

(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2019-87641
(P2019-87641A)

(43) 公開日 令和1年6月6日(2019.6.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 31/18 (2006.01)	HO 1 L 31/04 460	5 F 1 5 1
HO 1 L 31/048 (2014.01)	HO 1 L 31/04 560	
HO 1 L 31/0236 (2006.01)	HO 1 L 31/04 282	
HO 1 L 31/0747 (2012.01)	HO 1 L 31/06 455	
HO 1 L 31/068 (2012.01)	HO 1 L 31/06 300	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2017-214849 (P2017-214849)
 (22) 出願日 平成29年11月7日 (2017.11.7)

(出願人による申告) 平成27年度国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「高性能・高信頼性太陽光発電の発電コスト低減技術開発/先端複合技術型シリコン太陽電池、高性能C I S太陽電池の技術開発」共同研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 000000941
株式会社カネカ
大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号

(72) 発明者 三島 良太
大阪府摂津市鳥飼西5丁目1-1 株式会社カネカ内

(72) 発明者 足立 大輔
大阪府摂津市鳥飼西5丁目1-1 株式会社カネカ内

(72) 発明者 目黒 智巳
大阪府摂津市鳥飼西5丁目1-1 株式会社カネカ内

最終頁に続く

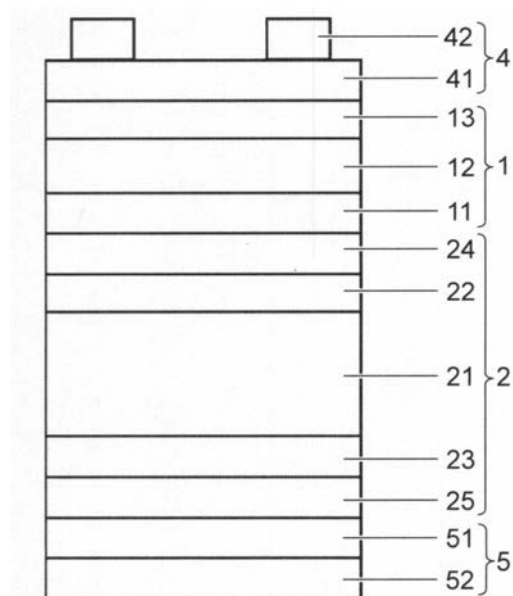
(54) 【発明の名称】 積層型光電変換装置および積層型光電変換装置モジュールの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 信頼性の高い積層型光電変換装置および積層型光電変換装置モジュールを提供する。

【解決手段】 積層型光電変換装置は、エピタキシャル結晶シリコン基板21を備える結晶シリコン系光電変換ユニット2上に薄膜光電変換ユニット1を備える。エピタキシャル結晶シリコン基板は、多孔質層を有する下地結晶シリコン基板の多孔質層上でシリコンをエピタキシャル製膜し、下地結晶シリコン基板を分離することにより得られる。薄膜光電変換ユニットは、少なくとも一部が溶液法により形成されることが好ましい。また、薄膜系光電変換ユニットの第二主面側に凸部を設けることにより、信頼性の高い積層型光電変換装置および積層型光電変換装置モジュールの形成が可能となる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結晶シリコン基板を含む結晶シリコン系光電変換ユニットの受光面側に薄膜光電変換ユニットを備える積層型光電変換装置の製造方法であって、積層型光電変換装置は、結晶シリコン基板の第一主面側に、第一導電型シリコン系半導体層、薄膜光電変換ユニット、および受光面透明電極層を順に備え；前記結晶シリコン基板の第二主面側に、第二導電型シリコン系半導体層、および裏面電極を順に備え；前記薄膜光電変換ユニットは、前記結晶シリコン基板側から、第二半導体層、光吸収層、および第一半導体層を備え、前記結晶シリコン基板は、多孔質層を有する下地結晶シリコン基板の多孔質層上にシリコンをエピタキシャル製膜した後、前記下地結晶シリコン基板から分離することにより得られたエピタキシャル結晶シリコン基板であり、第二主面上に、局所的に、結晶シリコン基板の厚み以上の高さを有する凸部が設けられており、前記薄膜光電変換ユニットの少なくとも一部が溶液法により形成される、積層型光電変換装置の製造方法。

10

【請求項 2】

請求項 1 に記載の積層型光電変換装置の製造方法であって、前記エピタキシャル結晶シリコン基板は、多孔質層を有する下地結晶シリコン基板の多孔質層上にシリコンをエピタキシャル製膜した後、前記多孔質層から分離することにより得られ、前記薄膜光電変換ユニットの少なくとも一部が溶液法により形成される、積層型光電変換装置の製造方法。

【請求項 3】

前記エピタキシャル結晶シリコン基板の、多孔質層からの分離面である第一主面側に、第一導電型シリコン系半導体層、薄膜光電変換ユニット、および受光面透明電極層が形成される、請求項 1 または 2 に記載の積層型光電変換装置の製造方法。

20

【請求項 4】

前記エピタキシャル結晶シリコン基板のエピタキシャル成長面である第二主面の全面に、テクスチャ構造が形成され、テクスチャ構造が形成された第二主面上に、第二導電型シリコン系半導体層、および裏面電極が形成される、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の積層型光電変換装置の製造方法。

【請求項 5】

前記結晶シリコン基板の第二主面上に、局所的に、結晶シリコン基板の厚み以上の高さを有する凸部が設けられてなり、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の製造方法で製造されてなる積層型光電変換装置を封止材で挟み、溶解させることで前記凸部を封止材内に埋没させる工程を備える、積層型光電変換装置モジュールの製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、結晶シリコン系光電変換ユニットと薄膜光電変換ユニットとが積層された積層型光電変換装置、およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

結晶シリコン系光電変換装置の受光面側に、結晶シリコンよりもバンドギャップの広い光吸収層を備える光電変換ユニットを配置した積層型光電変換装置が提案されている。

40

【0003】

例えば、特許文献 1 には、結晶シリコン系光電変換ユニットの受光面側に薄膜光電変換ユニットを積層した積層型光電変換装置が開示されている。非特許文献 1 には、結晶シリコン系光電変換ユニットの受光面側にペロブスカイト光電変換ユニットを積層した積層型光電変換装置が開示されている。このように、バンドギャップの異なる光吸収層を有する光電変換ユニットを積層することにより、発電に寄与する光波長範囲が広げられるため、光電変換装置の高効率化を実現できる。

【0004】

一般的な単結晶シリコン基板は、チョクラルスキー法により形成されたシリコンインゴ

50

ッドを、ダイヤモンドソーワイヤーを用いてスライスすることにより作製される。ソーワイヤーによりスライスされたシリコン基板は、表面に凹凸（ソーイング痕）が存在し、平坦性が十分ではない。ペロブスカイト光電変換装置は、溶液法を用いた作製法が一般的である。基板表面に凹凸構造があるシリコン基板を用いた結晶シリコン系光電変換ユニット上に、ペロブスカイト層を形成する場合、溶液法では、シリコン基板の凹凸に起因して、均一な膜形成が困難であり、短絡が生じる。

【0005】

非特許文献1では、平坦に研磨された結晶シリコン基板を用いることにより、ペロブスカイト層を溶液法により均一に形成させることを可能とし、シリコン基板のペロブスカイト層を形成しない面にテクスチャ構造を設けることにより光取り込み効果を発現させている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】WO2014/045021号パンフレット

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】Steve Albrecht et. al., Energy Environ. Sci. 9, 81-88 (2016)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0008】

非特許文献1で提案されているような鏡面研磨されたシリコン基板は、非常に高価であり量産性も乏しいため、工業的な実用化が困難である。本発明は、工業的に作製可能な、変換効率に優れた積層型光電変換装置の作製方法を提供する。また、ペロブスカイト太陽電池は、溶液法にて作製されているため、剥がれが生じやすいといった問題もある。本発明は、信頼性の高い積層型光電変換装置および積層型光電変換装置モジュールの提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

平坦面を有するエピタキシャル結晶シリコン基板を用いることにより、変換効率に優れた積層型光電変換装置を作製可能である。また、エピタキシャル基板の突起を用いることにより、高信頼性の積層型光電変換装置および積層型光電変換装置モジュールを作製可能である。

30

【0010】

(1)本発明は、結晶シリコン基板を含む結晶シリコン系光電変換ユニットの受光面側に薄膜光電変換ユニットを備える積層型光電変換装置の製造方法であって、積層型光電変換装置は、結晶シリコン基板の第一主面側に、第一導電型シリコン系半導体層、薄膜光電変換ユニット、および受光面透明電極層を順に備え；前記結晶シリコン基板の第二主面側に、第二導電型シリコン系半導体層、および裏面電極を順に備え；前記薄膜光電変換ユニットは、前記結晶シリコン基板側から、第二半導体層、光吸収層、および第一半導体層を備え、前記結晶シリコン基板は、多孔質層を有する下地結晶シリコン基板の多孔質層上にシリコンをエピタキシャル製膜した後、前記下地結晶シリコン基板から分離することにより得られたエピタキシャル結晶シリコン基板であり、第二主面上に、局所的に、結晶シリコン基板の厚み以上の高さを有する凸部が設けられており、前記薄膜光電変換ユニットの少なくとも一部が溶液法により形成される、積層型光電変換装置の製造方法、である。

40

【0011】

(2)本発明は、また、前記の積層型光電変換装置の製造方法であって、前記エピタキシャル結晶シリコン基板は、多孔質層を有する下地結晶シリコン基板の多孔質層上にシリコンをエピタキシャル製膜した後、前記多孔質層から分離することにより得られ、前記薄膜光電変換ユニットの少なくとも一部が溶液法により形成される、積層型光電変換装置の

50

製造方法、である。

【0012】

(3) 本発明は、また、前記エピタキシャル結晶シリコン基板の、多孔質層からの分離面である第一主面側に、第一導電型シリコン系半導体層、薄膜光電変換ユニット、および受光面透明電極層が形成される、前記(1)または(2)に記載の積層型光電変換装置の製造方法、である。

【0013】

(4) 本発明は、また、前記エピタキシャル結晶シリコン基板のエピタキシャル成長面である第二主面の全面に、テクスチャ構造が形成され、テクスチャ構造が形成された第二主面上に、第二導電型シリコン系半導体層、および裏面電極が形成される、前記(1)～(3)のいずれかに記載の積層型光電変換装置の製造方法、である。

10

【0014】

(5) 本発明は、また、前記結晶シリコン基板の第二主面上に、局所的に、結晶シリコン基板の厚み以上の高さを有する凸部が設けられてなり、請求項1～4のいずれか1項に記載の製造方法で製造されてなる積層型光電変換装置を封止材で挟み、溶解させることで前記凸部を封止材内に埋没させる工程を備える、積層型光電変換装置モジュールの製造方法、である。

本発明は、結晶シリコン基板を含む結晶シリコン系光電変換ユニットの受光面側に薄膜光電変換ユニットを備える積層型光電変換装置の作製方法に関する。積層型光電変換装置は、結晶シリコン基板の第一主面側に、第一導電型シリコン系半導体層、薄膜光電変換ユニット、および受光面透明電極層を順に備え、結晶シリコン基板の第二主面側に、第二導電型シリコン系半導体層、および裏面電極を順に備える。薄膜光電変換ユニットは、結晶シリコン基板側から、裏面側半導体層、光吸収層、および受光面側半導体層を備える。結晶シリコン基板は、エピタキシャル結晶シリコン基板である。多孔質層を有する下地結晶シリコン基板の多孔質層上でシリコンをエピタキシャル製膜し、多孔質層から分離することにより、エピタキシャル結晶シリコン基板が得られる。エピタキシャル結晶シリコン基板は、多孔質層からの分離面である第一主面側が高い平滑性を有する。エピタキシャル結晶シリコン基板は、エピタキシャル成長面である第二主面に、局所的に凸部を有していてもよい。エピタキシャル成長面の凸部の高さは、エピタキシャル結晶シリコン基板の厚み以上でもよい。凸部のあるエピタキシャル結晶シリコン基板を用いることによって、性能の高い積層型光電変換装置を実現できる。エピタキシャル結晶シリコン基板の平坦な面を用いることで薄膜光電変換ユニットを溶液法によって製膜しても短絡が生じない。また、凸部があることによって、溶液法で薄膜光電変換ユニットを形成する際も、製膜装置とエピタキシャル結晶シリコン基板が直接接触することがないため、こすれなどによる性能低下を防止できる。

20

30

【0015】

薄膜光電変換ユニットは、エピタキシャル結晶シリコン基板の多孔質層からの分離面である第一主面側に形成されることが好ましい。薄膜光電変換ユニットの光吸収層は、例えばペロブスカイト型結晶材料を含有する。薄膜光電変換ユニットの少なくとも一部は溶液法により形成されてもよい。エピタキシャル結晶シリコン基板の平坦な面を用いることによって、短絡がなく性能の高い積層型光電変換装置の作製を実現できる。

40

【0016】

エピタキシャル結晶シリコン基板の第二主面には、異方性エッチング等により全面にテクスチャ構造が形成されてもよい。積層型光電変換装置の裏面側にテクスチャを設けることによって、光の取り込み量が増え性能の高い積層型光電変換装置の作製が可能となる。これはテクスチャによる多重散乱を用いた光取り込み効果による。

【0017】

積層型光電変換装置モジュールは、電気的につながった複数の積層型光電変換装置を封止材で挟み込むことで作製され、溶解させることで前記凸部を封止材内に埋没させること

50

を特徴としている。凸部を封止材内に埋没させることによって、信頼性の高い積層型光電変換装置モジュールを実現できる。つまり、凸部が封止材に埋没させることによって積層型光電変換装置と封止材との間の密着性が高くなり、寒暖差にて起こる薄膜光電変換ユニットと結晶シリコン系光電変換ユニット、薄膜光電変換ユニットと配線材の剥がれを防止できる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】積層型光電変換装置を示す断面模式図である。

【図2】エピタキシャル結晶シリコン基板の作製方法を表す概念図である。

【図3】積層型光電変換装置を示す断面模式図である。

10

【図4】エピタキシャル結晶シリコン基板にテクスチャ構造を設ける工程の概念図である。

【図5】エピタキシャル結晶シリコン基板にテクスチャ構造を設ける工程の模式図である。

【図6】エピタキシャル結晶シリコン基板のエピタキシャル成長面の光学顕微鏡写真である。

【図7】積層型光電変換装置モジュールの作製方法を表す概念図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

(1)本発明は、結晶シリコン基板を含む結晶シリコン系光電変換ユニットの受光面側に薄膜光電変換ユニットを備える積層型光電変換装置の製造方法であって、積層型光電変換装置は、結晶シリコン基板の第一主面側に、第一導電型シリコン系半導体層、薄膜光電変換ユニット、および受光面透明電極層を順に備え；前記結晶シリコン基板の第二主面側に、第二導電型シリコン系半導体層、および裏面電極を順に備え；前記薄膜光電変換ユニットは、前記結晶シリコン基板側から、第二半導体層、光吸収層、および第一半導体層を備え、前記結晶シリコン基板は、多孔質層を有する下地結晶シリコン基板の多孔質層上にシリコンをエピタキシャル製膜した後、前記下地結晶シリコン基板から分離することにより得られたエピタキシャル結晶シリコン基板であり、第二主面上に、局所的に、結晶シリコン基板の厚み以上の高さを有する凸部が設けられており、前記薄膜光電変換ユニットの少なくとも一部が溶液法により形成される、積層型光電変換装置の製造方法、である。

20

30

【0020】

(2)本発明は、また、前記の積層型光電変換装置の製造方法であって、前記エピタキシャル結晶シリコン基板は、多孔質層を有する下地結晶シリコン基板の多孔質層上にシリコンをエピタキシャル製膜した後、前記多孔質層から分離することにより得られ、前記薄膜光電変換ユニットの少なくとも一部が溶液法により形成される、積層型光電変換装置の製造方法、である。

【0021】

(3)本発明は、また、前記エピタキシャル結晶シリコン基板の、多孔質層からの分離面である第一主面側に、第一導電型シリコン系半導体層、薄膜光電変換ユニット、および受光面透明電極層が形成される、前記(1)または(2)に記載の積層型光電変換装置の製造方法、である。

40

【0022】

(4)本発明は、また、前記エピタキシャル結晶シリコン基板のエピタキシャル成長面である第二主面の全面に、テクスチャ構造が形成され、テクスチャ構造が形成された第二主面上に、第二導電型シリコン系半導体層、および裏面電極が形成される、前記(1)~(3)のいずれかに記載の積層型光電変換装置の製造方法、である。

【0023】

(5)本発明は、また、前記結晶シリコン基板の第二主面上に、局所的に、結晶シリコン基板の厚み以上の高さを有する凸部が設けられてなり、請求項1~4のいずれか1項に記載の製造方法で製造されてなる積層型光電変換装置を封止材で挟み、溶解させることで

50

前記凸部を封止材内に埋没させる工程を備える、積層型光電変換装置モジュールの製造方法、である。

【0024】

図1は、本発明の一実施形態の積層型光電変換装置の模式的断面図であり、図の上側が受光面側、図の下側が裏面側である。

【0025】

光電変換装置は、結晶シリコン系光電変換ユニット2の第一主面上(受光面側)に薄膜光電変換ユニット1を備える。薄膜光電変換ユニット1の第一主面上には、受光面透明電極層41およびパターン状の受光面グリッド電極42が設けられている。結晶シリコン系光電変換ユニット2の第二主面上(裏面側)には、裏面透明電極層51、裏面金属電極52が設けられている。

10

【0026】

結晶シリコン系光電変換ユニット2は、結晶シリコン基板を備える。結晶シリコン系光電変換ユニット2に用いられる結晶シリコン基板21は、エピタキシャル結晶シリコン基板である。図2は、エピタキシャル結晶シリコン基板の作製手順を示す概念図である。

【0027】

まず、結晶シリコン基板31を準備する(図2A)。下地結晶シリコン基板31の表面の凹凸が少ないほど、その上エピタキシャル結晶シリコンを平坦に成長させることができる。陽極酸化等により結晶シリコン基板31の表面を酸化して、多孔質シリコン層32を形成し(図2B)、多孔質シリコン層32上でシリコンをエピタキシャル製膜することにより、エピタキシャル結晶シリコン層21が形成される(図2C)。

20

【0028】

エピタキシャル結晶シリコン基板の厚みは、例えば100~300 μm 程度である。厚みを100 μm 以上とすることにより、積層型光電変換装置の結晶シリコン系光電変換ユニットにおいて、長波長光の吸収量を高め、変換特性を向上できる。エピタキシャル結晶シリコン基板の厚みが300 μm 以下であれば、エピタキシャル製膜の時間を短縮できる。エピタキシャル結晶シリコン基板の厚みは、120~280 μm がより好ましく、150~250 μm がさらに好ましい。

【0029】

結晶シリコンのエピタキシャル成長面には、局所的に、ピラミッド形状の凸部215が形成される場合がある。この凸部は、エピタキシャル結晶シリコン基板の厚み以上である場合が多い。例えば、エピタキシャル結晶シリコンを200 μm 程度の厚みで成長させた場合、200~800 μm 程度の高さを有する凸部205が形成される(図6参照)。エピタキシャル成長面は第二主面として使われる方がよい。積層型光電変換装置は、エピタキシャル基板上に複数の膜を形成していくため、こすれなどによって性能を落としやすい。凸部が第二主面にあることでエピタキシャル結晶シリコン基板そのものが工程中に別のものと触れることを防止することができ、性能低下を防止することができる。

30

【0030】

多孔質層32およびエピタキシャル結晶シリコン基板21を下地結晶シリコン基板31から分離し(図2D)、多孔質シリコン層32を除去することにより(図2E)、エピタキシャル結晶シリコン基板21として活用できる。エピタキシャル結晶シリコン基板21の導電型は、n型でもp型でもよい。エピタキシャル結晶シリコン基板21は、多孔質シリコン層32からの分離面である第一主面21aが平坦性に優れている。

40

【0031】

結晶シリコン系光電変換ユニットは、エピタキシャル結晶シリコン基板21上の受光面側および裏面側のそれぞれに、導電型シリコン系半導体層24, 25を有する。受光面側の第一導電型シリコン系半導体層24は第一導電型を有し、裏面側の第二導電型シリコン系半導体層25は第二導電型を有する。第一導電型と第二導電型は異なる導電型であり、一方がp型、他方がn型である。

【0032】

50

エピタキシャル結晶シリコン基板 2 1 の表面に p 層および n 層を有する結晶シリコン系光電変換ユニットとしては、拡散型シリコン光電変換ユニットやヘテロ接合シリコン光電変換ユニットが挙げられる。拡散型シリコン系光電変換ユニットでは、結晶シリコン基板の表面にホウ素やリン等のドーパント不純物を拡散させることにより、導電型シリコン系半導体層 2 4 , 2 5 が形成される。

【0033】

ヘテロ接合シリコン光電変換ユニットでは、導電型シリコン系半導体層 2 4 , 2 5 として、非晶質シリコンや微結晶シリコン等の導電型シリコン系薄膜が設けられ、エピタキシャル結晶シリコン基板 2 1 と導電型シリコン系薄膜 2 4 , 2 5 との間でヘテロ接合が形成されている。ヘテロ接合シリコン光電変換ユニットは、エピタキシャル結晶シリコン基板 2 1 と導電型シリコン系薄膜 2 4 , 2 5 との間に、真性シリコン系薄膜 2 2 , 2 3 を有することが好ましい。エピタキシャル結晶シリコン基板の表面に真性シリコン系薄膜が設けられることにより、エピタキシャル結晶シリコン基板への不純物の拡散を抑えつつ表面パッシベーションを有効に行うことができる。

10

【0034】

結晶シリコン系光電変換ユニット 2 の受光面側には、薄膜光電変換ユニット 1 が設けられる。薄膜光電変換ユニット 1 は、エピタキシャル結晶シリコン基板 2 1 側（結晶シリコン系光電変換ユニット 2 側）から、裏面側半導体層 1 1、光吸収層 1 2、および受光面側半導体層 1 3 を順に備える。光吸収層 1 2 は、太陽光を吸収して光励起キャリアを生成する層であり、結晶シリコンよりもバンドギャップの広い材料からなる。結晶シリコンよりも広バンドギャップの薄膜材料としては、非晶質シリコンや非晶質シリコンカーバイド等の非晶質シリコン系材料、ポリマー材料、ペロブスカイト型結晶材料等が挙げられる。

20

【0035】

薄膜光電変換ユニット 1 の受光面側の第一半導体層 1 3 は、結晶シリコン系光電変換ユニット 2 の第一導電型シリコン系半導体層 2 4 と同一の導電型を有する。薄膜光電変換ユニット 1 の裏面側の第二半導体層 1 1 は、結晶シリコン系光電変換ユニット 2 の第二導電型シリコン系半導体層 2 5 と同一の導電型を有する。例えば、第一導電型シリコン系半導体層 2 4 が p 型、第二導電型シリコン系半導体層 2 5 が n 型の場合、薄膜光電変換ユニット 1 は、受光面側半導体層 1 3 が p 型、裏面側半導体層 1 1 が n 型である。したがって、薄膜光電変換ユニット 1 と結晶シリコン系光電変換ユニット 2 とは、直列接続されており、両者は同一方向の整流性を有する。

30

【0036】

なお、受光面側半導体層 1 3 および裏面側半導体層 1 1 が有機半導体や酸化物である場合、電子輸送性であれば n 型、正孔輸送性であれば p 型とみなす。例えば、結晶シリコン系光電変換ユニット 2 の第一導電型シリコン系半導体層 2 4 が p 型、第二導電型シリコン系半導体層 2 5 が n 型であり、薄膜光電変換ユニット 1 が光吸収層 1 2 としてペロブスカイト型結晶材料を用いたペロブスカイト光電変換ユニットである場合、受光面側半導体層 1 3 が p 型（正孔輸送層）、裏面側半導体層 1 1 が n 型（電子輸送層）であればよい。

【0037】

薄膜光電変換ユニット 1 の受光面側には受光面グリッド電極 4 2、受光面透明電極層 4 1 が設けられ、結晶シリコン系光電変換ユニット 2 の裏面側には裏面透明電極層 5 1 および裏面金属電極 5 2 からなる裏面電極が設けられている。

40

【0038】

以下では、結晶シリコン系光電変換ユニットとしてヘテロ接合シリコン光電変換ユニット 2 を用い、その上に薄膜光電変換ユニットとしてペロブスカイト光電変換ユニット 1 を備えた、積層型光電変換装置を例として、本発明の実施形態をより詳細に説明する。この実施形態では、第一導電型シリコン系半導体層が p 型、第二導電型シリコン系半導体層が n 型、受光面側半導体層が正孔輸送層、裏面側半導体層が電子輸送層である。

【0039】

本実施形態では、エピタキシャル結晶シリコン基板 2 1 として、n 型エピタキシャル結

50

晶シリコン基板を用いる。n型エピタキシャル結晶シリコン基板21の第一主面上に真性シリコン系薄膜22および第一導電型シリコン系半導体層としてp型シリコン系薄膜24が形成され、n型エピタキシャル結晶シリコン基板21の第二主面上に真性シリコン系薄膜23および第二導電型シリコン系半導体層としてn型シリコン系薄膜25が形成される。前述のように、エピタキシャル結晶シリコン基板の表面に真性シリコン系薄膜が設けられることにより、エピタキシャル結晶シリコン基板への不純物の拡散を抑えつつ表面パッシベーションを有効に行うことができる。

【0040】

表面パッシベーションを有効に行うために、エピタキシャル結晶シリコン基板21の表面に、真性シリコン系薄膜22, 23として真性非晶質シリコン薄膜を製膜することが好ましい。真性シリコン系薄膜23, 24の膜厚は、それぞれ、2~15nm程度が好ましい。エピタキシャル結晶シリコン基板が第二主面にテクスチャ構造を有している場合、テクスチャ斜面の法線方向を膜厚方向とする。

10

【0041】

導電型シリコン系薄膜24, 25としては、非晶質シリコン、微結晶シリコン(非晶質シリコンと結晶質シリコンを含む材料)や、非晶質シリコン合金、微結晶シリコン合金等が用いられる。シリコン合金としては、シリコンオキサイド、シリコンカーバイド、シリコンナイトライド、シリコンゲルマニウム等が挙げられる。これらの中でも、導電型シリコン系半薄膜は、非晶質シリコン薄膜であることが好ましい。導電型シリコン系薄膜24, 25の膜厚は、3~30nm程度が好ましい。

20

【0042】

シリコン系薄膜22, 23, 24, 25はプラズマCVD(化学気相蒸着)法により製膜されることが好ましい。エピタキシャル結晶シリコン基板21の第二主面に局所的な凸部215が形成されている場合や、全面にテクスチャが形成されている場合でも、プラズマCVD等のドライプロセスによりシリコン系薄膜23, 25を製膜すれば、全面を均一に被覆できる。

【0043】

結晶シリコン系光電変換ユニット2のp型シリコン系薄膜24上に、裏面側半導体層である電子輸送層11、光吸収層12および受光面側半導体層である正孔輸送層13が順に製膜され、薄膜光電変換ユニット1が形成される。薄膜光電変換ユニット1と結晶シリコン系光電変換ユニット2の間には、薄膜光電変換ユニットと結晶シリコン系光電変換ユニットとの電氣的な接続や、電流マッチングのための入射光量の調整等を目的として中間層(不図示)が設けられていてもよい。

30

【0044】

電子輸送層11としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム等の無機材料が好ましく用いられる。PCBMをはじめとするフラーレン系材料や、ペリレン系材料等の有機材料を、電子輸送層の材料として用いることもできる。電子輸送層には、ドナーが添加されていてもよい。例えば、電子輸送層として酸化チタンが用いられる場合、ドナーとしては、イットリウム、ユウロピウム、テルビウム等が挙げられる。

40

【0045】

光吸収層12は、ペロブスカイト型結晶構造の感光性材料(ペロブスカイト型結晶材料)を含有する。ペロブスカイト型結晶材料を構成する化合物は、一般式 RNH_3MX_3 または $HC(NH_2)_2MX_3$ で表される。式中、Rはアルキル基であり、炭素数1~5のアルキル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。Mは2価の金属イオンであり、PbやSnが好ましい。Xはハロゲンであり、F, Cl, Br, Iが挙げられる。3個のXは、全て同一のハロゲン元素であってもよく、複数のハロゲンが混在していてもよい。ハロゲンXの種類や比率を変更することにより、分光感度特性を変化させることができる。

【0046】

光吸収層12が吸収する光の波長範囲は、ペロブスカイト型結晶材料のバンドギャップ

50

で決まる。薄膜光電変換ユニットと結晶シリコン系光電変換ユニットとの電流マッチングを取る観点から、ペロブスカイト光吸収層12のバンドギャップは、1.55~1.75 eVであることが好ましく、1.6~1.65 eVであることがより好ましい。例えば、ペロブスカイト型結晶材料が式 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-y}\text{Br}_y$ で表される場合、バンドギャップを1.55~1.75 eVにするためには $y = 0 \sim 0.85$ 程度が好ましく、バンドギャップを1.60~1.65 eVにするためには $y = 0.15 \sim 0.55$ 程度が好ましい。

【0047】

正孔輸送層13としては、有機材料が好ましく用いられ、ポリ-3-ヘキシルチオフェン(P3HT)、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT)等のポリチオフェン誘導体、2,2',7,7'-テトラキス-(N,N-ジ-p-メトキシフェニルアミン)-9,9'-スピロピフルオレン(Spiro-OMeTAD)等のフルオレン誘導体、ポリビニルカルバゾール等のカルバゾール誘導体、ポリ[ビス(4-フェニル)(2,4,6-トリフェニルメチル)アミン](PTAA)等のトリフェニルアミン誘導体、ジフェニルアミン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリアニリン誘導体、ポルフィリン、フタロシアニン等の錯体が挙げられる。MoO₃、WO₃、NiO、CuO等の無機酸化物も正孔輸送層の材料として用いることができ、有機材料と積層してもよい。

【0048】

ペロブスカイト光電変換ユニットの電子輸送層11、光吸収層12および正孔輸送層13の製膜方法は特に限定されず、材料の特定等に応じて、真空蒸着法、CVD法、スパッタ法等の乾式法や、スピコート法、スプレー法、バーコート法等の溶液法を採用できる。結晶シリコン系光電変換ユニット2にエピタキシャル結晶シリコン基板21を用いることによって、その上に均一性の高い薄膜を溶液法により製膜可能である。特に、エピタキシャル結晶シリコン基板21の第一主面21a(多孔質シリコン層からの分離面)はシリコンのエピタキシャル成長に起因する凸部を有しておらず平坦性に優れるため、第一主面上に、溶液法により薄膜を形成した場合は、表面を均一に被覆することが可能であり、短絡を防止できる。

【0049】

例えば、光吸収層12として $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ を製膜する場合、ジメチルスルホキシドやN,N-ジメチルホルムアミド等の溶媒中に、ヨウ化鉛とヨウ化メチルアンモニウムを混合した溶液をスピコート法にて塗布し、塗膜を加熱することにより、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 結晶を成長させることができる。塗膜の表面に貧溶媒を接触させることにより、結晶性を向上させることもできる。

【0050】

光吸収層は、乾式法と溶液法との組み合わせにより作製することもできる。例えば、真空蒸着法によりヨウ化鉛の薄膜を形成し、その表面にヨウ化メチルアンモニウムのイソプロピルアルコール溶液を接触させることにより、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の結晶が得られる。蒸着膜の表面に溶液を接触させる方法としては、スピコート等により溶液を塗布する方法や、溶液中に基板を浸漬する方法が挙げられる。

【0051】

ヘテロ接合シリコン光電変換ユニット2の裏面には裏面透明電極層51が形成され、ペロブスカイト光電変換ユニット1の受光面には受光面透明電極層41が形成される。透明電極層の材料としては、酸化亜鉛(ZnO)、酸化錫(SnO₂)、酸化インジウム(In₂O₃)等の酸化物や、酸化インジウム錫(ITO)等の複合酸化物等を用いることが好ましい。また、In₂O₃やSnO₂にWやTi等をドーブした材料を用いてもよい。このような透明導電性酸化物は、透明性を有しかつ低抵抗であるため、光励起キャリアを効率よく収集できる。透明電極層の製膜方法は、スパッタ法やMOCVD法等が好ましい。透明電極層として、酸化物以外に、Agナノワイヤ等の金属細線や、PEDOT-PSS等の有機材料を用いることもできる。

【0052】

受光面透明電極層 4 1 上に受光面グリッド電極 4 2 が設けられる。受光面グリッド電極 4 2 のパターン形状は、例えば、平行に並んだ複数のフィンガー電極と、フィンガー電極と直交方向に延在するバスバー電極とからなるグリッド形状が挙げられる。

【 0 0 5 3 】

受光面透明電極層 4 1 として I T O 等の金属酸化物が用いられる場合、受光面の最表面には反射防止膜（不図示）を設けることが好ましい。M g F 等の低屈折率材料からなる反射防止膜を最表面に設けることにより、空気界面での屈折率差を小さくして反射光を低減し、光電変換ユニットに取り込まれる光量を増大できる。

【 0 0 5 4 】

裏面透明電極層 5 1 上には、裏面金属電極 5 2 が設けられる。裏面金属電極は、ベタ膜であっても、グリッド状であってもよい。裏面金属電極には、長波長光の反射率が高く、かつ導電性や化学的安定性が高い材料を用いることが望ましい。このような特性を満たす材料としては、銀、銅、アルミニウム等が挙げられる。裏面金属電極は、印刷法、各種物理気相蒸着法、めっき法等により形成できる。

【 0 0 5 5 】

図 3 に示すように、積層型光電変換装置は、結晶シリコン系光電変換ユニット 2 の裏面側にテクスチャ構造を有していてもよい。裏面側にテクスチャ構造を有することにより、光取り込み効果が得られるため、積層型光電変換装置の変換特性を向上できる。例えば、エピタキシャル結晶シリコン基板 2 1 の第二主面にテクスチャ構造を設けることにより、テクスチャ構造を有する結晶シリコン系光電変換ユニットを作製できる。

【 0 0 5 6 】

エピタキシャル結晶シリコン基板の第二主面へのテクスチャの形成方法は特に限定されない。例えば、一般的な単結晶シリコン基板表面へのテクスチャの形成と同様、アルカリ等を用いた異方性エッチングにより、表面にテクスチャを形成できる。エピタキシャル結晶シリコン基板の表面にテクスチャを形成する際、薄膜光電変換ユニット形成面である第一主面にはテクスチャを形成せずに、平坦性を維持することが好ましい。

【 0 0 5 7 】

エピタキシャル結晶シリコン基板の第二主面に選択的にテクスチャを形成し、第一主面にはテクスチャが形成されないようにするためには、第一主面を保護した状態で異方性エッチングを行えばよい。例えば、図 4 に示すように、下地結晶シリコン基板 3 1 からエピタキシャル結晶シリコン基板 2 1 を分離する前にテクスチャを形成し（図 4 D）、その後、第二主面 2 1 b に第一主面から下地結晶シリコン基板 3 1 および多孔質層 3 2 を順次分離することにより、第二主面 2 1 b の全面にテクスチャを有し、第一主面 2 1 a が平坦なエピタキシャル結晶シリコン基板が得られる。また、図 5 に示すように、下地結晶シリコン基板から分離後のエピタキシャル結晶シリコン基板 2 1 の第一主面上に保護層 6 1 を設け（図 5 D）、第二主面のみを異方性エッチングしてもよい。下地結晶シリコン基板からの分離前にテクスチャを形成する方法は、保護層の形成が不要であるため、簡便にテクスチャを形成可能である。一方で、下地結晶シリコンから分離後のエピタキシャル結晶シリコン基板に保護層を設ける方法は、多孔質層の残余物等を気にせずにプロセスを行うことができる。

【 0 0 5 8 】

積層型光電変換装置 1 0 0 は、実用化に当たり複数の積層型光電変換装置を電気的につなぎ、積層型光電変換装置モジュール 7 0 0 とすることが好ましい。積層型光電変換装置は、例えば、図 7 に示すように、光受光面側から、透明基板 7 1、封止材 7 2 A、配線材 7 3 で連結された積層型光電変換装置 1 0 0、封止材 7 2 B、裏面側保護部材 7 4 の構造をしている。

【 0 0 5 9 】

透明基板 7 1 は、ガラス板、樹脂板、樹脂フィルムなど、高い透過性を有する材料であれば何を用いてもよい。裏面側保護部材 7 4 は、裏面側から光を取り入れたい場合、受光面側の保護部材と同じものを用いることができる。一方で、特に裏面から光を取り入れな

10

20

30

40

50

い場合、裏面側保護部材 7 4 は不透明な板およびフィルムを使用できる。

【 0 0 6 0 】

配線材 7 3 は、導電性を有していれば特に限定されない。高い導電性の観点から、A g、C uなどを主体とする金属を含むことが好ましい。配線材 7 3 は、受光面グリッド電極 4 2 上に配置、接続される。接続に関しては、ハンダを用いた接着であっても、熱硬化樹脂を用いてもよい。また、積層型光電変換装置との接続は並列であっても直列であってもよい。

【 0 0 6 1 】

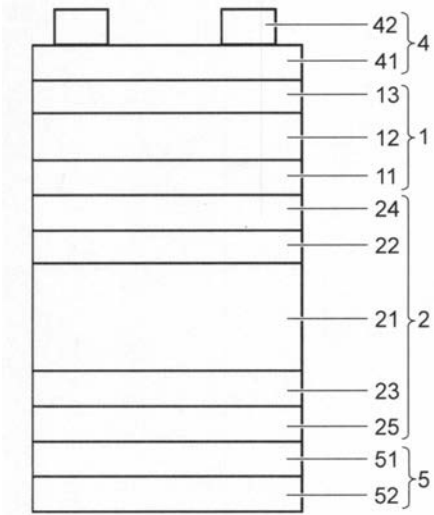
封止材 7 2 は、E V A、E E A、P V B、シリコン系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂等を用いることができる。裏面側封止材 7 2 B は、裏面凸部に比べ厚い方がよく、複数枚の樹脂を重ねてもよい。厚くすることによって封止した後も、凸部が封止材から突き抜けることなく封止することができ、図 7 B に示すように凸部が封止材に埋没した構造を作ることができる。埋没させることで、積層型光電変換装置 1 0 0 が封止材 7 2 B に固定され密着性があがる。さらに密着性の向上は、寒暖差などからモジュール内で生じる積層型光電変換装置への応力を緩和させることができる。この応力は、薄膜光電変換ユニット・結晶シリコン系光電変換ユニット界面、薄膜光電変換ユニット・配線材界面における剥がれが起きる原因となる。つまり、凸部の効果から積層型光電変換装置 1 0 0 と封止材 7 2 B の密着性が上がることによって、モジュール内における積層型光電変換装置の信頼性を高めることができる。テクスチャ構造は数 μm と非常に小さいため、十分な密着性を得ることができず、数百 μm ある凸部の方がより封止材と密着性を得ることができる。以上により、高い信頼性の積層型光電変換装置モジュール 7 0 0 を作製が可能となる。

【 符号の説明 】

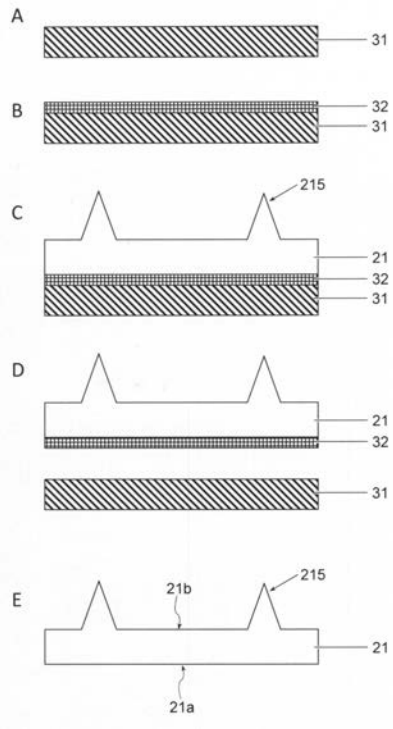
【 0 0 6 2 】

1 0 0	積層型光電変換装置	
1	薄膜光電変換ユニット（ペロブスカイト光電変換ユニット）	
1 1	裏面側半導体層（電子輸送層）	
1 2	光吸収層	
1 3	受光面側半導体層（正孔輸送層）	
2	結晶シリコン系光電変換ユニット（ヘテロ接合シリコン光電変換ユニット）	30
2 1	エピタキシャル結晶シリコン基板	
2 2、2 3	真性シリコン系薄膜	
2 4	第一導電型シリコン系半導体層（p型シリコン系薄膜）	
2 5	第二導電型シリコン系半導体層（n型シリコン系薄膜）	
3 1	下地結晶シリコン基板	
3 2	多孔質層	
4 1	受光面透明電極層	
4 2	受光面グリッド電極	
5 1	裏面透明電極層	40
5 2	裏面金属電極	
6 1	保護層	
7 0 0	積層型光電変換装置モジュール	
7 1	透明基板	
7 2 A、B	封止材	
7 3	配線材	
7 4	裏面側保護部材	

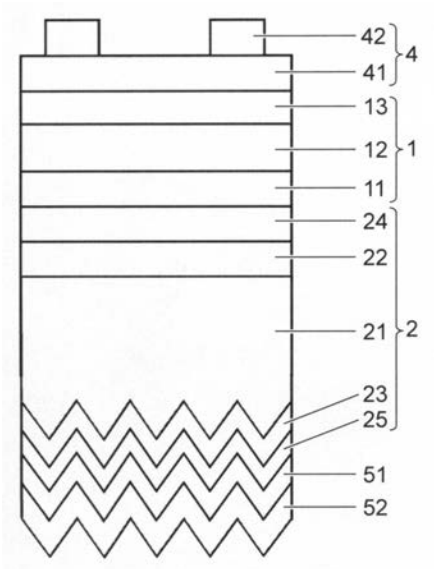
【 図 1 】



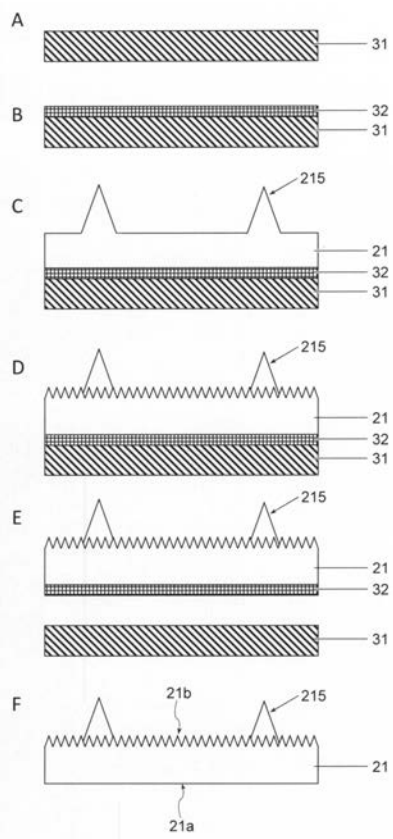
【 図 2 】



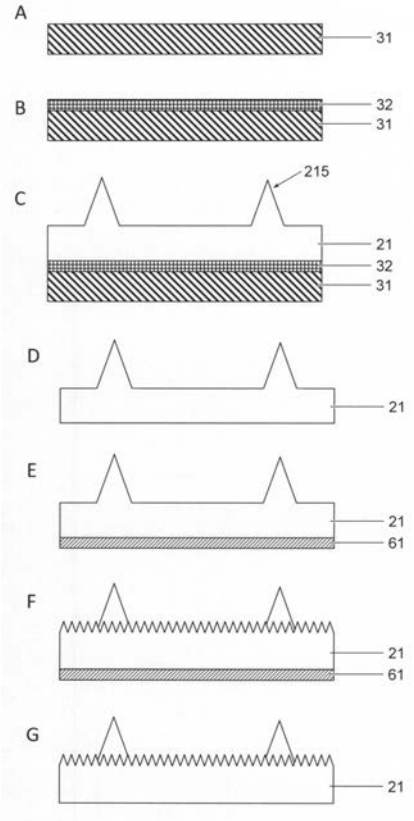
【 図 3 】



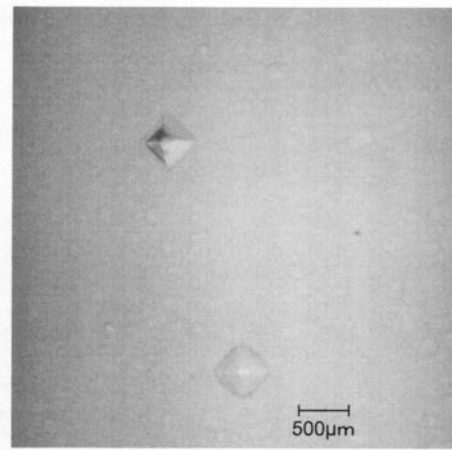
【 図 4 】



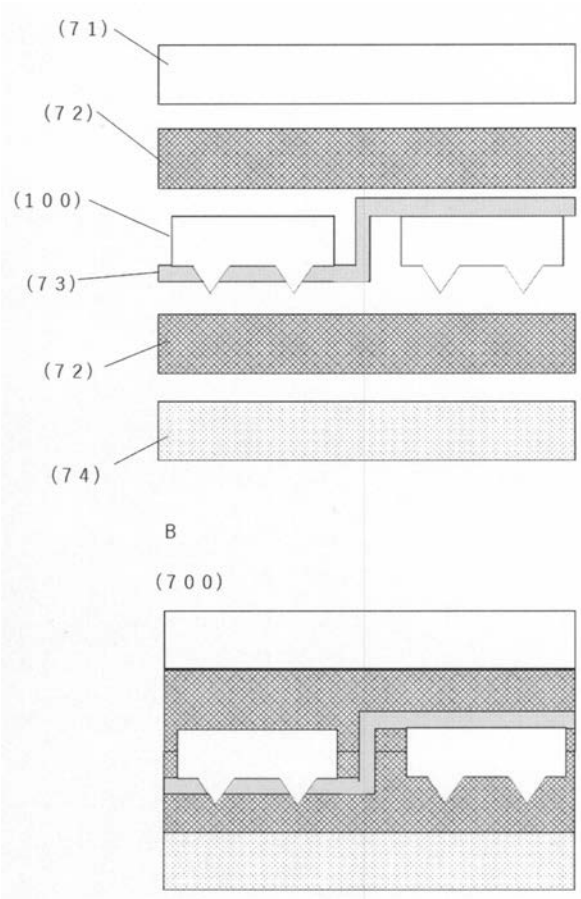
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5F151 AA02 AA05 AA20 BA11 CA15 CB01 CB12 CB13 CB14 CB15
CB21 CB30 DA03 DA04 DA16 FA02 FA03 FA04 FA06 FA14
GA04 HA07 JA04