

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5022246号
(P5022246)

(45) 発行日 平成24年9月12日(2012.9.12)

(24) 登録日 平成24年6月22日(2012.6.22)

(51) Int.Cl. F I
H O 1 L 31/04 (2006.01) H O 1 L 31/04 W

請求項の数 7 (全 13 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2008-8444 (P2008-8444) (22) 出願日 平成20年1月17日(2008.1.17) (65) 公開番号 特開2009-170727 (P2009-170727A) (43) 公開日 平成21年7月30日(2009.7.30) 審査請求日 平成22年11月19日(2010.11.19)</p> <p>(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願(平成18年度独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「新エネルギー技術研究開発 太陽光発電システム未来技術研究開発」の委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願)</p>	<p>(73) 特許権者 000000941 株式会社カネカ 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号</p> <p>(74) 代理人 100152571 弁理士 新宅 将人</p> <p>(74) 代理人 100141852 弁理士 吉本 力</p> <p>(72) 発明者 瀬崎 文康 大阪府摂津市鳥飼西5-5-32-101</p> <p>(72) 発明者 市川 満 京都府長岡京市神足3-14-15</p> <p>(72) 発明者 山本 憲治 兵庫県神戸市西区美賀多台1丁目2W1406</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多接合型シリコン系薄膜光電変換装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

中間層を介して直列接続されたシリコン系薄膜光電変換ユニットを備えた多接合型シリコン系薄膜光電変換装置であって、

該中間層が透明酸化物層/金属層/透明酸化物層の順に積層された層からなることを特徴とする多接合型シリコン系薄膜光電変換装置。

【請求項2】

前記金属層が、金、銀、白金、の少なくとも一つからなることを特徴とする請求項1記載の多接合型シリコン系薄膜光電変換装置。

【請求項3】

前記中間層を構成する透明酸化物層が、酸化亜鉛により形成されていることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の多接合型シリコン系薄膜光電変換装置。

【請求項4】

前記中間層を構成する透明酸化物層が、導電性酸素化シリコンにより形成されていることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の多接合型シリコン系薄膜光電変換装置。

【請求項5】

前記透明酸化物層の膜厚が、10以上2000以下であり、且つ、金属層の膜厚が、5以上1000以下であることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の多接合型シリコン系薄膜光電変換装置。

【請求項 6】

前記金属層の膜厚が、10 以上300 以下であることを特徴とする請求項 5 に記載の多接合型シリコン系薄膜光電変換装置。

【請求項 7】

請求項 1 乃至請求項 6 のいずれかに記載の多接合型シリコン系薄膜光電変換装置を製造する方法であって、前記中間層中の金属層が、蒸着法により形成されることを特徴とする、多接合型シリコン系薄膜光電変換装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は中間層を有する多接合型シリコン系薄膜光電変換装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体内部の光電効果を用いて光を電気に変換する光電変換装置が注目され、開発が精力的に行われているが、その光電変換装置の中でもシリコン系薄膜光電変換装置は、低温で大面積のガラス基板やステンレス基板上に形成できることから、低コスト化が期待できる。薄膜光電変換装置は、一般に表面が絶縁性の基板上に順に積層された第一電極と、1つ以上の半導体薄膜光電変換ユニットと、及び第二電極とを含んでいる。ここで、光電変換ユニットは一般的に p 型層、i 型層、及び n 型層の順に積層されてなり、その主要部を占める i 型の光電変換層が非晶質のものは非晶質光電変換ユニットと呼ばれ、i 型層が結晶質のものは結晶質光電変換ユニットと呼ばれている。また、光電変換装置の変換効率を向上させる方法として、2つ以上の光電変換ユニットを積層した、多接合型と呼ばれる構造を採用した光電変換装置が知られている。この方法においては、光電変換装置の光入射側に大きな光学的禁制帯幅を有する光電変換層を含む光電変換ユニットを配置し、その後ろに順に小さなバンドギャップを有する光電変換層を含む光電変換ユニットを1つ以上配置することにより、入射光の広い波長範囲にわたる光電変換を可能にし、入射する光を有効利用することにより装置全体としての変換効率の向上が図られている。

20

【0003】

本願明細書では、相対的に光入射側に配置された光電変換ユニットを前方光電変換ユニットと呼び、これよりも相対的に光入射側から遠い側に隣接して配置された光電変換ユニットを後方光電変換ユニットと呼ぶ。3つ以上の光電変換ユニットを積層した光電変換装置においては、光入射側から2つめ以降に配置された後方光電変換ユニットを前方光電変換ユニットとして、相対的に光入射側から遠い側に隣接して配置された後方光電変換ユニットが複数存在することとなる。上記多接合型構造を採用することで入射光を有効利用できるが、多接合型光電変換装置全体の特性、特に短絡電流密度は積層された各光電変換ユニットの短絡電流密度のうち小さい方の短絡電流密度に制限される。したがって、多接合型光電変換装置全体の特性を向上するためには、それぞれの光電変換ユニットで発生した短絡電流密度のバランスを取る必要がある。

30

【0004】

40

そこで、近年積層された複数の光電変換ユニットの間に光透過性及び光反射性の双方を有し且つ導電性の中間層を介在させる構造を有する積層型の光電変換装置が提案されている。この場合、中間層に到達した光の一部が反射し、中間層よりも光入射側に位置する前方光電変換ユニット内での光吸収量が増加し、その前方光電変換ユニットで発生する電流値を増大させることができる。例えば、非晶質シリコン光電変換ユニットと結晶質シリコン光電変換ユニットからなるハイブリッド型光電変換装置に中間反射層を挿入した場合、非晶質シリコン層の膜厚を増やすことなく非晶質シリコン光電変換ユニットによって発生する電流を増加させることができる。もしくは、同一の電流値を得るために必要な非晶質シリコン層の膜厚を薄くできることから、非晶質シリコン層の膜厚増加に応じて顕著となる光劣化による非晶質シリコン光電変換ユニットの特性低下を押さえることが可能となる

50

。このような中間層では、前方光電変換ユニットで吸収される光の波長領域を選択的に反射し、且つ後方光電変換ユニットで吸収される光の波長領域は選択的に透過することが好ましい。

【0005】

このような光透過性及び光反射性の双方を有し且つ導電性の中間層を挿入した例として、例えば特許文献1においては、導電性酸化シリコン層のみからなる中間層を光電変換ユニット間に挿入することにより光の反射、透過量を制御し、中間層を挿入しない時と比較して短絡電流密度が増加することが開示されている。ところが、導電性酸化シリコン層の屈折率は1.95程度であり、光電変換ユニットを構成するシリコン層の屈折率が3.3程度であることを考えると屈折率差が十分ではないため満足のいく反射特性が得られている訳では無く、また、前方光電変換ユニットで吸収される光の波長領域を選択的に反射し、且つ後方光電変換ユニットで吸収される光の波長領域は選択的に透過するには至っていない。また、特許文献2においては、中間層に複数の材料を交互に積層された多層膜を挿入することを開示している。しかしながら多層膜の一部として多結晶シリコン層を用いており、この場合、光電変換ユニットを構成するシリコン層と同じ材料であり、かつ同じ屈折率であるため、依然十分な反射特性が得られているわけではない。

【特許文献1】特開2005-135987号公報

【特許文献2】特開2001-308354号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上述のように、中間層として十分な反射特性を得るためには前方光電変換ユニットで吸収される光の波長領域を選択的に反射し、且つ後方光電変換ユニットで吸収される光の波長領域は選択的に透過する必要がある。また、電流のパスとして光電変換ユニット間の直列接続が可能になるような導電性および界面接合を形成することが必要であるが、これらを満たす中間層は従来技術では開示されていない。本願発明は以上のような事情を考慮してなされたものであり、本発明により優れた反射特性及び導電性を示す中間層を有することにより、各シリコン系薄膜光電変換ユニットで発生する短絡電流密度を高い値でバランスさせた光電変換効率の高い多接合型シリコン系光電変換装置を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明による多接合型シリコン系薄膜光電変換装置は、中間層を介して直列接続されたシリコン系薄膜光電変換ユニットを備えた多接合型シリコン系薄膜光電変換装置であって、該中間層が透明酸化物層/金属層/透明酸化物層の順に積層された層からなることを特徴とする。

本発明による多接合型シリコン系薄膜光電変換装置の一実施形態は、前記金属層が、金、銀、白金、の少なくとも一つからなることを特徴とする。

本発明による多接合型シリコン系薄膜光電変換装置の一実施形態は、前記中間層を構成する透明酸化物層が、酸化亜鉛または導電性酸化シリコンにより形成されていることを特徴とする。

本発明による多接合型シリコン系薄膜光電変換装置の一実施形態は、前記透明酸化物層の膜厚が、10以上2000以下であり、且つ、金属層の膜厚が、5以上1000以下であることを特徴とする。前記金属層の膜厚は、10以上300以下であることが好ましい。

本発明による多接合型シリコン系薄膜光電変換装置を製造する方法の一実施形態は、前記中間層中の金属層が、蒸着法により形成されることを特徴とする。

【発明の効果】

【0008】

本発明により、中間層において前方光電変換ユニットで吸収される光の波長領域を選択的に反射し、且つ後方光電変換ユニットで吸収される光の波長領域を選択的に透過させる

10

20

30

40

50

ことができ、前方光電変換ユニットへの反射特性が向上するため、短絡電流密度が向上する。以上のような効果により、本発明によれば高性能な多接合型シリコン系光電変換装置を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下において本発明の好ましい実施の形態について図面を参照しつつ説明する。なお本願の各図において、厚さや長さなどの寸法関係については図面の明瞭化と簡略化のため適宜変更されており、実際の寸法関係を表してはいない。また、各図において、同一の参照符号は同一部分または相当部分を表している。

【0010】

図1に、本発明の実施形態の一例による多接合型シリコン系光電変換装置の断面図を示す。透明基板1上に、透明電極層2、前方光電変換ユニット3、中間層4、後方光電変換ユニット5、および裏面電極層6の順に配置されている。なお、図1には光電変換ユニットが前方光電変換ユニットと後方光電変換ユニットの2つで構成された二接合型光電変換装置となっているが、本発明は光電変換ユニットを3段以上積層した多接合型シリコン系光電変換装置にも適用し得る。

【0011】

例えば光入射側から第一光電変換ユニット、第二光電変換ユニット、第三光電変換ユニットの順に配置された3接合型シリコン系光電変換装置において、第一光電変換ユニットと第二光電変換ユニットを、それぞれ前方光電変換ユニットと後方光電変換ユニットと見なし、両者の境界近傍に中間層を設けても良い。あるいは第二光電変換ユニットと第三光電変換ユニットを、それぞれ前方光電変換ユニットと後方光電変換ユニットと見なし、両者の境界近傍に中間層を設けても良い。むしろ、第一光電変換ユニットと第二光電変換ユニットの境界近傍および第二光電変換ユニットと第三光電変換ユニットの境界近傍の両方にシリコン複合層を設けた構造でも良い。3接合型シリコン系光電変換装置としては、例えば第一光電変換ユニットに非晶質シリコン光電変換ユニット、第二光電変換ユニットに非晶質シリコンゲルマニウムあるいは結晶質シリコン系光電変換ユニット、第三光電変換ユニットに非晶質シリコンゲルマニウムあるいは結晶質シリコン系光電変換ユニットを適用する場合などが挙げられるが、組み合わせはこの限りではない。

【0012】

基板側から光を入射するタイプの光電変換装置にて用いられる透明基板1には、ガラス、透明樹脂等から成る板状部材やシート状部材が用いられる。透明電極層2は SnO_2 、 ZnO 等の導電性金属酸化物から成ることが好ましく、CVD、スパッタ、蒸着等の方法を用いて形成されることが好ましい。透明電極層2はその表面に微細な凹凸を有することにより、入射光の散乱を増大させる効果を有することが望ましい。

【0013】

裏面電極層6としては、Al、Ag、Au、Cu、PtおよびCrから選ばれる少なくとも一つの材料からなる少なくとも一層の金属層をスパッタ法または蒸着法により形成することが好ましい。また、光電変換ユニットと金属電極との間に、ITO、 SnO_2 、 ZnO 等の導電性酸化物からなる層を形成しても構わない(図示なし)。

【0014】

光入射側からみて透明電極層2の後方に、複数の光電変換ユニットが配置される。図1のように2つの光電変換ユニットが積層された構造の場合、光入射側に配置された前方光電変換ユニット3には相対的にバンドギャップの広い材料、例えば非晶質シリコン系材料による光電変換ユニットなどが用いられる。その後方に配置された後方光電変換ユニット5には、それよりも相対的にバンドギャップの狭い材料、例えば結晶質を含むシリコン系材料による光電変換ユニットや、非晶質シリコンゲルマニウム光電変換ユニットなどが用いられる。

【0015】

各々の光電変換ユニットは、p型層、実質的に真性な光電変換層であるi型層、および

10

20

30

40

50

n型層から成るp i n接合によって構成されるのが好ましい。このうちi型層に非晶質シリコンを用いたものを非晶質シリコン光電変換ユニット、結晶質を含むシリコンを用いたものを結晶質シリコン光電変換ユニットと呼ぶ。なお、非晶質あるいは結晶質のシリコン系材料としては、半導体を構成する主要元素としてシリコンのみを用いる場合だけでなく、炭素、酸素、窒素、ゲルマニウムなどの元素をも含む合金材料であってもよい。また、導電型層の主要構成材料としては、必ずしもi型層と同質のものである必要はなく、例えば非晶質シリコン光電変換ユニットのp型層に非晶質シリコンカーバイドを用い得るし、n型層に結晶質を含むシリコン層(μc-Siとも呼ばれる)も用い得る。

【0016】

本発明では、前方光電変換ユニットと後方光電変換ユニットとの間に前方光電変換ユニットで吸収できる波長領域の光に対する反射率が高く、前方光電変換ユニットで吸収できない波長領域の光に対する反射率が低くなるような反射特性を有する中間層4を用いている。上記中間層4は透明酸化層4a、金属層4b、透明酸化層4cの繰り返しからなる多層膜を用いることを特徴としており、中間反射層として機能させるためには、前方光電変換ユニット3内の光電変換層と後方光電変換ユニット5内の光電変換層との間のいずれかの位置に配置させる必要がある。また、この中間層4は光電変換ユニット内の導電型層の一部を兼ねることができる場合もある。

10

【0017】

本中間層の透明酸化層としては、酸化錫、酸化亜鉛、ITO、導電性酸素化シリコン層等を用いることが出来るが、特に酸化亜鉛層4a、金属層4b、酸化亜鉛層4c又は導電性酸素化シリコン層4a、金属層4b、導電性酸素化シリコン層4cの繰り返しからなる多層膜を積層して構成してなる多層膜中間層とすることが好ましい。何故なら光反射・散乱層として金属層のみを中間層として用いた場合、光電変換ユニットへ金属層材料が拡散してしまい、良好な電氣的接合が形成出来ない。そこで、金属層材料の拡散を防止し、電氣的接合を形成可能にする酸化亜鉛層や導電性酸素化シリコン層を光電変換ユニットと金属層間に挿入した中間層を用いると良い。

20

【0018】

透明酸化層の形成方法は均一な薄膜が形成される手段であれば特に限定されない。例えば、スパッタリングや蒸着などのPVD法や、各種CVD法などの化学気相法などの他に、透明酸化層の原料を含む溶液をスピコート法やロールコート法、スプレー塗布やディッピング塗布などにより塗布した後に加熱処理などで透明酸化層を形成する方法も挙げられる。

30

【0019】

例えば導電性酸素化シリコンについては、光電変換ユニットを構成するn型μc-Si層のプラズマCVD法による作製時と同様の条件で、追加的にCO₂ガスをチャンバー内へ導入することにより作製することが可能でありプロセス的に有利である。

【0020】

これらの透明酸化層の膜厚は10以上2000以下であることが好ましい。透明酸化層の膜厚が薄い場合は、透明酸化層の導電性が極めて低く光電変換ユニットとの直列接続における障害となる。また透明酸化層の膜厚が厚い場合は、透明性が悪くなり、生産コストも高くなる可能性がある。

40

【0021】

本中間層における金属層には、金、銀、白金からなる少なくとも一つ以上の金属元素より構成される。金属層の形成方法は、特に手段は限定されないが、例えば、スパッタリングや蒸着(抵抗加熱法、高周波誘導法、レーザー照射法、電子ビーム共蒸着法などがある)などのPVD法や、金属ナノ粒子を含む溶液をスピコート法やロールコート法、スプレー塗布やディッピング塗布などにより塗布した後に加熱処理やアッシング処理を施して金属層を形成する方法も挙げられる。特に、蒸着法は、複数の金属種を共蒸着できる点で金属層組成を変化させることができる点で望ましい。

【0022】

50

なお、金属層を形成した後、加熱によりアニールしても良い。

【0023】

金属層の膜厚は5 ~ 1000 が中間層の特性上好ましく、さらに好ましくは10 ~ 300 が良い。膜厚が薄い場合には反射特性が低下する。膜厚が厚い場合は、金属層の透過率が低くなり、後方光電変換ユニットへ光が入射しなくなる。また、蒸着法やスパッタリング法を用いて金属層を形成する場合においても、真空度を高めることにより品質の良い金属層を得ることができる。

【0024】

本発明による金属層は面内連続であっても不連続であっても良い。不連続である場合は、金属層内の径が1 nm ~ 300 nmであることが好ましい。径が1 nmより小さいと前方光電変換ユニットへの反射が少なく、径が300 nmより大きくなると、前方光電変換ユニットへ反射される光の波長が赤外域と長波長になり、後方光電変換ユニットへ入射する光量を減少させてしまう。

【0025】

各層の厚み測定方法：金属層厚みは水晶振動子の振動周波数変化より金属層厚みを求めた。透明中間層およびシリコン層の厚みは、ガラス基板上に単独膜として製膜し、当該厚みを分光エリプソメーターを用いて分光学的に厚みを求める方法や、ガラス基板上にテープ等を貼って製膜されない部分を予め準備しておく。その後、製膜を行い、テープ貼付部分と製膜部分との厚みの差を段差計や原子間力顕微鏡(AFM)などを用いて求める。

【実施例】

【0026】

以下においては、上述の実施の形態に対応する積層構造を含む多接合型シリコン系光電変換装置の製造方法の実施例として、非晶質シリコン光電変換ユニットと結晶質シリコン光電変換ユニットとが積層された2スタック型スーパーストレート構造の多接合型シリコン系光電変換装置を挙げ、比較例と比較しつつ詳細に説明する。各図において同様の部材には同一の参照符号を付し、重複する説明は省略する。また、本発明はその趣旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0027】

(実施例1)

図1を参照して説明された第一の実施の形態に対応して、実施例1としての多接合シリコン太陽電池が作製された。透明基板1にはガラスを用い、透明電極層2には SnO_2 を用いた。この際の透明電極層2の膜厚は800 nm、シート抵抗は10オーム/、ヘイズ率は15 ~ 20%とした。この上に、ポロンドープのp型シリコンカーバイド(SiC)層を10 nm、ノンドープの非晶質シリコン光電変換層を200 nm、リンドープのn型 $\mu\text{c-Si}$ 層を20 nmの膜厚で、それぞれプラズマCVD法により製膜した。これにより、前方光電変換ユニットであるpin接合の非晶質シリコン光電変換ユニット3を形成した。

【0028】

さらに非晶質シリコン光電変換ユニット3の上に中間層4を形成した。まず、非晶質シリコン光電変換ユニット3を形成した基板をプラズマCVD装置から大気中に取り出した後で、スパッタ法により酸化亜鉛からなる透明酸化物層4aを形成するスパッタ装置の製膜室に投入した。スパッタターゲットとして酸化亜鉛中に2 wt%のAlを添加したものである。スパッタガスとしてArガスを導入し、基板を150 に加熱、圧力を0.27 Paとした上で、DCスパッタ法により酸化亜鉛を膜厚600 で形成した。なお酸化亜鉛層4aを分光エリプソメトリ法にて測定したところ、波長600 nmでの屈折率は2.1であった。

【0029】

透明酸化物層4aを形成した基板を製膜室から大気中に取り出した後で、電子ビーム共蒸着法により銀層4bを形成するために電子ビーム共蒸着装置に投入した。基板温度25、200 Wの電力により、銀を原料にして膜厚150 の銀層4bを形成した。次いで

10

20

30

40

50

、銀層 4 b を形成した基板を電子ビーム共蒸着装置から大気中に取り出した後、オープンに入れ、150℃、窒素雰囲気下で30分アニールした。該オープンから取り出した後に、スパッタ装置に投入し透明酸化層 4 c として、同様の方法により酸化亜鉛層を DC スパッタ法により膜厚 200 nm 形成した。

【0030】

さらに前記中間層 4 を形成した基板を製膜室から大気中に取り出しプラズマ CVD 装置に投入した。そして前記中間層 4 の上にボロンドープの p 型微結晶シリコン層を 15 nm、ノンドープの結晶質シリコン光電変換層を 2.5 μm、リンドープの n 型微結晶シリコン層を 20 nm の膜厚でそれぞれプラズマ CVD 法により製膜した。これにより、後方光電変換ユニットである p i n 接合の結晶質シリコン光電変換ユニット 5 を形成した。さらに後方光電変換ユニット 5 の上に、裏面電極層 6 として ZnO 膜を 80 nm、Ag 膜を 300 nm の膜厚で、それぞれスパッタ法により形成した。以上のようにして得られた多接合シリコン太陽電池から 1 cm 角の受光面積を有する光電変換ユニットを分離し、前方光電変換ユニットへの入射光量を評価するために分光感度特性を測定したところ、図 4 のような結果となった。なおグラフは後に述べる比較例 1 の結果において最大感度の値を 1 とした場合の規格値で示されている。また、これらの感度スペクトルより分光感度電流を算出したところ、14.4 mA/cm² であった。分光感度電流を纏めたものを表 1 に示す。

【0031】

(実施例 2)

図 1 を参照して説明された第一の実施の形態に対応して、実施例 2 としての多接合シリコン太陽電池が作製された。透明基板 1 にはガラスを用い、透明電極層 2 には SnO₂ を用いた。この際の透明電極層 2 の膜厚は 800 nm、シート抵抗は 10 オーム/□、ヘイズ率は 15 ~ 20 % とした。この上に、ボロンドープの p 型シリコンカーバイド (SiC) 層を 10 nm、ノンドープの非晶質シリコン光電変換層を 300 nm、リンドープの n 型 μc-Si 層を 20 nm の膜厚で、それぞれプラズマ CVD 法により製膜した。これにより、前方光電変換ユニットである p i n 接合の非晶質シリコン光電変換ユニット 3 を形成した。

【0032】

さらに非晶質シリコン光電変換ユニット 3 の上に中間層 4 を形成した。まず、非晶質シリコン光電変換ユニット 3 を形成した基板を大気中に取り出すことなく、プラズマ CVD 装置にて導電性酸素化シリコン層からなる透明酸化層 4 a を形成した。このときの製膜条件については、プラズマの励起周波数を 13.56 MHz、基板温度を 150℃、反応室内圧力を 666 Pa として形成した。プラズマ CVD 反応室内に導入される原料ガスとして SiH₄、PH₃、CO₂、および H₂ を用いた。以上の条件で 600 nm の導電性酸素化シリコン層 4 a を製膜した。なお導電性酸素化シリコン層 4 a を分光エリプソメトリ法にて測定したところ、波長 600 nm での屈折率は 1.95 であった。

【0033】

その後、製膜室から大気中に取り出し、抵抗加熱式蒸着装置により金属層 4 b を形成した。金属種には金を用いた。基板温度 250℃、100 A の投入電流により、金を蒸着させて、金膜を膜厚 20 nm 形成した。金属層 4 b を形成した基板を再び大気中に取り出し、プラズマ CVD 装置の製膜室に入れ、透明酸化層 4 c として導電性酸素化シリコン層をプラズマ CVD 法により膜厚 200 nm 形成した。

【0034】

さらに前記中間層 4 を形成した基板を製膜室から大気中に取り出すことなく、前記中間層 4 の上にボロンドープの p 型微結晶シリコン層を 15 nm、ノンドープの結晶質シリコン光電変換層を 2.5 μm、リンドープの n 型微結晶シリコン層を 20 nm の膜厚で、それぞれプラズマ CVD 法により製膜した。これにより、後方光電変換ユニットである p i n 接合の結晶質シリコン光電変換ユニット 5 を形成した。さらに後方光電変換ユニット 5 の上に、裏面電極層 6 として ZnO 膜を 80 nm、Ag 膜を 300 nm の膜厚で、それ

10

20

30

40

50

ぞれスパッタ法により形成した。以上のようにして得られた多接合シリコン太陽電池から1 cm角の受光面積を有する光電変換ユニットを分離し、分光感度特性を測定したところ図4のような結果となった。また、これらの感度スペクトルより分光感度電流を算出したところ、 14.9 mA/cm^2 であった。分光感度電流を纏めたものを表1に示す。

【0035】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
分光感度電流(mA/cm ²)	14.4	14.9	測定不可	11.4	12.4	12.3

10

20

30

40

(比較例 1)

同じく図 2 に示す構成の多接合型薄膜シリコン太陽電池を比較例 1 として作製した。こ

50

の場合、中間層4が金属種として銀を選択し、膜厚10nmの銀層のみによって形成されていることのみにおいて実施例1および2と異なっていた。すなわち、非晶質シリコン光電変換ユニット3を形成後、基板を製膜室から大気中に取り出し、透明酸化層4aを製膜することなく、銀層4bを形成するために電子ビーム共蒸着装置に投入した。基板温度25℃、200Wの電力により、銀を原料にして銀層を膜厚10nm形成した。次いで、銀層4bを形成した基板を電子ビーム共蒸着装置から大気中に取り出した後、オープンに入れ、150℃、窒素雰囲気下で30分アニールした。透明酸化層4cは製膜しなかった。基板を製膜室から大気中に取り出し、プラズマCVD装置にて、同様の条件により結晶質シリコン光電変換ユニット5を形成した。さらに結晶質シリコン光電変換ユニット5の上に、裏面電極層6を形成した。そして同様の方法により分光感度特性を測定したところ、光電変換装置として動作しなかった。この原因として、銀層は光電変換ユニット内へ拡散し、シリーズ抵抗が高くなり直列接続を形成できないことが考えられる。よって、本発明により銀層の前後に導電性の透明酸化層を挿入することで電気的な接続が可能となることが確認された。

10

【0036】

(比較例2)

同じく図3に示す構成の多接合型薄膜シリコン太陽電池を比較例2として作製した。この場合、中間層4が挿入されていないことのみにおいて実施例1および2と異なっていた。その分光感度特性を測定したところ図1のような結果となった。また、これらの感度スペクトルより分光感度電流を算出したところ、 11.4 mA/cm^2 であった。結果を表1にまとめる。以上の結果について、実施例1の分光感度電流は 14.4 mA/cm^2 、実施例2の分光感度電流は 14.9 mA/cm^2 であったことから、本発明により中間層が無い時と比較して分光感度電流が30%程度向上することが確認された。

20

【0037】

(比較例3)

同じく図2に示す構成の多接合型薄膜シリコン太陽電池を比較例3として作製した。この場合、中間層4が酸化亜鉛層のみによって形成されていることのみにおいて実施例1および2と異なっていた。すなわち、非晶質シリコン光電変換ユニット3を形成後、基板を製膜室から大気中に取り出し、スパッタ装置の製膜室に投入した。そして酸化亜鉛層のみからなる中間層4を膜厚800nmにて形成した。なお酸化亜鉛層の屈折率を分光エリブソメトリ法にて測定したところ、波長600nmでの屈折率は2.1であった。続いて基板を製膜室から大気中に取り出しCVD装置の製膜室に投入した。そして同様の方法により結晶質シリコン光電変換ユニット5を形成した。さらに結晶質シリコン光電変換ユニット5の上に、裏面電極層6を形成した。そして同様の方法により分光感度特性を測定したところ図1のような結果となった。また、これらの感度スペクトルより分光感度電流を算出したところ、 12.4 mA/cm^2 であった。結果を表1にまとめる。以上の結果について、実施例1の分光感度電流は 14.4 mA/cm^2 、実施例2の分光感度電流は 14.9 mA/cm^2 であったことから、本発明により分光感度電流が20%程度向上している。よって金属層を中間層として用いることにより反射特性が優れた中間層が形成されたことが確認された。

30

40

【0038】

(比較例4)

同じく図2に示す構成の多接合型薄膜シリコン太陽電池を比較例4として作製した。この場合、中間層4が導電性酸化シリコン層のみによって形成されていることのみにおいて実施例1および2と異なっていた。すなわち、非晶質シリコン光電変換ユニット3を形成後、基板を製膜室から大気中に取り出すことなく導電性酸化シリコン層のみからなる中間層4を膜厚800nmにて形成した。なお導電性酸化シリコン層を分光エリブソメトリ法にて測定したところ、波長600nmでの屈折率は1.95であった。そして基板を製膜室から大気中に取り出すことなく同様の方法により結晶質シリコン光電変換ユニット5を形成した。さらに結晶質シリコン光電変換ユニット5の上に、裏面電極

50

層6を形成した。そして同様の方法により分光感度特性を測定したところ図1のような結果となった。また、これらの感度スペクトルより分光感度電流を算出したところ、 12.3 mA/cm^2 であった。結果を表1にまとめる。以上の結果について、実施例1の分光感度電流は 14.4 mA/cm^2 、実施例2の分光感度電流は 14.9 mA/cm^2 であったことから、本発明により分光感度電流が21%程度向上している。よって金属層を中間層として用いることにより反射特性が優れた中間層が形成されたことが確認された。

【図面の簡単な説明】

【0039】

【図1】本発明による多接合型シリコン系光電変換装置の構造断面図

【図2】比較例における多接合型シリコン系光電変換装置の構造断面図

10

【図3】比較例における多接合型シリコン系光電変換装置の構造断面図

【図4】本発明における多接合型シリコン系光電変換装置の分光感度特性

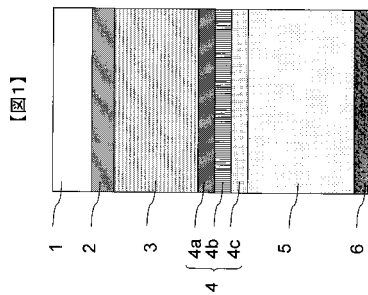
【符号の説明】

【0040】

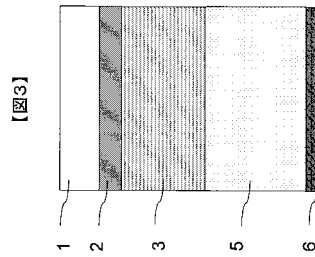
- 1 透明基板
- 2 透明電極層
- 3 前方光電変換ユニット
- 4 中間層
- 4 a 透明酸化物層
- 4 b 金属層
- 4 c 透明酸化物層
- 5 後方光電変換ユニット
- 6 裏面電極層

20

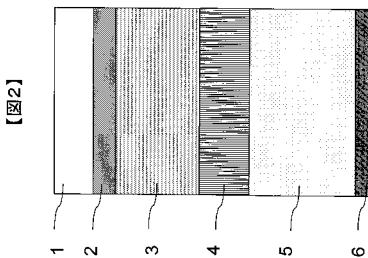
【図1】



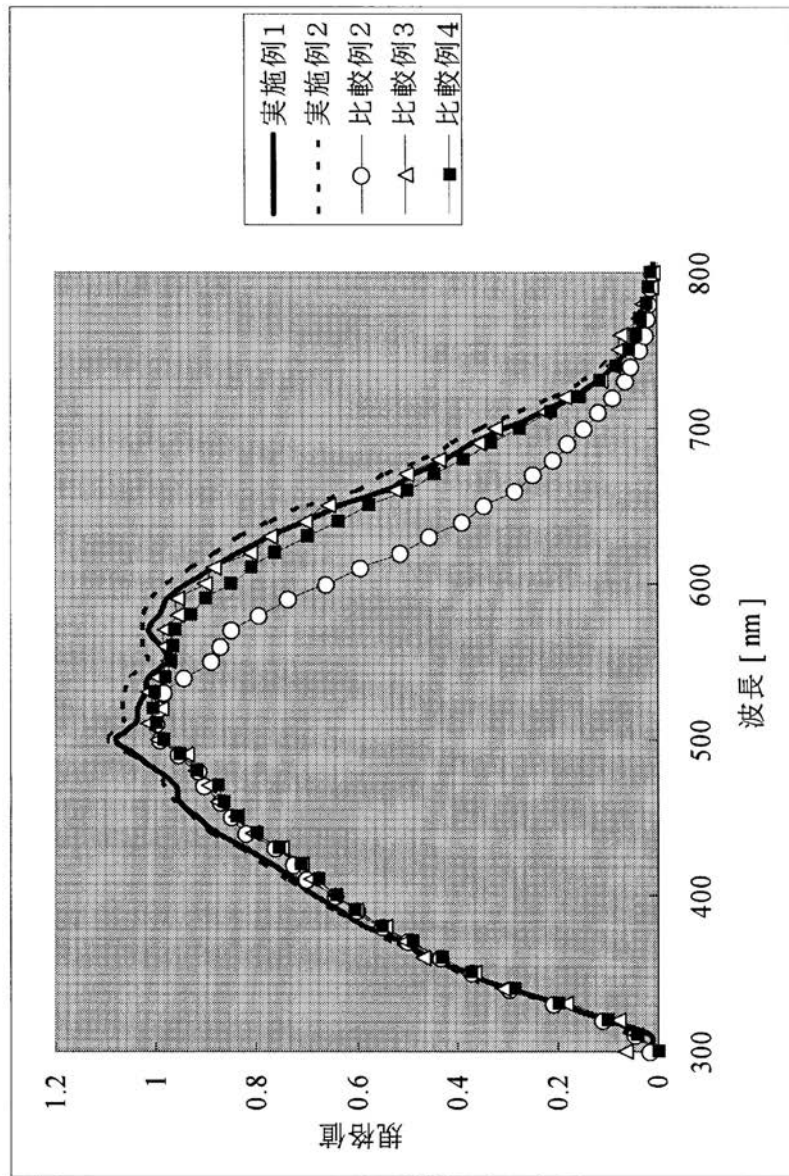
【図3】



【図2】



【図4】



【図4】

フロントページの続き

審査官 濱田 聖司

- (56)参考文献 実開昭63-50149(JP,U)
特開2003-142709(JP,A)
特開昭60-211987(JP,A)
特開昭63-157482(JP,A)
特開2006-310348(JP,A)
特開2006-319068(JP,A)
特開2002-363744(JP,A)
特開2009-147172(JP,A)

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