

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4401360号
(P4401360)

(45) 発行日 平成22年1月20日(2010.1.20)

(24) 登録日 平成21年11月6日(2009.11.6)

(51) Int.Cl. F I
H O 1 L 31/04 (2006.01) H O 1 L 31/04 M

請求項の数 5 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2006-73858 (P2006-73858)	(73) 特許権者	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(22) 出願日	平成18年3月17日(2006.3.17)	(74) 代理人	100104433 弁理士 官園 博一
(65) 公開番号	特開2007-250927 (P2007-250927A)	(72) 発明者	中島 武 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
(43) 公開日	平成19年9月27日(2007.9.27)	(72) 発明者	丸山 英治 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
審査請求日	平成19年1月9日(2007.1.9)	審査官	加藤 昌伸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光起電力素子およびその光起電力素子を備えた光起電力モジュール

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

光電変換層と、

前記光電変換層の光入射側の表面上に形成され、(222)の配向を有するとともに、2 (: X線回折角) が30.1度近傍である低角側の第1ピークと、2 (: X線回折角) が30.6度近傍である前記第1ピークのピーク強度よりも小さいピーク強度を有する高角側の第2ピークとの2つのX線回折ピークを有する第1酸化インジウム層を含む第1透明導電膜と、

前記光電変換層の光入射側と反対側の表面上に形成され、(222)の配向を有するとともに、2 (: X線回折角) が30.6度近傍である1つのX線回折ピークを有する第2酸化インジウム層を含む第2透明導電膜とを備える、光起電力素子。

10

【請求項2】

前記第1酸化インジウム層の前記第1ピークと前記第2ピークとの強度比は、1以上2以下である、請求項1に記載の光起電力素子。

【請求項3】

前記第1酸化インジウム層および前記第2酸化インジウム層は、Wを含む、請求項1または2に記載の光起電力素子。

【請求項4】

前記第1透明導電膜がその表面上に形成され、非晶質半導体および微結晶半導体のうちの少なくともいずれかからなる第1半導体層と、

20

前記第1透明導電膜の表面上に形成される第1集電極と、
 前記第2透明導電膜がその表面上に形成され、非晶質半導体および微結晶半導体のうちの少なくともいずれかからなる第2半導体層と、
 前記第2透明導電膜の表面上に形成される第2集電極とをさらに備える、請求項1～3のいずれか1項に記載の光起電力素子。

【請求項5】

光電変換層と、前記光電変換層の光入射側の表面上に形成され、(222)の配向を有するとともに、 2θ (θ : X線回折角) が 30.1 度近傍である低角側の第1ピークと、 2θ (θ : X線回折角) が 30.6 度近傍である前記第1ピークのピーク強度よりも小さいピーク強度を有する高角側の第2ピークとの2つのX線回折ピークを有する第1酸化インジウム層を含む第1透明導電膜と、前記光電変換層の光入射側と反対側の表面上に形成され、(222)の配向を有するとともに、 2θ (θ : X線回折角) が 30.6 度近傍である1つのX線回折ピークを有する第2酸化インジウム層を含む第2透明導電膜とを含む複数の光起電力素子と、

10

前記第1透明導電膜の光入射側の表面上に配置される透明な表面保護材と、
 前記第2透明導電膜の光入射側と反対側の表面上に配置される樹脂フィルムとを備える、光起電力モジュール。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、光起電力素子およびその光起電力素子を備えた光起電力モジュールに関し、特に、酸化インジウム層を含む透明導電膜を備えた光起電力素子およびその光起電力素子を備えた光起電力モジュールに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、酸化インジウム層を含む透明導電膜を備えた光起電力素子が知られている(たとえば、特許文献1参照)。

【0003】

上記特許文献1には、光電変換層と、光電変換層の表面上に形成され、2つのX線回折ピークを有する酸化インジウム錫 (ITO: Indium Tin Oxide) 層からなる透明導電膜とを備えた光起電力装置(光起電力素子)が開示されている。この光起電力装置では、酸化インジウム錫層の2つのX線回折ピークは、低角側のピークと、低角側のピークの強度よりも大きい強度を有する高角側のピークとを含んでいる。

30

【0004】

上記特許文献1に開示された光起電力装置では、透明導電膜を、酸化インジウム錫層が、低角側のピークと、低角側のピークの強度よりも大きい強度を有する高角側のピークとの2つのX線回折ピークを有するように形成することによって、酸化インジウム層が1つのX線回折ピークのみを有する場合に比べて、透明導電膜の抵抗を低減することができる。また、上記のように透明導電膜を形成することによって、酸化インジウム層が1つのX線回折ピークのみを有する場合に比べて、透明導電膜の光吸収損失を低減することができる。なお、光起電力装置(光起電力素子)において、透明導電膜は、低抵抗かつ低光吸収損失であることが、光起電力素子のセル出力(P_{max})を増加させるのに有効であることが知られている。上記特許文献1に開示された光起電力装置では、酸化インジウム層が1つのX線回折ピークのみを有する場合に比べて、透明導電膜の抵抗および光吸収損失を低減することができるので、光起電力装置のセル出力(P_{max})を増加させることができる。

40

【0005】

【特許文献1】特開2004-281586号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0006】

しかしながら、上記特許文献1に開示された光起電力装置では、耐候性について十分な検討が行われていないため、耐候性を向上させることが困難であるという問題点がある。

【0007】

この発明は、上記のような課題を解決するためになされたものであり、この発明の1つの目的は、耐候性を向上させることが可能な光起電力素子およびその光起電力素子を備えた光起電力モジュールを提供することである。

【課題を解決するための手段および発明の効果】

【0008】

上記目的を達成するために、この発明の第1の局面における光起電力素子は、光電変換層と、光電変換層の光入射側の表面上に形成され、(222)の配向を有するとともに、 2θ (θ : X線回折角) が 30.1 度近傍である低角側の第1ピークと、 2θ (θ : X線回折角) が 30.6 度近傍である前記第1ピークのピーク強度よりも小さいピーク強度を有する高角側の第2ピークとの2つのX線回折ピークを有する第1酸化インジウム層を含む第1透明導電膜と、光電変換層の光入射側と反対側の表面上に形成され、(222)の配向を有するとともに、 2θ (θ : X線回折角) が 30.6 度近傍である1つのX線回折ピークを有する第2酸化インジウム層を含む第2透明導電膜とを備える。

【0009】

この第1の局面による光起電力素子では、上記のように、(222)の配向を有するとともに、 2θ (θ : X線回折角) が 30.1 度近傍である低角側の第1ピークと、 2θ (θ : X線回折角) が 30.6 度近傍である前記第1ピークのピーク強度よりも小さいピーク強度を有する高角側の第2ピークとの2つのX線回折ピークを有する第1酸化インジウム層を含む第1透明導電膜を光電変換層の光入射側の表面上に設け、かつ、(222)の配向を有するとともに、 2θ (θ : X線回折角) が 30.6 度近傍である1つのX線回折ピークを有する第2酸化インジウム層を含む第2透明導電膜を光電変換層の光入射側と反対側の表面上に設けることによって、光の入射により光起電力素子の温度が上昇する場合にも、光起電力素子に反りが発生するのを抑制することができるので、耐候性を向上させることができる。その結果、耐候性の向上により、長時間経過後にセル出力 (P_{max}) が減少するのを抑制することが可能な光起電力素子を得ることができる。なお、上記の効果については、後述する実験により確認済みである。

【0012】

この場合、好ましくは、第1酸化インジウム層の第1ピークと第2ピークとの強度比は、1以上2以下である。

【0013】

上記構成において、好ましくは、第1酸化インジウム層および第2酸化インジウム層は、Wを含む。

【0014】

上記構成において、好ましくは、第1透明導電膜がその表面上に形成され、非晶質半導体および微結晶半導体のうちの少なくともいずれかからなる第1半導体層と、第1透明導電膜の表面上に形成される第1集電極と、第2透明導電膜がその表面上に形成され、非晶質半導体および微結晶半導体のうちの少なくともいずれかからなる第2半導体層と、第2透明導電膜の表面上に形成される第2集電極とをさらに備える。

【0015】

この発明の第2の局面における光起電力モジュールは、光電変換層と、光電変換層の光入射側の表面上に形成され、(222)の配向を有するとともに、 2θ (θ : X線回折角) が 30.1 度近傍である低角側の第1ピークと、 2θ (θ : X線回折角) が 30.6 度近傍である前記第1ピークのピーク強度よりも小さいピーク強度を有する高角側の第2ピークとの2つのX線回折ピークを有する第1酸化インジウム層を含む第1透明導電膜と、光電変換層の光入射側と反対側の表面上に形成され、(222)の配向を有するとともに、 2θ (θ : X線回折角) が 30.6 度近傍である1つのX線回折ピークを有する第2酸

10

20

30

40

50

化インジウム層を含む第2透明導電膜とを含む複数の光起電力素子と、第1透明導電膜の光入射側の表面上に配置される透明な表面保護材と、第2透明導電膜の光入射側と反対側の表面上に配置される樹脂フィルムとを備える。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。

【0017】

まず、本発明の一実施形態による光起電力素子の構造（図示せず）について説明する。本発明の一実施形態による光起電力素子1では、約1 cmの抵抗率と約300 μmの厚みとを有するn型（100）単結晶シリコン基板（光電変換層）（以下、n型単結晶シリコン基板という）の表面上に、約5 nmの厚みを有する実質的に真性なi型非晶質シリコン層が形成されている。i型非晶質シリコン層上には、約5 nmの厚みを有するp型非晶質シリコン層が形成されている。なお、このp型非晶質シリコン層は、本発明の「第1半導体層」の一例である。また、p型非晶質シリコン層上には、約100 nmの厚みを有する第1酸化インジウム膜からなる第1透明導電膜が形成されている。

10

【0018】

ここで、本実施形態では、第1透明導電膜は、（222）の配向を有するとともに、2つのX線回折ピークを有する第1酸化インジウム膜により形成されている。

【0019】

また、本実施形態では、第1透明導電膜の2つのX線回折ピークは、2（ θ ：X線回折角）が30.1 ± 0.1度の低角側の第1ピーク（P1）と、第1ピーク（P1）のピーク強度よりも小さいピーク強度を有するとともに、2（ θ ：X線回折角）が30.6 ± 0.1度の高角側の第2ピーク（P2）とにより構成されている。また、第1ピーク（P1）と第2ピーク（P2）との強度比（P1/P2）は、1以上2以下に形成されている。

20

【0020】

また、第1透明導電膜の表面上の所定領域には、銀（Ag）からなる約10 μm～約30 μmの厚みを有する第1集電極が形成されている。この第1集電極は、所定の間隔を隔てて互いに平行に延びるように形成された複数のフィンガー電極部と、フィンガー電極部に流れる電流を集合させるバスバー電極部とによって構成されている。

30

【0021】

また、n型単結晶シリコン基板の裏面上には、約5 nmの厚みを有する実質的に真性なi型非晶質シリコン層が形成されている。また、i型非晶質シリコン層の裏面上には、約5 nmの厚みを有するn型非晶質シリコン層が形成されている。なお、このn型非晶質シリコン層は、本発明の「第2半導体層」の一例である。また、n型非晶質シリコン層の裏面上には、約100 nmの厚みを有する第2酸化インジウム膜からなる第2透明導電膜が形成されている。

【0022】

また、本実施形態では、第2透明導電膜は、（222）の配向を有するとともに、2（ θ ：X線回折角）が30.6 ± 0.1度の1つのX線回折ピークを有する第2酸化インジウム膜により形成されている。

40

【0023】

また、第2透明導電膜の裏面上の所定領域には、銀（Ag）からなる約10 μm～約30 μmの厚みを有する第2集電極が形成されている。この第2集電極は、所定の間隔を隔てて互いに平行に延びるように形成された複数のフィンガー電極部と、フィンガー電極部に流れる電流を集合させるバスバー電極部とによって構成されている。

【0024】

図1は、本発明の一実施形態による光起電力素子を備えた光起電力モジュールの構造を示した断面図である。次に、図1を参照して、本発明の一実施形態による光起電力素子1を備えた光起電力モジュール10の構造について説明する。本発明の一実施形態による光

50

起電力モジュール10は、上述した構造を有する複数の光起電力素子1を備えており、この複数の光起電力素子1の各々は、ステップ状に折り曲げられたタブ電極2を介して、隣接する光起電力素子1に接続されている。また、タブ電極2を介して接続される光起電力素子1は、EVA(Ethylene Vinyl Acetate:エチレンビニルアセテート)樹脂からなる充填材3により封止されている。また、複数の光起電力素子1を封止した充填材3の上面上(光入射面側)には、表面保護用のガラスからなる表面保護材4が配置されている。また、複数の光起電力素子1を封止した充填材3の下面上には、PVF(Poly Vinyl Fluoride:ポリフッ化ビニル)フィルム(樹脂フィルム)からなる裏面フィルム5が配置されている。また、光起電力素子1の第1透明導電膜は、光入射側の表面保護材4側に配置されるとともに、第2透明導電膜は、光入射側と反対側の裏面フィルム5側に配置されている。

10

【0025】

次に、本発明の一実施形態による光起電力素子1の製造プロセスについて説明する。まず、約1cmの抵抗率と約300 μ mの厚みを有するn型単結晶シリコン基板を洗浄することにより不純物を除去し、エッチングなどによりテクスチャ構造(凹凸形状)を形成する。そして、RFプラズマCVD法を用いて、周波数:約13.56MHz、形成温度:約100~約300、反応圧力:約5Pa~約100Pa、RFパワー:約1mW/cm²~約500mW/cm²の条件下で、n型単結晶シリコン基板上に、i型非晶質シリコン層およびp型非晶質シリコン層をそれぞれ約5nmの厚みで順次堆積する。これにより、pin接合を形成する。なお、p型非晶質シリコン層を形成する際のp型ドーパントとしては、3族元素であるB、Al、Ga、Inが挙げられる。p型非晶質シリコン層の形成時に、SiH₄(シラン)ガスなどの原料ガスに、上記したp型ドーパントの少なくとも1つを含む化合物ガスを混合することによって、p型非晶質シリコン層を形成することが可能である。

20

【0026】

次に、n型単結晶シリコン基板の裏面上に、i型非晶質シリコン層およびn型非晶質シリコン層をそれぞれ約5nmの厚みで順次堆積する。これにより、BSF(Back Surface Field)構造が形成される。なお、このi型非晶質シリコン層およびn型非晶質シリコン層は、それぞれ上記した光入射側のi型非晶質シリコン層およびp型非晶質シリコン層と同様のプロセスにより形成する。このとき、n型非晶質シリコン層を形成する際のドーパントとしては、5族元素であるP、N、As、Sbが挙げられる。

30

【0027】

次に、本実施形態では、p型非晶質シリコン層上に、イオンプレーティング法を用いて、約100nmの厚みを有する第1酸化インジウム膜からなる第1透明導電膜を形成する。具体的には、ドーピング用としてWO₃粉末またはSnO₂粉末を約1~約5wt%含むIn₂O₃粉末の焼結体からなるターゲットを、チャンバ(図示せず)内の基板と対向する位置に設置する。この場合、WO₃粉末またはSnO₂粉末の量を変化させることにより、第1酸化インジウム膜中のWまたはSn量を変化させることが可能である。本実施形態では、イオンプレーティング法を用いてp型非晶質シリコン層上に第1酸化インジウム膜からなる第1透明導電膜を形成することによって、p型非晶質シリコン層上に第1透明導電膜を形成する際のイオンのエネルギーを約10eV~約20eVまで小さくすることが可能であるので、たとえば、通常のスパッタ法を用いて第1透明導電膜を形成する場合のようにイオンのエネルギーが数100eV以上になる場合に比べて、イオンのエネルギーを大幅に低減することが可能である。これにより、p型非晶質シリコン層、i型非晶質シリコン層およびn型単結晶シリコン基板へのダメージを低減することが可能である。

40

【0028】

そして、p型非晶質シリコン層が形成されたn型単結晶シリコン基板をターゲットと平行に対向配置した状態で、チャンバ(図示せず)を真空排気する。その後、ArとO₂との混合ガスを流して圧力を約0.4Pa~約1.0Paに保持し、放電を開始する。なお、Arガスの分圧は、約0.36Paで一定とする。この場合、n型単結晶シリコン基板

50

をターゲットに対して静止させた状態で成膜速度は約10nm/分～約80nm/分となる。以上のようにして、第1酸化インジウム膜からなる第1透明導電膜を約100nmの厚みに形成した後、放電を停止する。

【0029】

次に、本実施形態では、n型非晶質シリコン層の裏面上に、イオンプレーティング法を用いて、約100nmの厚みを有する第2酸化インジウム膜からなる第2透明導電膜を形成する。なお、この第2酸化インジウム膜からなる第2透明導電膜は、n型単結晶シリコン基板に形成されたn型非晶質シリコン層をターゲットと平行に対向配置した状態で、チャンバを真空排気し、その後、ArとO₂との混合ガスを流して圧力を約1.3Paに保持する以外は、上記した第1酸化インジウム膜からなる第1透明導電膜と同様のプロセスにより形成する。

10

【0030】

次に、スクリーン印刷法を用いて、第1透明導電膜の上面上の所定領域に、エポキシ樹脂に銀(Ag)微粉末を練り込んだAgペーストを、約10μm～約30μmの厚みと、約100μm～約500μmの幅とを有するように形成した後、約200℃で約80分間焼成することによって硬化する。これにより、所定の間隔を隔てて互いに平行に延びるように形成された複数のフィンガー電極部と、フィンガー電極部に流れる電流を集合させるバスバー電極部とからなる第1集電極が形成される。その後、第2透明導電膜の下面上に、上記した第1集電極と同様のプロセスにより第2集電極が形成される。

【0031】

20

次に、図1を参照して、本発明の一実施形態による光起電力素子1を備えた光起電力モジュール10の製造プロセスについて説明する。図1に示すように、上記のようにして形成した複数の光起電力素子1の第1集電極のバスバー電極部に銅箔からなるタブ電極2の一方端側を接続する。そして、タブ電極2の他方端側を、隣接する光起電力素子1の第2集電極のバスバー電極部(図示せず)に接続する。このようにして、図1に示すように、複数の光起電力素子1を直列に接続する。

【0032】

次に、ガラスからなる表面保護材4と裏面フィルム5との間に、表面保護材4側から順に、後に充填材3となるEVAシート、タブ電極2により接続した複数の光起電力素子1および後に充填材3となるEVAシートを配置する。このとき、光起電力素子1の第1透明導電膜は、光入射側の表面保護材4側に配置される。この後、加熱しながら真空ラミネート処理を行うことによって、図1に示した本実施形態による光起電力モジュール10が形成される。

30

【0033】

本実施形態では、上記のように、(222)の配向を有するとともに、2つのX線回折ピークを有する第1酸化インジウム層を含む第1透明導電膜をn型単結晶シリコン基板の光入射側の表面上に設け、かつ、(222)の配向を有するとともに、1つのX線回折ピークを有する第2酸化インジウム層を含む第2透明導電膜をn型単結晶シリコン基板の光入射側と反対側の表面上に設けることによって、光の入射により光起電力素子1の温度が上昇する場合にも、光起電力素子1に反りが発生するのを抑制することができるので、耐候性を向上させることができる。その結果、耐候性の向上により、長時間経過後にセル出力(P_{max})が減少するのを抑制することが可能な光起電力素子1を得ることができる。

40

【0034】

図2～図7は、図1に示した本実施形態による光起電力素子およびその光起電力素子を備えた光起電力モジュールの効果を確認するために行った実験を説明するための図である。次に、図2～図7を参照して、本実施形態による光起電力素子1および光起電力素子1を備えた光起電力モジュール10の効果を確認するために行った実験について説明する。

【0035】

まず、図2を参照して、光入射側の第1透明導電膜を形成するときのArとO₂との混

50

合ガスの圧力と、第1透明導電膜のX線回折スペクトルとの関係について評価した実験について説明する。なお、この実験では、本実施形態の光入射側の第1透明導電膜に対応する実施例1-1、1-2および1-3による試料と、比較例1-1による試料とを作製するとともに、それらの作製した試料について光入射側の第1透明導電膜のX線回折スペクトルを測定した。

【0036】

実施例1-1による試料は、 WO_3 粉末を約1wt%含む In_2O_3 粉末の焼結体からなるターゲットを用いて、イオンレーティング法によりn型単結晶シリコン基板上に形成されたp型非晶質シリコン層上に約100nmの厚みを有する光入射側の第1透明導電膜(IWO膜)が形成された光起電力素子を作製した。このときのArと O_2 との混合ガスの圧力は、約0.7Paとし、混合ガス中のArガスの分圧は、約0.36Paとした。なお、X線回折スペクトルの信号を良好に検出するため、n型単結晶シリコン基板として、表面が比較的平坦な形状に形成された基板を用いた。また、実施例1-1による試料では、光入射側の第1集電極と、光入射側とは反対側(n型単結晶シリコン基板の裏面側)のi型非晶質シリコン層、n型非晶質シリコン層、第2透明導電膜および第2集電極とは形成せず、第1集電極および第2集電極を形成する際の熱処理を考慮して、約200の温度で約80分の熱処理を行った。この実施例1-1による試料のその他の構造および作製プロセスは、上記した本実施形態による光起電力素子と同様である。また、実施例1-2による試料は、Arと O_2 との混合ガスの圧力を約1.0Paとし、混合ガス中のArガスの分圧は、約0.36Paとして第1透明導電膜を形成した。また、実施例1-3による試料は、Arと O_2 との混合ガスの圧力を約0.4Paとし、混合ガス中のArガスの分圧は、約0.36Paとして第1透明導電膜を形成した。また、比較例1-1による試料は、Arと O_2 との混合ガスの圧力を約1.3Paとし、混合ガス中のArガスの分圧は、約0.36Paとして第1透明導電膜を形成した。なお、実施例1-2、1-3および比較例1-1による試料は、上記以外の条件を実施例1-1による試料と同様にして作製した。なお、Arガスの分圧(約0.36Pa)は、実施例1-1、1-2、1-3および比較例1-1で同じであるので、Arと O_2 との混合ガスの圧力が大きいほど、混合ガス中の酸素(O_2)の量が増加していることを示している。これらの試料について、X線分析装置を用いてX線回折スペクトルを測定した。その結果を図2に示す。

【0037】

図2に示すように、光入射側の第1透明導電膜を形成するときのArと O_2 との混合ガスの圧力を制御することによって、第1透明導電膜のX線回折ピークを制御することが可能であることが判明した。具体的には、Arと O_2 との混合ガスの圧力を約0.7Paおよび約1.0Paとしてそれぞれ第1透明導電膜を形成した実施例1-1および1-2による試料では、 2θ (θ : X線回折角)が 30.1 ± 0.1 度の低角側の第1ピーク(P1)と、第1ピーク(P1)のピーク強度よりも小さいピーク強度を有するとともに、 2θ (θ : X線回折角)が 30.6 ± 0.1 度の高角側の第2ピーク(P2)との2つのピークを有している。また、Arと O_2 との混合ガスの圧力を約0.4Paとして第1透明導電膜を形成した実施例1-3による試料では、 2θ (θ : X線回折角)が 30.1 ± 0.1 度の低角側の第1ピーク(P1)と、第1ピーク(P1)のピーク強度よりも大きいピーク強度を有するとともに、 2θ (θ : X線回折角)が 30.6 ± 0.1 度の高角側の第2ピーク(P2)との2つのピークを有している。また、Arと O_2 との混合ガスの圧力を約1.3Paとして第1透明導電膜を形成した比較例1-1による試料では、 2θ (θ : X線回折角)が 30.6 ± 0.1 度のピークのみを有している。なお、実施例1-1、1-2、1-3および比較例1-1の第1透明導電膜の比抵抗は、図示しないが、約 3×10^{-4} ($\Omega \cdot cm$)~約 9×10^{-4} ($\Omega \cdot cm$)であった。そして、Arと O_2 との混合ガスの圧力を約1.3Paとして第1透明導電膜を形成した比較例1-1の比抵抗が最も小さく、Arと O_2 との混合ガスの圧力を増加することにより第1透明導電膜の比抵抗が減少する傾向が見られた。

【0038】

次に、図3を参照して、光入射側の第1透明導電膜を形成するときのArとO₂との混合ガスの圧力と、光起電力素子の規格化セル出力(P_{max})との関係について評価した結果について説明する。なお、この実験では、本実施形態の第1透明導電膜に対応する実施例2-1、2-2および2-3による試料と、比較例2-1による試料とを作製するとともに、それらの作製した試料について規格化セル出力(P_{max})を測定した。

【0039】

実施例2-1、2-2、2-3および比較例2-1による試料は、上記実施例1-1、1-2、1-3および比較例1-1による試料とは異なり、n型単結晶シリコン基板として、テクスチャ構造(凹凸形状)が表面に形成された基板を用いるとともに、光入射側の第1透明導電膜(IWO膜上)の上面およびn型単結晶シリコン基板の下面上に第1集電極および第2集電極をそれぞれ形成した。これら実施例2-1、2-2、2-3および比較例2-1による試料のその他の構造およびIWO膜の作製プロセスは、それぞれ、上記実施例1-1、1-2、1-3および比較例1-1による試料と同様である。具体的には、実施例2-1では、ArとO₂との混合ガスの圧力を約0.7Paとし、実施例2-2では、ArとO₂との混合ガスの圧力を約1.0Paとし、実施例2-3では、ArとO₂との混合ガスの圧力を約0.4Paとした。また、比較例2-1では、ArとO₂との混合ガスの圧力を約1.3Paとした。これにより、実施例2-1および2-2のIWO膜では、それぞれ、図2に示した実施例1-1および1-2と同様、低角側の第1ピーク(P₁)のピーク強度よりも小さいピーク強度を有する高角側の第2ピーク(P₂)が得られた。また、実施例2-3のIWO膜では、図2に示した実施例1-3と同様、低角側の第1ピーク(P₁)よりも大きいピーク強度を有する高角側の第2ピーク(P₂)が得られた。また、比較例2-1のIWO膜では、図2に示した比較例1-1と同様、1つのピーク(P₂)のみが得られた。これらの実施例2-1、2-2、2-3および比較例2-1による試料について、セル出力(P_{max})を測定し、セル出力(P_{max})の規格化を行った。その結果を図3に示す。

【0040】

なお、セル出力(P_{max})の規格化は、2θ(θ: X線回折角)が30.1±0.1度の低角側の第1ピーク(P₁)と、第1ピーク(P₁)のピーク強度よりも大きいピーク強度を有するとともに、2θ(θ: X線回折角)が30.6±0.1度の高角側の第2ピーク(P₂)との2つのピークを有するITO膜からなる光入射側の第1透明導電膜を備えた規格化用光起電力素子によるセル出力(P_{max})により行った。この規格化用光起電力素子は、SnO₂粉末を約5wt%含むIn₂O₃粉末の焼結体からなるターゲットを用いて、DCスパッタ法により第1透明導電膜(ITO膜)を形成した。このDCスパッタ法による第1透明導電膜(ITO膜)の形成条件は、基板温度: 60℃、Ar流量: 200sccm、圧力: 0.5Pa、DC電力: 1kW、カソードへの印加磁場: 2000Gaussであった。なお、規格化用光起電力素子のその他の構造および作製プロセスは、上記した実施例2-1と同様である。

【0041】

図3に示すように、光入射側の第1透明導電膜がIWO膜からなり、低角側の第1ピーク(P₁)のピーク強度よりも小さいピーク強度を有する高角側の第2ピーク(P₂)を有している実施例2-1および2-2による試料と、低角側の第1ピーク(P₁)のピーク強度よりも大きいピーク強度を有する高角側の第2ピーク(P₂)を有している実施例2-3による試料とは、1つのピーク(P₂)を有する比較例2-1による試料に比べて、セル出力(P_{max})が増加することが判明した。具体的には、低角側の第1ピーク(P₁)のピーク強度よりも小さいピーク強度を有する高角側の第2ピーク(P₂)を有している実施例2-1および2-2による試料では、それぞれ、規格化セル出力(P_{max})は、約102.7%および約101.9%であった。また、低角側の第1ピーク(P₁)のピーク強度よりも大きいピーク強度を有する高角側の第2ピーク(P₂)を有している実施例2-3による試料では、規格化セル出力(P_{max})は、約100.1%であった。その一方、1つのピークを有する比較例2-1による試料では、規格化セル出力(P

max) は、約 98.9% であった。なお、比較例 2 - 1 による試料の規格化セル出力 (Pmax) が、100% よりも小さい値になったのは、規格化用光起電力素子は 2 つのピークを有するのに対して、比較例 2 - 1 による試料は 1 つのピークしか有さないためであると考えられる。

【0042】

次に、図 4 を参照して、光入射側の第 1 透明導電膜を形成するときの Ar と O₂ との混合ガスの圧力、および、ターゲット内の WO₃ の含有率と、第 1 透明導電膜の第 1 ピーク (P1) と第 2 ピーク (P2) との強度比 (P1/P2) との関係について評価した結果について説明する。なお、この実験では、本実施形態の第 1 透明導電膜に対応する実施例 3 - 1 ~ 3 - 9 による試料と、比較例 3 - 1 ~ 3 - 7 による試料とを作製するとともに、それらの作製した試料について第 1 透明導電膜の X 線回折スペクトルを測定し、第 1 透明導電膜の第 1 ピーク (P1) と第 2 ピーク (P2) との強度比 (P1/P2) を算出した。

【0043】

実施例 3 - 1 による試料は、WO₃ 粉末を約 1 wt% 含む In₂O₃ 粉末の焼結体からなるターゲットを用いて、イオンプレーティング法により p 型非晶質シリコン層上に約 100 nm の厚みを有する光入射側の第 1 透明導電膜 (IWO 膜) が形成された光起電力素子を作製した。このときの Ar と O₂ との混合ガスの圧力は、約 0.7 Pa とし、混合ガス中の Ar ガスの分圧は、約 0.36 Pa とした。なお、X 線回折スペクトルの信号を良好に検出するため、n 型単結晶シリコン基板として、表面が比較的平坦な形状に形成された基板を用いた。また、実施例 3 - 1 による試料では、光入射側の第 1 集電極と、光入射側とは反対側 (n 型単結晶シリコン基板の裏面側) の i 型非晶質シリコン層、n 型非晶質シリコン層、第 2 透明導電膜および第 2 集電極とは形成せず、第 1 集電極および第 2 集電極を形成する際の熱処理を考慮して、約 200 の温度で約 80 分の熱処理を行った。この実施例 3 - 1 による試料のその他の構造および作製プロセスは、上記した本実施形態による光起電力素子 1 と同様である。また、実施例 3 - 2、3 - 3、3 - 4、3 - 5、3 - 6、3 - 7、3 - 8 および 3 - 9 による試料は、それぞれ、WO₃ 粉末の含有率が、約 1 wt%、約 3 wt%、約 3 wt%、約 4 wt%、約 4 wt%、約 4 wt%、約 1 wt% および約 3 wt% であるターゲットを用いて作製した。また、実施例 3 - 2、3 - 3、3 - 4、3 - 5、3 - 6、3 - 7、3 - 8 および 3 - 9 による試料は、Ar と O₂ との混合ガスの圧力を、それぞれ、約 1.0 Pa、約 0.7 Pa、約 1.0 Pa、約 0.4 Pa、約 0.7 Pa、約 1.0 Pa、約 0.4 Pa および約 0.4 Pa とし、混合ガス中の Ar ガスの分圧は、約 0.36 Pa として作製した。また、比較例 3 - 1、3 - 2、3 - 3、3 - 4、3 - 5、3 - 6 および 3 - 7 による試料は、それぞれ、WO₃ 粉末の含有率が、約 1 wt%、約 3 wt%、約 4 wt%、約 5 wt%、約 5 wt%、約 5 wt% および約 5 wt% であるターゲットを用いて作製した。また、比較例 3 - 1、3 - 2、3 - 3、3 - 4、3 - 5、3 - 6 および 3 - 7 による試料は、Ar と O₂ との混合ガスの圧力を、それぞれ、約 1.3 Pa、約 1.3 Pa、約 1.3 Pa、約 0.4 Pa、約 0.7 Pa、約 1.0 Pa および約 1.3 Pa とし、混合ガス中の Ar ガスの分圧は、約 0.36 Pa として作製した。なお、実施例 3 - 2 ~ 3 - 9 および比較例 3 - 1 ~ 3 - 7 による試料は、上記以外の条件を実施例 3 - 1 による試料と同様にして作製した。これらの実施例 3 - 1 ~ 3 - 9 および比較例 3 - 1 ~ 3 - 7 の試料について、X 線分析装置を用いて X 線回折スペクトルを測定し、光入射側の第 1 透明導電膜の第 1 ピーク (P1) と第 2 ピーク (P2) との強度比 (P1/P2) を測定した。その結果を図 4 に示す。

【0044】

図 4 に示すように、ターゲット内の WO₃ の含有率が約 1 wt% ~ 約 4 wt% の範囲では、WO₃ の含有率が増加するのにしたがって、第 1 透明導電膜の第 1 ピーク (P1) と第 2 ピーク (P2) との強度比 (P1/P2) が増加することが判明した。また、Ar と O₂ との混合ガスの圧力を約 0.7 Pa および約 1.0 Pa に設定した場合には、WO₃ 粉末の含有率の約 1 wt% ~ 約 4 wt% の試料 (実施例 3 - 1、3 - 2、3 - 3、3 - 4

10

20

30

40

50

、3 - 6および3 - 7)で、第1透明導電膜の第1ピーク(P1)が第2ピーク(P2)よりも大きくなった。また、ArとO₂との混合ガスの圧力を約0.4 Paに設定した場合には、WO₃粉末の含有率の約1 wt%および約3 wt%の試料(実施例3 - 8および3 - 9)で、第1透明導電膜の第1ピーク(P1)が第2ピーク(P2)よりも小さくなった。その一方、ArとO₂との混合ガスの圧力を約0.4 Paに設定した場合にも、実施例3 - 5のように、ターゲット内のWO₃粉末の含有率を約4 wt%にすれば、第1透明導電膜の低角側の第1ピーク(P1)が高角側の第2ピーク(P2)よりも大きくなることが判明した。また、ArとO₂との混合ガスの圧力を約1.3 Paにして作製した比較例3 - 1、3 - 2、3 - 3および3 - 7による試料では、第2ピーク(P2)のみが見られた。なお、WO₃粉末の含有率が約5 wt%のターゲットを用いて作製した比較例3 - 4 ~ 比較例3 - 6による試料では、第2ピーク(P2)のピーク強度が見られず、第1ピーク(P1)のみが見られたので、第1透明導電膜の第1ピーク(P1)と第2ピーク(P2)との強度比(P1/P2)は、図4に示していない。

【0045】

次に、図5を参照して、光入射側の第1透明導電膜の第1ピーク(P1)と第2ピーク(P2)との強度比(P1/P2)と、光起電力素子の規格化耐候性との関係について評価した結果について説明する。なお、この実験では、本実施形態の光入射側の第1透明導電膜に対応する実施例4 - 1 ~ 4 - 9による試料と、比較例4 - 1による試料とを作製した。

【0046】

実施例4 - 1 ~ 4 - 9および比較例4 - 1による試料は、上記実施例3 - 1 ~ 3 - 9および比較例3 - 1による試料とは異なり、n型単結晶シリコン基板として、テクスチャ構造(凹凸形状)が表面に形成された基板を用いるとともに、光入射側の第1透明導電膜(IWO膜)の上面およびn型単結晶シリコン基板の下面上に第1集電極および第2集電極をそれぞれ形成した。これら実施例4 - 1 ~ 4 - 9および比較例4 - 1による試料のその他の構造およびIWO膜の作製プロセスは、それぞれ、上記実施例3 - 1 ~ 3 - 9および比較例3 - 1による試料と同様である。そして、これら実施例4 - 1 ~ 4 - 9および比較例4 - 1による光起電力素子を含む光起電力モジュールを、上記した本実施形態による光起電力モジュール10と同様の作製プロセスを用いて作製した。なお、実施例4 - 1 ~ 4 - 9および比較例4 - 1による試料では、裏面フィルム5として透湿性の高いPVFフィルムを用いて加速試験を行った。この加速試験は、湿度：85%、温度：85℃、時間：2000時間の条件で行った。そして、加速試験前と加速試験後とのセル出力(P_{max})を測定し、加速試験後のセル出力(P_{max})を加速試験前のセル出力(P_{max})で割ることにより耐候性を算出し、耐候性の規格化を行った。その結果を図5に示す。なお、耐候性の規格化は、2θ(θ：X線回折角)が30.6 ± 0.1度のピークのみが見られる比較例4 - 1による試料により行った。

【0047】

図5に示すように、第1透明導電膜がIWO膜からなり、第1ピーク(P1)と第2ピーク(P2)との強度比(P1/P2)が1よりも大きい実施例4 - 1 ~ 4 - 7による試料が、第1透明導電膜の第1ピーク(P1)と第2ピーク(P2)との強度比(P1/P2)が1よりも小さい実施例4 - 8および4 - 9による試料と、1つのピークを有する比較例4 - 1による試料とに比べて、耐候性が向上することが判明した。これは以下の理由によるものと考えられる。すなわち、実施例4 - 1 ~ 4 - 7では、第1透明導電膜の形成時に、イオンプレーティング法を用いて、p型非晶質シリコン層上に第1透明導電膜を形成することによって、第1透明導電膜を形成する際のイオンのエネルギーを約10 eV ~ 約20 eVまで小さくでき、これにより、p型非晶質シリコン層、i型非晶質シリコン層およびn型単結晶シリコン基板へのイオンによるダメージを低減することが可能であるので、p型非晶質シリコン層、i型非晶質シリコン層およびn型単結晶シリコン基板のイオンによるダメージに起因する耐候性の低下を抑制することが可能となったためであると考えられる。また、実施例4 - 1 ~ 4 - 7では、イオンプレーティング法のようにスパッタ

材料の再配列が促進される条件で第1透明導電膜を形成することによって、第1透明導電膜の緻密性を向上させることが可能となったためであると考えられる。また、第1透明導電膜の第1ピーク(P1)と第2ピーク(P2)との強度比(P1/P2)が1よりも小さい実施例4-8および4-9による試料と、1つのピークを有する比較例4-1による試料とでは、大きな差が見られないことが判明した。これは、第1透明導電膜の第1ピーク(P1)と第2ピーク(P2)との強度比(P1/P2)が1よりも小さい実施例4-8および4-9による試料では、第1透明導電膜の第1ピーク(P1)と第2ピーク(P2)との強度比(P1/P2)が1よりも大きい実施例4-1~4-7と異なり、詳細なメカニズムは不明であるが、第1透明導電膜の緻密性が向上しなかったためであると考えられる。

10

【0048】

なお、第1透明導電膜の第1ピーク(P1)と第2ピーク(P2)との強度比(P1/P2)が1よりも大きい実施例4-1~4-7による試料では、規格化耐候性は、約100.92%~約101.63%であった。また、第1透明導電膜の第1ピーク(P1)と第2ピーク(P2)との強度比(P1/P2)が1よりも小さい実施例4-8および4-9による試料では、それぞれ、規格化耐候性は、約99.90%および約100.20%であった。以上から、光起電力素子の耐候性を向上させるためには、光入射側の第1透明導電膜の第1ピーク(P1)と第2ピーク(P2)との強度比(P1/P2)は、1以上であることが望ましいと考えられる。

【0049】

20

次に、図6を参照して、光入射側の第1透明導電膜を形成するときのArとO₂との混合ガスの圧力およびターゲット内のWO₃の含有率と、光起電力素子の規格化セル出力(Pmax)との関係について評価した結果について説明する。なお、この実験では、本実施形態の第1透明導電膜に対応する実施例5-1~5-9による試料と、比較例5-1~5-7による試料とを作製するとともに、それらの作製した試料についてセル出力(Pmax)を測定した。

【0050】

実施例5-1~5-9および比較例5-1~5-7による試料は、上記実施例3-1~3-9および比較例3-1~3-7による試料とは異なり、n型単結晶シリコン基板として、テクスチャ構造(凹凸形状)が表面に形成された基板を用いるとともに、光入射側の第1透明導電膜(IWO膜)の上面上およびn型単結晶シリコン基板の下面上に第1集電極および第2集電極をそれぞれ形成した。これら実施例5-1~5-9および比較例5-1~5-7による試料のその他の構造およびIWO膜の作製プロセスは、それぞれ、上記実施例3-1~3-9および比較例3-1~3-7による試料と同様である。これらの試料について、セル出力(Pmax)を測定し、セル出力(Pmax)の規格化を行った。その結果を図6に示す。なお、セル出力(Pmax)の規格化は、図3に示した実施例2-1、2-2、2-3および比較例2-1の規格化セル出力(Pmax)を算出する際に用いたものと同じ規格化用光起電力素子によるセル出力(Pmax)により行った。

30

【0051】

図6に示すように、ターゲット内のWO₃の含有率が増加するのにしたがって、光起電力素子のセル出力(Pmax)が減少する傾向が見られることが判明した。これは、以下の理由によるものと考えられる。すなわち、ターゲット内のWO₃の含有率が増加するのにしたがって、第1透明導電膜の比抵抗を低下させることが可能である一方、第1透明導電膜内のWが増加することにより、光の透過率が、第1透明導電膜の比抵抗の低下率以上に低下するためであると考えられる。なお、ArとO₂との混合ガスの圧力が約0.4Pa~約1.0Paの条件において、ターゲット内のWO₃の含有率が1wt%または3wt%である実施例5-1~5-4、5-8および5-9では、いずれの規格化セル出力(Pmax)も1以上であった。また、ターゲット内のWO₃の含有率が4wt%である実施例5-5~5-7のうち、実施例5-5および5-6では、規格化セル出力(Pmax)は、1以上である一方、実施例5-7では、規格化セル出力(Pmax)は、1よりも

40

50

小さくなった。また、ターゲット内の WO_3 の含有率が5wt%である比較例5-4~5-7では、いずれの規格化セル出力(P_{max})も1よりも小さくなった。また、ターゲット内の WO_3 の含有率が約1wt%~約5wt%の範囲内において、Arと O_2 との混合ガスの圧力が約1.3Paである比較例5-1、5-2、5-3および5-7では、いずれの規格化セル出力(P_{max})も1よりも小さくなった。

【0052】

なお、規格化セル出力(P_{max})が1以上であったターゲット内の WO_3 の含有率が1wt%または3wt%の実施例5-1~5-4、5-8および5-9と同様の構造を有するとともに、同様の作製プロセスにより作製した上記実施例3-1~3-4、3-8および3-9による第1透明導電膜の第1ピーク(P_1)と第2ピーク(P_2)との強度比(P_1/P_2)は、図4に示したように2以下である。以上から、光起電力素子のセル出力(P_{max})を向上させるためには、第1透明導電膜の第1ピーク(P_1)と第2ピーク(P_2)との強度比(P_1/P_2)は、2以下であることが望ましいと考えられる。

10

【0053】

次に、図2~図6に示した光入射側の第1透明導電膜をIWO膜により形成した場合と異なり、光入射側の第1透明導電膜をITO膜により形成した場合の第1透明導電膜の第1ピーク(P_1)と第2ピーク(P_2)との強度比(P_1/P_2)と、光起電力素子の規格化耐候性との関係について評価した結果について説明する。なお、この実験では、本実施形態の第1透明導電膜に対応する実施例6-1による試料を作製するとともに、その作製した試料についてセル出力(P_{max})を測定した。

20

【0054】

実施例6-1による試料は、 SnO_2 粉末を約3wt%含む In_2O_3 粉末の焼結体からなるターゲットを用いて、イオンプレーティング法によりp型非晶質シリコン層上に約100nmの厚みを有する第1透明導電膜(ITO膜)が形成された光起電力素子を作製した。この光起電力素子のその他の構造および作製プロセスは、上記した実施例4-1と同様である。そして、この実施例6-1による光起電力素子を含む光起電力モジュールを、上記した本実施形態による光起電力モジュール10と同様の作製プロセスを用いて作製した。なお、実施例6-1による試料では、裏面フィルム5として透湿性の高いPVFフィルムを用いて加速試験を行った。加速試験は、湿度：85%、温度：85℃、時間：2000時間の条件で行った。そして、加速試験前と加速試験後とのセル出力(P_{max})を測定し、加速試験後のセル出力(P_{max})を加速試験前のセル出力(P_{max})で割ることにより耐候性を算出し、耐候性の規格化を行った。実施例6-1による試料の第1透明導電膜の第1ピーク(P_1)と第2ピーク(P_2)との強度比(P_1/P_2)は、約1.3であった。また、実施例6-1による試料の規格化耐候性は、1.012であった。これにより、イオンプレーティング法を用いることによって、第1透明導電膜をITO膜により形成する場合にも、第1透明導電膜の第1ピーク(P_1)と第2ピーク(P_2)との強度比(P_1/P_2)を1以上にすることができるとともに、第1透明導電膜にIWO膜を用いる場合のみでなく、ITO膜を用いる場合にも、耐候性を向上させることが可能であることが判明した。

30

【0055】

なお、耐候性の規格化は、第1透明導電膜の第1ピーク(P_1)と第2ピーク(P_2)との強度比(P_1/P_2)が約0.5である規格化用光起電力モジュールにより行った。この規格化用光起電力モジュールでは、 SnO_2 粉末を約5wt%含む In_2O_3 粉末の焼結体からなるターゲットを用いて、DCスパッタ法により第1透明導電膜(ITO膜)を形成した。このDCスパッタ法による第1透明導電膜(ITO膜)の形成条件は、基板温度：60℃、Ar流量：200sccm、圧力：0.5Pa、DC電力：1kW、カソードへの印加磁場：2000Gaussであった。なお、規格化用光起電力モジュールのその他の構造および作製プロセスは、上記実施例6-1による規格化用光起電力モジュールと同様である。

40

【0056】

50

次に、図7を参照して、光入射側とは反対側（ n 型単結晶シリコン基板の裏面側）の第2透明導電膜を形成するときの Ar と O_2 との混合ガスの圧力と、光起電力素子の規格化耐候性との関係について評価した結果について説明する。なお、この実験では、本実施形態に対応する実施例7-1による試料と、比較例7-1および7-2による試料とを作製した。

【0057】

実施例7-1、比較例7-1および7-2による試料は、 WO_3 粉末を約1wt%含む In_2O_3 粉末の焼結体からなるターゲットを用いて、イオンプレーティング法により p 型非晶質シリコン層上に約100nmの厚みを有する第1透明導電膜（ IWO 膜）が形成された光起電力素子1を作製した。このときの Ar と O_2 との混合ガスの圧力は、約0.7Paとし、混合ガス中の Ar ガスの分圧は、約0.36Paとした。すなわち、 2θ （ θ ：X線回折角）が2つのピークを有するとともに、第1ピーク（ $P1$ ）と第2ピーク（ $P2$ ）との強度比（ $P1/P2$ ）が1よりも大きい第1透明導電膜を形成した。また、実施例7-1による試料は、 WO_3 粉末を約1wt%含む In_2O_3 粉末の焼結体からなるターゲットを用いて、イオンプレーティング法により n 型非晶質シリコン層の裏面上に約100nmの厚みを有する光入射側とは反対側に位置する第2透明導電膜（ IWO 膜）を形成した。このときの Ar と O_2 との混合ガスの圧力は、約1.3Paとし、混合ガス中の Ar ガスの分圧は、約0.36Paとした。すなわち、実施例7-1では、 2θ （ θ ：X線回折角）が 30.6 ± 0.1 度のピークのみを有する第2透明導電膜を形成した。また、比較例7-1による試料は、第2透明導電膜を形成するときの Ar と O_2 との混合ガスの圧力は、約0.7Paとし、混合ガス中の Ar ガスの分圧は、約0.36Paとした。すなわち、比較例7-1では、 2θ （ θ ：X線回折角）が2つのピークを有するとともに、第1ピーク（ $P1$ ）と第2ピーク（ $P2$ ）との強度比（ $P1/P2$ ）が1よりも大きい第2透明導電膜を形成した。また、比較例7-2による試料は、第2透明導電膜を形成するときの Ar と O_2 との混合ガスの圧力は、約0.4Paとし、混合ガス中の Ar ガスの分圧は、約0.36Paとした。すなわち、比較例7-2では、 2θ （ θ ：X線回折角）が2つのピークを有するとともに、第1ピーク（ $P1$ ）と第2ピーク（ $P2$ ）との強度比（ $P1/P2$ ）が1よりも小さい第2透明導電膜を形成した。そして、これら実施例7-1、比較例7-1および7-2による光起電力素子1を含む光起電力モジュールを、上記した本実施形態による光起電力モジュール10と同様の作製プロセスを用いて作製した。なお、実施例7-1、比較例7-1および7-2による試料では、裏面フィルム5として透湿性の高いPVFフィルムを用いて加速試験を行った。この加速試験は、湿度：85%、温度：85℃、時間：2000時間の条件で行った。そして、加速試験前と加速試験後とのセル出力（ P_{max} ）を測定し、加速試験後のセル出力（ P_{max} ）を加速試験前のセル出力（ P_{max} ）で割ることにより耐候性を算出し、耐候性の規格化を行った。その結果を図7に示す。なお、耐候性の規格化は、比較例7-1による試料により行った。

【0058】

図7に示すように、 2θ （ θ ：X線回折角）が 30.6 ± 0.1 度のピークのみを有する光入射側とは反対側に位置する第2透明導電膜が形成された実施例7-1による試料は、 2θ （ θ ：X線回折角）が2つのピークを有する第2透明導電膜が形成された比較例7-1および7-2による試料に比べて、耐候性が向上することが判明した。これは以下の理由によるものと考えられる。すなわち、実施例7-1では、透湿性の高いPVFフィルム側に 2θ （ θ ：X線回折角）が 30.6 ± 0.1 度の1つのピークのみを有する第2透明導電膜を形成することによって、透湿性の高いPVFフィルム側に 2θ （ θ ：X線回折角）が2つのピークを有する第2透明導電膜を形成する場合に比べて、第2透明導電膜の結晶性を低下させて結晶粒界を介して侵入する水分を抑制することができるので、裏面側の透湿性の高いPVFフィルムを介して侵入してくる水分に対する耐候性を向上させることが可能となったためであると考えられる。

【0059】

次に、光入射側とは反対側の第2透明導電膜を形成するときの Ar と O_2 との混合ガス

の圧力と、加熱による光起電力素子の反りとの関係について評価した結果について説明する。なお、この実験では、本実施形態に対応する実施例 8 - 1 による試料と、比較例 8 - 1 による試料とを作製した。

【 0 0 6 0 】

実施例 8 - 1 および比較例 8 - 1 による試料は、それぞれ、上記実施例 7 - 1 および比較例 7 - 1 による光起電力素子 1 と同様である。なお、実施例 8 - 1 および比較例 8 - 1 による試料は、平面的に見て一辺 1 0 4 mm の正形状を有する。ところで、実際の使用環境においては、光入射側の第 1 透明導電膜では光の照射による温度上昇が生じる一方で、光入射側とは反対側に位置する第 2 透明導電膜では入射光が光起電力素子 1 によって遮られるために光の照射による温度上昇が生じにくいと考えられる。そこで、この温度上昇の差を再現するために、実施例 8 - 1 および比較例 8 - 1 による試料をホットプレートを用いて加熱試験を行った。加熱試験は、第 1 透明導電膜側をホットプレートに載せて、温度：1 5 0 、時間：2 0 分の条件で行った。そして、加熱後の光起電力素子 1 の反りを観測した。実施例 8 - 1 による試料では、光起電力素子 1 に反りが見られなかった。一方、比較例 8 - 1 による試料では、光起電力素子 1 に 1 mm ~ 2 mm の反りが確認された。したがって、実際の使用環境においても実施例 8 - 1 による試料では光起電力素子 1 に反りが生じにくく、比較例 8 - 1 による試料では光起電力素子 1 に反りが生じ易いと考えられる。これは、以下の理由によるものと考えられる。すなわち、光入射側および光入射側とは反対側に、それぞれ、2 (: X 線回折角) が 2 つのピークを有する第 1 透明導電膜および第 2 透明導電膜が形成された比較例 8 - 1 では、光入射側の第 1 透明導電膜の光の入射による温度上昇が第 2 透明導電膜側の光の入射による温度上昇に比べて大きくなることに起因して、温度上昇による第 1 透明導電膜の伸び量が第 2 透明導電膜の伸び量よりも大きくなるので、第 2 透明導電膜側に光起電力素子 1 の反りが発生したと考えられる。一方、光入射側に 2 (: X 線回折角) が 2 つのピークを有する第 1 透明導電膜が形成されるとともに、光入射側と反対側に 2 (: X 線回折角) が 1 つのピークを有する第 2 透明導電膜が形成された実施例 8 - 1 では、光入射側の第 1 透明導電膜の光の入射による温度上昇が第 2 透明導電膜側の光の入射による温度上昇に比べて大きくなる場合にも、第 2 透明導電膜が第 1 透明導電膜に比べて伸びやすいことにより、温度上昇による第 1 透明導電膜および第 2 透明導電膜の伸び量の差を小さくすることができるので、光起電力素子 1 に反りが発生するのを抑制できたと考えられる。実施例 8 - 1 では、このように光起電力装置 1 に反りが発生するのを抑制することにより、光起電力装置 1 の各層に亀裂や剥離が発生するのを抑制することができるので、光起電力装置 1 の耐候性を向上させることができたと考えられる。

【 0 0 6 1 】

なお、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、上記した実施形態および実施例の説明ではなく特許請求の範囲によって示され、さらに特許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。

【 0 0 6 2 】

たとえば、上記実施形態では、n 型単結晶シリコン基板からなる光電変換層を用いる場合について説明したが、本発明はこれに限らず、p 型単結晶シリコン基板または非晶質シリコン層からなる光電変換層を用いる場合にも、同様の効果を得ることができる。

【 0 0 6 3 】

また、上記実施形態では、n 型単結晶シリコン基板の表面上に i 型非晶質シリコン層、p 型非晶質シリコン層および第 1 透明導電膜を形成するとともに、n 型単結晶シリコン基板の裏面上に i 型非晶質シリコン層、n 型非晶質シリコン層および第 2 透明導電膜を形成したが、本発明はこれに限らず、光入射側に第 1 透明導電膜を形成するとともに、光入射側と反対側に第 2 透明導電膜を形成していれば、上記構造を有しない光起電力素子に適用しても同様の効果を得ることができる。具体的には、n 型単結晶シリコン基板の表面上に i 型非晶質シリコン層、p 型非晶質シリコン層および第 1 透明導電膜を形成するとともに

、n型単結晶シリコン基板の裏面上に第2透明導電膜を形成してもよい。

【0064】

また、上記実施形態では、非晶質シリコン層上に透明導電膜を形成した場合を例にとって説明したが、本発明はこれに限らず、微結晶シリコン層、非晶質SiC層、非晶質SiO層の上に、本発明による透明導電膜を形成した場合にも、同様の効果を得ることができる。

【0065】

また、上記実施形態では、透明導電膜を構成する材料として、WまたはSnをドープした酸化インジウム(IWOまたはITO)膜を用いたが、本発明はこれに限らず、酸化インジウムにWまたはSnに加えて、他の材料をドープした透明導電膜を用いてもよい。たとえば、Ti、Zn、TaおよびReの少なくとも1つ、または、2つ以上を組み合わせ

10

【0066】

て透明導電膜にドープしてもよい。たとえば、Wに加えて、Ti、SnおよびZnのうちの少なくとも1つ以上をドープしてもよい。

また、上記実施形態では、イオンプレーティング法を用いることにより、透明導電膜を形成する際のイオンのエネルギーを約10eV~約20eVまで小さくすることによって、酸化インジウム膜からなる透明導電膜を形成したが、本発明はこれに限らず、イオンプレーティング法以外の透明導電膜を形成する際のイオンのエネルギーを約100eV以下にすることが可能な方法を用いて、低角側の第1ピーク(P1)と、第1ピーク(P1)のピーク強度よりも小さいピーク強度を有する高角側の第2ピーク(P2)とを有する酸化インジウム膜からなる透明導電膜を形成してもよい。たとえば、強磁場を印加しながらDCにRFを重畳したスパッタ法、パルス変調DC放電、RF放電、VHF放電、マイクロ波放電またはイオンビーム蒸着法などを用いるとともに、透明導電膜を形成する際のイオンのエネルギーを約100eV以下にすることが可能な形成条件を設定することによっても、低角側の第1ピーク(P1)と、第1ピーク(P1)のピーク強度よりも小さいピーク強度を有する高角側の第2ピーク(P2)とを有する酸化インジウム膜からなる透明導電膜を形成することができる。この場合にも、2つのピークを有する(222)ピークを含む酸化インジウム膜からなる透明導電膜を形成すれば、本発明と同様の効果を得ることができる。なお、強磁場を印加しながらDCにRFを重畳したスパッタ法を用いる場合は、印加磁場：約3000Gauss、DC電力：1.2kW、RF電力：0.6kWの条件下で形成することにより、透明導電膜を形成する際のイオンのエネルギーを約100eV以下まで小さくすることが可能であるとともに、透明導電膜の下地となる半導体層に対するプラズマダメージを抑制することが可能であることが確認済みである。また、強磁場を印加しながらDCにRFを重畳したスパッタ法、パルス変調DC放電、RF放電、VHF放電またはマイクロ波放電を用いる場合は、スパッタ材料(WまたはSn)の再配列を促進させるために約150~約200の温度で透明導電膜を成膜するのが望ましい。なお、イオンビーム蒸着法を用いる場合は、イオンプレーティング法を用いた上記実施形態と同様、成膜時の加熱はなくても良い。

20

30

【0067】

また、上記実施形態では、透明導電膜を構成する酸化インジウム膜の形成時に、Arガスを

40

【0068】

を用いたが、本発明はこれに限らず、He、Ne、Kr、Xeの他の不活性ガスまたはこれらの混合気体を用いることも可能である。

また、上記実施形態では、RFプラズマCVD法を用いてi型非晶質シリコン層およびp型非晶質シリコン層を形成したが、本発明はこれに限らず、蒸着法、スパッタ法、マイクロ波プラズマCVD法、ECR法、熱CVD法、LPCVD(減圧CVD)法など他の方法を用いて、非晶質シリコン層を形成してもよい。

【0069】

また、上記実施形態では、半導体材料として、シリコン(Si)を用いたが、本発明はこれに限らず、SiGe、SiGeC、SiC、SiN、SiGeN、SiSn、SiS

50

nN、SiSnO、SiO、Ge、GeC、GeNのうちのいずれかの半導体を用いてもよい。この場合、これらの半導体は、結晶質、または、水素およびフッ素の少なくとも一方を含む非晶質または微結晶であってもよい。

【0070】

また、上記実施形態では、光起電力素子に1つのpin構造を形成した例について示したが、本発明はこれに限らず、光起電力素子に複数のpin構造を積層により形成してもよい。

【図面の簡単な説明】

【0071】

【図1】本発明の一実施形態による光起電力素子を備えた光起電力モジュールの構造を示した断面図である。 10

【図2】光入射側の第1透明導電膜を形成するときのArとO₂との混合ガスの圧力と、第1透明導電膜のX線回折スペクトルとの関係を説明するための図である。

【図3】光入射側の第1透明導電膜を形成するときのArとO₂との混合ガスの圧力と、光起電力素子の規格化セル出力(P_{max})との関係を説明するための図である。

【図4】光入射側の第1透明導電膜を形成するときのArとO₂との混合ガスの圧力、および、ターゲット内のWO₃の含有率と、第1透明導電膜の第1ピーク(P₁)と第2ピーク(P₂)との強度比(P₁/P₂)との関係を説明するための図である。

【図5】光入射側の第1透明導電膜の第1ピーク(P₁)と第2ピーク(P₂)との強度比(P₁/P₂)と、光起電力素子の規格化耐候性との関係を説明するための図である。 20

【図6】光入射側の第1透明導電膜を形成するときのArとO₂との混合ガスの圧力、および、ターゲット内のWO₃の含有率と、光起電力素子の規格化セル出力(P_{max})との関係を説明するための図である。

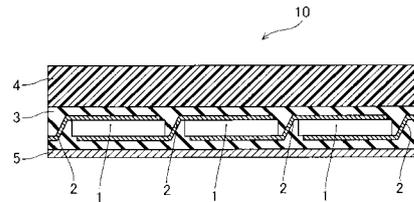
【図7】光入射側とは反対側の第2透明導電膜を形成するときのArとO₂との混合ガスの圧力と、光起電力素子の規格化耐候性との関係を説明するための図である。

【符号の説明】

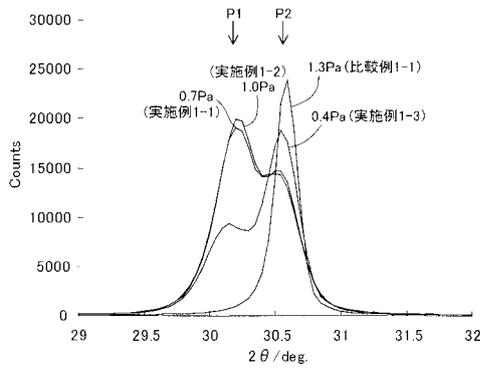
【0072】

- 1 光起電力素子
- 4 表面保護材
- 5 裏面フィルム(樹脂フィルム)
- 10 光起電力モジュール

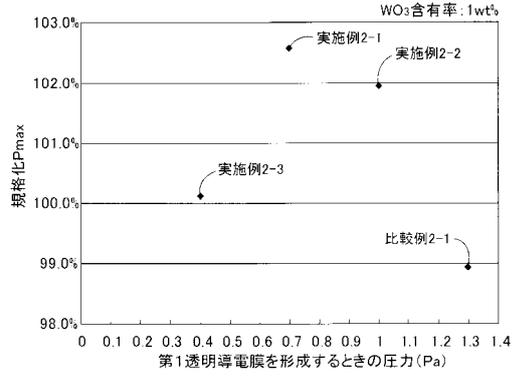
【図1】



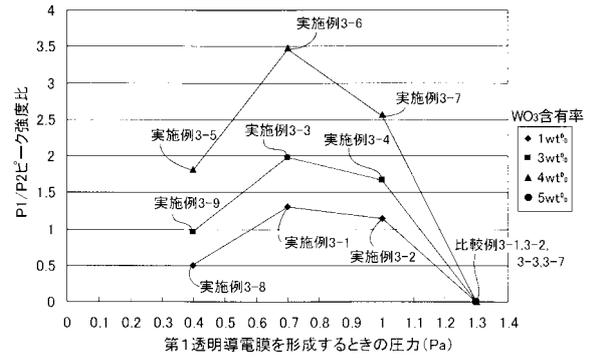
【図2】



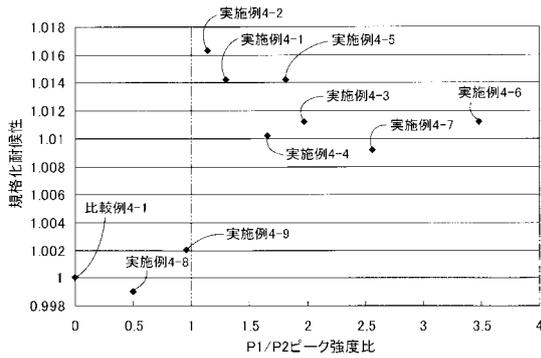
【図3】



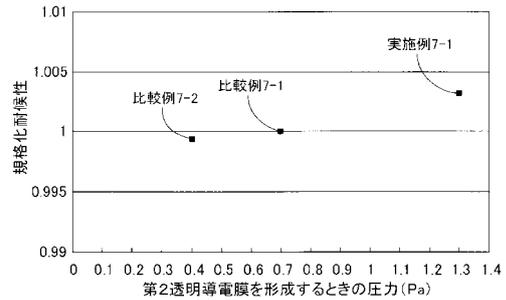
【図4】



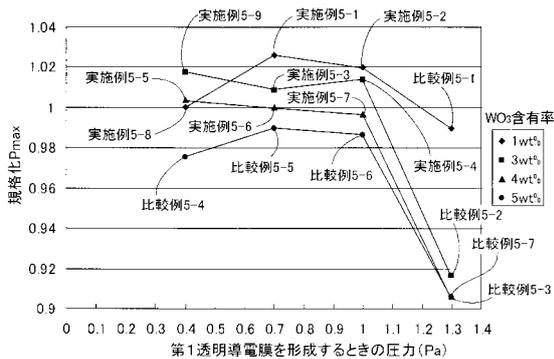
【図5】



【図7】



【図6】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭61-183809(JP,A)
特開平02-001519(JP,A)
特開平07-090550(JP,A)
特開平08-167479(JP,A)
特開平08-295513(JP,A)
特開平11-087068(JP,A)
特開2000-319017(JP,A)
特開2003-327428(JP,A)
特開2003-347571(JP,A)
特開2004-281586(JP,A)
特開2007-194447(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 31/04