

(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2007-335625

(P2007-335625A)

(43) 公開日 平成19年12月27日(2007.12.27)

(51) Int. Cl.

H01L 31/04 (2006.01)

F I

H01L 31/04

E

テーマコード (参考)

5 F 0 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2006-165614 (P2006-165614)

(22) 出願日 平成18年6月15日 (2006.6.15)

(出願人による申告) 平成17年度、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「太陽光発電技術研究開発(先進太陽電池技術研究開発)」委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(74) 代理人 100107641

弁理士 鎌田 耕一

(74) 代理人 100115152

弁理士 黒田 茂

(72) 発明者 根上 卓之

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72) 発明者 佐藤 琢也

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

最終頁に続く

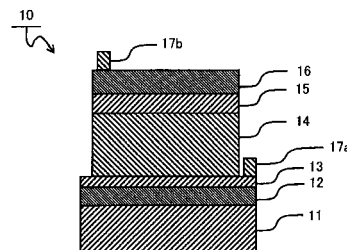
(54) 【発明の名称】 太陽電池

## (57) 【要約】

【課題】 高い変換効率を得るために好適な光吸収層およびバックサーフェス層を有する太陽電池を提供する。

【解決手段】 本発明の薄膜太陽電池10は、基板11、導電層12、第2の半導体層13、第1の半導体層14、窓層15および透明導電膜16を備えている。各要素は、上記の順番で積層されている。第1の半導体層は、第2の半導体層よりも光入射側に位置する光吸収層である。第1の半導体層14と第2の半導体層13の結晶構造が異なり、第1の半導体層14の禁制帯幅 $E_{g1}$ と第2の半導体層13の禁制帯幅 $E_{g2}$ とが、 $E_{g1} < E_{g2}$ の関係を満たす。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

導電型が p 型の第 1 の半導体層と、導電型が p 型の第 2 の半導体層と、裏面電極としての導電層とを備え、各層がこの順番で積層されている太陽電池であって、

前記第 1 の半導体層は、前記第 2 の半導体層よりも光入射側に位置する光吸収層であり

、

前記第 1 の半導体層と前記第 2 の半導体層の結晶構造が異なり、

前記第 1 の半導体層の禁制帯幅  $E_{g1}$  と前記第 2 の半導体層の禁制帯幅  $E_{g2}$  とが、 $E_{g1} < E_{g2}$  の関係を満たす、太陽電池。

## 【請求項 2】

10

前記第 1 の半導体層のキャリア濃度  $P_1$  と前記第 2 の半導体層のキャリア濃度  $P_2$  とが、 $P_1 > P_2$  の関係を満たす、請求項 1 記載の太陽電池。

## 【請求項 3】

前記第 1 の半導体層の抵抗率  $\rho_1$  と前記第 2 の半導体層の抵抗率  $\rho_2$  とが、 $\rho_1 < \rho_2$  の関係を満たす、請求項 1 記載の太陽電池。

## 【請求項 4】

前記第 1 の半導体層がカルコパイライト構造半導体からなる、請求項 1 記載の太陽電池

。

## 【請求項 5】

前記第 2 の半導体層の厚さが  $10\text{ nm}$  以上  $1\text{ }\mu\text{m}$  以下である、請求項 1 記載の太陽電池

20

。

## 【請求項 6】

前記第 2 の半導体層が、酸化物、窒化物および硫化物からなる群より選ばれる 1 つからなる、請求項 1 記載の太陽電池。

## 【請求項 7】

前記第 2 の半導体層が、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuAlO}_2$ 、 $\text{CuGaO}_2$  および  $\text{CuInO}_2$  からなる群より選ばれる 1 つからなるか、または前記群より選ばれる 2 つ以上を含む固溶体からなる、請求項 6 記載の太陽電池。

## 【請求項 8】

前記第 2 の半導体層が、 $\text{GaN}$ 、 $\text{AlN}$  および  $\text{InN}$  からなる群より選ばれる 1 つからなるか、または前記群より選ばれる 2 つ以上を含む固溶体からなる、請求項 6 記載の太陽電池。

30

## 【請求項 9】

前記第 2 の半導体層が、 $\text{Ag}_2\text{S}$ 、 $\text{CuS}$ 、 $\text{Cu}_2\text{S}$ 、 $\text{NiS}$ 、 $\text{FeS}$  および  $\text{FeS}_2$  からなる群より選ばれる 1 つからなるか、または前記群より選ばれる 2 つ以上を含む固溶体からなる、請求項 6 記載の太陽電池。

## 【請求項 10】

前記第 1 の半導体層が、 $\text{Cu}$ 、 $\text{In}$  および  $\text{Se}$  を含むカルコパイライト構造半導体からなり、

前記第 2 の半導体層が、酸化銅からなる、請求項 1 記載の太陽電池。

40

## 【請求項 11】

前記導電層が金属からなる、請求項 1 記載の太陽電池。

## 【請求項 12】

前記導電層が複数の導電体の薄膜からなる、請求項 1 記載の太陽電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、太陽電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

50

太陽電池では、光吸収層と裏面電極との接触がエネルギー変換効率に影響を及ぼす。カルコパイライト構造半導体である $\text{CuInSe}_2$  (CIS) あるいはGaを固溶した $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (CIGS) を光吸収層に用いた薄膜太陽電池では、裏面電極としてMo膜がよく用いられる。非特許文献1に示すように、MoとCISとはショットキー接触を形成すると考えられる。しかし、Mo膜上にCIS膜あるいはCIGS膜を形成すると、Mo膜の表層部が $\text{MoSe}_2$ 層に変質し、CIGS膜、 $\text{MoSe}_2$ 層およびMo膜によりオーミック接触が形成される可能性が非特許文献2に報告されている。

#### 【0003】

また、光吸収層と裏面電極との界面でのキャリアの再結合も効率に大きく影響する。すなわち、光吸収層の裏面での再結合低減が太陽電池の高効率化に必要となる。例えば、Si太陽電池では、裏面再結合を低減するために、p型Si光吸収層の裏面にAl層を堆積し、700～800℃で熱処理して低抵抗p型Si層( $p^+$ -Si)を形成している。光吸収層の裏面で $p$ - $p^+$ 層間のフェルミ準位の差による電界が生じ、障壁が形成される。この裏面の電界あるいは障壁をバックサーフェスフィールドと呼んでいる。バックサーフェスフィールドによって、光吸収層のp型Si内で生成された少数キャリア(電子)のうち裏面に向かうものが反射され、裏面電極部分での再結合が抑制される。従って、光電流が増加する。また、電圧印加によりp型Siから注入される電子と裏面電極から注入される正孔の裏面電極での再結合も低減するため開放端電圧が増加する。さらに、 $p^+$ 層が多数キャリアの正孔に対し低抵抗のオーミック電極として振る舞うので曲線因子も改善される。このようなバックサーフェスフィールド効果については、例えば、非特許文献3で開示されている。

#### 【0004】

また、特許文献4や非特許文献5で開示されているように、CIGS太陽電池では、光吸収層となるCIGS膜よりバンドギャップが大きい $\text{CuGaSe}_2$  (CGS) 層を裏面電極であるMo膜上に形成することにより、同様なバックサーフェスフィールド効果が得られる。

#### 【0005】

このように、太陽電池の効率向上には、光吸収層と裏面電極とのオーミック接触と、両者の界面でのキャリアの再結合の低減が重要となる。

【非特許文献1】W. Jaegermann, T. Loher, C. Pettenkofer, "Surface Properties of Chalcopyrite Semiconductors", Crystal Research Technology, p. 273 (1996) . 30

【非特許文献2】N. Kohara, S. Nishiwaki, Y. Hashimoto, T. Negami, T. Wada, "Electrical Properties of the  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2/\text{MoSe}_2/\text{Mo}$  Structure", Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 67, p.209 (2001) .

【非特許文献3】濱川圭弘、桑野幸徳共編「太陽エネルギー工学」、培風館、p.67 (1994) .

【特許文献4】特開平8-222750号公報

【非特許文献5】O. Lundberg, M. Bodegard, L. Stolt, "High Efficiency Thin Film Solar Cells with Low In Content Due to Thin  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  and Ga Grading", Proceedings of 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, p. 302 (2000) . 40

【非特許文献6】S. Nishiwaki, N. Kohara, T. Negami, T. Wada, "MoSe<sub>2</sub> Layer Formation at  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2/\text{Mo}$  Interfaces in High Efficiency  $\text{Cu(In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{)Se}_2$  Solar Cells", Japanese Journal of Applied Physics, vol. 37, p. L71 (1998) .

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0006】

CIGS等のSe系のカルコパイライト構造半導体では、 $\text{MoSe}_2$ を介してオーミック接触を実現している。 $\text{MoSe}_2$ 層は、CIGS膜形成中のMo膜とSeの反応で形成されるため、非特許文献6に開示されているように、CIGS膜の製造方法により $\text{MoSe}_2$ 層の配向性等の特性が異なる。従って、CIGS膜の製造方法によって、オーミック 50

接触とならない場合が生じる。また、太陽電池の製造に適したCIGS膜の高速形成では、MoとSeの反応時間が短縮されるため、MoSe<sub>2</sub>層が十分に形成されない場合がある。さらに、禁制帯幅が約1.4 eVで太陽電池の光吸収層に適したCuInS<sub>2</sub>のような硫化物では、MoとSの反応でMoS<sub>2</sub>が形成されるが、MoS<sub>2</sub>が絶縁体に近い高抵抗のため、CuInS<sub>2</sub>とMoS<sub>2</sub>とMoの組み合わせでは満足できるオーミック接触を示さない。従って、Moに限定されないが、裏面電極となる導電層と光吸収層となるカルコパイライト構造半導体層(CIGS膜やCuInS<sub>2</sub>膜)とのオーミック接触を形成することが、太陽電池の高効率化に求められる。

【0007】

また、バックサーフェスフィールドの形成は太陽電池の効率向上に有効であるが、MoSe<sub>2</sub>層は、導電型やキャリア濃度が不明であり、バックサーフェスフィールドを形成しているか判明していない。また、特許文献4と非特許文献5に開示されているようなCGS層は、禁制帯幅がInを固溶したCIGS膜より大きく、CIGS膜と同じp型の導電型を示すが、(1)CIGS膜とCGS層は同じカルコパイライト構造を有しているため、元素の相互拡散が容易に生じ、例えば、CIGS膜形成時にCGS層にInが拡散することで、CGS層がCIGS膜と一体化する、(2)CGS層はCIGS膜より高抵抗でキャリア濃度が低い、といった理由により、バックサーフェスフィールド効果が低減するという課題がある。

【0008】

さらに、Si太陽電池では、材料使用量の低減を図るためにp型Si光吸収層(基板)の薄板化が求められている。Si基板が薄くなると、Al拡散等によるp<sup>+</sup>層の膜厚制御が困難になることやAl拡散工程での基板の反りにより基板破損が生じる恐れがある。そのため、ドーピングで形成するp<sup>+</sup>層に代わるバックサーフェス層が求められている。

【0009】

こうした事情に鑑み、本発明は、高い変換効率を得るために好適な光吸収層およびバックサーフェス層を有する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】

【0010】

すなわち、本発明は、  
導電型がp型の第1の半導体層と、導電型がp型の第2の半導体層と、裏面電極としての導電層とを備え、各層がこの順番で積層されている太陽電池であって、  
第1の半導体層は、第2の半導体層よりも光入射側に位置する光吸収層であり、  
前記第1の半導体層と前記第2の半導体層の結晶構造が異なり、  
第1の半導体層の禁制帯幅E<sub>g1</sub>と第2の半導体層の禁制帯幅E<sub>g2</sub>とが、E<sub>g1</sub><E<sub>g2</sub>の関係を満たす、太陽電池を提供する。

【発明の効果】

【0011】

上記のように、第1の半導体層と導電層との間に、好適な第2の半導体層を挿入することにより、第2の半導体層と導電層との間のオーミック接触を形成することができる。また、第1の半導体層と第2の半導体層とで内部電界を形成できる。第1の半導体層の裏面または導電層の表面でのキャリア再結合が低減されるので、エネルギー変換効率が高い太陽電池を提供することができる。

【0012】

また、第1の半導体層と第2の半導体層の結晶構造が異なるため、第2の半導体層の上に第1の半導体層を形成する場合、または第1の半導体層の上に第2の半導体層を形成する場合において、元素の相互拡散を抑制できる。従って、第1および第2の半導体層のキャリア濃度の変化や欠陥の生成等を抑制でき、第1の半導体層と第2の半導体層のヘテロ接合によるバックサーフェスフィールドや導電層とのオーミック接触を保持できる。

【0013】

上記第2の半導体層は、酸化物、窒化物および硫化物からなる群より選ばれる少なくとも

も1つ、または上記群より選ばれる2つ以上の固溶体から構成されうる。例えば、第1の半導体層がカルコパイライト構造半導体やSiからなる場合、第1の半導体層と上記化合物との反応性が小さいため、上記化合物は第1および第2の半導体層の電気的あるいは構造的特性を阻害しない。また、上記化合物の固溶体は、第1の半導体層の材料に対し、オーミック接触とバックサーフェスフィールド形成のために好適な材料となりうる。

【0014】

なお、本明細書中において、“結晶構造が異なる”とは、原子の周期的な配列が異なることを意味する。例えば、CuInSe<sub>2</sub>とCuGaS<sub>2</sub>は、13族元素と16族元素が異なるが、Cuと13族元素と16族元素の周期的な配列が同じカルコパイライト構造の結晶である。これに対しCdSは、同じ元素からなるが、CdとSの配列により、閃亜鉛構造とウルツサイト構造の結晶構造の異なる2種類の構造が存在する。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明の実施形態について図面を参照しながら説明するが、本発明はここで記述する実施形態のみに限定されるものではない。

【0016】

(第1実施形態)

図1は、本発明にかかる太陽電池の一例の断面模式図である。薄膜太陽電池10は、基板11、導電層12、第2の半導体層13、第1の半導体層14、窓層15および透明導電膜16を備えている。各要素は、上記の順番で積層されている。裏面電極としての導電層12は、基板11の反対側において外周部が露出しており、その露出した部分に裏面取り出し電極17aが配置されている。また、透明導電膜16の上に表面取り出し電極17bが配置されている。第1の半導体層14は、光吸収層として機能する。第1および第2の半導体層14、13の導電型は、いずれもp型である。窓層15は、n型半導体薄膜からなる。第1の半導体層14と窓層15との界面にpn接合が形成される。

20

【0017】

第1の半導体層14と第2の半導体層13の結晶構造は異なり、かつ第2の半導体層13の禁制帯幅E<sub>g2</sub>は第1の半導体層14の禁制帯幅E<sub>g1</sub>よりも大きい。第2の半導体層13は、導電層12と第1の半導体層14との良好なオーミック接触を実現するとともに、第1の半導体層14の裏面(光入射側とは反対側の主面)にバックサーフェスフィールドを形成する。このような第2の半導体層13を第1の半導体層14と導電層12とに介在させることで、薄膜太陽電池10のエネルギー変換効率が高まる。

30

【0018】

基板11としては、例えば、ガラスや金属板やポリイミド樹脂を用いることができる。金属板としては、ステンレス、Ti、Cr等を用いることができる。また、ステンレス、Ti等の金属板の上にガラス等の絶縁体を被覆した基板を用いることもできる。

【0019】

裏面電極となる導電層12としては、金属膜、具体的には、Mo、Ta、Cr、Ni、Tiまたはこれらの合金からなる金属膜を用いることができる。低抵抗の金属を裏面電極に用いることにより、薄膜太陽電池10のシリーズ抵抗を低減でき、変換効率が向上する。また、例えば、タンデム太陽電池の上部太陽電池のように、光吸収層となる第1の半導体層14で吸収されない長波長の太陽光を透過する必要がある場合は、透光性の導電層を用いてもよい。例えば、後述する透明導電膜16に好適な透明導電体を用いることができる。

40

【0020】

また、導電層12は、複数の導電体の薄膜、例えば、複数の異種金属膜が積層された金属膜からなってもよい。この場合、第2の半導体層14とオーミック接触を形成する第1の金属膜と、電流を集電する、第1の金属膜より低抵抗の第2の金属膜とからなる導電層12を用意することができる。接触と集電の2つの機能を複層の金属膜で分担することにより、良好なオーミック接触とシリーズ抵抗の低減を果たし、変換効率がさらに改善

50

される。具体的には、例えば、CrとMo、CrとTi、CrとCuとMo、NiCr合金とNi等の複層の金属膜を導電層12に用いることができる。

#### 【0021】

第2の半導体層13は、前述したように、酸化物、窒化物および硫化物からなる群より選ばれる1つで構成することができる。酸化物、窒化物または硫化物は、光吸収層に好適な半導体の禁制帯幅1~1.7eVより大きな禁制帯幅を有する半導体材料が多く、材料選択の幅が大きい。また、酸化物、窒化物または硫化物は反応性が小さいことから、太陽光の長時間照射に対し安定である材料が多い。具体的には、下記の酸化物、窒化物または硫化物を用いることができる。

#### 【0022】

第2の半導体層13は、CuO、Cu<sub>2</sub>O、Ag<sub>2</sub>O、NiO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuAlO<sub>2</sub>、CuGaO<sub>2</sub>およびCuInO<sub>2</sub>からなる群より選ばれる1つの酸化物によって構成することができる。また、上記酸化物群より選ばれる2つ以上を含む固溶体、例えば、(Cu, Ag)<sub>2</sub>OやCu(Al, Ga)O<sub>2</sub>等を用いることもできる。

#### 【0023】

また、第2の半導体層13は、GaN、AlNおよびInNからなる群より選ばれる1つの窒化物によって構成することができる。また、上記窒化物群より選ばれる2つ以上を含む固溶体、例えば、(Ga, In)N等を用いることもできる。

#### 【0024】

また、第2の半導体層13は、Ag<sub>2</sub>S、CuS、Cu<sub>2</sub>S、NiS、FeSおよびFeS<sub>2</sub>からなる群より選ばれる1つの硫化物によって構成することができる。また、上記硫化物群より選ばれる2つ以上を含む固溶体、例えば、(Cu, Ag)<sub>2</sub>S等を用いることもできる。

#### 【0025】

固溶体に関していえば、酸化物と窒化物、酸化物と硫化物、窒化物と硫化物といった組み合わせも考えられるが、製造容易性を考慮すると、酸化物同士、窒化物同士または硫化物同士の固溶体が好ましい。

#### 【0026】

第1の半導体層14としては、例えば、11族、13族および16族元素からなるカルコパイライト構造半導体であるCuInSe<sub>2</sub>(CIS)や、CISのInの一部をGaで置換したCu(In, Ga)Se<sub>2</sub>(CIGS)や、CIGSのSeの一部をSで置換したCu(In, Ga)(Se, S)<sub>2</sub>(CIGSS)を用いることができる。これらのカルコパイライト構造半導体は、光吸収係数が大きいため、1~3μmの膜厚で太陽光をほぼ100%吸収できる。膜厚が小さいほどキャリアの輸送パスが短く、裏面電極での再結合の影響が大きい。それだけに、カルコパイライト構造半導体を第1の半導体層14に用いた薄膜太陽電池10は、光吸収層の裏面でのキャリア再結合の低減による高効率化の効果を得やすいといえる。

#### 【0027】

窓層15は、光吸収層である第1の半導体層14とは反対の導電型の半導体、つまり、n型半導体からなる。具体的には、例えば、CdS、ZnO、Zn(O, S)、Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O(0<x<1)等を用いることができる。また、これらの半導体薄膜の積層膜、例えば、CdSの上にZnOを積層した積層膜を窓層15に用いてもよい。

#### 【0028】

太陽光を透過し、励起されたキャリアを収集する透明導電膜16としては、近紫外域~近赤外域で透光性を有し、かつ導電性を有する材料からなる薄膜を用いることができる。具体的には、例えば、透光性IXO(X添加In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Xとして、Sn, Mn, Mo, Ti, Zn)、F添加SnO<sub>2</sub>、Al添加ZnO、Ga添加ZnO等を用いることができる。また、上記材料の複層膜を用いてもよい。

#### 【0029】

取り出し電極17a, 17bとしては、例えば、Al、Ag、Auを用いることができ

10

20

30

40

50

る。また、第2の半導体層13や透明導電膜16との密着性を向上させるために、AlとCr、AlとNi、AlとNiCr等の複層の金属膜を用いてもよい。

#### 【0030】

光吸収層である第1の半導体層14の裏面にバックサーフェスフィールドを形成するには、第2の半導体層13の禁制帯幅 $E_{g2}$ を第1の半導体層14の禁制帯幅 $E_{g1}$ よりも大きくするとよい。例えば、第1の半導体層14がCIS、CIGS、CIGSS等のカルコパイライト構造半導体で構成される場合、その禁制帯幅 $E_{g1}$ は1.0~2.5 eVの範囲内となる。従って、第2の半導体層13の材料としては、禁制帯幅 $E_{g2}$ が第1の半導体層14の禁制帯幅 $E_{g1}$ よりも大きくなる材料、例えば、 $Cu_2O$  ( $E_{g2}=2.2$  eV)、 $NiO$  ( $E_{g2}=3.7$  eV)、 $Fe_2O_3$  ( $E_{g2}=2.3$  eV)、 $CuAlO_2$  ( $E_{g2}=3.5$  eV)等を適宜選択することができる。また、GaNとInNの固溶体である $In_{1-x}Ga_xN$ は固溶率 $x$  ( $0 \leq x \leq 1$ )により、禁制帯幅 $E_{g2}$ を0.6 eVから3.5 eVまで変化させることができる。第1の半導体層14と第2の半導体層13のヘテロ接合により、内部電界(バックサーフェスフィールド)が生じ、薄膜太陽電池10の変換効率が向上する。

10

#### 【0031】

また、第1の半導体層14のキャリア濃度 $P_1$ と、第2の半導体層13のキャリア濃度 $P_2$ とが、 $P_1 \leq P_2$ の関係を満たすことが好ましい。さらに、第1の半導体層14の抵抗率 $\rho_1$ と、第2の半導体層13の抵抗率 $\rho_2$ とが、 $\rho_1 \leq \rho_2$ の関係を満たすことが好ましい。 $P_1 \leq P_2$ の関係を満たす、または $\rho_1 \leq \rho_2$ の関係を満たす、もしくはその双方を満たすことで、バックサーフェスフィールド、つまり内部電界が大きくなり、第1の半導体層14と第2の半導体層13とのヘテロ接合界面の障壁が高くなる。これにより、裏面へのキャリアの輸送がいっそう抑制され、再結合を低減できる。また、第1の半導体層14と導電層12において、第2の半導体層13を介在させたことによる接触抵抗を小さくすることができる。

20

#### 【0032】

また、第2の半導体層13と導電層12とのオーミック接触を形成でき、かつ第1の半導体層14と第2の半導体層13とで十分な内部電界を形成するには、第2の半導体層13の厚さが10 nm以上1  $\mu$ m以下であることが好ましい。第2の半導体層13の厚さが不十分な場合、良好なオーミック接触およびバックサーフェスフィールドを形成できなくなる恐れがある。他方、第2の半導体層13の厚さが過剰になると、第2の半導体層13自体が抵抗体となり、薄膜太陽電池10のシリーズ抵抗増加を招き、却って効率が低下する恐れがある。

30

#### 【0033】

また、前述したように、導電層12は、単層または複層の金属膜で構成することができるが、中でも、第1の半導体層14と第2の半導体層13の積層構造に対し、オーミック接触を形成しうる金属膜を選択することができる。例えば、第1の半導体層14がCIGS、第2の半導体層13が $Cu_2O$ である場合、Mo膜からなる導電層12は、第1の半導体層14と良好なオーミック接触を形成し、薄膜太陽電池10の変換効率向上に寄与する。

40

#### 【0034】

なお、導電層12として、n型の透明導電膜を用いてもよい。なぜなら、n型の透明導電膜は低抵抗かつ高キャリア(電子)濃度( $n^+$ )を有しており、p型の第2の半導体層13との $n^+p$ 接合では、トンネル電流が流れ、キャリアの輸送を阻害しないからである。

#### 【0035】

以上記載したように、本実施形態の構成によれば、エネルギー変換効率の高い太陽電池を提供できる。

#### 【0036】

(第2実施形態)

50

光吸収層となるp型の第1の半導体層としてSiを用いても同様な効果が得られる。図2を参照しながら本発明にかかる太陽電池の他の一例について説明する。図2に示すSi太陽電池20は、導電層21、第2の半導体層22、第1の半導体層23、n型半導体層24および表面層25を備えている。各要素は、上記の順番で積層されている。n型半導体層24上には、一部が表面層25から露出するように、表面取り出し電極26が設けられている。第1の半導体層23および第2の半導体層22の導電型は、いずれもp型である。

#### 【0037】

裏面電極となる導電層21としては、例えば、Alを用いることができる。第2の半導体層22としては、第1実施形態で説明した材料を用いることができる。光吸収層となる第1の半導体層23としては、例えば、Bをドープしたp型の単結晶Siや多結晶Siを用いることができる。第1の半導体層23に対して、pn接合の相手となるn型半導体層24として、例えば、Pをドープした単結晶Siや多結晶Siを用いることができる。表面再結合を低減し、かつ光反射を低減する表面層25（反射防止膜）としては、例えば、 $\text{SiO}_2$ やSiNが用いられる。表面取り出し電極26として、例えば、Agが用いられる。

#### 【0038】

本実施形態のSi太陽電池20において、第1の半導体層23がSiで構成される場合、その禁制帯幅 $E_{g1}$ は約1.1 eVとなる。従って、第2の半導体層22には、禁制帯幅 $E_{g2}$ がそれ( $E_{g1}$ )より大きくなる材料、例えば、 $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $E_{g2} = 2.2 \text{ eV}$ )、 $\text{Ag}_2\text{O}$  ( $E_{g2} = 1.5 \text{ eV}$ )、GaN ( $E_{g2} = 3.5 \text{ eV}$ )等を適宜選択すればよい。第1の半導体層24と第2の半導体層22とのヘテロ接合により、内部電界（バックサーフェスフィールド）が生じ、Si太陽電池20の変換効率が向上する。

#### 【0039】

Si太陽電池20では、第1の半導体層23が基板を兼ねている。Si基板を200  $\mu\text{m}$ 以下に薄板化した場合、従来のSi太陽電池では、バックサーフェスフィールドを形成するためにSi基板の裏面にAlを拡散する工程で基板に反りが生じ、その後の工程で基板が破損する恐れがあった。

#### 【0040】

これに対し、本発明のSi太陽電池20によれば、バックサーフェスフィールドを形成するための第2の半導体層22として、Siと異なる材料を用いることが可能であり、低温で形成できる好適な材料を選択できるため、基板の反りを抑制し、太陽電池の製造の歩留まり向上を図ることができる。

#### 【0041】

##### （実施例1）

図1で説明した薄膜太陽電池10を以下に示す方法で製造した。

厚さ0.5 mmのステンレス基板の表面を厚さ0.3 mmのガラス膜で被覆し、これを基板11とした。

#### 【0042】

ガラス膜の上に、スパッタ法により、裏面電極となる第1の導電層としてMo膜を約0.4  $\mu\text{m}$ の厚さで堆積させた。スパッタは、Moをターゲットとして、Arガス雰囲気中でDC 1 kWを印加することにより行った。さらに、Mo膜の上に第2の導電層として、Cr膜を約0.1  $\mu\text{m}$ の厚さで堆積させた。Cr膜は、金属Crを蒸着源として電子ビーム蒸着により形成した。

#### 【0043】

次に、Mo膜およびCr膜からなる導電層12の上に、第2の半導体層13として、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 膜を形成した。 $\text{Cu}_2\text{O}$ 膜の形成法の一例は以下の通りである。はじめに、金属Cuをターゲットとして、90%のArと10%の $\text{O}_2$ 雰囲気中で高周波パワー200 Wを印加してスパッタを行い、CuO膜を形成した。次に、このCuO膜を真空中で400、30分加熱して $\text{Cu}_2\text{O}$ 膜を形成した。

10

20

30

40

50



## 【0044】

光吸収層となる第1の半導体層14として、CIGS膜を蒸着法により形成した。蒸着は、Cu、In、Ga、Seの各蒸発源からの蒸着レートを制御して、最高基板温度550で行った。形成したCIGS膜の厚さは約2 $\mu$ mであった。形成したCIGS膜の組成比Ga/(In+Ga)は約0.3であった。

## 【0045】

次に、窓層15として、複層の半導体膜を形成した。まず、約70nmの厚さのCdS膜を化学析出法により堆積させた。化学析出法は、硝酸Cd、チオ尿素およびアンモニアを含む水溶液を約80に温め、CIGS膜を上記水溶液に浸漬することにより行った。さらに、CdS膜の上に約80nmの厚さのZnO膜をスパッタ法で形成した。スパッタ法は、ZnO焼結体をターゲットとして、Arガス雰囲気中でRF400Wを印加することにより行った。

## 【0046】

次に、スパッタ法により、透明導電膜16として、ITO膜を約150nmの厚さで堆積させた。スパッタは、SnO<sub>2</sub>を10wt%含有したITO焼結体をターゲットに用い、Arの雰囲気中でRF400Wを印加することにより行った。

## 【0047】

最後に、取り出し電極17として、NiCrとAuの積層膜を電子ビーム蒸着法で形成した。NiCrとAuの厚さは各々50nmと300nmであった。

## 【0048】

以上のようにして、Cu<sub>2</sub>O層の厚さが10nmのCIGS薄膜太陽電池と、Cu<sub>2</sub>O層の厚さが200nmのCIGS薄膜太陽電池とを製造した。比較のために、Cu<sub>2</sub>O層を有さないCIGS薄膜太陽電池も製造した。なお、比較例のCIGS薄膜太陽電池では、裏面電極となる導電層として、基板上にMo膜のみを堆積させた。

## 【0049】

一方、Cu<sub>2</sub>O膜の結晶構造を調べるために、Cr/Mo電極上に形成されたCu<sub>2</sub>O膜のX線回折を測定した。図3にCuをX線源として測定したX線回折パターンを示す。Mo、Crおよび一部Cu以外は全てCu<sub>2</sub>Oで指数づけられる回折ピークとなっており、CuO相は存在しないことがわかる。Cuの回折ピークは、CuO膜を真空中で加熱する過程で、還元が促進し、Cu<sub>2</sub>OからCuに変化した結果である。Cr/Mo電極膜とCu<sub>2</sub>O膜との積層膜を塩酸でエッチングしたところ、Cu<sub>2</sub>O膜が除去され、Cr電極の上に薄いCu層が存在することが確認された。従って、製造した薄膜太陽電池では、第2の半導体層13としてのCu<sub>2</sub>O膜と、Cu/Cr/Mo積層膜からなる導電層12とが積層されている。

## 【0050】

次に、Cu<sub>2</sub>O膜の禁制帯幅を調べるために、ガラス基板上にCu<sub>2</sub>O膜を先に説明したのと同様な工程で形成し、光透過特性を測定した。図4に光透過特性から算出した光吸収係数と光子エネルギー $h\nu$ の積の2乗の、光子エネルギー $h\nu$ に対する変化を示す。切片からCu<sub>2</sub>O膜の禁制帯幅は約2.2eVであった。製造した薄膜太陽電池に用いたCIGS膜の禁制帯幅はフォトルミネッセンス測定から約1.1eVであり、光吸収層となる第1の半導体層(CIGS膜)より第2の半導体層(Cu<sub>2</sub>O膜)の禁制帯幅が大きいことを確認した。

## 【0051】

また、同様の方法でガラス上に形成したCu<sub>2</sub>O膜を用い、Cu<sub>2</sub>O膜の電気特性を調べた。ゼーベック効果を調べたところ、Cu<sub>2</sub>O膜がp型半導体であることが確認できた。また、抵抗率の測定から、Cu<sub>2</sub>O膜の抵抗率は10 $\cdot$ cmであった。CIGS膜の抵抗率は100 $\cdot$ cmであり、光吸収層となる第1の半導体層(CIGS膜)より第2の半導体層(Cu<sub>2</sub>O膜)の抵抗率が小さいことを確認した。また、Cu<sub>2</sub>O膜とCIGS膜の抵抗率からキャリア濃度は、各々10<sup>17</sup>~10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup>と10<sup>15</sup>~10<sup>16</sup>/cm<sup>3</sup>であり、光吸収層となる第1の半導体層(CIGS膜)より第2の半導体層(Cu<sub>2</sub>O膜)の

キャリア濃度が高いことを確認した。

【0052】

次に、製造した薄膜太陽電池に、疑似太陽光 ( $1\text{ kW/m}^2$ , AM1.5) を照射し、電流 - 電圧特性を測定した。結果を図5に示す。Cu<sub>2</sub>O膜なしの比較例の薄膜太陽電池に比べ、Cu<sub>2</sub>O膜が10nmの薄膜太陽電池では開放電圧V<sub>oc</sub> (横軸) が増加している。さらに、Cu<sub>2</sub>O膜が200nmの薄膜太陽電池では、開放電圧V<sub>oc</sub>と短絡電流密度J<sub>sc</sub> (縦軸) がともに増加している。第2の半導体層であるCu<sub>2</sub>O膜を備えることにより、裏面電極での再結合が低減し、オーミック接触が改善されることによりV<sub>oc</sub>とJ<sub>sc</sub>が増加したと考えられる。Cu<sub>2</sub>O膜なしの薄膜太陽電池の変換効率13.1%に対し、厚さ200nmのCu<sub>2</sub>O膜を具備した薄膜太陽電池では変換効率が14.8%に向上した。 10

【0053】

なお、Cu<sub>2</sub>O膜の厚さが10nmの薄膜太陽電池であっても、Cu<sub>2</sub>O膜なしの薄膜太陽電池に比べ、開放電圧が増加し、変換効率は0.6%向上した。第2の半導体層が太陽電池にもたらす効果は、膜厚とキャリア濃度の積に左右される。従って、本実施例のCu<sub>2</sub>Oより1桁以上低抵抗な半導体を用いるならば膜厚10nmでも十分な効果が得られる。つまり、第2の半導体層として、CuO、Ag<sub>2</sub>O、NiO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuAlO<sub>2</sub>、CuGaO<sub>2</sub>、CuInO<sub>2</sub>のp型酸化物薄膜やGaN、AlN、InNのp型窒化物薄膜やAg<sub>2</sub>S、CuS、Cu<sub>2</sub>S、NiS、FeS、FeS<sub>2</sub>のp型硫化物薄膜や、また、(Cu, Ag)<sub>2</sub>OやCu(Al, Ga)O<sub>2</sub>や(Ga, In)Nや(Cu, Ag)<sub>2</sub>S等の固溶体からなる群のうち、好適な禁制帯幅と、好適なキャリア濃度または抵抗率とを有する材料を選んで用いることにより、厚さ200nmのCu<sub>2</sub>O膜の場合と同様な結果が得られる。 20

【0054】

なお、本実施例では、裏面電極となる導電層として、Cu/Cr/Mo積層膜を用いたが、Moを使用しないCu/Crを用いても同様な結果が得られる。Crの抵抗率を改善するために、Cu/Cr/Mo積層膜におけるMoの代わりに、Ti、Cu等を用いても同様な結果が得られる。

【0055】

(実施例2)

図2で説明したSi太陽電池20は、以下に示す方法で製造することができる。  
p型Si単結晶基板の第1主面(表面)からPを拡散させて表層部を補償し、n型半導体層24を形成する。次に、n型半導体層24の上に、反射防止膜25としてのSiN膜を、例えばCVD法によって形成する。SiN膜の上にAgペーストを印刷し、印刷したAgペーストを焼結することによって、パターン化した表面取り出し電極26を形成する。焼結によりAgがSiN膜内を通じてSi表面へ拡散し、表面取り出し電極26とn型Si半導体層24とのオーミック接触が形成される。一方、第2主面(裏面)に、実施例1と同様の方法で、第2の半導体層22としてのCu<sub>2</sub>O膜を堆積させ、さらに、その第2の半導体層22の上に、Alペーストを印刷し、印刷したAlペーストを焼結することにより、裏面電極としてのAl層21を形成する。以上のようにして、図2で説明したSi太陽電池20を製造することができる。もちろん、Si単結晶基板に代えて、Si多結晶基板を用いてもよい。 40

【図面の簡単な説明】

【0056】

【図1】本発明の太陽電池の一例を示す断面模式図。

【図2】本発明の太陽電池の他の一例を示す断面模式図。

【図3】第2の半導体層であるCu<sub>2</sub>O膜のX線回折パターン。

【図4】Cu<sub>2</sub>O膜の光吸収係数と光子エネルギーの関係を示すグラフ。

【図5】本発明の太陽電池の電流 - 電圧特性を示すグラフ。

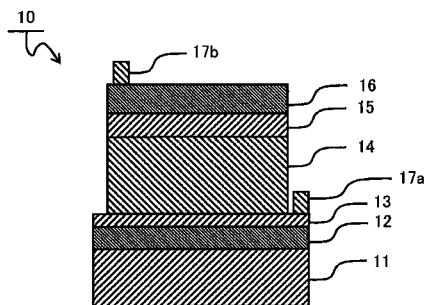
【符号の説明】

## 【 0 0 5 7 】

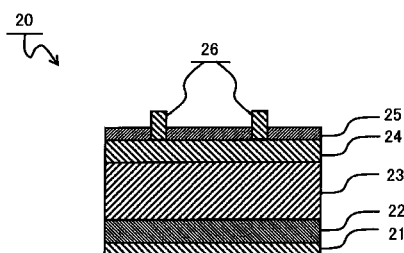
- 1 0 薄膜太陽電池
- 1 1 基板
- 1 2 裏面電極 ( M o 膜 )
- 1 3 第 2 の半導体層 ( C u <sub>2</sub> O 膜 )
- 1 4 第 1 の半導体層 ( C I G S 膜 )
- 1 5 窓層 ( C d S / Z n O 積層膜 )
- 1 6 透明導電膜 ( I T O 膜 )
- 1 7 a 裏面取り出し電極 ( N i C r / A u 積層膜 )
- 1 7 b 表面取り出し電極 ( N i C r / A u 積層膜 )
- 2 0 S i 太陽電池
- 2 1 裏面電極 ( A l 層 )
- 2 2 第 2 の半導体層
- 2 3 第 1 の半導体層 ( B 添加 S i 層 )
- 2 4 n 型半導体層 ( P 添加 S i 層 )
- 2 5 反射防止膜 ( S i O <sub>2</sub> 膜 )
- 2 6 表面取り出し電極 ( A g )

10

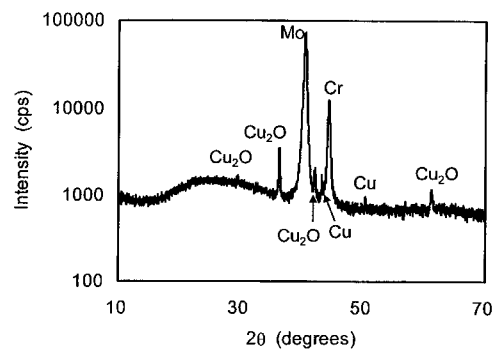
【 図 1 】



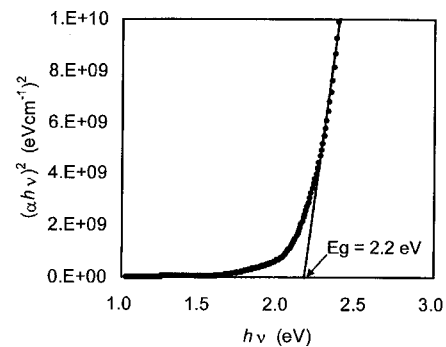
【 図 2 】



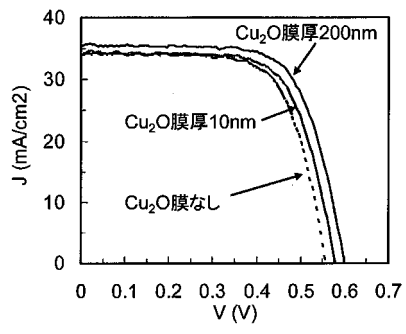
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 林 茂生  
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
- (72)発明者 橋本 泰宏  
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
- (72)発明者 島川 伸一  
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
- Fターム(参考) 5F051 AA08 AA10 CB15 DA07 FA04 FA06 GA02 GA06