

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4851069号  
(P4851069)

(45) 発行日 平成24年1月11日(2012.1.11)

(24) 登録日 平成23年10月28日(2011.10.28)

(51) Int. Cl. F I  
 HO 1 L 31/04 (2006.01) HO 1 L 31/04 E  
 HO 1 L 21/363 (2006.01) HO 1 L 21/363

請求項の数 10 (全 14 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2004-75028 (P2004-75028)                  (22) 出願日 平成16年3月16日(2004.3.16)                  (65) 公開番号 特開2004-304175 (P2004-304175A)                  (43) 公開日 平成16年10月28日(2004.10.28)                          審査請求日 平成19年1月18日(2007.1.18)                  (31) 優先権主張番号 特願2003-74445 (P2003-74445)                  (32) 優先日 平成15年3月18日(2003.3.18)                  (33) 優先権主張国 日本国(JP)</p> <p>(出願人による申告)平成15年度、新エネルギー・産業技術総合開発機構「太陽光発電技術研究開発(先進太陽電池技術研究開発)」委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受ける特許出願</p>	<p>(73) 特許権者 000005821                  パナソニック株式会社                  大阪府門真市大字門真1006番地                  (74) 代理人 110000040                  特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ                  (72) 発明者 橋本 泰宏                  大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内                  (72) 発明者 根上 卓之                  大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内                  (72) 発明者 佐藤 琢也                  大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
---	---

(54) 【発明の名称】 太陽電池とその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1の電極層と、第2の電極層と、前記第1の電極層と前記第2の電極層との間に配置されたp形半導体層と、前記第2の電極層と前記p形半導体層との間に配置された層Aとを含み、

前記p形半導体層が、Cuと、InおよびGaから選ばれる少なくとも1種の元素と、SeおよびSから選ばれる少なくとも1種の元素とを含む化合物半導体からなり、

前記層Aが、Caと、Znと、Mgと、Oを含み、

前記層AにおけるCaの含有率が、0.01~3原子%以下であり、

前記第2の電極層側から入射する光によって光起電力を発生する太陽電池。

10

【請求項2】

前記層Aに含まれるZnとMgとOとの間に成立する原子数の比が、式Zn:Mg:O = (1-x):x:1によって示される請求項1に記載の太陽電池。ただし、xは、式0.05 ≤ x ≤ 0.35を満たす数値である。

【請求項3】

前記層Aの体積抵抗率が、 $1 \times 10^{12}$ ・cm以下である請求項1に記載の太陽電池。

【請求項4】

前記p形半導体層と前記層Aとの間に配置されたn形半導体層をさらに含み、

前記n形半導体層が、Cuと、InおよびGaから選ばれる少なくとも1種の元素と、SeおよびSから選ばれる少なくとも1つの元素と、Znとを含む化合物半導体からなる

20

請求項 1 に記載の太陽電池。

【請求項 5】

前記第 1 の電極層が Mo からなり、前記第 2 の電極層が透明電極である請求項 1 に記載の太陽電池。

【請求項 6】

第 1 の電極層と、第 2 の電極層と、前記第 1 の電極層と前記第 2 の電極層との間に配置された p 形半導体層とを含み、

前記第 2 の電極層側から入射する光によって光起電力を発生する太陽電池の製造方法であって、

( i ) 基板上に第 1 の電極層と p 形半導体層とを順に形成する工程と、

( i i ) 前記 p 形半導体層を層 A と前記第 1 の電極層とによって挟持するように、前記層 A を形成する工程と、

( i i i ) 前記層 A を前記第 1 の電極層と第 2 の電極層とによって挟持するように、前記第 2 の電極層を形成する工程とを含み、

前記 p 形半導体層が、Cu と、In および Ga から選ばれる少なくとも 1 種の元素と、Se および S から選ばれる少なくとも 1 種の元素とを含む化合物半導体からなり、

前記層 A は、Ca と、Zn と、Mg と、O とを含む層であり、

前記層 A における Ca の含有率が、0.01 ~ 3 原子% 以下である太陽電池の製造方法

。

【請求項 7】

前記工程 ( i i ) がスパッタリング法によって行われる請求項 6 に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項 8】

前記工程 ( i i ) の後に、前記形成した層 A を熱処理する工程をさらに含む請求項 6 に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項 9】

前記熱処理の温度が、100 ~ 300 の範囲である請求項 8 に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項 10】

前記工程 ( i ) と前記工程 ( i i ) との間に、

( a ) 前記 p 形半導体層上に n 形半導体層を形成する工程をさらに含む請求項 6 に記載の太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は太陽電池とその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

IIb 族元素、IIIb 族元素およびVIb 族元素からなる化合物半導体薄膜（カルコパイライト構造化合物半導体薄膜）を光吸収層に用いた薄膜太陽電池が報告されている。例えば、上記化合物半導体の 1 種として、CuInSe<sub>2</sub>（以下、「CIS」ともいう）、あるいは、CIS に Ga を固溶させた Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>（以下、「CIGS」ともいう）が挙げられる。上記 CIS または CIGS を光吸収層に用いた薄膜太陽電池（以下、「CIS 系太陽電池」ともいう）はエネルギー変換効率が高く、また、光照射等による変換効率の劣化がないなど特性に優れることが知られている。

【0003】

従来の高効率 CIS 系太陽電池では、一般に、窓層として ZnO 層が用いられてきた。近年、光吸収層と窓層とのコンダクションバンドオフセットを最適値に近づけるために、ZnO 層の代わりに Zn と Mg と O とを含む層（Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O 層）を用いた太陽電池が検討されている。また、Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O 層を用いることによって、従来太陽電池に

10

20

30

40

50

用いられていたバッファ層が省略可能なCIS系太陽電池も開発されている。このような太陽電池は、例えば、特許文献1や特許文献2などに開示されている。

【特許文献1】米国特許第6259016号明細書

【特許文献2】特開2000-323733号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、ZnO層に単にMgを添加することによって $Zn_{1-x}Mg_xO$ 層とした場合、ZnO層に比べて $Zn_{1-x}Mg_xO$ 層の体積抵抗率が大きくなり、太陽電池全体としての電気伝導性が低下する場合があった。現在、太陽電池のさらなる高効率化が求められており、 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 層を用いた太陽電池においても同様にさらなる高効率化が求められている。

10

【0005】

このような状況に鑑み、本発明は、ZnとMgとOとを含む層を含んだ太陽電池であって、従来よりも高効率化が可能な太陽電池と、その製造方法と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】

【0006】

本発明の太陽電池は、第1の電極層と、第2の電極層と、前記第1の電極層と前記第2の電極層との間に配置されたp形半導体層と、前記第2の電極層と前記p形半導体層との間に配置された層Aとを含み、前記p形半導体層が、Cuと、InおよびGaから選ばれる少なくとも1種の元素と、SeおよびSから選ばれる少なくとも1種の元素とを含む化合物半導体からなり、前記層Aが、Ca(カルシウム)と、Zn(亜鉛)と、Mg(マグネシウム)と、O(酸素)とを含み、前記層AにおけるCaの含有率が、0.01~3原子%以下であり、前記第2の電極層側から入射する光によって光起電力を発生する太陽電池である。

20

【0007】

次に、本発明の太陽電池の製造方法は、第1の電極層と、第2の電極層と、前記第1の電極層と前記第2の電極層との間に配置されたp形半導体層とを含み、前記第2の電極層側から入射する光によって光起電力を発生する太陽電池の製造方法であって、

30

(i)基板上に第1の電極層とp形半導体層とを順に形成する工程と、

(ii)前記p形半導体層を層Aと前記第1の電極層とによって挟持するように、前記層Aを形成する工程と、

(iii)前記層Aを前記第1の電極層と第2の電極層とによって挟持するように、前記第2の電極層を形成する工程とを含み、

前記p形半導体層が、Cuと、InおよびGaから選ばれる少なくとも1種の元素と、SeおよびSから選ばれる少なくとも1種の元素とを含む化合物半導体からなり、前記層Aは、Caと、Znと、Mgと、Oとを含む層であり、前記層AにおけるCaの含有率が、0.01~3原子%以下である。

40

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、ZnとMgとOとを含む層を含み、従来の太陽電池に比べてさらに高効率化が可能な太陽電池とその製造方法とを提供することができる。特にこの発明によれば、高効率化が可能なCISまたはCIGS太陽電池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、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明する。なお、以下の説明において、同一の部分に同一の符号を付して重複する説明を省略する場合がある。

【0010】

最初に、本発明の太陽電池について説明する。

50

## 【0011】

本発明の太陽電池の一例を図1に示す。図1に示す太陽電池1は、第1の電極層12と、第2の電極層16と、第1の電極層12と第2の電極層16との間に配置されたp形半導体層13と、第2の電極層16とp形半導体層13との間に配置された層A15とを含んでいる。各層は基板11の上に形成されている。層A15は、Ca、Sr、Ba、Al、InおよびGaから選ばれる少なくとも1種の元素Mと、Znと、Mgと、Oとを含んでいる。p形半導体層13は光吸収層であり、本発明の太陽電池1は、第2の電極層16側から入射する光によって光起電力を発生する太陽電池である。発生した光起電力は、第1の電極層12と電氣的に接続された取り出し電極17と、第2の電極層16と電氣的に接続された取り出し電極18とを介して外部に伝達することができる。

10

## 【0012】

このような太陽電池では、従来の $Zn_{1-x}Mg_xO$ 層に比べて層A15の体積抵抗率を低減することができる。このため、太陽電池全体としての電気伝導性を向上することができる。高効率化が可能な、即ち、エネルギー変換効率を向上可能な太陽電池とすることができる。なお、従来の $Zn_{1-x}Mg_xO$ 層における $x'$ は、例えば、式 $0.03 < x' < 0.3$ を満たす数値である。

## 【0013】

図1に示す太陽電池1では、第1の電極層12、p形半導体層13、層A15および第2の電極層16が基板11の上に配置されているが、本発明の太陽電池では基板11は必ずしも必要ではない。少なくとも、光入射側から順に配置された第2の電極層16、層A15、p形半導体層13および第1の電極層12が含まれていればよく、基板11は必要に応じて省略することができる。取り出し電極17および18についても基板11と同様に、必要に応じて省略できる。なお、本発明の太陽電池1では、上述した各層の間に、必要に応じて任意の層を配置してもよい。

20

## 【0014】

層A15について説明する。

## 【0015】

層A15は、Ca、Sr、Ba、Al、InおよびGaから選ばれる少なくとも1種の元素Mと、Znと、Mgと、Oとを含む層である。層A15が上記各元素を含む形態(層A15中における上記各元素の状態)は特に限定されない。例えば、元素M、Zn、MgおよびOを含む化合物、例えば、元素MとZnとMgとを含む酸化物を層A15が含んでもよい。より具体的には、例えば、式 $(Zn, Mg, M)O$ で示される酸化物、即ち、Zn、Mgおよび元素Mの合計の原子数比が酸素の原子数比とほぼ等しい酸化物を層A15が含んでもよい。その他、例えば、ZnおよびMgを含む酸化物に元素Mがドーピングされた酸化物を層A15が含んでもよい。なお、上記いずれの酸化物においても、酸素と酸素以外の元素との間に化学量論比が必ずしも成立していなくてもよい。例えば、酸素が一部欠損した酸化物であってもよい。

30

## 【0016】

層A15は、窓層としての役割を担っている。上述したように、従来の太陽電池では、窓層として一般的にZnO層が用いられている。本発明の太陽電池では、ZnO層ではなく層A15を用いることによって光吸収層であるp形半導体層13とのコンダクションバンドオフセットをより最適な値にすることができる。このため、より開放電圧特性が高い太陽電池とすることができる。なかでもp形半導体層13が、上述したCIS( $CuInSe_2$ )あるいはCIGS( $Cu(In, Ga)Se_2$ )からなる場合に、上記コンダクションバンドオフセットをより最適な値にすることができる。また、層A15の体積抵抗率は、層A15と同様にコンダクションバンドオフセットを最適化可能な $Zn_{1-x}Mg_xO$ 層に比べて低減させることが可能である。このため、エネルギー変換効率を向上可能な太陽電池とすることができる。

40

## 【0017】

層A15が含む元素Mは、なかでも、Ca、SrおよびBaから選ばれる少なくとも1

50

種の元素であることが好ましく、Caであることが特に好ましい。

【0018】

層A15における主要な構成元素はZn、MgおよびOである。層A15における元素Mの含有率は、例えば、20原子%以下である。なかでも3原子%以下が好ましく、1原子%以下が特に好ましい。元素Mは非常に微量でも、層A15の体積抵抗率を低減することができる。例えば、層A15における元素Mの含有率が0.01原子%程度以上（好ましくは0.035原子%程度以上）の範囲において層A15の体積抵抗率を低減することができる。なお、元素Mの含有率の下限は特に限定されず、例えば、0.005原子%程度である。また、層A15における元素Mの含有率があまりに大きすぎる場合、層A15の体積抵抗率が増大し、太陽電池のエネルギー変換効率が逆に低下する可能性がある。

10

【0019】

元素Mが、Al、InおよびGaから選ばれる少なくとも1種の元素を含む場合、層A15におけるAl、InおよびGaから選ばれる少なくとも1種の元素の含有率は、3原子%以下であることが好ましい。

【0020】

層A15に含まれるZnとMgとOとの間に成立する原子数の比が、式 $Zn : Mg : O = (1 - x) : x : 1$ で示されることが好ましい。上記式におけるxの値は、例えば、式 $0.05 < x < 0.35$ によって示される範囲である。換言すれば、層A15は、組成式 $Zn_{1-x}Mg_xO$  ( $0.05 < x < 0.35$ )で示される酸化物材料に、元素M（例えば、Ca）を添加して得られる組成であることが好ましい。

20

【0021】

元素Mを層A15が含むことによって、層A15の体積抵抗率を低減することができる。層A15の体積抵抗率は、具体的には、例えば、 $1 \times 10^{12} \cdot \text{cm}$ 以下の範囲である。なかでも、 $1 \times 10^{11} \cdot \text{cm}$ 以下の範囲が好ましい。層A15の体積抵抗率の下限は特に限定されず、例えば、 $1 \times 10^8 \cdot \text{cm}$ 程度である。

【0022】

層A15の形状は特に限定されない。太陽電池1として必要な形状に応じて任意に設定すればよい。また、層A15の厚さは特に限定されず、例えば、 $0.08 \mu\text{m} \sim 0.2 \mu\text{m}$ 程度の範囲であり、 $0.1 \mu\text{m} \sim 0.15 \mu\text{m}$ 程度の範囲が好ましい。

【0023】

本発明の太陽電池1におけるその他の層について説明する。

30

【0024】

第1の電極層12に用いる材料は、導電性を有する限り特に限定されない。例えば、体積抵抗率が $6 \times 10^6 \cdot \text{cm}$ 以下の金属、半導体などであればよい。具体的には、例えば、Mo（モリブデン）を用いればよい。第1の電極層12の形状は特に限定されず、太陽電池1として必要な形状に応じて任意に設定すればよい。その他の層の形状についても同様である。第1の電極層12の厚さは、例えば、 $0.1 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$ 程度の範囲である。

【0025】

p形半導体層13は光吸収層である。p形半導体層13に用いる材料は、光吸収層として機能するp形半導体である限り特に限定されない。例えば、Ib族元素とIIb族元素とVIb族元素とを主要な構成元素とし、カルコパイライト構造を有する化合物半導体（以下、I-III-VI族化合物半導体という場合がある）を用いればよい。より具体的には、例えば、Cu（銅）と、InおよびGaから選ばれる少なくとも1つの元素と、Se（セレン）およびS（硫黄）から選ばれる少なくとも1つの元素とを含み、カルコパイライト構造を有するp形の化合物半導体を用いればよい。より具体的には、p形半導体層13を、 $\text{CuInSe}_2$ や $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 、あるいは、Seの一部をSで置換した化合物半導体を用いればよい。p形半導体層13の厚さは、例えば、 $0.4 \mu\text{m} \sim 3.5 \mu\text{m}$ 程度の範囲である。なお、本明細書における元素の族表示は、IUPAC（1970）の規定に基づいている。IUPAC（1989）の規定に基づけば、上記Ib族元素は11族

40

50

に、上記III b族元素は13族に、上記VI b族元素は16族に該当する。

【0026】

光入射側である第2の電極層16は、例えば、透光性を有する導電材料で形成すればよい。ここでいう「透光性」とは、太陽電池1に入射する帯域の光に対する透光性であればよい。具体的には、例えば、インジウム・スズ酸化物(ITO)やZnO、あるいは、これらの材料の積層膜を用いればよい。第2の電極層16の厚さは、例えば、0.1μm~0.3μm程度の範囲である。

【0027】

基板11に用いる材料は特に限定されず、太陽電池に一般的に用いる材料であればよい。例えば、ガラス基板、ステンレス基板、ポリイミド基板などを用いればよい。なお、本発明の太陽電池が集積形であり、かつ、基板が導電性の基板(例えばステンレス基板)である場合には、基板の表面に絶縁層を形成するか、基板の表面を絶縁化する処理を行う必要がある。

10

【0028】

取り出し電極17および18に用いる材料は特に限定されず、太陽電池に一般的に用いる材料であればよい。例えば、NiCr、Ag、Au、Alなどを用いればよい。

【0029】

図2は、本発明の太陽電池の別の一例を示す模式図である。

【0030】

図2に示す太陽電池1は、図1に示す太陽電池1におけるp形半導体層13と層A15との間にn形半導体層14がさらに配置されている。このような太陽電池とすることによって、ホモp-n接合を有する太陽電池とすることができる。

20

【0031】

n形半導体層14に用いる材料は、例えば、Cuと、InおよびGaから選ばれる少なくとも1つの元素と、SeおよびSから選ばれる少なくとも1つの元素と、Znとを含む化合物半導体を用いればよい。より具体的には、例えば、p形半導体層13と同様の半導体層にZnをさらにドーブした半導体層を用いればよい。

【0032】

本発明の太陽電池は、例えば、以下に示す本発明の太陽電池の製造方法によって作製することができる。

30

【0033】

図3A~図3Dは、本発明の太陽電池の製造方法の一例を示す模式工程図である。

【0034】

最初に、図3Aに示すように基板11上に第1の電極層12を形成する。次に、図3Bに示すように第1の電極層12上にp形半導体層13を形成する(工程(i))。第1の電極層12およびp形半導体層13の形成には、太陽電池の製造に一般的に使用される手法を用いればよい。第1の電極層12は、例えば、スパッタリング法や蒸着法などにより形成すればよい。p形半導体層13は、例えば、蒸着法、より具体的には3段階蒸着法などにより形成すればよい。p形半導体層13が、上述したI-III-VI族化合物半導体からなる場合にも同様である。I-III-VI族化合物半導体の具体的な例として、Cuと、InおよびGaから選ばれる少なくとも1種の元素と、SeおよびSから選ばれる少なくとも1種の元素とを含む化合物半導体が挙げられる。

40

【0035】

次に、図3Cに示すように、p形半導体層13を層A15と第1の電極層12とによって挟持するように、層A15を形成する(工程(ii))。図3Cに示す例では、p形半導体層13上に(p形半導体層13における第1の電極層12に面する主面とは反対側の主面上に)層A15が形成されている。

【0036】

層A15を形成する方法は、上述した組成を有する層A15を形成できる限り特に限定されない。例えば、スパッタリング法を用いて層A15を形成すればよい。スパッタリン

50

グ法によれば、ターゲットの組成を変化させることによって、形成する層 A 1 5 の組成を比較的容易に制御することができる。具体的には、例えば、Ca、Sr、Ba、Al、In および Ga から選ばれる少なくとも 1 つの元素 M と、Zn と、Mg と、O とを含むターゲットを用いればよい。また、異なる組成を有する複数のターゲットを用いてもよい。その他、弱い酸化雰囲気中において、元素 M と Zn と Mg とを含むターゲットを用いて層 A 1 5 を形成してもよい。この場合においても異なる組成を有する複数のターゲットを用いてもよい。

**【 0 0 3 7 】**

次に、図 3 D に示すように、層 A 1 5 を第 1 の電極層 1 2 と第 2 の電極層 1 6 とによって狭持するように、第 2 の電極層 1 6 を形成する（工程 (iii)）。図 3 D に示す例では、第 2 の電極層 1 6 は層 A 1 5 上に形成されている。第 2 の電極層 1 6 の形成には、太陽電池の製造に一般的に使用される手法、例えば、スパッタリング法を用いればよい。

10

**【 0 0 3 8 】**

このようにして、本発明の太陽電池 1 を形成することができる。なお、図 3 D に示すように、必要に応じて、取り出し電極 1 7 および 1 8 を形成してもよい。取り出し電極 1 7 および 1 8 を形成する方法は、各取り出し電極が各電極層と電氣的に接続できる限り特に限定されず、一般的な方法を用いればよい。また、太陽電池を構成する各層の間に、必要に応じて任意の層を配置してもよい。

**【 0 0 3 9 】**

本発明の製造方法で形成する各層の組成、構成、厚さなどは、上述した本発明の太陽電池における各層と同様であればよい。

20

**【 0 0 4 0 】**

本発明の太陽電池の製造方法の別の一例を図 4 A ~ 図 4 C に示す。

**【 0 0 4 1 】**

最初に、図 4 A に示すように、基板 1 1 上に第 1 の電極層 1 2、p 形半導体層 1 3、層 A 1 5 を順に形成する。各層の形成方法は、図 3 A ~ 図 3 C に示す例と同様であればよい。

**【 0 0 4 2 】**

次に、図 4 B に示すように、層 A 1 5 に熱 2 1 を印加することによって層 A 1 5 を熱処理する。即ち、本発明の製造方法では、上記工程 (ii) の後に、形成した層 A 1 5 を熱処理する工程を含んでもよい。層 A 1 5 を熱処理することによって、層 A 1 5 の体積抵抗率をより低減することができる。

30

**【 0 0 4 3 】**

次に、図 4 C に示すように、層 A 1 5 を第 1 の電極層 1 2 と第 2 の電極層 1 6 とによって狭持するように第 2 の電極層 1 6 を形成し、必要に応じて取り出し電極 1 7 および 1 8 を形成することによって本発明の太陽電池 1 を形成することができる。

**【 0 0 4 4 】**

層 A 1 5 の熱処理は、形成した層 A 1 5 の組成を保持する観点から、不活性ガスの雰囲気下で行うことが好ましい。具体的には、例えば、窒素ガス、希ガス、あるいはこれらのガスを含む雰囲気下で行えばよい。希ガスには、例えば、アルゴンガスを用いればよい。熱処理の温度は、必要な層 A 1 5 の物性に応じて任意に設定すればよく、例えば、100 ~ 300 の範囲であり、150 ~ 250 の範囲が好ましい。熱処理の時間は熱処理の温度によっても変わるが、例えば、5分 ~ 15分程度であればよい。

40

**【 0 0 4 5 】**

層 A 1 5 への熱の印加方法は特に限定されず、例えば、基板 1 1 を加熱することによって行えばよい。また、熱処理を行う時期についても特に限定されず、例えば、層 A 1 5 を形成した後、かつ、第 2 電極層 1 6 を形成する前に行ってもよいし、第 2 電極層 1 6 を形成した後や、太陽電池全体を形成し終わった後に行ってもよい。

**【 0 0 4 6 】**

本発明の太陽電池の製造方法の別の一例を図 5 A ~ 図 5 D に示す。

50

## 【0047】

最初に、図5Aに示すように、基板11上に第1の電極層12、p形半導体層13を順に形成する。各層の形成方法は、図3A～図3Bに示す例と同様であればよい。

## 【0048】

次に、図5Bに示すように、p形半導体層13上にn形半導体層14を形成する。即ち、本発明の製造方法では、上記工程(i)と上記工程(ii)との間に、p形半導体層上にn形半導体層を形成する工程(a)をさらに含んでいてもよい。図2に示すような太陽電池1を形成することができる。

## 【0049】

n形半導体層14の形成には、太陽電池の製造に一般的に使用される手法、例えば、蒸着法を用いればよい。また、形成したいn形半導体層14の組成がp形半導体層13の組成と近似である場合には、p形半導体層13の一部にZnなど別の元素をドーピングする方法によってn形半導体層14を形成してもよい。同様に、p形半導体層13上にp形半導体層をさらに形成し、形成したp形半導体層にZnなど別の元素をドーピングすることによってn形半導体層14を形成してもよい。ドーピングする元素は、必要なn形半導体層14の組成に応じて任意に設定すればよい。

10

## 【0050】

次に、図5C～図5Dに示すように、層A15、第2の電極層16などを形成すれば、図2に示すようなn形半導体層14を含む本発明の太陽電池を形成することができる。

## 【実施例】

20

## 【0051】

以下、実施例を用いて本発明をより具体的に説明する。本発明は以下に示す実施例に限定されない。

## 【0052】

## (実施例1)

実施例1では、本発明の太陽電池に用いられる層Aを作製し、その特性を評価した。

## 【0053】

最初に、ZnOターゲットとMgOターゲットとを用いた二元スパッタリングによって、シリコンウェハ-基板上に $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 膜(厚さ: 100nm)を形成した。スパッタリングは、アルゴンガス雰囲気下(ガス圧:  $2.7Pa(2 \times 10^{-2} Torr)$ )において、ZnOターゲットに200Wのパワーの高周波を、MgOターゲットに100Wのパワーの高周波を印加することによって行った。

30

## 【0054】

同様の手法を用い、ZnOターゲットと、1原子%のCaを含むMgOターゲットとを用いた二元スパッタリングによって、シリコンウェハ-基板上に層Aとして $Zn_{0.9}Mg_{0.1}Ca_{0.0007}O$ 膜(厚さ: 100nm)を形成した。このとき、アルゴンガス圧は $2.7Pa(2 \times 10^{-2} Torr)$ であり、ZnOターゲットに加えた高周波パワーは200Wであり、MgOターゲットに加えた高周波パワーは100Wであった。

## 【0055】

上記のようにして作製した各々の膜の体積抵抗率を測定した。体積抵抗率は、電圧-電流計法(VSIM)を用いて測定した。測定は、直流電圧・電流源、モニタを用い、印加電圧0.2mV～40mVの範囲、測定温度21℃、相対湿度 $65 \pm 5\%$ の雰囲気下にて行った。表面電極には水銀を、対電極には上記基板を用いた。各々の膜のサンプル数を $n=3$ とし、平均値を求めた。

40

## 【0056】

Caを含まない $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 膜の体積抵抗率は $7.3 \times 10^{12} \cdot cm \sim 8 \times 10^{12} \cdot cm$ 程度であったのに対して、Caを含む層A( $Zn_{0.9}Mg_{0.1}Ca_{0.0007}O$ 膜)の体積抵抗率は $1 \times 10^{12} \cdot cm$ であった。体積抵抗率の測定結果には、各々の膜ともサンプル間でばらつきが見られた。Caを含まない $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 膜では、多くのサンプルにおける体積抵抗率の平均値は約 $8 \times 10^{12} \cdot cm$ であった。しかしながら10枚

50

に1枚程度の割合で体積抵抗率が $1 \times 10^{12} \cdot \text{cm}$ 程度の膜が出現し、全体の平均を求めると $7.3 \times 10^{12} \cdot \text{cm}$ 程度となった。これに対して、Caを含む層A ( $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ca}_{0.0007}\text{O}$ 膜)では、作製した全てのサンプルの体積抵抗率が $1 \times 10^{12} \cdot \text{cm}$ 程度、あるいはそれ以下の値であった。このように、Caを含む層Aとすることによって、 $\text{ZnMgO}$ 膜に比べて体積抵抗率を低減できることがわかった。

【0057】

次に、各々の膜を熱処理した後に、再び体積抵抗率を測定した。熱処理は、200の窒素雰囲気下において、10分行った。

【0058】

その結果、熱処理後の $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ 膜の体積抵抗率は $8.7 \times 10^{12} \cdot \text{cm}$ となり、やや増加する傾向を示した。これに対して、Caを含む層Aの体積抵抗率は $1 \times 10^{11} \cdot \text{cm}$ となった。即ち、Caを含む層Aでは、熱処理により体積抵抗率をさらに低減させることができた。

【0059】

本実施例では層AがCaを含む場合について示したが、Sr、Ba、Al、In、Gaなどを含む場合についても同様の結果を得ることができた。

【0060】

(実施例2)

実施例2では、図2に示すような太陽電池を作製し、その特性を評価した。

【0061】

最初に、ガラス基板上に、第1の電極層12としてMo膜を形成した。Mo膜の形成にはスパッタリング法を用いた。次に、蒸着法を用い、Mo膜上にp形半導体層13として $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ 膜(厚さ $2 \mu\text{m}$ )を形成した。その後、ガラス基板の温度を300に上昇させ、Znを3分間、 $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ 膜に蒸着させた。Znの蒸着によって、 $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ 膜における表面から深さ50nm程度の部分にZnが添加された。Znが添加された部分は、n形半導体層14に相当する部分となる。

【0062】

次に、実施例1と同様にして、n形半導体層14上に層A15として $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ca}_{0.0007}\text{O}$ 膜(厚さ:100nm)を形成した。

【0063】

次に、スパッタリング法を用い、層A15上に第2の電極層16として透光性を有する導電膜であるITO膜(厚さ100nm)を形成した。ITO膜は、アルゴンガス雰囲気下(ガス圧 $1.07 \text{ Pa} (8 \times 10^{-3} \text{ Torr})$ )において、400Wのパワーの高周波をターゲットに印加することによって形成した。最後に、NiCr膜とAg膜とを電子ビーム蒸着法を用いてMo膜およびITO膜上に積層することによって、取り出し電極17および18を形成し、図2に示すような太陽電池(サンプル1)を作製した。

【0064】

上記太陽電池とは別に、層A15の代わりに $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ 膜(厚さ100nm)を配置した太陽電池を比較例として作製した。 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ 膜の形成は、実施例1と同様に行った。

【0065】

このようにして作製した2種類の太陽電池に対して、AM(Air Mass)1.5、 $100 \text{ mW/cm}^2$ の疑似太陽光を照射することによって、発電特性を評価した。

【0066】

比較例である $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ 膜を含む太陽電池では、短絡電流 $0.91 \text{ mA/cm}^2$ 、開放電圧 $0.125 \text{ V}$ 、曲線因子(FF) $0.241$ 、変換効率 $0.027\%$ となった。比較例の電流-電圧曲線はダイオード特性を示すが、光電流がほぼ0であるため、変換効率がほぼ0%の結果となった。また、比較例の太陽電池を、実施例1と同様に熱処理(窒素雰囲気下、200、10分)したところ、短絡電流 $19.4 \text{ mA/cm}^2$ 、開放電圧 $0.50 \text{ V}$ 、曲線因子 $0.181$ 、変換効率 $1.8\%$ となった。

10

20

30

40

50

## 【0067】

これに対して、層Aである $Zn_{0.9}Mg_{0.1}Ca_{0.0007}O$ 膜を含むサンプル1では、短絡電流 $30.4\text{ mA/cm}^2$ 、開放電圧 $0.467\text{ V}$ 、曲線因子 $0.576$ 、変換効率 $8.2\%$ となった。よって、Caを含む層Aを配置することによって、太陽電池の発電特性が向上する効果が確認された。

## 【0068】

さらに、サンプル1を実施例1と同様に熱処理（窒素雰囲気下、 $200^\circ\text{C}$ 、10分）したところ、短絡電流 $35.1\text{ mA/cm}^2$ 、開放電圧 $0.594\text{ V}$ 、曲線因子 $0.668$ 、変換効率 $13.9\%$ となり、さらに発電特性が向上した。従って、熱処理によって太陽電池のエネルギー変換効率をさらに向上できることがわかった。

## 【0069】

本実施例では層AがCaを含む場合について示したが、Sr、Ba、Al、In、Gaなどを含む場合についても同様の結果を得ることができた。

## 【0070】

（実施例3）

実施例2と同様にして、図2に示すような太陽電池を作製した。太陽電池の作製にあたっては、実施例2と同様の熱処理を行った。ただし、層A15中に含まれるCaの含有率を変化させたサンプルを7種類（サンプル2～8）準備した。各々のサンプルの層A15におけるCaの含有率は、サンプル2から順に、0原子%、0.01原子%、0.1原子%、1原子%、5原子%、10原子%および20原子%とした。即ち、層A15を $Zn_{0.9}Mg_{0.1}Ca_yO$ 膜として示した場合に、上記yの値は、サンプル2から順に、0、0.0001、0.001、0.01、0.05、0.1および0.2である。なお、層AにおけるCaの含有率は、MgOターゲットに含まれるCaの割合を調整することによって変化させた。また、Caの含有率は、ICP（誘導結合プラズマ）発光分光分析法によって求めた。

## 【0071】

このようにして作製した7種類のサンプルに対し、実施例2と同様にして発電特性を評価した。その結果を表1に示す。

## 【0072】

【表1】

Ca含有率 (原子%)	短絡電流 (mA/cm <sup>2</sup> )	開放電圧 (V)	曲線因子	変換効率 (%)
0	20.3	0.47	0.189	1.8
0.01	30.1	0.55	0.553	9.2
0.1	35.1	0.61	0.676	14.6
1	34.6	0.60	0.656	13.7
5	28.4	0.47	0.334	4.5
10	23.4	0.48	0.231	2.6
20	22.6	0.49	0.199	2.2

## 【0073】

表1に示すように、層AがCaを0.01原子%程度含むことによって、実施例2で示した比較例よりもエネルギー変換効率が向上できることがわかった。この効果は層AがCaを20原子%程度含む場合においても確認でき、なかでもCaの含有率が5原子%以下、特に1原子%以下の場合にエネルギー変換効率が大きく向上した。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0074】

以上説明したように、本発明によれば、ZnとMgとOとを含む層を含み、従来の太陽電池に比べてさらに高効率化が可能な太陽電池とその製造方法とを提供することができる

。特にこの発明によれば、高効率化が可能なC I SまたはC I G S太陽電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0075】

【図1】本発明の太陽電池の一例を示す模式断面図である。

【図2】本発明の太陽電池の別の一例を示す模式断面図である。

【図3A】本発明の太陽電池の製造方法の一例を示す模式工程図である。

【図3B】本発明の太陽電池の製造方法の一例を示す模式工程図である。

【図3C】本発明の太陽電池の製造方法の一例を示す模式工程図である。

【図3D】本発明の太陽電池の製造方法の一例を示す模式工程図である。

10

【図4A】本発明の太陽電池の製造方法の別の一例を示す模式工程図である。

【図4B】本発明の太陽電池の製造方法の別の一例を示す模式工程図である。

【図4C】本発明の太陽電池の製造方法の別の一例を示す模式工程図である。

【図5A】本発明の太陽電池の製造方法のまた別の一例を示す模式工程図である。

【図5B】本発明の太陽電池の製造方法のまた別の一例を示す模式工程図である。

【図5C】本発明の太陽電池の製造方法のまた別の一例を示す模式工程図である。

【図5D】本発明の太陽電池の製造方法のまた別の一例を示す模式工程図である。

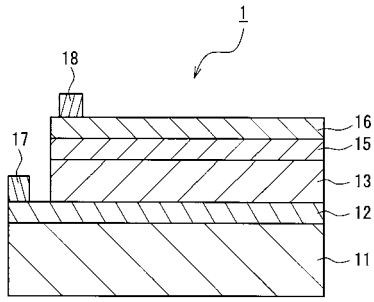
【符号の説明】

【0076】

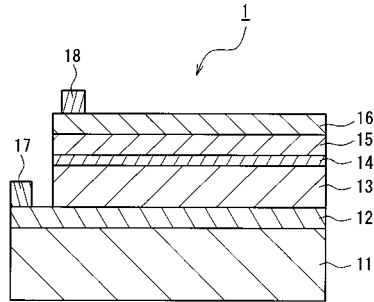
- 1 太陽電池
- 11 基板
- 12 第1の電極層
- 13 p形半導体層
- 14 n形半導体層
- 15 層A
- 16 第2の電極層
- 17、18 取り出し電極

20

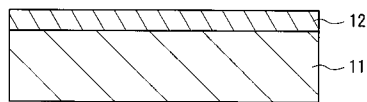
【図 1】



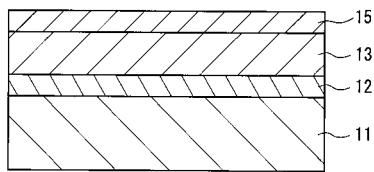
【図 2】



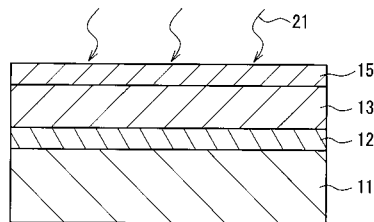
【図 3 A】



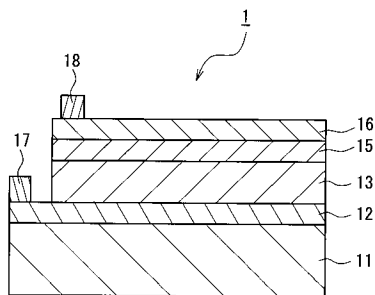
【図 4 A】



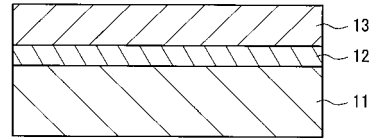
【図 4 B】



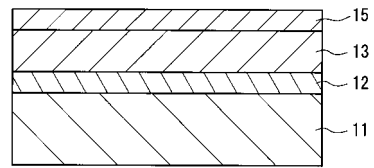
【図 4 C】



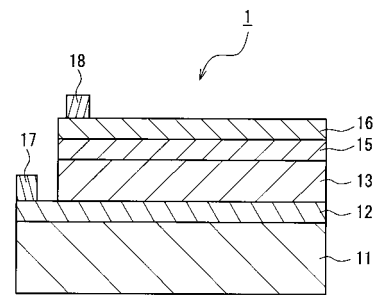
【図 3 B】



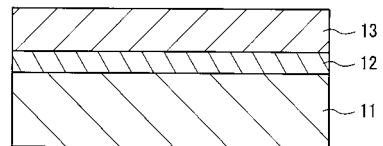
【図 3 C】



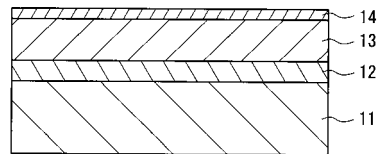
【図 3 D】



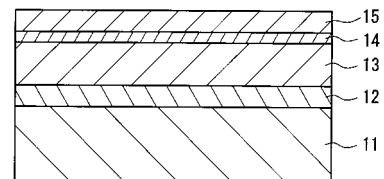
【図 5 A】



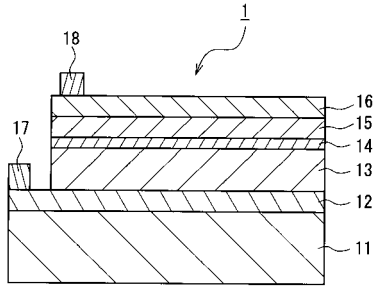
【図 5 B】



【図 5 C】



【図5D】



---

フロントページの続き

審査官 山本 元彦

(56)参考文献 特開2000-323733(JP,A)  
特開平08-245220(JP,A)  
特開2003-197935(JP,A)  
特開2003-298091(JP,A)  
特開2003-264306(JP,A)  
特開2004-214300(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01L 31/04-31/078  
  
JSTPlus(JDreamII)  
JST7580(JDreamII)