

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3792281号
(P3792281)

(45) 発行日 平成18年7月5日(2006.7.5)

(24) 登録日 平成18年4月14日(2006.4.14)

(51) Int.C1.

F 1

H O 1 L 31/04 (2006.01)

H O 1 L 31/04

M

請求項の数 7 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願平7-252004
 (22) 出願日 平成7年9月5日(1995.9.5)
 (65) 公開番号 特開平9-69642
 (43) 公開日 平成9年3月11日(1997.3.11)
 審査請求日 平成14年8月28日(2002.8.28)
 (31) 優先権主張番号 特願平7-17549
 (32) 優先日 平成7年1月9日(1995.1.9)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願平7-176731
 (32) 優先日 平成7年6月19日(1995.6.19)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000153878
 株式会社半導体エネルギー研究所
 神奈川県厚木市長谷398番地
 (73) 特許権者 000003067
 TDK株式会社
 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
 (72) 発明者 篠原 久人
 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 テ
 イーディーケイ株式会社内
 (72) 発明者 師岡 久雄
 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 テ
 イーディーケイ株式会社内
 (72) 発明者 池尾 泉
 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 テ
 イーディーケイ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】太陽電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上に形成されたシリコン、ニッケル、銅のいずれか一種類以上を0.1~6.0wt%含むアルミニウム膜と、

前記アルミニウム膜上に形成された第1の拡散ブロッキング層と、

前記第1の拡散ブロッキング層上に形成された、不純物元素を実質的に含有していないアルミニウム膜または不純物元素を実質的に含有していない銀膜と、

不純物元素を実質的に含有していない前記アルミニウム膜または前記銀膜上に形成された光電変換層と、

前記光電変換層上に形成された透明電極と、

を有することを特徴とする太陽電池。

【請求項2】

基板上に形成されたシリコン、ニッケル、銅のいずれか一種類以上を0.1~6.0wt%含むアルミニウム膜と、

前記アルミニウム膜上に形成された第1の拡散ブロッキング層と、

前記第1の拡散ブロッキング層上に形成された、不純物元素を実質的に含有していないアルミニウム膜または不純物元素を実質的に含有していない銀膜と、

不純物元素を実質的に含有していない前記アルミニウム膜または前記銀膜上に形成された第2の拡散ブロッキング層と、

前記第2の拡散ブロッキング層上に形成された光電変換層と、

10

20

前記光電変換層上に形成された透明電極と、
を有することを特徴とする太陽電池。

【請求項3】

請求項2において、前記第2の拡散プロッキング層は酸化亜鉛膜であることを特徴とする太陽電池。

【請求項4】

請求項1乃至請求項3のいずれか一項において、前記第1の拡散プロッキング層はステンレス膜であることを特徴とする太陽電池。

【請求項5】

請求項1乃至請求項4のいずれか一項において、前記基板はガラスまたは金属であることを特徴とする太陽電池。 10

【請求項6】

請求項1乃至請求項4のいずれか一項において、前記基板は有機樹脂フィルムであることを特徴とする太陽電池。

【請求項7】

請求項6において、前記有機樹脂フィルムの材料としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエーテルサルファン、ポリイミドまたはアラミドであることを特徴とする太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

20

【産業上の利用分野】

本発明は、光起電力を発生する光電変換層が、アモルファスまたは微結晶のシリコン薄膜により構成される太陽電池に関する。

また、本発明は、太陽電池の、テクスチャー構造を有する光反射性電極に関する。

また、本発明は、基板として有機樹脂フィルムを用いた太陽電池の光反射性電極に関する。

【0002】

【従来の技術】

アモルファスまたは微結晶のシリコン膜を用い、少なくとも一つのPIN接合を形成した光電変換層を持つ太陽電池が実用化されている。 30

この太陽電池において、光入射側と反対側の位置に設けられる光反射性電極は、太陽電池に入射し、光電変換層で吸収されずに透過した光を反射させて、光電変換層に再び入射させ、光電変換層における光の吸収を促進させる働きを持つ。

【0003】

このとき、光反射性電極は、アルミニウム(Al)や銀(Ag)の単層膜や、これらと酸化インジウム・スズ合金(ITO)や、酸化亜鉛(ZnO)、酸化スズ(SnO₂)等の透光性導電膜、チタン(Ti)、クロム(Cr)、ニッケル(Ni)、またはステンレス等の金属膜との積層膜により形成される。

【0004】

さらに、光反射性電極は、その材料となる金属の結晶を、ある一定方向に配向させて、表面を凹凸形状にし、いわゆるテクスチャー構造として、光電変換層に入射し、吸収されずに光反射性電極に達した光をさまざまな方向に散乱反射させ、再度光電変換層に入射されることにより、光の吸収効率を高める試みがなされてきた。 40

【0005】

【従来技術の問題点】

従来は、アルミニウム膜を光反射性電極として用いた場合、下地基板、例えばガラス基板や有機樹脂フィルム基板の上に、純アルミニウム(99.99%)膜をスパッタ法で形成していた。

しかし、この方法では、表面がほぼ平坦なアルミニウム膜しか得られなかつた。

平坦なアルミニウム膜では、反射光は、積分反射(全反射光の総量)のうち鏡面反射(50

反射光の反射角が、入射光の入射角と同角度になる反射)が大部分を占めてしまい、光の有効な利用が期待できなかった。

特に、入射光の長波長部分を、十分に利用できなかった。

【0006】

また、この純アルミニウム膜を、結晶をある方向に成長させて、テクスチャー構造を得る試みもなされていた。

例えば、光反射性電極にアルミニウムを用いたとき、その表面を凹凸化させる方法として、アルミニウムの膜をスパッタ法により形成するときに、基板を加熱することで、アルミニウムの結晶化を促進させ、結晶粒を生成させて表面を凹凸形状にする方法がある。

しかし、このような場合、結晶粒の大きさや形状が、太陽電池の光反射性電極としては大きすぎ、あるいは、不揃いとなって不適当となり、光電変換効率の向上には有効ではなかった。

また、膜質が不均一となってしまった。

さらに、このようにして形成されたアルミニウム膜のところどころに、直径 1 μm 程度の巨大異常結晶粒が成長することがあった。

このような、巨大異常結晶粒ができることで、上部電極(光入射側の電極)と光反射性電極とがショートしてしまう原因となってしまった。

図 5 に、従来の方法で作製されたアルミニウム膜において、巨大異常結晶粒が形成された状態を示す SEM 写真を示す。

【0007】

また、有機樹脂フィルム基板上において、アルミニウム膜をスパッタ法にて形成すると、膜質が粗くなり、緻密な膜質が得られなかった。

そのため、光反射性電極の光反射性が低下、電気抵抗の増大などを招き、その結果、太陽電池としては、高い性能は得られなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点を鑑み、太陽電池、特に可撓性を有する有機樹脂フィルム基板上に設けられた太陽電池の、光反射性電極を構成するアルミニウム膜において、太陽電池の光電流(光起電力による電流)の増加を図り、緻密かつ均質なテクスチャー構造を得、入射光の長波長部分の有効利用を図り、高性能な太陽電池を得ることを目的とする。また、光反射性電極を構成するアルミニウム膜とその上に堆積される膜とが、相互に反応しないことを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明の主要な構成は、

基板、光反射性電極、光電変換層、透明電極を少なくとも有して構成される太陽電池において、

前記光反射性電極は、

不純物元素として、シリコン、ニッケル、銅のいずれか 1 種以上を、0.1 ~ 6.0 wt % 含有するアルミニウム膜と、

該アルミニウム膜上に、不純物元素を実質的に含有していないアルミニウム膜または銀膜とを有し、

アルミニウム膜と不純物元素を実質的に含有していないアルミニウム膜または銀膜との間に第 1 の拡散プロッキング層を設けることを特徴とする太陽電池である。

【0010】

本発明の他の構成は、

基板、光反射性電極、光電変換層、透明電極を少なくとも有して構成される太陽電池において、

前記光反射性電極は、

不純物元素として、シリコン、ニッケル、銅のいずれか 1 種以上を、0.1 ~ 6.0 wt %

10

20

30

40

50

t % 含有するアルミニウム膜と、

該アルミニウム膜上に、不純物元素を実質的に含有していないアルミニウム膜または銀膜とを有し、

アルミニウム膜と不純物元素を実質的に含有していないアルミニウム膜または銀膜との間に第1の拡散プロッキング層を設け、不純物元素を実質的に含有していないアルミニウム膜または銀膜と光電変換層との間に第2の拡散プロッキング層を設けることを特徴とする太陽電池である。

【0011】

上記本発明の太陽電池の各構成において、第1の拡散プロッキング層としてステンレス膜、第2の拡散プロッキング層として酸化亜鉛膜を用いることができる。 10

【0012】

上記本発明の太陽電池の各構成において、不純物元素は、特にシリコンを用いることが好ましい。

また、基板は、ガラスや金属の他に、有機樹脂フィルムであってもよく、有機樹脂フィルムの材料としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエーテルサルファン、ポリイミド、アラミドから、選択されたものを用いることができる。

【0013】

【作用】

本出願人は、不純物元素として、例えば、シリコンを、0.1～6.0wt%、好ましくは、0.5～2.0wt%含有する、アルミニウムをターゲットとし、基板温度を50～200、好ましくは、70～150としたスパッタ法により、基板上にアルミニウム膜を形成することで、太陽電池の、光反射性電極に適した凹凸を有するアルミニウム膜が得られることを発見した。 20

なぜそのようになるのか、詳しいことはわかっていない。

【0014】

形成されたアルミニウム膜中の不純物元素の含有量は、0.1～6.0%、好ましくは0.1～2.0%、さらに好ましくは、0.1～1.0%である（オージェ電子分光分析法による）。

特に、アルミニウム膜中の不純物元素の含有量が1.0%以下のとき、アルミニウム膜の拡散反射率（積分反射率 - 鏡面反射率）が高くなり、極めて好ましかった。 30

【0015】

図12に、アルミニウム膜中の不純物元素としてシリコンの含有量と、アルミニウム膜の拡散反射率（入射光の波長650nm、規格値）との関係を示す。図12においては、アルミニウムターゲットのシリコン含有量を、0.5wt%、1.0wt%、2.0wt%の時の例を示している（スパッタ時の基板温度150）。

【0016】

形成されたアルミニウム膜中の不純物元素の含有量は、ターゲットの不純物元素含有量が、0.5、1.0、2.0wt%のとき、それぞれ、0.2～0.4%代表的には0.3%、0.3～1.0%代表的には0.7%、0.6～1.5%代表的には1.0%である。 40

【0017】

また、アルミニウム膜の膜厚が増加することで、凹凸を構成する結晶粒が大きくなり、拡散反射率（Diffuse Reflectance）が増加する傾向が見られる。これを図16に示す。

【0018】

不純物元素としては、特にシリコン（Si）が好ましいが、シリコン以外に、ニッケル（Ni）、銅（Cu）等を用いても、同様の効果がある。

スパッタ法としては、DCスパッタ法、RFスパッタ法が、特に好ましい結果が得られる。

【0019】

上記方法により形成されたアルミニウム膜は、均質な結晶粒が緻密に形成される。

そして、結晶粒は、平均粒径が、数百～数千となり、太陽電池の光反射性電極として、テクスチャー構造の凸部を構成して入射光、特に長波長光をより反射させるのに適した大きさ、形状を得ることができる。

このようにして、本発明により、緻密なテクスチャー構造を有する、太陽電池の光反射性電極として優れたアルミニウム膜を形成することができる。

この緻密なテクスチャー構造を有するアルミニウム膜を、光反射性電極として用いた太陽電池は、従来の平坦なアルミニウム膜を用いた場合と比較して、光电流量が増加し、光电変換効率を大幅に向上させることができる。

また、結晶粒が異常に巨大に成長してしまうことを防ぐことができる。よって、太陽電池の透光性電極と、下部電極間でのショートを発生を防ぐことができる。10

【0020】

一方、光反射性電極の凹凸形状は、アルミニウム膜の膜厚の増加に従って凹凸の数が増加し、凹凸を形成するアルミニウムの粒子の粒径も巨大化する。

光反射性電極の凹凸形状は、前述のように、太陽電池の変換効率を増加させるものである。

【0021】

しかしながら、凹凸が大きくなると、むしろ、太陽電池の開放電圧等が低下し、悪影響を及ぼすこともある。

図8に示すデータで、光反射性電極の凹凸形状が、太陽電池の特性に与える影響を説明する。図8は、表面の平均粗さ（JIS B 0601 Rz（10点平均粗さ）に従って測定）が異なる光反射性電極を用いて作製した太陽電池の、AM1.5、100mW/cm²光下の特性のうち、光电流（ここでは短絡電流）と開放電圧の特性を示している。20

図8において、短絡電流は、凹凸が大きくなるに従い、増加することが観測されている。これは、主にテクスチャー構造による光閉じ込め効果で、光电変換層で吸収される光が増加するためである。

【0022】

一方、開放電圧は凹凸の大きさが30nm程度のところから低下することが観測された。

開放電圧の低下は、光电変換層の接合の不均一性に起因するものであると考えられる。凹凸化した光反射電極上に形成された、光电変換層は、PIN接合構造を有し、薄く形成されるP型、N型の層で10～30nm、I型層は300～500nmである。30

下地が凹凸形状を有している場合、その上に形成される光电変換層は、下地の凹凸形状の影響をうけて、膜厚が不均一となる。

凹凸の平均粗さが、光电変換層を構成するP型またはN型の層の膜厚以上になると、この影響が無視できなくなり、開放電圧が低下することが考えられる。

【0023】

この結果より、光反射性電極を構成するアルミニウム膜の凹凸形状を大きくすると、光閉じ込め効果により光电流は増加するが、開放電圧が低下していくため、結果として変換効率を十分に向上できなかったり、場合によっては、凹凸形状を設けた場合の方が、変換効率、低下してしまうことがあった。ゆえに、テクスチャー構造の効果を有効に引き出すことができないことがあった。

【0024】

このような問題点に対し、本出願人は、太陽電池の光反射電極として、不純物元素として、例えはシリコンを0.1～6.0wt%、好ましくは0.5～2.0wt%含有する、表面に凹凸形状を有するアルミニウム膜上に、不純物元素を実質的に含有していない（不純物元素含有量が0.1%未満であって、不純物元素が意図的には添加されていない）アルミニウム膜または銀膜を設けた構成とした。

このようにすることで、表面に凹凸形状を有するアルミニウム膜の凹凸形状を、不純物元素を実質的に含有していないアルミニウム膜または銀膜により緩和させることができ、そ40

の結果、太陽電池の開放電圧を上昇させ、ひいては変換効率を高めることを発見した。

【0025】

この光反射性電極の作製方法としては、不純物元素としてシリコン原子を0.1~6.0wt%、好ましくは0.5~2.0wt%含有するアルミニウムをターゲットとし、基板温度を50~200、好ましくは、70~150としたスパッタ法により、基板上に、不純物元素、例えばシリコンを含有する、表面に凹凸形状を有するアルミニウム膜を形成する。

そして、該膜上に、不純物元素を実質的に含有していないアルミニウムまたは銀をターゲットとし、前記表面に凹凸形状を有するアルミニウム膜上に形成されたアルミニウム膜、または銀膜を形成する。10

【0026】

このようにして、シリコン原子を含有する、表面に凹凸形状を有するアルミニウム薄膜の、鋭利な凹凸形状を、該膜上に、不純物元素を実質的に含有していないアルミニウム膜または銀膜を設けることで、緻密な凹凸形状を有し、かつ鋭利な、あるいは巨大な凹凸形状を含まない、太陽電池の光反射性電極を形成することができる。

このような、凹凸形状を有するアルミニウム膜の上に、不純物元素を実質的に含有していないアルミニウム膜または銀膜を設けた光反射性電極を用いた太陽電池は、従来の凹凸形状を有する光反射性電極を用いた太陽電池と比較して、短絡電流のみならず、開放電圧が上昇し、光電変換効率を大幅に向上させることができる。20

【0027】

また、光反射性電極を構成するアルミニウム膜を形成する基板として、有機樹脂フィルム基板を用いた場合において、有機樹脂フィルム上面にアルミニウム膜を形成する前に、有機樹脂フィルムを加熱、より好ましくは 10^{-1} Pa以上の真空雰囲気中で加熱することにより、有機樹脂フィルム内に存在する水分その他、加熱や真空雰囲気によって気体として放出されてまう成分を放出させること、すなわち脱ガス処理を行う。

本出願人は、このようにすることで、有機樹脂フィルム基板の上面に形成されるアルミニウム膜が、上記脱ガス処理をしない場合に比較して、緻密に形成されることを発見した。。

【0028】

有機樹脂フィルム基板としては、PEN(ポリエチレンナフタレート)、PET(ポリエチレンテレフタレート)、PES(ポリエーテルサルファン)、ポリイミド、アラミド等が使用できる。30

特に、有機樹脂フィルム基板として、PEN(ポリエチレンナフタレート)基板を用いる場合に、基板温度が、130~200、好ましくは、140~180、さらに好ましくは、約150となるようにして加熱して、有機樹脂フィルム基板の脱ガス処理を行う。

より好ましくは 1×10^{-1} Pa以上の真空雰囲気中にて、加熱して、有機樹脂フィルム基板の脱ガス処理を行う。

その後、加熱した状態においてスパッタ法によりアルミニウム膜を形成することで、緻密かつ均一な膜質のアルミニウム膜を得ることができる。40

【0029】

特に、上記脱ガス処理を施した有機樹脂フィルム基板に対し、基板を加熱した状態のスパッタ法にて、不純物元素を含有するアルミニウムをターゲットとしてアルミニウム膜を形成することで、脱ガス処理をしない場合に比較して、より緻密、かつ均一な膜質を有し、かつ太陽電池の光反射性電極に適した凹凸形状、テクスチャー構造を有するアルミニウム膜が得られる。

該アルミニウム膜上に、不純物元素を実質的に含有しないアルミニウム膜または銀膜を設け、凹凸形状を緩和させることは有効である。

【0030】

10

20

30

40

50

有機樹脂フィルム基板を加熱しながらスパッタを行うと、熱、および真空雰囲気により、スパッタ工程中に、水、酸素、窒素等の気体が、基板から放出される。そのために、基板上に飛散してきたアルミニウム原子の基板上への付着が阻害される。

したがって、気体の放出がない基板に比較して、アルミニウムが十分に付着せず、密度の粗いアルミニウム膜が形成されてしまう。

本発明構成のように、有機樹脂フィルムを予め脱ガス処理しておくことで、基板からの気体の放出を防ぎ、その結果、緻密で均質なアルミニウム膜を形成することができる。

脱ガス処理時の基板温度が高くなると、脱ガスに必要な時間が短縮される。

【0031】

また、本出願人は、上記脱ガス処理を施した有機樹脂フィルム基板に対し、他の元素を含有しない純アルミニウム(99.99%)をターゲットとして用い、基板温度を500~2000、好ましくは、700~1500で、RFスパッタ法にて、アルミニウム膜を形成することで、粒径数百~数千の、均質で、緻密な、テクスチャー構造のアルミニウム膜を形成することができることを確認している。10

その理由は明らかではない。

【0032】

以下に本発明の実施例を示す。

【0033】

【実施例】

【参考例1】

本参考例では、可撓性の有機樹脂フィルム基板上に、テクスチャー構造を有するアルミニウム膜を光反射性電極とした、薄膜太陽電池を形成した例を示す。20

まず、有機樹脂フィルム基板として、ここでは、PEN(ポリエチレンナフタレート)フィルムを用い、ロールツーロール式のマグネットロンDCスパッタ装置にて、アルミニウム膜の成膜が行われる。

有機樹脂フィルム基板としては、他にPET(ポリエチレンテレフタレート)、PES(ポリエーテルサルファン)、ポリイミド、アラミド、等が使用できる。

スパッタ法としては、他に、RFスパッタ法を用いてもよい。

【0034】

図1に、参考例1で用いたロールツーロール式のマグネットロンDCスパッタ装置の模式図を示す。30

図2に、参考例1で作製した、光反射性電極に、テクスチャー構造を有するアルミニウム膜を用いた太陽電池の概念図を示す。

まず、有機樹脂フィルムに吸着されたガスを取り除くために、脱ガス処理が行われる。図1に示す装置において、まずチャンバー1内に、可撓性を有する有機樹脂フィルム基板5として、厚さ50μm~150μm、ここでは、75μmのPENフィルムのロールが、キャン3を介して、アンワインダ2、ワインダ4にセットされ、テンションが掛けられて保持される。

アンワインダ2、キャン3、ワインダ4に取り付けた駆動モーターにより、有機樹脂フィルム基板5を搬送することができる。40

チャンバー1内は、ロータリーポンプ及びクライオポンプ(図示せず)により、 $1 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ 以上、ここでは、 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 台まで真空引きされる。

【0035】

次に、金型温度調整機のようなキャン加熱装置(図示せず)により、キャン3の温度を制御し、キャン3を回転させて有機樹脂フィルム全体が加熱される。

有機樹脂フィルム基板5の基板温度は、130~200、好ましくは、140~180、さらに好ましくは、約150とする。

有機樹脂フィルム基板5の基板温度が、上記温度にて数分、好ましくは、5分以上保持されるように、基板の搬送速度を制御し、脱ガス処理が行われる。

【0036】

50

20

30

40

50

有機樹脂フィルム基板5の脱ガス処理が終了したら、再度、チャンバー1内が真空引きされ、 1×10^{-5} Pa台となる。

真空引きができたら、不純物元素として、1.0 wt %のシリコン原子が添加されたアルミニウムターゲット6を用い、放電がされ、キャン3によりフィルムが搬送されつつ、DCスパッタが行われる。

アルミニウムターゲット6に添加される不純物元素として、シリコン以外に、ニッケル、または銅を用いてもよい。

ここでは、ターゲットは、裏面より水冷されている。

なお、プレスパッタ(ブリコート)は、30分程度行われる。投入電力は、0.8 kWとする。

スパッタリングガスとしては、アルゴン(Ar)を用い、チャンバー内に100sccmにて流入され、スパッタ圧力が0.5 Paに調整される。

キャン3の温度制御により、有機樹脂フィルム基板5の基板温度は、50~180、好みしくは、70~150、ここでは、150とする。

成膜速度は、700~7000 /分、ここでは、700とし、2000~20000、ここでは、2800の厚さに成膜される。

【0037】

以下に1例としてアルミニウム膜の作製条件を示す。

T - S Distance	85 mm
ターゲットサイズ	5 × 15 inch
スパッタ圧力	0.5 Pa
スパッタガス	アルゴン 100 sccm
投入電力密度	1.6~10.8 × 10 ⁻² W/cm ²
ターゲット	Al (Si dope 0~2 wt %)
フィルム Pre-bake	150 6 min
基板温度	70~150

このようにして形成されたアルミニウム膜10は、緻密なテクスチャー構造を有し、凸部を構成する結晶の平均粒径は、数百~数千である。

形成されたアルミニウム膜中の不純物元素の含有量は、0.9% (オージェ電子分光分析法による) であった。

また、形成されたアルミニウム膜の表面の平均粗さは、60 nm (JIS B 0601 Rz (10点平均粗さ))に従って測定) であった。

図6に、参考例1で作製した、アルミニウム膜の表面の状態のSEM写真を示す。

図5に示すように、巨大異常成長した結晶は、観られない。

ここで比較のため有機樹脂フィルム基板5の温度を70、150とした場合の、形成されたアルミニウム膜の厚さと結晶成長の様子を示す。

図13は有機樹脂フィルム基板5の温度を70とした場合における、シリコン原子が0.5 wt %添加されたアルミニウムターゲットを用いて作製したアルミニウム膜と、シリコン原子が添加されていないアルミニウム膜の表面SEM写真を示したものである。

図14は有機樹脂フィルム基板5の温度を150とした場合における、シリコン原子が0.5 wt %添加されたアルミニウムターゲットを用いて作製したアルミニウム膜と、シリコン原子が添加されていないアルミニウム膜の表面SEM写真を示したものである。

図13、図14から基板温度が高いほど、粒径の大きな結晶が得られ、また膜厚の厚いものほど粒径の大きな結晶が得られることがわかる。

またシリコン原子を添加した場合のほうが、粒径のそろった結晶が一様に成長することがわかる。

以上のようにして、可撓性を有する有機樹脂フィルム基板5上に、緻密なテクスチャー構造を有するアルミニウム膜10を形成することができる。

【0038】

アルミニウム膜の膜厚が厚くなるほど、テクスチャー構造を構成する結晶の粒径が大き

くなる。

図7に、アルミニウム膜の膜厚に対する、拡散反射率（入射光の波長650nm、規格値）を表したグラフを示す。

図7に示すように、アルミニウム膜の膜厚が、2000～20000の範囲では、膜厚が厚い方が、拡散反射率の増加がみられる。

【0039】

次に、バリア層11として、酸化亜鉛(ZnO)を、100～3000、ここでは、800程度、スパッタ法により成膜される。

また、バリア層11としては、他に、ステンレスを、10～500、例えば、50程度設けてもよい。ステンレス以外では、チタン(Ti)や、クロム(Cr)等でもよい。
10

このバリア層が酸化亜鉛(ZnO)の場合とステンレスとの場合における太陽電池の短絡電流を測定した結果を図15に示す。バリア層としては酸化亜鉛(ZnO)を採用したほうが、長波長側の光をより吸収しやすくなるため、有利であることがわかる。

【0040】

次に、発電層12が形成される。

ここでは、アモルファスシリコン薄膜を、プラズマCVD法にて、N型層を300、I型層を3000、P型層を200、それぞれ成膜される。

N型層、P型層は、微結晶、あるいは微結晶を含んだアモルファスのシリコン薄膜でもよい。
20

その後、透光性電極13として、スパッタ法により、ITO(酸化インジウム・スズ)膜を、800成膜した。

次に、配線電極(図示せず)が、印刷法により形成される。

最後に、配線加工して、太陽電池が完成する。

【0041】

本参考例で作製した、テクスチャー構造としたアルミニウム膜と、テクスチャー構造にしていない、従来のアルミニウム膜(スパッタ時の基板温度は、室温、ターゲットは、99.99%の純アルミニウム)とを比較する。ただし、両者共に、150にて5分間、脱ガス処理した基板を用いたものである。

図3は、参考例1で作製したアルミニウム膜と、従来のアルミニウム膜との、拡散反射率を比較したグラフを示す。
30

ここで拡散反射率とは、積分反射率から、鏡面反射率を引いた値である。(図16参照)

図3に示すように、本参考例で作製したアルミニウム膜は、拡散反射率が大幅に増加している。

【0042】

図4は、参考例1で作製したアルミニウム膜を光反射性電極として用いた太陽電池と、従来のアルミニウム膜を光反射性電極として用いた太陽電池の、入射光波長に対する収集効率を示す。

図4に示すように、本参考例により作製したアルミニウム膜を光反射性電極として、太陽電池を形成することで、入射光の長波長側(波長約500nm～800nm)の収集効率を、大幅に向上させることができる。
40

図19には本発明を用いて作製したアルミニウム膜を光反射性電極として用いた太陽電池であり、そのアルミニウム膜の拡散反射率が8%、24%、70%の試料における入射光波長に対する収集効率および反射率を示す。

この図より長波長側の収集効率が拡散反射率が大きいもの程大きくなっていることがわかり、また反射率は長波長側で拡散反射率が大きいものほど小さくなっていることがわかります。反射率が小さいということは光電変換に寄与している光の量が多いということになるため入射した光を効率良く利用しているということになる。

【0043】

本参考例で作製した太陽電池と、従来の構成の太陽電池の諸特性を比較した結果を表1に示す。

比較に使用した太陽電池は、共に面積が 1 cm^2 のものである。

表1に示すように、本参考例で作製した太陽電池は、従来の構成のものと比較して、開放電圧が約1%減少しているが、短絡電流が約11%増加しており、その結果、光電変換効率は、約8%向上させることができた。

【0044】

【表1】

	従来例	参考例1	変化分(%)
光電変換効率 (%)	7.5	8.1	+8
短絡電流 (mA)	15.1	16.8	+11
開放電圧 (V)	0.84	0.83	-1
形状因子	0.584	0.583	-0.2

10

【0045】

また、本参考例において、有機樹脂フィルム基板5の脱ガス処理を行わずに、約150の基板加熱をしながら、不純物元素として、シリコン原子が1.0wt%添加されたアルミニウム膜が、スパッタ法にて形成される。

すると、結晶粒が成長してテクスチャー構造となるが、膜質が疎となり、脱ガス処理した場合に比較して、電気伝導度、光反射率等が低下してしまった。

【0046】

【参考例2】

参考例2では、RFスパッタ法を用いて、ガラス基板上に、アルミニウム膜を設け、太陽電池を形成した例を示す。

30

基板としては、コーニング7059ガラスを用いた。

該ガラス基板が、チャンバー内に設置され、 $7 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで真空引きされる。

基板温度は、50～200、好ましくは、70～150、ここでは、150とする。

スパッタは、RFスパッタ法により行われる。

まず、プレスパッタ(プリコート)が、30分行われる。

本スパッタは、スパッタ圧力を、0.5Pa、スパッタリングガスとして、アルゴン(Ar)を、85sccm流入させ、スパッタパワーを、1.3W/cm²として、10分間行われる。

スパッタレート(成膜レート)は、300/m²であった。

このようにして、シリコン原子が1.0wt%が添加されたアルミニウム膜が、300の厚さに形成される。

このようにして形成されたアルミニウム膜は、緻密なテクスチャー構造を有し、凸部を構成する結晶の平均粒径は、数百～数千である。

【0047】

次に、バリア層としては、酸化亜鉛(ZnO)を、100～3000、ここでは、800程度、スパッタ法により設けられる。

次に、発電層が形成される。

ここでは、アモルファスシリコン薄膜を、プラズマCVD法にて、N型層が300、I型層が3000、P型層が200、それぞれ成膜される。

40

50

N型層、P型層は、微結晶、あるいは微結晶を含んだアモルファスのシリコン薄膜でもよい。

その後、透光性電極として、スパッタ法により、ITO(酸化インジウム・スズ)膜が、800成膜される。

次に、配線電極が、印刷法により形成される。

最後に配線・加工して、太陽電池が完成する。

【0048】

このようにして、不純物元素として、シリコンが1.0wt%添加されたアルミニウムのターゲットを用いたRFスパッタ法により形成された、テクスチャー構造のアルミニウム膜を用いたガラス基板上の太陽電池は、従来の、光反射性電極として平坦なアルミニウム膜を用いた場合に比較して、長波長側の光を効率良く吸収し、光電変換効率を大幅に向上させることができた。10

【0049】

〔実施例1〕

本実施例では、可撓性の有機樹脂フィルム基板上に、テクスチャー構造を有するアルミニウム膜と、該膜上に、該膜の表面の凹凸形状を緩和する銀膜を形成して光反射電極とした、薄膜太陽電池を形成した例を示す。

【0050】

図9は、実施例1における太陽電池の断面構造を示す図である。

実施例1による太陽電池は、有機樹脂フィルムからなる基板201と、凹凸形状を有するシリコン原子を含有するアルミニウム膜202と、ステンレスによる拡散ブロック層203と、銀膜204と、酸化亜鉛膜205とが、積層された光反射性電極と、アモルファスシリコンを用いた光電変換層206と、酸化インジウム・スズ合金による透光性電極207と、透光性電極上に形成された補助電極208から構成される。20

また、光反射性電極において、銀膜204の代わりに不純物元素を実質的に含有していないアルミニウム膜を用いても良い。

【0051】

有機樹脂フィルムを基板として、厚さ75μmの、ポリエチレンナフタレート(PEN)フィルムを基板として用い、ロールツーロール式のマグネットロン直流(DC)スパッタ装置にて、太陽電池の光反射電極となる電極膜の成膜が行われる。30

有機樹脂フィルム基板としては、他にポリエチレンテレフタレート(PET)や、ポリエーテルサルファン(PES)や、ポリイミド、等が使用できる。また、スパッタ法としては、マグネットロンDCスパッタ法の他に、マグネットロン高周波(RF)スパッタ法を用いることも可能である。

【0052】

図10に、実施例1で用いたロールツーロール方式のマグネットロンDCスパッタ装置の模式図を示す。

図10に示す装置において、チャンバー301内に、可撓性を有する有機樹脂フィルム基板305として、厚さ50μm~150μm、ここでは、75μmのPENフィルムを用い、キャン303を介して、アンワインダ304にセットされ、テンションが掛けられて保持されている。40

有機樹脂フィルム基板305は、アンワインダ302、キャン303、ワインダ304に取り付けた駆動モーターにより、搬送される。

ターゲット306-1、306-2、306-3、306-4が、基板の搬送方向に対して順次並べられ、ターゲットと基板との間に設けられたスリットと、個別に供給される放電電力により、堆積速度が個別に制御される。

【0053】

ターゲット306-1は、不純物元素としてシリコン原子を、0.1~6.0wt%、ここでは1.0wt%含有するアルミニウムターゲットで、表面に凹凸形状を有するアルミニウム膜を形成するためのものである。50

ターゲット 306-2 は、ステンレスであり、先に形成されたアルミニウム膜と、その上に堆積される銀とが、相互に反応しない為に設られる、拡散プロッキング層を形成するためのものである。

ターゲット 306-3 は、銀であり、アルミニウム膜の凹凸形状の凹凸を緩和するための膜を形成するためのものである。

また、銀の代わりに、不純物元素を実質的に含有しないアルミニウムを用いてもよい。

ターゲット 306-4 は、酸化亜鉛であり、下地の金属と、この上に堆積するシリコンとが、相互に反応しない為に設けられる、拡散プロッキング層を形成するためのものである。

【0054】

チャンバー 301 内は、ロータリーポンプ及びクライオポンプによる排気手段 308 により、 1×10^{-3} Pa 程度の真空中まで真空排気される。

まず膜形成に先立って、有機樹脂フィルムに吸着された大気中のガスを取り除くために、脱ガス処理が行われる。

有機樹脂フィルム基板 305 は、キャン加熱装置 309 により、キャン 303 の温度を制御し、有機樹脂樹脂フィルム基板 305 の搬送と共に、キャン 303 を回転させることで、基板の加熱を可能にしている。

脱ガス処理における基板温度は、130 ~ 200 、好ましくは 140 ~ 180 であり、本実施例では 150 とした。脱ガス処理は、有機樹脂フィルム基板 305 の温度が、上記温度にて数分、好ましくは、5 分以上保持されるように、基板の搬送速度を制御し、ロール状のフィルム基板全体に渡って行われる。

【0055】

有機樹脂フィルム基板 305 の脱ガス処理が終了したら、再度、チャンバー 301 内を 1×10^{-5} Pa 程度になるまで真空排気した。この真空排気の後、チャンバー 301 内にガス供給手段 307 により、純アルゴンガスを 100 sccm 導入し、排気手段に設けた圧力調節手段により、0.5 Pa の圧力に保持される。

【0056】

その後、前記ターゲットに、それぞれ直流電力を印加し、グロー放電を発生させ、スパッタ成膜が開始される。

スパッタ成膜においては、通常ターゲット表面に付着した汚染物質を取り除くため、プレスパッタ（プレコート）を行うが、本実施例では 30 分間にわたって、有機樹脂フィルム基板 305 搬送させながら行われる。

有機樹脂フィルム基板 305 の基板温度は、キャン 303 に付けられた加熱手段により、50 ~ 200 、ここでは 150 の温度に制御される。

【0057】

プレスパッタ終了後、そのまま本スパッタに移行した。有機樹脂フィルム基板上に堆積される膜の厚さは、直流電力と、フィルム基板の搬送速度によって、調節可能である。

本実施例では、成膜速度の異なる膜を連続して積層するため、各層の膜厚は、フィルム基板の搬送速度を一定として、ターゲットに印加する直流電力を調節することにより制御される。

アルミニウム膜の成膜速度は、70 ~ 700 nm / 分が可能であるが、ここでは、200 nm / 分とし、1000 nm の厚さに成膜される。

形成されたアルミニウム膜中の不純物元素の含有量は、0.5 % (オージェ電子分光分析法による) であった。

また、形成されたアルミニウム膜の表面の平均粗さは、90 nm (JIS B 0601 Rz (10 点平均粗さ)) に従って測定) であった。

ここで表面の平均粗さと拡散反射率との関係を図 17 に示す。平均粗さは上記 10 点平均粗さに従って測定したものである。

平均の粗さが増加する程、拡散反射率が大きくなることがわかる。

【0058】

10

20

30

40

50

また、ステンレス膜の成膜速度は、1～100 nm / 分が可能であるが、ここでは、2 nm / 分とし、10 nmの厚さに成膜される。

また、銀膜の成膜速度は、10～500 nm / 分が可能であるが、ここでは、10 nm / 分として、100 nmの厚さに成膜した。

銀の代わりに、不純物元素を実質的に含有していないアルミニウムを用いる場合、成膜速度は20～500 nm / 分、例えば20 nm / 分として、100 nm成膜される。

さらに、酸化亜鉛膜の成膜速度は、30～250 nm / 分が可能であるが、ここでは、160 nm / 分とし、80 nmの厚さに成膜した。

【0059】

次に、光電変換層が形成される。ここでは、図18に示す装置によりアモルファスシリコン層を、プラズマCVD法で、N型層を300、実質的に真正なI型層を5000、P型層を200の厚さに、順次成膜される。
10

N型層、P型層は、微結晶、あるいは微結晶を含んだアモルファスのシリコン薄膜でも良い。

【0060】

光電変換層を形成した後、透光性電極として、スパッタ法により、酸化インジウム・スズ合金(ITO)膜を800の厚さに成膜される。

また、ITO膜はシート抵抗が100～1000 / と、太陽電池の電極としては高抵抗であるため、補助電極として、グリッド状の電極が、銀で、ITO膜上に作製される。
20

【0061】

最後に、図示はしていないが、光反射電極側と、透光性電極側にそれぞれ取り出し電極を設け、配線加工をして、太陽電池が完成する。

【0062】

実施例1で作製した太陽電池と、従来の凹凸形状を有するアルミニウム電極を用いた太陽電池の電流 - 電圧特性を比較した結果を図11に示す。

図11の特性において、実施例1による太陽電池は、短絡電流が約0.3 mA増加し、16.3 mAが得られており、開放電圧は0.1 V高い、0.84 Vの値が得られている。この開放電圧の値は、凹凸形状を持たないフラット基板を用いた場合と同じ値であった。
30

この結果は、光反射電極を凹凸形状を有するシリコン原子を含有するアルミニウム膜と、その凹凸形状を緩和させる働きを持つ銀膜との2層構造としたために得られたものと考えられる。

【0063】

このようにして、実施例1で示した、不純物元素としてシリコンを含有するアルミニウム膜と、該膜上の銀膜と、を積層した凹凸形状を有する光反射性電極を用いた太陽電池は、従来の、凹凸形状を有しない光反射性電極を用いた太陽電池はもとより、凹凸形状を有する光反射性電極を用いた太陽電池に比較しても、光電変換効率を大幅に向上させることができた。

また、銀膜の代わりに、不純物元素を実質的に含有していないアルミニウム膜を用いた場合、銀膜と同様に、凹凸表面を有するアルミニウム膜の凹凸形状を緩和させることができ、開放電圧を向上させることができた。ただし、アルミニウムは、銀と比較して光の反射率が低いため、短絡電流が多少低下する分、銀を用いた場合より、太陽電池の変換効率が少し低下する。
40

【0064】

〔実施例2〕

実施例2では、マグネットロンDCスパッタ法を用いて、ガラス基板上に、光反射性電極を設け、太陽電池を作製した例を示す。

【0065】

太陽電池は、図9で示した構造と同じで、基板には、コーニング7059ガラスを用い
50

た。スパッタ装置は、一般的なものを用い、ターゲットを適時交換して、光反射性電極の形成が行われる。

また、他の方法としては、反応室内に必要な数のターゲットを設置しておき、基板を順次移動させて処理することにより、連続的に成膜を行うことも可能である。

【0066】

最初に、光反射性電極の作製が行われる。スパッタ装置のチャンバー内には、前記ガラス基板と、不純物元素としてシリコン原子が、0.1～6.0 wt%、こでは1.0 wt%添加されたアルミニウムのターゲットが、それぞれ設置され、その後 7×10^{-4} Paまで真空排気される。

基板温度は、50～200、好ましくは、70～150、ここでは、150 10とした。

【0067】

まず、プレスパッタ（プレコート）が30分間行われる。その後、実際に基板上に成膜を行う、本スパッタが行われる。

本スパッタは、スパッタリングガスとしてアルゴン（Ar）を用い、チャンバー内に85 sccmの流量で供給し、チャンバー内の圧力を0.5 Paに保持して行われる。

前記ターゲットに800Wの直流電力を印加したとき、成膜速度は100 nm/分が得られ、10分間の成膜により、1000 nmの膜厚を有する、シリコン原子を含有するアルミニウム膜が形成される。

このようにして形成された、アルミニウム膜は、膜の表面に凹凸形状を有していた。

20

【0068】

ターゲットを交換し、同様な手法により、ステンレス膜を1～20 nm、ここでは、10 nmの厚さに、銀膜が10～200 nm、ここでは100 nmの厚さに、また、酸化亜鉛膜が10～300 nm、ここでは、80 nmの厚さに、順次積層される。

【0069】

光電変換層は、アモルファスシリコン膜を、プラズマCVD法で、N型層を30 nm、I型層を500 nm、P型層を20 nm、の厚さにそれぞれ成膜される。N型層、P型層は、微結晶、あるいは微結晶を含んだシリコン膜でも良い。

【0070】

次に、透光性電極として、スパッタ法により、酸化インジューム・スズ合金膜（ITO）が、80 nmの厚さに成膜される。

30

さらに、ITO膜は、シート抵抗が100～1000 / と、太陽電池の電極としては高いために、補助電極として、グリッド状の電極が、銀でITO膜上に設けられる。

【0071】

最後に、光反射電極と、透光性電極にそれぞれ取り出し電極を設け、配線加工をして、太陽電池が完成した。

【0072】

実施例2で示した、ガラス基板上に形成された太陽電池は、凹凸表面を有するアルミニウム膜上に、銀膜が形成されていない従来の太陽電池に比較して、開放電圧が上昇し、変換効率を向上させることができた。

40

【0073】

【発明の効果】

以上のように、本発明により、緻密なテクスチャー構造を有する、太陽電池の光反射性電極として優れたアルミニウム膜を形成することができた。

この緻密なテクスチャー構造を有するアルミニウム膜を、光反射性電極として用いた太陽電池は、従来の平坦なアルミニウム膜を用いた場合と比較して、光電変換効率を大幅に向上させることができた。

また、結晶を巨大異常成長させることができないため、太陽電池の透光性電極と、光反射性電極間で、ショートを発生させることができなくなった。

【0074】

50

さらに、テクスチャ―構造を有するアルミニウム膜上に、銀またはアルミニウムの膜を設けることで、光反射性電極を構成するアルミニウム膜を単に凹凸形状とした場合と比較して、緻密なテクスチャ―構造を有し、かつ鋭利な凹凸形状を有していない、太陽電池の光反射性電極を得ることができた。この光反射性電極を用いた太陽電池は、従来の、凹凸形状を有する光反射性電極を用いた太陽電池と比較して、開放電圧が上昇し、光電変換効率を大幅に向上去ることができた。また、テクスチャ―構造を有するアルミニウム膜とその上の不純物元素を実質的に含有していないアルミニウム膜または銀膜との間に、第1の拡散プロッキング層を設けることで、二つの膜が相互に反応しないようにすることができた。

【0075】

10

さらに、有機樹脂フィルム基板を用いた場合において、緻密かつ均一な、テクスチャ―構造を有するアルミニウム膜を得ることができ、このアルミニウム膜を光反射性電極として用いることで、有機樹脂フィルム基板上の太陽電池の光電変換効率を、大幅に向上去ることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】参考例1で用いたロールツーロール式のマグネットロンDCスパッタ装置の模式図を示す。

【図2】参考例1で作製した、光反射性電極に、テクスチャ―構造を有するアルミニウム膜を用いた太陽電池の概念図を示す。

【図3】参考例1で作製したアルミニウム膜と、従来のアルミニウム膜との、拡散反射率を比較したグラフを示す。

20

【図4】参考例1で作製したアルミニウム膜を光反射性電極として用いた太陽電池と、従来のアルミニウム膜を光反射性電極として用いた太陽電池の、入射光波長に対する光電変換効率を示したグラフを示す。

【図5】従来の方法で作製されたアルミニウム膜において、巨大異常結晶粒が形成された状態を示すSEM写真。

【図6】参考例1で作製した、アルミニウム膜の表面を示すSEM写真。

【図7】アルミニウム膜の膜厚に対する、拡散反射率(入射光の波長650nm)を表したグラフを示す図。

【図8】光反射性電極の凹凸形状の大きさ(表面の平均粗さ)と、太陽電池の短絡電流と開放電圧の関係を示す図。

30

【図9】実施例1、実施例2で作製した、太陽電池の断面構造を示す図。

【図10】実施例1で用いたロールツーロール方式のマグネットロンDCスパッタ装置の模式図を示す図。

【図11】実施例1で作製した太陽電池と、従来の太陽電池の特性とを比較した結果を示す図。

【図12】アルミニウム膜中の不純物元素としてシリコンの含有量と、アルミニウム膜の拡散反射率との関係を示す図。

【図13】アルミニウム膜の表面を示すSEM写真。

【図14】アルミニウム膜の表面を示すSEM写真。

40

【図15】バリア層にZnO又はステンレスを使った場合の比較を示す図。

【図16】拡散反射率を説明する図。

【図17】平均粗さと拡散反射率との関係を示す図。

【図18】プラズマCVD装置を示す図。

【図19】本発明を利用した太陽電池における入射光波長に対する収集効率および反射率を示したグラフを示す。

【符号の説明】

1 チャンバー

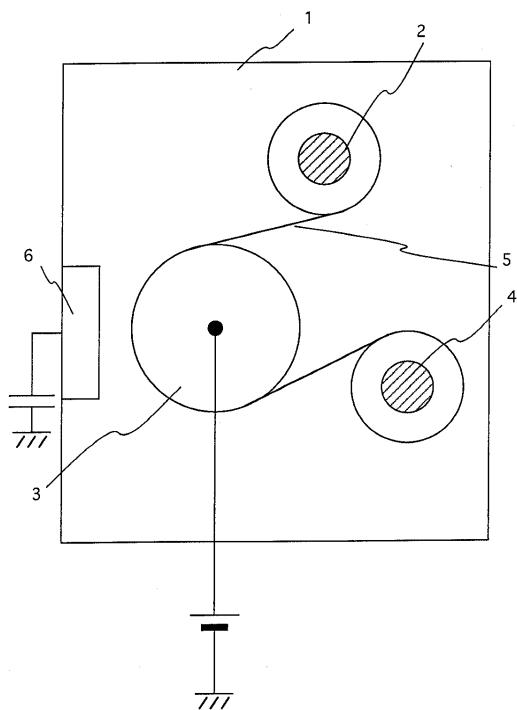
2 アンワインダ

3 キャン

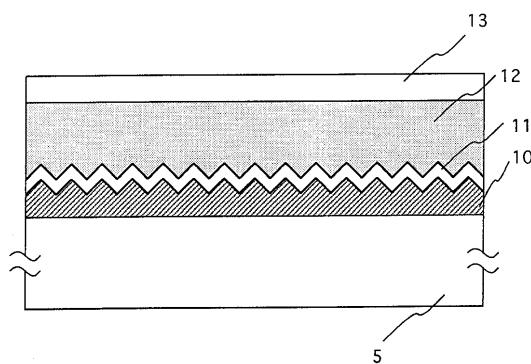
50

- 4 ワインダ
 5 有機樹脂フィルム基板
 6 ターゲット
 10 アルミニウム膜
 11 バリア層
 12 発電層
 13 透光性電極
 201 基板
 202 シリコン添加のアルミニウム膜
 203 ステンレス膜
 204 無添加のアルミニウム膜または銀膜
 205 酸化亜鉛膜
 206 光電変換層
 207 透光性電極
 208 グリッド電極
 301 チャンバー
 302 アンワインダー
 303 キャン
 304 ワインダー
 305 有機樹脂フィルム基板
 306 - 1 ~ 4 ターゲット
 307 ガス供給手段
 308 排気手段
 309 加熱手段

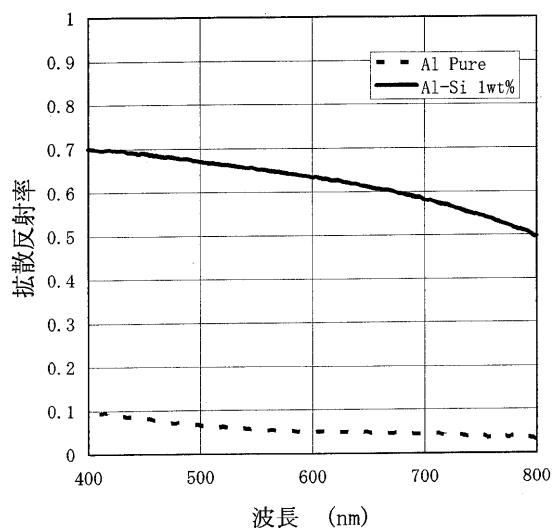
【図1】



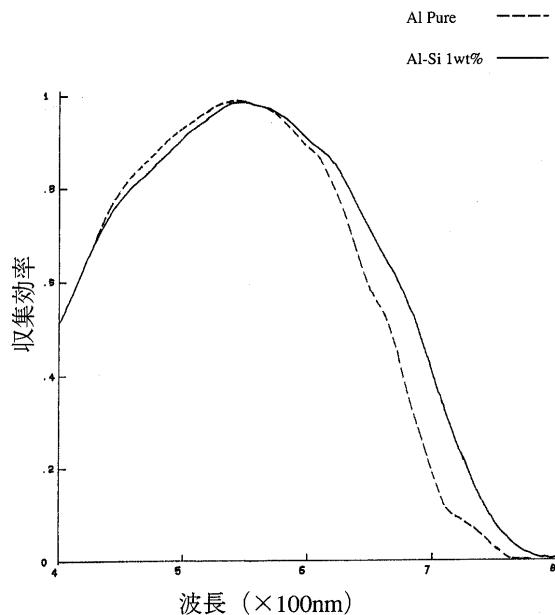
【図2】



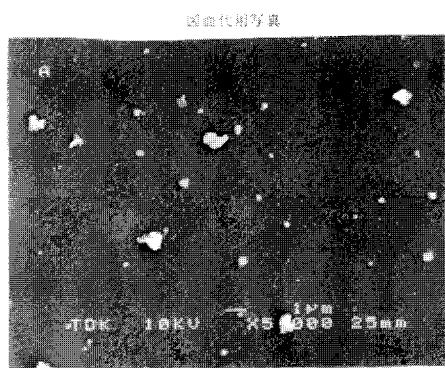
【図3】



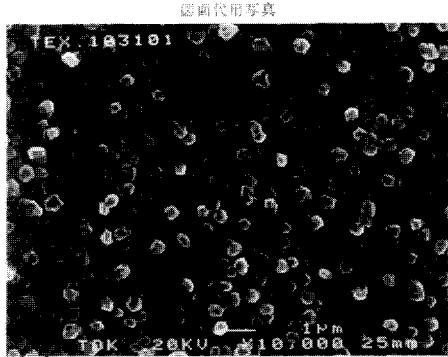
【図4】



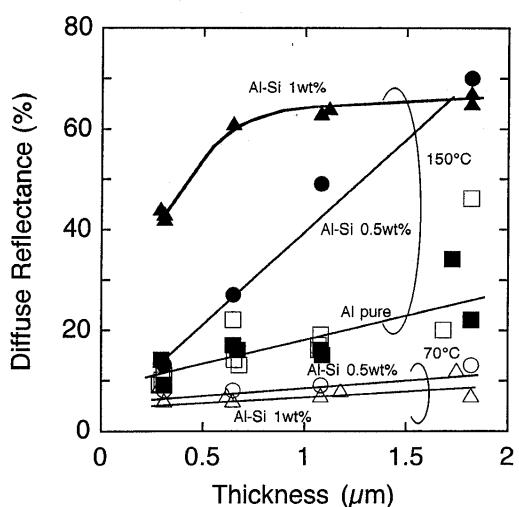
【図5】



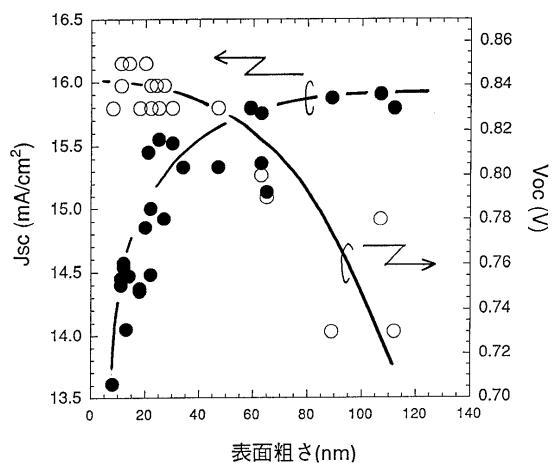
【図6】



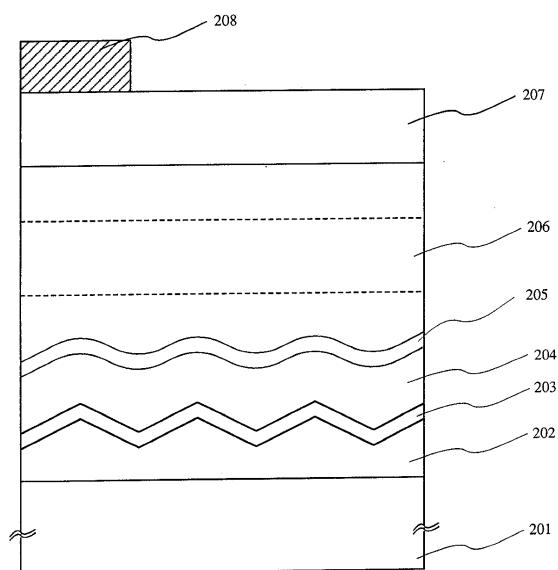
【図7】



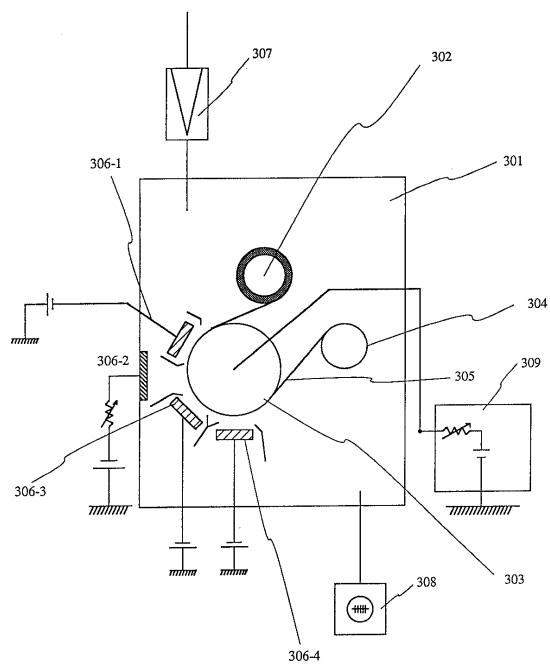
【図8】



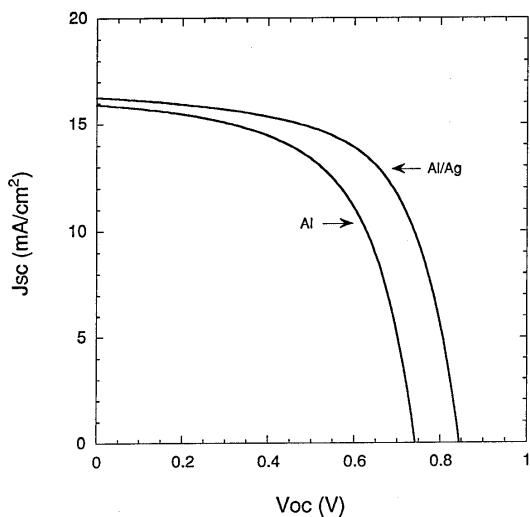
【図9】



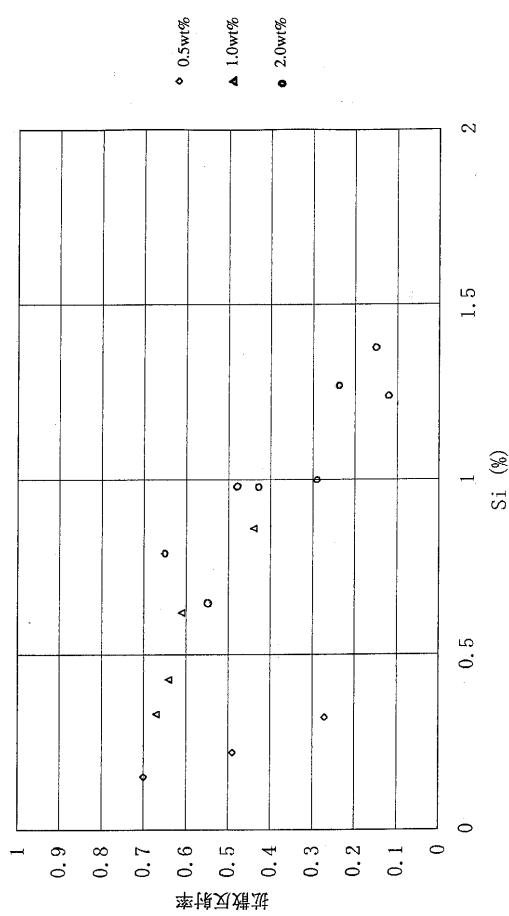
【図10】



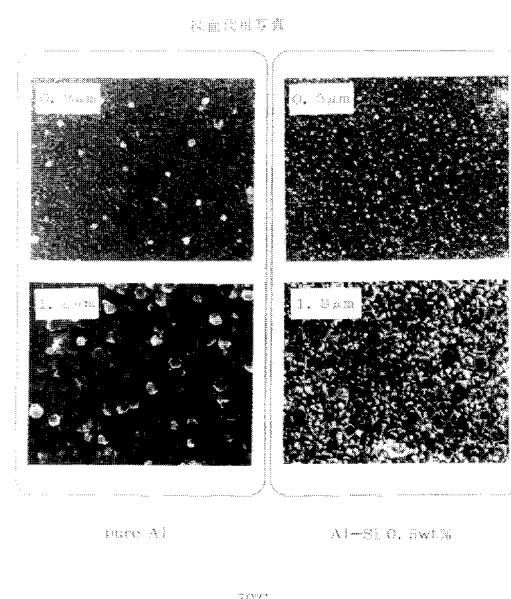
【図11】



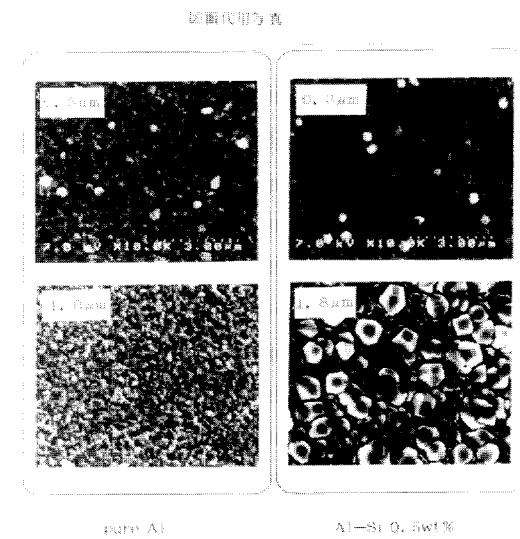
【図12】



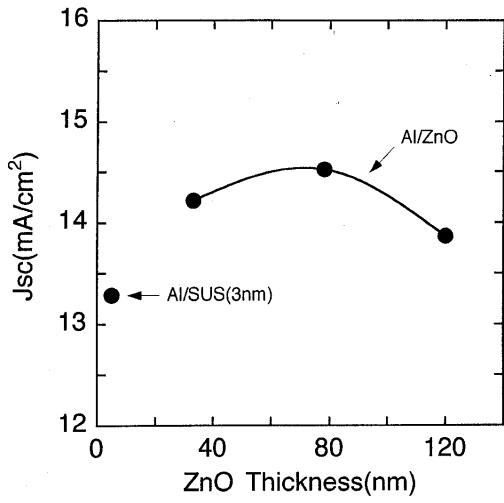
【図13】



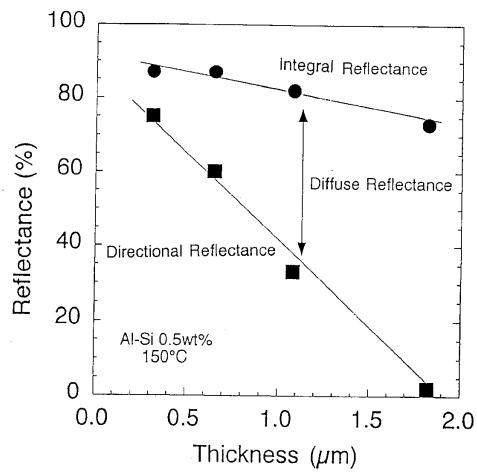
【図14】



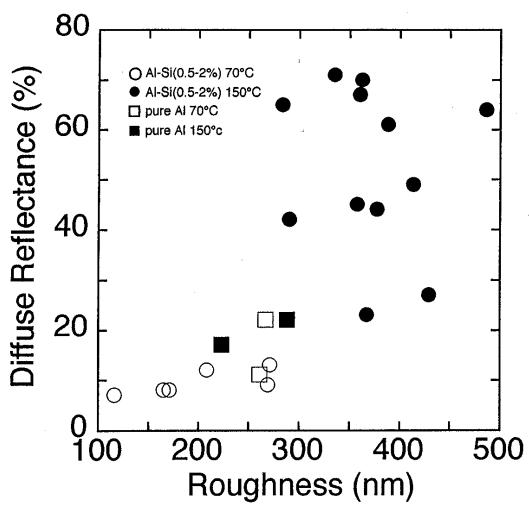
【図15】



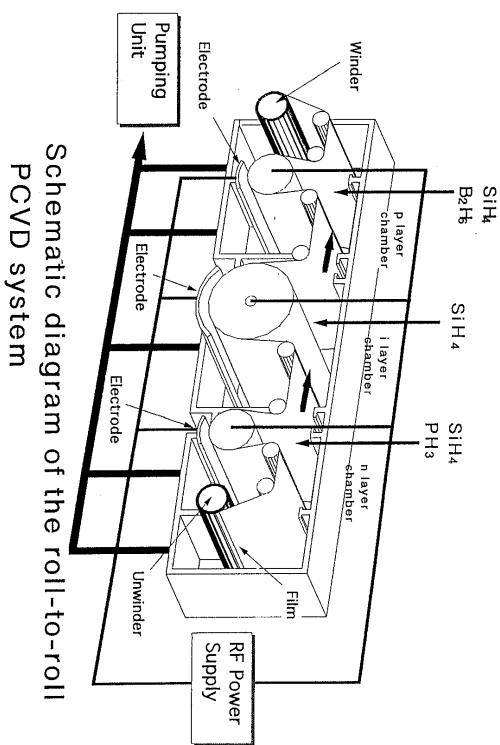
【図16】



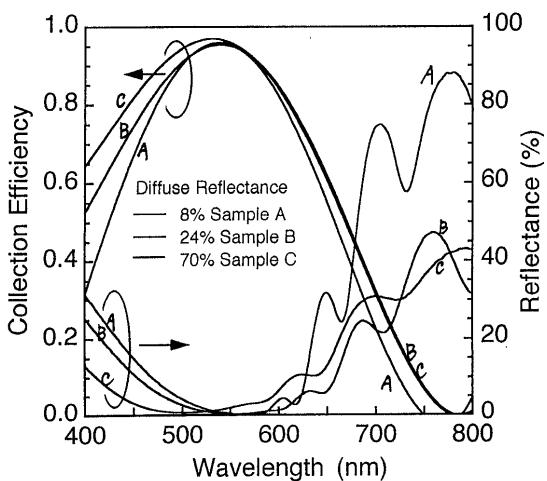
【図17】



【図18】



【図19】



フロントページの続き

(72)発明者 竹之内 朱美
神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー - 研究所内

(72)発明者 中嶋 節男
神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー - 研究所内

(72)発明者 荒井 康行
神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー - 研究所内

審査官 濱田 聖司

(56)参考文献 特開平4-334069(JP,A)
特開平7-122761(JP,A)
特開平6-61514(JP,A)
特開平4-94173(JP,A)
特開昭62-252976(JP,A)
特開平6-204536(JP,A)
特開平6-204537(JP,A)
特開平5-218469(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 31/04-31/078