

(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
2012 年 11 月 22 日(22.11.2012)



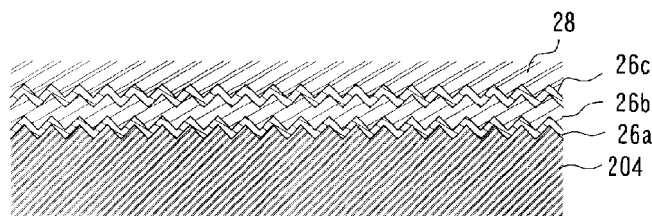
(10) 国際公開番号
WO 2012/157428 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/061173
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 26 日(26.04.2012)
- (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 2011-107761 2011 年 5 月 13 日(13.05.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋電機株式会社 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 矢田 茂郎 (YATA, Shigeo) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 Y K I 国際特許事務所 (YKI Patent Attorneys); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目 3 4 番 1 2 号 Tokyo (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, JP, 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, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, 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))

(54) Title: PHOTOVOLTAIC DEVICE

(54) 発明の名称: 光電変換装置

[図2]



(57) **Abstract:** Provided is a photovoltaic device equipped with: a transparent substrate; a surface electrode layer which consists of a transparent conductive film formed on the substrate; a photovoltaic unit formed on the surface electrode layer; and a back electrode layer which consists of a transparent conductive film formed on the photovoltaic unit. The back electrode layer has a constitution by which a contact region joined to the photovoltaic unit, a light scattering region having a lower dopant concentration than that of the contact domain, and an electric conduction region having a higher density than that of the light scattering domain are laminated.

(57) 要約: 透明性の基板と、基板上に形成された透明導電膜からなる表面電極層と、表面電極層上に形成された光電変換ユニットと、光電変換ユニット上に形成された透明導電膜からなる裏面電極層と、を備え、裏面電極層は、光電変換ユニットと接合されたコンタクト領域と、コンタクト領域より低いドーパント濃度である光散乱領域と、光散乱領域より密度が高い導電領域と、が積層された構成とする。

WO 2012/157428 A1

明 細 書

発明の名称：光電変換装置

技術分野

[0001] 本発明は、光電変換装置に関する。

背景技術

[0002] 太陽光を利用した発電システムとして、アモルファスや微結晶等の半導体薄膜を積層した光電変換装置が用いられている。

[0003] 図 8 に、光電変換装置 100 の基本構成の断面模式図を示す。光電変換装置 100 は、ガラス等の基板 10 上に表面電極層 12、光電変換ユニット 14 及び裏面電極層 16 を積層して形成される。基板 10 を透明基板として基板 10 側から光を入射させる場合、表面電極層 12 は透明導電膜（TCO）で構成される。また、裏面電極層 16 は、透明導電膜と金属膜との積層構造とされることが多いが、透明導電膜上に反射性の封止部材を配置することによって金属膜を積層しない構造もみられる。表面電極層 12 及び裏面電極層 16 となる透明導電膜は、一般的に、MOCVD 法やスパッタリング法を用いて形成される（特許文献 1 参照）。

[0004] 表面凹凸を有する第 1 透明電極層と、第 1 透明電極層よりも高濃度で不純物をドーピングした酸化亜鉛を含む低抵抗第 2 透明電極層とを備える構成が開示されている。このとき、第 2 透明電極層を第 1 透明電極層の堆積速度よりも半分以下の堆積速度で形成することが好ましいとされている（特許文献 1 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献 1：特開 2008-277387 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ところで、表面電極層 12 又は裏面電極層 16 として透明導電膜を利用す

る場合、光電変換装置の変換効率を向上させるためには光電変換ユニットとのコンタクト抵抗が小さく、電気伝導率が高く、光の吸収率が低く、光散乱効果が高い膜とすることが望まれる。

[0007] また、透明導電膜である表面電極層 1 2 や裏面電極層 1 6 と光電変換ユニット 1 4 との間の機械的な応力によって基板 1 0 が反り、それに伴って積層された膜が剥がれる等の問題が生ずることがある。したがって、このような反りを抑制し、光電変換装置の信頼性を高めることが望まれる。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の 1 つの態様は、透明性の基板と、基板上に形成された透明導電膜からなる表面電極層と、表面電極層上に形成された光電変換ユニットと、光電変換ユニット上に形成された透明導電膜からなる裏面電極層と、を備え、裏面電極層は、光電変換ユニットと接合された第 1 コンタクト領域と、第 1 コンタクト領域より低いドーパント濃度である第 1 光散乱領域と、第 1 光散乱領域より密度が高い第 1 導電領域と、が積層された構成である、光電変換装置である。

発明の効果

[0009] 本発明は、低コンタクト抵抗、高電気伝導率、低光吸収率、高光散乱効果を有する透明電極層を提案し、これを備えた光電変換装置の性能の向上を可能とする。また、機械的な応力による反りを抑制し、信頼性を高めた光電変換装置の提供を可能とする。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]第 1 の実施の形態における光電変換装置の構造を示す断面図である。

[図2]第 1 の実施の形態における裏面電極層の構造を示す図である。

[図3]第 1 の実施の形態におけるコンタクト領域及び光散乱領域の全透過率を示す図である。

[図4]第 1 の実施の形態における光散乱領域及び導電領域の全透過率を示す図である。

[図5]第 1 の実施の形態における透明電極層の構造を示す図である。

[図6]第2の実施の形態における光電変換装置の構造を示す断面図である。

[図7]第3の実施の形態における光電変換装置の構造を示す断面図である。

[図8]従来の光電変換装置の構造を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] <第1の実施の形態>

第1の実施の形態における光電変換装置200は、図1に示すように、基板20を光入射側として、光入射側から、表面電極層22、トップセルとして広いバンドギャップを有するアモルファスシリコン光電変換ユニット(a-Siユニット)202、中間層24、ボトムセルとしてa-Siユニット202よりバンドギャップの狭い微結晶シリコン光電変換ユニット(μ c-Siユニット)204、裏面電極層26、充填材28及びバックシート30を積層した構造を有している。

[0012] 本実施の形態では、発電層である光電変換ユニットとして、a-Siユニット202及び μ c-Siユニット204を積層したタンデム型光電変換装置を例に説明を行うが、本発明の適用範囲はこれに限定されるものではなく、シングル型光電変換装置やさらに多層の光電変換装置であってもよい。

[0013] 基板20は、例えば、ガラス基板、プラスチック基板等の少なくとも可視光波長領域において透過性を有する材料を適用することができる。

[0014] 基板20上に表面電極層22が形成される。表面電極層22は、酸化錫(SnO_2)、酸化亜鉛(ZnO)、インジウム錫酸化物(ITO)等に錫(Sn)、アンチモン(Sb)、フッ素(F)、アルミニウム(Al)等をドーピングした透明導電性酸化物(TCO)のうち少なくとも一種類又は複数種を組み合わせ用いることが好適である。特に、酸化亜鉛(ZnO)は、透光性が高く、抵抗率が低く、耐プラズマ特性にも優れているので好適である。また、表面電極層22にはテクスチャ構造を形成することも好適である。

[0015] 光電変換装置200を複数のセルを直列に接続した構成とする場合、表面電極層22を短冊状にパターンニングする。例えば、波長1064nm、エネルギー密度13J/cm²、パルス周波数3kHzのYAGレーザを用いて表

面電極層 22 を短冊状にパターニングすることができる。

- [0016] 表面電極層 22 上に、p 型層、i 型層、n 型層のシリコン系薄膜を順に積層して a-Si ユニット 202 を形成する。a-Si ユニット 202 は、シラン (SiH_4)、ジシラン (Si_2H_6)、ジクロルシラン (SiH_2Cl_2) 等のシリコン含有ガス、メタン (CH_4) 等の炭素含有ガス、ジボラン (B_2H_6) 等の p 型ドーパント含有ガス、フォスフィン (PH_3) 等の n 型ドーパント含有ガス及び水素 (H_2) 等の希釈ガスを混合した混合ガスをプラズマ化して成膜を行うプラズマ化学気相成長法 (CVD 法) により形成することができる。
- [0017] プラズマ CVD 法は、例えば、13.56 MHz の RF プラズマ CVD 法を適用することが好適である。RF プラズマ CVD 法は平行平板型とすることができる。平行平板型の電極のうち基板 20 を配しない側には原料の混合ガスを供給するためのガスシャワー孔を設けた構成としてもよい。プラズマの投入電力密度は、 $5\text{ mW}/\text{cm}^2$ 以上 $300\text{ mW}/\text{cm}^2$ 以下とすることが好ましい。
- [0018] p 型層は、p 型ドーパント (ボロン等) を添加した膜厚 5 nm 以上 50 nm 以下のアモルファスシリコン層、微結晶シリコン薄膜、微結晶炭化シリコン薄膜等の単層又は積層構造とする。p 型層の膜質は、シリコン含有ガス、p 型ドーパント含有ガス及び希釈ガスの混合比、圧力及びプラズマ発生用高周波パワーを調整することによって変化させることができる。i 型層は、p 型層上に形成されたドーパントが添加されていない膜厚 50 nm 以上 500 nm 以下のアモルファスシリコン膜とする。i 型層の膜質は、シリコン含有ガス及び希釈ガスの混合比、圧力及びプラズマ発生用高周波パワーを調整することによって変化させることができる。i 型層は、a-Si ユニット 202 の発電層となる。n 型層は、i 型層上に形成された n 型ドーパント (リン等) を添加した膜厚 10 nm 以上 100 nm 以下の n 型微結晶シリコン層 ($\text{n 型 } \mu\text{c-Si:H}$) とする。n 型層の膜質は、シリコン含有ガス、炭素含有ガス、n 型ドーパント含有ガス及び希釈ガスの混合比、圧力及びプラズマ

発生用高周波パワーを調整することによって変化させることができる。これに限定されるものではないが、例えば、表 1 に示す成膜条件で a-Si ユニット 202 を成膜することができる。

[表1]

	層	基板温度 (°C)	ガス流量 (sccm)	反応圧力 (Pa)	RFパワー (W)	膜厚 (nm)
a-Si ユニット 202	p型層	180	SiH ₄ :300 CH ₄ :300 H ₂ :2000 B ₂ H ₆ :3	106	10	15
	i型層	180	SiH ₄ :300 H ₂ :2000	106	20	250
	n型層	180	SiH ₄ :300 H ₂ :2000 PH ₃ :5	133	20	30

[0019] a-Si ユニット 202 上に、中間層 24 を形成する。中間層 24 は、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化シリコン (SiO_x) 等の透明導電性酸化物 (TCO) を用いることが好適である。特に、マグネシウム (Mg) がドーパされた酸化亜鉛 (ZnO) や酸化シリコン (SiO_x) を用いることが好適である。中間層 24 は、例えば、スパッタリング等により形成することができる。中間層 24 の膜厚は 10 nm 以上 200 nm 以下の範囲とすることが好適である。なお、中間層 24 は、設けなくてもよい。

[0020] 中間層 24 上に、p型層、i型層、n型層を順に積層した μ c-Si ユニット 204 を形成する。 μ c-Si ユニット 204 は、シラン (SiH₄)、ジシラン (Si₂H₆)、ジクロルシラン (SiH₂Cl₂) 等のシリコン含有ガス、メタン (CH₄) 等の炭素含有ガス、ジボラン (B₂H₆) 等の p 型ドーパント含有ガス、フォスフィン (PH₃) 等の n 型ドーパント含有ガス及び水素 (H₂) 等の希釈ガスを混合した混合ガスをプラズマ化して成膜を行うプラズマ CVD 法により形成することができる。

[0021] プラズマ CVD 法は、a-Si ユニット 202 と同様に、例えば、13.56 MHz の RF プラズマ CVD 法を適用することが好適である。RF プラズマ CVD 法は平行平板型とすることができる。平行平板型の電極のうち基

板 20 を配しない側には原料の混合ガスを供給するためのガスシャワー孔を設けた構成としてもよい。プラズマの投入電力密度は、 $5 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 以上 $300 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 以下とすることが好ましい。

[0022] p 型層は、膜厚 5 nm 以上 50 nm 以下の p 型ドーパント（ボロン等）が添加された微結晶シリコン層（ $\mu\text{c-Si:H}$ ）とする。p 型層の膜質は、シリコン含有ガス、p 型ドーパント含有ガス及び希釈ガスの混合比、圧力及びプラズマ発生用高周波パワーを調整することによって変化させることができる。

[0023] i 型層は、p 型層上に形成された膜厚 $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $5 \mu\text{m}$ 以下のドーパントが添加されていない微結晶シリコン層（ $\mu\text{c-Si:H}$ ）である。i 型層の膜質は、シリコン含有ガス及び希釈ガスの混合比、圧力及びプラズマ発生用高周波パワーを調整することによって変化させることができる。

[0024] n 型層は、膜厚 5 nm 以上 50 nm 以下の n 型ドーパント（リン等）が添加された微結晶シリコン層（n 型 $\mu\text{c-Si:H}$ ）を積層して構成される。n 型層の膜質は、シリコン含有ガス、n 型ドーパント含有ガス及び希釈ガスの混合比、圧力及びプラズマ発生用高周波パワーを調整することによって変化させることができる。これに限定されるものではないが、例えば、表 2 に示す成膜条件で $\mu\text{c-Si}$ ユニット 204 を成膜することができる。

[表2]

	層	基板温度 ($^{\circ}\text{C}$)	ガス流量 (sccm)	反応圧力 (Pa)	RFパワー (W)	膜厚 (nm)
$\mu\text{c-Si}$ ユニット 204	p 型層	180	$\text{SiH}_4:10$ $\text{H}_2:2000$ $\text{B}_2\text{H}_6:3$	106	10	30
	i 型層	180	$\text{SiH}_4:100$ $\text{H}_2:2000$	133	20	2000
	n 型層	180	$\text{SiH}_4:10$ $\text{H}_2:2000$ $\text{PH}_3:5$	133	20	20

[0025] 複数のセルを直列接続する場合、a-Si ユニット 202、中間層 24 及び $\mu\text{c-Si}$ ユニット 204 を短冊状にパターニングする。表面電極層 22

のパターニング位置から $50\ \mu\text{m}$ 横の位置に YAG レーザを照射してスリットを形成し、a-Si ユニット 202 及び $\mu\text{c-Si}$ ユニット 204 を短冊状にパターニングする。YAG レーザは、例えば、エネルギー密度 $0.7\ \text{J}/\text{cm}^2$ 、パルス周波数 $3\ \text{kHz}$ のものを用いることが好適である。

[0026] $\mu\text{c-Si}$ ユニット 204 上に、裏面電極層 26 を形成する。本実施の形態では、図 2 に示すように、裏面電極層 26 は、 $\mu\text{c-Si}$ ユニット 204 側から順にコンタクト領域 26a、光散乱領域 26b 及び導電領域 26c を積層した構成とする。

[0027] コンタクト領域 26a は、 $\mu\text{c-Si}$ ユニット 204 である光電変換ユニットとの電氣的な接触を良好にするために設けられる領域である。コンタクト領域 26a は、後述する光散乱領域 26b よりもドーパント濃度が高くなるように形成される。一方、光散乱領域 26b は、入射される光を散乱させて光電変換装置 200 に対して光閉じ込め効果を奏するために設けられる領域である。

[0028] コンタクト領域 26a 及び光散乱領域 26b は、化学気相成長法 (CVD) で形成することができる。例えば、コンタクト領域 26a 及び光散乱領域 26b を酸化亜鉛 (ZnO) とする場合、ジエチル亜鉛 ($\text{DEZ} : (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$)、水及びドーピングガスを混合した原料ガスを用いた低圧有機金属気相成長法 (LP-MOCVD) で形成することができる。亜鉛の原料ガスは、ジメチル亜鉛を用いてもよい。ドーピングガスとしてはジボラン (B_2H_6) を用いることができる。基板温度は 150°C 以上、圧力は $0.1\ \text{mbar}$ 以上 $10\ \text{mbar}$ 以下の条件下において、DEZ 及び水を加熱蒸発、バブリング、噴霧等により気化させてから供給しつつ、ドーピングガスを導入する。

[0029] コンタクト領域 26a は、光散乱領域 26b よりもドーピングガスを増やした状態で成膜する。例えば、コンタクト領域 26a 及び光散乱領域 26b は、表 3 に示す成膜条件で成膜する。

[表3]

	温度 (°C)	圧力 (mbar)	ガス流量 (sccm)
コンタクト領域26a	180	0.5	(C ₂ H ₅) ₂ Zn: 650 H ₂ O: 750 1%B ₂ H ₆ /H ₂ : 300 H ₂ : 100
光散乱領域26b	180	0.5	(C ₂ H ₅) ₂ Zn: 650 H ₂ O: 750 1%B ₂ H ₆ /H ₂ : 125 H ₂ : 100

[0030] ここで、成膜時に下地となるコンタクト領域26aの結晶性を引き継いで光散乱領域26bの粒経が小さくなることを避けるために、コンタクト領域26aと光散乱領域26bとの境界近傍のドーパント濃度は急峻となるように成膜することが好適である。具体的には、ドーパント濃度が変化する遷移領域の膜厚をコンタクト領域26aと光散乱領域26bの合計の膜厚の1/20より小さくすることが好ましい。

[0031] 導電領域26cは、光散乱領域26bよりも密度が高く、高い電気伝導率と低い光吸収率を有する電気伝導層である。また、光散乱領域26bは、導電領域26cよりも密度が低く、テクスチャ構造が形成される光散乱層である。裏面電極層26をこうした積層構造とすることで、電気伝導率が高く、光の吸収率が低く、かつ、高い光散乱効果を有する透明電極とすることができる。

[0032] 導電領域26cは、スパッタリング法で形成することができる。スパッタリング法では、真空槽内に設置した基板20に対向させて導電領域26cの材料となる元素を含むターゲットを配置し、プラズマ化したアルゴン等のスパッタ用ガスによりターゲットをスパッタリングすることによってμc-Siユニット204上に材料を堆積させて導電領域26cを形成する。例えば、導電領域26cは、高密度の磁場下におけるスパッタリング法で形成する。これにより、電気伝導層となる導電領域26cは光散乱層となる光散乱領域26bよりも緻密な層となり、光散乱領域26bよりも高い電気伝導率及び低い光吸収率を示すことができる。

[0033] 例えば、導電領域26cは、表4に示すようにマグネトロンスパッタリング法により形成することが好適である。導電領域26cは、真空槽内に基板20とターゲットを50mmの面間隔で対向配置し、基板温度150℃においてアルゴンガスを流量100sccm及び圧力0.7Paで真空槽に導入して500Wの電力によりプラズマ化して成膜する。このとき、磁場は1000Gとする。

[表4]

	製法	温度 (℃)	圧力 (Pa)	電力 (W)	ガス流量 (sccm)	T-S距離 (mm)	磁場 (G)	ターゲット
導電層26c	マグネトロンスパッタ	150	0.7	500 (DC)	Ar:100	50	1000	2wt.%Ga ₂ O ₃ ドーブZnO

[0034] 光電変換装置200を複数のセルを直列に接続した構成とする場合、裏面電極層26を短冊状にパターニングする。a-Siユニット202及び μ c-Siユニット204のパターニング位置から50 μ m横の位置にYAGレーザを照射してスリットを形成し、裏面電極層26を短冊状にパターニングする。YAGレーザは、エネルギー密度0.7J/cm²、パルス周波数4kHzのものをを用いることが好適である。

[0035] さらに、充填材28によって裏面電極層26の表面をバックシート30で被う。充填材28及びバックシート30は、EVA、ポリイミド等の樹脂材料とすることができる。あるいは、バックシート30は、基板20と同じガラス板、プラスチック基板等の透明基板とすることができる。これによって、光電変換装置200の発電層への水分の浸入等を防ぐことができる。

[0036] 次に、裏面電極層26をコンタクト領域26a、光散乱領域26b及び導電領域26cの積層構造とする効果について説明する。

[0037] 表3に示した成膜条件において、ガラス基板上にコンタクト領域26a及び光散乱領域26bを形成し、その全膜厚を2.0 μ mとし、それぞれの膜厚の比を1:1及び1:3とした場合についてヘイズ率と全透過率の測定を行った。また、光散乱領域26bは形成せず、コンタクト領域26aのみを2.0 μ mの膜厚で形成して比較例とした。

- [0038] ここでは、透明電極膜の凹凸の評価指標としてヘイズ率を用いた。ヘイズ率とは、 $(\text{拡散透過率} / \text{全光線透過率}) \times 100 [\%]$ で表されるものである（J I S K 7 1 3 6）。ヘイズ率の簡易評価方法としては、D 6 5 光源もしくはC光源を用いたヘイズメータによる測定が一般的に用いられる。
- [0039] 測定の結果、いずれの膜厚比においてもヘイズ率はほぼ一定であり、比較例とも差がなかった。全透過率は、図3に示すように、光散乱領域26bの膜厚を増加させるにつれて大きくなった。これは、コンタクト領域26aよりもドーパント濃度が低い光散乱領域26bでは光の吸収が小さくなることに起因すると推考される。また、ドーパント濃度を低くすることによって光散乱領域26bの粒経はコンタクト領域26aの粒経よりも大きくなり、光散乱領域26bではコンタクト領域26aに対して光の散乱効果が大きくなる。したがって、光電変換装置200に対する光閉じ込め効果が向上する。
- [0040] 一方、コンタクト領域26aは、光散乱領域26bよりもドーパント濃度が高く、抵抗率が低い。したがって、光電変換領域である $\mu\text{c-Si}$ ユニット204とのコンタクト抵抗を低下させ、良好なコンタクト特性を提供することができる。
- [0041] なお、裏面電極層26がコンタクト領域26aと光散乱領域26bとの積層構造を含むことはドーパントを二次イオン質量分析法（S I M S : S e c o n d a r y I o n M a s s S p e c t r o s c o p y）で測定することによって確認することができる。すなわち、コンタクト領域26aは光散乱領域26bよりも高いドーパント濃度であるので、 $\mu\text{c-Si}$ ユニット204側からの膜厚方向へのドーパント濃度変化において不連続的にドーパント濃度が増加する点が現われれば、これがコンタクト領域26aと光散乱領域26bとの境界であり、裏面電極層26がコンタクト領域26aと光散乱領域26bとの積層構造を含むことを知ることができる。
- [0042] 表5に、ガラス基板上に光散乱領域26b及び導電領域26cを積層した場合のシート抵抗及びヘイズ率を示す。光散乱領域26bは、表3に示した条件において1500nmの膜厚で成膜し、導電領域26cは、表4に示し

た条件において400nmの膜厚で成膜した。また、ガラス基板上に表3に示した条件においてコンタクト領域26aを1500nmの膜厚で成膜したものを比較例とした。導電領域26cと光散乱領域26bとの積層構造は、比較例に対してシート抵抗が低くなる。また、導電領域26cと光散乱領域26bとの積層構造は、比較例に対してヘイズ率が高く、すなわち光閉じ込め等の光学的な効果も優れている。

[表5]

	シート抵抗 (Ω/sq)	ヘイズ率 (%)
光散乱領域26b + 導電領域26c	7.7	22.1
コンタクト領域26a	9.1	21.6

[0043] 図4は、ガラス基板上に光散乱領域26b及び導電領域26cを積層した場合、並びに表3に示した条件においてコンタクト領域26aを1500nmの膜厚で成膜した場合についての全透過率の波長依存性を示す。図4に示されるように、波長400nm付近の短波長領域以外では広範囲に亘って本実施の形態における導電領域26cと光散乱領域26bとの積層構造は比較例よりも全透過率が高かった。

[0044] このように、光散乱領域26b及び導電領域26cの積層構造とすることによって、裏面電極層26全体としてのシート抵抗を低減することができ、光電変換装置200の曲線因子(FF)を向上させることができる。また、ヘイズ率の向上に伴う光閉じ込め効果及び透過率の向上に伴う光の吸収損失の低下によって光電変換装置200の短絡電流密度(J_{sc})も向上させることができる。

[0045] なお、表4に示す成膜条件で形成した導電領域26cは、光散乱領域26bより膜の密度が高くなる。膜の密度は、X線反射分析によって測定することができる。測定対象となる膜を他の膜と積層した場合であっても、エッチングやイオンミリング等によって測定対象の膜の表面を露出させた状態にすることでX線反射分析による密度の測定が可能である。また、断面に対して電子エネルギー損失分光法(EELS: Electron Energy

Loss Spectroscopy) を適用しても測定対象の膜の密度を測定することができる。したがって、裏面電極層 26 の膜厚方向への膜の密度の測定を行うことによって、裏面電極層 26 が導電領域 26 c を含むことを確認することができる。

[0046] また、スパッタリング法で形成される導電領域 26 c は、亜鉛 (Zn)、ガリウム (Ga)、シリコン (Si) 及び銅 (Cu) をコンタクト領域 26 a 及び光散乱領域 26 b よりも多く含んでおり、これらの元素を SIMS で測定することによって導電領域 26 c の存在を確認することができる。すなわち、これらの元素の膜厚方向の濃度変化において不連続点が現われれば、これが光散乱領域 26 b と導電領域 26 c との境界であり、裏面電極層 26 が導電領域 26 c を含む積層構造であることを知ることができる。なお、アルミニウム (Al) 等の他の不純物の濃度分布も導電領域 26 c と他の層との境界において不連続点を示す。

[0047] 以上のように、本発明の実施の形態における光電変換装置 200 では、コンタクト領域 26 a、光散乱領域 26 b 及び導電領域 26 c を積層して裏面電極層 26 を構成することによって、光電変換ユニットとのコンタクト抵抗が小さく、電気伝導率が高く、光の吸収率が低く、かつ高い光散乱効果を有する良好な裏面電極層 26 とすることができ、光電変換装置 200 の光電変換効率を向上させることができる。また、裏面電極層 26 上に金属層のような導電率の高い層を形成することなく、裏面電極層 26 として十分な電気伝導率を得ることができる。これにより、金属層の成膜工程を省くことができ、経時的な金属層の劣化等の影響も避けることができる。

[0048] なお、裏面電極層 26 の積層順を $\mu c-Si$ ユニット 204 側から順にコンタクト領域 26 a、導電領域 26 c 及び光散乱領域 26 b としてもよい。

[0049] また、コンタクト領域 26 a、光散乱領域 26 b 及び導電領域 26 c の成膜方法は上記の方法に限定されるものではない。すなわち、光電変換ユニットと接合されるコンタクト領域 26 a と、コンタクト領域 26 a より低いドーパント濃度である光散乱領域 26 b と、光散乱領域 26 b より密度が高い

導電領域 2 6 c と、を形成できる方法であればよい。さらに、光散乱領域 2 6 b は、光散乱効果を高めることを目的として、母材と異なる元素の添加もしくは異なる物質を混在させることによって、意図的に低屈折率化させてもよい。

[0050] <変形例 1>

上記実施の形態では、裏面電極層 2 6 のみを 3 層の積層構造としたが、図 5 に示すように、表面電極層 2 2 のみを 3 層の積層構造としてもよい。この場合、基板 2 0 側から導電領域 2 2 c、光散乱領域 2 2 b 及びコンタクト領域 2 2 a、又は光散乱領域 2 2 b、導電領域 2 2 c 及びコンタクト領域 2 2 a の順に積層する。

[0051] このとき、コンタクト領域 2 2 a、光散乱領域 2 2 b 及び導電領域 2 2 c は、上記実施の形態におけるコンタクト領域 2 6 a、光散乱領域 2 6 b 及び導電領域 2 2 c と同様に成膜することができる。

[0052] ここで、光散乱領域 2 2 b 上にコンタクト領域 2 2 a を形成する場合には、光散乱領域 2 2 b とコンタクト領域 2 2 a とを単層の透明導電膜として連続成膜することが好適である。特に、成膜時に下地となる光散乱領域 2 2 b の結晶性を引き継いでコンタクト領域 2 2 a の粒経が大きくなるように、光散乱領域 2 2 b とコンタクト領域 2 2 a との境界近傍において、コンタクト領域 2 2 a 内のドーパント濃度が膜厚方向に緩やかに増加するように成膜することが好適である。具体的には、コンタクト領域 2 2 a は、光散乱領域 2 2 b 側から、ドーパント濃度が膜厚方向に向けて連続的に増加する遷移領域と、この遷移領域の光電変換ユニット側に位置し、遷移領域よりドーパント濃度の変移が小さい安定領域と、で構成される。特に、遷移領域の膜厚は、コンタクト領域 2 2 a と光散乱領域 2 2 b の合計の膜厚の $1/20$ 以上 $1/10$ 以下とすることが好ましい。

[0053] 以上のように、コンタクト領域 2 2 a、光散乱領域 2 2 b 及び導電領域 2 2 c を積層して表面電極層 2 2 を構成することによって、光電変換ユニットとのコンタクト抵抗が小さく、電気伝導率が高く、光の吸収率が低く、かつ

高い光散乱効果を有する良好な表面電極層 2 2 とすることができ、光電変換装置 2 0 0 の光電変換効率を向上させることができる。

[0054] <変形例 2>

また、表面電極層 2 2 及び裏面電極層 2 6 の両方を 3 層の積層構造としてもよい。表面電極層 2 2 及び裏面電極層 2 6 の両方を 3 層の積層構造とすることによって、光電変換ユニットである a-Si ユニット 2 0 2、中間層 2 4 及び $\mu\text{c-Si}$ ユニット 2 0 4 の両面に掛る応力が均衡し、光電変換装置 2 0 0 の反りを抑制することができる。これにより、積層された膜が剥がれる等の問題が生ずることがなくなり、光電変換装置の信頼性を高めることができる。

[0055] <第 2 の実施の形態>

第 2 の実施の形態における光電変換装置 3 0 0 は、図 6 に示すように、半導体基板 3 1、i 型非晶質層 3 2 i、p 型非晶質層 3 2 p、表面電極層 3 4、i 型非晶質層 3 6 i、n 型非晶質層 3 6 n、裏面電極層 3 8 及び集電極 4 0、4 2 を含んで構成される。

[0056] 半導体基板 3 1 は、結晶系の半導体材料から構成される。半導体基板 3 1 は、n 型又は p 型の導電型の結晶性半導体基板とすることができる。半導体基板 3 1 は、例えば、単結晶シリコン基板、多結晶シリコン基板、砒化ガリウム基板 (GaAs)、インジウム燐基板 (InP) 等を適用することができる。また、半導体基板 3 1 の表面にテクスチャ構造を設けてもよい。なお、半導体基板 3 1 の表面側を受光面（主として外部から光を導入する面）とする。

[0057] 半導体基板 3 1 の受光面側に非晶質の半導体層である i 型非晶質層 3 2 i 及び p 型非晶質層 3 2 p が形成される。i 型非晶質層 3 2 i は、水素を含むアモルファスの真性シリコン半導体層である。i 型非晶質層 3 2 i の膜厚は、1 nm 以上 25 nm 以下とし、好ましくは 5 nm 以上 10 nm 以下とすることが好適である。p 型非晶質層 3 2 p は、p 型の導電型のドーパントを含む非晶質半導体膜からなる層である。p 型非晶質層 3 2 p は、i 型非晶質層

3 2 i よりも膜中の p 型のドーパントの濃度が高くされる。p 型非晶質層 3 2 p の膜厚は、1 nm 以上 10 nm 以下とすることが好適である。

[0058] 半導体基板 3 1 の裏面側に非晶質の半導体層である i 型非晶質層 3 6 i 及び n 型非晶質層 3 6 n が形成される。i 型非晶質層 3 6 i は、水素を含むアモルファスの真性シリコン半導体層とされる。i 型非晶質層 3 6 i の膜厚は、i 型非晶質層 3 2 i と同様に、1 nm 以上 25 nm 以下であり、好ましくは 5 nm 以上 10 nm 以下である。n 型非晶質層 3 6 n は、n 型の導電型のドーパントを含む非晶質半導体膜からなる層である。n 型非晶質層 3 6 n は、i 型非晶質層 3 6 i よりも膜中の n 型のドーパントの濃度が高くされる。n 型非晶質層 3 6 n の膜厚は 1 nm 以上 10 nm 以下とすることが好適である。

[0059] 表面電極層 3 4 及び裏面電極層 3 8 は、それぞれ p 型非晶質層 3 2 p 及び n 型非晶質層 3 6 n 上に形成される。表面電極層 3 4 は、第 1 の実施の形態の表面電極層 2 2 と同様に形成すればよい。表面電極層 3 4 の膜厚は、表面電極層 3 4 の屈折率により適宜調整され、70 nm 以上 100 nm 以下とすることが好適である。

[0060] 裏面電極層 3 8 は、半導体基板 3 1 側から順にコンタクト領域 3 8 a、光散乱領域 3 8 b 及び導電領域 3 8 c を積層した構成とする。コンタクト領域 3 8 a、光散乱領域 3 8 b 及び導電領域 3 8 c は、それぞれ第 1 の実施の形態におけるコンタクト領域 2 6 a、光散乱領域 2 6 b 及び導電領域 2 6 c と同様に形成すればよい。

[0061] 集電極 4 0、4 2 は、それぞれ表面電極層 3 4、3 8 上に形成される。集電極 4 0、4 2 は、櫛状のフィンガー電極構造とすることが好適である。集電極 4 0、4 2 は、スクリーン印刷法やメッキ法等により形成することができる。集電極 4 0、4 2 は、例えば、銀ペースト等を数 10 μ m 程度の厚みに塗布することにより形成される。

[0062] 第 2 の実施の形態においても、第 1 の実施の形態と同様に、裏面電極層 3 8 をコンタクト領域 3 8 a、光散乱領域 3 8 b 及び導電領域 3 8 c を積層し

た構造とすることで、高光散乱及び低抵抗化が可能となり、光電変換装置 300 の発電効率を向上させることができる。

[0063] なお、第 2 の実施の形態における光電変換装置 300 では、半導体基板 31 の受光面側に i 型非晶質層 32 i、p 型非晶質層 32 p、表面電極層 34 及び集電極 40 を設けたが、これらに対応する構成を半導体基板 31 の裏面側（集電極 42 等と同じ側）に設けた、いわゆるバックコンタクト型の光電変換装置であってもよい。

[0064] <第 3 の実施の形態>

第 3 の実施の形態における光電変換装置 400 は、図 7 に示すように、第 1 の実施の形態における光電変換装置 200（特に a-Si ユニットで構成されるシングル型光電変換装置の場合）と第 2 の実施の形態における光電変換装置 300 とを組み合わせた構造を有する。すなわち、光電変換装置 200 の裏面側に透明絶縁層 50 を介して光電変換装置 300 を配置し、充填材 28 を用いてバックシート 30（特にガラス板、プラスチック基板等の透明基板）によって封止した構造とする。光電変換装置 200 と光電変換装置 300 とは電氣的には完全に絶縁され、発電された電力は別々に取り出される。

[0065] このような構成とすることによって、通常のタンデム構造型の光電変換装置に比べ、各々の光電変換装置の電流設計の自由度が高くなり、各々の発電能力を最大に発揮することが可能となる。

[0066] このとき、裏面電極層 26 は、コンタクト領域 26 a、光散乱領域 26 b 及び導電領域 26 c を含み、第 1 の実施の形態と同様に形成される。したがって、高光散乱及び低抵抗化が可能となり、光電変換装置 200 の発電効率を向上させることができる。

[0067] また、裏面電極層 38 は、コンタクト領域 38 a、光散乱領域 38 b 及び導電領域 38 c を含み、第 2 の実施の形態と同様に形成される。したがって、高光散乱及び低抵抗化が可能となり、光電変換装置 300 の発電効率を向上させることができる。

符号の説明

[0068] 10 基板、12 表面電極層、14 光電変換ユニット、16 裏面電極層、20 基板、22 表面電極層、22a コンタクト領域、22b 光散乱領域、22c 導電領域、24 中間層、26 裏面電極層、26a コンタクト領域、26b 光散乱領域、26c 導電領域、28 充填材、30 バックシート、31 半導体基板、32i i型非晶質層、32p p型非晶質層、34 表面電極層、36i i型非晶質層、36n n型非晶質層、38 裏面電極層、40, 42 集電極、50 透明絶縁層、100, 200, 300, 400 光電変換装置、202 a-Siユニット、204 μ c-Siユニット。

請求の範囲

- [請求項1] 透明性の基板と、
前記基板上に形成された透明導電膜からなる表面電極層と、
前記表面電極層上に形成された光電変換ユニットと、
前記光電変換ユニット上に形成された透明導電膜からなる裏面電極層と、
を備え、
前記裏面電極層は、
前記光電変換ユニットと接合された第1コンタクト領域と、
前記第1コンタクト領域より低いドーパント濃度である第1光散乱領域と、
前記第1光散乱領域より密度が高い第1導電領域と、
が積層された構成である、光電変換装置。
- [請求項2] 請求項1に記載の光電変換装置であって、
前記表面電極層は、
前記光電変換ユニットに接合された第2コンタクト領域と、
前記第2コンタクト領域より低いドーパント濃度である第2光散乱領域と、
前記第2光散乱領域より密度が高い第2導電領域と、
が積層された構成であることを特徴とする光電変換装置。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載の光電変換装置であって、
前記裏面電極層上に金属層が設けられていないことを特徴とする光電変換装置。
- [請求項4] 結晶系半導体基板と、
前記半導体基板の受光面とは反対側の表面上に形成された真性な第1非晶質半導体層と、
前記第1非晶質半導体層上に形成された第1導電型の第2非晶質半導体層と、

前記第 2 非晶質半導体層上に形成された透明導電膜からなる裏面電極層と、

を備え、

前記裏面電極層は、

前記第 2 非晶質半導体層と接合された第 1 コンタクト領域と、

前記第 1 コンタクト領域より低いドーパント濃度である第 1 光散乱領域と、

前記第 1 光散乱領域より密度が高い第 1 導電領域と、
が積層された構成である、光起電力装置。

[請求項5]

請求項 4 に記載の光起電力装置であって、

前記結晶系半導体基板の受光面上に形成された真性な第 3 非晶質半導体層と、

前記第 3 非晶質半導体層上に形成された第 2 導電型の第 4 非晶質半導体層と、

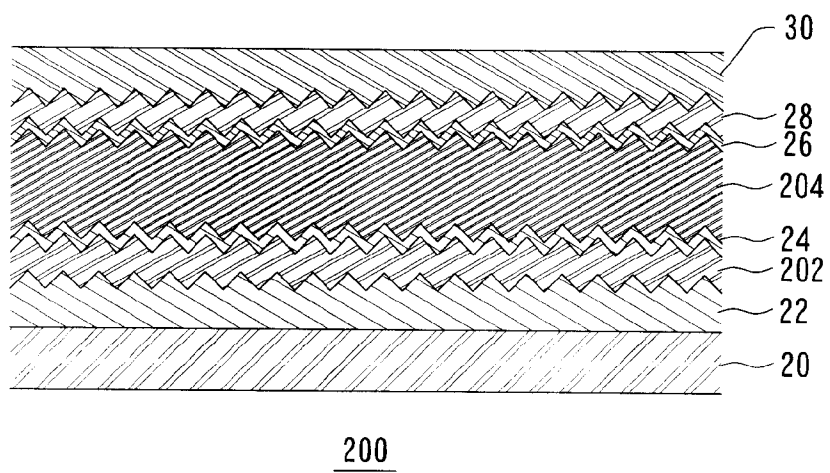
前記第 4 非晶質半導体層上に形成された透明導電膜からなる裏面電極層と、

をさらに備える、光起電力装置。

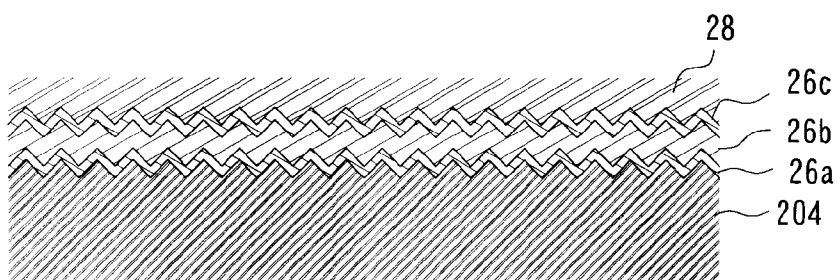
[請求項6]

請求項 1 に記載の光起電力装置と、請求項 4 に記載の光起電力装置と、が積層された構成である、光起電力装置。

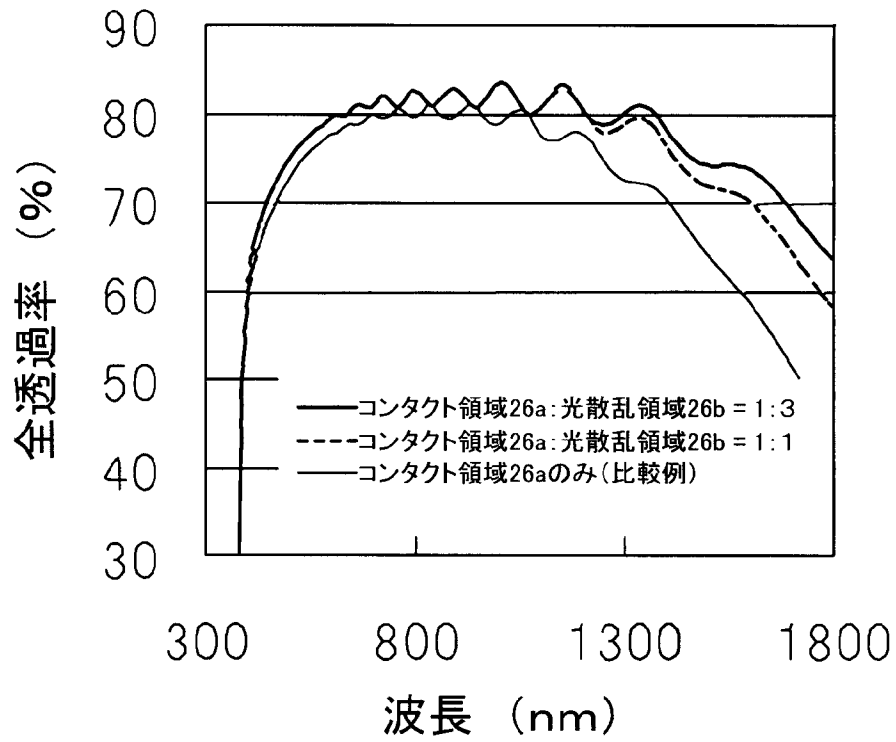
[図1]



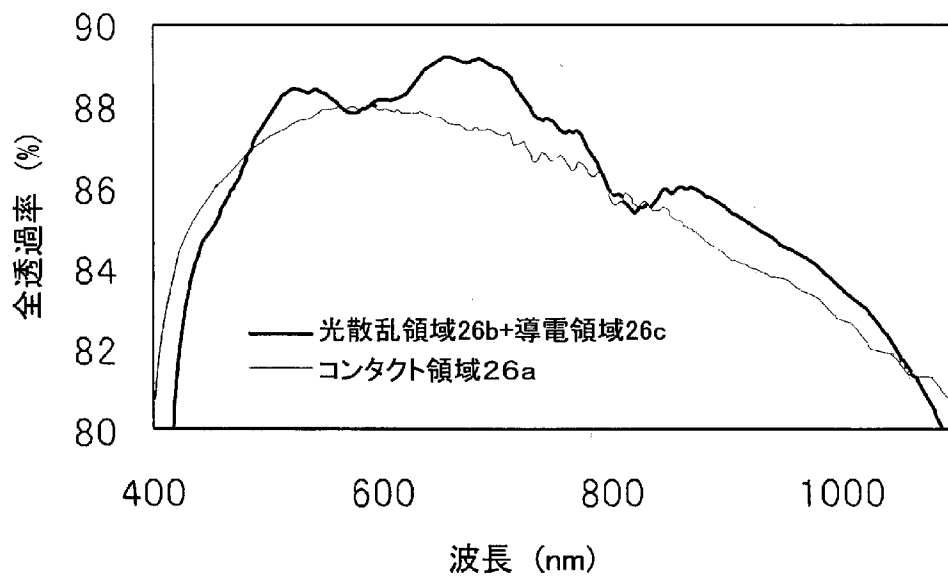
[図2]



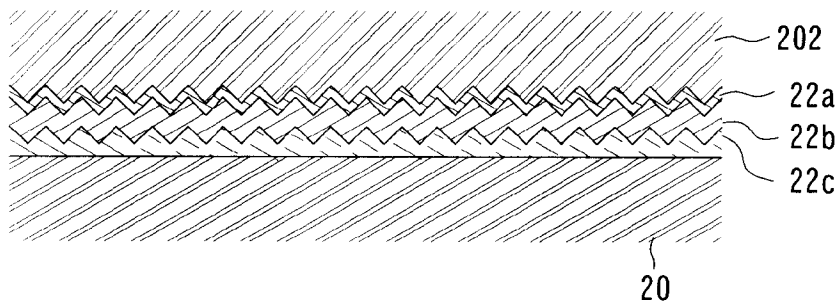
[図3]



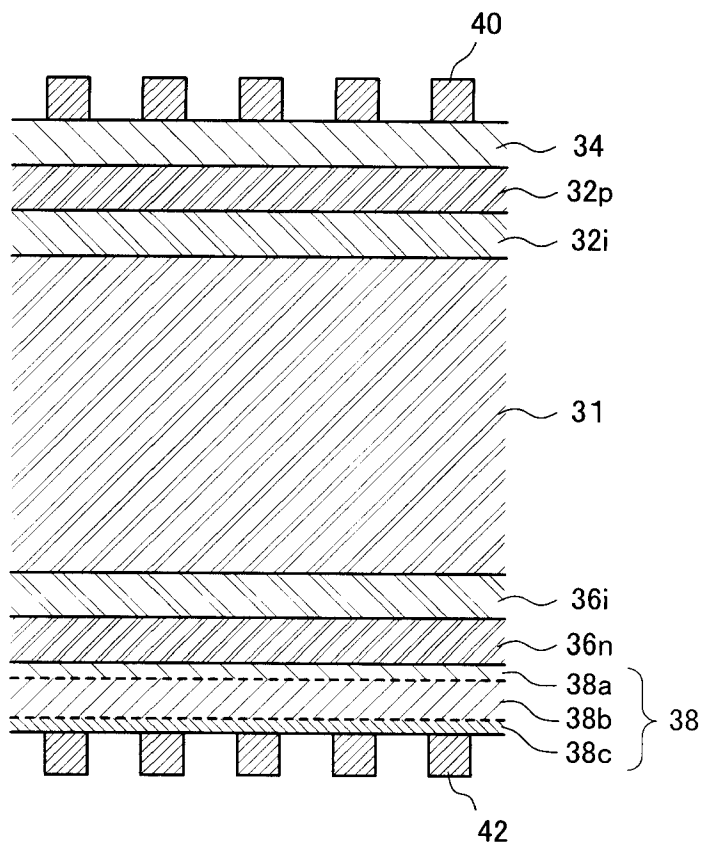
[図4]



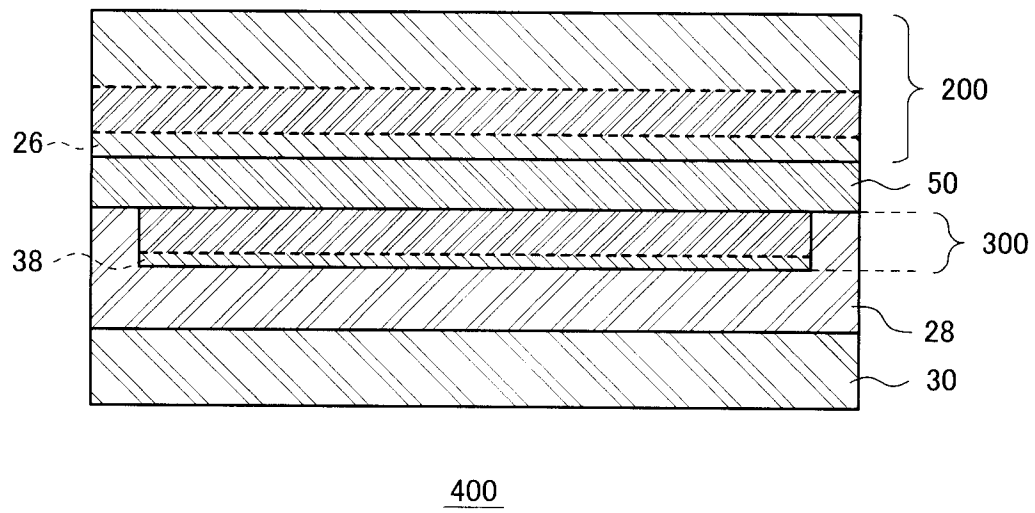
[図5]



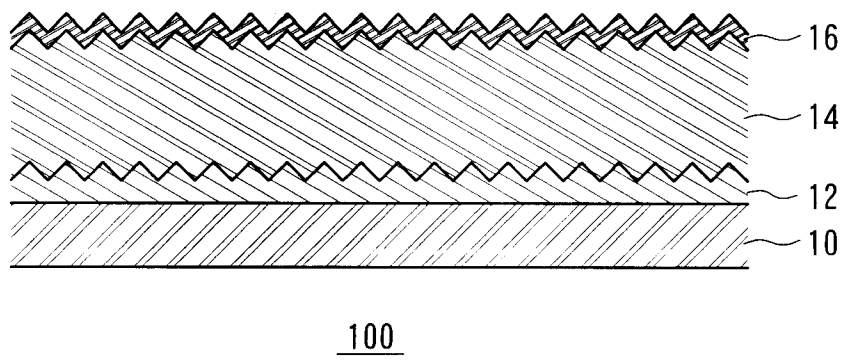
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/061173

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)

H01L31/04-31/078

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
A	JP 2000-261011 A (Kaneka Corp.), 22 September 2000 (22.09.2000), paragraphs [0016] to [0079]; fig. 1 to 4 (Family: none)	1-6
A	JP 2000-294812 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 20 October 2000 (20.10.2000), paragraphs [0015] to [0088]; fig. 1 to 9 (Family: none)	1-6
A	JP 2002-25350 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 25 January 2002 (25.01.2002), paragraphs [0019] to [0061]; fig. 1 to 5 (Family: none)	1-6

☒ 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
24 May, 2012 (24.05.12)

Date of mailing of the international search report
05 June, 2012 (05.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/061173

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-139515 A (Sharp Corp.), 27 May 1997 (27.05.1997), paragraphs [0021] to [0024]; fig. 1 (Family: none)	1-6
A	WO 2009/116580 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 24 September 2009 (24.09.2009), paragraphs [0018] to [0047]; fig. 1 to 3 & US 2011/0056552 A1 & EP 2261995 A1 & CN 101978508 A & KR 10-2010-0132504 A	4-6
A	JP 1-128476 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 22 May 1989 (22.05.1989), entire text; all drawings (Family: none)	6
P,A	WO 2011/093149 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 04 August 2011 (04.08.2011), paragraphs [0014] to [0040]; fig. 1 to 7 & JP 2011-176284 A	1-6

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. H01L31/04-31/078

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 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
A	JP 2000-261011 A (鐘淵化学工業株式会社) 2000.09.22, 段落【0016】 - 【0079】, 第 1-4 図 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2000-294812 A (三洋電機株式会社) 2000.10.20, 段落【0015】 - 【0088】, 第 1-9 図 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2002-25350 A (三洋電機株式会社) 2002.01.25, 段落【0019】 - 【0061】, 第 1-5 図 (ファミリーなし)	1-6

☒ 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

2 4 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 6 . 2 0 1 2

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)

山本 元彦

2 K

3 9 1 4

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
A	JP 9-139515 A (シャープ株式会社) 1997.05.27, 段落【0021】 - 【0024】, 第1図 (ファミリーなし)	1-6
A	WO 2009/116580 A1 (三洋電機株式会社) 2009.09.24, 段落 [0018] - [0047], 第1-3図 & US 2011/0056552 A1 & EP 2261995 A1 & CN 101978508 A & KR 10-2010-0132504 A	4-6
A	JP 1-128476 A (三洋電機株式会社) 1989.05.22, 全文, 全図 (ファミリーなし)	6
P, A	WO 2011/093149 A1 (三洋電機株式会社) 2011.08.04, 段落 [0014] - [0040], 第1-7図 & JP 2011-176284 A	1-6