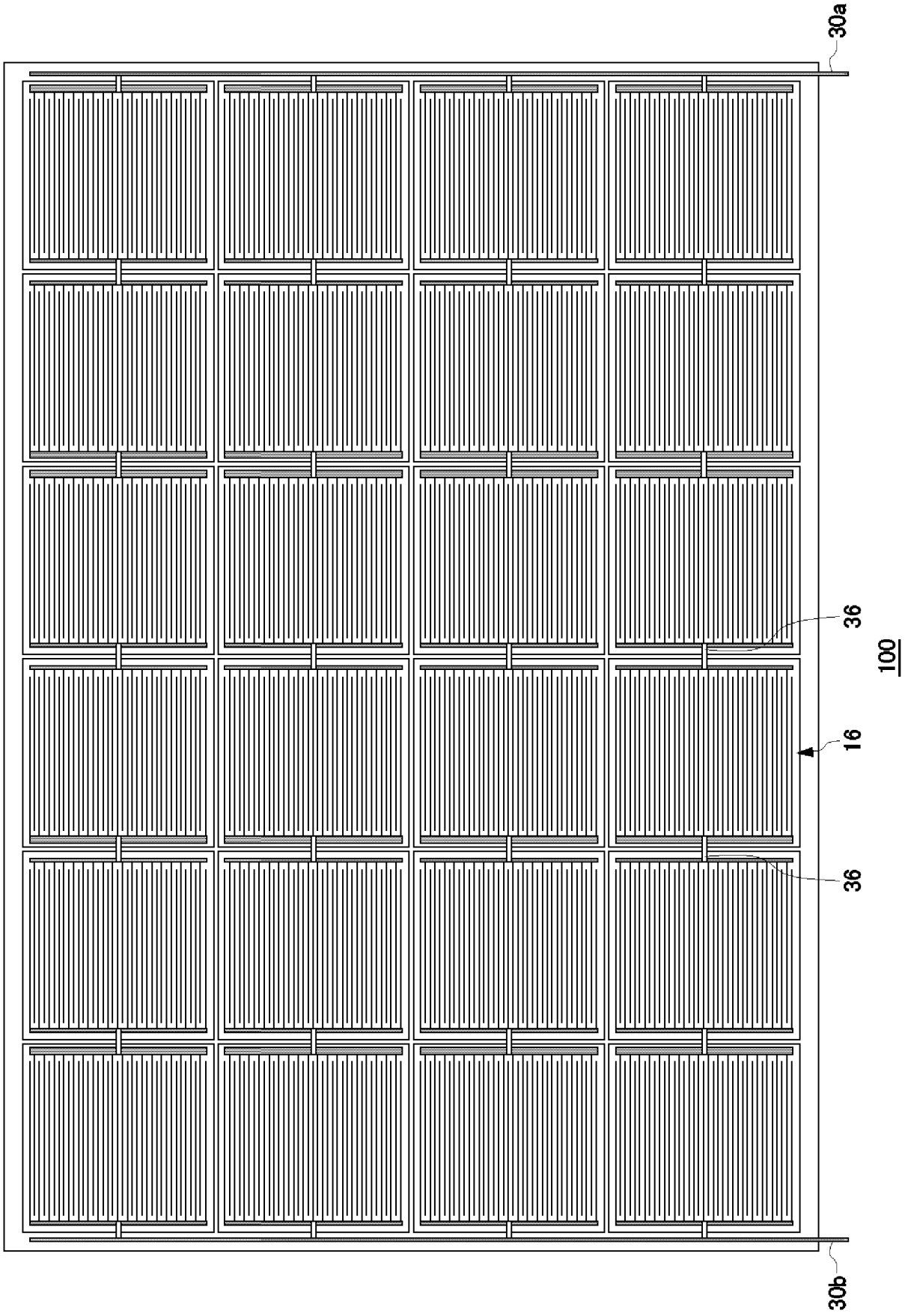
[図3]


100
90
80
70
60
Transmittance (%)
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
Wavelength (nm)
a
b
c
T = 0 (a)
T = 30h (b)
T = 60h (c)

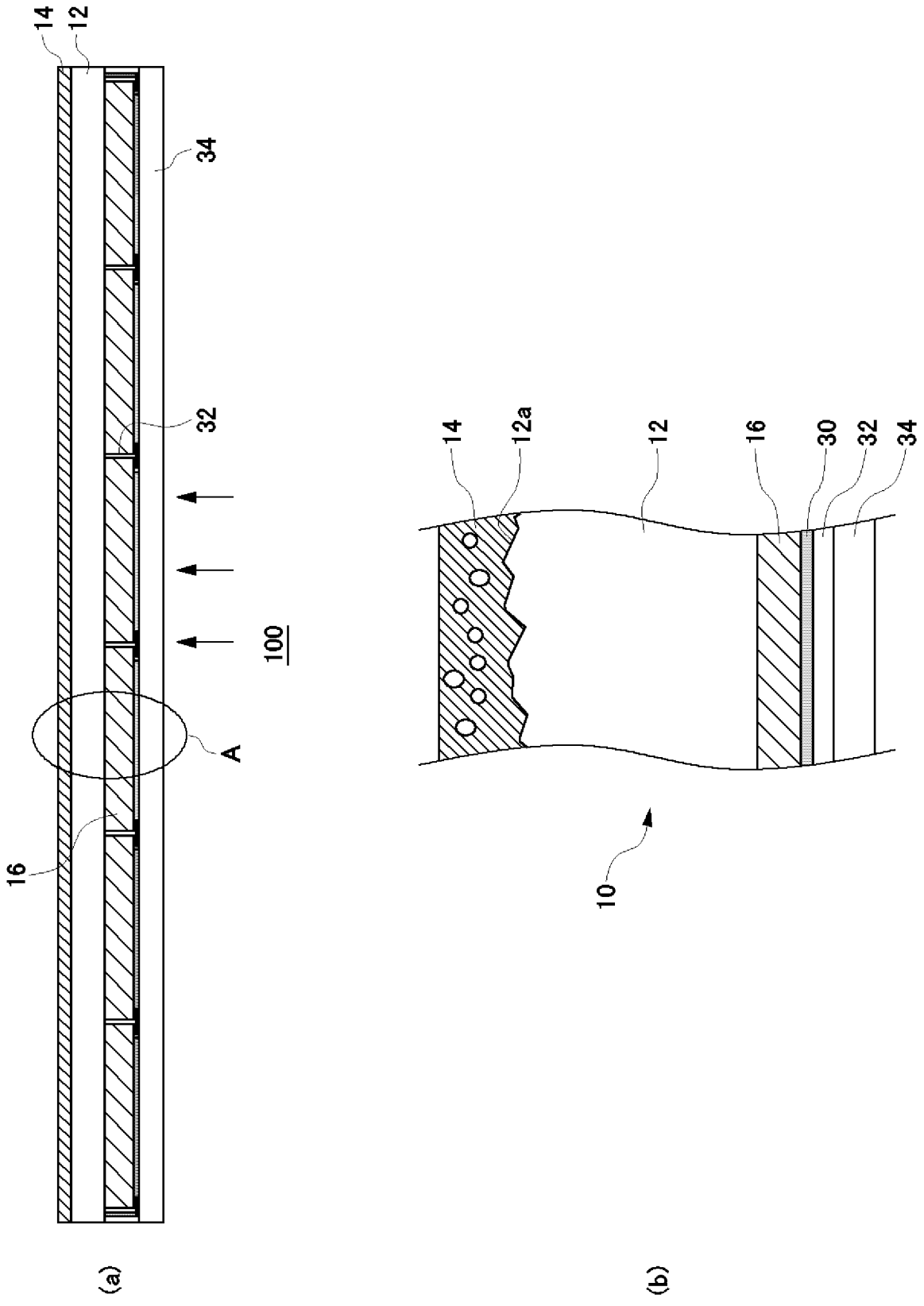
[図4]


100nm
14
12

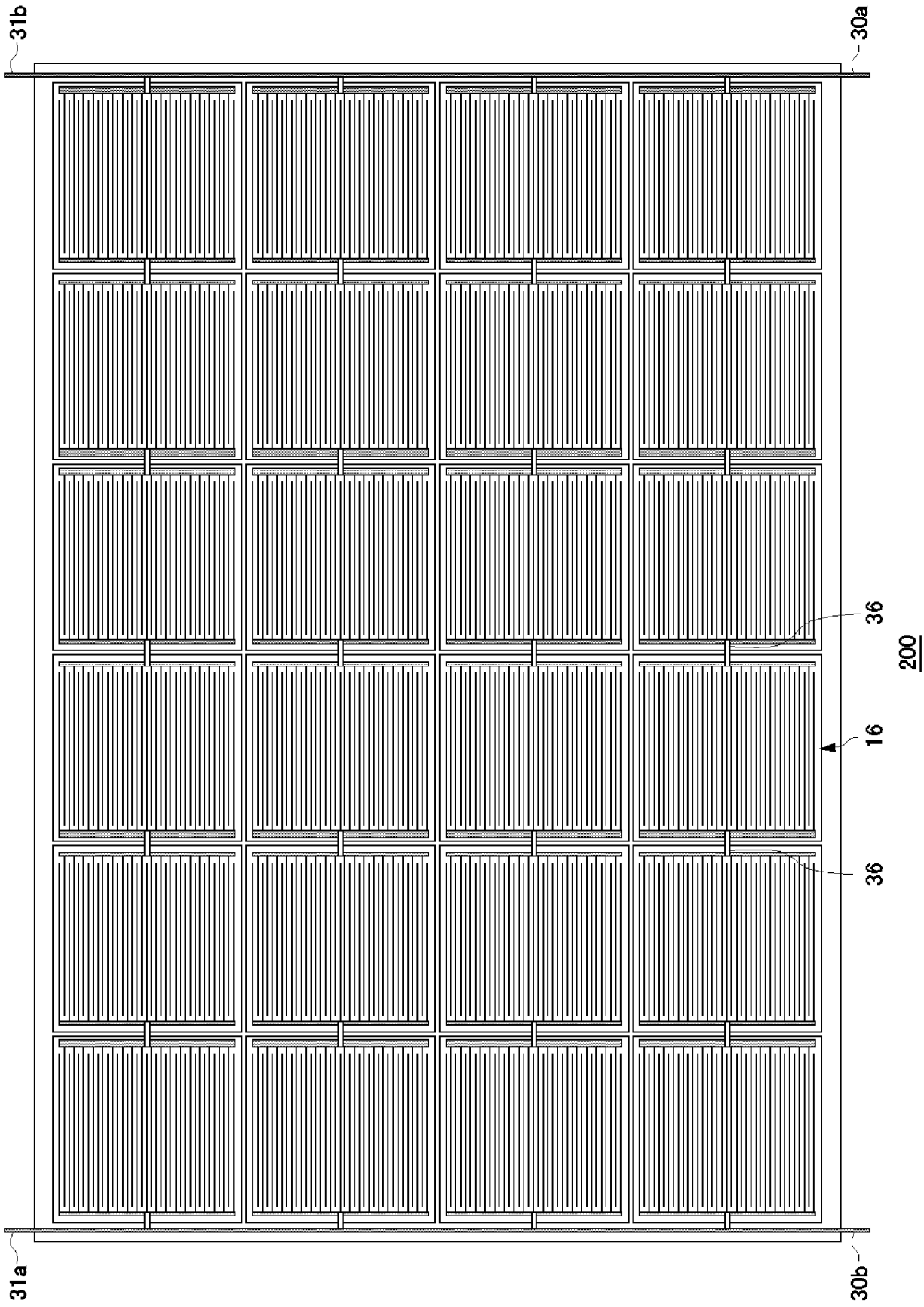
[図5]



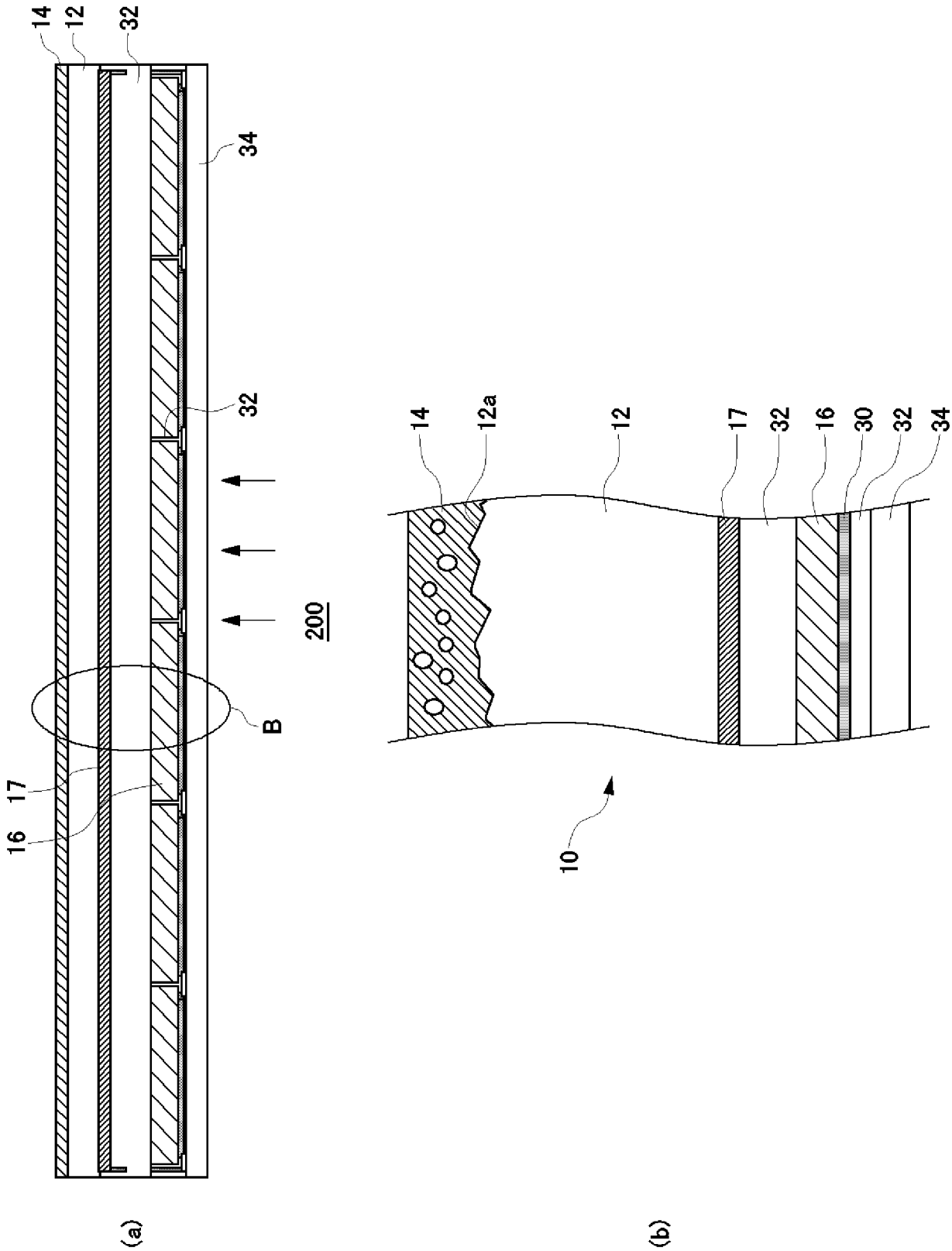
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/004485

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L31/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L31/04-31/078

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-88503 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 23 April 2009 (23.04.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-5
A	JP 2011-111533 A (Asahi Kasei E-materials Corp.), 09 June 2011 (09.06.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-5
A	JP 2011-49460 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 10 March 2011 (10.03.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
06 August, 2012 (06.08.12)	14 August, 2012 (14.08.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/004485

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-99693 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 14 April 2005 (14.04.2005), entire text; all drawings (Family: none)	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／００４４８５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L31/04(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L31/04 - 31/078

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2009-88503 A (三菱化学株式会社) 2009.04.23, 全文、全図（ファミリーなし）	1-5
A	JP 2011-111533 A (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 2011.06.09, 全文、全図（ファミリーなし）	1-5
A	JP 2011-49460 A (三菱重工業株式会社) 2011.03.10, 全文、全図（ファミリーなし）	1-5

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０６．０８．２０１２	国際調査報告の発送日 １４．０８．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｋ　４７５３ 佐藤　俊彦 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２５５

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2005-99693 A（日立化成工業株式会社） 2005.04.14，全文、全図（ファミリーなし）	1-5