

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
H01L 31/04



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98108941.0

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1156024C

[22] 申请日 1998.5.18 [21] 申请号 98108941.0

[30] 优先权

[32] 1997.5.16 [33] JP [31] 143078/1997

[71] 专利权人 株式会社半导体能源研究所

地址 日本神奈川县

共同专利权人 TDK 株式会社

[72] 发明人 师冈久雄 栗原克树 三浦贵光

松濑充贵 山田宽 晃井康行

审查员 高 伟

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

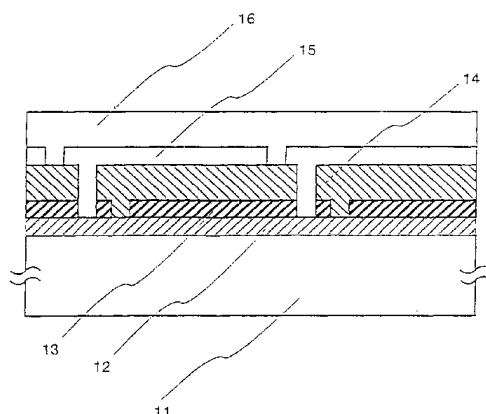
代理人 吴增勇 张志醒

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 2 页

[54] 发明名称 太阳能电池及其制造方法

[57] 摘要

在包括设置在柔性基片(11)上并由非单晶硅薄膜叠层构成的光电转换层(14)的太阳能电池中,柔性基片(11)具有 2.0ppm/℃至 10.0ppm/℃的线性热膨胀系数。这时,柔性基片(11)与光电转换层(14)的线性热膨胀系数可互相很接近,从而减小了制造步骤中和制造步骤后的翘曲和变形。还有,由于也减小了施于光电转换层(14)的应力,所以,能够提高光电转换效率。



ISSN 1008-4274

1.包括柔性基片和设置在柔性基片上并由含非单晶硅薄膜叠层构成的光电转换层的太阳能电池，其特征在于：

5 所述柔性基片具有 2.0ppm/°C 至 10.0ppm/°C 的线性热膨胀系数。

2.如权利要求 1 所述的太阳能电池，其特征在于：

所述柔性基片由含铁和镍的合金制成，以及

所述合金的镍含量为 30 wt% 至 51 wt%。

3.如权利要求 1 所述的太阳能电池，其特征在于：

10 所述柔性基片由含铁、镍和钴的合金制成。

4.根据权利要求 1 的太阳能电池，其特征在于：

所述柔性基片包括芳族聚酰胺树脂。

5.如权利要求 1 所述的太阳能电池，其特征在于，所述柔性基片包括含镍和铁的合金。

15 6.如权利要求 1 所述的太阳能电池，其特征在于，所述柔性基片的线性热膨胀系数在 2.0 至 5.0ppm/°C 范围。

7.如权利要求 2 所述的太阳能电池，其特征在于，所述柔性基片的线性热膨胀系数在 2.0 至 5.0ppm/°C 范围。

20 8.如权利要求 2 所述的太阳能电池，其特征在于，所述合金主要由镍 和铁构成。

9.如权利要求 3 所述的太阳能电池，其特征在于，所述合金主要由铁、镍和钴构成。

10.如权利要求 3 所述的太阳能电池，其特征在于，所述柔性基片的线性热膨胀系数在 2.0 至 5.0ppm/°C 范围。

25 11.一种光电转换装置，其特征在于包括：

含镍和铁的合金基片；

在所述合金基片上形成的绝缘膜；

形成在所述绝缘膜上的含非单晶硅的光电转换层；

其中所述合金基片的线性热膨胀系数在 2.0 至 10.0ppm/°C。

30 12.如权利要求 11 所述的光电转换装置，其特征在于，所述合金

基片的厚度为 50 至 300 μm 。

13.如权利要求 11 所述的光电转换装置，其特征在于，所述绝缘膜含有树脂。

5 14.如权利要求 11 所述的光电转换装置，其特征在于，所述光电转换层包括叠置在所述绝缘膜上的 N 型半导体层、I 型半导体层和 P 型半导体层。

太阳能电池及其制造方法

5 技术领域

本发明涉及包括设置在柔性基片上且由非单晶硅薄膜叠层构成的光电转换层的柔性太阳能电池。

背景技术

10 人们一直在大力开发太阳能电池作为促进节能的电力资源。在太阳能电池中，包括主要由如无定形薄膜、微晶薄膜和多晶薄膜等非单晶硅薄膜叠层构成的光电转换层的太阳能电池，具有可以用低成本制造的特征。

人们知道主要利用无定形硅薄膜作为光电转换层和利用柔性基片形成的柔性太阳能电池。

15 由于柔性太阳能电池重量轻，且可自由弯曲，人们可以想到所述太阳能电池褷于布料、帐篷等的应用。

作为用于柔性太阳能电池的具有柔性的基片，除PET(聚对苯二甲酸乙二酯)、PEN(聚萘二甲酸乙二酯)、聚酰亚胺、PES(聚酯硫化物)等的树脂基片外，还使用不锈钢金属基片。

20 不锈钢基片具有这样的优点：可以用低成本获得其诸如抗拉强度的强度比树脂基片的大的基片。

然而，当使用不锈钢基片时，已有这样的情况：在制造步骤中引起变形，或制造后柔性太阳能电池向基片侧翘曲、以致很难褷于平面区域，这样的太阳能电池作为商品不具吸引力。

25 发明内容

本发明的一个目的在于：在通过在基片上提供非单晶硅薄膜构成的太阳能电池中，通过减小在制造太阳能电池的步骤之间和之后引起的变形和翘曲，改善太阳能电池的平面性。

30 为达到上述目的，按照本发明的一个方面，太阳能电池包括设置在柔性基片之上且由非单晶硅薄膜叠层构成的光电转换层，其中，柔性基片的线性热膨胀系数为百万分之 $2.0/^{\circ}\text{C}$ ($2.0\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$)至百万分之

10.0/°C (10.0ppm/°C)。

按照本发明的另一方面，太阳能电池包括设置在柔性基片之上且由非单晶硅薄膜叠层构成的光电转换层，其中，柔性基片由铁镍合金制成，而合金的镍含量为30重量百分比(wt%)至50重量百分比(wt%)。

5 按照本发明的另一方面，太阳能电池包括设置在柔性基片之上且由非单晶硅薄膜叠层构成的光电转换层，其中，柔性基片由铁镍合金制成，柔性基片的线性热膨胀系数为2.0ppm/°C至10.0ppm/°C，而合金的镍含量为30wt%至50wt%。

合金的镍含量最好为31wt%至41wt%。

10 按照本发明的另一方面，太阳能电池包括设置在柔性基片之上且由非单晶硅薄膜叠层构成的光电转换层，其中，柔性基片由铁镍合金制成，控制合金的镍含量，使得施于光电转换层上的张力变小。

按照本发明的另一方面，还公开了一种光电转换装置，其特征在于包括：含镍和铁的合金基片；在所述合金基片上形成的绝缘膜；形成在所述绝缘膜上的含非单晶硅的光电转换层；其中所述合金基片的
15 线性热膨胀系数在2.0至10.0ppm/°C。

本申请者发现在包括由非单晶硅薄膜构成的光电转换层的柔性太阳性电池中，如果使用了具有线性热膨胀系数为2.0ppm/°C至10.0ppm/°C (20°C)，最好为2.0ppm/°C至5.0ppm/°C (20°C)的基片，可
20 大大减小制造后的翘曲和变形。

还有，本申请者发现当使用此类基片时，所制造的柔性太阳能电池的光电转换效率比使用树酯基片或不锈钢基片的传统柔性太阳能电池提高几个百分点。

下面将考虑这些发现。首先，在构成太阳能电池的光电转换层的非单晶硅薄膜层中，由于薄膜中晶体成分的比例高，而薄膜的氢含量低，所以，薄膜的线性热膨胀系数接近单晶硅（体积(bulk)）的线性热膨胀系数(2.3ppm/°C至2.6ppm/°C (20°C))。
25

可以指望，构成太阳能电池的光电转换层的非单晶硅薄膜的实际的线性热膨胀系数为(2.5ppm/°C至5ppm/°C (20°C))。

30 这样，比如，如果使用具有2.0ppm/°C至10.0ppm/°C (20°C)的线性热膨胀系数的基片，特别是使用具有比树酯基片或不锈钢基片的线

性热膨胀系数小的 $2.0\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 至 $5.0\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ (20°C) 的线性热膨胀系数的基片, 则基片的线性热膨胀系数接近非单晶硅薄膜的系数。

结果是, 减小了在非单晶硅薄膜制造步骤中, 在大约 20°C 至 500°C 加热和随后冷却至室温的过程中温度变化引起的变形或翘曲。可以指望, 由于难以向非单晶硅薄膜施加应力, 所以, 获得了原来的光电转换效率。

换句话说, 可以推测, 在传统的树脂、不锈钢等基片等中, 由于基片与非单晶硅薄膜层之间的线性热膨胀系数差别很大, 所以, 向非单晶硅薄膜施加应力而产生晶格缺陷、开裂等, 以致光电转换效率降低。

按照本发明, 在包括由非单晶硅薄膜构成的光电转换层的太阳能电池中, 有可能获得一种太阳能电池, 其中, 制造后的变形和翘曲被减小和改善, 并且光电转换效率很高。

就用于本发明的基片材料而言, 只要其线性热膨胀系数为 $2.0\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 至 $10.0\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ (20°C), 特别是在 $2.0\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 至 $5.0\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ (20°C), 且具有适合于制造太阳能电池的参数特性, 可用任何材料。

特别是, 最好使用: 铁和镍的合金; 铁、镍和钴的合金; 主要包含镍的合金; 主要包含芳族聚酰胺树脂的材料等。

还有, 就柔性太阳能电池的基片而言, 本发明的发明者发现如果使用由其中合金的镍含量为 $30\text{wt}\%$ 至 $51\text{wt}\%$, 最好为 $31\text{wt}\%$ 至 $41\text{wt}\%$ 的铁镍合金制成的基片, 则在制造步骤中和步骤后引起的柔性太阳能电池的变形和翘曲非常小, 从而最有效地提高了光电转换效率。

此外, 由于可以用相当低的成本获得铁镍合金制成的基片, 所以, 有可能提供在低成本下具有小的变形和翘曲, 且具有高光电转换效率的太阳能电池。

按照基片的参数特性, 施于柔性太阳能电池的光电转换层的应力不同, 且不均匀。这样, 如果使用铁镍合金并且控制铁镍合金的镍含量、使得应力最低或最优, 则有可能更有效地改善太阳能电池的变形

与翘曲，并提高光电转换效率。

附图说明

图 1 为显示柔性太阳能电池的结构实施例的视图；

图 2 为显示铁镍合金的镍含量与线性热膨胀系数的变化的曲线图；

图 3 为显示当铁镍合金的镍含量不同时，太阳能电池的光电转换效率的变化比率的模型的曲线图。

图 1 为显示利用本发明的太阳能电池的结构的实施例的视图。

具体实施方式

在图 1 中，由树脂等制成的绝缘膜 12 设置在柔性基片 11 上。下电极 13、光电转换层 14、透明电极 15 和保护膜 16 层叠于所述绝缘膜之上。

在光电转换层 14 中，层叠有非单晶硅膜，使得具有至少一个 NIP 结。例如，按顺序层叠 N 层、I 层和 P 层。

在图 1 中，也有可能形成这样的结构，由下电极 13、光电转换层 14 和透明电极 15 构成的光电转换元件的下电极 13 连接到相邻光电转换元件的透明电极 15，从而形成串联连接，以便提高输出电压。

柔性基片 11 由，比如铁镍合金制成。此基片的线性热膨胀系数为 4.0 至 $4.7\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ (30°C 至 300°C)。柔性基片 11 的厚度为 $50\mu\text{m}$ 至 $300\mu\text{m}$ ，比如 $100\mu\text{m}$ 。

如果使用这种基片，在太阳能电池的制造步骤中或步骤后引起的变形和翘曲被减小和改善，并获得高光电转换效率。

接着将对本发明的最佳实施例做详细描述。

[实施例 1]

在此实施例中，将描述其中使用主要含有铁和镍的合金制成的基片作为柔性基片的实例。

首先，将描述柔性太阳能电池的制造步骤。

把聚酰亚胺树脂涂于由铁镍合金(镍含量为 40%)制成的并具有 $100\mu\text{m}$ 的厚度的柔性基片 11，以便形成具有 $200\mu\text{m}$ 厚度的绝缘膜 12。

此基片的线性热扩展系数约为 $4.0\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ (30°C 至 300°C)。

通过阴极溅镀的方法，在绝缘层 12 上形成构成下电极的铝薄膜。此后，按照需要，铝薄膜被形成图案，以形成下电极 13。

接着，形成光电转换层。这里，利用等离子体化学气相淀积 (CVD) 方法，分别由无定形硅薄膜制成的 N 层、I 层和 P 层以此顺序层叠，以形成光电转换层。

首先形成 N 层。薄膜形成气体的流速为： SiH_4 为 1 至 100 标准立方厘米/分 (sccm)，这里为 50sccm； H_2 为 100 至 1000sccm，这里为 500sccm；而 PH_3 为 1 至 50 sccm，这里为 30sccm。

接着形成 I 层。薄膜形成气体的流速为： SiH_4 为 1 至 100sccm，这里为 50sccm； H_2 为 100 至 1000sccm，这里为 500sccm；而 PH_3 为 1 至 50 sccm，这里为 30sccm。

接下来形成 P 层。薄形成气体的流速为： SiH_4 为 1 至 100sccm，这里为 50sccm； H_2 为 100 至 1000sccm，这里为 500sccm；而 PH_3 为 1 至 50 sccm，这里为 30sccm。

可用 Si_2H_6 代替 SiH_4 以使 P 层由微晶硅薄膜制成并且增大能带间隙，以更有效地进行光电转换。

在此实施例中，在膜形成中的压力、温度和输入功率对各层相等。在膜形成中的压力为 0.01 至 2 托，这里为 1 托；薄膜生长温度为 20°C 至 450°C ，这里为 300°C ；而输入功率为 1 至 2000W，这里为 1000W。

至于薄膜的厚度，N 层为 50nm，I 层为 1000nm，而 P 层为 50nm。

当各膜的膜生长温度相当高，为 300°C 时，氢从膜中的分离加快了。

此后，通过激光划割等方法，用于连接的凹槽和开孔形成于下电极 13 和光电转换层 14 上，形成具有 100 nm 厚度的 ITO(铟锡氧化物)膜，并且将所述膜做成图案，以形成透明电极 15，由此获得串联连接

的结构。

还有，可在透明电极 15 上形成铝导电金属辅助电极，以增加导电性。

在不提供串联连接的结构的情况下，可省去绝缘膜 12。在这种情况下，柔性基片 11 可用作下电极，而甚至不提供下电极 13。

此后，形成氨基甲酸乙酯树酯的透明保护膜 16，从而形成柔性太阳能电池。

在这样制造的柔性太阳能电池中，与利用相同厚度的不锈钢基片的太阳能电池相比，制造后的变形和翘曲大大减小，几乎可获得平面状态。

还有，与使用不锈钢基片相比，光电转换效率(E_{eff})提高了 5 %。

[实施例 2]

在此实施例中，显示了实施例 1 的柔性太阳能电池制造步骤中的一个实例，其中，光电转换层的薄膜生长温度有变化。

在此实施例中，在光电转换层的制造步骤中，各层的膜生长温度分别为 N 层 20 °C，I 层 150 °C，而 P 层为 300 °C。其他条件与实施例 1 的相同。

即使薄膜生长温度如上变化的情况下，在薄膜生长步骤中也很少见到基片的变形或翘曲。在最终制成的太阳能电池中，情况也是这样。

在另一方面，在不锈钢材料用于基片的情况下，由于光电转换层与基片之间的线性热膨胀系数差别很大，比如，在基片被加热至 300 °C 以生长 P 层的情况下，在光电转换层的一侧引起翘曲。

[实施例 3]

在此实施例，显示了实施例 1 的柔性太阳能电池的实例，构成柔性基片的铁镍合金的镍含量做了改变。

改变用作柔性太阳能电池基片的铁镍合金的镍含量。

在使用镍含量在 30 wt % 至 51 wt % 的范围内的基片的太阳能电池中，与使用不锈钢基片的太阳能电池相比，可以看到有效地减小了

翘曲并提高了光电转换效率。光电转换效率提高了3%或更多。

特别是, 在使用镍含量为31 wt %至41 wt %的合金的太阳能电池中, 光电转换效率提高约5%。

[实施例4]

5 此实施例显示了对于不同光电转换层, 控制由铁镍合金制成的基片中镍含量, 以获得具有适合于各层的线性热膨胀系数的基片的实例。

光电转换层的结构根据产品所要求的特性而不同。为有效地减小太阳能电池的翘曲, 或获得足够的光电转换效率, 有必要按照光电转换层的结构的不同, 改变基片的线性热膨胀系数。

另一方面, 对构成太阳能电池的光电转换层的线性热膨胀系数或施加于基片上柔性太阳能电池的应力的测量很困难。

然后, 在使用由铁镍合金制成的太阳能电池中, 通过改变合金的镍含量, 可不需前述测量而获得最优的基片线性热膨胀系数。

15 图2为显示线性热膨胀系数相对于铁镍合金的镍含量而变化的曲线图。

图3为显示当铁镍合金的镍含量不同时, 太阳能电池的光电转换效率的变化比率的模型的曲线图。

如图3中所显见, 当构成基片的铁镍合金的镍含量变化时, 施加于光电转换层的应力变化了。这样, 改变了太阳能电池的光电转换效率。

存在着光电转换效率到达最高的点, 比如, 点A、A'。

25 可以推测, 此点为基片和光电转换层的线性热膨胀系数相互最为靠近的区域。可通过利用翘曲度而不是光电转换效率作为指标, 进行测量, 或两者均使用。

根据图2的曲线和在点A、A'铁镍合金的镍含量也可估计光电转换层的线性热膨胀系数。

当镍含量为此点所述的比值时, 可以使由铁镍合金制成的基片的

线性热膨胀系数达到最优值,使得施于光电转换层的应力最小,或获得足够好的太阳能电池的性能和特性。结果是,提高了太阳能电池的光电转换效率,并且可以减小变形和翘曲。

5 这样,通过控制铁镍合金的镍含量,有可能更有效地改善光电转换效率,及变形和翘曲。

也就是说,通过按照施于光电转换层的应力的状态控制合金的镍含量,可容易地制造具有优越性能的太阳能电池。

在其他合金用作柔性基片的情况下也是同样如此。就是说,有可能通过变化在组成合金的各成份中,对决定线性热膨胀系数具有控制作用的成份的比例,而获得具有最优的线性热膨胀系数的基片。

在铁镍合金中,当控制镍含量时,可获得最佳的应力特性,获得足够的柔性,并且可以使强度也很高。此外,所述合金也很便宜。这样,作为获得优越的柔性太阳能电池的柔性基片的材料,可以说铁镍合金是最佳材料之一。

15 [实施例 5]

在此实施例中,由主要包含铁、镍和钴的合金制成的柔性基片用作基片。其他结构与实施例 1 的相同。

20 主要含有铁、镍和钴的 KOVAR(由美国 Westinghouse Electric Corp.制造)被用于本实施例中。KOVAR 主要含有铁,并且包含 29 wt% 的镍、17 wt % 的钴,和总共 0.2 wt % 或更少的诸如锰、钴、硅、碳、铝、镁、锌和钛等其他元素。

KOVAR 具有约在 4.5 至 5.1ppm/°C(30 °C 至 400 °C),及 5.10 至 5.4ppm/°C(30 °C 至 450 °C)的线性热膨胀系数。

25 在通过利用 KOVAR 作为基片的柔性太阳能电池中,与利用具有相同厚度的不锈钢基片的太阳能电池相比,制造后的翘曲大大减小,并可获得几乎平面状态。

还有,与利用不锈钢基片相比,光电转换效率(E_{ff})提高了 3 %。

[实施例 6]

在此实施例中，主要含有芳族聚酰胺树酯的柔性基片用作基片。
其他结构与实施例 1 相同。

5 作为主要含有芳族聚酰胺树酯的柔性基片，在此实施例中，使用了 ARAMICA(由 Asahi Chemical Industry Co., Ltd.制造，由该公司注册的商标)。

芳族聚酰胺树酯为既具有强度也具有低线性热膨胀系数的优越的材料。例如，ARAMICA 具有 $1,100(\text{kg}/\text{mm}^2)$ 或更大的拉伸强度，和约为 $7\text{ppm}/^\circ\text{C}$ (20°C) 的线性热膨胀系数。

10 在利用 ARAMICA 作为基片制造的柔性太阳能电池中，很难看到制造中的变形和制造后的翘曲，并获得几乎平面状态。

还有，与利用不锈钢基片的太阳能电池相比，光电转换效率(E_{ff})提高了 2 %。

如上所述，按照在本说明书中公开的本发明，在使用柔性基片的太阳能电池中，可减小翘曲并提高光电转换效率。

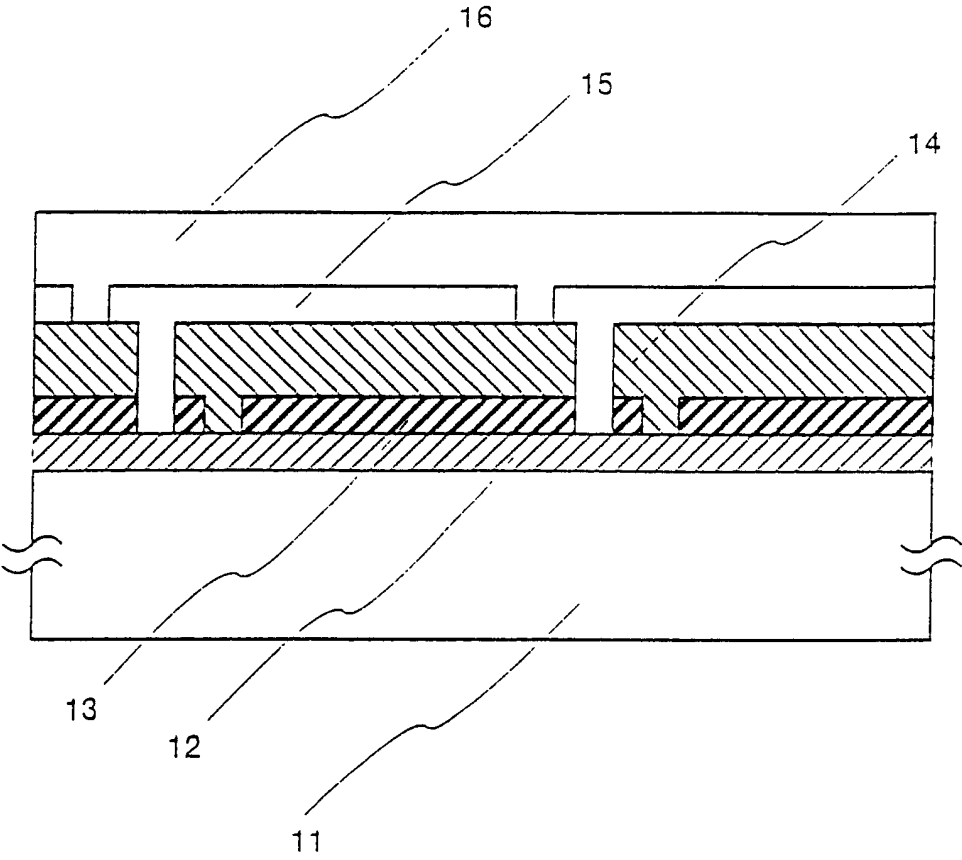


图 1

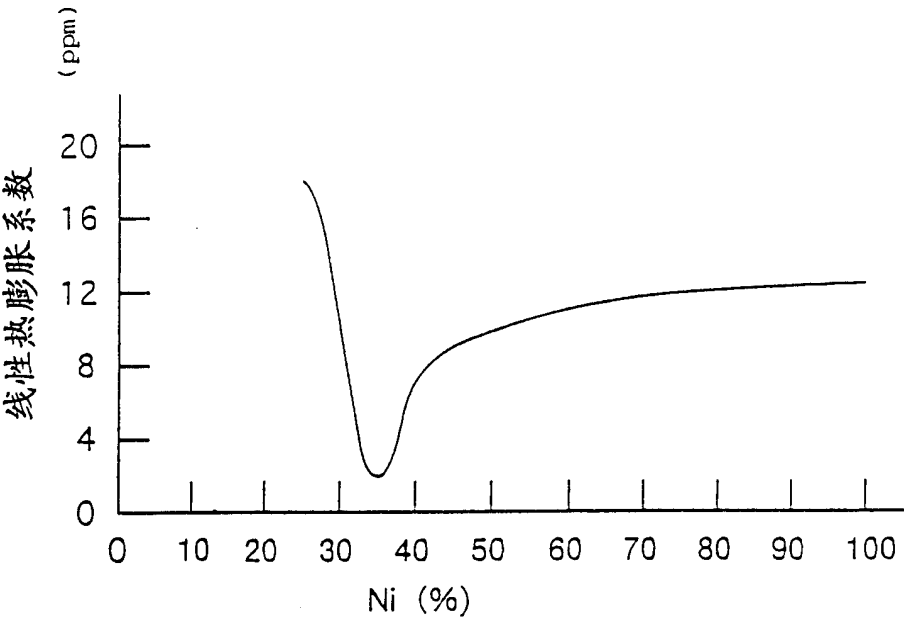


图 2

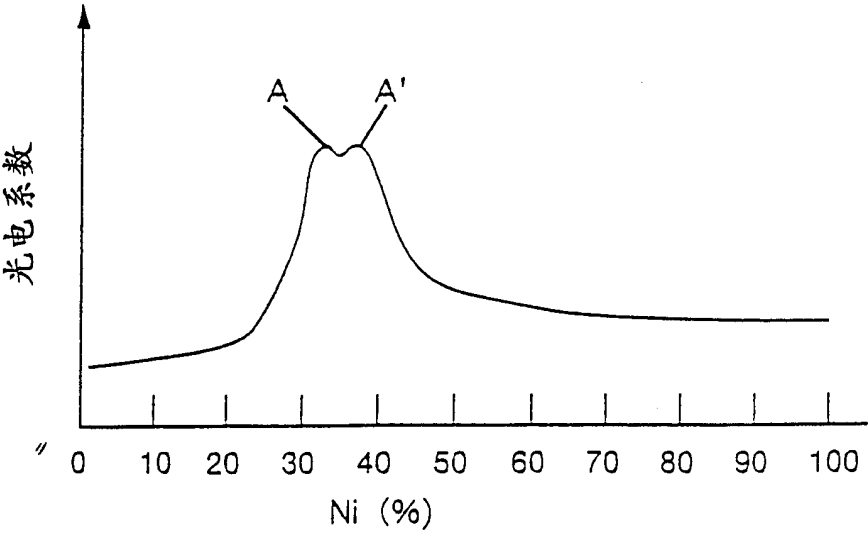


图 3