

(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  
2013年8月22日(22.08.2013)

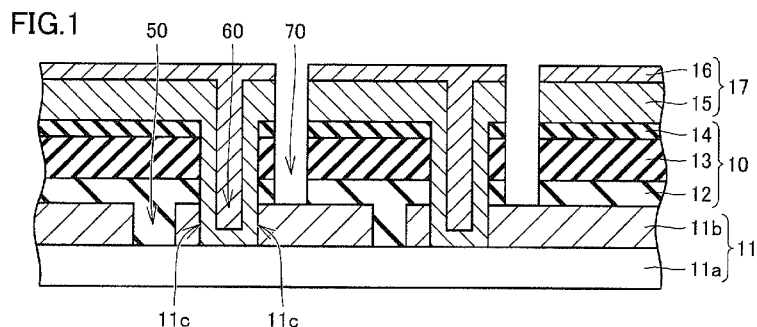


(10) 国際公開番号  
WO 2013/121817 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01L 31/04 (2006.01)
  - (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/050650
  - (22) 国際出願日: 2013年1月16日(16.01.2013)
  - (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 2012-030844 2012年2月15日(15.02.2012) JP  
特願 2012-212474 2012年9月26日(26.09.2012) JP
  - (71) 出願人: シャープ株式会社(SHARP KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町2番2号 Osaka (JP).
  - (72) 発明者: 梶田 由考(SUGITA, Yoshitaka). 杉山 秀一郎(SUGIYAMA, Shuichiro). 子林 景(KOBAYASHI, Kei).
  - (74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所(FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島二丁目2番7号 中之島セントラルタワー Osaka (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, BN, 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, PA, 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: INTEGRATED PHOTOELECTRIC CONVERSION APPARATUS, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND SOLAR CELL

(54) 発明の名称: 集積型光電変換装置、その製造方法および太陽電池



(57) Abstract: In this integrated photoelectric conversion apparatus, a plurality of photoelectric conversion unit elements are connected in series, each of said photoelectric conversion unit elements including at least a first conductive layer (11b), a photoelectric conversion layer (10), and a second conductive layer (15), which are sequentially provided on a light transmitting substrate (11a). The first conductive layer (11b) has at least one connecting groove section (60), which has the upper surface of the light transmitting substrate (11a) as the bottom surface. The second conductive layer (15) is provided conforming to at least the inner walls of the connecting groove section (60). The first conductive layer (11b) and the second conductive layer (15) are electrically connected to each other via the connecting groove section (60), thereby connecting the photoelectric conversion unit elements in series.

(57) 要約: 透光性基板(11a)上に順に設けられた第1導電層(11b)、光電変換層(10)および第2導電層(15)を少なくとも含む複数の光電変換単位素子が直列に接続された集積型光電変換装置である。第1導電層(11b)は、透光性基板(11a)の上表面を底面とする接続用溝部(60)を少なくとも1つ有する。第2導電層(15)は、少なくとも接続用溝部(60)の内壁に沿って設けられている。第1導電層(11b)と第2導電層(15)とが接続用溝部(60)を介して電氣的に接続されたことによって各光電変換単位素子が直列に接続されている。



WO 2013/121817 A1

## 明 細 書

### 発明の名称：集積型光電変換装置、その製造方法および太陽電池 技術分野

[0001] 本発明は、集積型光電変換装置、その製造方法および太陽電池に関する。

#### 背景技術

[0002] 集積型光電変換装置の構成を開示した先行文献として、特開平9-8337号公報(特許文献1)がある。特許文献1に記載された集積化薄膜太陽電池においては、基板上に複数の領域に分割して設けられた第1電極層上に、2つの第1電極層にわたって、一方の第1電極層上に開口した接続用開口部を設けた複数の半導体層が設けられている。また、半導体層上の接続用開口部を除く領域には導電体層が設けられるとともに、この導電体層上に、接続用開口部を介して一方の第1電極層と電気的に接続した状態で第2電極層が設けられている。これにより、第2電極層と他方の第1電極層とによって挟まれる領域からなる単位素子が、複数個直列に接続された集積化薄膜太陽電池としている。

[0003] 上記の集積化薄膜太陽電池は、半導体層と第2導電体層とを連続して堆積した後に、レーザースクライブ法によって接続用開口部を形成することができる構造であり、半導体層が直接洗浄用の水および外気と接することなく作製することができる構造となっている。したがって、半導体層上に自然酸化膜が生成されないので、曲線因子を低下させることなく集積化薄膜太陽電池を製造することができるとしている。

[0004] ところで、シリコン系光電変換層が透明導電膜の上に設けられてなる太陽電池が知られている。このような太陽電池では、透明導電膜よりも大きくシリコンよりも小さい屈折率を有する酸化チタン層を透明導電膜とシリコン系光電変換層との間に形成することにより、基板側から入射する光の反射率を低減させることができる。よって、太陽電池から取り出される電流量が増加するため、その出力が増加する。

[0005] 酸化チタン層上に酸化亜鉛層を形成した太陽電池を開示した先行文献として、特開2005-244073号公報(特許文献2)がある。特許文献2に記載された太陽電池においては、酸化チタン層上に酸化亜鉛層を形成することにより、酸化亜鉛層がH種による酸化チタンの還元を防止するため、酸化チタン層での光吸収が抑制される。これにより、太陽電池から取り出される電流量がさらに増加するので、その出力がさらに増加する。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1：特開平9-8337号公報

特許文献2：特開2005-244073号公報

### 非特許文献

[0007] 非特許文献1：NEDO成果報告書(管理番号：20100000000638)

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献1に記載された集積化薄膜太陽電池においては、半導体層上での自然酸化膜の生成を抑制しているが、第1電極層においても外気および洗浄の水その他汚染物と接することにより、その表層の組成が第1電極層のバルク特性から変化する、または、表層に汚染物が付着することなどがある。

[0009] 上記の集積化薄膜太陽電池は、接続用開口部において第1電極層と第2電極層とが電氣的に接続されることにより、複数個の単位素子が直列に接続されるように構成されている。第1電極層の表層に組成が変化した異物または汚染物が存在した場合、第1電極層と第2電極層との電氣的接続が妨げられて、集積型薄膜太陽電池の直列抵抗が増加する。その結果、集積型薄膜太陽電池の曲線因子が減少し、集積型薄膜太陽電池の光電変換効率が低下する。

[0010] また、上記の集積化薄膜太陽電池においては、接続用開口部を形成する際に半導体層の一部が除去されずに残った場合も、その半導体層の残部により第1電極層と第2電極層との電氣的接続が妨げられる。

[0011] 特許文献2に記載された太陽電池においては、H種による酸化チタンの還元を防止するために還元防止層(たとえば酸化亜鉛層)を設けると、還元防止層自体による光吸収が生じることがある。また、反射防止層(たとえば酸化チタン層)と還元防止層との界面において屈折率が不連続となることがある。さらに、酸化チタン自体が短波長領域に光学吸収端を持っているため、光電変換層に入射する短波長側の光量の損失を招く。これらのことから、酸化チタンからなる反射防止層を設けた場合であっても、短絡電流密度の増加を実現させることは難しかった。

[0012] 本発明は上記の問題点に鑑みてなされたものであって、複数の光電変換単位素子の直列接続抵抗の増加による光電変換効率の低下を抑制できる、光電変換装置およびその製造方法を提供することを目的とする。または、短絡電流密度の増加を実現可能な太陽電池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

[0013] 本発明の第1の局面に基づく集積型光電変換装置は、透光性基板上に順に設けられた第1導電層、光電変換層および第2導電層を少なくとも含む複数の光電変換単位素子が直列に接続された集積型光電変換装置である。第1導電層は、透光性基板の上表面を底面とする接続用溝部を少なくとも1つ有する。第2導電層は、少なくとも接続用溝部の内壁に沿って設けられている。第1導電層と第2導電層とが接続用溝部を介して電氣的に接続されたことにより各光電変換単位素子が直列に接続されている。

[0014] 本発明の一形態においては、集積型光電変換装置は、第1導電層と光電変換層との間に設けられた反射防止層をさらに含む。

[0015] 本発明の一形態においては、反射防止層が絶縁性材料を含む。

本発明の一形態においては、反射防止層が二酸化チタンまたはニオブ酸化物を含む。

[0016] 本発明の第2の局面に基づく集積型光電変換装置は、透光性基板上に順に設けられた第1導電層、ニオブ酸化物層、光電変換層および第2導電層を少なくとも含む複数の光電変換単位素子が直列に接続された集積型光電変換装

置である。第1導電層は、透光性基板の上表面を底面とする接続用溝部を少なくとも1つ有する。第2導電層は、少なくとも接続用溝部の内壁に沿って設けられている。第1導電層と第2導電層とが接続用溝部を介して電氣的に接続されたことによって各光電変換単位素子が直列に接続されている。

[0017] 本発明に基づく集積型光電変換装置の製造方法は、透光性基板上において複数の領域に分割して第1導電層を設ける工程と、第1導電層上において互いに隣接する2つの第1導電層にわたって光電変換層を設ける工程と、上記複数の領域の各々にて第1導電層に透光性基板の上表面を底面とする接続用溝部を形成する工程と、光電変換層上および接続用溝部の内壁に沿って第2導電層を設ける工程とを備える。

[0018] 本発明の一形態においては、集積型光電変換装置の製造方法は、第1導電層を設ける工程と接続用溝部を形成する工程との間に、反射防止層を設ける工程をさらに含む。

[0019] 本発明の一形態においては、集積型光電変換装置の製造方法は、第2導電層を設ける工程の後、第2導電層上に、接続用溝部を介して隣接する第1導電層と電氣的に接続される裏面電極を設ける工程をさらに備える。

[0020] 本発明の第3の局面に基づく太陽電池は、透明導電膜上に設けられたニオブ酸化物を含む反射防止層と、反射防止層上に設けられた光電変換層とを備える。

[0021] 本発明の一形態においては、反射防止層が光電変換層に接している。

本発明の一形態においては、反射防止層がスパッタリングにより形成されている。

[0022] 本発明の一形態においては、反射防止層の厚さが200nm以下である。

本発明の一形態においては、反射防止層においては、ニオブ酸化物の酸素の組成比が透明導電膜側よりも光電変換層側の方が低い。

### 発明の効果

[0023] 本発明によれば、複数の光電変換単位素子の直列接続抵抗の増加による光電変換効率の低下を抑制できる。また、本発明に係る太陽電池では、ニオブ

酸化物を含む反射防止層を備えているため、短絡電流密度が増加する。

### 図面の簡単な説明

- [0024] [図1]本発明の実施形態1に係る集積型光電変換装置の構成を示す断面図である。
- [図2]比較形態1に係る集積型光電変換装置の構成を示す断面図である。
- [図3]本発明の実施形態2に係る集積型光電変換装置の構成を示す断面図である。
- [図4]比較形態2に係る集積型光電変換装置の構成を示す断面図である。
- [図5]本発明の実施形態3に係る集積型光電変換装置の構成を示す断面図である。
- [図6]比較形態3に係る集積型光電変換装置の構成を示す断面図である。
- [図7]本発明の実施形態4に係る集積型光電変換装置の構成を示す断面図である。
- [図8]比較形態4に係る集積型光電変換装置の構成を示す断面図である。
- [図9]実施例1において光電変換層を設けた状態を示す断面図である。
- [図10]実施例1において接続用溝を形成した状態を示す断面図である。
- [図11]実施例1において反射層を形成した状態を示す断面図である。
- [図12]実施例1において抵抗測定器を接続した状態を示す断面図である。
- [図13]比較例1において抵抗測定器を接続した状態を示す断面図である。
- [図14]実施例2において抵抗測定器を接続した状態を示す断面図である。
- [図15]比較例2において抵抗測定器を接続した状態を示す断面図である。
- [図16]本発明の実施形態5に係る太陽電池の構成を示す断面図である。
- [図17]本発明の実施形態6に係る太陽電池の構成を示す断面図である。

### 発明を実施するための形態

- [0025] 本明細書において、「アモルファス」は、当該分野で一般的に使われる「アモルファス」と同義語である。また、「微結晶」は、当該分野で一般的に使われるとおり、実質的に結晶相のみからなる状態だけでなく、結晶相とアモルファス相とが混在した状態のものも含む。

- [0026] たとえば、ラマン散乱スペクトルにおいて、結晶シリコン中のシリコンーシリコン結合に帰属されている  $520\text{ cm}^{-1}$  付近の鋭いピークがわずかでも検出されたものは「微結晶シリコン」であると考えられており、本明細書においても同様の意味で「微結晶シリコン」を使用する。
- [0027] なお、本明細書中において、「微結晶シリコンゲルマニウム」とは、上記の微結晶状態となっているシリコンゲルマニウムのことである。すなわち、微結晶シリコンゲルマニウムは、実質的に結晶相のみからなる状態だけでなく、アモルファスシリコンゲルマニウム相および結晶シリコンゲルマニウム相を含む。
- [0028] 微結晶シリコンゲルマニウムにおいては、NEDO成果報告書(管理番号：20100000000638)(非特許文献1)に記載されているように、ゲルマニウム濃度の増加に比例して、結晶の単位格子サイズが、結晶シリコンの単位格子サイズから、結晶ゲルマニウムの単位格子サイズまでの範囲で変化することが知られている。
- [0029] これは、微結晶シリコンゲルマニウム層中に存在する単位格子のシリコンーゲルマニウム結合の割合が、ゲルマニウム濃度の増加に伴って増加することを意味している。そこで、たとえばX線回折法を用いて、単位格子のサイズを測ることによって、結晶シリコンゲルマニウム相の存在を知ることができる。また、後述するラマン散乱スペクトルの分析において、結晶シリコンゲルマニウムに帰属されるピークが観測されること、または、結晶シリコンのシリコンーシリコンに帰属されるピークの位置が変化することによっても、微結晶シリコンゲルマニウム相の存在を知ることができる。
- [0030] そこで、下記のように判断する。第1. 二次イオン質量分析によって、シリコンおよびゲルマニウムの存在が確認できること、第2. X線回折法における(220)回折ピーク角度から求まる単位格子のサイズが、結晶シリコンの単位格子サイズである  $5.43\text{ \AA}$  より大きく、結晶ゲルマニウムの単位格子サイズである  $5.67\text{ \AA}$  よりも小さいこと、第3. ラマン散乱スペクトルにおいて、結晶シリコンのシリコンーシリコン結合に帰属されるピークが観

測されること、第4. そのピークのラマンシフト値が、ゲルマニウムを含まない結晶シリコンのラマンシフト値よりも低波数側にシフトしていること、第5. 結晶シリコンゲルマニウムに帰属される $400\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークが観測されること、これらの5条件のうち、第1、第2および第3条件を同時に満たす場合、第1、第3および第4条件を同時に満たす場合、または、第1、第3および第5条件を同時に満たす場合に、結晶シリコンゲルマニウム相が存在しているとみなし、すなわち、微結晶シリコンゲルマニウムであると判断する。

[0031] なお、ゲルマニウム濃度が比較的低い場合、第5条件に関係する結晶シリコンゲルマニウムに帰属されるピークを観測することが難しい。そのため、上記の第1～第4の条件を結晶シリコンゲルマニウムの有無を判別する条件として主に用いる。

[0032] また、一般的な薄膜シリコン太陽電池の構造として、スーパーストレート型が挙げられる。スーパーストレート型構造においては、透光性基板上に透明導電層、光電変換層および電極層がこの順に積層されて構成され、透光性基板側から光が入射するように配置される。

[0033] 光電変換層は、p導電型を示す半導体層(以下、p型半導体層と称する)、真性半導体層(以下、i型半導体層と称する)、およびn導電型を示す半導体層(以下、n型半導体層と称する)から構成されるpin接合を備える場合が多い。下記の実施形態1、2においては、スーパーストレート型pin構造を有する光電変換装置を例に説明する。

[0034] 以下、本発明の実施形態1に係る集積型光電変換装置およびその製造方法について説明する。以下の実施形態の説明においては、図中の同一または相当部分には同一符号を付して、その説明は繰り返さない。また、長さ、幅、厚さ、深さなどの寸法関係は図面の明瞭化と簡略化のために適宜変更されており、実際の寸法関係を表すものではない。

[0035] (実施形態1)

図1は、本発明の実施形態1に係る集積型光電変換装置の構成を示す断面

図である。図1に示すように、本発明の実施形態1に係る集積型光電変換装置においては、基材11上に、光電変換層10と反射層17とがこの順番で積層されて構成されている。

[0036] <基材>

基材11は、透光性基板11aと、透光性基板11a上に形成された第1導電層11bとを含む。透光性基板11aとしては、ガラス板、または、ポリイミドもしくはポリビニルなどの耐熱性を有する透光性樹脂板、さらにそれらが積層されたものなどが好適に用いられる。

[0037] ただし、透光性基板11aの材料は、光透過性が高く、かつ、光電変換装置の全体を構造的に支持し得るものであれば特に限定されない。また、透光性基板11aの表面に、金属膜、透光性導電膜および絶縁膜などが被覆されていてもよい。

[0038] 第1導電層11bは、透明導電性の材料からなる。第1導電層11bとしては、たとえば、ITO(Indium Tin Oxide)、酸化錫および酸化亜鉛などの透明導電性の膜を単層または複数層積層させたものを用いることができる。第1導電層11bは、電極として機能するため、高い電気伝導性を有することが好ましい。そのため、第1導電層11bとして、微量の不純物を添加することで電気伝導性を向上させたものを用いることもできる。

[0039] 第1導電層11bの形成方法としては、スパッタリング法、CVD(Chemical Vapor Deposition)法、電子ビーム蒸着法、ゾルゲル法、スプレー法および電析法などの公知の方法を用いることができる。

[0040] また、第1導電層11bの表面に凹凸形状が形成されていることが好ましい。この凹凸形状により、透光性基板11a側から入射した入射光を散乱および屈折させて光路長を伸ばすことができ、光電変換層10内での光閉じ込め効果を高めて短絡電流密度の増加を図れる。

[0041] 第1導電層11bの表面に凹凸形状を形成する方法としては、透光性基板11a上に第1導電層11bを形成した後、エッチング法もしくはサンドブラストなどの機械加工により凹凸形状を形成する方法、第1導電層11bの

製膜時に膜材料の結晶成長により形成される凹凸状の表面形状を利用する方法、または、結晶成長面が配向しているために規則的な凹凸状の表面形状が形成されることを利用する方法などを用いてもよい。

[0042] なお、第1導電層11b上に酸化亜鉛層をスパッタリング法などで形成すると、後に光電変換層10を形成する際に第1導電層11bがプラズマによって損傷を受けることを防止できるため、より好ましい。

[0043] 本実施形態においては、膜材料の結晶成長時に形成される凹凸形状を利用した基材11として、青板ガラス上にCVD法により酸化錫を堆積させたもの(旭硝子株式会社製、商品名:Asahi-U)に、スパッタリング法によって酸化亜鉛を堆積させたもの、または、スパッタリング法によって二酸化チタンを堆積させ、さらにスパッタリング法によって酸化亜鉛を堆積させたものを用いている。

[0044] <光電変換層>

本実施形態の光電変換層10においては、基材11側から順にp型半導体層12、i型半導体層13およびn型半導体層14が積層されて、pin接合が構成されている。

[0045] 各半導体層の膜厚は特に限定されるものではないが、p型半導体層12の膜厚が5nm以上50nm以下、i型半導体層13の膜厚が100nm以上5000nm以下、n型半導体層14の膜厚が5nm以上100nm以下であることが好ましい。より好ましくは、p型半導体層12の膜厚が10nm以上30nm以下、i型半導体層13の膜厚が200nm以上4000nm以下、n型半導体層14の膜厚が10nm以上30nm以下である。

[0046] 光電変換層10の構成材料の主材料はシリコンであり、特に、アモルファスシリコンまたは微結晶シリコンなどが好適である。ここで、「アモルファスシリコン」および「微結晶シリコン」は、それぞれ当該分野で一般的に使われる、「水素化アモルファスシリコン」および「水素化微結晶シリコン」を含むものとする。

[0047] p型半導体層12は、p型導電性決定元素がドーパされたシリコン層であ

る。p型導電性決定元素としては、ホウ素、アルミニウムおよびガリウムなどの不純物原子を用いることができる。なお、p型半導体層12の主材料は、アモルファスシリコンまたは微結晶シリコンであってもよい。

[0048] p型半導体層12が結晶シリコン相を含むと、高い導電性が得られて光電変換層10の直列抵抗を小さくでき、光電変換装置の曲線因子を増加させて高い変換効率を得られるため好ましい。

[0049] また、結晶シリコン相を含むp型半導体層12は、i型半導体層13の結晶化のための下地層として優れる。具体的には、結晶シリコン相を含むp型半導体層12は、i型半導体層13の形成時の初期に結晶成分を成長しやすくして、結晶化率の高い高品質のi型半導体層13の成膜を可能にする。そのため、結晶シリコン相を含むp型半導体層12は、光電変換装置の短絡電流密度を増加させて変換効率の向上に寄与する。

[0050] さらに、p型半導体層12は、炭素原子または窒素原子を不純物として含むことが好ましい。p型半導体層12が上記の不純物を含むことにより、上記の不純物を含有していないp型半導体層を有する光電変換装置に比べて、光電変換装置の開放電圧を増加させて変換効率を向上できる。

[0051] その理由は明らかではないが、(1)p型半導体層12のバンドギャップが広がって拡散電位が増加すること、(2)不純物添加による結晶粒界の界面パッシベーションおよびp型半導体層とi型半導体層との界面パッシベーションの効果により界面での再結合が低減すること、などが考えられる。

[0052] ただし、不純物の濃度は低い方が好ましい。不純物の濃度が低い場合、p型半導体層12とi型半導体層13との間におけるバンドギャップの不連続またはミスマッチの発生が低減するため、両層の間に界面層などを設ける必要がなくなり、簡易かつ安価に変換効率の高い光電変換装置を得ることができる。このため、本実施形態においては、p型半導体層12は、微量の炭素を含有する微結晶シリコン層からなる。なお、p型半導体層12は、炭素原子および窒素原子の両方の不純物を含んでいてもよい。

[0053] i型半導体層13は、不純物が添加されていない微結晶シリコン層である

。ただし、i型半導体層13は、実質的に真性な半導体であれば、少量の不純物元素を含んでいてもよい。この場合、i型半導体層13の材料として、微結晶シリコンの代わりにアモルファスシリコンを用いてもよい。

[0054] ただし、微結晶シリコンは、光劣化を生じないため高い光電変換効率を得られる点で、i型半導体層13の材料としてアモルファスシリコンより好ましい。また、後述するように、微結晶シリコンからなるn型半導体層14を有する光電変換装置においては、n型半導体層14とi型半導体層13との界面での再結合の低減のために、i型半導体層13が微結晶シリコンであることが好ましい。

[0055] また、i型半導体層13の長波長に対する感度を高めるために、i型半導体層13がアモルファスシリコンゲルマニウムおよび微結晶シリコンゲルマニウムの少なくとも一方を含んでいてもよい。この場合、i型半導体層13中のゲルマニウムの原子組成百分率は、5原子%以上30原子%以下であることが好ましい。

[0056] ゲルマニウムの原子組成百分率が5原子%未満であると、バンドギャップがほとんど減少しないため、光電変換装置の短絡電流密度の増加を図れず好ましくない。ゲルマニウムの原子組成百分率が30原子%を超えると、バンドギャップが減少して光電変換装置の開放電圧が低下し、または、i型半導体層13の結晶粒径が小径化して光電変換装置の変換効率が低下するため好ましくない。

[0057] n型半導体層14は、n型導電性決定元素がドーパされたシリコン層である。n型導電性決定元素としては、リン、窒素および酸素などの不純物原子を用いることができる。なお、n型半導体層14の主材料は、アモルファスシリコンまたは微結晶シリコンであってもよい。n型半導体層14が結晶シリコンを含むと、高い導電性が得られて光電変換層10の直列抵抗を小さくでき、光電変換装置の曲線因子を増加させて高い変換効率を得られるため好ましい。

[0058] また、n型半導体層14は、炭素原子または窒素原子を不純物として含む

ことが好ましい。n型半導体層14が上記の不純物を含むことにより、上記の不純物を含有していないn型半導体層を有する光電変換装置に比べて、光電変換装置の開放電圧を増加させて変換効率を向上できる。

[0059] その理由は明らかではないが、(1)n型半導体層14のバンドギャップが広がって拡散電位が増加すること、(2)不純物添加による結晶粒界の界面パッシベーションおよびi型半導体層とn型半導体層との界面パッシベーションの効果により界面での再結合が低減すること、などが考えられる。本実施形態においては、n型半導体層14は、微結晶シリコンからなる。なお、n型半導体層14は、炭素原子および窒素原子の両方の不純物を含んでいてもよい。

[0060] p型半導体層12およびn型半導体層14の少なくとも一方が不純物として炭素原子を含有する場合、シリコンカーバイドの結晶相を実質的に含まないようにする。この状態は、たとえば、炭素原子を含有する微結晶シリコンのラマン散乱スペクトルを観測したとき、シリコンカーバイド結晶を構成するシリコン-カーボン結合に帰属されるピークが実質的に検出されないことによって確認することができる。また、この状態は、X線回折法においてシリコンカーバイド結晶構造に帰属される回折ピークが実質的に検出されないことによっても確認することができる。

[0061] 光電変換層10の形成方法としては、CVD法を用いることができる。CVD法としては、常圧CVD、減圧CVD、プラズマCVD、熱CVD、ホットワイヤーCVDおよびMOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition)法などがあるが、本実施形態においてはプラズマCVD法を用いる。

[0062] プラズマCVD法により光電変換層10を形成する際に使用するシリコン含有ガスとしては、 $\text{SiH}_4$ および $\text{Si}_2\text{H}_6$ などのシリコン原子を含むものであれば特に限定されないが、一般的に $\text{SiH}_4$ を用いる。

[0063] シリコン含有ガスとともに使用される希釈ガスとしては、 $\text{H}_2$ ガス、ArガスおよびHeガスなどを用いることができるが、アモルファスシリコンおよ

び微結晶シリコンの形成時には一般的に $H_2$ ガスを用いる。

[0064] また、p型半導体層12およびn型半導体層14の形成時には、シリコン含有ガスおよび希釈ガスとともにドーピングガスを使用する。ドーピングガスとしては、目的とする型の導電性決定元素を含むガスであれば特に限定されないが、一般的に、p型導電性決定元素がホウ素である場合は $B_2H_6$ を、n型導電性決定元素がリンである場合は $PH_3$ を用いる。

[0065] プラズマCVD法により光電変換層10を形成する際に、基板温度、圧力、ガス流量、プラズマへの投入電力などの製膜パラメータを適切に制御することで、アモルファス相と結晶相との存在比率を制御することが可能である。

[0066] <反射層>

本実施形態の反射層17においては、基材11側から順に第2導電層15および裏面電極16が積層されている。

[0067] <第2導電層>

光電変換層10上に第2導電層15を形成することにより、第2導電層15が電極として機能するため、光電変換層10によって発生した電流を取り出すことが可能になる。また、後述する裏面電極16を形成した場合、第2導電層15によって入射光に対する光閉じ込め効果の向上および光反射率の向上を図ることができる。さらに、第2導電層15を形成することにより、裏面電極16に含まれる元素が光電変換層10へ拡散することを抑制できる。

[0068] 第2導電層15は、第1導電層11bと同様の材料および製法により形成される。なお、第2導電層15の厚さは、20nm以上あればよい。ただし、第2導電層15が厚すぎると、第2導電層15で生ずる光吸収のために、光電変換層10に再入射する光の量が減少する。そのため、第2導電層15の厚さは、20nm以上3000nm以下であることが好ましい。

[0069] <裏面電極>

裏面電極16は、少なくとも1層以上の導電層で構成されていればよく、

導電層の光反射率および導電率が高い程好ましい。裏面電極 16 の材料として、可視光の反射率が高い、銀、アルミニウム、チタンおよびパラジウムなどの金属材料、または、それらの合金を用いることができる。裏面電極 16 は、CVD法、スパッタリング法、真空蒸着法、電子ビーム蒸着法、スプレー法およびスクリーン印刷法などにより、光電変換層 10 上に形成される。

[0070] 裏面電極 16 は、光電変換層 10 において吸収されなかった光を反射して光電変換層 10 に戻すため、光電変換装置の変換効率の向上に寄与する。裏面電極 16 の厚さは、100 nm 以上 400 nm 以下であることが好ましい。なお、裏面電極 16 は、必ずしも設けられなくてもよい。

[0071] <集積プロセス>

以下、本実施形態に係る集積型光電変換装置の集積プロセスについて、比較形態 1 に係る集積型光電変換装置の集積プロセスと比較しつつ説明する。

[0072] 図 2 は、比較形態 1 に係る集積型光電変換装置の構成を示す断面図である。比較形態 1 に係る集積型光電変換装置においては、光電変換単位素子を直列に接続する集積プロセスを下記のように行なう。

[0073] 図 2 に示すように、まず、透光性基板 11 a 上に設けられた第 1 導電層 11 b に領域分離溝部 50 を形成して、第 1 導電層 11 b を複数の領域に分割する。次に、第 1 導電層 11 b 上において互いに隣接する 2 つの第 1 導電層 11 b にわたって光電変換層 10 を設ける。

[0074] その後、第 1 導電層 11 b の上表面を底面とする接続用溝部 80 を形成する。すなわち、接続用溝部 80 は、光電変換層 10 の上表面から第 1 導電層 11 b の上表面まで形成される。

[0075] 次に、光電変換層 10 上および接続用溝部 80 の内壁に沿って第 2 導電層 15 を設ける。

[0076] さらに、第 2 導電層 15 上に、接続用溝部 80 を介して隣接する第 1 導電層 11 b と電氣的に接続される裏面電極 16 を設ける。このようにして、第 1 導電層 11 b と裏面電極 16 とが電氣的に接続される。

[0077] 最後に、光電変換層 10 および反射層 17 を分割する素子分離溝部 70 を

形成する。これにより、互いに直列に電氣的に接続された複数の光電変換単位素子が形成される。

- [0078] 領域分離溝部50および接続用溝部80を形成する方法は、第1導電層11bおよび光電変換層10を構成する材料を除去できる方法であれば特に限定されない。たとえば、薬液によるウェットエッチング法、RIE(反応性イオンエッチング)、または、レーザースクライブなどのドライエッチング法などの方法を用いることができる。
- [0079] これらの方法のうち、乾式でかつ真空装置を用いずに材料を加工できるレーザースクライブ法が好適である。比較形態1および本実施形態においては、レーザースクライブ法を用いて、レーザー光を透光性基板11a側から入射させて溝部を形成する。
- [0080] レーザースクライブ法において用いられるレーザー光の波長は、YAG(Yttrium Aluminum Garnet)1064nm(以後、IRレーザー光と称す)、および、その第2高調波であるSHG532nm(以後、SHGレーザー光と称す)である。
- [0081] IRレーザー光は、第1導電層11bに吸収される。第1導電層11bは、IRレーザー光によって励起されて発熱し、アブレーション効果によって第1導電層11b自体、および、第1導電層11b上に堆積されている層が除去される。
- [0082] 一方、SHGレーザー光は、第1導電層11bにほとんど吸収されず、その大部分は光電変換層10に吸収される。光電変換層10は、SHGレーザー光によって励起されて発熱し、アブレーション効果によって光電変換層10自体、および、光電変換層10上に堆積されている層が除去される。
- [0083] 比較形態1においては、IRレーザー光を用いて領域分離溝部50を形成し、SHGレーザー光を用いて接続用溝部80および素子分離溝部70を形成する。
- [0084] 本実施形態の集積プロセスは、IRレーザー光を用いて接続用溝部60を形成することが比較形態1の集積プロセスと異なる。すなわち、IRレーザ

一光を用いて領域分離溝部50および接続用溝部60を形成し、SHGレーザー光を用いて素子分離溝部70を形成する。

[0085] IRレーザー光を用いて接続用溝部60を形成することにより、図1に示すように、透光性基板11aの上表面を底面とする接続用溝部60を形成することができる。すなわち、接続用溝部60は、光電変換層10の上表面から透光性基板11aの上表面まで形成される。

[0086] 比較形態1のように接続用溝部80をSHGレーザー光によって形成する場合には、上述のように光電変換層10をアブレーション効果によって除去することにより、接続用溝部80を形成する。

[0087] 光電変換層10が水素を含んだシリコンである場合、アブレーション効果はシリコン中の水素濃度に大きく左右される。具体的には、シリコン中の水素濃度が高ければ高いほど、アブレーション効果を得られやすく、接続用溝部80を良好に形成できる。それは、光電変換層10において吸収されたSHGレーザー光のエネルギーによって、シリコン-水素結合が切断されて膜中に急激に水素が発生し、その水素が脱離する際にシリコン膜を破壊するためと考えられる。

[0088] ここで、光電変換層10の厚さのうち、大部分を占めているのはi型半導体層である。したがって、SHGレーザー光による接続用溝部80の形成の可否を決定する要因は、i型半導体層の水素濃度となる。

[0089] 一般に、微結晶シリコンを含むi型半導体層の水素濃度は、アモルファスシリコンのみからなるi型半導体層より低い。その理由は、微結晶シリコン中に含まれる結晶シリコンが、シリコン-シリコンからなる結晶構造を有しているためである。また、アモルファスシリコンゲルマニウムまたは微結晶シリコンゲルマニウムなどのゲルマニウムを含むi型半導体層の場合、シリコン中の水素濃度はさらに低くなる。その理由は、ゲルマニウム-水素結合が、シリコン-水素結合に比べて形成されにくいいためである。上記の要因により、水素濃度が比較的低いi型半導体層を含む光電変換層10に、SHGレーザー光を用いて接続用溝部80を形成することは難しかった。

- [0090] 本実施形態のようにIRレーザー光を用いて接続用溝部60を形成する場合、IRレーザー光によるアブレーション効果は、第1導電層11b内において発生する。したがって、i型半導体層におけるシリコン中の水素濃度およびi型半導体層の材料に依存することなく、良好に接続用溝部60を形成することが可能になる。
- [0091] なお、本実施形態において、接続用溝部60の形成に用いるIRレーザー光は、領域分離溝部50の形成に用いるIRレーザー光と同一のレーザー光を用いることができる。したがって、既存の設備をそのまま使用できるため、製造コストの増加を抑制できる。
- [0092] IRレーザー光およびSHGレーザー光は、適当な周波数でパルス照射される場合が多く、たとえば5kHz以上30kHz以下の周波数で照射される。
- [0093] レーザー光の照射によって層を除去した痕跡が連続した溝状になるように、レーザー光の走査速度が適宜調節される。走査速度としては、50mm/秒以上1000mm/秒以下の範囲が一般的である。
- [0094] 溝部を連続形成するために、上記のレーザー光のパルス周波数、照射痕跡の形状および幅、走査速度などのパラメータを適宜組み合わせて選択する。
- [0095] また、レーザー光の出力は、パルス出力状態の平均パワーにおいて、IRレーザー光は8W以上15W以下、SHGレーザー光は0.1W以上0.5W以下程度にする。レーザー光の適切な出力は、照射対象物の膜厚または付着強度、および、レーザー光の走査速度によって変化するため、照射対象物のレーザー光照射後の状態を勘案して適宜選択する。本実施形態においては、IRレーザー光の出力を13W、SHGレーザー光の出力を0.3Wにしている。
- [0096] 上記のように形成された接続用溝部60は、第1導電層11bが除去されて形成された内壁11cを有している。この内壁11cは、接続用溝部60の形成によって出現する、第1導電層11bのバルク体の切り出し面である。そのため、内壁11cは、接続用溝部60の形成前に外気および洗浄用の

水その他汚染物と接しておらず変質していない。

[0097] 一方、図2に示すように比較形態1においては、接続用溝部80の底面は第1導電層11bの上表面であり、接続用溝部80の形成前に外気および洗浄用の水その他汚染物と接して、接続用溝部80の底面に組成が変化した異物または汚染物が付着している。

[0098] 図1に示すように接続用溝部60の内壁11cにおいて第1導電層11bと第2導電層15とを接触させることにより、図2に示すように接続用溝部80の底面において第1導電層11bと第2導電層15とを接触させる場合と比較して、上記の異物または汚染物による電気抵抗を低減することができる。その結果、複数の光電変換単位素子の直列接続抵抗の増加による光電変換効率の低下を抑制できる。

[0099] また、接続用溝部60においては、第1導電層11bを除去しているので、その上に存在していた光電変換層10は完全に除去される。よって、第1導電層11bと第2導電層15との間に光電変換層10の残部が介在することがなく、この観点においても良好な電氣的接続を実現できる。

[0100] 上記の構成により、短絡電流密度および変換効率の高いスーパーストレート型の集積型光電変換装置を作製できる。

[0101] 以下、本発明の実施形態2に係る集積型光電変換装置およびその製造方法について説明する。本実施形態に係る集積型光電変換装置は、反射防止層を備えることのみ実施形態1に係る集積型光電変換装置と異なるため、他の構成についてはその説明は繰り返さない。

[0102] (実施形態2)

図3は、本発明の実施形態2に係る集積型光電変換装置の構成を示す断面図である。図4は、比較形態2に係る集積型光電変換装置の構成を示す断面図である。

[0103] 図3, 4に示すように、本発明の実施形態2および比較形態2に係る集積型光電変換装置においては、光電変換層10への入射光量を増加させ、より短絡電流密度を増加させるために、第1導電層11bと光電変換層10との

間に反射防止層 11d が形成されている。反射防止層 11d の屈折率は、第 1 導電層 11b の屈折率と光電変換層 10 の屈折率との間の値であることが好ましい。具体的には、反射防止層 11d の屈折率は、2.0 以上 3.0 以下であることが好ましい。

[0104] また、反射防止層 11d の厚さは、30 nm 以上 100 nm 以下であることが好ましい。反射防止層 11d の適切な厚さは、反射防止層 11d の屈折率との兼ね合い、および、反射防止を実現したい光の波長範囲によって異なる。

[0105] 反射防止層 11d は、比較的薄く形成される場合には絶縁性であってもよいが、光電変換層 10 と基材 11 との電氣的接触を良好にする観点から、導電性を有することが望ましい。

[0106] 反射防止層 11d の材料としては、たとえば、第 1 導電層 11b の材料と同じく、ITO、酸化錫および酸化亜鉛など、その他にも二酸化チタンおよびニオブ酸化物などを用いることができる。反射防止層 11d は、単一の屈折率を有する単層または複数層からなる積層膜でもよいし、組成傾斜法などの方法によって形成された、膜厚方向において異なる屈折率を有する単層または複数層からなる積層膜で構成されていてもよい。

[0107] 反射防止層 11d の形成方法としては、スパッタリング法、CVD 法、電子ビーム蒸着法、ゾルゲル法、スプレー法および電析法などの公知の方法を用いることができる。また、第 1 導電層 11b と同様に、反射防止層の表面に凹凸形状が形成されていることが好ましい。

[0108] 反射防止層 11d に凹凸形状を形成する手段としては、第 1 導電層 11b と同様の手段を用いることができるが、第 1 導電層 11b の凹凸形状上に反射防止層 11d が形成されることにより、反射防止層 11d の表面が第 1 導電層 11b の凹凸形状に倣って凹凸形状となってもよい。

[0109] また、反射防止層 11d 上に酸化亜鉛層をスパッタリング法などで形成すると、後に光電変換層 10 を形成する際に反射防止層 11d がプラズマによって損傷を受けることを防止できるため、より好ましい。

- [0110] 比較形態2においては、SHGレーザー光を用いて接続用溝部80を形成することにより、図4に示すように、反射防止層11dの上表面を底面とする接続用溝部80を形成する。すなわち、接続用溝部80は、光電変換層10の上表面から反射防止層11dの上表面まで形成される。
- [0111] よって、第1導電層11bと第2導電層15とは反射防止層11dを介して接触することになる。その結果、複数の光電変換単位素子の電氣的接続が悪化して直列抵抗が増加し、集積型光電変換装置の曲線因子が減少して変換効率が低下する。
- [0112] 本実施形態においては、IRレーザー光を用いて接続用溝部60を形成することにより、図3に示すように、透光性基板11aの上表面を底面とする接続用溝部60を形成することができる。すなわち、接続用溝部60は、光電変換層10の上表面から透光性基板11aの上表面まで形成される。
- [0113] 上記のように形成された接続用溝部60は、第1導電層11bが除去されて形成された内壁11cを有している。この内壁11cは、接続用溝部60の形成によって出現する、第1導電層11bのバルク体の切り出し面である。そのため、内壁11cは、接続用溝部60の形成前に外気および洗浄の水その他汚染物と接しておらず変質していない。
- [0114] 本実施形態においては、第1導電層11bと第2導電層15とは反射防止層11dを介さずに接触する。その結果、本実施形態に係る集積型光電変換装置においては、反射防止層11dにより光電変換効率の向上を図りつつ、複数の光電変換単位素子の直列接続抵抗の増加による光電変換効率の低下を抑制できる。
- [0115] 以下、本発明の実施形態3に係る集積型光電変換装置およびその製造方法について説明する。本実施形態に係る集積型光電変換装置は、タンデム型であることのみ実施形態1に係る集積型光電変換装置と異なるため、他の構成についてはその説明は繰り返さない。
- [0116] (実施形態3)
- 図5は、本発明の実施形態3に係る集積型光電変換装置の構成を示す断面

図である。図6は、比較形態3に係る集積型光電変換装置の構成を示す断面図である。

- [0117] 図5, 6に示すように、本発明の実施形態3および比較形態3に係るタンデム集積型光電変換装置は、第1および第2の光電変換層10, 20を有している。第2の光電変換層20においては、基材11側から順にp型半導体層22、i型半導体層23およびn型半導体層24が積層されて、pin接合が構成されている。
- [0118] タンデム型薄膜シリコン系太陽電池においては、光入射側から最も近いpin接合をトップセル、光入射側から最も遠いpin接合をボトムセルと呼ぶことが多い。また、3つ以上のpin接合を有するタンデム型光電変換装置においては、トップセルとボトムセルの間に位置するpin接合をミドルセルと呼ぶことが多い。
- [0119] 本実施形態および比較形態3に係るタンデム集積型光電変換装置は、スーパーストレート型構造を有する光電変換装置である。タンデム集積型光電変換装置においては、基材11上に、第1の光電変換層10と第2の光電変換層20と反射層17とがこの順番で積層されて構成されている。
- [0120] 第1の光電変換層10は光入射側に位置するため、第2の光電変換層20には第1の光電変換層10を透過した光のみが入射する。そのため、タンデム集積型光電変換装置においては、第1および第2の光電変換層10, 20のそれぞれで入射光の異なるスペクトル領域を受光できるため光の利用効率を向上でき、また、第1および第2の光電変換層10, 20のそれぞれの開放電圧の和と略同等の高い開放電圧を得ることができる。
- [0121] また、光入射側に位置する第1の光電変換層10のバンドギャップを第2の光電変換層20のバンドギャップより大きくすることにより、入射光のうち短波長の光は主に第1の光電変換層10で、長波長の光は主に第2の光電変換層20で吸収されるため、タンデム集積型光電変換装置の変換効率をさらに向上することができる。
- [0122] 異なるバンドギャップを有するシリコン系材料としては、アモルファスシ

リコンカーバイド、アモルファスシリコン、アモルファスシリコンゲルマニウム、アモルファスゲルマニウム、微結晶シリコン、微結晶シリコンゲルマニウムおよび微結晶ゲルマニウムなどがある。これらを光吸収層として適宜選択して用いることができる。

[0123] たとえば、トップセルにアモルファスシリコン、ボトムセルに微結晶シリコンを用いた典型的な2接合型薄膜シリコン系太陽電池においては、大きなバンドギャップを有するアモルファスシリコンが入射光のうちの短波長領域の光を吸収し、小さなバンドギャップを有する微結晶シリコンが、残りの長波長領域の光を吸収するように設計されている。

[0124] 微結晶シリコンおよび微結晶シリコンゲルマニウムは、上記のように光劣化を生じないことが知られており、多接合型薄膜シリコン系太陽電池において長波長の光を吸収する材料として一般的に好んで用いられている。

[0125] 第1および第2の光電変換層10、20においては、互いのp i n接合の積層方向が同一で、かつ、光入射側にp型半導体層12、22が位置するように配置されていればよく、光電変換層が3層以上ある場合も同様である。すなわち、第1の光電変換層10がp i n接合を有するときは第2の光電変換層20もp i n接合を有し、第1の光電変換層10がn i p接合を有するときは第2の光電変換層20もn i p接合を有する。

[0126] 第1および第2の光電変換層10、20における各半導体層の膜厚は特に限定されるものではないが、第1の光電変換層10においては、p型半導体層12の膜厚が5 nm以上50 nm以下、i型半導体層13の膜厚が100 nm以上500 nm以下、n型半導体層14の膜厚が5 nm以上50 nm以下であることが好ましい。より好ましくは、p型半導体層12の膜厚が10 nm以上30 nm以下、i型半導体層13の膜厚が200 nm以上400 nm以下、n型半導体層14の膜厚が10 nm以上30 nm以下である。

[0127] 第2の光電変換層20においては、p型半導体層22の膜厚が5 nm以上50 nm以下、i型半導体層23の膜厚が1000 nm以上5000 nm以下、n型半導体層24の膜厚が5 nm以上100 nm以下であることが好ま

しい。より好ましくは、p型半導体層22の膜厚が10nm以上30nm以下、i型半導体層23の膜厚が2000nm以上4000nm以下、n型半導体層24の膜厚が10nm以上30nm以下である。

[0128] 複数のpin接合または複数のnip接合のうち少なくとも1組の互いに隣接するpin接合同士またはnip接合同士の間に中間層が形成されていてもよい。すなわち、第1の光電変換層10と第2の光電変換層20との間に中間層が形成されていてもよい。光電変換層が3層以上ある場合には、各光電変換層同士の間少なくとも1箇所に中間層が形成されていてもよい。中間層は、透光性導電膜で構成されていることが好ましい。

[0129] 中間層を設けることにより、第1の光電変換層10を通過して中間層に入射した光の一部は中間層で反射され、残部は中間層を透過して第2の光電変換層20に入射するため、各光電変換層への入射光量を制御できるようになる。

[0130] これにより、第1および第2の光電変換層10、20における光電流の値を均等化できる。第1および第2の光電変換層10、20において発生した光生成キャリアを効率よく利用することにより、タンデム集積型光電変換装置の短絡電流値を増加させて変換効率を向上することができる。

[0131] 図5に示すように本実施形態においては、接続用溝部60は、第1導電層11bが除去されて形成された内壁11cを有している。この内壁11cは、接続用溝部60の形成によって出現する、第1導電層11bのバルク体の切り出し面である。そのため、内壁11cは、接続用溝部60の形成前に外気および洗浄用の水その他汚染物と接しておらず変質していない。

[0132] なお、接続用溝部60を形成するために必要なIRレーザー光の出力は、第1導電層11bの材料および厚さにもよるが、15W以上20W以下である。または、IRレーザー光の出力を大きくせずに、レーザー光の照射エリアの重なりを大きくすることによって、タンデム集積型光電変換装置に接続用溝部60を確実に形成することができる。

[0133] 一方、図6に示すように比較形態3においては、接続用溝部80の底面は

第1導電層11bの上表面であり、接続用溝部80の形成前に外気および洗浄用の水その他汚染物と接して、接続用溝部80の底面に組成が変化した異物または汚染物が付着している。

[0134] なお、接続用溝部80を形成するために必要なSHGレーザー光の出力は、第1および第2の光電変換層10, 20に含まれる水素の濃度に強く依存する。典型的なタンデム集積型光電変換装置の場合、アモルファスシリコンが光入射側に形成されており、このアモルファスシリコンが比較的多くの水素を含む。そのため、SHGレーザー光の出力が、0.2W以上0.6W以下程度であれば、タンデム集積型光電変換装置に接続用溝部80を確実に形成することができる。

[0135] 図5に示すように接続用溝部60の内壁11cにおいて第1導電層11bと第2導電層15とを接触させることにより、図6に示すように接続用溝部80の底面において第1導電層11bと第2導電層15とを接触させる場合と比較して、上記の異物または汚染物による電気抵抗を低減することができる。その結果、複数の光電変換単位素子の直列接続抵抗の増加による光電変換効率の低下を抑制できる。

[0136] 上記の構成により、短絡電流密度および変換効率の高いスーパーストレート型のタンデム集積型光電変換装置を作製できる。

[0137] 以下、本発明の実施形態4に係る集積型光電変換装置およびその製造方法について説明する。本実施形態に係る集積型光電変換装置は、反射防止層を備えることのみ実施形態3に係るタンデム集積型光電変換装置と異なるため、他の構成についてはその説明は繰り返さない。

[0138] (実施形態4)

図7は、本発明の実施形態4に係る集積型光電変換装置の構成を示す断面図である。図8は、比較形態4に係る集積型光電変換装置の構成を示す断面図である。

[0139] 図7, 8に示すように、本発明の実施形態4および比較形態4に係る集積型光電変換装置においては、第1および第2の光電変換層10, 20への入

射光量を増加させ、より短絡電流密度を増加させるために、第1導電層11bと第1の光電変換層10との間に反射防止層11dが形成されている。

[0140] 比較形態4においては、SHGレーザー光を用いて接続用溝部80を形成することにより、図8に示すように、反射防止層11dの上表面を底面とする接続用溝部80を形成する。すなわち、接続用溝部80は、第2の光電変換層20の上表面から反射防止層11dの上表面まで形成される。

[0141] よって、第1導電層11bと第2導電層15とは反射防止層11dを介して接触することになる。その結果、複数の光電変換単位素子の電氣的接続が悪化して直列抵抗が増加し、集積型光電変換装置の曲線因子が減少して変換効率が低下する。

[0142] 本実施形態においては、IRレーザー光を用いて接続用溝部60を形成することにより、図7に示すように、透光性基板11aの上表面を底面とする接続用溝部60を形成することができる。すなわち、接続用溝部60は、第2の光電変換層20の上表面から透光性基板11aの上表面まで形成される。

[0143] 上記のように形成された接続用溝部60は、第1導電層11bが除去されて形成された内壁11cを有している。この内壁11cは、接続用溝部60の形成によって出現する、第1導電層11bのバルク体の切り出し面である。そのため、内壁11cは、接続用溝部60の形成前に外気および洗浄用の水その他汚染物と接しておらず変質していない。

[0144] 本実施形態においては、第1導電層11bと第2導電層15とは反射防止層11dを介さずに接触する。その結果、本実施形態に係るタンデム集積型光電変換装置においては、反射防止層11dにより光電変換効率の向上を図りつつ、複数の光電変換単位素子の直列接続抵抗の増加による光電変換効率の低下を抑制できる。

[0145] 以下、本発明に係る光電変換装置の発電特性を確認した実験例1について説明する。

(実験例1)

## (実施例1)

実施例1においては、図1に示すスーパーストレート型の光電変換装置を下記のように作製した。

- [0146] 基材11としては、透光性基板11aの表面に酸化錫系の透明導電膜からなる第1導電層11bが形成された、縦115mm×横115mm×厚み3.9mmの青板ガラス(旭硝子株式会社製、商品名:Asahi-U)を使用した。この基材11上に、スパッタリング法によって酸化亜鉛を堆積させた。
- [0147] この基材11にIRレーザー光を直線状に照射することによって、第1導電層11bを短冊状に分離する領域分離溝部50を形成した。このときのレーザー加工条件は、レーザー出力電流を90%、レーザー発信周波数を25kHz、走査速度を600mm/秒とした。
- [0148] 第1導電層11bは、幅が60 $\mu$ mの領域分離溝部50によって、10.260mmの幅の短冊状に分割された。この状態で、領域分離溝部50を跨ぐように2つの第1導電層11b上にテスターを当てて絶縁性の確認を行なったところ、数M $\Omega$ 以上の抵抗値が得られた。このことから、複数の短冊状領域の各々が電氣的に確実に絶縁されていることが確認された。
- [0149] その後、プラズマCVD法により後述の条件で、p型半導体層12、i型半導体層13およびn型半導体層14を順に積層して光電変換層10を形成した。光電変換層10の各層は以下の条件で形成した。
- [0150] p型半導体層12の形成には、原料ガスとしてSiH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>およびB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>を含む混合ガスを用いた。SiH<sub>4</sub>に対するH<sub>2</sub>のガス流量比は150倍とし、SiH<sub>4</sub>に対するB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>のガス流量比は0.003倍とした。
- [0151] p型半導体層12は、光活性層であるi型半導体層13に入射する光量を多くするために、p型半導体層としての機能を損なわない範囲で薄い方が望ましく、本実施例では20nmの膜厚とした。
- [0152] i型半導体層13の形成には、原料ガスとしてSiH<sub>4</sub>およびH<sub>2</sub>を含む混合ガスを用いた。SiH<sub>4</sub>に対するH<sub>2</sub>のガス流量比は80倍とした。本実施例では

、i型半導体層13の膜厚を2500nmとした。

[0153] n型半導体層14の形成には、原料ガスとしてSiH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>、PH<sub>3</sub>およびN<sub>2</sub>を含む混合ガスを用いた。SiH<sub>4</sub>に対するH<sub>2</sub>のガス流量比は100倍とし、SiH<sub>4</sub>に対するPH<sub>3</sub>のガス流量比は0.03倍とした。

[0154] n型半導体層14の膜厚は、裏面電極16からの反射光の吸収を抑制するため、n型半導体層としての機能を損なわない程度に薄い方が望ましく、本実施例では20nmの膜厚とした。なお、p型、i型およびn型半導体層12、13、14のプラズマCVDによる製膜時における基板温度を180℃とした。

[0155] 図9は、実施例1において光電変換層を設けた状態を示す断面図である。上記の工程により、図9に示すような構造物300が形成された。

[0156] この構造物300にIRレーザー光を直線状に照射することによって、接続用溝部60を形成した。このときのレーザー加工条件は、領域分離溝部50のレーザー加工条件と同一とした。

[0157] 図10は、実施例1において接続用溝を形成した状態を示す断面図である。上記の工程により、図10に示すような構造物400が形成された。接続用溝部60の幅は60μmであった。また、接続用溝部60と領域分離溝部50との中心間距離は100μmであった。

[0158] 続いて、構造物400上に、スパッタリング法により第2導電層15として80nmの厚さとなるように酸化亜鉛を、裏面電極16として120nmの厚さとなるように銀を順次堆積させて、反射層17を形成した。図11は、実施例1において反射層を形成した状態を示す断面図である。上記の工程により、図11に示すような構造物500が形成された。

[0159] この構造物500にSHGレーザー光を直線状に照射することによって素子分離溝部70を形成した。このときのレーザー加工条件は、レーザー出力電流を85%、レーザー発信周波数を25kHz、走査速度を800mm/秒とした。素子分離溝部70の幅は60μmであった。また、素子分離溝部70と接続用溝部60との中心間距離は100μmであった。

- [0160] このようにして、最終的に発電エリアの幅が10mmである、スーパーストレート型の集積型光電変換装置を作製した。
- [0161] このようにして得られた実施例1の集積型光電変換装置について、AM1.5、放射照度100mW/cm<sup>2</sup>の条件下における、セル面積1cm<sup>2</sup>の電流-電圧特性を測定した。
- [0162] また、第1導電層11bと第2導電層15とが接触した直列接続部での電気抵抗を評価した。図12は、実施例1において抵抗測定器を接続した状態を示す断面図である。図12に示すように、直列接続部を介して裏面電極16上に抵抗測定器90を接続した。
- [0163] 実施例1では、直列接続部の抵抗値は3Ω、短絡電流密度は22.6mA/cm<sup>2</sup>、開放電圧は0.510V、曲線因子は0.714、直列抵抗は6Ω、変換効率は8.2%であった。
- [0164] 比較例として、下記の条件で光電変換装置を作製した。  
(比較例1)  
比較例1では、SHGレーザー光を用いて接続用溝部80を形成したこと以外は全て実施例1と同条件にして、スーパーストレート型の集積型光電変換装置を作製した。
- [0165] 比較例1の光電変換装置について、AM1.5、放射照度100mW/cm<sup>2</sup>の条件下における、セル面積1cm<sup>2</sup>の電流-電圧特性を測定した。
- [0166] また、第1導電層11bと第2導電層15とが接触した直列接続部での電気抵抗を評価した。図13は、比較例1において抵抗測定器を接続した状態を示す断面図である。図13に示すように、直列接続部を介して裏面電極16上に抵抗測定器90を接続した。
- [0167] 比較例1において、直列接続部の抵抗値は10Ω、短絡電流密度は22.6mA/cm<sup>2</sup>、開放電圧は0.511V、曲線因子は0.659、直列抵抗は10Ω、変換効率は7.6%であった。
- [0168] (実施例2)  
基材11上に、スパッタリング法により反射防止層11dとして70nm

の厚さとなるように二酸化チタンを堆積させ、さらに、スパッタリング法により反射防止層の保護膜として10nmの厚さとなるように酸化亜鉛を堆積させた。これ以外は全て実施例1と同条件にして、スーパーストレート型の集積型光電変換装置を作製した。

[0169] 実施例2の光電変換装置について、AM1.5、放射照度100mW/cm<sup>2</sup>の条件下における、セル面積1cm<sup>2</sup>の電流-電圧特性を測定した。

[0170] また、第1導電層11bと第2導電層15とが接触した直列接続部での電気抵抗を評価した。図14は、実施例2において抵抗測定器を接続した状態を示す断面図である。図14に示すように、直列接続部を介して裏面電極16上に抵抗測定器90を接続した。

[0171] 実施例2において、直列接続部の抵抗値は3Ω、短絡電流密度は23.1mA/cm<sup>2</sup>、開放電圧は0.512V、曲線因子は0.715、直列抵抗は6Ω、変換効率は8.5%であった。

[0172] 比較例として、下記の条件で光電変換装置を作製した。

(比較例2)

比較例2では、SHGレーザー光を用いて接続用溝部80を形成したこと以外は全て実施例2と同条件にして、スーパーストレート型の集積型光電変換装置を作製した。

[0173] 比較例2の光電変換装置について、AM1.5、放射照度100mW/cm<sup>2</sup>の条件下における、セル面積1cm<sup>2</sup>の電流-電圧特性を測定した。

[0174] また、第1導電層11bと第2導電層15とが接触した直列接続部での電気抵抗を評価した。図15は、比較例2において抵抗測定器を接続した状態を示す断面図である。図15に示すように、直列接続部を介して裏面電極16上に抵抗測定器90を接続した。

[0175] 比較例2において、直列接続部の抵抗値は500Ω、短絡電流密度は7.39mA/cm<sup>2</sup>、開放電圧は0.161V、曲線因子は0.245、直列抵抗は25Ω、変換効率は0.31%であった。

[0176] 以下、実施例1, 2および比較例1, 2の実験結果について考察する。表

1 は、実施例 1， 2 および比較例 1， 2 の実験結果をまとめたものである。

[0177] [表1]

	直列接続部	反射防止層	直列接続部 抵抗値(Ω)	短絡電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	開放電圧 (V)	曲線因子	直列抵抗 (Ω)	変換効率 (%)
実施例 1	接続用溝部 60	なし	3	22.6	0.510	0.714	6	8.2
実施例 2	接続用溝部 60	あり	3	23.1	0.512	0.715	6	8.5
比較例 1	接続用溝部 80	なし	10	22.6	0.511	0.659	10	7.6
比較例 2	接続用溝部 80	あり	500	7.39	0.161	0.245	25	0.31

[0178] (実施例 1， 2 と比較例 1， 2 との比較)

接続用溝部 60 を形成した実施例 1， 2 の集積型光電変換装置は、接続用溝部 80 を形成した比較例 1， 2 の集積型光電変換装置より変換効率が高かった。これは、実施例 1， 2 の集積型光電変換装置の方が比較例 1， 2 の集積型光電変換装置より直列接続部での抵抗が低くなったためである。

[0179] その結果、実施例 1， 2 の集積型光電変換装置は、比較例 1， 2 の集積型光電変換装置より、直列接続抵抗の増加による光電変換効率の低下を抑制できていた。

[0180] 特に、第 1 導電層 11b 上に反射防止層 11d として二酸化チタンおよび酸化亜鉛層を形成した実施例 2 の集積型光電変換装置と比較例 2 の集積型光電変換装置とを比較すると、直列接続部の抵抗に大きな差が見られた。これは、比較例 2 の集積型光電変換装置のように接続用溝部 80 において直列接続部を構成した場合、第 1 導電層 11b と第 2 導電層 15 との間に絶縁性材料である二酸化チタンが介在して電気抵抗が大きくなるためである。

[0181] 一方、接続用溝部 60 を形成した実施例 2 の集積型光電変換装置では、直列接続部の抵抗は実施例 1 の集積型光電変換装置と同等であった。そのため、実施例 2 の集積型光電変換装置の曲線因子も実施例 1 の集積型光電変換装置と同等となった。

[0182] これは、実施例 2 の集積型光電変換装置では接続用溝部 60 において直列接続部が構成され、第 1 導電層 11b と第 2 導電層 15 との間に二酸化チタンが介在していないためである。この結果、実施例 2 の集積型光電変換装置

においては、曲線因子を低下させることなく反射防止層 11d の効果によって、実施例 1 の集積型光電変換装置より短絡電流密度が増加している。

[0183] 上記の実験結果から、接続用溝部 60 において直列接続部を構成することにより、複数の光電変換単位素子の直列接続抵抗の増加による光電変換効率の低下を抑制できることが確認された。

[0184] 以下、本発明に基づく太陽電池の実施形態および実験例 2 について説明する。

(実施形態 5)

図 16 は、本発明の実施形態 5 に係る太陽電池の構成を示す断面図である。本実施形態に係る太陽電池は、光が基板 110 側から入射するスーパーストレート型であり、透光性基板 111 と第 1 導電膜 112 と反射防止層 113 と光電変換層 114 と第 2 導電膜 115 と裏面電極 116 とがこの順に積層されて構成されている。透光性基板 111 と第 1 導電膜 112 と反射防止層 113 とにより基板 110 が構成されている。

[0185] <透光性基板>

透光性基板 111 としては、光透過性が高く、光電変換層 114 全体を構造的に支持し得るものであれば特に限定されない。好適には、ガラス板、ポリイミドもしくはポリビニルなどの耐熱性を有する透光性樹脂板、または、ガラス板と透光性樹脂板とが積層されて構成されたものなどを用いることができる。透光性基板 111 の表面には、金属膜、透明導電膜または絶縁膜などが設けられていても良い。透光性基板 111 の厚さは特に限定されず、たとえば  $50\mu\text{m}$  以上  $10\text{mm}$  以下であることが好ましい。

[0186] ここで、透光性基板 111 が光透過性に優れるとは、たとえば、光電変換層 114 が吸収する光の波長領域において透光性基板 111 の透過率が 50% 以上であることを意味し、70% 以上であることが好ましく、90% 以上であればさらに好ましい。このことは、第 1 導電膜 112 においても言える。

[0187] <第 1 導電膜(請求の範囲における「透明導電膜」)>

第1導電膜112は、透光性基板111上に設けられていることが好ましい。第1導電膜112は、透光性基板111と同じく光透過性が高い材料からなることが好ましく、電極として機能するため電気伝導性が高い材料からなることが好ましい。たとえば、第1導電膜112は、ITO、酸化錫または酸化亜鉛などからなる単層であっても良く、単層が積層されて構成されても良い。第1導電膜112の電気伝導性を向上させるためには、微量の不純物が第1導電膜112に添加されていることが好ましい。第1導電膜112の形成方法としては、たとえば、スパッタリング法、CVD法、電子ビーム蒸着法、ゾルゲル法、スプレー法または電析法などの公知の方法が挙げられる。

[0188] 第1導電膜112の表面には凹凸形状が形成されていることが好ましい。この凹凸形状により基板110側から入射した入射光が散乱または屈折されるので、その光路長を伸ばすことができる。よって、光電変換層114内での光閉じ込め効果が高くなるので、短絡電流密度の増加が期待できる。凹凸形状の形成方法としては、たとえば、透光性基板111の上に第1導電膜112を形成してから、エッチング法またはサンドブラストのような機械加工により当該第1導電膜112の表面に凹凸形状を形成することができる。また、結晶成長により第1導電膜112を形成するとき当該結晶成長により形成される凹凸形状を利用しても良いし、第1導電膜112が配向成長により形成されたときに当該表面に形成される規則的な凹凸形状を利用しても良い。

[0189] <反射防止層>

反射防止層113は、第1導電膜112上に設けられており、ニオブ酸化物を含んでいる。ニオブ酸化物は、太陽電池において透明導電膜(第1導電膜112)の材料として一般に使用される材料よりも屈折率が高く、太陽電池において光電変換層の材料として一般に使用されるシリコン系材料よりも屈折率が低い。

[0190] 具体的には、光電変換層114が吸収する光の波長領域(たとえば可視領域

)におけるニオブ酸化物の屈折率は2.3程度であり、同波長領域における第1導電膜112を構成する材料の屈折率は2.0程度であり、同波長領域における光電変換層114を構成するシリコン系材料の屈折率は3.5程度である。

[0191] これにより、第1導電膜112と光電変換層114との界面における屈折率の不連続性が緩和されるので、第1導電膜112と光電変換層114との界面において反射される光量が減少する。よって、光電変換層114に入射する光量が増加するので、太陽電池の光電変換効率が增加する。ここで、屈折率とは、光電変換層114が吸収する光の波長領域における屈折率を意味する。

[0192] 反射防止層として従来において好適に使用されている酸化チタンのバンドギャップエネルギーは、安定なルチル型では3.0 eVであり、不安定なアナターゼ型では3.2 eVである。一方、ニオブ酸化物のバンドギャップエネルギーは3.4 eV程度であり、酸化チタンのバンドギャップエネルギーよりも大きい。これにより、酸化チタンからなる反射防止層を設ける場合に比べて、短波長領域での光損失を少なく抑えることができる。よって、短絡電流密度を高めることができる。また、ニオブ酸化物の屈折率は、酸化チタンの屈折率よりも高い。したがって、ニオブ酸化物からなる反射防止層を設ければ、酸化チタンからなる反射防止層を設けた場合よりも大きな反射防止効果を得ることができる。

[0193] それだけでなく、ニオブ酸化物は、反射防止層113の材料として好適に使用されている酸化チタンよりもH種による還元が起こり難く、酸化チタンよりもH種による還元耐性が高い。そのため、反射防止層113と光電変換層114との間に還元防止層(反射防止層113のH種による還元を防止するための層)を設けなくても良い。

[0194] よって、反射防止層113とは別に還元防止層を設けたことにより生じる不具合の発生を阻止することができる。たとえば、反射防止層113とは別に設けられた還元防止層による光吸収を抑制できる。

- [0195] また、反射防止層 113 と還元防止層との界面における屈折率の不連続性の発生を抑制することができる。これによっても、酸化チタンからなる反射防止層を設ける場合に比べて、短波長領域での光損失を少なく抑えることができる。よって、短絡電流密度を高めることができる。
- [0196] また、反射防止層 113 とは別に還元防止層を設けなくても良いため、基板 110 の生産性が向上し、基板 110 の製造コストが低下する。なお、反射防止層 113 とは別に還元防止層を設けなくても良いということに着目すれば、反射防止層 113 は光電変換層 114 に接していることが好ましい。また、反射防止層 113 は第 1 導電膜 112 と光電変換層 114 とのそれぞれに接していることが好ましい。
- [0197] ニオブ酸化物とは、ニオブと酸素との化合物を意味し、たとえば NbO (一ニオブ酸化物)、 $NbO_2$  (二ニオブ酸化物) または  $Nb_2O_5$  (五ニオブ酸化物) などが挙げられる。
- [0198] 反射防止層 113 は、単一のニオブ酸化物からなっても良いし、複数種のニオブ酸化物を含んでも良い。反射防止層 113 が複数種のニオブ酸化物を含んでいる場合には、反射防止層 113 ではニオブ酸化物の酸素の組成比が第 1 導電膜 112 側よりも光電変換層 114 側が低いことが好ましい。
- [0199] これにより、反射防止層 113 の屈折率が第 1 導電膜 112 側よりも光電変換層 114 側の方が高くなるので、第 1 導電膜 112 と光電変換層 114 との界面における屈折率の不連続性がさらに緩和される。よって、第 1 導電膜 112 と光電変換層 114 との界面において反射される光量がさらに減少する。つまり、光電変換層 114 に入射する光量がさらに増加する。したがって、太陽電池の光電変換効率がさらに増加する。
- [0200] このとき、ニオブ酸化物の酸素の組成比は、第 1 導電膜 112 から光電変換層 114 へ向かうにつれて連続的に低くなっても良いし、段階的に低くなっても良い。たとえば、第 1 導電膜 112 側では  $NbO_2$  であり、光電変換層 114 側では NbO であり、第 1 導電膜 112 から光電変換層 114 へ向かうにつれてニオブ酸化物の酸素の組成比が連続的に低くなってもよい。また

、第1導電膜112上にNbO<sub>2</sub>膜とNbO膜との積層膜からなる反射防止層113が形成されていても良い。

[0201] 反射防止層113の厚さは、反射防止を実現したい波長領域によって適宜選択することができる。しかし、反射防止層113の厚さが厚すぎると、反射防止層113自体の光吸収のために光電変換層114に入射する光量がかえって低くなる。そのため、反射防止層113の厚さは200nm以下であることが好ましい。

[0202] なかでも、光電変換層114がシリコンからなる場合には、太陽光スペクトル中の光量とシリコンの吸収係数とを勘案して、550nm~600nmの波長領域において反射防止効果が得られるように反射防止層113の厚さを選択することが好ましい。たとえば、反射防止層113の厚さは200nm以下であることが好ましく、10nm以上100nm以下であることがより好ましい。

[0203] 反射防止層113を設けたことに因る光電変換層114からのキャリアの取り出しの低下を防止するためには、反射防止層113の導電率は高い方が好ましく、たとえば、 $1 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましい。

[0204] 反射防止層113の形成方法としては、たとえば、スパッタリング法、CVD法、電子ビーム蒸着法、ゾルゲル法、スプレー法または電析法などの公知の方法が挙げられる。この中でもスパッタリング法により反射防止層113を形成すれば、結晶性が高く、高品質の製膜が可能という効果を得ることができる。

[0205] ニオブ酸化物の酸素の組成比が第1導電膜112から光電変換層114へ向かうにつれて低くなるように反射防止層113を形成するときには、たとえば、反射防止層113の成膜室における酸素分圧を低くしながら反射防止層113を形成しても良い。

[0206] 以上、透光性基板111、第1導電膜112および反射防止層113の各構成を説明することにより基板110の構成を説明した。基板110としては、たとえば、ガラス基板上にCVD法により酸化錫層を形成してから、ス

パッタリング法によりニオブ酸化物層を形成することにより得られたものを用いることができる。このとき、酸化錫層の表面には、CVD法により酸化錫層を形成したことにより形成された凹凸形状が存在している。

[0207] <光電変換層>

光電変換層114は、反射防止層113上に設けられており、p型半導体層131とi型半導体層132とn型半導体層133とが順に積層されて構成されている。

[0208] <p型半導体層>

p型半導体層131は、p型導電型のドーパントがドーパされたシリコン層からなることが好ましい。p型導電型のドーパントとしては、たとえば、ホウ素(B)、アルミニウム(Al)またはガリウム(Ga)などを挙げることができる。p型半導体層131におけるp型導電型のドーパント濃度は、たとえば、 $10^{16}/\text{cm}^3$ 以上 $10^{19}/\text{cm}^3$ 以下であることが好ましい。

[0209] より具体的には、p型半導体層131は、p型アモルファスシリコン(以下「p型a-Si」という)、p型a-Siに炭素原子および窒素原子の少なくとも一方を追加したもの、p型微結晶シリコン(以下「p型 $\mu\text{c-Si}$ 」という)またはp型 $\mu\text{c-Si}$ に炭素原子および窒素原子の少なくとも一方を追加したものなどからなることが好ましい。

[0210] p型半導体層131が結晶シリコン相を含んでいる場合には、p型半導体層131の導電性が高くなるため、光電変換層114の直列抵抗を小さくすることができる。よって、曲線因子が向上し、高い光電変換効率が得られる。

[0211] また、p型半導体層131が結晶シリコン相を含んでいる場合には、次に示す理由からも高い光電変換効率が得られる。i型半導体層132は、その堆積初期には、下地層であるp型半導体層131の影響を受けて成長する。

[0212] そのため、p型半導体層131が結晶シリコン相を含んでいれば、i型半導体層132の堆積初期には結晶成分が成長し易くなる。よって、結晶化率が高く高品質なi型半導体層132が得られる。したがって、短絡電流が増

加し、高い光電変換効率を得られる。これらのことから、p型半導体層131は結晶シリコン相を含んでいることが好ましい。

[0213] p型半導体層131が炭素原子および窒素原子の少なくとも一方を含んでいる場合、p型半導体層が炭素原子および窒素原子を含んでいない場合よりも、光電変換層114の開放電圧が向上し、高い光電変換効率を得ることができる。その理由は、下記(1)~(2)に示すとおりである

(1) p型半導体層131が炭素原子および窒素原子の少なくとも一方を含んでいれば、p型半導体層131のバンドギャップエネルギーが大きくなって、よって、pin接合における拡散電位が高くなる

(2) 炭素原子および窒素原子の少なくとも一方の添加による結晶粒界の界面パッシベーション効果と、p型半導体層131とi型半導体層132との界面パッシベーション効果とによって、界面再結合が低減する。

[0214] また、p型半導体層131における不純物(炭素原子および窒素原子の少なくとも一方)濃度が低い場合には、p型半導体層131とi型半導体層132との間におけるバンドの不連続またはバンドのミスマッチが生じ難い。よって、p型半導体層131とi型半導体層132との間に界面層などを設けなくても良い。その結果、簡易に、かつ、安価で、光電変換効率が高い太陽電池を得ることができる。以上より、p型半導体層131は炭素原子および窒素原子の少なくとも一方を含んでいることが好ましい。

[0215] p型半導体層131の厚さは、特に限定されないが、光活性層であるi型半導体層132に入射する光量を確保するとともにp型半導体層としての機能を損なわない範囲であることが好ましい。たとえば、p型半導体層131の厚さは、5nm~50nmであることが好ましく、8nm~25nmであることがより好ましい。

[0216] <i型半導体層>

i型半導体層132は、ドーパントが積極的に添加されていないアモルファスシリコンまたは微結晶シリコンからなることが好ましく、微結晶シリコンからなることがより好ましい。i型半導体層132が微結晶シリコンから

なれば、光劣化が防止され、高い光電変換効率が得られる。なお、*i*型半導体層132は、実質的に真性な半導体であれば、少量のドーパント元素を含んでいても良い。

[0217] *i*型半導体層132は、アモルファスシリコンゲルマニウムまたは微結晶シリコンゲルマニウムを含んでいることが好ましい。これにより、波長が800nm以上という長波長領域における*i*型半導体層132の感度を高めることができる。

[0218] この場合、*i*型半導体層132におけるゲルマニウム濃度は、5原子%~30原子%が好適である。*i*型半導体層132におけるゲルマニウム濃度が5原子%未満であると、*i*型半導体層132のバンドギャップエネルギーがあまり減少しないので、短絡電流密度があまり増加せず、実用的でない。*i*型半導体層132におけるゲルマニウム濃度が30原子%を超えると、*i*型半導体層132のバンドギャップエネルギーの減少に伴って光電変換層114の開放電圧が低下するということが顕著に現れたり、*i*型半導体層132を構成するシリコン材料の結晶粒径が小さくなりすぎたりして、光電変換効率が低下する。

[0219] *i*型半導体層132の厚さは、たとえば、100nm~5000nmであることが好ましく、より好ましくは200nm~4000nmである。

[0220] <*n*型半導体層>

*n*型半導体層133は、*n*型導電型のドーパントがドーパされたシリコン層からなることが好ましい。*n*型導電型のドーパントとしては、たとえば、リン(P)、窒素(N)または酸素(O)などを挙げることができる。*n*型半導体層133における*n*型導電型のドーパント濃度は、たとえば、 $10^{16}/\text{cm}^3$ 以上 $10^{19}/\text{cm}^3$ 以下であることが好ましい。

[0221] より具体的には、*n*型半導体層133は、*n*型a-Si、*n*型a-Siに炭素原子および窒素原子の少なくとも一方を追加したものまたは*n*型 $\mu\text{c-Si}$ 、*n*型 $\mu\text{c-Si}$ に炭素原子および窒素原子の少なくとも一方を追加したものなどからなることが好ましい。

[0222] n型半導体層133が結晶シリコン相を含んでいる場合には、n型半導体層133の導電性が高くなるため、光電変換層114の直列抵抗を小さくすることができる。よって、曲線因子が向上し、高い光電変換効率を得られる。したがって、n型半導体層133は結晶シリコン相を含んでいることが好ましい。

[0223] n型半導体層133が炭素原子および窒素原子の少なくとも一方を含んでいる場合、n型半導体層が炭素原子および窒素原子を含んでいない場合よりも、光電変換層114の開放電圧が向上し、高い変換効率を得ることができる。その理由は、下記(3)~(4)に示すとおりである

(3)n型半導体層133が炭素原子および窒素原子の少なくとも一方を含んでいれば、n型半導体層133のバンドギャップエネルギーが大きくなって、よって、pin接合における拡散電位が高くなる

(4)炭素原子および窒素原子の少なくとも一方の添加による結晶粒界の界面パッシベーション効果と、i型半導体層132とn型半導体層133との界面パッシベーション効果とによって、界面再結合が低減する。

[0224] n型半導体層133の厚さは、特に限定されないが、裏面電極116からの反射光の吸収を抑制しつつn型半導体層としての機能を損なわない範囲であることが好ましい。たとえば、n型半導体層133の厚さは、5nm~100nmであることが好ましく、10nm~30nmであることがより好ましい。

[0225] なお、p型半導体層131およびn型半導体層133が炭素原子を含有する場合には、p型半導体層131およびn型半導体層133はシリコンカーバイドの結晶相を実質的に含まないことが好ましい。

[0226] p型半導体層131およびn型半導体層133がシリコンカーバイドの結晶相を実質的に含んでいないことは、次に示す方法にしたがって確認することができる。たとえば、炭素原子を含有する微結晶シリコンのラマン散乱スペクトルを観測したときに、シリコンカーバイド結晶を構成するシリコン-カーボン結合に起因するピークが実質的に観測されないことを確認すればよ

い。X線回折法により炭素原子を含有する微結晶シリコンの結晶構造を観測したときに、シリコンカーバイド結晶構造に起因する回折ピークが実質的に検出されないことを確認すればよい。ここで、回折ピークが実質的に検出されないとは、 $2\theta = 36^\circ$  において(1 1 1)配向のピークが検出されないことを言う。

[0227] 光電変換層 1 1 4 を形成するときに使用する材料ガスとしては、シリコン原子を含むガスであれば特に限定されない。たとえば、シラン( $\text{SiH}_4$ )ガスまたはジシラン( $\text{Si}_2\text{H}_6$ )ガスなどを用いることができるが、 $\text{SiH}_4$ ガスを用いる場合が多い。

[0228] シリコン原子を含むガスとともに使用される希釈ガスとしては、水素( $\text{H}_2$ )ガス、窒素( $\text{N}_2$ )ガス、アルゴン(Ar)ガスまたはヘリウム(He)ガスなどを用いることができる。アモルファスシリコンまたは微結晶シリコンを形成する場合には、 $\text{H}_2$ ガスを用いる場合が多い。

[0229] p型半導体層 1 3 1 および n型半導体層 1 3 3 の形成時には、シリコン原子を含むガスおよび希釈ガスとともにドーピングガスを使用する。このドーピングガスは、目的とする導電型を決定する元素を含むガスであれば、特に限定されない。

[0230] たとえば、p型導電型を決定する元素がホウ素(B)である場合、ジボラン( $\text{B}_2\text{H}_6$ )ガスをドーピングガスとして用いることが好ましい。また、n型導電型を決定する元素がリン(P)である場合、フォスフィン( $\text{PH}_3$ )ガスをドーピングガスとして用いることが好ましい。

[0231] プラズマCVD法によって光電変換層 1 1 4 を形成する場合には、基板温度、反応室内の圧力、ガス流量、およびプラズマへの投入電力などを制御することによって、アモルファス相と結晶相との存在比率を制御することができる。

[0232] <第2導電膜>

第2導電膜 1 1 5 は、光電変換層 1 1 4 上に設けられている。第2導電膜 1 1 5 は、第1導電膜 1 1 2 と同じく、光透過性が高い材料からなることが

好ましく、電極として機能するため電気伝導性が高い材料からなることが好ましい。よって、第2導電膜115は、第1導電膜112の材料として使用可能な材料からなることが好ましく、第1導電膜112の形成方法として使用可能な形成方法によって形成されることが好ましい。

[0233] このような第2導電膜115を設けることにより、入射光に対する光閉じ込め効果および光反射率が向上するとともに、裏面電極116に含まれる元素が光電変換層114へ拡散することを抑制できる。

[0234] 第2導電膜115の厚さは、たとえば、20nm~3000nmであることが好ましい。第2導電膜115の厚さが厚すぎると、第2導電膜115における光吸収量を少なく抑えることができず、よって、裏面電極116で反射されて光電変換層114へ戻る光量の減少を招く。そのため、光電変換効率の低下を招くことがある。一方、第2導電膜115の厚さが薄すぎると、第2導電膜115のシート抵抗が高くなるため、光電変換層114で発生した電流を効率良く収集できないことがある。そのため、光の取り出し効率の低下を招くことがある。

[0235] 第2導電膜115の形成方法としては、たとえば、CVD法、スパッタリング法、真空蒸着法、電子ビーム蒸着法、スプレー法またはスクリーン印刷法などが挙げられる。

[0236] <裏面電極>

裏面電極116は、第2導電膜115上に設けられており、光反射率が大きく、かつ、導電率が高い材料からなることが好ましい。裏面電極116は、少なくとも1層の導電膜からなることが好ましく、たとえば、銀(Ag)、アルミニウム(Al)、チタン(Ti)またはパラジウム(Pd)などからなっても良いし、これらの合金からなっても良い。このような裏面電極116を設けることにより、光電変換層114で吸収されなかった光が裏面電極116で反射されて光電変換層114へ再入射される。

[0237] 裏面電極116の厚さは、十分な光反射率を確保できる厚さであれば特に限定されず、たとえば100nm~400nmであることが好ましい。

[0238] 裏面電極 116 の形成方法としては、たとえば、CVD法、スパッタリング法、真空蒸着法、電子ビーム蒸着法、スプレー法またはスクリーン印刷法などが挙げられる。

[0239] (実施形態6)

図17は、本発明の実施形態6に係る太陽電池の構成を示す断面図である。本実施形態に係る太陽電池は、第1の光電変換層114だけでなく第2の光電変換層124も備えたタンデム型である。これにより、太陽光スペクトルを出来る限り多く取り込むことができる。

[0240] 本実施形態に係る太陽電池は、上記実施形態5に係る太陽電池と同じくスーパーストレート型であり、透光性基板111と第1導電膜112と反射防止層113と光電変換層114と第2の光電変換層124と第2導電膜115と裏面電極116とがこの順に積層されて構成されている。以下では、上記実施形態5とは異なる点を主に示す。

[0241] 光電変換層114は、第2の光電変換層124よりも光入射側に位置する。そのため、第2の光電変換層124には、光電変換層114を透過した光のみが入射する。よって、本実施形態に係る太陽電池では、光電変換層114のi型半導体層132と第2の光電変換層124のi型半導体層142とで異なるスペクトル領域の光を受光できるように光電変換層114と第2の光電変換層124とを設計すれば、光の利用効率が向上する。また、光電変換層114の開放電圧と第2の光電変換層124の開放電圧との和と略同等の開放電圧を得ることができるため、開放電圧が高い太陽電池を得ることができる。

[0242] 光入射側に位置する光電変換層114のi型半導体層132のバンドギャップエネルギーが第2の光電変換層124のi型半導体層142のバンドギャップエネルギーよりも大きければ、入射光のうち短波長の光は主にi型半導体層132で吸収され、入射光のうち長波長の光は主にi型半導体層142で吸収される。そのため、本実施形態に係る太陽電池の光電変換効率がさらに向上する。

- [0243] 光電変換層 1 1 4 のシリコン系材料が上記実施形態 5 に記載のシリコン系材料であるときには、第 2 の光電変換層 1 2 4 のシリコン系材料としては、アモルファスシリコンカーバイド、アモルファスシリコン、アモルファスシリコンゲルマニウム、アモルファスゲルマニウム、微結晶シリコン、微結晶シリコンゲルマニウムまたは微結晶ゲルマニウムなどを用いることができる。
- [0244] たとえば、トップセル(入射側に位置する p i n 接合、光電変換層 1 1 4) のシリコン系材料としてアモルファスシリコンを用い、ボトムセル(入射側とは反対側に位置する p i n 接合、第 2 の光電変換層 1 2 4) のシリコン系材料として微結晶シリコンを用いた太陽電池では、相対的に大きなバンドギャップエネルギーを有するアモルファスシリコンが入射光のうちの短波長領域の光を吸収し、相対的に小さなバンドギャップエネルギーを有する微結晶シリコンが入射光のうちの長波長領域の光を吸収する。
- [0245] ここで、微結晶シリコンおよび微結晶シリコンゲルマニウムは、光劣化を生じにくい材料であることが知られており、タンデム型太陽電池において長波長の光を吸収する材料として一般的に好んで用いられている。
- [0246] 光電変換層 1 1 4 と第 2 の光電変換層 1 2 4 とにおいては、互いの p i n 接合の積層方向が同一であることが好ましく、光電変換層 1 1 4 の p 型半導体層 1 3 1 と第 2 の光電変換層 1 2 4 の p 型半導体層 1 4 1 とが光入射側に位置するように配置されていることが好ましい。このことは、光電変換層が 3 層以上ある場合も同様である。
- [0247] すなわち、光電変換層 1 1 4 が p i n 接合を有するときは第 2 の光電変換層 1 2 4 も p i n 接合を有することが好ましく、光電変換層 1 1 4 が n i p 接合を有するときは第 2 の光電変換層 1 2 4 も n i p 接合を有することが好ましい。
- [0248] 光電変換層 1 1 4 における各半導体層の厚さ、および、第 2 の光電変換層 1 2 4 における各半導体層の厚さは特に限定されない。光電変換層 1 1 4 では、p 型半導体層 1 3 1 の厚さは 5 n m 以上 5 0 n m 以下であることが好ま

しく、i型半導体層132の厚さは100nm以上500nm以下であることが好ましく、n型半導体層133の厚さは5nm以上50nm以下であることが好ましい。より好ましくは、p型半導体層131の厚さが10nm以上30nm以下であり、i型半導体層132の厚さが200nm以上400nm以下であり、n型半導体層133の厚さが10nm以上30nm以下である。

[0249] 第2の光電変換層124では、p型半導体層141の厚さは5nm以上50nm以下であることが好ましく、i型半導体層142の厚さは1000nm以上5000nm以下であることが好ましく、n型半導体層143の厚さは5nm以上100nm以下であることが好ましい。より好ましくは、p型半導体層141の厚さが10nm以上30nm以下であり、i型半導体層142の厚さが2000nm以上4000nm以下であり、n型半導体層143の厚さが10nm以上30nm以下である。なお、第2の光電変換層124は、上記実施形態5における光電変換層114の形成方法に準じて形成されることが好ましい。

[0250] 以上、実施形態5、6において本発明に係る太陽電池を説明したが、本発明に係る太陽電池は実施形態5、6に係る太陽電池に限定されない。たとえば、本発明に係る太陽電池は、光が基板とは反対側(たとえばグリッド電極側)から入射するサブストレート型であっても良い。また、pin接合を3つ以上備えたタンデム型であっても良い。さらに、タンデム型太陽電池においては、隣り合う光電変換層の間に透光性導電膜が設けられていても良い。タンデム型太陽電池では、光入射側に位置する光電変換層のi型半導体層のバンドギャップエネルギーが光入射側とは反対側に位置する光電変換層のi型半導体層のバンドギャップエネルギーよりも大きければ、短絡電流密度がさらに高くなる。

[0251] (実験例2)

<実施例3~4>

以下に示す方法にしたがって、図16に示すスーパーストレート型の太陽

電池を製造した。なお、実施例3と実施例4とでは、反射防止層の厚さが異なった。

[0252] まず、透光性基板111上に第1導電膜112が形成された青板ガラス(旭硝子株式会社製、商品名：Asahi-U、縦50mm×横50mm×厚さ1.1mm)を準備した。

[0253] 次に、第1導電膜112上に、スパッタリング法によってニオブ酸化物からなる反射防止層113を形成した。反射防止層113の厚さは、実施例3では25nmであり、実施例4では50nmであった。反射防止層113の形成条件としては、実施例3および実施例4ともにAr圧が1.7Paであり、投入電力はDC2.2W/cm<sup>2</sup>であった。このようにして形成された反射防止層の屈折率を、エリプソメータを用いて測定すると、実施例3では2.27であり、実施例4では2.21であった。

[0254] 続いて、プラズマCVD法により、p型半導体層131、i型半導体層132およびn型半導体層133を順に積層して光電変換層114を形成した。p型半導体層131の形成には、原料ガスとしてSiH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>およびCH<sub>4</sub>を含む混合ガスを用いた。SiH<sub>4</sub>に対するH<sub>2</sub>の割合は体積比で2.5倍であり、SiH<sub>4</sub>に対するB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の割合は体積比で0.015倍であり、SiH<sub>4</sub>に対するCH<sub>4</sub>の割合は体積比で5倍とした。形成されたp型半導体層131の厚さは20nmであった。

[0255] i型半導体層132の形成には、原料ガスとしてSiH<sub>4</sub>およびH<sub>2</sub>を含む混合ガスを用いた。SiH<sub>4</sub>に対するH<sub>2</sub>の割合は体積比で10倍であった。形成されたi型半導体層132の厚さは350nmとした。

[0256] n型半導体層133の形成には、原料ガスとしてSiH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>およびPH<sub>3</sub>を含む混合ガスを用いた。SiH<sub>4</sub>に対するH<sub>2</sub>の割合は体積比で2.5倍であり、SiH<sub>4</sub>に対するPH<sub>3</sub>の割合は体積比で0.01倍であった。形成されたn型半導体層133の厚さは20nmであった。なお、p型半導体層131、i型半導体層132およびn型半導体層133を形成するときの基板の温度は200℃であった。

[0257] 続いて、光電変換層 114 上に、スパッタリング法により酸化亜鉛からなる第 2 導電膜(厚さ 80 nm) 15 を形成し、スパッタリング法により銀からなる裏面電極(厚さ 400 nm) 16 を形成した。これにより、図 16 に示す太陽電池を製造した。

[0258] このようにして得られた太陽電池に対して 100 mW/cm<sup>2</sup>の強度の光(A M 1.5 ソーラシミュレータ)を照射して、セル面積 1 cm<sup>2</sup>の電流-電圧特性を測定した。得られた短絡電流密度は、下記比較例 3 の短絡電流密度を 1 としたときに、実施例 3 では 1.010 であり、実施例 4 では 1.007 であった。

[0259] 得られた太陽電池に対して、分光光度計を用いて太陽電池全体の反射率を測定した。表 2 には、波長が 300 nm~700 nm である光に対する反射率の平均値を示し、表 3 には、波長が 700 nm~1200 nm である光に対する反射率の平均値を示す。なお、表 2~表 3 では、下記比較例 3 の反射率を 1 としたときの相対比を示している。

[0260] [表2]

	短波長側の反射率
比較例 3	1.000
比較例 4	0.872
実施例 3	0.903
実施例 4	0.849

[0261] [表3]

	長波長側の反射率
比較例 3	1.000
比較例 4	0.936
実施例 3	0.967
実施例 4	0.958

[0262] <比較例 3>

第 1 導電膜 112 上に反射防止層 113 を形成しなかったことを除いては上記実施例 3 に記載の方法にしたがって、比較例 3 の太陽電池を製造した。

上記実施例 3～4 で記載の方法にしたがってセル面積  $1 \text{ cm}^2$  の電流－電圧特性を測定した。上述のように、比較例 3 での短絡電流密度の値を基準として実施例 3～4 での短絡電流密度を評価した。また、上記実施例 3～4 で記載の方法にしたがって太陽電池全体の反射率を測定した。結果は表 2～3 に示す通りである。

[0263] <比較例 4>

第 1 導電膜 1 1 2 上にスパッタリング法によって酸化チタンからなる反射防止層を形成したことを除いては上記実施例 3 に記載の方法にしたがって、比較例 4 の太陽電池を製造した。比較例 4 では、反射防止層の厚さは  $20 \text{ nm}$  であった。反射防止層の形成条件としては、 $\text{Ar}$  圧が  $1.7 \text{ Pa}$  であり、 $\text{O}_2$  圧が  $0.085 \text{ Pa}$  であり、投入電力は  $\text{DC } 1.1 \text{ W/cm}^2$  であった。

[0264] このようにして形成された反射防止層の屈折率を、エリプソメータを用いて測定すると、 $2.08$  であった。上記実施例 3～4 で記載の方法にしたがってセル面積  $1 \text{ cm}^2$  の電流－電圧特性を測定し、短絡電流密度を測定した。得られた短絡電流密度は、下記比較例 3 の短絡電流密度を 1 としたときに、 $1.005$  であった。また、上記実施例 3～4 で記載の方法にしたがって太陽電池全体の反射率を測定した。結果は表 2～3 に示す通りである。

[0265] なお、本比較例では、短絡電流密度の比較を目的としているため、還元防止層を設けていない。そのため、本比較例では、開放電圧は実施例 3～4 に対して  $2\% \sim 3\%$  の減であり、極性因子 ( $\text{FF}$ ) は実施例 3～4 に対して  $5\%$  の減であった。

[0266] <考察>

反射防止層が形成された比較例 4 と実施例 3～4 とでは、反射防止層が形成されていない比較例 3 よりも、短絡電流密度が大きかった。その理由としては、次に示すことが考えられる。比較例 4 と実施例 3～4 とでは、入射光の反射が比較例 3 よりも抑制されているので(表 2)、光電変換層に入射する光量が比較例 3 よりも増加したと考えられる。

[0267] ニオブ酸化物からなる反射防止層が形成された実施例 3 では、酸化チタン

からなる反射防止層が形成された比較例4に比べて、短絡電流密度が大きかった。その理由としては、次に示すことが考えられる。ニオブ酸化物のバンドギャップエネルギーは、酸化チタンのバンドギャップエネルギーよりも大きい。また、表2～表3より、ニオブ酸化物の屈折率が酸化チタンの屈折率よりも高いことが分かる。さらには、ニオブ酸化物は、酸化チタンよりもH種による還元をうけにくい。

[0268] これらのことから、実施例3では、比較例4に比べて、短波長領域での光損失を少なく抑えることができたことに加え、反射防止効果がより高くなったからであると考えられる。

[0269] 実施例4では、短絡電流密度が実施例3ほど高くなかった。その理由としては、次に示すことが考えられる。反射防止層の厚さが大きくなると、太陽電池全体の反射を抑制できる。しかし、反射防止層の厚さが大きくなると、反射防止層自身による光吸収が増加する。別の言い方をすると、反射防止層の厚さが大きくなりすぎると、反射抑制に因る短絡電流密度の向上効果が反射防止層自身による光吸収によって相殺されてしまう。そのため、反射防止層の厚さは、200nm以下であることが好ましく、100nm以下とすることがより好ましい。

[0270] また、ニオブ酸化物は、酸化チタンよりもH種による還元が起こり難い。そのため、実施例3～4では、反射防止層とは別に還元防止層を設けなくても良い。よって、反射防止層とは別に還元防止層を設けたことにより生じる不具合の発生を阻止することができる。

[0271] 具体的には、酸化チタン膜(反射防止層)上に還元防止層として酸化亜鉛膜を形成した場合には、得られた短絡電流密度は比較例3の短絡電流密度に対して0.998倍となり、つまり酸化チタン膜および酸化亜鉛膜を形成しなかった場合(比較例3)と比較して短絡電流密度が減少した。

[0272] しかし、ニオブ酸化物からなる反射防止層を形成する場合(実施例3～4)には、還元防止層としての酸化亜鉛膜を必要としないため、このような事態を回避することができる。

[0273] また、表3に示すように、実施例3～4では、入射光の波長が700nm～1200nmである場合にもその反射が抑制されている。よって、本発明の反射防止層は、700nm～1200nmという長波長側の光も利用するタンデム型太陽電池においても使用できると考えられる。

[0274] 今回開示された実施形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

### 符号の説明

[0275] 10, 114 第1の光電変換層、11 基材、11a, 111 透光性基板、11b 第1導電層、11c 内壁、11d, 113 反射防止層、12, 22, 131, 141 p型半導体層、14, 24, 133, 143 n型半導体層、13, 23, 132, 142 i型半導体層、15 第2導電層、16, 116 裏面電極、17 反射層、20, 124 第2の光電変換層、50 領域分離溝部、60, 80 接続用溝部、70 素子分離溝部、90 抵抗測定器、110 基板、112 第1導電膜、115 第2導電膜、300, 400, 500 構造物。

## 請求の範囲

- [請求項1] 透光性基板上に順に設けられた第1導電層、光電変換層および第2導電層を少なくとも含む複数の光電変換単位素子が直列に接続された集積型光電変換装置であって、
- 前記第1導電層は、前記透光性基板の上表面を底面とする接続用溝部を少なくとも1つ有し、
- 前記第2導電層は、少なくとも前記接続用溝部の内壁に沿って設けられ、
- 前記第1導電層と前記第2導電層とが前記接続用溝部を介して電気的に接続されたことによって各前記光電変換単位素子が直列に接続された、集積型光電変換装置。
- [請求項2] 前記第1導電層と前記光電変換層との間に設けられた反射防止層をさらに含む、請求項1に記載の集積型光電変換装置。
- [請求項3] 前記反射防止層が絶縁性材料を含む、請求項2に記載の集積型光電変換装置。
- [請求項4] 前記反射防止層が二酸化チタンまたはニオブ酸化物を含む、請求項2または3に記載の集積型光電変換装置。
- [請求項5] 透光性基板上に順に設けられた第1導電層、ニオブ酸化物層、光電変換層および第2導電層を少なくとも含む複数の光電変換単位素子が直列に接続された集積型光電変換装置であって、
- 前記第1導電層は、前記透光性基板の上表面を底面とする接続用溝部を少なくとも1つ有し、
- 前記第2導電層は、少なくとも前記接続用溝部の内壁に沿って設けられ、
- 前記第1導電層と前記第2導電層とが前記接続用溝部を介して電気的に接続されたことによって各前記光電変換単位素子が直列に接続された、集積型光電変換装置。
- [請求項6] 透光性基板上において複数の領域に分割して第1導電層を設ける工

程と、

前記第1導電層上において互いに隣接する2つの前記第1導電層にわたって、光電変換層を設ける工程と、

該複数の領域の各々にて前記第1導電層に前記透光性基板の上表面を底面とする接続用溝部を形成する工程と、

前記光電変換層上および前記接続用溝部の内壁に沿って第2導電層を設ける工程と

を備える、集積型光電変換装置の製造方法。

[請求項7] 前記第1導電層を設ける工程と前記接続用溝部を形成する工程との間に、反射防止層を設ける工程をさらに含む、請求項6に記載の集積型光電変換装置の製造方法。

[請求項8] 前記第2導電層を設ける工程の後、前記第2導電層上に、前記接続用溝部を介して隣接する前記第1導電層と電氣的に接続される裏面電極を設ける工程をさらに備える、請求項6または7に記載の集積型光電変換装置の製造方法。

[請求項9] 透明導電膜上に設けられたニオブ酸化物を含む反射防止層と、  
前記反射防止層上に設けられた光電変換層と  
を備える、太陽電池。

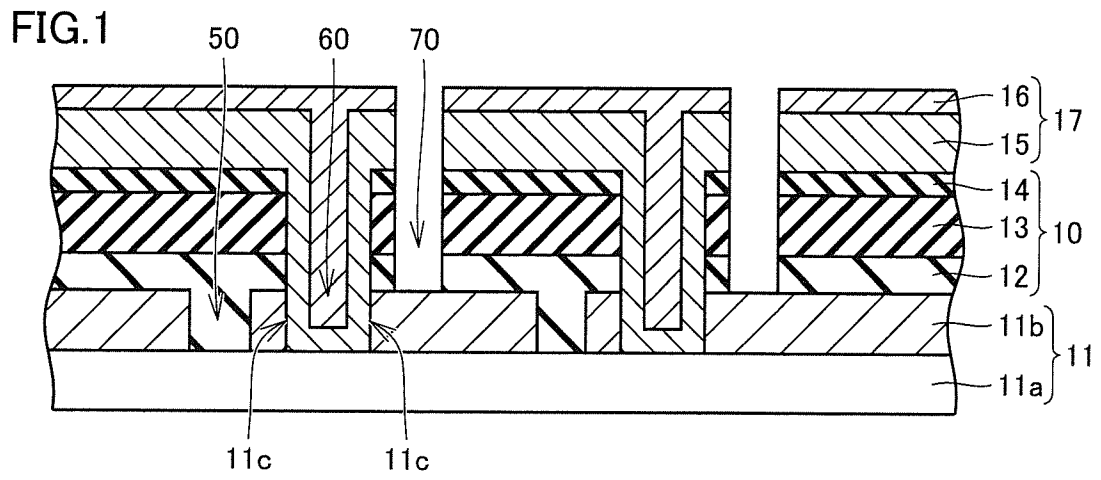
[請求項10] 前記反射防止層が前記光電変換層に接している、請求項9に記載の太陽電池。

[請求項11] 前記反射防止層がスパッタリングにより形成されている、請求項9または10に記載の太陽電池。

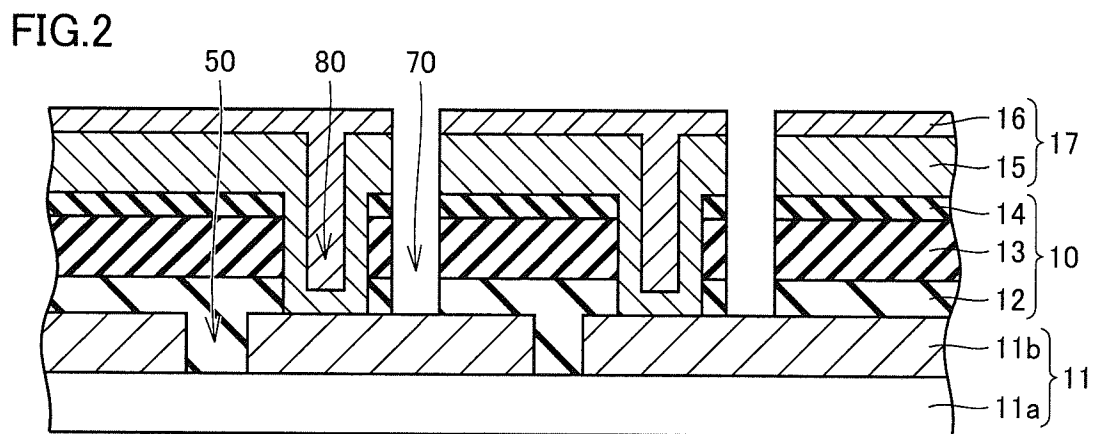
[請求項12] 前記反射防止層の厚さが200nm以下である、請求項9から11のいずれか1項に記載の太陽電池。

[請求項13] 前記反射防止層においては、前記ニオブ酸化物の酸素の組成比が前記透明導電膜側よりも前記光電変換層側の方が低い、請求項9から12のいずれか1項に記載の太陽電池。

[図1]

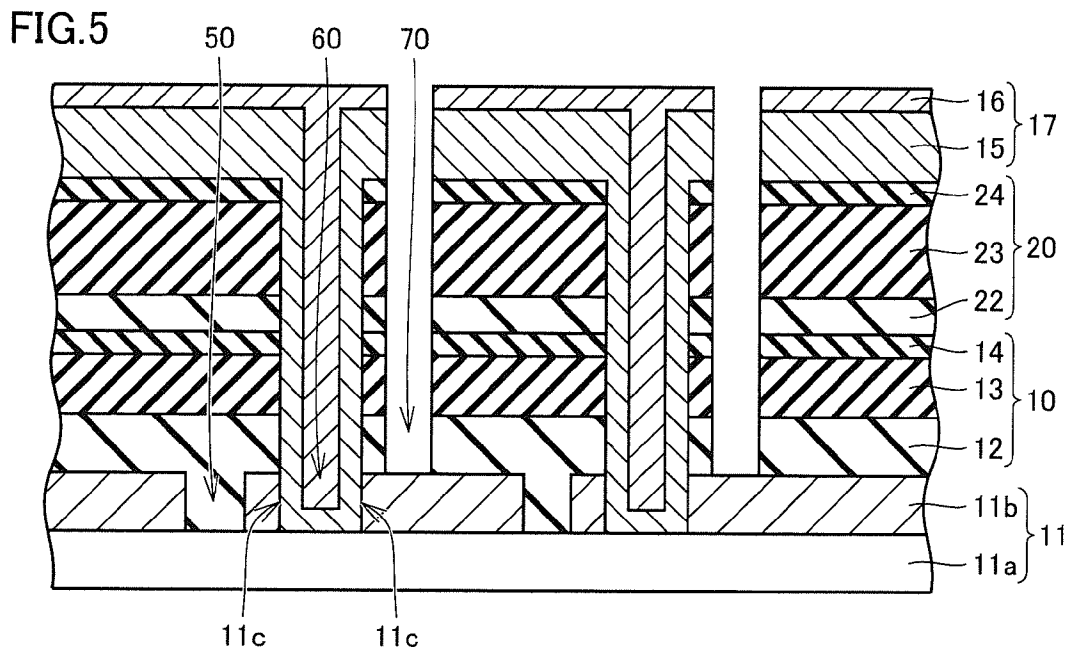


[図2]

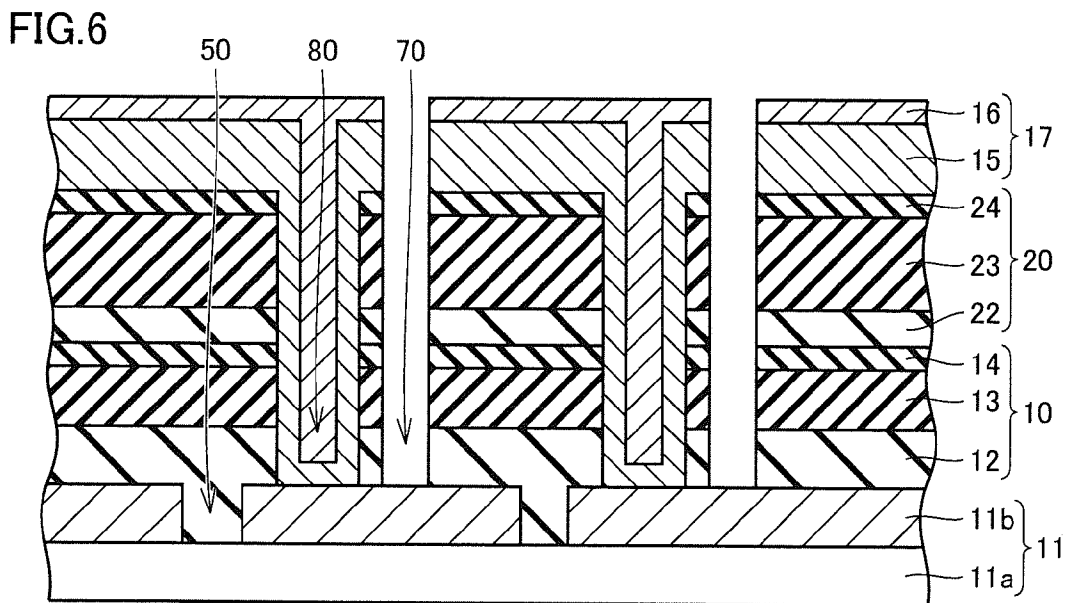




[図5]

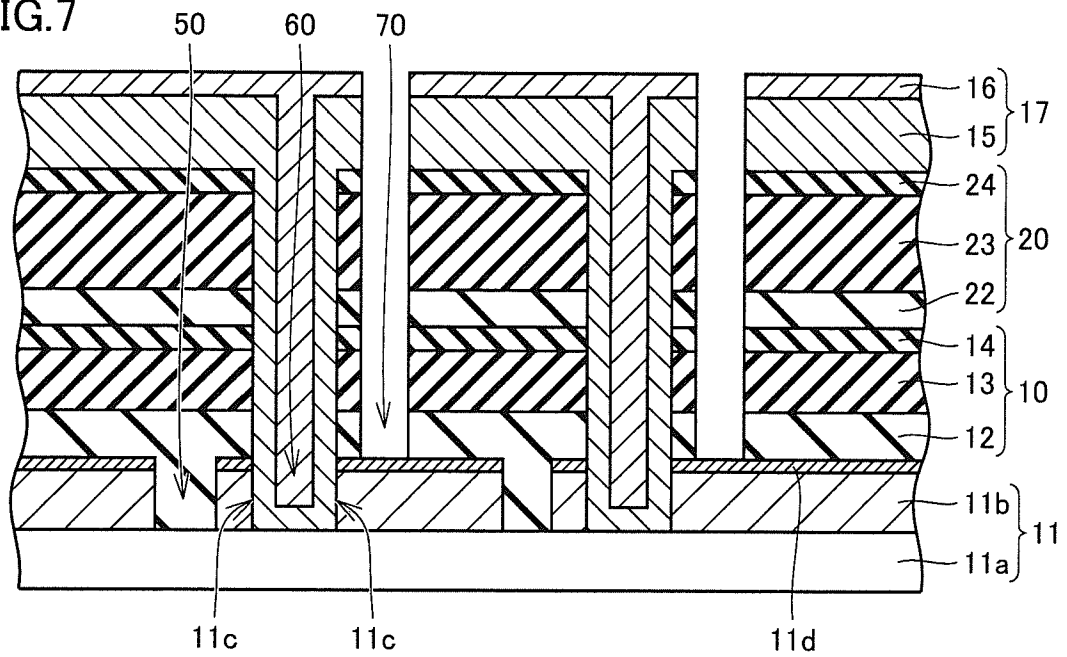


[図6]



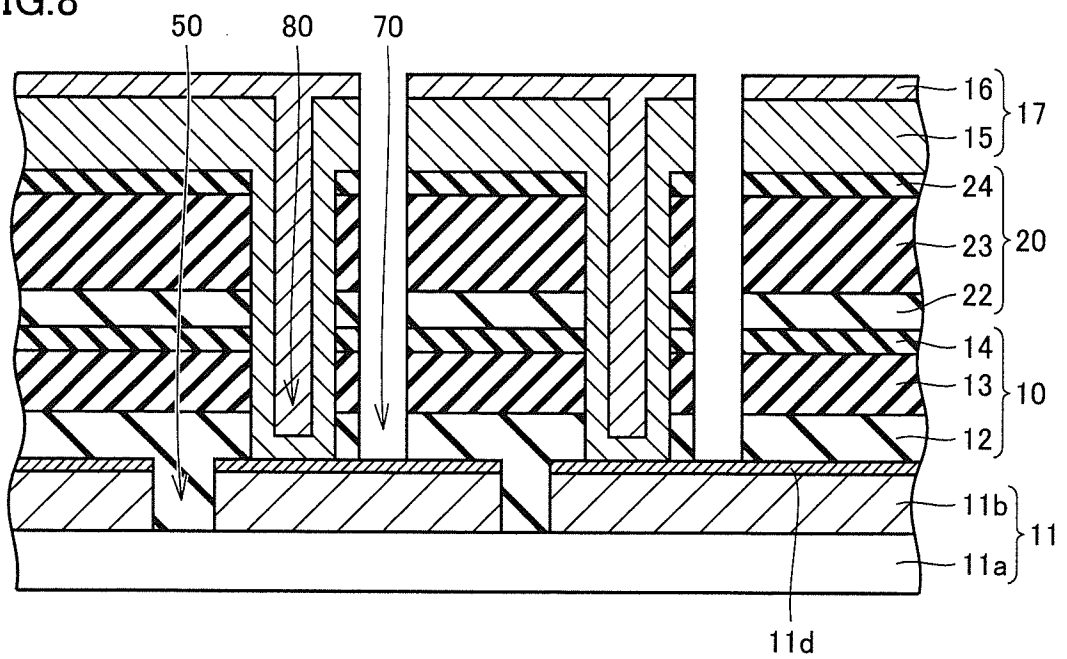
[図7]

FIG.7



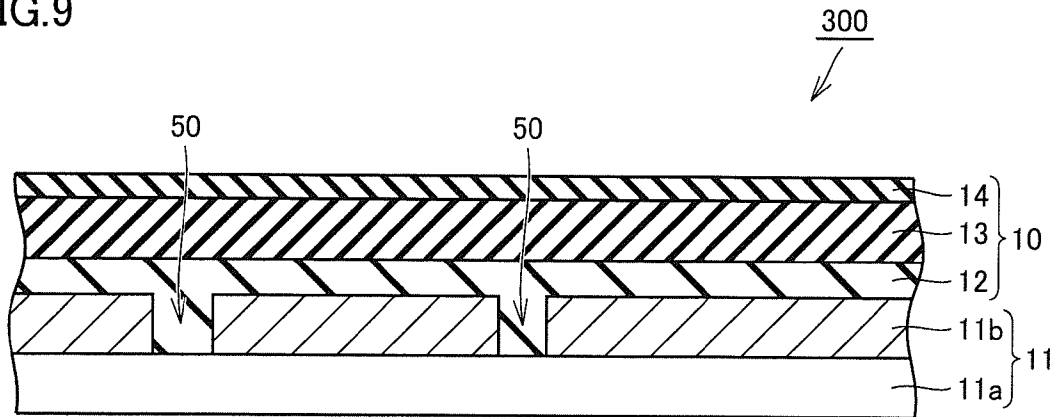
[図8]

FIG.8



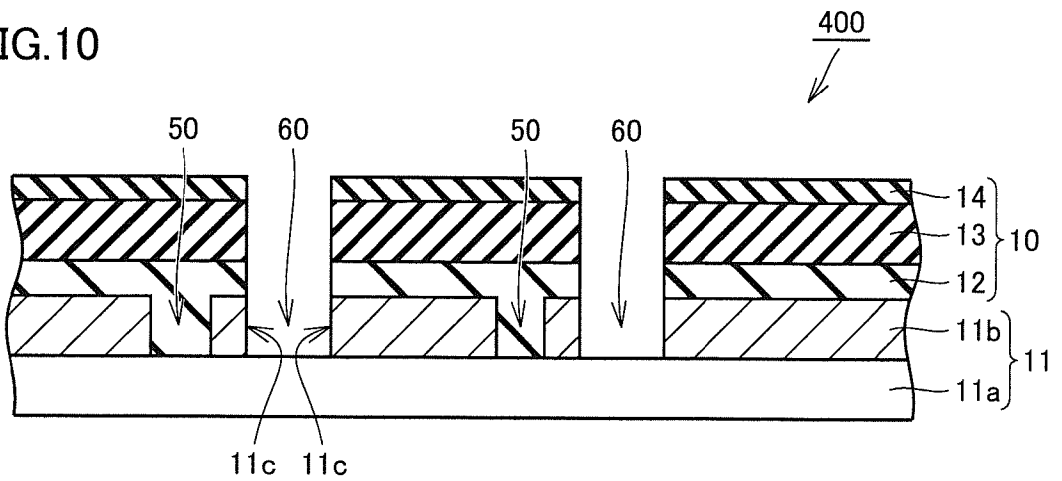
[図9]

FIG.9



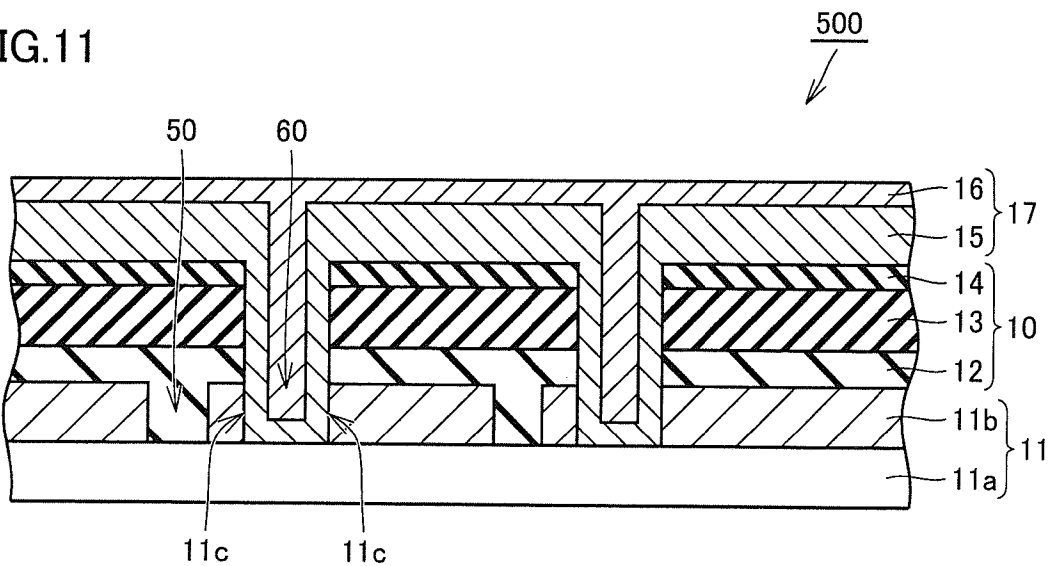
[図10]

FIG.10



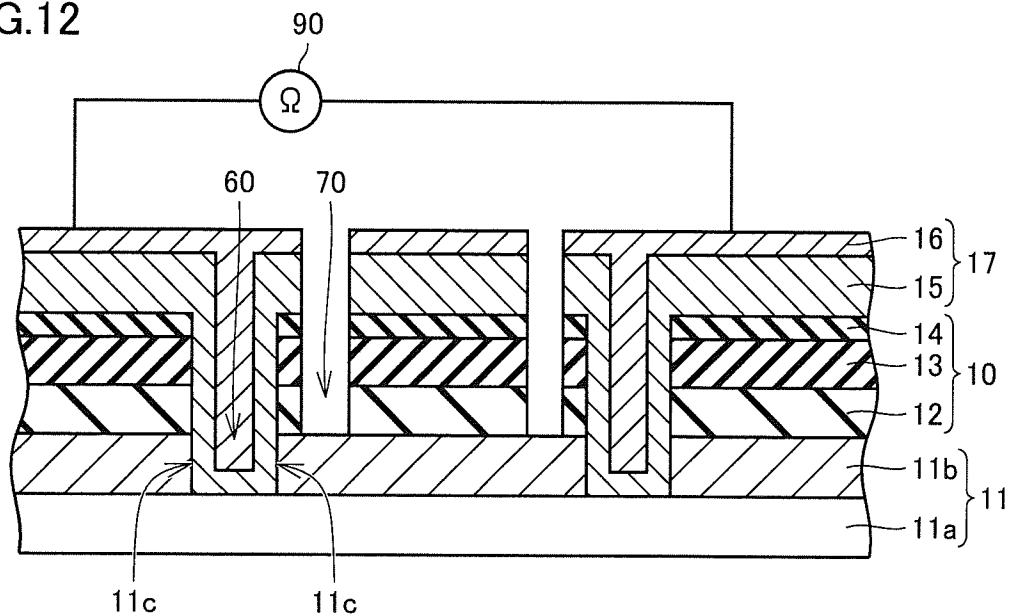
[図11]

FIG.11



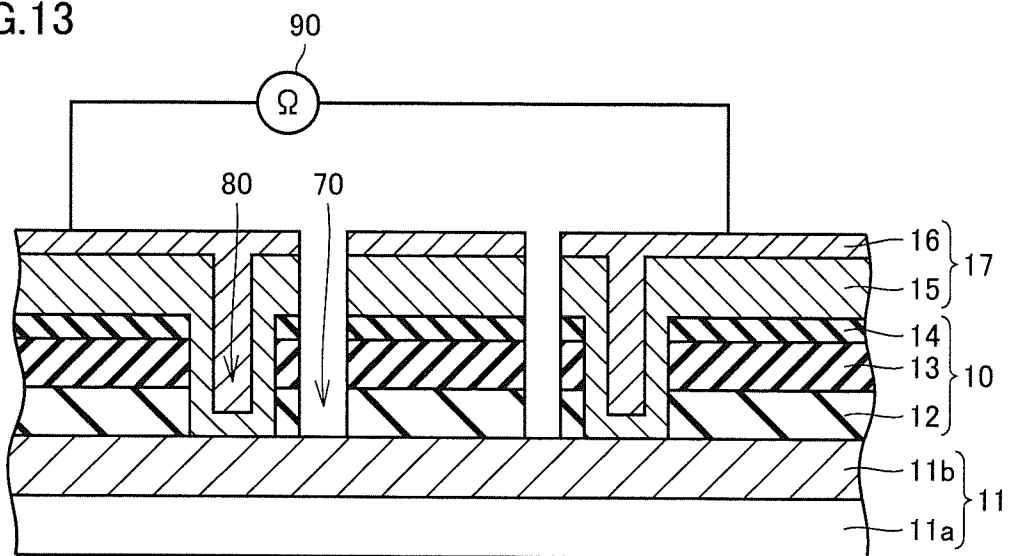
[図12]

FIG.12



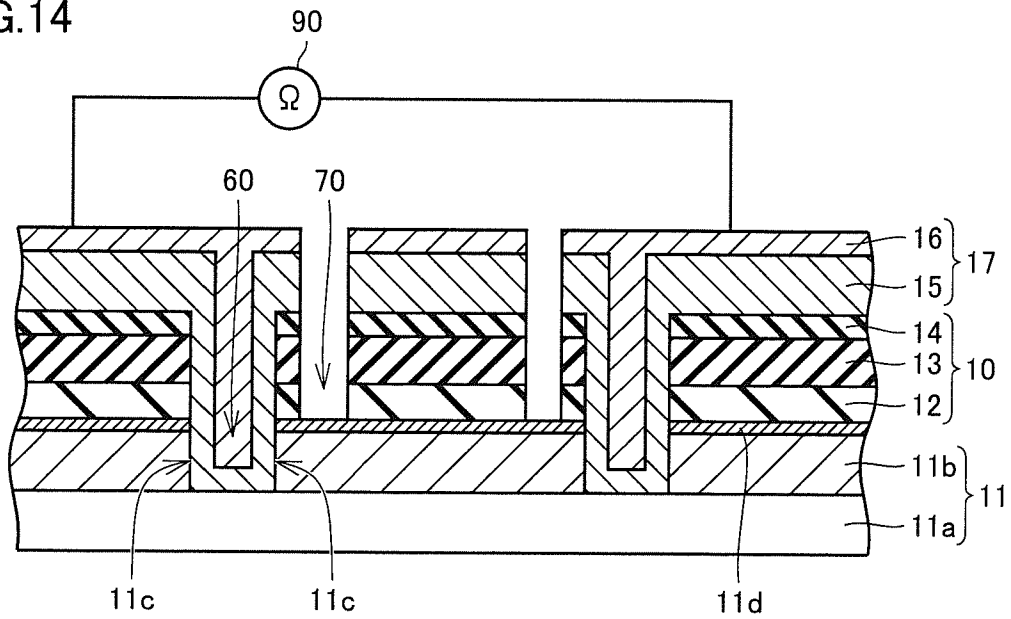
[図13]

FIG.13



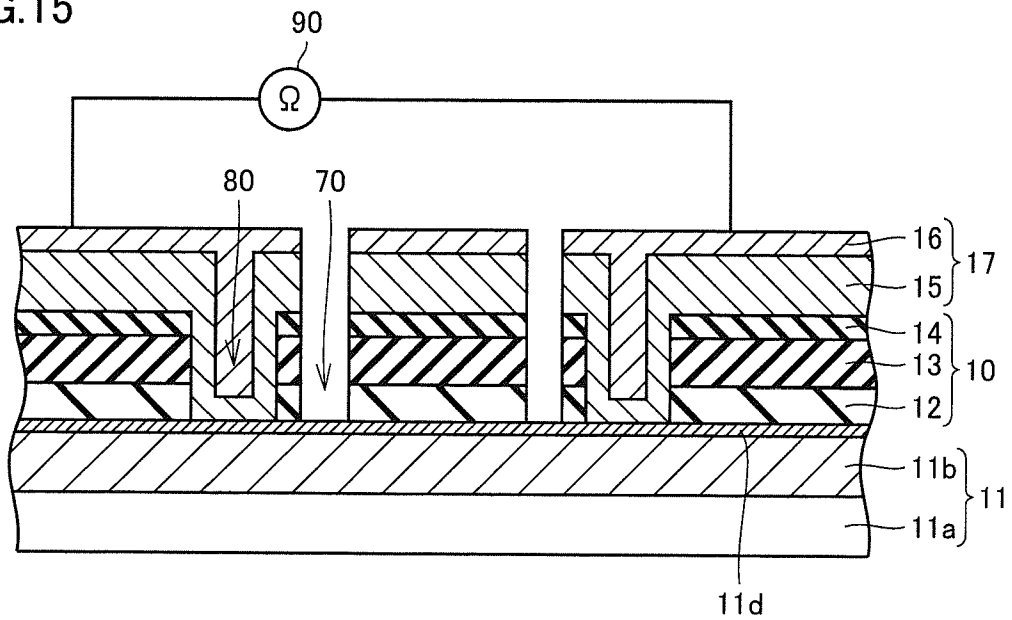
[図14]

FIG.14



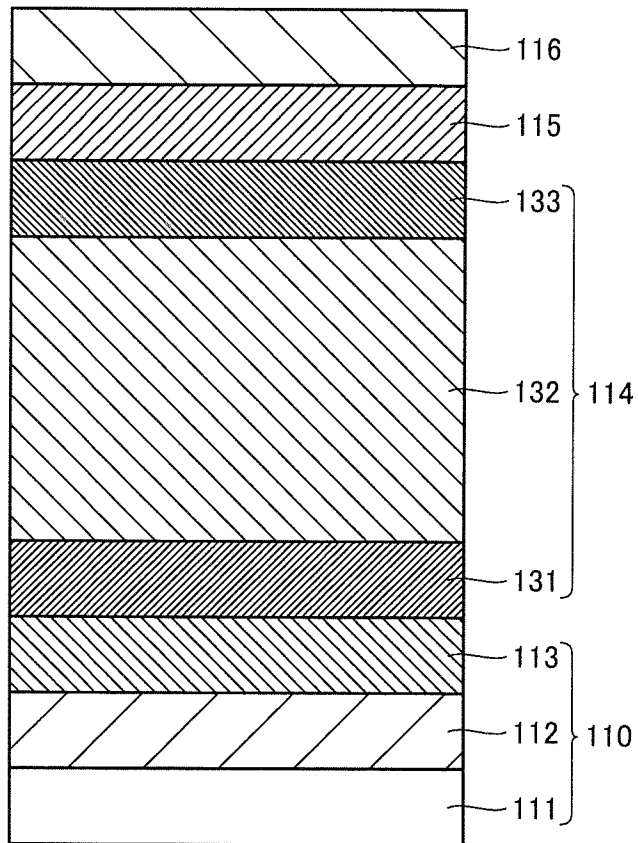
[図15]

FIG.15



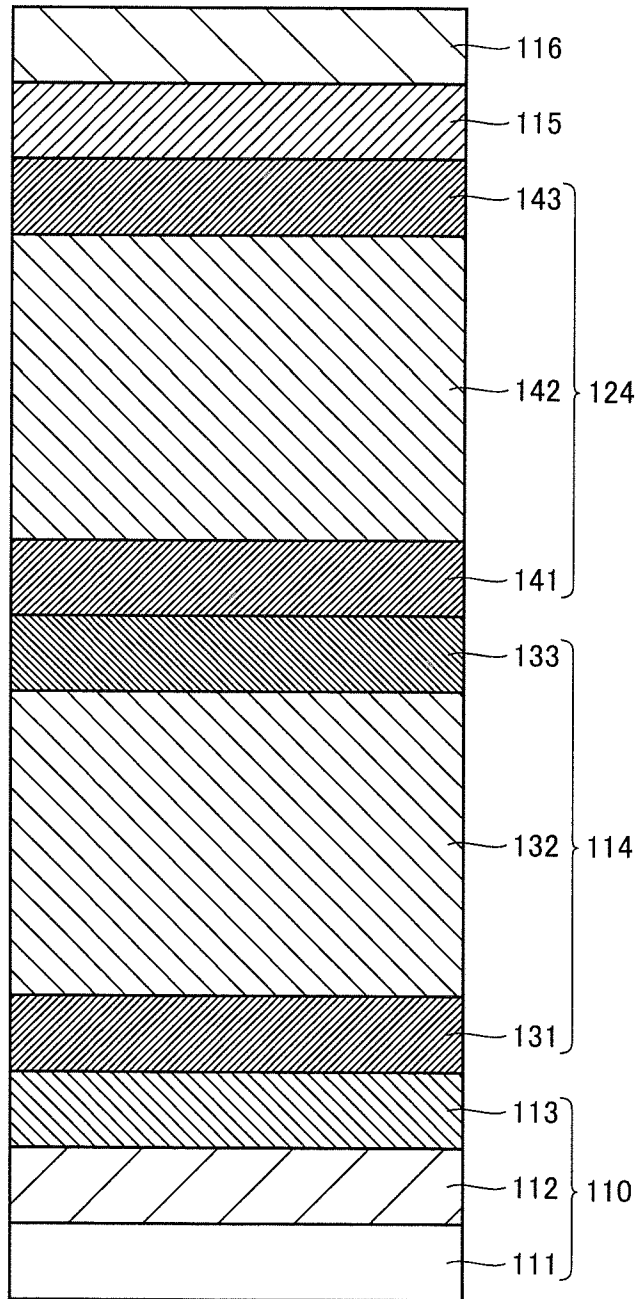
[図16]

FIG.16



[図17]

FIG.17



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/050650

## 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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
X Y	JP 2012-15523 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 19 January 2012 (19.01.2012), paragraphs [0004] to [0007]; fig. 1 & KR 10-2012-0003213 A	1, 6 2-5, 7-8
X Y	JP 63-37674 A (Kyocera Corp.), 18 February 1988 (18.02.1988), page 1, right column, line 8 to page 2, upper right column, line 6; fig. 4 & US 4773943 A	1, 6 2-5, 7-8
X Y	JP 59-17287 A (Hitachi, Ltd.), 28 January 1984 (28.01.1984), entire text; all drawings (Family: none)	9-12 2-5, 7, 13

 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
30 January, 2013 (30.01.13)Date of mailing of the international search report  
12 February, 2013 (12.02.13)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/050650

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-235684 A (Hitachi Cable, Ltd.), 05 September 1995 (05.09.1995), paragraph [0013]; fig. 1(b) (Family: none)	13
Y	JP 2012-023257 A (Kaneka Corp.), 02 February 2012 (02.02.2012), paragraphs [0007], [0011]; fig. 1 (Family: none)	8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) 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 (IPC)) 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013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
X Y	JP 2012-15523 A (三星エスディアイ株式会社) 2012.01.19, 【0004】 - 【0007】、【図1】 & KR 10-2012-0003213 A	1,6 2-5,7-8
X Y	JP 63-37674 A (京セラ株式会社) 1988.02.18, 第1ページ右欄第8行-第2ページ右上欄第6行、第 4図 & US 4773943 A	1,6 2-5,7-8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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、一般的な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 30.01.2013	国際調査報告の発送日 12.02.2013	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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) 眞壁 隆一 電話番号 03-3581-1101 内線 3255	2K 4640

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
X	JP 59-17287 A (株式会社日立製作所)	9-12
Y	1984.01.28, 全文全図 (ファミリーなし)	2-5, 7, 13
Y	JP 7-235684 A (日立電線株式会社) 1995.09.05, 【0013】、【図1】(b) (ファミリーなし)	13
Y	JP 2012-023257 A (株式会社カネカ) 2012.02.02, 【0007】、【0011】、【図1】 (ファミリーなし)	8