

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4902767号
(P4902767)

(45) 発行日 平成24年3月21日(2012.3.21)

(24) 登録日 平成24年1月13日(2012.1.13)

(51) Int.Cl.

H 0 1 L 31/04 (2006.01)

F I

H 0 1 L 31/04

W

請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2010-103482 (P2010-103482)
(22) 出願日 平成22年4月28日 (2010.4.28)
(65) 公開番号 特開2011-233752 (P2011-233752A)
(43) 公開日 平成23年11月17日 (2011.11.17)
審査請求日 平成23年10月12日 (2011.10.12)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000001889
三洋電機株式会社
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(74) 代理人 100075258
弁理士 吉田 研二
(74) 代理人 100096976
弁理士 石田 純
(72) 発明者 矢田 茂郎
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

審査官 和田 将彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電変換装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上において、アモルファス i 型層を含むアモルファス光電変換ユニットと、微結晶 i 型層を含む微結晶光電変換ユニットと、を接合したタンデム型光電変換装置であって、前記アモルファス光電変換ユニットと前記微結晶光電変換ユニットとの間に、表面及び裏面において接触する層より低い屈折率を有する中間層を備え、
前記微結晶 i 型層は、前記基板面内において結晶化率に分布を有し、
前記基板面内において前記微結晶 i 型層が低い結晶化率であるほど前記中間層の膜厚が薄く形成されていることを特徴とする光電変換装置。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の光電変換装置であって、
前記中間層は、前記基板の周辺領域における膜厚を中央付近の領域における膜厚に比べて薄くしたことを特徴とする光電変換装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光電変換装置に関する。

【背景技術】

【0002】

多結晶、微結晶またはアモルファスシリコンを用いた太陽電池が知られている。特に、

10

20

微結晶またはアモルファスシリコンの薄膜を積層した構造を有する光電変換装置は、資源消費の観点、コストの低下の観点および効率化の観点から注目されている。一般的に、光電変換装置は、表面が絶縁性の基板上に第1電極、1以上の半導体薄膜光電変換セル及び第2電極を順に積層して形成される。それぞれの光電変換ユニットは、光入射側からp型層、i型層及びn型層を積層して構成される。

【0003】

光電変換装置の変換効率を向上させる方法として、2以上の光電変換セルを光入射方向に積層することが知られている。光電変換装置の光入射側にはバンドギャップが広い光電変換層を含む第1の光電変換ユニットを配置し、その後第1の光電変換ユニットよりもバンドギャップの狭い光電変換層を含む第2の光電変換ユニットを配置する。これにより、入射光の広い波長範囲に亘って光電変換を可能にし、装置全体として変換効率の向上を図ることができる。例えば、アモルファスシリコン光電変換ユニット(a-Si光電変換ユニット)をトップセルとし、微結晶光電変換ユニット(μ c-Si光電変換ユニット)をボトムセルとした構造が知られている。

10

【0004】

また、光電変換装置は、a-Si光電変換ユニット及び μ c-Si光電変換ユニットをレーザを用いて短冊状のセルに分割し、分割された複数のセルを直並列に接続した集積型モジュールとして利用されることが多い。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0005】

ところで、 μ c-Si光電変換ユニットで発生する電流が各セルの電流を制限している状態では、直列に接続された複数のセルにおいて μ c-Si光電変換ユニットの結晶化率が低い領域のセルに流れる電流によって電流が制限されてしまう。そのため、光電変換装置の集積型モジュール全体として発電効率を高めることができないという問題があった。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の1つの態様は、基板上において、アモルファスi型層を含むアモルファス光電変換ユニットと、微結晶i型層を含む微結晶光電変換ユニットと、を接合したタンデム型光電変換装置であって、アモルファス光電変換ユニットと微結晶光電変換ユニットとの間に、表面及び裏面において接触する層より低い屈折率を有する中間層を備え、基板面内において微結晶i型層が低い結晶化率であるほど中間層の膜厚が薄く形成されている、光電変換装置である。

30

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、光電変換装置における光電変換効率を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本発明の実施の形態における光電変換装置の構成を示す図である。

【図2】本発明の実施の形態における μ c-Siユニットのi型層の結晶性の分布及び中間層の膜厚の分布を説明する図である。

40

【発明を実施するための形態】

【0009】

図1は、本発明の実施の形態における光電変換装置100の構造を示す断面図である。本実施の形態における光電変換装置100は、透明絶縁基板10を光入射側として、光入射側から、透明導電層12、トップセルとして広いバンドギャップを有するアモルファスシリコン(a-Si)(光電変換)ユニット102、中間層14、ボトムセルとしてa-Siユニット102よりバンドギャップの狭い微結晶シリコン(μ c-Si)(光電変換)ユニット104及び裏面電極層16を積層した構造を有している。なお、図1は、後述する μ c-Siユニット104のi型層の高結晶化領域である領域Aと低結晶化領域であ

50

る領域 B とを示している。

【0010】

透明絶縁基板 10 は、例えば、ガラス基板、プラスチック基板等の少なくとも可視光波長領域において透過性を有する材料を適用することができる。透明絶縁基板 10 上に透明導電層 12 が形成される。透明導電層 12 は、酸化錫 (SnO_2)、酸化亜鉛 (ZnO)、インジウム錫酸化物 (ITO) 等に錫 (Sn)、アンチモン (Sb)、フッ素 (F)、アルミニウム (Al) 等をドーブした透明導電性酸化物 (TCO) のうち少なくとも一種類又は複数種を組み合わせる用いることが好適である。特に、酸化亜鉛 (ZnO) は、透光性が高く、抵抗率が低く、耐プラズマ特性にも優れているので好適である。透明導電層 12 は、例えば、スパッタリング法や CVD 法等により形成することができる。透明導電層 12 の膜厚は $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $5 \mu\text{m}$ 以下の範囲とすることが好適である。また、透明導電層 12 の表面には光閉じ込め効果を有する凹凸を設けることが好適である。

10

【0011】

透明導電層 12 上に、p 型層、i 型層、n 型層のシリコン系薄膜を順に積層して a-Si ユニット 102 を形成する。a-Si ユニット 102 は、シラン (SiH_4)、ジシラン (Si_2H_6)、ジクロルシラン (SiH_2Cl_2) 等のシリコン含有ガス、メタン (CH_4) 等の炭素含有ガス、ジボラン (B_2H_6) 等の p 型ドーパント含有ガス、フォスフィン (PH_3) 等の n 型ドーパント含有ガス及び水素 (H_2) 等の希釈ガスを混合した混合ガスをプラズマ化して成膜を行うプラズマ CVD により形成することができる。プラズマ CVD は、例えば、 13.56 MHz の RF プラズマ CVD を適用することが好適である。

20

【0012】

p 型層は、透明導電層 12 上に形成される。p 型層は、p 型ドーパント (ボロン等) をドーブした膜厚 10 nm 以上 100 nm 以下の p 型アモルファスシリコン層 (p 型 a-Si:H) 又は p 型アモルファス炭化シリコン (p 型 a-SiC:H) とする。p 型層の膜質は、シリコン含有ガス、炭素含有ガス、p 型ドーパント含有ガス及び希釈ガスの混合比、圧力及びプラズマ発生用高周波パワーを調整することによって変化させることができる。

【0013】

i 型層は、p 型層上に形成されたドーブされていない膜厚 50 nm 以上 500 nm 以下のアモルファスシリコン膜とする。i 型層は、a-Si ユニット 102 の発電層となる。i 型層の膜質は、シリコン含有ガス及び希釈ガスの混合比、圧力及びプラズマ発生用高周波パワーを調整することによって変化させることができる。

30

【0014】

n 型層は、i 型層上に形成された n 型ドーパント (リン等) をドーブした膜厚 10 nm 以上 100 nm 以下の n 型アモルファスシリコン層 (n 型 a-Si:H) 又は n 型微結晶シリコン層 (n 型 $\mu\text{c-Si:H}$) とする。n 型層の膜質は、シリコン含有ガス、炭素含有ガス、n 型ドーパント含有ガス及び希釈ガスの混合比、圧力及びプラズマ発生用高周波パワーを調整することによって変化させることができる。

【0015】

a-Si ユニット 102 上に、中間層 14 を形成する。中間層 14 は、その両面に形成される層よりも低い屈折率を有するものとする。本実施の形態では、中間層 14 の屈折率は、a-Si ユニット 102 の n 型層及び $\mu\text{c-Si}$ ユニット 104 の p 型層の屈折率よりも小さいものとする。これにより、透明絶縁基板 10、透明導電層 12 及び a-Si ユニット 102 を通って中間層 14 に到達した光の一部を a-Si ユニット 102 側へ反射させることができ、a-Si ユニット 102 での発電量を増やすと共に、 $\mu\text{c-Si}$ ユニット 104 の発電層である i 型層の膜厚を薄くすることができる。

40

【0016】

中間層 14 は、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化シリコン (SiO_x) 等の透明導電性酸化物 (TCO) を用いることが好適である。特に、マグネシウム (Mg) がドーブされた酸化

50

亜鉛 (ZnO) や酸化シリコン (SiO_x) を用いることが好適である。透明導電性酸化物 (TCO) は、例えば、スパッタリング法や CVD 法等により形成することができる。また、酸化シリコン膜 (SiO_x) を用いることも好適である。酸化シリコン膜 (SiO_x) は、シラン (SiH_4)、ジシラン (Si_2H_6)、ジクロルシラン (SiH_2Cl_2) 等のシリコン含有ガス、二酸化炭素 (CO_2) 等の酸素含有ガス及び水素 (H_2) 等の希釈ガスを混合した混合ガスをプラズマ化して成膜を行うプラズマ CVD により形成することができる。中間層 14 の膜厚は 50 nm 以上 100 nm 以下の範囲とすることが好適である。

【0017】

本実施の形態では、中間層 14 は、光電変換装置 100 のパネル面内において膜厚に変化を持たせる。すなわち、後述する $\mu\text{c-Si}$ ユニット 104 の発電層である i 型層の結晶化率が低い領域における中間層 14 の膜厚よりも結晶化率が高い領域における中間層 14 の膜厚を大きくする。

【0018】

例えば、図 2 に示すように、一般的に $\mu\text{c-Si}$ ユニット 104 の発電層である i 型層の結晶化率はパネル面内において中央付近の領域 A では高く、周辺領域 B に近づくにつれて低くなる。したがって、図 1 に示すように、周辺領域 B における中間層 14 の膜厚を中央付近の領域 A における中間層 14 の膜厚よりも薄くする。なお、図 2 はパネル面内の分布を模式的に示したものであり、実際には $\mu\text{c-Si}$ ユニット 104 の i 型層の結晶化率及び中間層 14 の膜厚は連続的に変化する。

【0019】

中間層 14 の膜厚を変化させるには、例えば、プラズマ CVD 法における中間層 14 の形成時において膜厚を厚くする領域に対しては原料ガスの密度を高くし、膜厚を薄くする領域に対しては原料ガスの密度を低くすればよい。より具体的には、平行平板型の電極を用いたプラズマ CVD 法において、平板電極の中央部から原料ガスを供給し、平行電極の周辺部から原料ガスを排気する構造とすることによって、パネル面内の周辺部より中央部において原料ガスの密度を高くすることができる。これにより、中央付近の領域 A における中間層 14 の膜厚を周辺領域 B における中間層 14 の膜厚よりも厚くすることができる。

【0020】

また、中間層 14 の膜厚を変化させるには、プラズマ CVD 法における中間層 14 の形成時において膜厚を厚くする領域に対しては原料ガスの供給量 (流量) を増やし、膜厚を薄くする領域に対しては原料ガスの供給量 (流量) を低くしてもよい。また、膜厚を厚くする領域に対しては透明絶縁基板 10 の加熱温度を高くし、膜厚を薄くする領域に対しては透明絶縁基板 10 の加熱温度を低くしてもよい。また、膜厚を厚くする領域に対してはプラズマ発生用に供給する電力密度を高くし、膜厚を薄くする領域に対してはプラズマ発生用に供給する電力密度を低くしてもよい。中間層 14 の膜厚を変化させる方法はこれらに限定されるものではなく、また、これらの方法を適宜組み合わせてもよい。

【0021】

中間層 14 のパネル面内における膜厚の分布は、各領域における走査電子顕微鏡 (SEM) 観察や透過電子顕微鏡 (TEM) の断面観察によって行うことができる。これらの測定において、中間層 14 の構造は $a\text{-Si}$ ユニット 102 及び $\mu\text{c-Si}$ ユニット 104 の構造とは異なって観察され、 $\mu\text{c-Si}$ ユニット 104 はその結晶化率によって異なって観察されるので、 $\mu\text{c-Si}$ ユニット 104 の発電層である i 型層の結晶化率が高い領域において低い領域よりも中間層 14 が厚く形成されているか否かを確認することができる。

【0022】

また、 $\mu\text{c-Si}$ ユニット 104 の発電層である i 型層の結晶化率は、平坦なガラス基板に $\mu\text{c-Si}$ ユニット 104 の i 型層と同じ成膜条件において単膜として微結晶シリコン膜を形成し、その膜に対してラマン分光によってラマンスペクトルを測定し、結晶性シ

10

20

30

40

50

リコンに起因する 520 cm^{-1} 付近のラマン散乱強度 I_c と非晶質シリコンに起因する 480 cm^{-1} 付近のラマン散乱強度 I_a とのピークに分離し、それらのピークの強度（高さ）から数式（１）にて導出した値とする。このような結晶化率の測定をパネル面内の複数の箇所で行い、 $\mu\text{c-Si}$ ユニット 104 の i 型層の結晶化率のパネル面内の分布を測定することができる。

$$\text{結晶化率}(\%) = I_c / (I_c + I_a) \cdots (1)$$

【0023】

中間層 14 上に、 p 型層、 i 型層、 n 型層を順に積層した $\mu\text{c-Si}$ ユニット 104 を形成する。 $\mu\text{c-Si}$ ユニット 104 は、シラン (SiH_4)、ジシラン (Si_2H_6)、ジクロルシラン (SiH_2Cl_2) 等のシリコン含有ガス、メタン (CH_4) 等の炭素含有ガス、ジボラン (B_2H_6) 等の p 型ドーパント含有ガス、フォスフィン (PH_3) 等の n 型ドーパント含有ガス及び水素 (H_2) 等の希釈ガスを混合した混合ガスをプラズマ化して成膜を行うプラズマ CVD により形成することができる。プラズマ CVD は、 $a\text{-Si}$ ユニット 102 と同様に、例えば、 13.56 MHz の RF プラズマ CVD を適用することが好適である。

【0024】

p 型層は、中間層 14 上に形成される。 p 型層は、膜厚 5 nm 以上 50 nm 以下の微結晶シリコン層、アモルファス層又はそれらを積層したものとすることが好適である。また、アモルファス層は、アモルファスシリコン層 ($a\text{-Si}$) 又はアモルファス炭化シリコン層 ($a\text{-SiC}$) とすることが好適である。 p 型層の膜質は、シリコン含有ガス、炭素含有ガス、 p 型ドーパント含有ガス及び希釈ガスの混合比、圧力及びプラズマ発生用高周波パワーを調整することによって変化させることができる。

【0025】

p 型層上には i 型層を形成する。 i 型層は、 p 型層上に形成されたドーブされていない膜厚 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微結晶シリコン膜とする。 i 型層は、 $\mu\text{c-Si}$ ユニット 104 の発電層となる。 i 型層の膜質は、シリコン含有ガス及び希釈ガスの混合比、圧力及びプラズマ発生用高周波パワーを調整することによって変化させることができる。

【0026】

n 型層は、 i 型層上に形成される。 n 型層は、 n 型ドーパント（リン等）をドーブした膜厚 5 nm 以上 50 nm 以下 n 型微結晶シリコン層 (n 型 $\mu\text{c-Si}:\text{H}$) とする。ただし、 $\mu\text{c-Si}$ ユニット 104 はこれに限定されるものではなく、発電層として i 型微結晶シリコン層 (i 型 $\mu\text{c-Si}:\text{H}$) が用いられるものであればよい。

【0027】

$\mu\text{c-Si}$ ユニット 104 上に、裏面電極層 16 が形成される。裏面電極層 16 は、反射性金属と透明導電性酸化物 (TCO) との積層構造を形成する。透明導電性酸化物 (TCO) は、酸化錫 (SnO_2)、酸化亜鉛 (ZnO)、インジウム錫酸化物 (ITO) 等、又は、これらに不純物をドーブしたものが用いられる。例えば、酸化亜鉛 (ZnO) にアルミニウム (Al) を不純物としてドーブしたものでよい。また、反射性金属としては、銀 (Ag)、アルミニウム (Al) 等の金属が用いられる。透明導電性酸化物 (TCO) 及び反射性金属は、例えば、スパッタリング法又は CVD 法等により形成することができる。透明導電性酸化物 (TCO) と反射性金属の少なくとも一方には、光閉じ込め効果を高めるための凹凸が設けることが好適である。

【0028】

さらに、裏面電極層 16 を保護膜（図示しない）で被ってもよい。保護膜は、PET/Al 箔/PET からなる積層体の他、フッ素系樹脂 (ETFE, PVDF, PCTFE 等)、PC、PET、PEN、PVF、アクリル等の樹脂の単層体や金属箔を挟んだ構造のものが用いられる。保護膜は、EVA、エチレン系樹脂 (EEA 等)、PVB、シリコン、ウレタン、アクリル、エポキシ樹脂等の樹脂充填材により裏面電極層 16 上を被うように接着すればよい。これによって、光電変換装置 100 の発電層への水分の侵入等を防ぐことができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 9 】

なお、YAGレーザ（基本波1064nm、第2高調波532nm）を用いて、透明導電層12、a-Siユニット102、中間層14、 μ c-Siユニット104、裏面電極層16の分離加工を行うことによって、複数のセルを直並列に接続した構成にしてもよい。

【 0 0 3 0 】

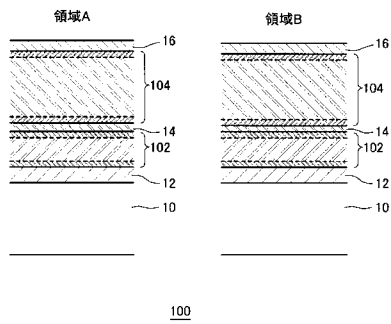
以上のように、本実施の形態における光電変換装置100を構成することができる。光電変換装置100のi型層の結晶化率が低い領域では、 μ c-Siユニット104での発電効率が低い。このため、光電変換装置100の電流値が μ c-Siユニット104によって制限される場合においては、光電変換装置100の電流値は μ c-Siユニット104のi型層の結晶化率が低い領域に制限されることになる。本実施の形態では、 μ c-Siユニット104のi型層の結晶化率が低い領域ほど中間層14の膜厚を薄くした。これにより、中間層14によるa-Siユニット102への光の反射が小さくなり、 μ c-Siユニット104へ導入される光量が増えて μ c-Siユニット104での発電量（電流）が増加する。したがって、 μ c-Siユニット104のうち、電流値を制限しているi型層の結晶化率が低い領域の電流値を底上げし、光電変換装置100全体での電流値を向上させることが可能となる。すなわち、基板面内での μ c-Siユニット104の発電量（電流）の分布を従来より均一化することができる。一方、 μ c-Siユニット104のi型層の結晶化率が高い領域ほど中間層14の膜厚を厚くした。これにより、中間層14によるa-Siユニット102への光（特に500nm以上の波長の光）の反射が大きくなり、a-Siユニット102へ導入される光量が増えてa-Siユニット102での発電量（電流）を増加させる。したがって、a-Siユニット102の厚さを厚くすることなく、発電量（電流）を大きくすることができるため、膜厚を厚くしたときに顕著となる光劣化を小さくすることができる。その結果、光電変換装置100の集積型モジュール全体として発電効率を高めることができる。

【 符号の説明 】

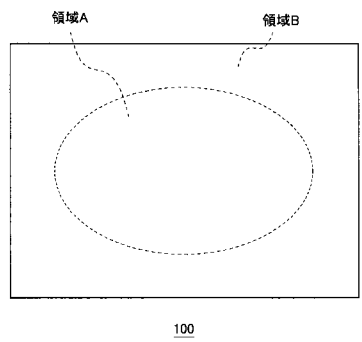
【 0 0 3 1 】

10 透明絶縁基板、12 透明導電層、14 中間層、16 裏面電極層、100 光電変換装置、102 アモルファスシリコン光電変換ユニット（a-Si光電変換ユニット）、104 微結晶シリコン光電変換ユニット（ μ c-Si光電変換ユニット）。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2011/007593(WO,A1)
特開平11-251612(JP,A)
特開2007-266094(JP,A)
国際公開第2009/119124(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
H01L 31/04-31/078