

(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2012-191069

(P2012-191069A)

(43) 公開日 平成24年10月4日(2012.10.4)

(51) Int.Cl.
H01L 31/04 (2006.01)F1
H01L 31/04テーマコード (参考)
5F151

審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2011-54676 (P2011-54676)
(22) 出願日 平成23年3月11日 (2011.3.11)(71) 出願人 000005108
株式会社日立製作所
東京都千代田区丸の内一丁目6番6号
(74) 代理人 100104880
弁理士 古部 次郎
(72) 発明者 宮本 真
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立
マクセル株式会社内
(72) 発明者 白井 寛
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立
マクセル株式会社内
(72) 発明者 針替 雅人
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立
マクセル株式会社内

最終頁に続く

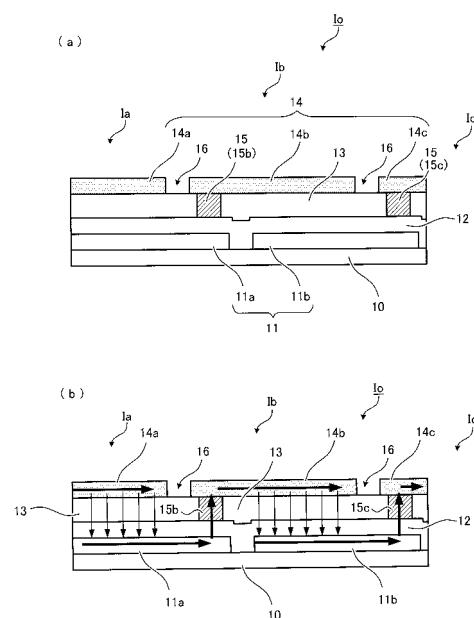
(54) 【発明の名称】 太陽電池モジュール、太陽電池モジュールの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 スーパーストレート構造を有する薄膜太陽電池の製造方法を改善する。

【解決手段】 透光性基板 10 上に順に成膜された第 1 電極層 (透明電極層) 11、吸収層 (発電層) 13 及び第 2 電極層 (裏面電極層) 14 を備えた太陽電池モジュール I₀ であって、第 1 電極層 (透明電極層) 11 と第 2 電極層 (裏面電極層) 14 とは、それぞれ複数個に絶縁分離され、分離された一つの第 1 電極層 (透明電極層) 11 と第 1 電極層 (透明電極層) 11 と対向する第 2 電極層 (裏面電極層) 14、第 1 電極層 (透明電極層) 11 及び第 2 電極層 (裏面電極層) 14 に挟まれた吸収層 (発電層) 13 からなる一つのセルが、隣接する他のセルと電氣的に直列に接続され、第 2 電極層 (裏面電極層) 14 は、金属粉の集合体からなることを特徴とする太陽電池モジュール I₀。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

透光性基板上に順に成膜された第 1 電極層、吸収層及び第 2 電極層を備えた太陽電池モジュールであって、

前記第 1 電極層と前記第 2 電極層とは、それぞれ複数個に絶縁分離され、

分離された一つの前記第 1 電極層と当該第 1 電極層と対向する前記第 2 電極層、当該第 1 電極層及び当該第 2 電極層に挟まれた前記吸収層からなる一つのセルが、隣接する他のセルと電氣的に直列に接続され、

前記第 2 電極層は、金属粉の集合体からなることを特徴とする太陽電池モジュール。

10

【請求項 2】

前記第 2 電極層の前記金属粉は、粒径 10 μm 以下の金属元素の粒子から構成されることを特徴とする請求項 1 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 3】

前記第 2 電極層の前記金属粉が、銀 (Ag)、銅 (Cu) 又はアルミニウム (Al) を含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 4】

前記第 2 電極層は、前記金属粉を含む金属粉分散液を用いた湿式成膜法により前記吸収層上に成膜されたものであることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の太陽電池モジュール。

20

【請求項 5】

前記吸収層は、当該吸収層に含まれる元素の少なくとも一部を含み且つ当該吸収層の他の部分と比べ電気抵抗が低い短絡層を有することを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 6】

隣接する 2 個の前記セルにおいて、第 1 のセルの前記第 1 電極層と第 2 のセルの前記第 2 電極層とが、前記吸収層の前記短絡層を介して電氣的に直列接続することを特徴とする請求項 5 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 7】

前記吸収層は、複数の前記セルの各前記第 1 電極層を覆う連続膜として形成されることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の太陽電池モジュール。

30

【請求項 8】

前記吸収層は、I B 族元素、I I I B 族元素、V I B 族元素を含む化合物半導体からなることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 9】

前記吸収層は、カルコパイライト構造を有する Cu - In - Se 系半導体からなることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 10】

前記吸収層は、化合物半導体を含む半導体分散液を用いた湿式成膜法により前記第 1 電極層上に成膜されたものであることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の太陽電池モジュール。

40

【請求項 11】

複数のセルを電氣的に直列接続してなる太陽電池モジュールであって、

前記セルは、

透光性基板上に形成された第 1 電極層と、

前記第 1 電極層上に直接又は他の層を介して成膜された吸収層と、

前記吸収層上に金属粉の集合体により成膜された第 2 電極層と、

を有することを特徴とする太陽電池モジュール。

【請求項 12】

前記第 2 電極層の前記金属粉は、銀 (Ag)、銅 (Cu) 又はアルミニウム (Al) を

50

含む粒径 $10\ \mu\text{m}$ 以下の金属元素の粒子から構成されることを特徴とする請求項 11 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 13】

前記第 2 電極層は、銀 (Ag)、銅 (Cu) 又はアルミニウム (Al) を含む粒径 $10\ \mu\text{m}$ 以下の金属元素の粒子を含む導電性ペーストを用いたスクリーン印刷法により前記吸収層上に成膜されたものであることを特徴とする請求項 11 又は 12 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 14】

太陽電池モジュールの製造方法であって、
透光性基板上に透光性の第 1 導電膜を成膜する第 1 導電膜成膜工程と、
成膜された前記第 1 導電膜の一部を除去し絶縁分離された複数の第 1 電極層を形成するパターニング工程と、

分離形成された複数の前記第 1 電極層上に I B 族元素、I I I B 族元素、V I B 族元素を含む化合物半導体層を成膜する化合物半導体層成膜工程と、

成膜された前記化合物半導体層上の一部に少なくとも I B 族元素を含む導電性ペースト層を形成する導電性ペースト層形成工程と、

成膜された前記化合物半導体層を加熱し、化合物半導体の結晶からなる吸収層を形成すると共に、前記導電性ペースト層に含まれる I B 族元素を当該吸収層内に拡散させ、当該吸収層の他の部分と比べ電気抵抗が低い短絡層を形成する第 1 加熱工程と、

成膜された前記吸収層上に、湿式成膜法を用い、分離された複数の第 2 導電膜を成膜する第 2 導電膜成膜工程と、

分離成膜された複数の前記第 2 導電膜を加熱し絶縁分離された複数の第 2 電極層を形成するとともに前記第 1 電極層と当該第 2 電極層とを、前記短絡層を介して電氣的に直列接続させる第 2 加熱工程と、

を有することを特徴とする太陽電池モジュールの製造方法。

【請求項 15】

前記第 2 導電膜成膜工程は、粒径 $10\ \mu\text{m}$ 以下の金属元素の粒子を含む金属粉分散液を用い、所定の間隔を設けた複数の前記第 2 導電膜を前記吸収層上に印刷することにより成膜することを特徴とする請求項 14 に記載の太陽電池モジュールの製造方法。

【請求項 16】

前記金属粉分散液は、銀 (Ag)、銅 (Cu) 又はアルミニウム (Al) を含む金属粉と、当該金属粉を分散させる分散媒を含有することを特徴とする請求項 15 に記載の太陽電池モジュールの製造方法。

【請求項 17】

前記短絡層の前記化合物半導体に含まれる I B 族元素と I I I B 族元素との比 (I b / I I I b) が 1 . 15 以上であることを特徴とする請求項 14 乃至 16 のいずれか 1 項に記載の太陽電池モジュールの製造方法。

【請求項 18】

前記化合物半導体層成膜工程は、前記化合物半導体を含む半導体分散液を用いた湿式成膜法により前記第 1 電極層上に前記化合物半導体層を成膜することを特徴とする請求項 14 乃至 17 のいずれか 1 項に記載の太陽電池モジュールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、太陽電池モジュール、太陽電池モジュールの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、薄膜太陽電池の構造として、金属基板上に順番に裏面電極層 / 発電層 / 表面透明電極層を成膜したサブストレータ構造が知られている。このサブストレータ構造は、表面に形成した透明電極層側から光を入射させている。一方、透光性基板を光入射側とした構

10

20

30

40

50

造（スーパーストレート構造）の薄膜太陽電池が報告されている。例えば、特許文献１に、透光性プラスチック基板上に、透明導電膜、光電変換層および裏面電極層が順次積層されてなる薄膜太陽電池が記載されている。スーパーストレート構造は、サブストレート構造と比較して部品数が低減するため、軽量化、コスト低減に効果がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００３】

【特許文献１】特開２００５－１２９７１３号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【０００４】

太陽電池モジュールは、基本単位ユニットである太陽電池セルを複数個直列に接続することにより、所定の電圧を得ている。例えば、図５は、従来のスーパーストレート構造の薄膜太陽電池の製造工程を説明する図である。初めに、真空条件で透光性基板１０上に成膜した透明電極層１をレーザスクライブ工程（ＬＳ）により短冊状（透明電極層１ａ，１ｂ）に形成する（図５（ａ））。次に、スパッタリング法等によりバッファ層２および発電層３を形成し（図５（ｂ））、続いて、メカニカルスクライブ工程（ＭＳ）により発電層３の一部をストライプ状に除去し（図５（ｃ））、その後、裏面電極層４を形成し（図５（ｄ））、最後に、裏面電極層４をメカニカルスクライブ工程（ＭＳ）により短冊状に分割する（図５（ｅ））。

20

【０００５】

このように、従来のスーパーストレート構造の薄膜太陽電池の製造工程においても、集積型構造の形成には、長時間を要するメカニカルスクライブ工程（ＭＳ）が複数回必要である。さらに、裏面電極層４は真空成膜工程により形成されるため、製造コストを増大させる。

本発明の目的は、スーパーストレート構造を有する薄膜太陽電池の製造方法をさらに改善することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

本発明によれば、下記（１）乃至（１８）に係る発明が提供される。

30

（１）透光性基板上に順に成膜された第１電極層、吸収層及び第２電極層を備えた太陽電池モジュールであって、前記第１電極層と前記第２電極層とは、それぞれ複数個に絶縁分離され、分離された一つの前記第１電極層と当該第１電極層と対向する前記第２電極層、当該第１電極層及び当該第２電極層に挟まれた前記吸収層からなる一つのセルが、隣接する他のセルと電氣的に直列に接続され、前記第２電極層は、金属粉の集合体からなることを特徴とする太陽電池モジュール。

（２）前記第２電極層の前記金属粉は、粒径１０μｍ以下の金属元素の粒子から構成されることを特徴とする前記（１）に記載の太陽電池モジュール。

（３）前記第２電極層の前記金属粉が、銀（Ａｇ）、銅（Ｃｕ）又はアルミニウム（Ａｌ）を含むことを特徴とする前記（１）又は（２）に記載の太陽電池モジュール。

40

（４）前記第２電極層は、前記金属粉を含む金属粉分散液を用いた湿式成膜法により前記吸収層上に成膜されたものであることを特徴とする前記（１）乃至（３）のいずれか１に記載の太陽電池モジュール。

（５）前記吸収層は、当該吸収層に含まれる元素の少なくとも一部を含み且つ当該吸収層の他の部分と比べ電気抵抗が低い短絡層を有することを特徴とする前記（１）乃至（４）のいずれか１に記載の太陽電池モジュール。

（６）隣接する２個の前記セルにおいて、第１のセルの前記第１電極層と第２のセルの前記第２電極層とが、前記吸収層の前記短絡層を介して電氣的に直列接続することを特徴とする前記（５）に記載の太陽電池モジュール。

（７）前記吸収層は、複数の前記セルの各前記第１電極層を覆う連続膜として形成される

50

ことを特徴とする前記(1)乃至(6)のいずれか1に記載の太陽電池モジュール。

(8)前記吸収層は、I B族元素、I I I B族元素、V I B族元素を含む化合物半導体からなることを特徴とする前記(1)乃至(7)のいずれか1に記載の太陽電池モジュール。

(9)前記吸収層は、カルコパイライト構造を有するC u - I n - S e系半導体からなることを特徴とする前記(1)乃至(8)のいずれか1に記載の太陽電池モジュール。

(10)前記吸収層は、化合物半導体を含む半導体分散液を用いた湿式成膜法により前記第1電極層上に成膜されたものであることを特徴とする前記(1)乃至(9)のいずれか1に記載の太陽電池モジュール。

【0007】

(11)複数のセルを電氣的に直列接続してなる太陽電池モジュールであって、前記セルは、透光性基板上に形成された第1電極層と、前記第1電極層上に直接又は他の層を介して成膜された吸収層と、前記吸収層上に金属粉の集合体により成膜された第2電極層と、を有することを特徴とする太陽電池モジュール。

(12)前記第2電極層の前記金属粉は、銀(A g)、銅(C u)又はアルミニウム(A l)を含む粒径10 μ m以下の金属元素の粒子から構成されることを特徴とする前記(11)に記載の太陽電池モジュール。

(13)前記第2電極層は、銀(A g)、銅(C u)又はアルミニウム(A l)を含む粒径10 μ m以下の金属元素の粒子を含む導電性ペーストを用いたスクリーン印刷法により前記吸収層上に成膜されたものであることを特徴とする前記(11)又は(12)に記載の太陽電池モジュール。

【0008】

(14)太陽電池モジュールの製造方法であって、透光性基板上に透光性の第1導電膜を成膜する第1導電膜成膜工程と、成膜された前記第1導電膜の一部を除去し絶縁分離された複数の第1電極層を形成するパターンニング工程と、分離形成された複数の前記第1電極層上にI B族元素、I I I B族元素、V I B族元素を含む化合物半導体層を成膜する化合物半導体層成膜工程と、成膜された前記化合物半導体層上の一部に少なくともI B族元素を含む導電性ペースト層を形成する導電性ペースト層形成工程と、成膜された前記化合物半導体層を加熱し、化合物半導体の結晶からなる吸収層を形成すると共に、前記導電性ペースト層に含まれるI B族元素を当該吸収層内に拡散させ、当該吸収層の他の部分と比べ電気抵抗が低い短絡層を形成する第1加熱工程と、成膜された前記吸収層上に、湿式成膜法を用い、分離された複数の第2導電膜を成膜する第2導電膜成膜工程と、分離成膜された複数の前記第2導電膜を加熱し絶縁分離された複数の第2電極層を形成するとともに前記第1電極層と当該第2電極層とを、前記短絡層を介して電氣的に直列接続させる第2加熱工程と、を有することを特徴とする太陽電池モジュールの製造方法。

(15)前記第2導電膜成膜工程は、粒径10 μ m以下の金属元素の粒子を含む金属粉分散液を用い、所定の間隔を設けた複数の前記第2導電膜を前記吸収層上に印刷することにより成膜することを特徴とする前記(14)に記載の太陽電池モジュールの製造方法。

(16)前記金属粉分散液は、銀(A g)、銅(C u)又はアルミニウム(A l)を含む金属粉と、当該金属粉を分散させる分散媒を含有することを特徴とする前記(15)に記載の太陽電池モジュールの製造方法。

(17)前記短絡層の前記化合物半導体に含まれるI B族元素とI I I B族元素との比(I b / I I I b)が1.15以上であることを特徴とする前記(14)乃至(16)のいずれか1に記載の太陽電池モジュールの製造方法。

(18)前記化合物半導体層成膜工程は、前記化合物半導体を含む半導体分散液を用いた湿式成膜法により前記第1電極層上に前記化合物半導体層を成膜することを特徴とする前記(14)乃至(17)のいずれか1に記載の太陽電池モジュールの製造方法。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、スーパーストレート構造の薄膜太陽電池において、従来の真空成膜工

10

20

30

40

50

程に替えて、第 2 電極層となる裏面電極層をスクリーン印刷法等により成膜可能となる。このため、メカニカルスクライブ工程が削減され、量産性の低下を防ぐことができる。

本発明によれば、部分的に短絡層を設けた吸収層を湿式成膜法により形成することにより、真空成膜工程を低減するとともに、メカニカルスクライブ工程が不要となる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図 1】本実施の形態が適用される太陽電池モジュールの一例を説明する図である。

【図 2】太陽電池モジュールの製造方法を説明するフローチャートである。

【図 3】太陽電池モジュールの製造方法の一例を説明する図である。

【図 4】化合物半導体に含まれる (I B 族元素 / I I I B 族元素) 組成と抵抗率との関係を示すグラフである。

10

【図 5】従来のスーパーストレート構造の薄膜太陽電池の製造工程を説明する図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。尚、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することが出来る。また、使用する図面は本実施の形態を説明するためのものであり、実際の大きさを表すものではない。

【0012】

本実施の形態が適用される太陽電池モジュールは、一般に薄膜太陽電池として分類される太陽電池に適用することができる。このような薄膜太陽電池としては、例えば、水素化アモルファスシリコンを用いる薄膜シリコン型太陽電池、アモルファスと単結晶シリコンを組み合わせた H I T 太陽電池、化合物半導体を用いる化合物太陽電池等が挙げられる。

20

【0013】

さらに、化合物太陽電池としては、G a A s 系太陽電池、C I S 系 (カルコパイライト系) 太陽電池、C u₂ Z n S n S₄ (C Z T S) 太陽電池、C d T e - C d S 系太陽電池等が挙げられる。

【0014】

これらの中でも、C I S 系 (カルコパイライト系) 太陽電池は、光吸収層の材料として、シリコンの代わりに、C u、I n、G a、A l、S e、S 等から成るカルコパイライト系と呼ばれる I B - I I I B - V I B 族化合物を用いる。代表的なものとしては、C u (I n, G a) S e₂、C u (I n, G a) (S e, S)₂、C u I n S₂ 等が挙げられ、それぞれ C I G S、C I G S S、C I S と略称される。

30

【0015】

C I S 系 (カルコパイライト系) 太陽電池は、製造法や材料の組み合わせが豊富であり、また多結晶であるため、大面積化や量産化に好適であり、フレキシブルな製品が得られる。

以下、本実施の形態が適用される太陽電池モジュールを、薄膜太陽電池の一つである C I S 系 (カルコパイライト系) 太陽電池に適用した例に基づき説明する。

【0016】

40

< 太陽電池モジュール I₀ >

図 1 は、本実施の形態が適用される太陽電池モジュールの一例を説明する図である。

図 1 (a) に示す太陽電池モジュール I₀ は、共通の透光性基板 10 上に形成された複数の単位素子 (セル) (I a, I b, I c, ...) を電氣的に直列に接続した集積型構造 (モジュール) を有する薄膜太陽電池である。図 1 (a) に示すように、太陽電池モジュール I₀ は、透光性基板 10 上に順に成膜された第 1 電極層としての透明電極層 11、バッファ層 12、化合物半導体からなる吸収層としての発電層 13、第 2 電極層としての裏面電極層 14 を備えている。

【0017】

透明電極層 11 と裏面電極層 14 とは、それぞれ複数個に絶縁分離されている (透明電

50

極層 11a, 11b, ... / 裏面電極層 14a, 14b, 14c, ...)。絶縁分離された透明電極層 11 (11a, 11b, ...) 及び当該透明電極層 11 (11a, 11b, ...) にそれぞれ対向し、分離溝 16 によって絶縁分離された裏面電極層 14 (14a, 14b, 14c, ...) と、これらの一対の電極層にそれぞれ挟まれたバッファ層 12 及び発電層 13 からなる複数のセル (Ia, Ib, Ic, ...) が、互いに隣接する他のセルと電氣的に直列に接続されている。

【0018】

図 1 (a) に示すように、本実施の形態では、発電層 13 は、従来のスーパーストレート構造における化合物半導体層のように分割形成されておらず、複数の透明電極層 11 (11a, 11b, ...) 上に連続的な膜として形成されている。そして、発電層 13 には、当該発電層 13 を構成する化合物半導体に含まれる元素の少なくとも一部を含み且つ当該発電層 13 の他の部分と比べ電気抵抗が低い短絡層 15 (... , 15b, 15c, ...) が形成されている。

10

また、本実施の形態では、第 2 電極層としての裏面電極層 14 (14a, 14b, 14c, ...) は、金属粉の集合体から形成されている。短絡層 15 (... , 15b, 15c, ...) 及び裏面電極層 14 (14a, 14b, 14c, ...) については後述する。

【0019】

(太陽電池モジュール I₀ の構成要素)

(透光性基板 10)

20

透光性基板 10 を構成する材料としては、例えば、透光性プラスチック材料、ガラス等が挙げられる。透光性プラスチック材料としては、例えば、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエーテルサルホン、ポエイフェニレンスルフィド、フッ素樹脂等が挙げられる。透光性基板 10 の大きさは特に限定されない。本実施の形態では縦×横が 8.5 cm × 8.5 cm であり、厚さは、0.5 mm 程度である。

【0020】

(透明電極層 11)

透明電極層 11 は、本実施の形態では、ITO (Indium Tin Oxide)、SnO₂、ZnO から選択された少なくとも 1 つを含む金属材料を用い、スパッタリングまたは蒸着法により成膜することが好ましい。透明電極層 11 の厚さは、本実施の形態では、約 0.6 μm である。

30

【0021】

(バッファ層 12)

本実施の形態では、透明電極層 11 と発電層 13 との間にバッファ層 12 を設けている。バッファ層 12 を構成する材料は特に限定されないが、本実施の形態では、InS₃、ZnS 等の硫化物を使用している。透明電極層 11 と発電層 13 との間にバッファ層 12 を設けることにより、透明電極層 11 と発電層 13 との界面で発生する欠陥を抑制している。

【0022】

(発電層 13)

40

発電層 13 を構成する化合物半導体は、例えば、周期表 IB 族、IIIB 族、VIB 族の元素を含むカルコパイライト型化合物半導体が挙げられる。本実施の形態では、銅 (Cu)、インジウム (In) 及びセレン (Se) を含むカルコパイライト構造を有する Cu-In-Se 系半導体材料により構成されることが好ましい。

【0023】

ここで、発電層 13 を構成する材料として Cu-In-Se 系半導体材料を採用する場合、透明電極層 11 側に、n 型半導体を形成しやすい In と Se との混合物からなる n 型半導体形成用前駆体層を成膜し、次に、裏面電極層 14 側に、p 型半導体を形成しやすい Cu と Se との混合物からなる p 型半導体形成用前駆体層を成膜することが好ましい。この場合、p 型半導体形成用前駆体層と n 型半導体形成用前駆体層とが相互に溶融拡散する

50

ことにより、良好な結晶性を有する発電層 13 が生成し、pn 接合を形成される。

発電層 13 の厚さは、本実施の形態では、 $0.3\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ の範囲内である。

【0024】

(短絡層 15)

短絡層 15 は、発電層 13 を構成する元素の一部を含み、且つ裏面電極層 14 と隣接する他のセルの透明電極層 11 とを電氣的に短絡している。本実施の形態では、短絡層 15 には、発電層 13 を構成する化合物半導体の元素である周期表 IB 族、IIIB 族、VIB 族の元素が、発電層 13 とは異なる組成比で含まれている。

【0025】

ここで、短絡層 15 に含まれる元素の組成比と電氣的な抵抗率 (cm) との関係について図 4 を用いて説明する。尚、図 4 は、平成元年度新エネルギー・産業技術総合開発機構委託業務成果報告書「新型太陽電池の実用化解析に関する調査研究 II - 化合物薄膜太陽電池 - 」第 50 頁から引用した。

10

【0026】

図 4 は、化合物半導体に含まれる (IB 族元素 / IIIB 族元素) 組成と抵抗率との関係を示すグラフである。図 4 において、横軸は、IB 族元素の Cu (銅) と IIIB 族元素の In (インジウム) との組成比 (Cu / In) を表し、縦軸は、抵抗率 (cm) を表す。図 4 に示すように、化合物半導体に含まれる Cu 元素と In 元素との組成比 (Cu / In) が 0.9 以下の場合、抵抗率 (cm) が $10^4\ \text{cm}$ 以上の高抵抗率を示す発電領域 A となる。一方、Cu 元素と In 元素との組成比 (Cu / In) が 1.15 以上の場合、抵抗率 (cm) が約 $10^{-1}\ \text{cm}$ 以下の低抵抗率を示す短絡領域 B となる (ケミカルシャント)。この結果に従えば、IIIB 族元素に対する IB 族元素の割合を調整することにより、化合物半導体の抵抗率 (cm) を化学的に調整することが可能となる。

20

【0027】

具体的には、本実施の形態では、短絡層 15 に含まれる IB 族元素 (Cu) と IIIB 族元素 (In) との比 (Cu / In) が 1.15 以上、好ましくは 1.2 以上となるように構成されている。短絡層 15 の製造方法については後述する。

尚、本実施の形態では、IB 族元素として、Cu 元素以外に銀 (Ag) 元素を使用することができる。周期表において Cu 元素と同族 (IB 族) に属する Ag 元素は、Cu 元素と同じ数の最外殻電子を有することから、Cu 元素と In 元素との組成比 (Cu / In) と同様に、Ag 元素と In 元素との組成比 (Ag / In) を調整することにより、化合物半導体の抵抗率 (cm) を短絡領域 B における低抵抗率 (cm) の範囲に調整することが可能となる。

30

【0028】

(裏面電極層 14)

裏面電極層 14 は、金属粉の集合体から構成されている。ここで金属粉とは、金属元素の粒子を意味する。金属粉は、金属粒子または金属酸化物粒子を含み、それらは集団で金属粉を形成している。金属粉を用いると、例えばスクリーン印刷により裏面電極層 14 を形成することが可能である。スクリーン印刷により形成された裏面電極層 14 の金属粉の一部は発電層 13 に接触する。さらに、裏面電極層 14 中の金属粉同士が接触し、平面方向に電子が伝播する。

40

金属粉に含まれる金属元素としては、例えば、Mo、Ti、Cr、Al、Ag、Au、Cu 及び Pt 等が挙げられる。また、これらの金属の合金も金属粒子として例示される。本実施の形態では、これらの中でも、銀 (Ag)、銅 (Cu) 又はアルミニウム (Al) が好ましい。裏面電極層 14 は、上述した金属元素の粒子を含む金属粉分散液を使用する湿式成膜方法により、発電層 13 上に成膜される。裏面電極層 14 の成膜方法については後述する。

金属粉分散液に含まれる金属元素の粒径は、通常、数 nm ~ 数 μm の範囲から選択され、特に限定されない。本実施の形態では $10\ \mu\text{m}$ 以下が好ましい。また、例えば、厚さ 1

50

$\mu\text{m} \times$ 長さ $10\ \mu\text{m}$ 程度の板状金属粉も使用可能である。

【0029】

図1(b)は、太陽電池モジュール I_0 における電子の流れを説明する図である。図中の直線状の矢印は、電子の流れを示す。図1(b)に示すように、スーパーストレート構造を有する太陽電池モジュール I_0 では、電子は、透光性基板10上に分割形成された透明電極層11(11a, 11b, ...)を流れ、発電層13の一部に形成された短絡層15(..., 15b, 15c, ...)を介して発電層13上に分離形成された裏面電極層14(14a, 14b, 14c, ...)に流れる。この場合、分離溝16によって各セルの電子の流れが遮断される。これにより、第1のセルとしての単位セルIaの透明電極層11aと、第2のセルとしての単位セルIbの裏面電極層14bとが電氣的に直列に接続される。

10

【0030】

前述したように、本実施の形態では、発電層13の一部に形成された短絡層15の抵抗率(cm)が約 $10^{-1}\ \text{cm}$ 以下(化学的抵抗低下による短絡:ケミカルシャント)となるように調整されている。一方、発電層13の短絡層15以外の部分は、その抵抗率(cm)が $10^4\ \text{cm}$ 以上(発電領域)となっている。

このため、本実施の形態が適用される太陽電池モジュール I_0 では、透明電極層11と裏面電極層14との接触部を形成することなく、透明電極層11内を流れる電子は、発電層13の一部に形成された短絡層15から隣接するセル中に流れる。これにより、メカニカルスクライブ工程により発電層13を分割することなく、複数のセル(Ia, Ib, Ic, ...)を電氣的に直列に接続した集積型構造(モジュール)を有する薄膜太陽電池が得られる。

20

【0031】

このように、本実施の形態では、ケミカルシャントの原理を応用し、発電層13をメカニカルスクライブ工程により分割することなく、その一部に短絡層15を設けている。これにより、電子が裏面電極層14から透明電極層11内に流れるインターコネクト面積が拡大し、電氣的に直列に接続した集積型構造(モジュール)の電気抵抗が低減する。

また、発電層13をメカニカルスクライブ工程により分割する必要がなく、量産性が向上するとともに、分割された発電層13の端面からの劣化が抑制される。

30

【0032】

< 太陽電池モジュール I_0 の製造方法 >

次に、太陽電池モジュール I_0 の製造方法を、図2及び図3を用いて説明する。

図2は、太陽電池モジュール I_0 の製造方法を説明するフローチャートである。図3は、太陽電池モジュール I_0 の製造方法の一例を説明する図である。図1と同じ構成については同じ符号を用い、その説明を省略する。

【0033】

まず、図3(a)に示すように、前述した材料からなる透光性基板10上に第1導電膜を連続的に成膜し(ステップ100:透明電極層成膜(第1導電膜成膜工程))、成膜した第1導電膜の一部をパターニングにより除去し(ステップ200:レーザスクライブ(パターニング工程))、複数の分割された透明電極層11(11a, 11b)を形成する。第1導電膜の成膜方法は、スパッタリング法、MOCVD法等が挙げられる。本実施の形態では、スパッタリング法を採用している。本実施の形態では、パターニング工程は、例えば、ネオジウムYAGレーザ等の赤外領域($1,064\text{nm}$)のビームを使用するレーザスクライブ法(LS)を採用している。

40

【0034】

次に、図3(b)に示すように、分割形成した透明電極層11(11a, 11b)上にバッファ層12を成膜し、さらに、バッファ層12上に、IB族元素、IIIB族元素、VIB族元素を含む化合物半導体層130を成膜する(ステップ300:化合物半導体層成膜(化合物半導体層成膜工程))。

バッファ層12の成膜方法としては、スパッタリング法、化学溶液成長法等が挙げら

50

れる。本実施の形態では、化学溶液成長法等の湿式成膜を採用している。

【0035】

本実施の形態では、化合物半導体層130は、複数のp型半導体形成用前駆体層とn型半導体形成用前駆体層とを積層させて成膜する。即ち、本実施の形態では、化合物半導体としてCu-In-Se系半導体材料を採用し、透明電極層11(11a, 11b)側にn型半導体を形成しやすいInとSeとの混合物からなるn型半導体形成用前駆体層を成膜し、後述する裏面電極層14側にp型半導体を形成しやすいCuとSeとの混合物からなるp型半導体形成用前駆体層を成膜する。p型半導体形成用前駆体層とn型半導体形成用前駆体層とは、後述する加熱工程において相互に溶融拡散することにより、良好な結晶性を有する半導体からなる発電層13が生成し、pn接合を形成させることができる。

10

【0036】

化合物半導体層130の成膜方法としては、例えば、真空蒸着法、気相セレン化法、スパッタリング法、ハイブリッドスパッタ法、湿式成膜法等が挙げられる。本実施の形態では、湿式成膜法を採用している。即ち、予め、化合物半導体であるp型半導体形成用前駆体とn型半導体形成用前駆体を含む所定の半導体分散液をそれぞれ調製し、塗布又は印刷等の手法によりバッファ層12上に前述した2種類の半導体形成用前駆体層を積層し、化合物半導体層130を成膜する。あるいは、2種類の前駆体粒子(例えば、Cu-Se粒子、およびIn-Se粒子)を混合した半導体分散液を1層以上成膜しても良い。各前駆体粒子のサイズは1μm以下、好ましくは200nm以下が良い。

【0037】

20

次に、図3(c)に示すように、化合物半導体層130の一部に、スクリーン印刷法により、少なくともIB族元素を含む導電性ペースト層150を形成する(ステップ400:導電性ペースト塗布(導電性ペースト層形成工程))。

ここで、導電性ペースト層150を構成する導電性ペーストとしては、通常、熱可塑性ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂をバインダとし、これに銀、銅、アルミニウム等の金属の微粉末やカーボンブラック等の導電性微粉末を添加し、種々の有機溶媒にこれらバインダ、導電性微粒子を溶解、分散させて調製されたものとして定義される。金属の微粉末としては、例えば、銅粒子、ニッケル粒子、アルミニウム粒子等の表面の一部が、例えば、銀、金等の他の金属で被覆された複合金属粉も使用される。また、中でも銀については、例えば、酸化第1銀、酸化第2銀、炭酸銀、酢酸銀、アセチルアセトン銀錯体等の粒子状銀化合物が好ましい。

30

このような導電性ペーストとしては、市販されている従来公知のものを使用することができる。本実施の形態では、例えば、藤倉化成株式会社製Agペースト:ドータイトXA-9053を使用している。

【0038】

続いて、図3(d)に示すように、導電性ペースト層150が形成された化合物半導体層130を加熱し、化合物半導体の結晶からなる発電層13を形成すると共に、導電性ペースト層150に含まれるIB族元素を化合物半導体層130に拡散させ、後述する裏面電極層14(14a, 14b, 14c)と透明電極層11(11a, 11b)とを短絡する短絡層15(15b, 15c)を形成する(ステップ500:化合物半導体加熱(第1加熱工程))。

40

化合物半導体層130を加熱する温度は、本実施の形態では300以上、好ましくは350、さらに好ましくは600以下、特に好ましくは550以下である。

【0039】

このような第1加熱工程において、化合物半導体層130のp型半導体形成用前駆体層とn型半導体形成用前駆体層とは相互に相互拡散することにより、良好な結晶性を有する半導体からなる発電層13が生成する。また、複数の前駆体粒子を混合した半導体分散液の塗膜を加熱することにより、複数の前駆体粒子が相互拡散し、良好な結晶性を有する半導体からなる発電層13が得られる。

この場合、半導体層はp型となるが、バッファ層12から、半導体層中に、半導体層

50

をn型に変えるZn、Cd等のIIB族元素が拡散し、pn接合が形成される。この際、バッファ層12から半導体層中にIIB族元素が過度に拡散しないように、予めIIB族元素の遊離しやすさを制御する必要がある。例えば、バッファ層12に一般的に使用されるIIB族元素の主要化合物としては、硫化物が挙げられる。また、硫化物より結合が強くIIB族元素の熱的安定性が高い酸化物を用いることができる。さらに、酸化物と硫化物の複合金属カルコゲナイドを使用しても良い。

【0040】

さらに、導電性ペースト層150に含まれるCu元素やAg元素等のIB族元素が金属イオンとして化合物半導体層130に拡散することにより、化合物半導体層130に導電性ペーストが拡散した部分のみ、IB族元素の組成比が増大する。その結果、化合物半導体層130に含まれるIB族元素とIIIB族元素との組成（IB族元素/IIIB族元素）が、低抵抗率を得る範囲（図4に示す短絡領域B）にシフトし、抵抗率（ Ωcm ）が約 10^{-1}cm 以下（ケミカルシャント）の短絡層15（15b，15c）が形成される。

10

【0041】

続いて、図3（e）に示すように、全体として透明電極層11（11a，11b）を覆う連続膜として形成され且つ電気抵抗が低い短絡層15（15b，15c）が設けられている発電層13上に、湿式成膜法により、絶縁分離された複数の第2導電膜としての裏面電極層14（14a，14b，14c）を成膜する（ステップ600：裏面電極層印刷（第2導電膜成膜工程））。

20

本実施の形態において、「第2導電膜成膜工程」とは、メカニカルスクライブにより裏面電極層を分割すべき部分が印刷されないように（即ち、分離溝16を形成するように）、スクリーン印刷等の手法により絶縁分離した複数の裏面電極層14（14a，14b，14c）を成膜することを意味する。これにより、従来技術において裏面電極層を分割するメカニカルスクライブ工程が不要となる。さらに、スクリーン印刷等の湿式成膜方法は、真空を必要としないので、真空成膜工程を削減することができる。

【0042】

本実施の形態において、裏面電極層14（14a，14b，14c）を成膜する際に使用する金属粉分散液は、所定の流動性を有する分散媒又は分散剤（以下、「分散媒等」と記す）と分散媒等中に分散する金属粉（金属元素の粒子）を含んでいる。金属粉分散液中に含まれる金属粉は前述した通りである。本実施の形態では、金属粉の金属元素としては、銀（Ag）、銅（Cu）又はアルミニウム（Al）が好ましい。金属粉分散液の種類としては、例えば、溶液、コロイド、懸濁液等が挙げられる。

30

湿式成膜法としては、印刷が挙げられる。具体的には、インクジェット印刷、空気圧式噴霧、スクリーン印刷、パッド印刷、レーザ印刷、ドットマトリックス印刷、感熱式印刷、リソグラフィ等が挙げられる。本実施の形態では、スクリーン印刷を採用し、発電層13上に絶縁分離した複数の裏面電極層14（14a，14b，14c）を成膜している。これにより、金属粉分散液中に含まれる金属粉の集合体からなる裏面電極層14（14a，14b，14c）が形成される。

40

【0043】

本実施の形態が適用される太陽電池モジュールI₀において、金属粉の集合体からなる裏面電極層14（14a，14b，14c）は、従来、スパッタリング等の真空成膜法により成膜した導電膜と比較して、透光性基板10側から発電層13に入射する入射光を反射する反射層としての機能が增大することが期待できる。さらに、後述するように、裏面電極層14（14a，14b，14c）の外側に塗布するエチレン-酢酸ビニル樹脂（EVA樹脂）との接着性が改良されると考えられる。

尚、本実施の形態では、前述した導電性ペースト層150を形成する際に使用する導電性ペーストを使用し、スクリーン印刷により、発電層13上に絶縁分離された複数の裏面電極層14（14a，14b，14c）を成膜することも可能である。

【0044】

50

次に、発電層 13 上に塗布された複数の裏面電極層 14 (14 a , 14 b , 14 c) を加熱乾燥し、成膜工程で使した金属粉分散液中の分散媒を除去する (ステップ 700 : 裏面電極層加熱 (第 2 加熱工程)) 。本実施の形態では、加熱温度は、100 以上であり、好ましくは 150 以上であり、さらに好ましくは 250 以下であり、特に好ましくは 200 以下である。

【 0045 】

最後に、図 3 (f) に示すように、スーパーストレート構造に形成された太陽電池モジュール I₀ の裏面電極層 14 (14 a , 14 b , 14 c) 側にエチレン - 酢酸ビニル樹脂 (EVA 樹脂) を塗布し、さらにバックシートを載せて加熱圧着する。

【 0046 】

上述したように、本実施の形態では、短絡層 15 (15 b , 15 c) は発電層 13 とバッファ層 12 に拡散し透明電極層 11 (11 a , 11 b) に達することにより、裏面電極層 14 (14 a , 14 b , 14 c) と透明電極層 11 (11 a , 11 b) とを電氣的に短絡させている。本実施の形態が適用される太陽電池モジュール I₀ の製造方法は、従来から行われている CIS 薄膜太陽電池の製造工程と比べ、真空成膜工程を採用することなく、大気圧においてバッファ層 12 と発電層 13 と裏面電極層 14 (14 a , 14 b , 14 c) とが連続的に一貫成膜できる。また、従来、発電層 13 と裏面電極層 14 (14 a , 14 b , 14 c) を分割するメカニカルスクライプ工程を採用する必要がない。このため、化合物半導体を含む発電層 13 が大気に暴露される機会が低減し、太陽電池の性能低下が防止される。また、通常、長時間を要するメカニカルスクライプ工程を削減することにより量産性の低下を防ぐことができる。さらに、メカニカルスクライプ後に生じる切削された端面からの劣化が抑制される。

【 0047 】

また、本実施の形態が適用される太陽電池モジュール I₀ は、裏面電極層 14 (14 a , 14 b , 14 c) と透明電極層 11 (11 a , 11 b) とを電氣的に短絡させる短絡層 15 (15 b , 15 c) を設けることにより、透明電極層 11 (11 a , 11 b) の厚さを薄くすることが可能となり、製造コストの低減と共に、光透過率の向上及び発電効率の増大が期待できる。即ち、従来の集積型の太陽電池モジュールでは、インターコネクットの抵抗を低下させるために、変換効率の低下をある程度犠牲にして、透明電極層を厚く形成する必要があった。しかし、本実施の形態における太陽電池モジュール I₀ のように、化合物半導体層 130 の導電性ペーストが塗布された部分のみに、IB 族元素と III B 族元素との組成が、低抵抗率が得られる範囲にシフトした短絡層 15 (15 b , 15 c) を設けることにより、上述した問題が解決される。

【 0048 】

尚、以上の説明は、本発明の実施の形態を説明するための一例に過ぎず、本発明は本実施の形態に限定されるものではない。

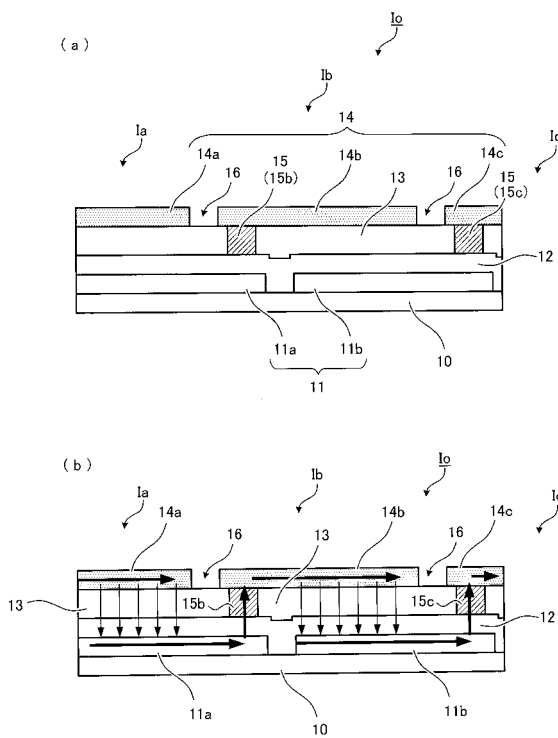
本発明は複数の元素から構成される半導体層と、これを挟む 2 つの電極層を備える太陽電池モジュールや、このような構造を有する太陽電池モジュールの製造方法に応用することができる。例えば、Cd - Te 系に代表される III - V 族半導体、Cu - In - Se 系に代表される I - III - V 族半導体、Cu - Zn - Sn - S 系化合物に代表される I - II - IV - V 族半導体、II - IV - V 族半導体、Si - Ge 系等の 2 種類以上の元素からなる IV 族半導体に適用することも可能である。

【 符号の説明 】

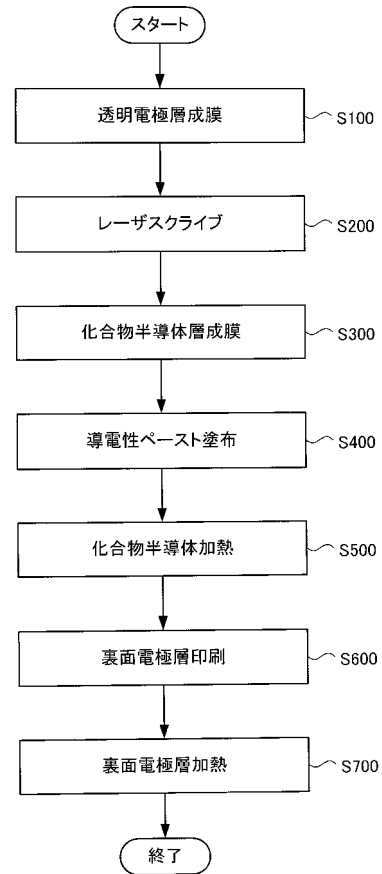
【 0049 】

1 , 1 a , 1 b , 11 , 11 a , 11 b ... 透明電極層、2 , 12 ... バッファ層、3 , 13 ... 発電層、4 , 14 , 14 a , 14 b , 14 c ... 裏面電極層、10 ... 透光性基板、15 , 15 b , 15 c ... 短絡層、16 ... 分離溝、I₀ ... 太陽電池モジュール

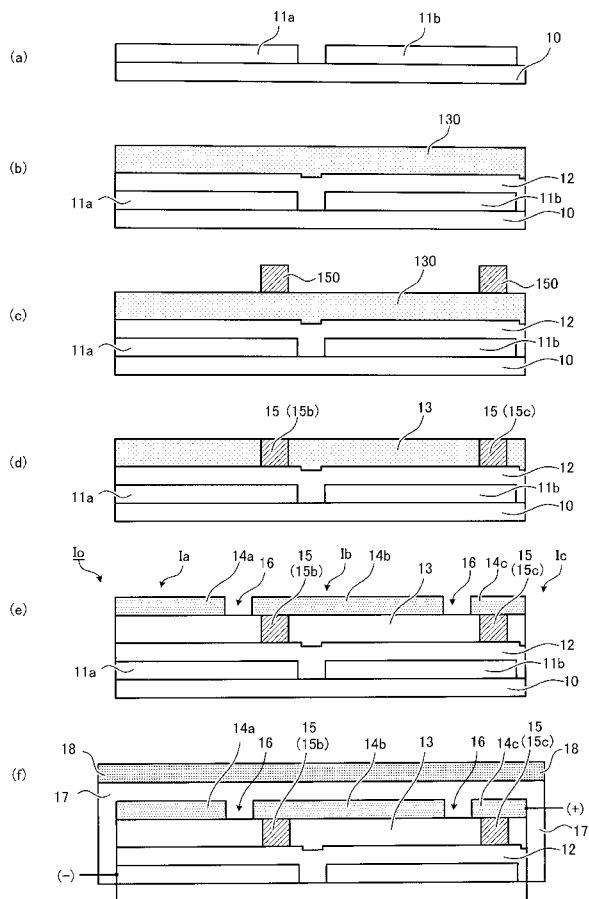
【図 1】



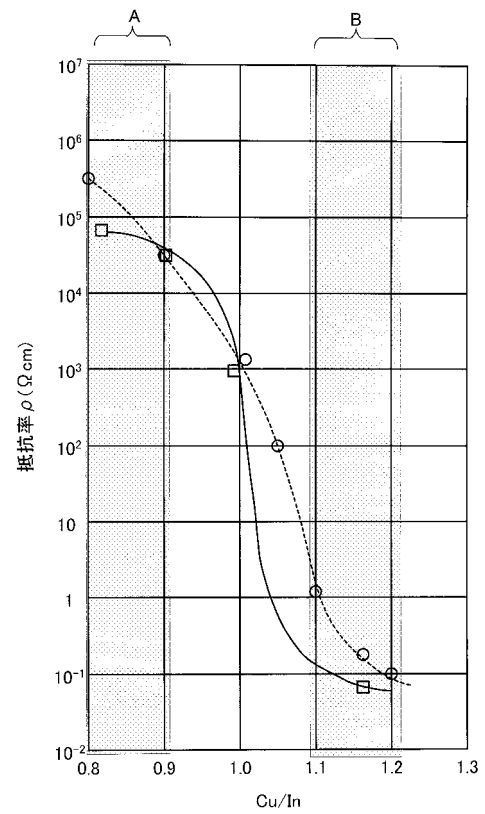
【図 2】



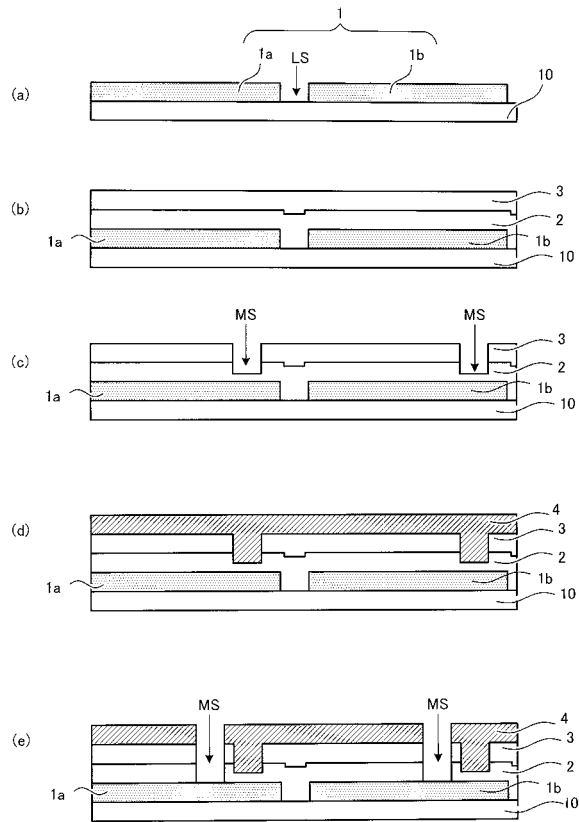
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 吉本 尚起

埼玉県比企郡鳩山町赤沼 2 5 2 0 番地 株式会社日立製作所基礎研究所内

Fターム(参考) 5F151 AA10 CB13 CB21 CB27 EA03 EA16 FA04 FA10 GA03