

(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
2010 年 5 月 14 日(14.05.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/052982 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/067250
- (22) 国際出願日: 2009 年 10 月 2 日(02.10.2009)
- (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 2008-284208 2008 年 11 月 5 日(05.11.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱重工業株式会社(MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西宮 立享(NISHIMIYA, Tatsuyuki) [JP/JP]; 〒8510392 長崎県長崎市深堀町五丁目 7 1 7 番 1 号 三菱重工業株式会社 長崎研究所内 Nagasaki (JP). 宇田和孝(UDA, Kazutaka) [JP/JP]; 〒8510392 長崎県長崎市深堀町五丁目 7 1 7 番 1 号 三菱重工業株式会社 長崎研究所内 Nagasaki (JP). 川添 浩平(KAWAZOE, Kohei) [JP/JP]; 〒8510392 長崎県長

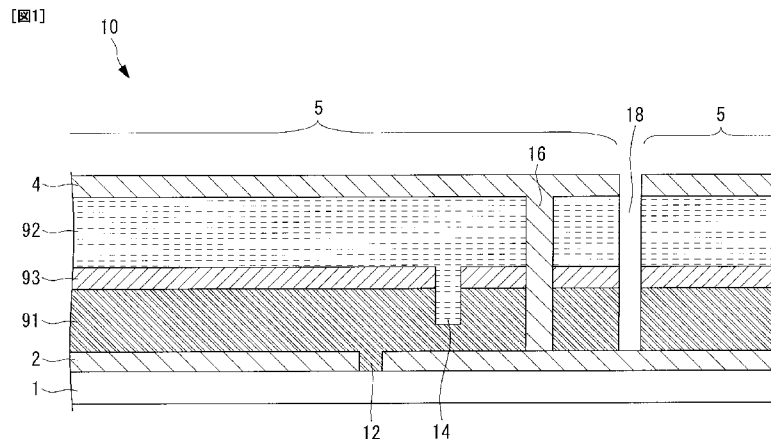
崎市深堀町五丁目 7 1 7 番 1 号 三菱重工業株式会社 長崎研究所内 Nagasaki (JP). 馬場 智義(BABA, Tomoyoshi) [JP/JP]; 〒8510392 長崎県長崎市深堀町五丁目 7 1 7 番 1 号 三菱重工業株式会社 長崎研究所内 Nagasaki (JP). 石出 孝(ISHIDE, Takashi) [JP/JP]; 〒8510392 長崎県長崎市深堀町五丁目 7 1 7 番 1 号 三菱重工業株式会社 長崎研究所内 Nagasaki (JP).

- (74) 代理人: 藤田 考晴, 外(FUJITA, Takaharu et al.); 〒2208137 神奈川県横浜市西区みなとみらい 2 - 2 - 1 横浜ランドマークタワー 3 7 F Kanagawa (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, 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, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION DEVICE MANUFACTURING METHOD AND PHOTOELECTRIC CONVERSION DEVICE

(54) 発明の名称: 光電変換装置の製造方法および光電変換装置



(57) Abstract: Provided is a method for manufacturing a photoelectric conversion device which can effectively prevent leak of current from an intermediate contact layer via an intermediate contact layer separation groove. The method includes: a step for forming a top layer (91) containing amorphous silicon as a main content; a step for forming on the top layer (91), an intermediate contact layer (93) which is electrically and optically connected to the top layer (91); a step for applying a pulse laser to remove the intermediate layer (93) and forming an intermediate contact layer separation groove (14) which reaches the top layer (91) so as to separate the intermediate contact layer (93); and a step for forming a bottom layer (92) containing microcrystal silicon as a main content on the intermediate contact layer (93) and in the intermediate contact layer separation groove (14), the bottom layer (92) being connected electrically and optically to the intermediate contact layer (93). The pulse laser used for separating the intermediate contact layer (93) has a pulse width in the range from 10 ps to 750 ps.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2010/052982 A1



(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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, 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))

中間コンタクト層分離溝を介して中間コンタクト層から電流が漏洩することを可及的に防止した光電変換装置の製造方法を提供する。アモルファスシリコンを主成分とするトップ層(91)を製膜する工程と、トップ層(91)上に、電気的および光学的に接続される中間コンタクト層(93)を製膜する工程と、パルスレーザーを照射して、中間コンタクト層(93)を除去するとともに、トップ層(91)まで到達する中間コンタクト層分離溝(14)を形成して中間コンタクト層(93)を分離する工程と、中間コンタクト層(93)上および中間コンタクト層分離溝(14)内に、電気的および光学的に接続されるとともに、微結晶シリコンを主成分とするボトム層(92)を製膜する工程とを有する。中間コンタクト層(93)を分離するパルスレーザーとして、パルス幅が10ps以上750ps以下とされたパルスレーザーを用いる。

明 細 書

発明の名称： 光電変換装置の製造方法および光電変換装置

技術分野

[0001] 本発明は、例えば薄膜太陽電池とされた光電変換装置の製造方法および光電変換装置に関し、特に、パルスレーザーによって中間コンタクト層が分離される工程を有する光電変換装置の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 従来より、薄膜太陽電池の光電変換効率を向上させるため、複数の光電変換層を積層した構造が知られている。例えば、アモルファスシリコン層と微結晶シリコン層を積層したタンデム型太陽電池が知られている。このタンデム型太陽電池は、光透過性基板上に、透明電極、アモルファスシリコン層、微結晶シリコン層、及び裏面電極を順次積層することによって形成される。そして、アモルファスシリコン層と微結晶シリコン層との間に、電気的および光学的に接続された中間コンタクト層を設け、入射光の一部を反射させて更に光電変換効率向上を図る技術が知られている。

[0003] このようなタンデム型太陽電池では、複数の光電変換セルを直列接続することによって所望の電圧を得る高電圧化を図っている。複数の光電変換セルを直列接続する際には、アモルファスシリコン層、中間コンタクト層及び微結晶シリコン層を貫通する接続溝を形成し、この接続溝内に裏面電極を充填することによって、裏面電極と透明電極とを接続する。

一方、中間コンタクト層は、導電性を有しているため、裏面電極が充填された接続溝と電気的に接続されると、アモルファスシリコン層や微結晶シリコン層で発生した電流が中間コンタクト層を介して接続溝へと漏れてしまう。

そこで、レーザー加工によって中間コンタクト層を分離することで、中間コンタクト層から接続溝への電流の漏洩を防止する技術が提案されている（特許文献 1 及び 2 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2002-261308号公報

特許文献2：特開2006-313872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、レーザー加工によって中間コンタクト層を分離した場合であっても、以下の理由により、依然として中間コンタクト層から電流が漏洩するおそれがある。

中間コンタクト層を分離する際にレーザーを中間コンタクト層およびアモルファスシリコン層に照射すると、レーザーの熱エネルギーをアモルファスシリコン層が吸収し、このアモルファスシリコン層が溶融し、中間コンタクト層を伴って飛散し、中間コンタクト層分離溝が形成される。この中間コンタクト層分離溝を形成する際に、中間コンタクト層分離溝を形成する壁部（底壁含む）では、溶融したアモルファスシリコン層が再結晶化する。この再結晶化した領域は、当初のアモルファスシリコンから変質しているため、低抵抗化すると考えられる。このように低抵抗化した再結晶領域は、電流の新たな漏れ経路となり、電池性能の低下を来してしまう。

[0006] 本発明者等が鋭意検討したところ、このような原因の1つは、レーザー加工の際にナノ秒オーダーのパルス幅を有するパルスレーザーを用いていることにあると判断した。なぜなら、ナノ秒オーダーのパルス幅では、比較的時間間隔が長いため、中間コンタクト層分離溝を形成する壁部への熱拡散が行われ、当該壁部に過剰な再結晶化領域が形成されてしまうからである。

[0007] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであって、中間コンタクト層分離溝を介して中間コンタクト層から電流が漏洩することを可及的に防止した光電変換装置の製造方法および光電変換装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するために、本発明の光電変換装置の製造方法および光電変換装置は以下の手段を採用する。

すなわち、本発明の一態様にかかる光電変換装置の製造方法は、シリコンを主成分とする第1光電変換層を製膜する第1光電変換層製膜工程と、前記第1光電変換層上に、該第1光電変換層に対して電気的および光学的に接続される中間コンタクト層を製膜する中間コンタクト層製膜工程と、レーザーを照射して、前記中間コンタクト層を除去するとともに、前記第1光電変換層まで到達する中間コンタクト層分離溝を形成して該中間コンタクト層を分離する中間コンタクト層分離工程と、前記中間コンタクト層上および前記中間コンタクト層分離溝内に、該中間コンタクト層に対して電気的および光学的に接続されるとともに、シリコンを主成分とする第2光電変換層を製膜する第2光電変換層製膜工程と、を有する光電変換装置の製造方法において、前記中間コンタクト層分離工程は、パルス幅が10ps以上750ps以下とされたパルスレーザーによって行われる。

[0009] レーザーを照射することによって与えられる熱エネルギーにより、中間コンタクト層および第1光電変換層が溶融、飛散し、レーザーの照射部分に溝が形成される。これにより、中間コンタクト層を分離する中間コンタクト層分離溝が形成される。

上記態様では、中間コンタクト層を分離する際に使用するパルスレーザーのパルス幅を10ps以上750ps以下とし、ナノ秒とされた従来のパルス幅に比べて大幅に短くし、第1光電変換層に与えられる熱エネルギーの時間間隔を極めて短くした。これにより、第1光電変換層は、ナノ秒のパルス幅のレーザーに比べて極めて短い時間間隔で溶融飛散させられるので、中間コンタクト層分離溝を形成する壁部に対して過剰に熱が奪われることがない。したがって、中間コンタクト層分離溝を形成する壁部にてシリコンが再結晶化する領域を可及的に小さくすることができる。このように、シリコンが再結晶化されて低抵抗化された領域を小さくすることができるので、中間コ

ンタクト層分離溝を介して漏出する電流を減少させることができる。

第1光電変換層としては、好適には、アモルファスシリコン層が用いられ、第2光電変換層としては、微結晶シリコン層が用いられる。中間コンタクト層としては、GZO（GaドーピングZnO）が好適に用いられる。

[0010] 本発明の一態様にかかる光電変換装置の製造方法では、前記中間コンタクト層分離溝は、前記第1光電変換層の中途位置にて終端している。

[0011] 中間コンタクト層分離溝を第1光電変換層の中途位置にて終端させることとし、第1光電変換層に接続する電極（又は他の中間コンタクト層）まで到達させないこととした。これにより、分離溝を形成する壁部に再結晶化領域が形成されていても、この再結晶化領域が電極（又は中間層）に物理的に接続されることがないので、中間コンタクト層と電極とが電氣的に接続されることはない。

中間コンタクト層分離溝の終端位置は、第1光電変換層に接続する電極（又は他の中間コンタクト層）に再結晶化領域が接触しない位置とされていることが好ましい。

[0012] 本発明の一態様にかかる光電変換装置の製造方法では、前記中間コンタクト層分離工程は、複数の分離穴を部分的に重ね合わせて一連の前記中間コンタクト層分離溝を形成する工程を含み、隣り合う前記分離穴の重なり幅が、該分離穴の直径の0%以上5%以下とされている。

[0013] 10ps以上750ps以下のパルス幅とされたパルスレーザーとされているので、極めて短い時間間隔で熱エネルギーを第1光電変換層に与えることができる。つまり、ナノ秒のパルス幅とされた従来のパルスレーザーに比べて、投入された熱エネルギーが第1光エネルギーに吸収されて拡散する熱拡散を小さく抑えることができるので、中間コンタクト層分離溝を形成する壁部近傍まで十分な熱エネルギーを投入して溝加工に無駄なくエネルギーを用いることができ、分離穴の周縁近傍まで所望深さに形成された分離穴を形成することができる。したがって、隣り合う分離穴の重なり幅を分離穴直径の0%以上5%以下まで小さくすることができ、ひいては加工速度の増大を

図ることができる。

ここで、隣り合う分離穴の重なり幅が0%とは、隣り合う分離穴が接していることを意味する。

[0014] 本発明の一態様にかかる光電変換装置は、シリコンを主成分とする第1光電変換層と、該第1光電変換層に対して電気的および光学的に接続された中間コンタクト層と、該中間コンタクト層に対して電気的および光学的に接続されるとともに、シリコンを主成分とする第2光電変換層とを備え、前記中間コンタクト層を分離するように該中間コンタクト層を貫通するとともに前記第1光電変換層まで到達する中間コンタクト層分離溝が形成された光電変換装置において、前記中間コンタクト層分離溝は、複数の分離穴を重ね合わせて形成された一連の溝とされており、隣り合う前記分離穴の重なり幅が、該分離穴の直径の0%以上5%以下とされている。

[0015] 隣り合う分離穴の重なり幅を分離穴直径の0%以上5%以下まで小さくされているので、加工速度の増大を図ることができる。

ここで、隣り合う分離穴の重なり幅が0%とは、隣り合う分離穴が接していることを意味する。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、中間コンタクト層分離溝を加工する際にパルス幅が10 p s以上750 p s以下とされたパルスレーザーを用いることとしたので、中間コンタクト層分離溝を形成する壁部近傍に生じるシリコンの再結晶化領域を可及的に限定することができ、中間分離溝を介して漏出する電流を抑えることができる。これにより、光電変換装置の効率向上が実現される。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明の一実施形態にかかるタンデム型太陽電池を示した縦断面図である。

[図2]中間コンタクト層分離工程において中間コンタクト層分離溝を形成した状態を示した縦断面図である。

[図3]ピコ秒パルスレーザーのエネルギー密度と加工深さの関係を示したグラ

フである。

[図4A]本発明の一実施形態にかかるピコ秒パルスレーザーを用いた場合であって、分離穴の重なり状態を示した平面図である。

[図4B]本発明の一実施形態にかかるピコ秒パルスレーザーを用いた場合であって、ピコ秒パルスレーザーの溝加工に用いられたエネルギー密度を示したグラフである。

[図5A]本発明の比較例にかかるナノ秒パルスレーザーを用いた場合であって、分離穴の重なり状態を示した平面図である。

[図5B]本発明の比較例にかかるナノ秒パルスレーザーを用いた場合であって、ナノ秒パルスレーザーの溝加工に用いられたエネルギー密度を示したグラフである。

[図6]本実施形態にかかる製造方法によって製造された太陽電池モジュールと、比較例としてナノ秒パルスレーザーを用いて製造された太陽電池モジュールとの効率を比較したグラフである。

発明を実施するための形態

[0018] 以下に、本発明にかかる実施形態について、図面を参照して説明する。

図1には、タンデム型とされたシリコン系薄膜太陽電池（光電変換装置）の縦断面が示されている。

太陽電池10は、ガラス基板（透光性基板）1と、透明電極層2と、トップ層（第1光電変換層）91と、中間コンタクト層93と、ボトム層（第2光電変換層）92と、裏面電極層4とを備えている。本実施形態において、トップ層91は非晶質シリコン系半導体を主として有する光電変換層であり、ボトム層92は結晶質シリコン系半導体を主として有する光電変換層である。

[0019] ここで、「シリコン系」とはシリコン（Si）やシリコンカーバイド（SiC）やシリコンゲルマニウム（SiGe）を含む総称である。また、「結晶質シリコン系」とは、アモルファスシリコン系すなわち非晶質シリコン系以外のシリコン系を意味するものであり、微結晶シリコンや多結晶シリコン

系も含まれる。

[0020] 上記構成の本実施形態の太陽電池 10 は、以下のように製造される。

ガラス基板 1 としては、 1 m^2 以上の面積を有するソーダフロートガラスが用いられる。具体的には、 $1.4\text{ m} \times 1.1\text{ m}$ の大きさとされ、板厚が3.5から4.5 mmのものが用いられる。ガラス基板 1 の端面は、熱応力や衝撃などによる破損防止のために、コーナー面取り加工やR面取り加工が施されていることが好ましい。

[0021] 透明電極層 2 としては、例えば酸化錫膜 (SnO_2) を主成分とする透明電極膜が好適に用いられる。この透明電極膜は、約500 nmから800 nmの膜厚とされ、熱CVD装置にて約500°Cで製膜処理することによって得られる。この製膜処理の際に、透明電極膜の表面には適当な凹凸のあるテクスチャーが形成される。透明電極層 2 として、透明電極膜と基板 1 との間にアルカリバリア膜 (図示されず) を介在させても良い。アルカリバリア膜は、例えば50 nmから150 nmの膜厚とされた酸化シリコン膜 (SiO_2) とされ、熱CVD装置にて約500°Cで製膜処理することによって得られる。

[0022] その後、ガラス基板 1 をX-Yテーブルに設置して、YAGレーザーの第1高調波 (1064 nm) を、透明電極層 2 の膜面側 (図において上方側) から照射する。加工速度に対して適切となるようにレーザーパワーを調整して、透明電極層 2 を発電セル5の直列接続方向に対して垂直な方向 (図において紙面垂直方向) へ、ガラス基板 1 とレーザー光を相対移動させて、透明電極分離溝 12 を形成する。これにより、透明電極層 2 が幅約6 mmから15 mmの所定幅とされた短冊状にレーザーエッチングされる。

[0023] 次に、プラズマCVD装置により、減圧雰囲気をも30から1000 Paとし、基板温度を約200°Cとした条件にて、アモルファスシリコン薄膜からなるp層膜/i層膜/n層膜を順次製膜してトップ層91を形成する (第1光電変換層製膜工程)。トップ層91は、 SiH_4 ガスと H_2 ガスとを主原料としたプロセスガスによって、透明電極層 2 の上に製膜される。太陽光の入

射する側（ガラス基板 1 側）から p 層、i 層、n 層がこの順で積層される。

トップ層 9 1 は、本実施形態では、アモルファス p 層として B ドープしたアモルファス SiC を主とした膜厚 10 nm から 30 nm、アモルファス i 層としてアモルファス Si を主とした膜厚 200 nm から 350 nm、アモルファス n 層としてアモルファス Si に微結晶 Si を含有する p ドープした Si 層を主とした膜厚 30 nm から 50 nm から構成されている。p 層膜と i 層膜の間には、界面特性の向上のためにバッファ層を設けても良い。

[0024] 次に、中間コンタクト層 9 3 として GZO（Ga ドープ ZnO）膜を、トップ層 9 1 上に製膜する（中間コンタクト層製膜工程）。GZO（Ga ドープ ZnO）膜は、20 nm から 100 nm の膜厚とされ、スパッタリング装置により製膜される。中間コンタクト層 9 3 によって、トップ層 9 1 とボトム層 9 2 との間における接触性を改善するとともに電流整合性を得ることができる。中間コンタクト層 9 3 は、半反射膜とされており、ガラス基板 1 から入射した光の一部を反射させることによってトップ層 9 1 における光電変換効率の向上を実現している。

[0025] 次に、ガラス基板 1 を X-Y テーブルに設置して、10 ps から 750 ps のパルス幅を有するパルスレーザー（以下「ピコ秒パルスレーザー」という。）を、透明電極層 2 の膜面側（図において上方側）から照射する。このピコ秒パルスレーザーによって、透明電極分離溝 1 2 と接続溝 1 6 との間に中間コンタクト層分離溝 1 4 を形成する（中間コンタクト層分離工程）。中間コンタクト層分離溝 1 4 は、図 2 に示されているように、トップ層 9 1 のアモルファス i 層 9 1 i にて終端している。この中間コンタクト層分離工程については、後に詳述する。

[0026] 次に、中間コンタクト層 9 3 の上および中間コンタクト層分離溝 1 4 内に、プラズマ CVD 装置によって、減圧雰囲気（3000 Pa 以下、基板温度を約 200℃、プラズマ発生周波数を 40 MHz から 100 MHz とした条件で、微結晶シリコン薄膜からなる微結晶 p 層膜／微結晶 i 層膜／微結晶 n 層膜）を順次製膜してボトム層 9 2 を形成する（第 2 光電変換層製膜工程）。

ボトム層 92 は、本実施形態では、微結晶 p 層として B ドープした微結晶 SiC を主とした膜厚 10 nm から 50 nm、微結晶 i 層として微結晶 Si を主とした膜厚 1.2 μ m から 3.0 μ m、微結晶 n 層として p ドープした微結晶 Si を主とした膜厚 20 nm から 50 nm から構成されている。

[0027] 微結晶シリコン薄膜、特に微結晶 i 層膜をプラズマ CVD 法で形成するにあたり、プラズマ放電電極とガラス基板 1 の表面との距離 d は、3 mm から 10 mm にすることが好ましい。3 mm より小さい場合、大型基板に対応する製膜室内の各構成機器精度から距離 d を一定に保つことが難しくなるとともに、近過ぎて放電が不安定になる恐れがある。10 mm より大きい場合、十分な製膜速度（1 nm/s 以上）を得難くなるとともに、プラズマの均一性が低下しイオン衝撃により膜質が低下する。

[0028] 次に、ガラス基板 1 を X-Y テーブルに設置して、レーザーダイオード励起 YAG レーザーの第 2 高調波（532 nm）を、図の矢印に示すように、ボトム層 92 の膜面側（図において上方側）から照射する。パルス発振：10 から 20 kHz として加工速度に適切となるようにレーザーパワーを調整して、透明電極分離溝 12 から側方に約 50 から 350 μ m 離間した位置に、接続溝 16 を形成する。レーザーはガラス基板 1 側から照射しても良く、この場合はトップ層 91 で吸収されたエネルギーで発生する高い蒸気圧を利用して中間コンタクト層 93 及びボトム層 92 をエッチングできるので、更に安定したレーザーエッチング加工を行うことが可能となる。レーザーエッチングラインの位置は前工程でのエッチングラインと交差しないように位置決め公差を考慮して選定する。

[0029] 次に、裏面電極層 4 として、Ag 膜/Ti 膜をスパッタリング装置により減圧雰囲気、約 150 から 200 °C にて順次製膜する。裏面電極層 4 は、本実施形態では、Ag 膜を約 150 から 500 nm の膜厚とし、これを保護するものとして防食効果の高い Ti 膜を 10 から 20 nm の膜厚でこの順に積層する。あるいは約 25 nm から 100 nm の膜厚を有する Ag 膜と、約 15 nm から 500 nm の膜厚を有する Al 膜との積層構造としても良い。n

層と裏面電極層 4 との接触抵抗低減と光反射向上を目的として、ボトム層 9 2 と裏面電極層 4 との間に G Z O (G a ドープ Z n O) 膜を膜厚 5 0 から 1 0 0 n m で、スパッタリング装置によって製膜しても良い。

[0030] 次に、ガラス基板 1 を X-Y テーブルに設置して、レーザーダイオード励起 Y A G レーザーの第 2 高調波 (5 3 2 n m) を、ガラス基板 1 側 (図において下方側) から照射する。レーザー光がトップ層 9 1 及びボトム層 9 2 で吸収され、このとき発生する高いガス蒸気圧を利用して裏面電極層 4 が爆裂して除去される。レーザーのパルス発振周波数を 1 から 1 0 k H z とし加工速度が適切となるようにレーザーパワーを調整して、透明電極分離溝 1 2 から側方に約 2 5 0 から 4 0 0 μ m 離間した位置に、セル分割溝 1 8 を形成するようにレーザーエッチングする。

[0031] 上記工程の後、裏面電極 4 を覆うように、E V A (エチレン酢酸ビニル重合体) 等の接着充填材シートを介して防水効果の高いバックシートを貼付する工程等を経て、太陽電池が製造される。

[0032] 以下に、上述した中間コンタクト層分離工程について詳述する。

当該工程に用いられるレーザーは、1 0 p s から 7 5 0 p s のパルス幅を有するピコ秒パルスレーザーである。具体的には、パルス幅 1 3 p s 、発振周波数 1 0 k H z 、ビームスポット径 1 2 4 μ m とされたピコ秒パルスレーザーが好適に用いられる。ピコ秒パルスレーザーとしては、代表的なものとして、N d : Y V O 4 レーザー、チタン・サファイアレーザー、ファイバーレーザー等が挙げられる。

[0033] 図 2 に示されているように、中間コンタクト層分離溝 1 4 の終端位置 (底部) は、トップ層 9 1 の i 層 9 1 i 内に位置している。すなわち、中間コンタクト層分離溝 1 4 の終端位置は、トップ層 9 1 の n 層 9 1 n および p 層 9 1 p 内に位置していない。これにより、万が一、中間コンタクト層分離溝 1 4 を形成する壁部 (底部を含む) にアモルファスシリコンの再結晶化領域が形成されたとしても、この再結晶化領域に n 層 9 1 n や p 層 9 1 p のドーパントが拡散されることが防止され、ドーパントによる再結晶化領域の低抵抗

化を回避することができる。再結晶化領域は、透過型電子顕微鏡等で確認することができる。

- [0034] 本発明者等が鋭意検討した結果、ピコ秒パルスレーザーでは、本実施形態で用いられるシリコン系材料（より具体的にはアモルファスシリコン）に対して、ビームエネルギー密度と加工深さに対して、所定の関係があることを見出した。この関係が図3に示されている。加工深さを y (nm)、ビームエネルギー密度を x (J/cm^2) とすると

$$y = -1563.7x^2 + 1377.7x + 15.586 \quad \dots (1)$$

という二次式に表される関係がある。

中間コンタクト層93が70nm厚、トップ層91が250nm厚であることを考慮すると、中間コンタクト層93を貫通してトップ層91を貫通しない範囲として、100から300nm程度の範囲が好適である。この範囲の加工深さは、上式(1)にて精度良く近似される。

- [0035] 中間コンタクト層分離溝14は、図4Aに示されているように、図レーザービームスポット径（例えば124 μm ）程度の直径D1を有する分離穴14aが部分的に重ね合わせられることによって一連に形成されている。同図において、左右方向が中間分離溝14の延在方向となる。

隣り合う分離穴14aの重なり幅B1は、分離穴14aの直径D1の0%以上5%以下とされている。1回のレーザー照射によって加工できる幅はL1 ($D1 - 2 * B1$) に比例するので、重なり幅B1は小さいほど加工速度が向上することになる。これに対して、本発明者等が検討したところ、従来のナノ秒オーダのパルス幅のレーザー（以下「ナノ秒パルスレーザー」という。）では、重なり幅B2（図5A参照）は分離穴14aの直径の10から20%となっていた。

- [0036] ピコ秒レーザーを用いると重なり幅B1が小さくなる理由は以下の通りである。

本実施形態のピコ秒パルスレーザーの場合を示した図4Bと、ナノ秒パルスレーザーの場合を示した図5Bとを比較して説明する。各図において、横

軸はレーザーの光軸を中心とした位置を示し、縦軸は溝加工に用いられたエネルギー密度を示す。

図4B及び図5Bのいずれも、パルスレーザーではレーザー光軸を中心としたガウス分布形状のエネルギー密度を有しているため、レーザーから投入されて溝加工に用いられたエネルギー密度もガウス分布形状となる。しかし、図5Bに示すように、ナノ秒パルスレーザーでは、パルス幅がピコ秒パルスレーザーに比べて長いため、投入されたエネルギーがトップ層91のアモルファスシリコンに吸収されて拡散する熱拡散の量が多くなる。したがって、溝加工に用いられるエネルギー密度はレーザー光軸中心から離間するにつれて大きく減少する。よって、所望深さ d_p を溝加工するために必要なエネルギー密度を満足する領域は、 $L_2 (=D_2 - 2 * B_2)$ に止まる。

これに比べて、ピコ秒パルスレーザーは、比較的パルス幅が短いため、レーザーからエネルギーが投入される時間が短時間にて行われるので、エネルギーが短時間で集中的に投入されるためアモルファスシリコンは即座に熔融飛散する。したがって、壁部のアモルファスシリコンに吸収されて拡散する熱拡散の量を小さく抑えることができる。よって、溝加工に用いられるエネルギー密度はレーザー光軸中心から離間してもあまり減少しない。以上から、所望深さ d_p を溝加工するために必要なエネルギー密度を満足する領域は、 $L_1 (=D_1 - 2 * B_1 > L_2)$ となり、ナノ秒パルスレーザーを用いた加工幅 L_2 よりも大きな加工幅 L_1 を実現することができる。

[0037] 上述した本実施形態によれば、以下の作用効果を奏する。

中間コンタクト層93を分離する際に使用するパルスレーザーのパルス幅を 10 ps 以上 750 ps 以下とし、ナノ秒とされた従来のパルス幅に比べて大幅に短くし、トップ層91に与えられる熱エネルギーの時間間隔を極めて短くした。これにより、トップ層91のアモルファスシリコンは、ナノ秒のパルス幅のレーザーに比べて極めて短い時間間隔で熔融飛散させられるので、中間コンタクト層分離溝14を形成する壁部に対して過剰な熱を奪われることがない。したがって、中間コンタクト層分離溝14を形成する壁部に

てシリコンが再結晶化する領域を可及的に小さくすることができる。このように、シリコンが再結晶化されて低抵抗化された領域を小さくすることができるので、中間コンタクト層分離溝を介して漏出する電流を減少させることができる。

[0038] 中間コンタクト層分離溝 14 をトップ層 9 1 の中途位置にて終端させることとし、トップ層 9 1 に接続する透明電極層 2 まで到達させないこととした。これにより、中間コンタクト層分離溝 14 を形成する壁部に再結晶化領域が形成されていても、この再結晶化領域が透明電極層 2 に物理的に接続されることがないので、中間コンタクト層 9 3 と透明電極層 2 とが電氣的に接続されることはない。

[0039] 10 ps 以上 750 ps 以下のパルス幅とされたパルスレーザーとされているので、極めて短い時間間隔で熱エネルギーをトップ層 9 1 に与えることができる。つまり、ナノ秒のパルス幅とされた従来のパルスレーザーに比べて、投入された熱エネルギーがトップ層 9 1 のアモルファスシリコンに吸収されて拡散する熱拡散を小さく抑えることができるので、分離穴 14 a (図 4 A 参照) の周縁近傍まで十分な熱エネルギーを投入することができ、分離穴 14 a の周縁近傍まで所望深さに形成された分離穴 14 a を形成することができる。したがって、隣り合う分離穴 14 a の重なり幅を分離穴直径の 0 % 以上 5 % 以下まで小さくすることができ、ひいては加工速度の増大を図ることができる。

[0040] 図 6 には、パルス幅 13 ps のピコ秒パルスレーザーを用いた本実施形態にかかる製造方法によって製造された太陽電池モジュールの効率と、比較例として、パルス幅 15 ns のピコ秒パルスレーザーに代えてナノ秒パルスレーザーを用いて製造された太陽電池モジュールの効率とが示されている。同図から分かるように、出力 130 から 135 W の太陽電池モジュールに対して、ナノ秒パルスレーザーを用いた比較例の効率を 1.0 として規格化した場合、ピコ秒パルスレーザーを用いた本実施形態では効率が 1.02 倍に向上 (2 % 向上) した。

[0041] 本実施形態において図 1 に示した太陽電池は、第 1 セル層 9 1 及び第 2 セル層 9 2 から成る発電層が 2 つ積層されたタンデム構造とされているが、本発明はタンデム構造に限定されるものではなく、中間コンタクト層分離溝をレーザー加工する際にシリコン系材料が再結晶化する場合に広く適用できるものであり、例えば、発電層が 3 つ積層され、各発電層間に中間コンタクト層が設けられたトリプル構造に対しても用いることができる。

符号の説明

- [0042] 1 ガラス基板
2 透明電極層
4 裏面電極層
5 発電セル
10 太陽電池（光電変換装置）
14 中間コンタクト層分離溝
14 a 分離穴
91 トップ層（第 1 光電変換層）
92 ボトム層（第 2 光電変換層）
93 中間コンタクト層

請求の範囲

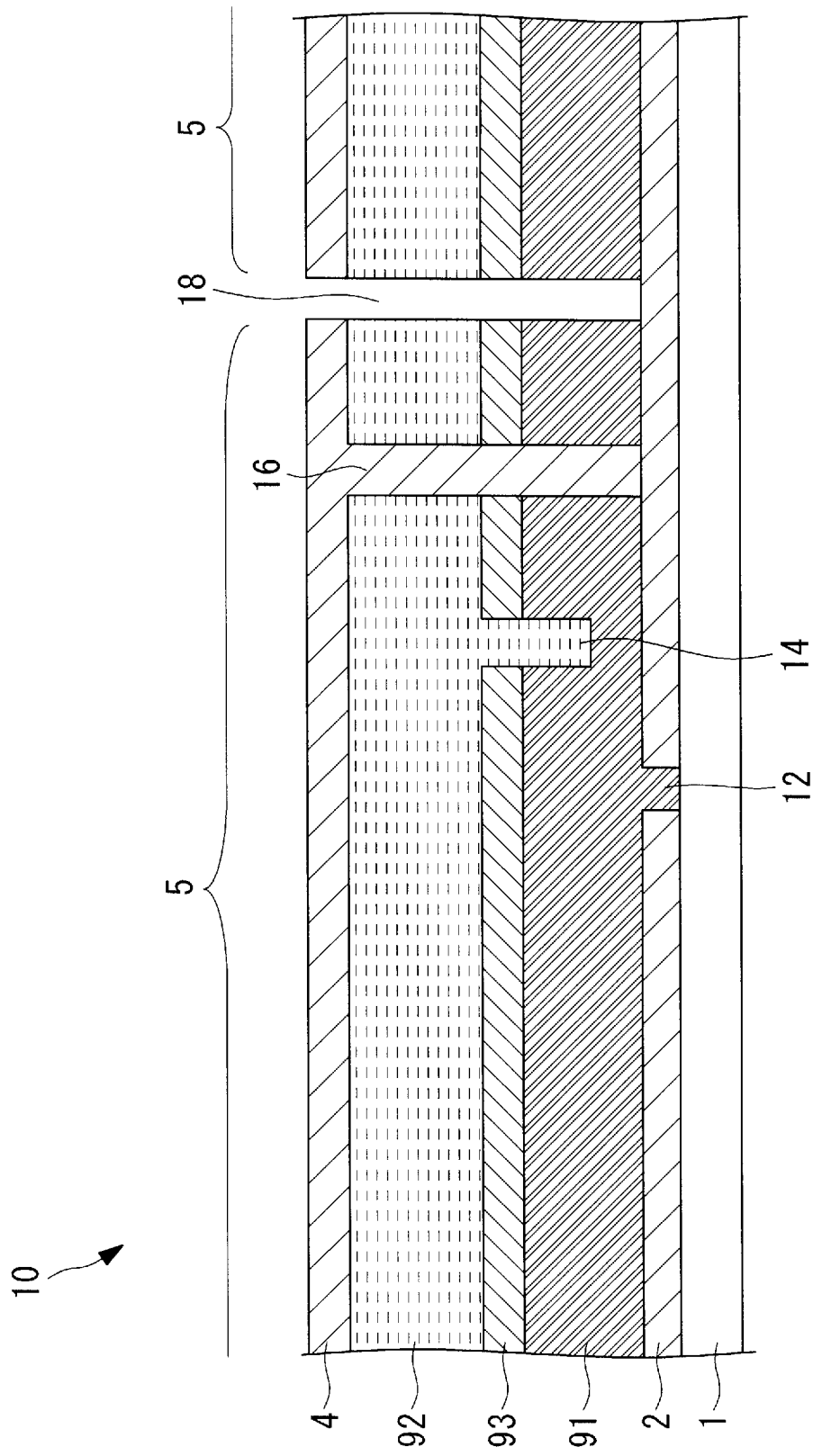
- [請求項1] シリコンを主成分とする第1光電変換層を製膜する第1光電変換層製膜工程と、
- 前記第1光電変換層上に、該第1光電変換層に対して電気的および光学的に接続される中間コンタクト層を製膜する中間コンタクト層製膜工程と、
- レーザーを照射して、前記中間コンタクト層を除去するとともに、前記第1光電変換層まで到達する中間コンタクト層分離溝を形成して該中間コンタクト層を分離する中間コンタクト層分離工程と、
- 前記中間コンタクト層上および前記中間コンタクト層分離溝内に、該中間コンタクト層に対して電気的および光学的に接続されるとともに、シリコンを主成分とする第2光電変換層を製膜する第2光電変換層製膜工程と、
- を有する光電変換装置の製造方法において、
- 前記中間コンタクト層分離工程は、パルス幅が10ps以上750ps以下とされたパルスレーザーによって行われる光電変換装置の製造方法。
- [請求項2] 前記中間コンタクト層分離溝は、前記第1光電変換層の中途位置にて終端している請求項1に記載の光電変換装置の製造方法。
- [請求項3] 前記中間コンタクト層分離工程は、複数の分離穴を部分的に重ね合わせて一連の前記中間コンタクト層分離溝を形成する工程を含み、
- 隣り合う前記分離穴の重なり幅が、該分離穴の直径の0%以上5%以下とされている請求項1又は2に記載の光電変換装置の製造方法。
- [請求項4] シリコンを主成分とする第1光電変換層と、
- 該第1光電変換層に対して電気的および光学的に接続された中間コンタクト層と、
- 該中間コンタクト層に対して電気的および光学的に接続されるとともに、シリコンを主成分とする第2光電変換層と、を備え、

前記中間コンタクト層を分離するように該中間コンタクト層を貫通するとともに前記第 1 光電変換層まで到達する中間コンタクト層分離溝が形成された光電変換装置において、

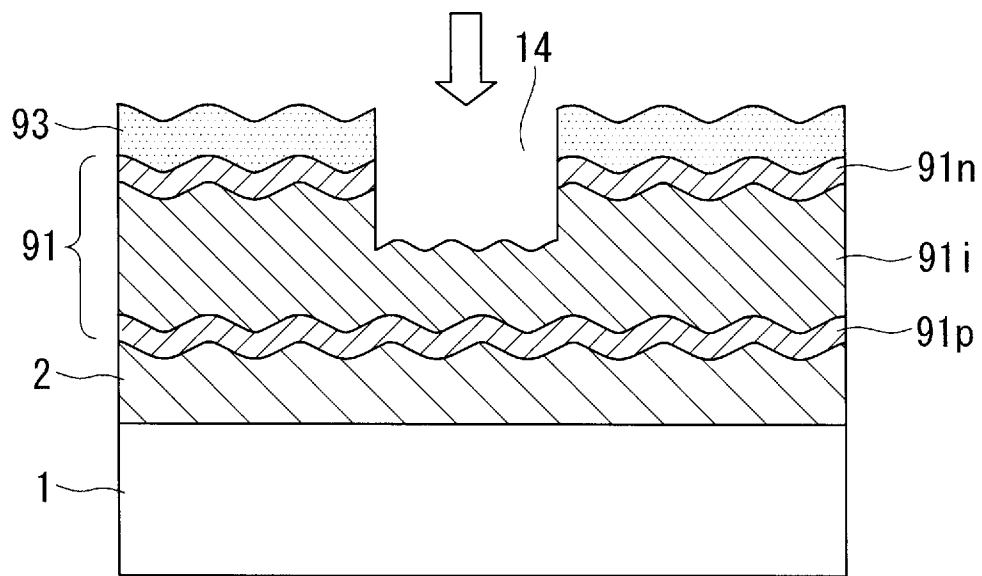
前記中間コンタクト層分離溝は、複数の分離穴を重ね合わせて形成された一連の溝とされており、

隣り合う前記分離穴の重なり幅が、該分離穴の直径の 0 % 以上 5 % 以下とされている光電変換装置。

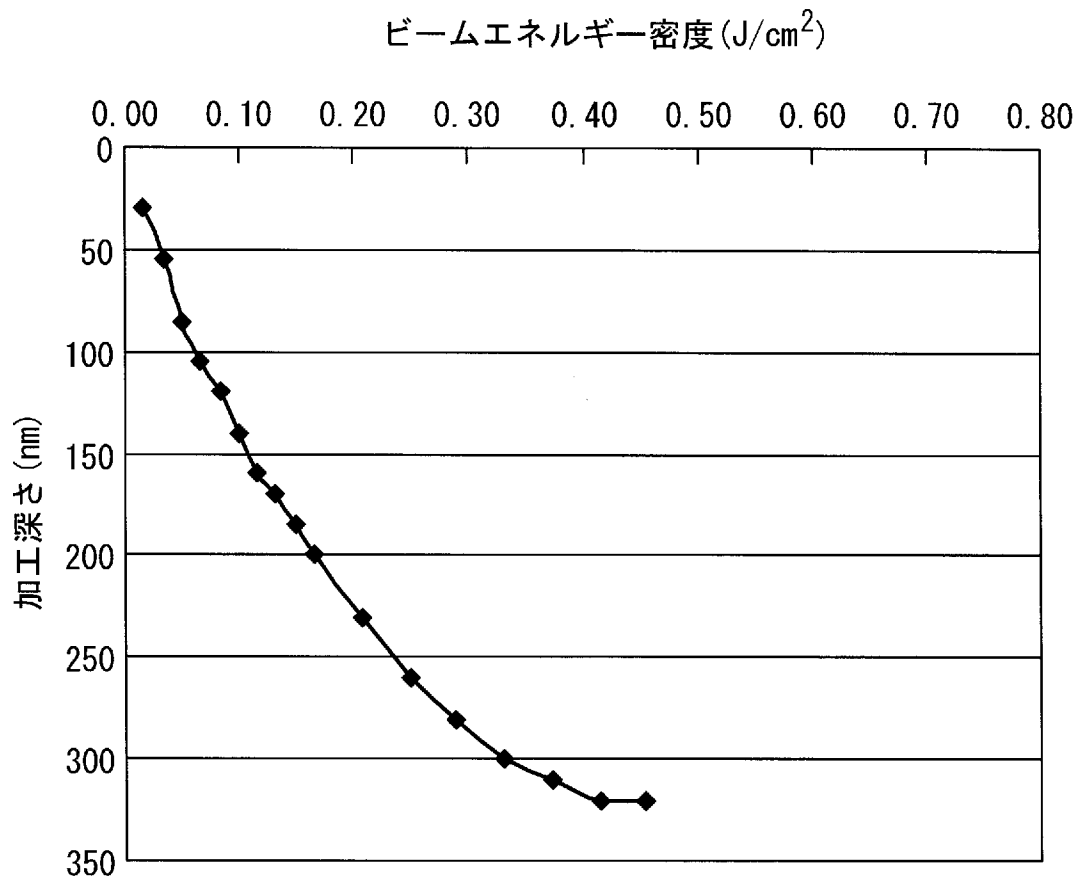
[図1]



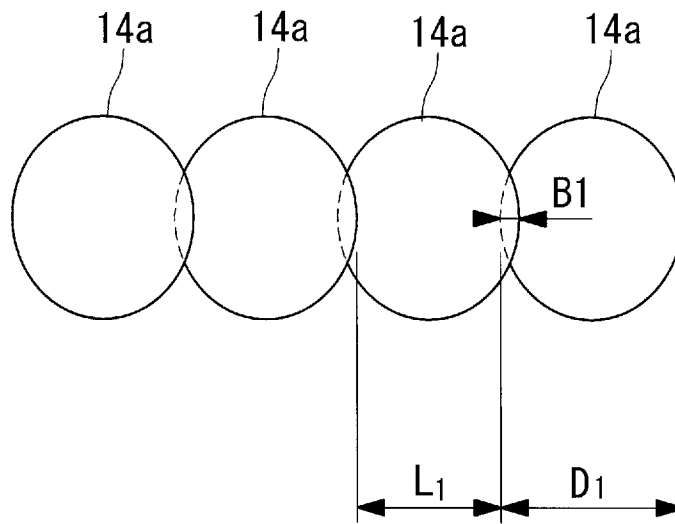
[図2]



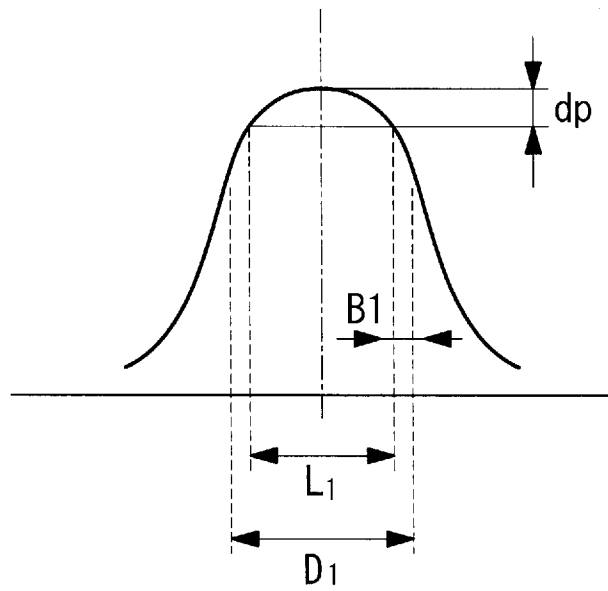
[図3]



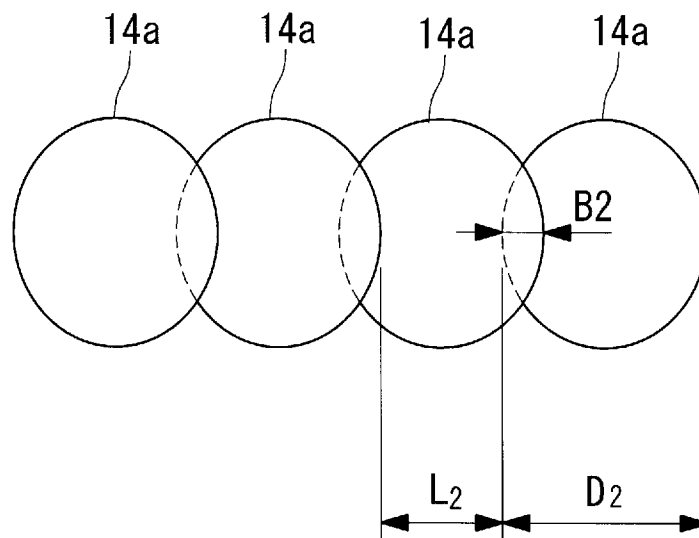
[図4A]



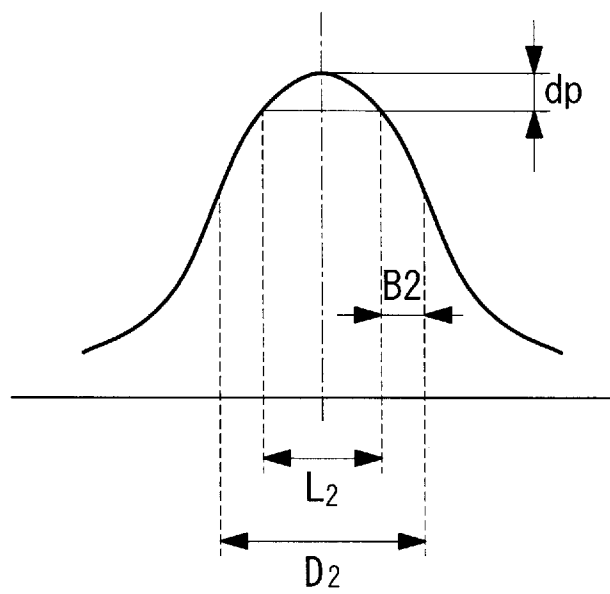
[図4B]



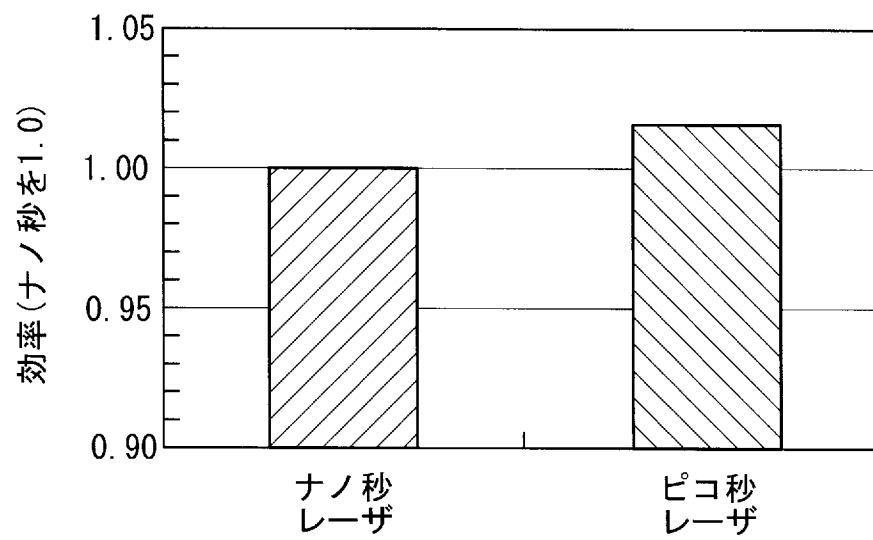
[図5A]



[図5B]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/067250

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

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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.
Y	JP 2006-313872 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 16 November 2006 (16.11.2006), paragraph [0048]; fig. 1 (Family: none)	1-4
Y	JP 2005-101412 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 14 April 2005 (14.04.2005), paragraphs [0012] to [0013] (Family: none)	1-4
Y	JP 5-218472 A (Siemens AG.), 27 August 1993 (27.08.1993), paragraph [0030] & US 5296674 A & EP 536431 A1 & DE 59103714 C	1-4



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
01 December, 2009 (01.12.09)Date of mailing of the international search report
15 December, 2009 (15.12.09)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/067250

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-101413 A (Disco Inc.), 14 April 2005 (14.04.2005), paragraph [0021]; fig. 6 to 7 & US 2005/0067392 A1	3-4
A	JP 2001-274447 A (Kaneka Corp.), 05 October 2001 (05.10.2001), paragraphs [0025], [0031] (Family: none)	2
A	JP 61-6828 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 13 January 1986 (13.01.1986), fig. 7 & US 4650524 A & FR 2566584 A1	3-4
A	JP 62-40986 A (Fuji Electric Corporation Research and development Ltd.), 21 February 1987 (21.02.1987), page 4, lower left column; fig. 4 & US 4734550 A & EP 213546 A2 & DE 3676906 D	3-4
A	JP 8-330617 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 13 December 1996 (13.12.1996), paragraph [0014] (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

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 (I P C))

Int.Cl. H01L31/04

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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
Y	JP 2006-313872 A (三菱重工業株式会社) 2006. 11. 16, 段落【0048】, 図 1 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 2005-101412 A (三洋電機株式会社) 2005. 04. 14, 段落【0012】 - 【0013】 (ファミリーなし)	1-4

☒ 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

0 1 . 1 2 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

1 5 . 1 2 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

加藤 昌伸

2 K

3 7 0 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5

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
Y	JP 5-218472 A (シーメンス アクチエンゲゼルシャフト) 1993. 08. 27, 段落【0030】 & US 5296674 A & EP 536431 A1 & DE 59103714 C	1-4
Y	JP 2005-101413 A (株式会社ディスコ) 2005. 04. 14, 段落【0021】, 図 6-7 & US 2005/0067392 A1	3-4
A	JP 2001-274447 A (鐘淵化学工業株式会社) 2001. 10. 05, 段落【0025】, 【0031】 (ファミリーなし)	2
A	JP 61-6828 A (三洋電機株式会社) 1986. 01. 13, 第 7 図 & US 4650524 A & FR 2566584 A1	3-4
A	JP 62-40986 A (株式会社富士電機総合研究所) 1987. 02. 21, 第 4 頁左下欄, 第 4 図 & US 4734550 A & EP 213546 A2 & DE 3676906 D	3-4
A	JP 8-330617 A (三洋電機株式会社) 1996. 12. 13, 段落【0014】 (ファミリーなし)	1-4