

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4257332号
(P4257332)

(45) 発行日 平成21年4月22日(2009.4.22)

(24) 登録日 平成21年2月6日(2009.2.6)

(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 4 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2005-512009 (P2005-512009)	(73) 特許権者	000000941
(86) (22) 出願日	平成16年7月12日(2004.7.12)		株式会社カネカ
(86) 国際出願番号	PCT/JP2004/010248		大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(87) 国際公開番号	W02005/011002	(74) 代理人	110000729
(87) 国際公開日	平成17年2月3日(2005.2.3)		特許業務法人 ユニ阿斯国際特許事務所
審査請求日	平成19年5月21日(2007.5.21)	(72) 発明者	澤田 徹
(31) 優先権主張番号	特願2003-279491 (P2003-279491)		京都府宇治市神明宮北64-32
(32) 優先日	平成15年7月24日(2003.7.24)	(72) 発明者	小井 洋平
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		滋賀県大津市木の岡町24-8-304
(31) 優先権主張番号	特願2003-358362 (P2003-358362)	(72) 発明者	佐々木 敏明
(32) 優先日	平成15年10月17日(2003.10.17)		滋賀県大津市比叡辻2-1-2-131
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	吉見 雅士
			兵庫県神戸市西区井吹台西町6-6-4
		(72) 発明者	後藤 雅博
			滋賀県大津市比叡辻1-25-1
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン系薄膜太陽電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

光入射側から順に配置された透明電極、1以上の光電変換ユニット、および金属酸化物層を含む裏面電極を含み、

前記金属酸化物層に接する前記光電変換ユニットは、光入射側から順に配置された一導電型層、光電変換層、この光電変換層に比べて低い屈折率を有する逆導電型シリコンオキサイド低屈折率層、およびこの低屈折率層と前記金属酸化物層との間のシリコン系界面層を含み、

前記シリコンオキサイド低屈折率層は25原子%以上の酸素を含んでいて波長600nmにおける2.5以下の屈折率を有し、かつ、その層中に結晶質シリコン成分を含み、

前記シリコン系界面層は前記シリコンオキサイド低屈折率層と前記金属酸化物層との接触抵抗を改善するように作用することを特徴とするシリコン系薄膜太陽電池。

【請求項2】

前記シリコンオキサイド低屈折率層の厚さが300以上であることを特徴とする、請求項1に記載のシリコン系薄膜太陽電池。

【請求項3】

前記シリコン系界面層の厚さが150以下であることを特徴とする請求項1または2に記載のシリコン系薄膜太陽電池。

【請求項4】

前記シリコン系界面層は、その層中に結晶質シリコン成分を含むことを特徴とする、請

求項 3 に記載のシリコン系薄膜太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はシリコン系薄膜太陽電池に関し、特に、光入射側から見た光電変換層の後方に光電変換層よりも屈折率の小さい層を配置することによって、光閉じ込め効果を発揮する薄膜太陽電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年では薄膜太陽電池も多様化し、従来の非晶質薄膜太陽電池の他に結晶質薄膜太陽電池も開発され、これらを積層したハイブリッド薄膜太陽電池も実用化されている。

10

【0003】

薄膜太陽電池は、一般に、基板上に順に積層された第1電極、1以上の半導体薄膜光電変換ユニット、および第2電極を含んでいる。そして、1つの光電変換ユニットはp型層とn型層でサンドイッチされたi型層を含んでいる。

【0004】

i型層は実質的に真性の半導体層であって光電変換ユニットの厚さの大部分を占め、光電変換作用は主としてこのi型層内で生じる。このため、このi型層は通常i型光電変換層または単に光電変換層と呼ばれる。光電変換層は真性半導体層に限らず、ドーパされた不純物によって吸収される光の損失が問題にならない範囲で微量にp型またはn型にドーパされた層であってもよい。光電変換層は光吸収のためには厚い方が好ましいが、必要以上に厚くすればその成膜のためのコストと時間が増大することになる。

20

【0005】

他方、p型やn型の導電型層は光電変換ユニット内に拡散電位を生じさせる役目を果たし、この拡散電位の大きさによって薄膜太陽電池の重要な特性の1つである開放電圧の値が左右される。しかし、これらの導電型層は光電変換に直接寄与しない不活性な層であり、導電型層にドーパされた不純物によって吸収される光は発電に寄与しない損失となる。したがって、p型とn型の導電型層は、十分な拡散電位を生じさせ得る範囲内であれば、できるだけ小さな厚さととどめておくことが好ましい。

【0006】

30

ここで、上述のようなpin(nip)型の光電変換ユニットまたは薄膜太陽電池は、それに含まれるp型とn型の導電型層が非晶質か結晶質かにかかわらず、その主要部を占める光電変換層が非晶質のものは非晶質ユニットまたは非晶質薄膜太陽電池と称され、光電変換層が結晶質のものは結晶質ユニットまたは結晶質薄膜太陽電池と称される。

【0007】

薄膜太陽電池の変換効率を向上させる方法として、2以上の光電変換ユニットを積層してタンデム型にする方法がある。この方法においては、薄膜太陽電池の光入射側に大きなバンドギャップを有する光電変換層を含む前方ユニットを配置し、その後方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後方ユニットを配置することにより、入射光の広い波長範囲にわたって光電変換を可能にし、これによって太陽電池全体としての変換効率の向上が図られる。このようなタンデム型太陽電池の中でも、特に非晶質光電変換ユニットと結晶質光電変換ユニットを積層したものはハイブリッド薄膜太陽電池と称される。

40

【0008】

例えば、i型非晶質シリコンが光電変換し得る光の波長は長波長側において800nm程度までであるが、i型結晶質シリコンはそれより長い約1100nm程度の波長までの光を光電変換することができる。ただし、光吸収係数の大きな非晶質シリコン光電変換層は光吸収のためには0.3μm程度以下の厚さでも十分であるが、光吸収係数の小さな結晶質シリコン光電変換層は長波長の光をも十分に吸収するためには1.5~3μm程度の厚さを有することが好ましい。すなわち、結晶質光電変換層は、通常は非晶質光電変換層に比べて5~10倍程度の厚さを有することが望まれる。

50

【0009】

非晶質シリコン単層の薄膜太陽電池においても、前述のハイブリッド薄膜太陽電池においても、光電変換層の厚さをできるだけ小さく保つことが生産性の向上すなわち低コスト化の点からは望ましい。このため、光入射側から見て光電変換層の後方に光電変換層よりも屈折率の小さな層を配置して特定波長の光を有効に反射させる、いわゆる光閉じ込め効果を利用した構造が一般的に用いられている。光入射側から見て光電変換層の後方に配置するとは、光電変換層に接してその裏面側に配置されていること、もしくは光電変換層の裏面に別の層を配置し、その層を挟んで裏面側に配置されていることを指す。

【0010】

特開平2-73672号公報には、光入射側から、透光性第1電極、非晶質シリコン半導体薄膜（以下単に半導体薄膜と呼ぶ）、厚さ1200 未満の酸化亜鉛膜、不透光性第2電極（金属電極）が順に積層された太陽電池の構造を開示している。酸化亜鉛膜は、半導体薄膜と金属電極との界面に珪化物が生じて吸収ロスが増えるのを防止する作用を有する。また、酸化亜鉛膜と半導体薄膜との間に屈折率差があるため、酸化亜鉛膜の厚さを1200 未満、好ましくは300～900 に限定すれば半導体薄膜/酸化亜鉛膜界面での反射率を向上させる効果を有する。このため、太陽電池の短絡電流密度が向上し、変換効率が向上する。しかしながら、酸化亜鉛膜はスパッタ、スプレーなどの手法で形成されるため、プラズマCVD法等で一般的に形成される半導体薄膜とは別設備を用いる必要があり、設備コストがかかり、生産タクトも長くなるという問題が発生する。さらに、特に酸化亜鉛膜の形成にスパッタ法を用いる場合、下地半導体薄膜へのスパッタダメージによる性能低下を引き起こす可能性がある、という問題も発生する。また、前述の半導体薄膜は、実施例によればp型a-SiC:H膜、ノンドープa-Si:H膜、n型a-Si:H膜からなっている。この場合、ノンドープa-Si:H膜内に十分な拡散電位を生じさせるためには、n型a-Si:H膜の厚さとして一般的に150～300 が必要であり、n型a-Si:H膜を通過する際の光の吸収ロスが無視できない。

【0011】

特開平4-167473号公報には、光入射側から順に、透明電極/一導電型非晶質半導体層/真性非晶質半導体層/非晶質シリコンオキシナイトライドまたは非晶質酸化シリコン（以下、a-SiONまたはa-SiOと記す）/金属酸化物層/高反射金属層/基板の構造を開示している。ただし、このa-SiON（a-SiO）層は、金属酸化物層上に非晶質半導体層を形成する際に生じ得る、金属酸化物層の還元による吸収ロスの増加を防止する目的で形成されており、a-SiON（a-SiO）層と真性非晶質半導体層との屈折率差を利用して光閉じ込めを行えるとの記載はない。具体的には実施例においてa-SiON（a-SiO）層の厚さを200 と薄く設定しているため、十分な光閉じ込め効果が期待できない。

【0012】

特開平6-267868号公報には、 $CO_2 / (SiH_4 + CO_2)$ の値が0.6以下である原料ガスの分解によることを特徴とする、シリコンの微結晶相を含むa-SiOの成膜方法を開示している。この膜は $10^{-6} S/cm$ 以上の高い光導電率と低い吸収係数を示しており、非晶質シリコン系太陽電池の窓層に適していると記載されている。ただし、得られた膜の屈折率に関する記載はなく、さらに、その膜を光入射側から見て太陽電池の光電変換層の後方に配置し得るとの記載もない。本発明者らは、上記文献で得られた知見を元にpin型シリコン系薄膜太陽電池のn型層に、 SiH_4 、 CO_2 、 H_2 および PH_3 を反応ガスに用いた高周波プラズマCVD法によるシリコンオキサイド層を適用することを検討した。その結果、シリコンオキサイド層を光電変換層の後方に配置し、 CO_2 / SiH_4 比を大きくする等の手法により、層中酸素量を増やして光電変換層との屈折率の差を大きくすれば、光閉じ込め効果が発揮され太陽電池の短絡電流が増大することを見出した。しかしながら、単にn型層としてシリコンオキサイドを用いるだけでは、太陽電池の直列抵抗が大きくなり、変換効率が低下してしまうという問題点があった。これはシリコンオキサイドと、裏面電極の一部であるZnO等の金属酸化物層との接触抵抗に起因すると考え

10

20

30

40

50

られる。

【 0 0 1 3 】

このように、従来の技術ではシリコンオキサイドを代表とするシリコン系低屈折層と裏面電極の間に生じる接触抵抗に伴うと考えられる、太陽電池の直列抵抗の問題が解決されていなかった。

【特許文献 1】特開平 2 - 7 3 6 7 2 号公報

【特許文献 2】特開平 4 - 1 6 7 4 7 3 号公報

【特許文献 3】特開平 6 - 2 6 7 8 6 8 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【 0 0 1 4 】

上述のような状況に鑑み、本発明は、光電変換層に比べて低い屈折率を有する層を、光電変換層の形成と別種の設備を用いることなく、光入射側から見て光電変換層の後方に配置することにより、十分な光閉じ込め効果を発揮でき、かつそのような低い屈折率を有する層が配置されていても太陽電池の直列抵抗を小さく保つことができる、高効率かつ低コストでシリコン系薄膜太陽電池を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 5 】

本発明によるシリコン系薄膜太陽電池は、光入射側から順に配置された透明電極、1以上の光電変換ユニット、および金属酸化物層を含む裏面電極を含み、金属酸化物層に接する光電変換ユニットは光入射側から順に配置された一導電型層、光電変換装層、この光電変換層に比べて低い屈折率を有する逆導電型シリコンオキサイド低屈折率層、およびこの低屈折率層と金属酸化物層との間のシリコン系界面層を含み、シリコンオキサイド低屈折率層は25原子%以上の酸素を含んでいて波長600nmにおける2.5以下の屈折率を有し、シリコン系界面層はシリコンオキサイド低屈折率層と金属酸化物層との間の接触抵抗を改善するように作用することを特徴としている。

20

【 0 0 1 6 】

シリコンオキサイド低屈折率層は光電変換層内に拡散電位を生じさせる役割を果たし、不純物によりp型またはn型にドーピングされた層である。シリコンオキサイド低屈折率層は、その表面で光を有効に光電変換層側に反射させ、かつその層中での光の吸収ロスができる限り小さく保つため、波長600nmにおける屈折率が2.5以下であって、かつその厚さが300以上であることが好ましい。シリコンオキサイド低屈折率層は、酸素を含むシリコン合金層であり、その層中に占める酸素の割合が25原子%以上であることが好ましく、また、光電変換層と同種の製法、すなわち高周波プラズマCVD等の方法で形成されることが好ましい。シリコンオキサイド低屈折率層は、その層自体の厚さ方向の抵抗を小さくするため、その層中に結晶質シリコン成分を含む。

30

【 0 0 1 7 】

シリコン系界面層は、シリコンを主成分とする導電型層である。シリコン系界面層は光電変換層内の拡散電位の発生に寄与する必要がないため、その層における光吸収損失をできるだけ小さく保つために、厚さが150以下であることが好ましく、より好ましくはその厚さを100以下とすることが望ましい。さらに、裏面電極に含まれる金属酸化物層との接触抵抗を小さく保つために、シリコン系界面層中に結晶質シリコン成分を含むことが好ましい。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 8 】

本発明者らは、シリコン系低屈折率層を光電変換層の後方に配置した場合に生ずる、太陽電池の直列抵抗が増大する問題を解決するため、最適な太陽電池の構造を鋭意検討した。その結果、シリコン系低屈折率層の後方に薄いシリコン系界面層を配置し、その後方に配置された金属酸化物層を含む裏面電極層との接触抵抗を改善することにより、太陽電池の直列抵抗が小さくなり、変換効率が改善されることを見出した。

50

【 0 0 1 9 】

本発明においては、シリコン系低屈折率層と裏面電極層との間に配置されたシリコン系界面層は、シリコン系低屈折率層、裏面電極層のいずれとも小さな接触抵抗を有し、その結果、太陽電池の直列抵抗を小さくしていると考えられる。特に、図1に示すようにシリコン系低屈折率層としてシリコンオキサイドを用い、その層中酸素量を増やして屈折率を2.5以下にまで下げた場合、シリコン系低屈折率層と裏面電極層の接触抵抗を下げるのは困難であるが、このような問題もシリコン系界面層を挿入することにより解決される。従って、シリコン系低屈折率層を光閉じ込めに最適な厚さと屈折率に設計できる。しかもシリコン系低屈折率層の屈折率は成膜条件を変更するだけで容易に調整できるため、屈折率を膜厚方向で周期的に変化させるなど、より精緻な光学設計による光閉じ込め効果の増大も期待できる。

10

【 0 0 2 0 】

以下に、本発明の実施の形態としてのシリコン系薄膜太陽電池を、図2を参照しつつ説明する。

【 0 0 2 1 】

透光性基板1の上に透明電極層2が形成されている。透光性基板1としては、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。透明電極層2の上には非晶質光電変換ユニット3が形成される。非晶質光電変換ユニット3は非晶質p型シリコンカーバイド層3p、ノンドープ非晶質i型シリコン光電変換層3i、n型シリコン系界面層3nから成り立っている。非晶質光電変換ユニット3の上に結晶質光電変換ユニット4が形成されている。非晶質光電変換ユニット3、および結晶質光電変換ユニット4(以下、この両方のユニットをまとめて単に光電変換ユニットと称する)の形成には高周波プラズマCVD法が適している。光電変換ユニットの形成条件としては、基板温度 $100 \sim 300$ 、圧力 $30 \sim 1500 \text{ Pa}$ 、高周波パワー密度 $0.01 \sim 0.5 \text{ W/cm}^2$ が好ましく用いられる。光電変換ユニット形成に使用する原料ガスとしては、 SiH_4 、 Si_2H_6 等のシリコン含有ガスまたは、それらのガスと H_2 を混合したものが用いられる。光電変換ユニットにおけるp型またはn型層を形成するためのドーパントガスとしては、 B_2H_6 または PH_3 等が好ましく用いられる。

20

30

【 0 0 2 2 】

結晶質光電変換ユニット4は結晶質p型シリコン層4p、結晶質i型シリコン光電変換層4i、n型シリコン系低屈折率層4on、およびn型シリコン系界面層4nから成り立っている。n型シリコン系低屈折率層4onとしてはシリコンオキサイドが代表的に用いられ、その場合使用する原料ガスとしては、 SiH_4 、 H_2 、 CO_2 、 PH_3 の混合ガスが適している。シリコン系低屈折率層4onには結晶質シリコン成分が含まれている。シリコン系低屈折率層4onの波長 600 nm における屈折率として2.5以下が好ましく用いられる。シリコン系低屈折率層4on中の層中に占めるシリコンを除く最多構成元素の割合として25原子%以上が好ましく用いられる。シリコン系低屈折率層4onの厚さは 300 以上が好ましく用いられ、より好ましくは $500 \sim 900$ が用いられる。シリコン系低屈折率層4onとしてシリコンオキサイドを用いた場合、層中に占める酸素の割合または、その屈折率を実現するためには、 CO_2/SiH_4 のガス比として、 $2 \sim 10$ 程度が用いられる。シリコン系低屈折率層4onは膜厚方向に屈折率が一定でもよく、途中で屈折率が変化していてもよい。さらに、屈折率が周期的に増減するようになっていてもよい。なお、図2では光入射側から見て結晶質i型シリコン光電変換層4iの後方に、結晶質i型シリコン光電変換層4iに接してn型シリコン系低屈折率層4onが配置される構造を示しているが、結晶質i型シリコン光電変換層4iとn型シリコン系低屈折率層4onの間にn型シリコン層等の別の層が挟まれて配置されていてもよい。また、シリコン系低屈折率層4onとしては、シリコンオキサイドの代わりに、シリコンナイトライド、シ

40

50

リコンカーバイド、シリコンオキシナイトライド、シリコンオキシカーバイド等、シリコンに窒素、炭素、酸素のいずれか一つ以上の元素が含まれる層であってもよい。

【0023】

n型シリコン系低屈折率層4on上にn型シリコン系界面層4nが形成される。n型シリコン系界面層4nには主として結晶質シリコンが用いられる。n型シリコン系界面層4nは、n型シリコン系低屈折率層4onと裏面電極5の接触抵抗を改善する目的で用いられ、この層における光吸収ロスをも最小限にとどめるためにできるだけ小さな厚さを有することが望ましい。具体的には150以下、より好ましくは100以下の厚さが用いられる。さらに、n型シリコン系界面層4nには $1 \sim 10^2 \text{ S/cm}$ 程度の導電率を有するものが用いられ得る。n型シリコン系界面層4nには酸素、炭素、窒素のいずれか一つ以上の元素が、裏面電極5との接触抵抗を増大させない程度に含まれていてもよい。

10

【0024】

n型シリコン系界面層4nの上には裏面電極5が形成される。裏面電極5は透明反射層5tと裏面反射層5mとから成る。透明反射層5tにはZnO、ITO等の金属酸化物が用いられ、裏面反射層5mにはAg、Alまたはそれらの合金が好ましく用いられる。裏面電極5の形成においては、スパッタ、蒸着等の方法が好ましく用いられる。なお、図2にはハイブリッド薄膜太陽電池の構造を記載しているが、光電変換ユニット4は必ずしも2つである必要はなく、非晶質または結晶質のシングル構造、3層以上の積層型太陽電池構造であってもよい。さらに、図2は透光性基板上に光電変換層、シリコン系低屈折率層、n型シリコン系界面層が順に配置された構造を示しているが、金属等の導電性基板上または絶縁基板上に、n型シリコン系界面層、シリコン系低屈折率層、光電変換層が順に堆積された、いわゆる逆タイプの構造であってもよい。

20

【0025】

なお、本発明は、国等の委託研究の成果に係る特許出願（日本国、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委託事業」、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの）に該当するものである。

【0026】

以下に、本発明によるシリコン系薄膜太陽電池として実施例1、2および3を、図3を参照しつつ、比較例1および2と比較しながら説明する。

【0027】

30

（実施例1）

図3は、各実施例及び各比較例にて作製したハイブリッド薄膜太陽電池を模式的に示す断面図である。

【0028】

まず、0.7mm厚の青板ガラスから成る透光性基板1の一主面上に、 SnO_2 からなる表面に微細な凹凸構造を有する透明電極層2を熱CVD法により形成した。

【0029】

次に、非晶質光電変換ユニット3を形成するために、透明電極層2が形成された透光性基板1を高周波プラズマCVD装置内に導入し、所定の温度に加熱した後、厚さ160の非晶質p型シリコンカーバイド層3p、厚さ3000のノンドーブ非晶質i型シリコン光電変換層3i、及び厚さ300のn型シリコン層3nを順次積層した。

40

【0030】

さらに、結晶質光電変換ユニット4を形成するために、プラズマCVD装置を用いて、厚さ150のp型結晶質シリコン層4p、厚さ1.4 μm の結晶質i型シリコン光電変換層4i、厚さ600のn型シリコン系低屈折率層4on、及び厚さ50~70のn型結晶質シリコン系界面層4nを順次積層した。その際のn型シリコン系低屈折率層4onの成膜条件は、基板成膜面-電極間距離10~15mm、圧力350~1300Pa、高周波パワー密度0.1~0.13W/cm²、 $\text{SiH}_4/\text{CO}_2/\text{PH}_3/\text{H}_2$ 流量を各々15/120/0.5/9000sccmとした。また、これと同一の成膜条件でガラス上に2500堆積したn型シリコン系低屈折率層の分光エリプソメトリにより測定した

50

屈折率は、波長600nmにおいて1.9であった。一方、n型シリコン系界面層4nの成膜条件は、基板成膜面 - 電極間距離10~15mm、圧力350~1300Pa、高周波パワー密度0.11W/cm²、SiH₄/PH₃/H₂流量を各々20/0.5/2500sccmとした。また、これと同一の成膜条件でガラス上に2500堆積したn型シリコン系界面層の導電率は12S/cmであった。

【0031】

その後、裏面電極5として厚さ300のZnOから成る透明反射層(図示せず)と厚さ2000のAgから成る裏面反射層(図示せず)をDCスパッタ法によって形成した。

【0032】

さらに、透明電極層2を残して非晶質光電変換ユニット3、結晶質光電変換ユニット4、及び裏面電極5を島状に分離するために、YAG第2高調波パルスレーザーを透光性基板1に照射することにより複数の裏面電極層分離溝5aを形成した。図示はしていないが、裏面電極層分離溝5aと垂直に交差する複数の裏面電極層分離溝をも形成することにより、島状の分離領域を形成した。さらに、1本の裏面電極層分離溝5aに隣接して島状の分離領域の外側にさらに裏面電極層分離溝を形成し、その内部に半田を浸透させて透明電極層2とのコンタクト領域6を形成することにより、ハイブリッド薄膜太陽電池を作製した。このハイブリッド薄膜太陽電池は有効面積が1cm²であり、実施例1では1枚の基板上に上記の太陽電池を合計25個作製した。

【0033】

図7では、実施例1で得られたシリコン系薄膜太陽電池における積層構造の一部が、透過型電子顕微鏡(TEM)写真による拡大断面図で示されている。

【0034】

実施例1で作製したハイブリッド薄膜太陽電池に、スペクトル分布AM1.5、エネルギー密度100mW/cm²の擬似太陽光を、測定雰囲気及び太陽電池の温度が25±1の下で照射し、透明電極層2にコンタクト領域6を通じて接触させた正極プローブ7と裏面電極5に接触させた負極プローブ8の間の電圧及び電流を測定することで、薄膜太陽電池の出力特性を測定した。表1に実施例1で作製した25個のハイブリッド薄膜太陽電池の平均性能を示す。

【0035】

太陽電池の一部を硝酸水溶液に浸し、裏面電極5をエッチング除去してn型シリコン系界面層4nを露出させた。この状態でn型シリコン系界面層4n側から光を照射して測定した反射スペクトルを図4に示す。次に反応性イオンエッチング(RIE)法によりn型シリコン系界面層4nを除去し、n型シリコン系低屈折率層4onを露出させた。このシリコン系低屈折率層を分光エリプソメトリにより測定したときの屈折率は、波長600nmにおいて1.93であった。また、X線光電子分光法(XPS)で測定したシリコン系低屈折率層中の酸素量は48原子%であった。

【0036】

(実施例2)

実施例2においては、実施例1とほぼ同様の工程を実施したが、n型シリコン系低屈折率層4onの成膜条件のみを変化させ、波長600nmにおける屈折率を1.65~2.65の範囲で変化させた点が、実施例1とは異なっていた。シリコン系低屈折率層の屈折率とハイブリッド薄膜太陽電池の変換効率との関係を図5に示す。

【0037】

(実施例3)

実施例3においては、実施例1とほぼ同様の工程を実施したが、n型シリコン系低屈折率層4onの厚さを100~1000の範囲で変化させた点が実施例1と異なっていた。シリコン系低屈折率層の厚さと得られたハイブリッド薄膜太陽電池の変換効率との関係を図6に示す。

【0038】

10

20

30

40

50

(比較例1)

比較例1においては、以下の点のみが実施例1と異なっていた。n型シリコン系低屈折率層4onとn型結晶質シリコン系界面層4nを順次積層する代わりに、厚さ150のn型結晶質シリコン層と厚さ600のZnO層を順次積層した。ZnO層の成膜はDCスパッタ法により行った。また、これと同一の成膜条件でガラス上に2500堆積したZnO層を分光エリプソメトリにより測定した屈折率は、波長600nmにおいて1.9であった。表1に比較例1で作製した25個のハイブリッド薄膜太陽電池の平均性能を示す。また、比較例1にて作製した太陽電池の一部を硝酸水溶液に浸し、裏面電極5をエッチング除去してn型結晶質シリコン層を露出させた。この状態でn型結晶質シリコン層側から光を照射して測定した反射スペクトルを図4に示す。

【0039】

【表1】

	結晶質光電変換ユニットの構成 (p型結晶質Si層より上の層のみを示す)	平均太陽電池性能			
		開放電圧 (V)	短絡電流 (mA)	曲線因子	変換効率 (%)
実施例1	i型結晶質Si層/n型シリコン系低屈折率層/n型シリコン系界面層/ZnO層	1.375	11.86	0.725	11.82
比較例1	i型結晶質Si層/n型シリコン層/ZnO層	1.374	11.39	0.739	11.57
比較例2	i型結晶質Si層/n型シリコン系低屈折率層/ZnO層	1.378	11.74	0.696	11.26

【0040】

(比較例2)

比較例2においては、n型シリコン系低屈折率層4on上のn型シリコン系界面層4nの形成を省略した点のみが実施例1と異なっていた。表1に比較例2で作製した25個の集積化ハイブリッド薄膜太陽電池の平均性能を示す。

【0041】

実施例1と比較例1の比較から、実施例1においては比較例1よりも短絡電流が4%以上改善されていることがわかる。これは、実施例1においては、結晶質i型シリコン光電変換層4iの後方に到達した光の大半が結晶質i型シリコン光電変換層4iとn型シリコン系低屈折率層4onの界面で結晶質i型シリコン光電変換層4i側に反射され、光吸収口の大きいn型結晶質シリコン系界面層4nを光が通過する割合が小さいのに対して、比較例1においては結晶質i型シリコン光電変換層4iの後方にn型結晶質シリコン層とZnO層が順次積層されており、光吸収口の大きいn型結晶質シリコン層を光が通過する割合が大きいためである。加えて、実施例1においては比較例1のプロセス中で生じるようなZnO層のスパッタ時の下地結晶質シリコン層へのダメージを防止できるためである。

【0042】

次に、実施例1と比較例2の比較から、実施例1においては比較例2よりも曲線因子が5%程度改善されていることがわかる。これは、実施例1においては、n型シリコン系低屈折率層4onと透明反射層5tの間にn型結晶質シリコン系界面層4nを挿入することにより、太陽電池の直列抵抗が改善されているためである。

【0043】

図4に示す、太陽電池特性測定時の光入射側と逆方向から光を照射して測定した反射スペクトルの測定結果から、裏面電極5をエッチング除去すれば、結晶質i型シリコン光電変換層4iの後方に、それよりも屈折率の小さいシリコン系低屈折率層4onが配置されているか否かが検知可能であることがわかる。

【0044】

図5に示す実施例2の結果から、シリコン系低屈折率層の屈折率には最適値があり、屈折率は2.5以下が好ましいことがわかる。この条件は、図1より層中酸素量25原子%以上に対応していることがわかる。これは、屈折率が2.5を超える場合には隣接する結晶質i型シリコン光電変換層との屈折率差が小さく光閉じ込め効果が小さいためである。また、図6に示す実施例3の結果から、シリコン系低屈折率層の厚さには最適値があり、厚さ300以上が好ましいことがわかる。

【0045】

以上のことから、本発明によれば、光電変換層よりも低い屈折率を有するシリコン系低屈折率層を、光電変換層の形成と別種の設備を用いることなく、光入射側から見て光電変換層の後方に形成することができるため、低コストで十分な光閉じ込め効果を発揮できる。さらにシリコン系低屈折率層の後方に薄いシリコン系界面層を配置することで太陽電池の直列抵抗を小さく保つことができる。この結果、高効率かつ低コストでシリコン系薄膜太陽電池を提供することができる。

10

【産業上の利用可能性】

【0046】

本発明によれば、光電変換層よりも低い屈折率を有するシリコン系低屈折率層を、光電変換層の形成と別種の設備を用いることなく、光入射側から見て光電変換層の後方に形成することができるため、低コストで十分な光閉じ込め効果を発揮できる。さらにシリコン系低屈折率層の後方に薄いシリコン系界面層を配置することで太陽電池の直列抵抗を小さく保つことができる。

20

【0047】

この結果、高効率かつ低コストでシリコン系薄膜太陽電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0048】

【図1】シリコン系低屈折率層の層中酸素量と屈折率の関係を表す図である。

【図2】本発明によるシリコン系低屈折率層を含む薄膜太陽電池の模式的断面図である。

【図3】各実施例および比較例にて作製したハイブリッド薄膜太陽電池の模式的断面図である。

【図4】実施例1および比較例1で作製した太陽電池の裏面電極をエッチング除去して露出した表面から光を入射して測定した反射スペクトルを表す図である。

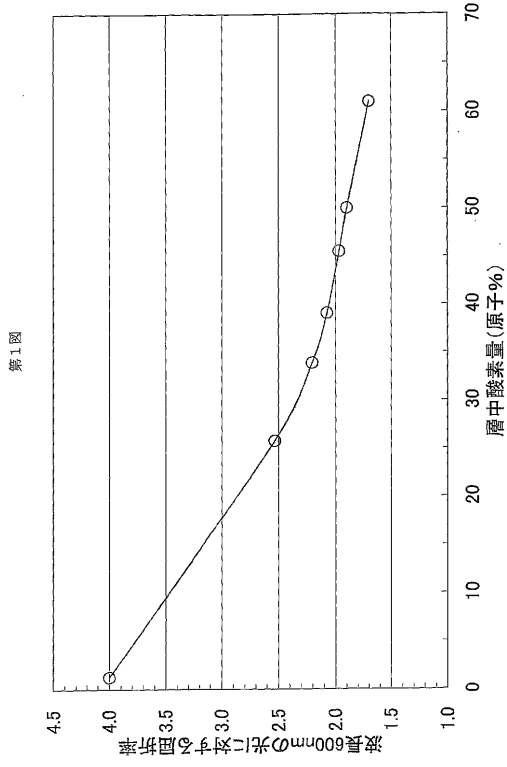
30

【図5】シリコン系低屈折率層の屈折率とハイブリッド薄膜太陽電池の変換効率の関係を表す図である。

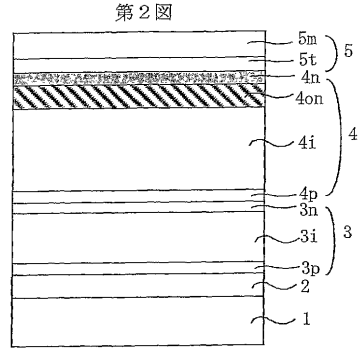
【図6】シリコン系低屈折率層の厚さとハイブリッド薄膜太陽電池の変換効率の関係を表す図である。

【図7】実施例1で得られた本発明のシリコン系薄膜太陽電池の透過型電子顕微鏡(TEM)写真による拡大断面図である。

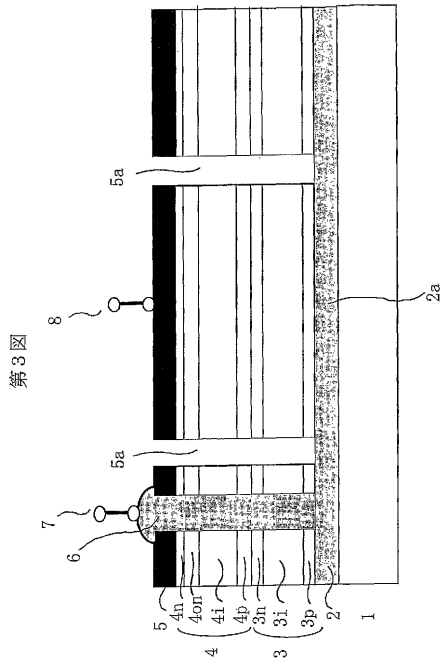
【 図 1 】



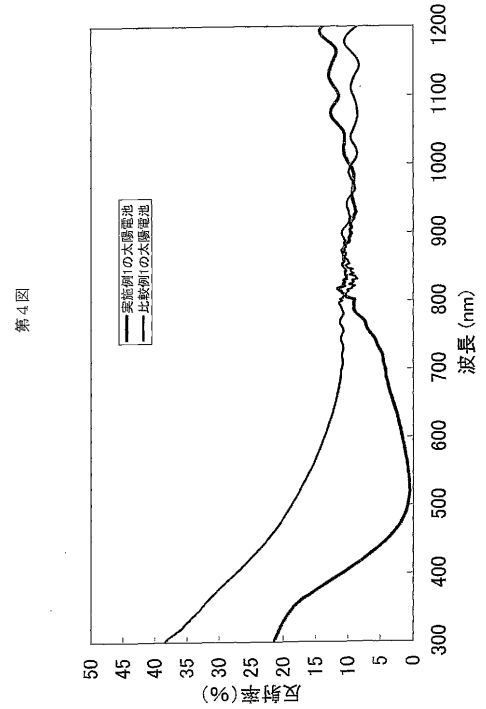
【 図 2 】



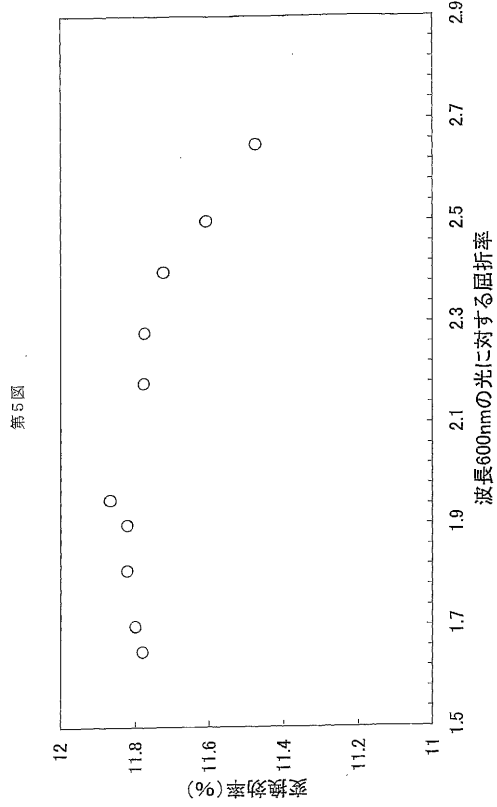
【 図 3 】



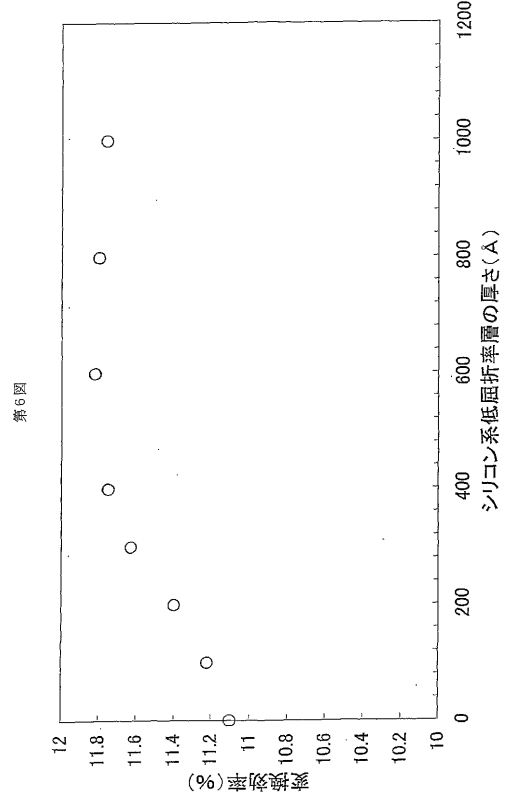
【 図 4 】



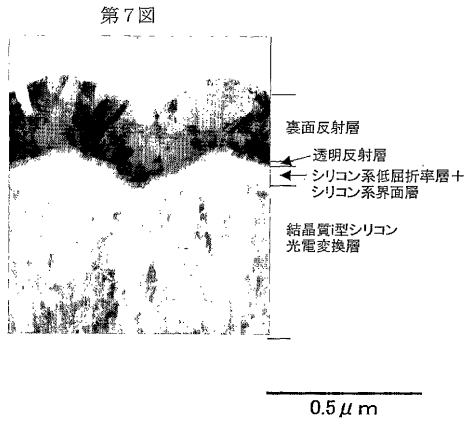
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

(72)発明者 山本 憲治
兵庫県神戸市西区美賀多台1丁目2W1406

審査官 濱田 聖司

(56)参考文献 特開昭63-120476(JP,A)
特開2000-269528(JP,A)
特開2003-258279(JP,A)
特開2000-138384(JP,A)
特開2000-252500(JP,A)
特開2001-203374(JP,A)
特開平6-267868(JP,A)
特開昭62-234379(JP,A)

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