

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-216640

(P2012-216640A)

(43) 公開日 平成24年11月8日(2012.11.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 31/04 (2006.01)	H O 1 L 31/04 Y	5 F 1 5 1
	H O 1 L 31/04 W	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2011-80139 (P2011-80139)	(71) 出願人	000000941
(22) 出願日	平成23年3月31日 (2011. 3. 31)		株式会社カネカ
			大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
		(74) 代理人	100100480
			弁理士 藤田 隆
		(72) 発明者	清水 一弘
			兵庫県豊岡市神美台157-74 株式会
			社カネカ内
		(72) 発明者	末崎 恭
			兵庫県豊岡市神美台157-74 株式会
			社カネカ内
		Fターム(参考)	5F151 AA03 AA04 AA05 CA15 CB12
			DA03 DA04 DA16 EA16 EA18
			FA04 FA06 FA23 GA03

(54) 【発明の名称】 薄膜太陽電池及びその製造方法

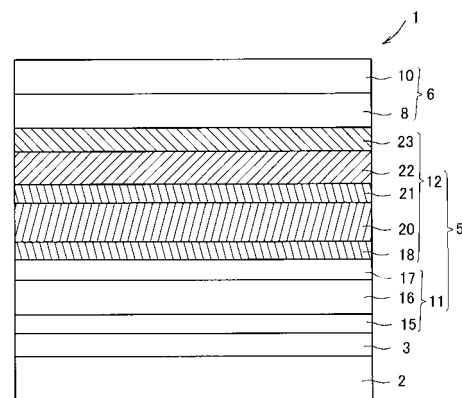
(57) 【要約】

【課題】 開放電圧及び曲線因子の低下を抑制し、高い光電変換効率を有した薄膜太陽電池を開発する。

【解決手段】

基板2上に少なくとも、透光性を有する第1電極層3と、光電変換ユニット5と、第2電極層6が積層された薄膜太陽電池1において、光電変換ユニット5は、少なくとも結晶質光電変換ユニット12を有しており、結晶質光電変換ユニット12は、p型結晶層18と、i型結晶層20と、n型微結晶層23を有しており、i型結晶層20とn型微結晶層23との間にはi型結晶層20側から順にn型非晶質層21とn型合金層22が積層されており、n型非晶質層21はi型結晶層20よりもバンドギャップが大きい構成とする。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に少なくとも、透光性を有する第 1 電極層と、光電変換層と、第 2 電極層が積層された薄膜太陽電池において、

光電変換層は、少なくとも結晶質光電変換ユニットを有しており、

結晶質光電変換ユニットは、p 型結晶層と、i 型結晶層と、n 型微結晶層を有しており、

i 型結晶層と n 型微結晶層との間には i 型結晶層側から順に n 型非晶質層と n 型合金層が積層されており、

n 型非晶質層は i 型結晶層よりもバンドギャップが大きいことを特徴とする請求項 1 に記載の薄膜太陽電池。 10

【請求項 2】

n 型合金層は、酸素、炭素、窒素の中から選ばれた 1 種類以上の元素と、ケイ素元素とからなるシリコン合金により形成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の薄膜太陽電池。

【請求項 3】

n 型合金層の膜厚は、5 nm ~ 100 nm であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の薄膜太陽電池。

【請求項 4】

n 型非晶質層は、n 型非晶質シリコンで形成されていることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の薄膜太陽電池。 20

【請求項 5】

n 型非晶質層の膜厚は、0.1 nm ~ 20 nm であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の薄膜太陽電池。

【請求項 6】

n 型微結晶層は、微結晶シリコンで形成されていることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の薄膜太陽電池。

【請求項 7】

n 型微結晶層の膜厚は、0.1 nm ~ 30 nm であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の薄膜太陽電池。 30

【請求項 8】

光電変換層は、前記結晶質光電変換ユニットに加えて、p 型非晶質層、i 型非晶質層、及び n 型非晶質層を備えた非晶質光電変換ユニットを有することを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の薄膜太陽電池。

【請求項 9】

光電変換層は、基板側から非晶質光電変換ユニット、結晶質光電変換ユニットの順に積層されていることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の薄膜太陽電池。

【請求項 10】

請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の薄膜太陽電池を製造する方法において、n 型非晶質層を成膜する工程は、成膜の途中に水素プラズマ処理を施すプラズマ処理工程を有することを特徴とする薄膜太陽電池の製造方法。 40

【請求項 11】

n 型非晶質層の目標する膜厚の 30 % から 70 % が積層された段階で、前記プラズマ処理工程を行うことを特徴とする請求項 10 に記載の薄膜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、薄膜太陽電池及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、太陽電池の低コスト化、高効率化を達成させるため、原材料の使用量が少ない薄膜太陽電池が注目を集めている。

【0003】

一般的な薄膜太陽電池は、p型層（p型半導体層）、i型層（i型半導体層）、及びn型層（n型半導体層）が順に積層された光電変換ユニットを有する。このようなpin型又はnip型の光電変換ユニットは、その構成の大部分を占めるi型層が非晶質である非晶質光電変換ユニットと、非晶質以外の結晶質光電変換ユニットに分類される。

【0004】

ところで、薄膜太陽電池を普及するためには、量産化が必要となる。薄膜太陽電池を量産化するための方策として、光電変換ユニットを、CVD法を用いて高速に成膜する方法が挙げられる。しかしながら、結晶質光電変換ユニットを高速で成膜すると、結晶粒界が発生しやすく、その結晶粒界に欠陥が集中するため、太陽電池の開放電圧及び曲線因子の低下が生じ、結果的に光電変換効率が低下しやすいという問題がある。

【0005】

そこで、特許文献1の結晶質光電変換ユニットでは、i型結晶性シリコン層とn型シリコン系界面層の間にシリコンオキサイド低屈折層を挿入することによって、光電変換効率の向上を図っている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特許4257332号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、特許文献1では、従来の開放電圧と同程度まで開放電圧の低下が抑制されたが、曲線因子の低下は改善されておらず、なお改良の余地が残されている。

【0008】

そこで、本発明は、上記した問題点を解決するものであり、開放電圧及び曲線因子の低下を抑制し、高い光電変換効率を有した薄膜太陽電池を開発することを課題とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を解決するための請求項1に記載の発明は、基板上に少なくとも、透光性を有する第1電極層と、光電変換層と、第2電極層が積層された薄膜太陽電池において、光電変換層は、少なくとも結晶質光電変換ユニットを有しており、結晶質光電変換ユニットは、p型結晶層と、i型結晶層と、n型微結晶層を有しており、i型結晶層とn型微結晶層との間にはi型結晶層側から順にn型非晶質層とn型合金層が積層されており、n型非晶質層はi型結晶層よりもバンドギャップが大きいことを特徴とする薄膜太陽電池である。

【0010】

なお、ここで言う「p型」とは、電荷を運ぶキャリアとして正孔が使われるものを表す。「i型」とは、実質的に不純物を添加していない純粋なものを表す。「n型」とは、電荷を運ぶキャリアとして自由電子が使われるものを表す。ここでいう「結晶」とは、非晶質以外のものを表す。即ち、微結晶や単結晶や多結晶等を含む概念である。また、「微結晶」とは、非晶質成分に対して結晶体積分率が1%からほぼ100%、結晶粒径が1nmから2μmの結晶を指す。

【0011】

n型合金層は、酸素、炭素、窒素の中から選ばれた1種類以上の元素と、ケイ素元素とからなるシリコン合金により形成されていることが好ましい（請求項2）。

【0012】

n 型合金層の膜厚は、5 nm ~ 100 nm であることが好ましい（請求項 3）。

【0013】

n 型非晶質層は、n 型非晶質シリコンで形成されていることが好ましい（請求項 4）。

【0014】

n 型非晶質層の膜厚は、0.1 nm ~ 20 nm であることが好ましい（請求項 5）。

【0015】

n 型微結晶層は、微結晶シリコンで形成されていることが好ましい（請求項 6）。

【0016】

n 型微結晶層の膜厚は、0.1 nm ~ 30 nm であることが好ましい（請求項 7）。

【0017】

10

請求項 8 に記載の発明は、光電変換層は、前記結晶質光電変換ユニットに加えて、p 型非晶質層、i 型非晶質層、及び n 型非晶質層を備えた非晶質光電変換ユニットを有することを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の薄膜太陽電池である。

【0018】

光電変換層は、基板側から非晶質光電変換ユニット、結晶質光電変換ユニットの順に積層されていることが好ましい（請求項 9）。

【0019】

請求項 10 の発明は、請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の薄膜太陽電池を製造する方法において、n 型非晶質層を成膜する工程は、成膜の途中に水素プラズマ処理を施すプラズマ処理工程を有することを特徴とする薄膜太陽電池の製造方法である。

20

【0020】

上記した方法において、n 型非晶質層の目標とする膜厚の 30 % から 70 % が積層された段階で、前記プラズマ処理工程を行うことが好ましい（請求項 11）。

【発明の効果】

【0021】

本発明の薄膜太陽電池は、n 型非晶質層は i 型結晶層よりもバンドギャップが大きいため、価電子帯側での電子の収集効果が優れている。即ち、高い開放電圧を有する。また、n 型非晶質層は n 型にドーピングされているため、ホールが入り込む事によるキャリアの再結合を抑制できる。

また、n 型合金層を有するため、n 型非晶質層と n 型合金層の相互作用によって、さらに n 型非晶質層の効果を助長できる。

30

n 型合金層上に n 型微結晶層が積層しているため、n 型合金層が n 型微結晶層の下地として機能し、異種元素の結晶化阻害効果により、n 型微結晶層の結晶の大径化を抑制することができる。

本発明の薄膜太陽電池の製造方法によれば、n 型非晶質層を成膜する工程において、成膜の途中に水素プラズマ処理を施すプラズマ処理工程を有するため、i 型結晶層上に n 型非晶質層を積層する際に初期に発生する欠陥（以下、ダングリングボンドと言う）をパッシベートすることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0022】

40

【図 1】本発明の第 1 実施形態の薄膜太陽電池の概念図である。

【図 2】本発明の第 1 実施形態の薄膜太陽電池の概念図である。なお、封止部材は除いている。また、理解を容易にするため、結晶質光電変換ユニットのみハッチングを施している。

【図 3】図 2 の n 型非晶質層の成膜工程を表したフローチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0023】

本発明は、薄膜太陽電池と、当該薄膜太陽電池の製造方法に係るものである。図 1 は、本発明の第 1 実施形態に係る薄膜太陽電池 1 を示している。本実施形態では、当業者間でハイブリット型太陽電池と呼ばれる非晶質光電変換ユニットと結晶質光電変換ユニットの

50

両方を有した薄膜太陽電池を例として説明する。

【0024】

図1に示すように、薄膜太陽電池1は、基板2の片面上に、第1電極層3と、光電変換ユニット5と、第2電極層6がこの順番に積層された構造を有しており、これらが封止部材7によって封止されている。そして、図1のように基板2側から太陽光を入射し、その太陽光の吸収することによって発電する。

【0025】

以下、薄膜太陽電池1の構成について、主に図2を用いて太陽光の入射側（図2では下側）から順に説明する。なお、図2には説明の都合上、封止部材7を省略している。

【0026】

基板2は、材質については特に限定されるものではなく、例えば、フレキシブルなフィルム基板やプラスチック基板などから適宜選択され用いられる。特にガラス基板や透明なフィルム基板は透明性や加工性の良さの点から好適である。

【0027】

第1電極層3を構成する材料としては、導電性材料であれば特に限定されるものではなく、例えば、インジウム錫酸化物（ITO）、インジウム亜鉛酸化物（IZO）、酸化錫（ SnO_2 ）、酸化亜鉛（ZnO）等の導電性金属酸化物などが採用できる。第1電極層3の表面は、微細な凹凸を有することが好ましい。第1電極層3は、スパッタ、真空蒸着等の公知の方法によって形成される。

【0028】

続いて、光電変換ユニット5（光電変換層）は、太陽の入射光を吸収し、電気に変える堆積層である。光電変換ユニット5は、第1電極層3側から順に、非晶質光電変換ユニット11と、結晶質光電変換ユニット12に区分される。即ち、第1電極層3上に非晶質光電変換ユニット11と、結晶質光電変換ユニット12がこの順に積層している。

【0029】

非晶質光電変換ユニット11の層構成について説明する。

非晶質光電変換ユニット11は、基板2側（図2では下側）から順に少なくともp型非晶質層15、i型非晶質層16、n型非晶質層17が積層された3層から形成されている。

【0030】

p型非晶質層15は、非晶質のp型半導体で形成された層である。p型非晶質層15の構成材料としては、例えば、p型非晶質シリコンやp型非晶質シリコンカーバイド（SiC）などが採用できる。なお、ここで言う「p型」とは、電荷を運ぶキャリアとして正孔が使われるものを表す。

i型非晶質層16は、非晶質のi型半導体で形成された層である。i型非晶質層16の構成材料としては、例えば、i型非晶質シリコンが採用できる。なお、ここで言う「i型」とは、実質的に不純物を添加していない純粋なものを表す。

n型非晶質層17は、非晶質のn型半導体で形成された層である。n型非晶質層17の構成材料としては、例えば、n型非晶質シリコンが採用できる。なお、ここで言う「n型」とは、電荷を運ぶキャリアとして自由電子が使われるものを表す。

【0031】

続いて、結晶質光電変換ユニット12の層構成について説明する。本実施形態の薄膜太陽電池1は、結晶質光電変換ユニット12に特徴的構成を有している。

結晶質光電変換ユニット12は、基板2側（図2では下）から順に少なくともp型結晶層18、i型結晶層20、n型非晶質層21、n型合金層22、n型微結晶層23が積層された5層から形成されている。即ち、i型結晶層20とn型微結晶層23との間には、n型非晶質層21及びn型合金層22が介在している。

【0032】

p型結晶層18は、結晶質のp型半導体で形成された層であり、好適には微結晶質のp型半導体で形成された層である。p型結晶層18の構成材料としては、例えば、p型微結

10

20

30

40

50

晶シリコンが採用できる。ここでいう「結晶」とは、非晶質以外のものを表す。即ち、微結晶や多結晶等を含む概念である。また、「微結晶」とは、非晶質成分に対して結晶体積分率が1%からほぼ100%、結晶粒径が1nmから2μmの結晶を指す。

i型結晶層20は、結晶質のi型半導体で形成された層である。i型結晶層20の構成材料としては、例えば、i型結晶質シリコンが採用できる。

【0033】

n型非晶質層21は、非晶質のn型半導体で形成された層であり、i型結晶層20よりもバンドギャップが大きい材料によって形成されている。n型非晶質層21の構成材料としては、例えば、i型結晶層20がi型結晶質シリコンである場合、n型非晶質シリコンやn型非晶質シリコンカーバイド等が採用できる。

10

【0034】

n型非晶質層21の膜厚は、0.1nm~20nmであることが好ましく、0.5nm~5nmであることが特に好ましい。

【0035】

n型合金層22は、酸素、炭素、窒素の中から選ばれた1種類以上の元素(異種元素)と、シリコン元素とからなるシリコン合金で構成される。

例えば、n型合金層22は、n型非晶質シリコンカーバイド(SiC)、n型微結晶シリコンオキサイド(SiO₂)、n型非晶質シリコンナイトライド(Si₃N₄)、n型非晶質シリコンオキシナイトライド(SiO_xN_y)等で構成されていることが好ましい。特に、n型非晶質シリコンカーバイド、n型微結晶シリコンオキไซด์を用いることがより好ましい。n型非晶質層21よりも屈折率が低い点、即ち光反射特性が高い点で、n型微結晶シリコンオキไซด์がさらに好ましい。

20

【0036】

n型合金層22の膜厚は、5nm~100nmであることが好ましく、15nm~60nmであることが特に好ましい。

【0037】

また、n型微結晶層23は、微結晶質のn型半導体から形成される層であり、例えば、n型微結晶シリコンが採用できる。

【0038】

n型微結晶層23の膜厚は、0.1nm~30nmであることが好ましく、2.5nm~15nmであることが特に好ましい。

30

以上が、結晶質光電変換ユニット12の層構成である。

【0039】

続いて、第2電極層6に目を移すと、第2電極層6は、n型微結晶層23上に入射光側(図2下側)から順に酸化層8と反射電極層10が積層した構造を有している。酸化層8の材料は、特に限定するものではないが、インジウム錫酸化物(ITO)や酸化亜鉛(ZnO)等の金属酸化物などが好適である。また、反射電極層10の材料は、特に限定されるものではないが、アルミニウム(Al)、銀(Ag)が好ましく、例えば、金属や合金や電気伝導性化合物並びにこれらの混合物なども用いることができる。酸化層8と反射電極層10はそれぞれ各種公知の方法によって形成できるが、特にCVD法やスパッタ法や真空蒸着法で形成することが好ましい。

40

【0040】

封止部材7の材質は特に限定するものではないが、例えば、エチレン/酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン/酢酸ビニル/トリアリルイソシアヌレート(EVAT)、ポリビニルブチレート(PVB)、ポリイソブチレン(PIB)や、ポリオレフィン系の樹脂やアイオノマー系樹脂等が採用できる。硬化するための熱処理工程を必要としない観点から、ポリオレフィン系の樹脂やアイオノマー系樹脂が好ましい。

さらに封止部材7の光電変換ユニット5側に水分吸収材や酸素吸収材を設けてもよいし、封止部材自体にこれらを配合してもよい。このような吸収材としては、例えば、酸化バリウム(BaO)、酸化カルシウム(CaO)、アルカリ金属、アルカリ土類金属あるい

50

は活性酸化鉄微粉末等が利用可能である。

以上が薄膜太陽電池 1 の構成の説明である。

【 0 0 4 1 】

次に、本実施形態に係る薄膜太陽電池 1 の製造方法について説明する。

薄膜太陽電池 1 は、例えば高周波プラズマ C V D 装置と、真空蒸着装置と、レーザースクライブ装置とを使用して製造される。以下、工程毎に順次説明する。

【 0 0 4 2 】

まず、基板 2 の上に、第 1 電極層 3 を成膜する。

第 1 電極層 3 の材料には、酸化インジウム錫 (I T O)、酸化錫 (S n O ₂) 酸化亜鉛 (Z n O) 等が用いられる。第 1 電極層 3 は、C V D 法やスパッタ法や真空蒸着法によって基板 2 に形成される。

【 0 0 4 3 】

そして続いて、必要に応じてレーザースクライブ工程を行い、第 1 電極層 3 に対して第 1 電極層分離溝を形成する。

【 0 0 4 4 】

なお、レーザースクライブ装置としては、例えば X ・ Y テーブルと、レーザ発生装置及び光学係部材を有するものを用いることができる。第一レーザースクライブ工程は、基板 2 を X ・ Y テーブル上に設置し、レーザ光線を照射しつつ、基板 2 を縦方向に一定の速度で直線移動させることによって行う。そして X ・ Y テーブルを横方向に移動してレーザ光線の照射位置をずらし、レーザ光線を照射しつつ基板 2 を再度縦方向に直線移動させることによって行う。

【 0 0 4 5 】

第一レーザースクライブ工程を終えた基板は、飛散した皮膜を除去するために、場合によって、表面を洗浄する。なお、洗浄方法は公知の洗浄方法が適用できる。

【 0 0 4 6 】

次に、この第 1 電極層 3 上に非晶質光電変換ユニット 1 1 を成膜する。即ち、この基板上に p 型非晶質層 1 5、i 型非晶質層 1 6、n 型非晶質層 1 7 の順に 3 層を形成する。

【 0 0 4 7 】

非晶質光電変換ユニット 1 1 の各層は、各種公知の方法によって成膜することができるが、特にプラズマ C V D 法を用いることが好ましい。プラズマ C V D 法を用いた場合の非晶質光電変換ユニット 1 1 の各層の形成条件は、基板温度 1 0 0 ~ 3 0 0 、圧力 2 0 ~ 2 6 0 0 P a、プラズマ出力 0 . 0 0 3 ~ 0 . 6 W / c m ² であることが好ましい。また、非晶質光電変換ユニット 1 1 の各層の形成に用いられる原料ガスとしては、モノシラン (S i H ₄) やジシラン (S i ₂ H ₆) 等のシリコン含有ガスや、これらのシリコン含有ガスを水素で希釈したものが採用できる。ドーパントガスは、p 型非晶質層 1 5 にはジボラン (B ₂ H ₆) 等が採用でき、n 型非晶質層 1 7 にはホスフィン (P H ₃) 等が採用できる。

【 0 0 4 8 】

続いて、この非晶質光電変換ユニット 1 1 上に結晶質光電変換ユニット 1 2 を成膜する。即ち、この基板上に p 型結晶層 1 8、i 型結晶層 2 0、n 型非晶質層 2 1、n 型合金層 2 2、n 型微結晶層 2 3 の順に 5 層を形成する。

具体的には、まず、前記した基板上に p 型結晶層 1 8 を成膜する。

p 型結晶層 1 8 は、各種公知の方法によって成膜することができるが、特にプラズマ C V D 法を用いることが好ましい。

プラズマ C V D 法を用いた場合の p 型結晶層 1 8 の形成条件は、基板温度 1 0 0 ~ 3 0 0 、圧力 5 0 0 ~ 1 3 0 0 P a、プラズマ出力 0 . 0 3 ~ 0 . 3 W / c m ² であることが好ましい。また、p 型結晶層 1 8 の形成に用いられる原料ガスとしては、モノシラン (S i H ₄) やジシラン (S i ₂ H ₆) 等のシリコン含有ガスや、これらのシリコン含有ガスを水素で希釈したものが採用できる。ドーパントガスは、ジボラン (B ₂ H ₆) 等が採用できる。

10

20

30

40

50

【0049】

続いて、p型結晶層18上にi型結晶層20を成膜する。

i型結晶層20は、各種公知の方法によって成膜することができるが、特にプラズマCVD法を用いることが好ましい。

プラズマCVD法を用いた場合のi型結晶層20の形成条件は、基板温度100 ~ 300、圧力600 ~ 2600 Pa、プラズマ出力0.1 ~ 0.7 W/cm²であることが好ましい。また、i型結晶層20の形成に用いられる原料ガスとしては、モノシラン(SiH₄)やジシラン(Si₂H₆)等のシリコン含有ガスや、これらのシリコン含有ガスを水素で希釈したものが採用できる。

【0050】

続いて、i型結晶層20上にn型非晶質層21を形成する。本発明の薄膜太陽電池の製造方法は、n型非晶質層21の成膜方法に特徴を有している。

n型非晶質層21は、基本的にプラズマCVD法によって成膜される。

【0051】

n型非晶質層21の成膜工程は、3つの工程を包含している。即ち、n型非晶質層21の成膜工程は、図3のように初期成膜工程と、プラズマ処理工程と、後期成膜工程を有している。

【0052】

初期成膜工程では、基板成膜面とCVD装置内の電極間の距離が7 ~ 20 mm、圧力が20 ~ 2600 Pa、プラズマ出力が0.003 ~ 0.3 W/cm²の条件でCVD法にて成膜を行う。この成膜に利用する原料ガスは、特に限定されないが、モノシラン(SiH₄)やジシラン(Si₂H₆)等のシリコン含有ガスや、これらのシリコン含有ガスを水素で希釈したものが採用できる。特に非晶質シリコンの場合、モノシラン(SiH₄)と水素の混合ガスが好適である。ドーパントガスは、ホスフィン(PH₃)等が採用できる。そして、モノシラン(SiH₄)とホスフィン(PH₃)を用いて、n型非晶質層21を成膜した場合、モノシラン(SiH₄)とホスフィン(PH₃)の流量比は1 : 2であることが好ましい。

【0053】

前記基板に対し、n型非晶質層21の成膜を開始する(第1成膜開始)。その後、所定の膜厚となるまで積層されると、成膜作業を停止し(第1成膜終了)、プラズマ処理工程に移る。

具体的には、n型非晶質層21の全成膜終了時の膜厚の30% ~ 70%が積層した段階を切り替え基準値として、プラズマ処理工程に移ることが好ましい。n型非晶質層21の全成膜終了時の膜厚の40% ~ 60%を切り替え基準値とすることがより好ましい。n型非晶質層21の全成膜終了時の膜厚の45% ~ 55%を切り替え基準値とすることが特に好ましい。

【0054】

続いて、プラズマ処理工程では、この基板に対して水素プラズマを照射する。

水素プラズマ処理の条件としては、基板成膜面とCVD装置内の電極間の距離が7 ~ 20 mm、圧力が20 ~ 2600 Pa、プラズマ出力が0.003 ~ 0.3 W/cm²が採用できる。プラズマ出力は0.1 W/cm²以下が好ましく、0.05 W/cm²以下であることがさらに好ましい。

【0055】

基板に対して水素プラズマの照射を開始し、所定時間経過すると、水素プラズマの照射を終了し、後期成膜工程に移る。

具体的には、水素プラズマの照射開始時から5秒 ~ 300秒経過することを切り替え基準時間として後期成膜工程に移ることが好ましい。水素プラズマの照射開始時から10秒 ~ 180秒経過することを切り替え基準時間とすることがより好ましい。水素プラズマの照射開始時から30秒 ~ 90秒経過することを切り替え基準時間とすることが特に好ましい。

10

20

30

40

50

【0056】

後期成膜工程では、この基板に対してn型非晶質層21を成膜する（第2成膜開始）。

基板成膜面とCVD装置内の電極間の距離が7～20mm、圧力が20～2600Pa、プラズマ出力が0.003～0.3W/cm²の条件でCVD法にて成膜を行う。この成膜に利用する原料ガスは、特に限定されないが、非晶質シリコンの場合、SiH₄とH₂の混合ガスが好適である。

その後、目標膜厚まで成膜されると、成膜を終了する（第2成膜終了）。

以上がn型非晶質層21の成膜工程である。

【0057】

続いて、上記して形成されたn型非晶質層21上にn型合金層22を形成する。

10

【0058】

n型合金層22は、公知の方法によって成膜することができるが、特にプラズマCVD法を用いることが好ましい。

例えば、n型微結晶シリコンオキサイドをプラズマCVD法によって成膜する場合、成膜に利用する原料ガスはSiH₄とH₂とPH₃とCH₄の混合ガスが採用できる。この混合ガスの具体的な流量比としては、SiH₄を1とすると、H₂は10～300、PH₃は0.1～10、CO₂は0.5～5.5であることが好ましい。また、n型微結晶シリコンオキサイドの成膜時のプラズマCVDの条件としては、基板成膜面とCVD装置の電極間の距離は、6～13mm、圧力800～1800Pa、プラズマ出力0.12～0.27W/cm²が好適に採用できる。

20

n型非晶質シリコンカーバイドをプラズマCVD法によって成膜する場合、成膜に利用する原料ガスはSiH₄とH₂とPH₃とCH₄の混合ガスが採用できる。この混合ガスの具体的な流量比としては、SiH₄を1とすると、H₂は0～10、PH₃は1～4、CH₄は0.5～2.0であることが好ましい。また、n型非晶質シリコンカーバイドの成膜時のプラズマCVDの条件としては、基板成膜面とCVD装置内の電極間の距離は、7～20mm、圧力30～200Pa、プラズマ出力0.005～0.02W/cm²が好適に採用できる。

【0059】

続いて、上記して形成されたn型合金層22上にn型微結晶層23を成膜する。

【0060】

30

n型微結晶層23は、公知の方法によって成膜することができるが、特にプラズマCVD法を用いることが好ましい。

例えば、n型微結晶シリコンをプラズマCVD法によって成膜する場合、成膜に利用する原料ガスはSiH₄とH₂とPH₃の混合ガスが採用できる。また、n型微結晶シリコンの成膜時のプラズマCVDの条件としては、基板成膜面とCVD装置内の電極間の距離が7～20mm、圧力が500～1300Pa、プラズマ出力が0.03～0.3W/cm²であることが好ましい。

【0061】

そして、CVD装置から取り出した基板に対して、必要に応じて第二レーザースクライブ工程を行い、光電変換ユニット5に光電変換層分離溝を形成する。

40

【0062】

続いて、真空蒸着装置に前記基板を挿入し、光電変換ユニット5の上に、第2電極層6を形成する。

【0063】

さらに続いて、必要に応じて第三レーザースクライブ工程を行い、第2電極層6と光電変換ユニット5の双方に単位発光素子分離溝を形成する。

【0064】

そして、さらに図示しない給電電極の形成や、必要に応じてその外側における分離溝（図示せず）の形成、分離溝の外側部分の第2電極層6等の除去を行う。

その後、封止部材7を設置し、加熱圧着するラミネート工程及びキュア工程を実施し、

50

本実施形態の薄膜太陽電池 1 が完成する。

【 0 0 6 5 】

上記のように形成された薄膜太陽電池 1 は、n 型非晶質層 2 1 は i 型結晶層 2 0 よりもバンドギャップが大きいので、価電子帯側での電子の収集効果が優れている。即ち、高い開放電圧を有する。また、n 型非晶質層 2 1 は n 型にドーピングされているため、ホールが入り込むことによるキャリアの再結合を抑制できる。

また、上記のような薄膜太陽電池 1 の製造方法によれば、n 型非晶質層 2 1 の成膜工程は、水素プラズマ処理を施すプラズマ処理工程を有するため、i 型結晶層 2 0 上に n 型非晶質層 2 1 を積層する際に発生するダングリングボンドをパッシベートすることが可能である。

10

【 0 0 6 6 】

上記した実施形態では、光電変換ユニット 5 は、非晶質光電変換ユニット 1 1 と結晶質光電変換ユニット 1 2 の 2 つの光電変換ユニットを有していたが、少なくとも 1 つの結晶質光電変換ユニット 1 2 を有していればよく、光電変換ユニットの数には限定されない。即ち、結晶質光電変換ユニット 1 2 だけでも良いし、3 つ以上の光電変換ユニットを有していてもよい。

【 0 0 6 7 】

上記した実施形態では、n 型非晶質層 2 1 の成膜工程において、初期成膜工程からプラズマ処理工程に切り替える切り替え基準値を n 型非晶質層 2 1 の全成膜終了時の膜厚を基準としたが、本発明はこれに限定されるものではなく、n 型非晶質層 2 1 の全成膜時間に対する n 型非晶質層 2 1 の成膜時間を成膜基準値としてもよい。

20

【 0 0 6 8 】

上記した実施形態では、キュア工程を行ったが、本発明はこれに限定されるものではなく、封止部材の材料によってキュア工程を省略しても良い。例えば、ポリオレフィン系の樹脂やアイオノマー系樹脂を用いるとコストアップ及び生産性ダウンとなるキュア処理を省略できる。

【 0 0 6 9 】

上記した実施形態では、i 型結晶層 2 0 を成膜後、n 型非晶質層 2 1 の成膜工程に移行したが、本発明はこれに限定されるものではなく、i 型結晶層 2 0 を成膜後、i 型結晶層 2 0 に水素プラズマ処理を施した後に n 型非晶質層 2 1 の成膜工程に移行してもよい。

30

【 0 0 7 0 】

以下に、実施例をもって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【 実施例 】

【 0 0 7 1 】

本発明の具体的な実施例および実施例に対する比較例の薄膜太陽電池の作製手順と、これらの評価結果を説明する。

【 0 0 7 2 】

〔 実施例 1 〕

実施例 1 においては、以下の手順により、図 1 に概念的に示されるハイブリッド型薄膜太陽電池を製作した。

40

【 0 0 7 3 】

まず、厚さ 5 . 0 mm の透明導電性ガラス (T C O 膜付ガラス) に第一レーザースクライプ工程を実施した。

【 0 0 7 4 】

次に、非晶質光電変換ユニット 1 1 を形成した。即ち、前記 T C O 膜付ガラスを高周波プラズマ C V D 装置内に導入し、160℃ に加熱した後、膜厚 15 nm の p 型非晶質シリコンカーバイド層、膜厚 300 nm の i 型非晶質シリコン層および膜厚 30 nm の n 型非晶質シリコン層を順次積層した。

【 0 0 7 5 】

50

続いて、結晶質光電変換ユニットを形成した。即ち、プラズマCVD装置を用いて、膜厚15nmのp型微結晶シリコン層、膜厚1.5μmのi型結晶質シリコン層、膜厚3nmのn型非晶質シリコン層、膜厚50nmのn型シリコン合金層、膜厚10nmのn型微結晶シリコン層を順次積層した。

その際のi型結晶質シリコン層の成膜条件は、基板成膜面 - 電極間距離10mm、圧力1000Pa、プラズマ出力0.3W/cm²、SiH₄とH₂の流量比は1:100とした。この成膜条件での平均成膜速度は0.3nm/秒であった。

n型非晶質シリコン層の成膜条件は、基板成膜面 - 電極間距離10mm、圧力300Pa、プラズマ出力0.04W/cm²、SiH₄とPH₃の流量比は1:2とした。

n型シリコン合金層としてn型微結晶シリコンオキサイド層を成膜した。成膜条件は、基板成膜面 - 電極間距離10mm、圧力1000Pa、プラズマ出力0.15W/cm²、SiH₄とPH₃とCO₂の流量比は1:2:5とした。また、n型微結晶シリコン層の成膜条件は、基板成膜面 - 電極間距離10mm、圧力800Pa、プラズマ出力0.15W/cm²、SiH₄とPH₃とH₂の流量比は1:4:200とした。

【0076】

次に、前記成膜されたガラス基板に、第二レーザースクライブ工程を実施した。

その後、厚さ80nmの酸化亜鉛からなる酸化物層8をスパッタ法により形成し、厚さ250nmの銀からなる反射電極層10を電子ビーム蒸着法によって形成した。さらに、第三レーザースクライブ工程を実施した。

【0077】

作製したハイブリッド型薄膜太陽電池に、測定雰囲気温度および太陽電池の温度が25±1の条件下で、スペクトル分布AM1.5、エネルギー密度100W/cm²の擬似太陽光を照射し、電圧およ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(以下、キュア前と表す)。

【0078】

次にエチレン/酢酸ビニル共重合体(EVA)を用いて封止工程を実施した。ラミネート工程実施後、150、120分の条件にてキュア処理を実施して架橋反応を終了させた後、測定雰囲気温度および太陽電池の温度が25±1の条件下で、スペクトル分布AM1.5、エネルギー密度100W/cm²の擬似太陽光を照射し、再度、薄膜太陽電池の出力特性を測定した(以下、キュア後と表す)。

【0079】

〔実施例2〕

実施例1に準じてハイブリッド型薄膜太陽電池を作成したが、実施例2においては、n型非晶質シリコン層の成膜途中にプラズマ処理を実施した。n型非晶質シリコン層を膜厚1.5nm積層した段階で成膜を一旦停止して、チャンバ内のガスを排気した。次に、基板成膜面 - 電極間距離10mm、圧力500Pa、プラズマ出力0.04W/cm²、H₂流量0.1sccm/cm²の条件にて60秒間水素プラズマ処理を行った。終了後、引き続きn型非晶質シリコン層の残り膜厚1.5nm積層したことが、実施例1と異なっていた。

【0080】

〔比較例1〕

実施例1に準じてハイブリッド型薄膜太陽電池を作製したが、比較例1においては、結晶質光電変換ユニットのn型非晶質シリコン層を成膜しなかったことが、実施例1と異なっていた。

【0081】

実施例1、2及び比較例1における薄膜太陽電池の出力特性評価の結果を表1に示す。なお、表1では、比較例1のデータを基準として規格化している。

【0082】

10

20

30

40

【表 1】

表1 出力特性評価

		Isc	Voc	Pmax	FF	Eff
キュア前	実施例1	0.979	1.025	1.015	1.011	1.015
	実施例2	1.001	1.019	1.033	1.012	1.032
	比較例1	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
キュア後	実施例1	0.984	1.011	1.000	1.005	1.000
	実施例2	0.994	1.010	1.011	1.007	1.011
	比較例1	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

10

なお、I s c は短絡電流、V o c は開放電圧、F F は曲線因子、及び E f f は光電変換効率を表している。

【0083】

実施例1、2は、キュア前、キュア後のいずれにおいても、比較例1に比べて、開放電圧と曲線因子が向上し、高い光電変換効率の薄膜太陽電池が得られた。また、本実施例では、キュア後だけではなく、キュア前においても、高い光電変換効率を得られた。即ち、n型非晶質シリコンの導入によりキュア処理無しでも高い開放電圧と曲線因子が示された。そのため、例えば、ポリオレフィン系やアイオノマー系樹脂の封止部材を用いるとキュア処理を短縮することができる。

20

【符号の説明】

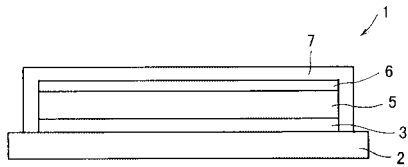
【0084】

- 1 薄膜太陽電池
- 2 基板
- 3 第1電極層
- 5 光電変換ユニット（光電変換層）
- 6 第2電極層
- 7 封止部材
- 11 非晶質光電変換ユニット
- 12 結晶質光電変換ユニット
- 15 p型非晶質層
- 16 i型非晶質層
- 17 n型非晶質層
- 18 p型結晶層
- 20 i型結晶層
- 21 n型非結晶質層
- 22 n型合金層
- 23 n型微結晶層

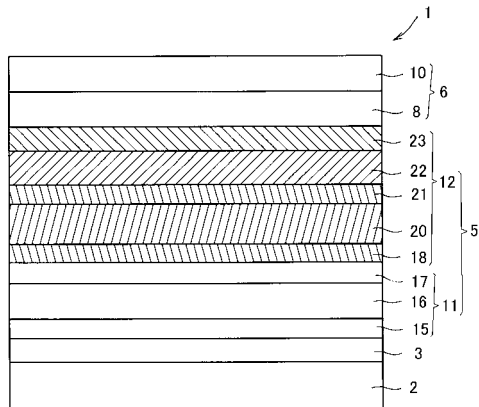
30

40

【図 1】



【図 2】



【図 3】

