

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>  
H01L 21/00  
H01L 31/18



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03178616.2

[43] 公开日 2004年2月18日

[11] 公开号 CN 1476052A

[22] 申请日 2003.7.17 [21] 申请号 03178616.2

[30] 优先权

[32] 2002.7.18 [33] JP [31] 209720/2002

[71] 申请人 佳能株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 近藤隆治 田村秀男 保野篤司

远山上 园田雄一 岩田益光

中山明哉 宫本祐介

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

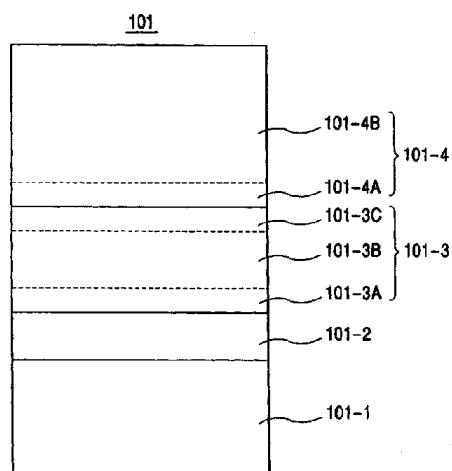
代理人 王永刚

权利要求书2页 说明书28页 附图7页

[54] 发明名称 叠层体形成方法以及光电器件的制造方法

[57] 摘要

一种叠层体形成方法是，以具有：在基体上边形成中间层的第1工序；和在所述中间层上边形成与所述基体的粘附力比所述中间层小且反射率比所述中间层大的金属层的第2工序，所述第2工序的途中增加所述金属层的形成速度为特征。由此，提供具有良好特性，即使在高温下、潮湿下、或连续长时间使用下等也有优良的反射特性和粘附性的叠层体的形成方法和光电器件的制造方法。



ISSN 1008-4274

1. 一种叠层体形成方法，其特征是具有：在基体上边形成中间层的第1工序；和在所述中间层上边形成与所述基体的粘附力比所述中间层小且反射率比所述中间层大的金属层的第2工序，所述第2工序的途中增加所述金属层的形成速度。

2. 按照权利要求1所述的叠层体形成方法，其特征是在所述基体上边以30nm以上且100nm以下的厚度形成所述中间层。

3. 按照权利要求1所述的叠层体形成方法，其特征是增加所述金属层的形成速度以前，将其形成速度规定为0.5nm/s以上4.0nm/s以下。

4. 按照权利要求1所述的叠层体形成方法，其特征是在所述中间层上边将所述金属层的厚度形成为1nm以上100nm以下时，增加所述金属层的形成速度。

5. 一种叠层体形成方法，其特征是具有：在被处理基体上边形成金属层的第一工序；和在所述金属层上边形成金属氧化物层的第二工序，在所述第一工序的途中减少所述金属层的形成速度，在所述第二工序的途中增加所述金属氧化物层的形成速度。

6. 按照权利要求5所述的叠层体形成方法，其特征是通过减少所述金属层的形成速度，将其形成速度调整为0.5nm/s以上4.0nm/s以下。

7. 按照权利要求5所述的叠层体形成方法，其特征是减少所述金属层的形成速度以后，将所述金属层的厚度形成为1nm以上100nm以下，在其上形成所述金属氧化物层。

8. 按照权利要求5所述的叠层体形成方法，其特征是增加所述金属氧化物层的形成速度以前，将其形成速度规定为0.05nm/s以上3.0nm/s以下。

9. 按照权利要求5所述的叠层体形成方法，其特征是在所述金属层上边将所述金属氧化物层的厚度形成为5nm以上50nm以下时，

增加所述金属氧化物层的形成速度。

10.按照权利要求 5 所述的叠层体形成方法，其特征是至少所述金属层的形成即将结束之前和所述金属氧化物层的形成刚开始以后，形成气氛中含有氧。

11.按照权利要求 10 所述的叠层体形成方法，其特征是从减少所述金属层的形成速度以后直到增加所述金属氧化物层的形成速度之前，形成气氛中含有氧。

12.一种光电器件的制造方法，其特征是具有：在基体上边形成中间层的第 1 工序；在所述中间层上边形成与所述基体的粘附力比所述中间层小且反射率比所述中间层大的金属层的第 2 工序；以及在所述金属层上边直接或介以金属氧化物层形成半导体层的第 3 工序，在所述第 2 工序的途中增加所述金属层的形成速度。

13.一种光电器件的制造方法，其特征是具有：在被处理基体上边形成金属层的第一工序；在所述金属层上边形成金属氧化物层的第二工序；以及在所述金属氧化物层上边形成半导体层的第三工序，在所述第一工序的途中减少所述金属层的形成速度，在所述第二工序的途中增加所述金属氧化物层的形成速度。

## 叠层体形成方法以及 光电器件的制造方法

### 技术领域

本发明是关于一种层叠中间层和金属层的叠层体形成方法，层叠金属层和金属氧化物层的叠层体形成方法，以及光电器件的制造方法。

### 现有技术

目前，对具有硅、硅锗、碳化硅的非晶半导体层，或含有由其微晶、多晶等构成的晶相的半导体层的光电器件而言，为了改善在长波长的收集效率，可利用在半导体层背面设置反射层的方法。该反射层在半导体材料的能带边缘附近其吸收减少的波长，即从 800nm 到 1200nm，呈现有效的反射特性是理想的。充分满足该条件的材料是金、银、铜、铝这样的金属或其合金等。

并且，在规定的波长范围，设置光学上透明的凹凸层，也完全实行光封闭，一般地说，采用在所述反射层与半导体层之间设置具有凹凸的金属氧化物层构成叠层体的办法，试图有效地利用反射光，改善短路电流密度  $J_{sc}$ 。通过设置这样的金属氧化物层，防止因光分路通过引起特性下降。并且，为了有效利用入射光改善短路电流，通过在半导体的光入射侧设置具有凹凸的金属氧化物层，试图增大入射光在半导体层中的光程。

例如，“P - IA - 15 a - Si/a - SiGe Multi - Bandgap Stacked Solar Cells With Bandgap Profiling”，Sannomiya et al., Technical Digest of the International PVSEC - 5, Kyoto, Japan, p.387, 1990 等论文中，记载采用由银原子构成凹凸的反射层和氧化锌层组合，达成光封闭效应引起短路电流增大。并且，特开

平 8-217443 号公报中，公开了通过含有锌离子和硝酸离子的水溶液发生的电解，均匀制作透射率优良的氧化锌薄膜的方法。

并且，特开平 6-204515 号公报中，记载着不锈钢基板/Ti/Ag/ZnO/Si 的构成，并把 Ti 层公开为「用作改善与基板的粘附性」。

为了比以往提高光电器件的特性，要求更加改善反射层、金属氧化物层等的特性。进而，在高温下、潮湿下、或连续长期使用光电器件的场合，串联使用这些光电器件，仅其局部受光照射的状态长时间继续的场合，对没有光照射的部分施加跟通常光电转换下发生的电位相反极性的电位的场合等，由于金属层的反射率降低、透明导电层的透射率降低、或与邻接层粘附力下降等原因，存在使光电转换特性和耐久性降低这样的问题。

### 发明内容

因此，本发明解决上述的课题，其目的在于提供一种具有更高的特性，即使在高温下、潮湿下、或连续长期使用下等，也具有优良的反射特性和粘附性的叠层体形成方法、所形成的叠层体、以及包括该叠层体的光电器件。

本发明提供一种叠层体形成方法，其特征是具有：在基体上边形成中间层的第 1 工序；和在所述中间层上边形成与所述基体的粘附力比所述中间层小且反射率比所述中间层大的金属层的第 2 工序，所述第 2 工序的途中增加所述金属层的形成速度。

本发明提供一种叠层体形成方法，其特征是具有：在被处理基体上边形成金属层的第一工序；和在所述金属层上边形成金属氧化物层的第二工序，在所述第一工序的途中减少所述金属层的形成速度，在所述第二工序的途中增加所述金属氧化物层的形成速度。

并且，本发明提供一种光电器件的制造方法，其特征是具有：在基体上边形成中间层的第 1 工序；在所述中间层上边形成与所述基体的粘附力比所述中间层小且反射率比所述中间层大的金属层的第 2

工序；以及在所述金属层上边直接或介以金属氧化物层形成半导体层的第3工序，在所述第2工序的途中增加所述金属层的形成速度。

进而，本发明提供一种光电器件的制造方法，其特征是具有：在被处理基体上边形成金属层的第一工序；在所述金属层上边形成金属氧化物层的第二工序；以及在所述金属氧化物层上边形成半导体层的第三工序，在所述第一工序的途中减少所述金属层的形成速度，在所述第二工序的途中增加所述金属氧化物层的形成速度。

设定所述中间层的厚度为30nm以上100nm以下是理想的。增加所述的形成速度以前，设定其形成速度为0.5nm/s以上4.0nm/s以下是理想的。所述中间层上边，在形成所述金属层为厚度1nm以上100nm以下的时刻，增加所述金属层的形成速度是理想的。通过减少所述金属层的形成速度，使其形成速度成为0.5nm/s以上4.0nm/s以下是理想的。使所述金属层的形成速度减少以后，形成所述金属层为1nm以上100nm以下的厚度，其上形成所述金属氧化物层是理想的。在增加所述金属氧化物层的形成速度以前，规定其形成速度为0.05nm/s以上3.0nm/s以下是理想的。在上述金属层上边，形成所述金属氧化物层为厚度5nm以上50nm以下的时刻，增加所述金属氧化物层的形成速度是理想的。至少所述金属层即将形成结束之前和所述金属氧化物层的形成刚开始之后，形成气氛中含有氧是理想的。从减少所述金属层的形成速度以后直到增加所述金属氧化物层的形成速度前，形成气氛中含有氧是理想的。

所述叠层体形成方法可以适当组合起来使用。并且所述光电器件也可以适当组合起来使用。

按照本发明最佳实施例形成的叠层体，以及利用上述叠层体作为基板的光电器件，具有很好的特性，即使高温下、潮湿下、或连续长时间使用下等也具有优良的反射特性和粘附性。

#### 附图说明

图1是表示按照本发明制造的叠层体一例的典型剖面图。

图 2 是表示按照本发明制造的光电器件一例的典型剖面图。

图 3 是表示本发明所用的金属、金属氧化物层形成装置一例的典型剖面图。

图 4 是表示本发明所用的半导体层形成装置一例的典型剖面图。

图 5 是表示本发明所用的光电器件形成装置一例的典型剖面图。

图 6 是表示本发明所用的光电器件形成装置一例的典型剖面图。

图 7 是表示本发明所用的金属氧化物层形成装置一例的典型剖面图。

#### 具体实施方式

为解决上述的课题，重复锐意研究的结果，本发明人找到：以具有：在基体上边形成中间层的第 1 工序，和在所述中间层上边形成与所述基体的粘附力比所述中间层小，反射率比所述中间层大的金属层的第 2 工序，所述第 2 工序的途中增加所述金属层的形成速度为特征的叠层体形成方法；按照以具有：在被处理基体上边形成金属层的第一工序；和所述金属层上边形成金属氧化物层的第二工序，在所述第一工序的途中减少所述金属层的形成速度，在所述第二工序的途中增加所述金属氧化物层的形成速度为特征的叠层体形成方法，形成的叠层体、以及使用所述叠层体作为基板的光电器件，具有良好特性，高温下、潮湿下、或连续长期使用下等也具有优良的反射特性和粘附性。

通过制成上述的构成，有以下的作用。

借助于形成中间层，比起在基体上边直接形成金属层的构成来，提高了层间的粘附力。因此，连续长时间使用的场合和高温潮湿下，也能抑制作为叠层体的功能降低。并且，把上述叠层体用作光电器件基板的场合，串联光电器件，仅其局部光照射的状态为长时间连

续的场合等，给没有光照射的部分，施加与通常光电转换中发生的电位相反极性的电位，因而即使这个条件下也能抑制特性的恶化。

就嵌入中间层的其他作用来说，可以举出给金属层和金属氧化物层的表面形状带来的影响。虽然其效果出现的详细原因不明，但是由于各层间的濡湿性的关系、界面自由能的差异等的因素，可以推测，与金属层的生长核发生频度、发生密度和在自生长核起的任意方向的金属层生长速度等变化有关。在把具有金属层的叠层体用作光电器件基板的场合，反射到达叠层体的光，半导体层具有成为再利用的反射层的作用。为了有效地发挥其作用，采用制成金属层和金属氧化物层的表面上具有凹凸构造的办法，延伸反射光在半导体层内的光程长度，有效增加可以再利用的光量。这里，如果中间层的厚度不足，随插入中间层带来的效果便不完全，如果中间层过厚，就使金属层或金属氧化物层表面凹凸形状的均匀性降低等，将难以生长光学上有效的凹凸形状。虽然该现象的原因不清楚，但可以认为，是因为在中间层表面上发生转移区等的不均匀区域。考虑到这些，通过把中间层的厚度作成适当的厚度，推测使金属层和金属氧化物层的表面凹凸形状成为均匀理想的形状。并且，为了提高粘附性，制成作为生长金属层或金属氧化物层表面凹凸形状的基底，估计中间层形成时，在一定温度以上保持形成面的温度，活跃地进行表面反应是重要的。

鉴于以上方面，本发明人反复锐意探讨的结果，中间层的厚度设定为 30nm 以上 100nm 以下是理想的，找出中间层的形成面温度规定为 300℃ 以上是理想的。

通过在中间层上边形成金属层的途中增加其形成速度，提高金属层与中间层的粘附性，进而也能改善金属层、金属氧化物层的表面。并且，在上述中间层上边，将上述金属层形成为厚度 1nm 以上 100nm 以下的时刻，增加上述金属层形成速度是理想的。

为了呈现提高上述金属层与中间层粘附性的这种效果，在中间层上形成金属层厚度为 1nm 以上的时刻，增加形成速度是理想的。并且，从生长金属层表面凹凸形状的呈现效果和生产率的观点来考



虑，可以举出增加速度以前形成的金属层厚度为 100nm 以下作为理想的范围。

上述金属层增加以前的形成速度设定为 4.0nm/s 以下是理想的，考虑到生产率的话，可以举出 0.5nm/s 以上作为理想的范围，上述金属层的形成面温度为 300℃ 以上是理想的。

之所以在中间层上边形成金属层的工序途中减少其形成速度在其上形成金属氧化物层，是为了提高金属层与金属氧化物层的粘附性，因此是理想的。特别是，形成速度减少以后，在形成金属层的气氛中含有氧的场合，使金属层的至少一部分氧化，由于防止金属原子从金属氧化物层中扩散等的效果，推测使界面构造的稳定化，而且提高与界面的粘附性。使上述金属层的形成速度降低以后，形成上述金属层为 1nm 以上 100nm 以下的厚度，其上边形成金属氧化物层是更理想的。为了发挥上述改善的效果，减少上述金属层的形成速度以后，设定为 4.0nm/s 以下是理想的，考虑到生产率，可以举出 0.5nm/s 以上作为理想的范围，金属层的形成面温度为 300℃ 以上是理想的。

为了呈现提高上述金属层与金属氧化物层的粘附性效果，减少形成速度以后形成的金属层厚度为 1nm 以上是理想的。并且，从生长金属层表面凹凸形状的效果出发和生产率的观点考虑，可以举出减少形成速度以后形成的金属层厚度为 100nm 以下作为理想的范围。

在金属层上边形成金属氧化物层的工序途中使其形成速度增加，对提高金属层与金属氧化物层的粘附性是理想的。在增加形成速度以前，形成金属氧化物层的气氛中含有氧则尤其理想。作为金属氧化物层一例，可以举出氧化锌，氧化锌带宽约 3.3eV，因而在可见光区是透明的，形成氧化锌的场合，锌原子侵入晶格间，由于晶格中氧原子的空格点等使其具有锌过剩型的构成，因为过剩的锌形成施主能级，起着具有适度导电性的透明导电层作用。这里，采用在金属层上边形成金属氧化物层的途中增加其形成速度的办法，与在金属层上边以固定形成速度形成金属氧化物层的场合比较，估计有助于提高金属

层与金属氧化物层的粘附性。可以认为这是因为采取最密构造及其类似构造的金属层与不采取最密构造的金属氧化物层之间构造的不同而造成的界面不匹配区域的形成受到了抑制。尤其是，增加形成速度以前，在金属氧化物层的形成气氛中含有氧的场合，氧化锌中的氧量与锌量之比接近理想配比，为了减少氧化锌中的过剩锌，特别是减少存在于晶格间的锌离子，可以认为降低了与金属层的接合区的氧化锌内晶格的应力。从发现上述效应，而且不降低作为透明导电层的功能的观点可以认为，就增加形成速度以前形成的金属氧化物层厚度来说，举出 5nm 以上 50nm 以下作为理想的范围。

为了实现抑制金属层与金属氧化物层形成不匹配区域的效果，就增加形成速度以前形成的金属氧化物层厚度来说，5nm 以上是理想的。从生产率的观点来考虑，增加形成速度以前形成的金属氧化物层厚度小是理想的。并且，增加形成速度前在含有氧的条件下形成金属氧化物层的场合，因为增加氧含有率，金属氧化物层的电阻率将增大，如果增加形成速度前所形成的金属氧化物层过厚，作为电阻率也就不能忽略。鉴于以上的情况，作为增加速度以前形成的金属层厚度，举出 50nm 以下作为理想的范围。

为了发挥上述改善的效果，增加前的金属氧化物层形成速度，在 3.0nm/s 以下是理想的，考虑到生产率，举出 0.05nm/s 以上作为理想的范围。金属氧化物层的形成面温度为 200℃ 以上。特别是，在比金属层形成面的温度还低的温度下进行形成金属氧化物层的场合，更加减轻叠层体形成后的内部应力，因而是理想的。

接着说明把本发明的叠层体用作基板的光电器件的构成要素。

图 1 和图 2 是表示本发明的基板和光电器件的一例的典型性剖面图。图中 101 是基板，102 是半导体层，103 是透明导电层，104 是集电极。并且，101-1 是基体，101-2 是中间层，101-3 是金属层，101-4 是金属氧化物层。这些都是基板 101 的构成部件。

(基体)

就基体 101-1 来说，合适采用金属、树脂、玻璃、陶瓷、半导

体等构成的板状部件或片状部件。其表面上具有微细凹凸也行。并且，通过把基体制成长方形，可以使用卷装进出法进行连续成膜。尤其具有不锈钢、聚酰亚胺等可挠性材料作为基体 101-1 的材料是合适的。

#### (中间层)

作为本发明构成要素的中间层 101-2，应选择与基体的粘附力比基体与金属层的粘附力还大，中间层与金属层的粘附力也良好的材质。并且，中间层可能给其上形成的金属层表面形状带来影响。通过选择具有满足上述条件的适合材料和厚度的中间层，就能够维持反射率，并在金属层或金属氧化物层的表面上，均匀地形成适当凹凸形状。作为中间层材料，可从过渡金属、金属氧化物中选择满足上述条件的材料，合适采用镍、铬、钛、ZnO、SnO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ITO (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SnO<sub>2</sub>) 等。对其形成方法而言，蒸涂、溅射、电沉积等方法合适的。

至于后述的实施例，设置了中间层的基体相当于被处理基体，但被处理基体不限于此。

#### (金属层)

金属层 101-3 具有作为电极的作用，和反射未被半导体层 102 吸收的光供半导体层 102 再利用的反射层的作用。就其材料来说，合适采用 Al、Cu、Ag、Au、CuMg、AlSi 等。就其形成方法来说，蒸涂、溅射、电沉积等方法合适的。金属层 101-3，其表面上具有凹凸是理想的。因此伸长反射光在半导体层 102 内的光程长度，能够增大短路电流。形成金属层的场合，在中间层和/或金属氧化物层接连的区域，减少金属层的形成速度的方法是理想的。并且，在于金属氧化物层接连的区域，形成气氛中含有氧也是理想的。

#### (金属氧化物层)

金属氧化物层 101-4 具有增大入射光和反射光的漫反射，伸长半导体层 102 内光程长度的作用。并且，中间层 101-2 和金属层 101-3 的元素发生向半导体层 102 的扩散或迁移，并具有防止光电

器件分路的作用。进而，金属氧化物层 101-4，与金属层 101-3 同样，其表面上具有凹凸是理想的。金属氧化物层 101-4 由 ZnO、ITO 等导电性氧化物构成是理想的，利用蒸涂、溅射、CVD、电沉积的方法形成是理想的。并且组合这些形成方法来进行也是适合的。也可以在这些导电性氧化物中添加改变导电率的物质。在形成金属氧化物层的场合，与金属层接连的区域，缩小金属氧化物层形成速度的方法是理想的。并且，在与金属层接连的区域，形成气氛中含有氧也是理想的。

用溅射法形成金属层、金属氧化物层的条件，给方法与气体种类和流量、内压、投入功率、形成速度、形成面的温度等带来很大影响。例如，用 DC 磁控溅射法，利用氧化锌靶形成氧化锌膜的场合，作为气体种类，举出 Ar、Ne、Kr、Xe、Hg、O<sub>2</sub> 等，流量因设备的大小和排气速度而异，但例如成膜空间的容积为 20 升时，流量从 1cm<sup>3</sup>/min（常态）到 100cm<sup>3</sup>/min（常态）是理想的。并且成膜时的内压为 10mPa 到 10Pa 是理想的。

并且用电沉积法形成由氧化锌构成的金属氧化物层的条件，在耐腐蚀性容器内，使用含有硝酸离子和锌离子的水溶液电沉积是理想的。硝酸离子和锌离子的浓度，在 0.001mol/l 到 1.0mol/l 范围内是理想的，在 0.01mol/l 到 0.5mol/l 范围内是更理想的，在 0.1mol/l 到 0.25mol/l 范围内则最理想。对于硝酸离子和锌离子的供给源没有特别限定，但也可以是双方离子供给源的硝酸锌，也可以是作为硝酸离子供给源的硝酸铵等的水溶性硝酸盐和作为锌离子供给源的硫酸锌等锌盐的混合物。进而，为了既抑制异常生长又提高粘附性，在这些水溶液里添加碳水化合物是理想的。碳水化合物的种类没有特别限定，然而可以使用葡萄糖、果糖等的单糖类，麦芽糖、蔗糖等的双糖类，糊精、淀粉等多糖类及其混合物。水溶液中碳水化合物的量，也按照碳水化合物的种类大致在 0.001g/l 到 300g/l 范围是理想的，在 0.005g/l 到 100g/l 范围是更理想的，在 0.01g/l 到 60g/l 范围是最理想的。用电沉积法形成由氧化锌构成的金属氧化物层的场合，在所述水

溶液中，把形成金属氧化物层的基体作为阴极，锌、铂、碳等作为阳极是理想的。这时通过负载电阻流动的电流密度为  $10\text{mA}/\text{dm}^2$  到  $10\text{A}/\text{dm}^2$  是理想的。

(基板)

用以上的方法，根据需要在基体 101-1 上边层叠中间层 101-2、金属层 101-3 和金属氧化物层 101-4，形成基板 101。并且，为了容易进行器件集成化，也可以在基板 101 上设置绝缘层

(半导体层)

就本发明的硅系列半导体和半导体层 102 的基本材料来说，使用非晶相或晶相，进而使用其混合相系列 Si。使用 Si 与 C 或 Ge 的合金而不用 Si 也无妨。半导体层 102 中同时含有氢和/或卤素原子。其较好含有量为 0.1~40 原子%。进而半导体层 102 含有氧和氮等也行。对假如半导体层为 p 型半导体层来说则含有 III 族元素，对设为 n 型半导体层来说则含有 V 族元素。对 p 型层和 n 型层的电特性而言，激活能 0.2eV 以下是理想的，0.1eV 以下最合适。并且对电阻率而言， $100\Omega\text{cm}$  以下是理想的， $1\Omega\text{cm}$  以下为最合适。多层光电池（具有多个 pin 结的光电器件）的场合，光入射侧附近的 pin 结的 i 型半导体层带隙较宽，随着变成较远的 pin 结的带隙变窄是理想的。并且 i 层内部，在其膜厚方向比中心靠近 p 型层有带隙极小值是理想的。光入射侧的掺杂层（p 型或 n 型层）或光吸收少的晶体性半导体，或带隙宽的半导体是适合的。对层叠二组 pin 结的多层电池的例子而言，作为 i 型硅系列半导体层组合，举出从光入射侧起为构成为（非晶半导体层、含有晶相的半导体层）、（含有晶相的半导体层、含有晶相的半导体层）的叠层。并且，对层叠三组 pin 结的光电器件的例子而言，作为 i 型硅系列半导体层组合，举出从光入射侧起为构成为（非晶半导体层、非晶半导体层、含有晶相的半导体层）、（非晶半导体层、含有晶相的半导体层、含有晶相的半导体层）、（含有晶相的半导体层、含有晶相的半导体层、含有晶相半导体层）的叠层。对 i 型半导体层而言，光（630nm）的吸收系数（ $\alpha$ ）为  $5000\text{cm}^{-1}$  以

上, 太阳能模拟器 (AM1.5,  $100\text{mW}/\text{cm}^2$ ) 产生的模拟太阳光照射下的光传导率 ( $\sigma_p$ ) 为  $10 \times 10^{-5}\text{S}/\text{cm}$  以上, 暗传导率 ( $\sigma_d$ ) 为  $10 \times 10^{-6}\text{S}/\text{cm}$  以下, 由恒定光电流法 (CPM) 获得的乌尔巴赫 (Urbach) 能量为  $55\text{meV}$  以下是理想的。对 i 型半导体层而言, 即使稍微成为 p 型或 n 型也能使用。

进一步对本发明构成元素的半导体层 102 进行说明, 图 5 是作为本发明半导体层的一例, 表示具有一组 pin 结的半导体层 102 的典型性剖面图。图中 102-1 是非晶 n 型半导体层, 进而, 层叠含有晶相的 i 型半导体层 102-2 和含有晶相的 p 型半导体层 102-3。在具有多个 pin 结的半导体层中, 其中至少一组上述构成是理想的。

#### (半导体层的形成方法)

为了形成本发明的硅系列半导体, 以及上述半导体层 102, 应用高频等离子 CVD 法。以下, 表示用高频 CVD 法, 形成半导体层 102 的合适工艺。

(1) 把成为减压状态的形成室 (真空室) 内减压到规定的压力。

(2) 向形成室内导入原料气体、稀释气体等的材料气体, 通过用真空泵使形成室内排气, 将形成室内设定为规定的压力。

(3) 用加热器设定基板 101 为规定温度。

(4) 用高频电源振荡的高频导入上述形成室。导入上述形成室的方法有, 或用波导管导入高频, 通过氧化铝陶瓷等的电介质窗口导入形成室内, 或用同轴电缆导入高频, 通过金属电极导入形成室内的方法。

(5) 形成室内激发等离子体, 分解原料气体, 在形成室内配置的基板 101 上边形成半导体层。根据需要, 多次重复该顺序形成半导体层 102。

就本发明的硅系列半导体, 以及上述半导体层 102 的形成条件来说, 可以举出, 形成室内的形成面温度为  $100 \sim 450^\circ\text{C}$ , 压力  $50\text{mPa} \sim 1500\text{Pa}$ , 高频功率为  $0.001 \sim 1\text{W}/\text{cm}^3$  作为合适的条件。

对适合于形成本发明硅系列半导体、以及上述半导体层 102 的原料气体而言，举出  $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{SiF}_4$  等含有硅原子的能气化的化合物。在制成合金系列的场合，把象  $\text{GeH}_4$  和  $\text{CH}_4$  等之类含有 Ge 和 C 的能气化的化合物添加到原料气体里是所希望的。原料气体由稀释气体稀释导入形成室内是所希望的。对稀释气体而言，举出  $\text{H}_2$  和 He 等。进而，也可以添加含有氮、氧等能气化的化合物作为原料气体乃至稀释气体。对用于将半导体层变成 p 型层的掺杂气体而言，使用  $\text{B}_2\text{H}_6$ 、 $\text{BF}_3$  等。并且，对用于将半导体层变成 n 型层的掺杂气体而言，使用  $\text{PH}_3$ 、 $\text{PF}_3$  等。形成晶相的薄膜、 $\text{SiC}$  等光吸收少或带隙宽大的层的场合，或增大稀释气体对原料气体的比例，或导入较高功率的高频是理想的。

#### (透明导电层)

透明导电层 103 为光入射侧的电极，同时通过适当设定其厚度，可以兼顾反射防止膜的比率。要求透明导电层 103，在半导体层 102 可能吸收的波长区域具有高透射率，并且电阻率低。较好为在 550nm 的透射率为 80% 以上，更好为 85% 以上是所希望的，对透明导电层 103 的材料而言，可以适当使用 ITO、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$  等。就其形成方法来说，蒸镀、CVD、喷涂、旋涂、浸渍等方法都是适合的。也可以在这些材料里添加使导电率变化的物质。

#### (集电极)

为了提高集电效率，在透明导电层 103 上边设置集电极 104。对其形成方法而言，利用掩模，采用溅射法形成电极图形的方法、印刷导电性膏或焊料膏的方法、用导电性膏固定金属丝的方法等都是合适的。

另外，根据需要，有时在光电器件的两面上形成保护层。同时也可以在光电器件的背面（光入射侧和相反一侧）等合用钢板等加强材料。

#### [ 实施例 ]

以下的实施例中虽然作为光电器件举出太阳能电池为例，具体

地说明本发明，但是这些实施例并不用来限定本发明的内容。

(实施例 1)

把由不锈钢 (SUS430BA) 构成的带状基体 304 (宽度 40cm, 长度 200m, 厚度 0.125mm) 充分脱脂、清洗以后, 使用图 3 的金属-金属氧化物层形成装置 301, 形成由中间层 101-2、金属层 (A) 101-3A、金属层 (B) 101-3B、金属层 (C) 101-3C、金属氧化物层 (A) 101-4A、金属氧化物层 (B) 101-4B 构成的基板。

图 3 是表示制造本发明光电器件的金属-金属氧化物层形成装置一例的剖面图。图 3 中所示金属-金属氧化物层形成装置 301 由通过气体阀连结基板输送容器 302、中间层形成用真空容器 311、金属层 (A) 形成用真空容器 312、金属层 (B) 形成用真空容器 313、金属层 (C) 形成用真空容器 314、金属氧化物层 (A) 形成用真空容器 315、金属氧化物层 (B) 形成用真空容器 316、以及基板收卷容器 303 构成。该半导体层形成装置 301 贯通各形成用真空容器, 安置带状基体 304。带状基体 304 从设于基板输送容器 302 的绕管放卷, 用基板收卷容器 303 卷绕到另外的绕管上。

各形成用真空容器内设置有靶作为阴极电极 341~346, 用直流电源 351~356 进行溅射, 可以在基体上边形成中间层 101-2、金属层 (A) 101-3A、金属层 (B) 101-3B、金属层 (C) 101-3C、金属氧化物层 (A) 101-4A、金属氧化物层 (B) 101-4B。并且将各形成用真空容器, 跟用于导入溅射气体的气体导入管 331~336 连接起来。

图 3 所示的金属和金属氧化物层形成装置 301 虽然具备 6 个形成用真空容器, 但是在以下的实施例中, 不需要用全部的形成用真空容器进行成膜, 可以与制造基板的层构成合并选择各形成用真空容器中在形成中的有无。并且, 构成是, 各形成用真空容器中, 设有用于调整基体 304 与放电空间的接触面积的, 图上未示出的成膜区域调整板, 通过调整, 可以调整各形成用真空容器中所形成的半导体层厚度。



在金属和金属氧化物层形成装置 301 内设置基体 304，将各形成用真空容器内的压力抽气直至 1.0mPa 以下。

接着，一面使真空抽气系统工作，一面从气体导入管 331~336 供给溅射气体。同时从图未示出的各阀门气体供给管，给各气体阀供给 50cm<sup>3</sup>/min（常态）的 Ar 气作为阀门气体。在该状态下，调整真空抽气系统的抽气能力，把各形成用真空容器内的压力调整到规定的压力。形成条件如表 1 所示。

各形成用真空容器内压力稳定的情况下，从基板输送容器 302 朝基板收卷容器 303 的方向，开始移动带状基体 304。一边移动带状基体 304，一边使各形成用真空容器内的红外线灯加热器工作，调整带状基体 304 的形成面温度使其达到表 1 所示的值。对阴极电极 341 而言，使用纯度 99.99 重量%的钛靶，对阴极电极 342~344 而言使用纯度 99.99 重量%的银靶，对阴极电极 345、346 而言使用纯度 99.99 重量%的氧化锌靶，给各阴极电极投入表 1 所示的溅射功率，在基体 304 上边，形成由钛构成的中间层 101-2（厚度 50nm，形成速度 1.5nm/s）、由银构成的金属层（A）101-3A（厚度 50nm，形成速度 1.5nm/s）、金属层（B）101-3B（厚度 750nm，形成速度 8.0nm/s）、金属层（C）101-3C（厚度 50nm，形成速度 1.5nm/s）、由氧化锌构成的金属氧化物层（A）101-4A（厚度 10nm，形成速度 1.0nm/s）、以及金属氧化物层（B）101-4B（厚度 2000nm，形成速度 10.0nm/s），形成带状基板（实施例 1-1）。

接着，使用图 4 所示的半导体层形成装置 201，按下面的顺序形成图 5 所示的 pin 型光电器件。图 5 是表示具有本发明硅系列半导体的光电器件一例的典型性剖面图。图中，对与图 1 同样的部件加上相同标号并省略说明。该光电器件的半导体层包括：非晶 n 型半导体层 102-1、含有晶相的 i 型半导体层 102-2、和含有晶相的 p 型半导体层 102-3。即，该光电器件是所谓 pin 型单电池光电器件。

图 4 是表示制造本发明硅系列半导体和光电器件的半导体层形成装置一例的典型性剖面图。图 4 所示的半导体层形成装置由基板输

送容器 202、半导体形成用真空容器 211~218、基板收卷容器 203 通过气体阀连结而构成。该半导体层形成装置 201 内，贯通各容器和各气体阀安置带状基板 204。带状基板 204 从设于基板输送容器 202 的绕管放卷，由基板收卷容器 203 卷绕到另外的绕管上。

各半导体形成用真空容器 211~218 各自具有形成室，通过给该形成室内的放电电极 241~248 施加高频电源 251~258 输出的高频功率，激发辉光放电，由此分解原料气体，在基板 204 上边形成半导体层。并且，在各半导体形成用真空容器 211~218 上，连接有用于导入原料气体和稀释气体的气体导入管 231~238。

图 4 所示的半导体层形成装置 201 具备 8 个半导体形成用真空容器，但以下的实施例中，不需要所有的半导体形成用真空容器中都激发辉光放电，可以与制造的光电器件的层构成一起选择各容器中辉光放电的有无。并且，在各半导体形成装置内，设置用于调整各形成室内的基板 204 与放电空间的接触面积的图中未示出的成膜区域调整板，以便可以通过对其调整，调整各容器内所形成的各半导体层厚度。

其次，基板输送容器 202 内，装有卷绕基板 204 的绕管，通过搬入侧的气体阀、半导体层形成用真空容器 211~218、搬出侧的气体阀，把基板 204 引到基板收卷容器 203，进行张力调整，使得带状基板 204 不会下垂。而且，基板输送容器 202、半导体层形成用真空容器 211~218、基板收卷容器 203，借助于由图未示出的由真空泵构成的真空抽气系统，抽真空到 1.0mPa 以下。

接着，一边让真空抽气系统工作，一边从气体导入管 231~235 向半导体层形成用真空容器 211~215 供给原料气体和稀释气体。

并且，从气体导入管给半导体层形成用真空容器 211~215 以外的半导体层形成用真空容器供应  $200\text{cm}^3/\text{min}$ （常态）的  $\text{H}_2$  气，同时从图未示出的各阀门气体供给管，给各气体阀供应  $500\text{cm}^3/\text{min}$ （常态）的  $\text{H}_2$  气作为阀门气体。该状态下，调整真空抽气系统的抽气能力，把半导体层形成用真空容器 211~215 内的压力调整到所要求的

压力。形成条件如表 2 所示。

半导体层形成用真空容器 211~215 内的压力稳定的情况下，从基板输送容器 202 朝基板收卷容器 203 的方向，开始移动基板 204。

接着，从高频电源 251~255，给半导体层形成用真空容器 211~215 内的放电电极 241~245 导入高频，在半导体层形成用真空容器 211~215 内的形成室中引起辉光放电，在基板 204 上边形成了非晶 n 型半导体层（厚度 50nm）、含有晶相的 i 型半导体层（厚度 1.5 $\mu$ m）、含有晶相的 p 型半导体层（厚度 10nm），形成光电器件（实施例 1-2）。

这里，给半导体层形成用真空容器 211 导入频率 13.56MHz、功率密度 5mW/cm<sup>3</sup> 的高频功率，给半导体层形成用真空容器 212~214 导入频率 60MHz、功率密度 300mW/cm<sup>3</sup> 的高频功率，给半导体层形成用真空容器 215 导入频率 13.56MHz、功率密度 30mW/cm<sup>3</sup> 的高频功率。接着，使用图未示出的连续模块化装置，把形成后的带状光电器件加工成 36cm $\times$ 22cm 的太阳能电池模块（实施例 1-3）。

（实施例 2）

接着，在形成金属层（C）101-3C 和金属氧化物层（A）101-4A 之际，除了没有导入氧以外都按照与实施例 1 同样的顺序，制成基板、光电器件、太阳能电池模块（实施例 2-1、实施例 2-2、实施例 2-3）。

（实施例 3）

接着，除了没有形成金属层（A）101-3A 以外都按照与实施例 1 同样的顺序，制成基板、光电器件、太阳能电池模块（实施例 3-1、实施例 3-2、实施例 3-3）。

（实施例 4）

接着，除了没有形成金属层（C）101-3C 以外都按照与实施例 1 同样的顺序，制成基板、光电器件、太阳能电池模块（实施例 4-1、实施例 4-2、实施例 4-3）。

（实施例 5）

接着，除了没有形成金属氧化物层(A) 101-4A 以外都按照与实施例 1 同样的顺序，制成基板、光电器件、太阳能电池模块（实施例 5-1、实施例 5-2、实施例 5-3）。

（比较例 1）

接着，除了没有形成中间层 101-2 以外都按照与实施例 1 同样的顺序，制成基板、光电器件、太阳能电池模块（比较例 1-1、比较例 1-2、比较例 1-3）。

（比较例 2）

接着，使金属层(A) 101-3A 和金属层(C) 101-3C 的形成速度成为与金属层(B) 101-3B 相同，进而除使金属氧化物层(A) 101-4A 的形成速度设为与金属氧化物层(B) 101-4B 相同以外，按照与实施例 1 同样的顺序，制成基板、光电器件、太阳能电池模块（比较例 2-1、比较例 2-2、比较例 2-3）。

首先，对 800nm 的光，进行按照实施例和比较例制成的基板反射率的测定。其次使用网带法（切口的间隙间隔 1mm，方块数 100），研究基体与金属层、金属氧化物层的粘附性。进而，在由实施例和比较例制成的光电器件上边，制作  $1\text{cm}^2$  大小的透明电极 100 个和集电极，形成子电池，利用太阳模拟器（AM1.5， $100\text{mW}/\text{cm}^2$ ），测定各个子电池的光电转换效率，研究光电转换效率的平均值和均匀性。进而，首先测定由实施例和比较例制成的太阳能电池模块的光电转换效率，设置在温度  $85^\circ\text{C}$ 、湿度 85% 的暗处，同时一边加上 10V 反偏压经过 500 小时后一边再次测定光电转换效率，研究高温潮湿下加反偏压引起光电转换效率的变化。表 3 中表示以上的结果。

如表 3 所示可知，本发明实施例 1~5 的基板、光电器件和太阳能电池模块，与比较例比较起来要优良。并且，用比较例 1 的基板的网带法剥离部分的样子进行 SEM 观察时，可以证实在不锈钢基体与银的金属层之间发生剥离。由以上可知，采用使用本发明叠层体的基板、光电器件、以及包括它的太阳能电池模块具有优良的特质。各项

目中，实施例 1 的基板、光电器件和太阳能电池尤其优越。

(实施例 6)

除使中间层 101-2 的厚度变化为 10nm、30nm、80nm、100nm、150nm 以外，都与实施例 1 同样制作基板和太阳能电池模块（实施例 6-1~6-5）。利用太阳模拟器（AM1.5, 100mW/cm<sup>2</sup>）测定制成的基板对 800nm 光的反射率、用网带法确认粘附性，以及太阳能电池模块的光电转换效率。将以上的结果跟没有形成中间层的条件下制成的比较例 1 的结果合并表示在表 4 里。

如表 4 所示可知，使用本发明叠层体的基板、光电器件、以及包括它的太阳能电池模块具有优良的特质。特别，可以知道中间层的厚度在 30nm 以上且 100nm 以下，在反射率、粘附性、光电转换效率方面具有优良的特征。

(实施例 7)

除使金属层 (A) 101-3A 的形成速度变化为 0.3nm/s、0.5nm/s、1.0nm/s、2.0nm/s、4.0nm/s、5.0nm/s 以外，都与实施例 1 同样制作基板和太阳能电池模块（实施例 7-1~7-6）。测定制成的基板对 800nm 光的反射率、以及利用太阳模拟器（AM1.5, 100mW/cm<sup>2</sup>）测定太阳能电池模块的光电转换效率。进而，在温度 85℃、湿度 85% 的暗处，分别设置太阳能电池模块，同时一边施加 10V 反偏压，经过 500 小时以后，一边再次测定光电转换效率，研究高温潮湿下的加反偏压引起的光电转换效率的变化，将以上结果表示在表 5 里。

如表 5 所示可知，使用本发明叠层体的基板、光电器件、以及包括它的太阳能电池模块具有优良的特质。特别，可以知道金属层 (A) 的形成速度在 4.0nm/s 以下时，在反射率、光电转换效率、高温潮湿加反偏压试验方面也具有优良的特征。并且金属层 (A) 的形成速度在 0.5nm/s 以上时，可使形成时间比金属层 (B) 缩短，所以从生产率方面看也特别优越。

(实施例 8)

除使金属层 (C) 101-3C 的形成速度变化为 0.3nm/s、0.5nm/s、1.0nm/s、2.0nm/s、4.0nm/s、5.0nm/s 以外, 都与实施例 1 同样制作基板和太阳能电池模块 (实施例 8-1~8-6)。测定制成的基板对 800nm 光的反射率、以及利用太阳模拟器 (AM1.5, 100mW/cm<sup>2</sup>) 测定太阳能电池模块的光电转换效率。进而, 在温度 85℃、湿度 85% 的暗处, 分别设置太阳能电池模块, 同时一边施加 10V 反偏压, 经过 500 小时以后, 一边再次测定光电转换效率, 研究高温潮湿下的加反偏压引起的光电转换效率的变化, 将以上结果表示在表 6 里。

如表 6 所示可知, 使用本发明叠层体的基板、光电器件、以及包括它的太阳能电池模块具有优良的特质。特别, 可以知道金属层 (C) 101-3C 的形成速度在 4.0nm/s 以下时, 在反射率、光电转换效率、高温潮湿下加反偏压试验方面也具有优良的特征。并且金属层 (C) 101-3C 的形成速度在 0.5nm/s 以上时, 可使形成时间比金属层 (B) 101-3B 缩短, 所以从生产率方面看也特别优越。

#### (实施例 9)

除使金属氧化物层 (A) 101-4A 的形成速度变化为 0.03nm/s、0.05nm/s、3.0nm/s、5.0nm/s 以外, 都与实施例 1 同样制作基板和太阳能电池模块 (实施例 9-1~9-4)。测定制成的基板对 800nm 光的反射率、以及利用太阳模拟器 (AM1.5, 100mW/cm<sup>2</sup>) 测定太阳能电池模块的光电转换效率。进而, 在温度 85℃、湿度 85% 的暗处, 分别设置太阳能电池模块, 同时一边施加 10V 反偏压, 经过 500 小时以后, 一边再次测定光电转换效率, 研究高温潮湿下加反偏压引起的光电转换效率的变化, 将以上结果表示在表 7 里。

如表 7 所示可知, 使用本发明叠层体的基板、光电器件、以及包括它的太阳能电池模块具有优良的特质。特别, 可以知道金属氧化物层 (A) 101-4A 的形成速度在 3.0nm/s 以下时, 在反射率、光电转换效率、高温潮湿加反偏压试验方面也具有优良的特征。并且金属氧化物层 (A) 101-4A 的形成速度在 0.05nm/s 以上时, 可使形成时

间比金属氧化物层(B) 101-4B 缩短, 所以从生产率方面看也特别优越。

### (实施例 10)

使用图 4 所示的半导体层形成装置 201, 按以下的顺序形成图 6 所示的光电器件。图 6 是表示具有本发明硅系列薄膜的光电器件一例的剖面图。图中, 对与图 1 同样的构件附加相同标号并省略说明。该光电器件的半导体层由非晶 n 型半导体层 102-1、102-4、含有晶相的 i 型半导体层 102-2、非晶 i 型半导体层 102-5、含有晶相的 p 型半导体层 102-3、102-6 构成。即, 该光电器件是所谓 pinpin 型双电池光电器件。

与实施例 1 同样, 制作基板 204, 安装到半导体层形成装置 201 内, 借助于由图未示出的真空泵组成的真空抽气系统, 把基板输送容器 202、半导体形成用真空容器 211~218、基板收卷容器 203 抽真空直至 1.0mPa 以下。

其次, 一面使真空抽气系统工作, 一面从气体导入管 231~238 向半导体形成用真空容器 211~218 供给原料气体和稀释气体。从图未示出的各阀门气体供给管, 给各气体阀供应  $500\text{cm}^3/\text{min}$  (常态) 的  $\text{H}_2$  气作为阀门气体。在该状态下, 调整真空抽气系统的抽气能力, 把半导体层形成用真空容器 211~218 内的压力调整到规定压力。关于半导体层形成用真空容器 211~215, 形成条件按实施例 1 同样的方法进行, 关于半导体层形成用真空容器 216~218 则如表 8 所示。

在半导体层形成用真空容器 211~218 内压力稳定的情况下, 从基板输送容器 202 朝基板收卷容器 203 的方向, 开始移动导电性基板 204。

其次, 从高频电源 251~258 给半导体层形成用真空容器 211~218 内的高频导入部 241~248 导入高频, 使半导体层形成用真空容器 211~218 内的形成室内激发辉光放电, 形成在导电性基板 204 上边形成有非晶 n 型半导体层 (厚度 50nm)、含有晶相的 i 型半导体

层（厚度  $1.5\mu\text{m}$ ）、含有晶相的 p 型半导体层（厚度  $10\text{nm}$ ）、非晶 n 型半导体层（厚度  $30\text{nm}$ ）、非晶 i 型半导体层（厚度  $300\text{nm}$ ）、含有晶相的 p 型半导体层（厚度  $10\text{nm}$ ）的光电器件。

这里，给半导体层形成用真空容器 211、216 导入频率  $13.56\text{MHz}$ 、功率密度  $5\text{mW}/\text{cm}^3$  的高频功率，给半导体层形成用真空容器 212、214 导入频率  $60\text{MHz}$ 、功率密度  $300\text{mW}/\text{cm}^3$  的高频功率，给半导体层形成用真空容器 215、218 导入频率  $13.56\text{MHz}$ 、功率密度  $30\text{mW}/\text{cm}^3$  的高频功率，给半导体层形成用真空容器 217 导入频率  $60\text{MHz}$ 、功率密度  $50\text{mW}/\text{cm}^3$  的高频功率。接着采用图未示出的连续模块化装置，把形成了带状的光电器件加工成  $36\text{cm} \times 22\text{cm}$  的太阳能电池模块（实施例 10）。

利用太阳模拟器（AM1.5， $100\text{mW}/\text{cm}^2$ ）测定上述那样制作的太阳能电池模块的光电转换效率的结果，与实施例 1 的单太阳能电池模块比较，光电转换效率值表示 1.15 倍。并且剥离试验、温湿度试验方面也显示良好的结果。由以上可知，使用本发明叠层体的基板、光电器件、以及包括它的太阳能电池模块，具有优良的特质。

#### （实施例 11）

首先，利用图 3 的金属和金属氧化物层形成装置，与实施例 1 同样形成中间层 101-2、金属层（A）101-3A、金属层（B）101-3B、金属层（C）101-3C、金属氧化物层（A）101-4A，然后利用图 7 的金属氧化物层形成装置，形成金属氧化物层（B）101-4B，制成基板。

图 7 是表示制造本发明光电器件基板的金属氧化物层形成装置一例的典型性剖面图。对图 7 所示的金属氧化物层形成装置 701 来说，由输送辊 702、金属氧化物层形成容器 711、水洗容器 713、干燥容器 715、以及收卷辊 703 构成。该金属氧化物层形成装置 701 内，贯穿各容器配置带状的基体 704。带状基体 704，从设于输送辊 702 上的绕管放卷，被收卷辊 703 上另一个绕管收卷。金属氧化物层形成容器 711 内，配备锌的对置电极 721，该对置电极 721 与图未示



出的负载电阻和电源 731 连接起来。并且，现在已经使用图未示出的加热器和热电偶，边监视温度边进行金属氧化物层形成容器 711 内水溶液温度的调整。并且在水洗容器 713，用图未示出的超声波装置边流动清洗基板表面的水溶液，在水洗容器出口侧，用纯水喷射器 714 进行纯水清洗，在干燥容器 715 里，使用红外线加热器 716 将基板表面干燥。

在把金属氧化物层形成容器 711 内的水溶液配成锌离子浓度 0.2mol/l、PH = 5.0、水溶液温度 80℃、糊精浓度 0.05g/l 的情况下开始搬运基体，进行由氧化锌构成的金属氧化物层（B）的形成。这时，流到对置电极 721 的电流密度为 200mA/dm<sup>2</sup>，氧化锌的形成速度为 10nm/s。

使用形成带状的基板，与实施例 10 同样地作成 pinpin 型双电池的太阳能电池模块（实施例 11）。

实施例 11 中作成的太阳能电池模块，在粘附性、初始转换效率、对温湿度试验或高温潮湿加反偏压试验的耐久性方面都是优越的。由以上可知，使用本发明叠层体的基板、光电器件、以及包括它的太阳能电池模块具有优良的特质。

[表 1]

311 的形成条件	原料气体	Ar: 50cm <sup>3</sup> /min (常态)
	形成面的温度	400℃
	压力	0.3Pa
	溅射功率	0.5KW
312 的形成条件	原料气体	Ar: 50cm <sup>3</sup> /min (常态)
	形成面的温度	400℃
	压力	0.3Pa
	溅射功率	0.4KW
313 的形成条件	原料气体	Ar: 50cm <sup>3</sup> /min (常态)
	形成面的温度	400℃
	压力	0.3Pa
	溅射功率	3.0KW
314 的形成条件	原料气体	Ar: 50cm <sup>3</sup> /min (常态) O <sub>2</sub> : 10cm <sup>3</sup> /min (常态)
	形成面的温度	350℃
	压力	0.3Pa
	溅射功率	0.4KW
315 的形成条件	原料气体	Ar: 50cm <sup>3</sup> /min (常态) O <sub>2</sub> : 10cm <sup>3</sup> /min (常态)
	形成面的温度	350℃
	压力	0.3Pa
	溅射功率	1.0KW
316 的形成条件	原料气体	Ar: 50cm <sup>3</sup> /min (常态)
	形成面的温度	350℃
	压力	0.3Pa
	溅射功率	7.0KW

[表 2]

211 的形 成条件	原料气体	SiH <sub>4</sub> : 20cm <sup>3</sup> /min (常态) H <sub>2</sub> : 100cm <sup>3</sup> /min (常态) PH <sub>3</sub> (用 H <sub>2</sub> 稀释到 2%): 30cm <sup>3</sup> /min (常态)
	形成面的 温度	300℃
	压力	100Pa
212~214 的 形成条件	原料气体	SiH <sub>4</sub> : 30cm <sup>3</sup> /min (常态) SiF <sub>4</sub> : 100cm <sup>3</sup> /min (常态) H <sub>2</sub> : 500cm <sup>3</sup> /min (常态)
	形成面的 温度	300℃
	压力	100Pa
215 的形 成条件	原料气体	SiH <sub>4</sub> : 10cm <sup>3</sup> /min (常态) H <sub>2</sub> : 800cm <sup>3</sup> /min (常态) BF <sub>3</sub> (用 H <sub>2</sub> 稀释到 2%): 100cm <sup>3</sup> /min (常态)
	形成面的 温度	200℃
	压力	150Pa

[表 3]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例 1	比较例 2
反射率	全反射	1	0.96	0.95	1.01	0.98	0.96	0.90
	漫反射	1	0.97	0.95	0.98	1.00	0.89	0.90
网带法		1	0.98	0.97	0.96	0.98	0.81	0.95
光电转换效率平均值		1	0.97	0.96	1.01	1.00	0.90	0.91
光电转换效率均匀性		1	1.02	1.05	1.04	1.06	1.20	1.08
高温潮湿加反偏压试验后光电转换效率的变化		1.0	1.0	0.97	0.96	0.95	0.88	0.92

反射率是将实施例 1 的值归一化后的值

网带法是将实施例 1 中没剥离的方块数归一化后的值

光电转换效率平均值是将实施例 1 的值归一化后的值

光电转换效率均匀性是将实施例 1 的标准偏差值归一化后的值

高温潮湿加反偏压试验后光电转换效率的变化是试验后的效率/初始效率的值

[表 4]

	中间层厚度	反射率		网带法	光电转换效率
		全反射	漫反射		
比较例 1	0nm	0.92	0.89	0.81	0.90
实施例 6-1	10nm	0.95	0.92	0.96	0.95
实施例 6-2	30nm	1.02	0.98	1	0.98
实施例 1	50nm	1	1	1	1
实施例 6-3	80nm	1.03	0.98	1	1.02
实施例 6-4	100nm	0.98	1.02	1	1.00
实施例 6-5	150nm	0.96	0.98	1	0.96

反射率是将实施例 1 的值归一化后的值

网带法是将实施例 1 中没剥离的方块数归一化后的值

光电转换效率是将实施例 1 的值归一化后的值

[表 5]

	金属层 (A) 的形 成速度	反射率		光电转换 效率	高温潮湿加 反偏压试验 后光电转换 效率的变化
		全反射	漫反射		
实施例 7-1	0.3nm/s	1.0	0.98	0.98	1.0
实施例 7-2	0.5nm/s	1.02	1.0	1.0	1.0
实施例 7-3	1.0nm/s	1.02	0.98	0.98	1.0
实施例 1	1.5nm/s	1	1	1	1.0
实施例 7-4	2.0nm/s	1.0	1.0	1.0	1.0
实施例 7-5	4.0nm/s	1.0	0.98	1.0	1.0
实施例 7-6	5.0nm/s	0.97	0.98	0.96	0.97

反射率是将实施例 1 的值归一化后的值

光电转换效率是将实施例 1 的值归一化后的值

高温潮湿加反偏压试验后光电转换效率的变化是试验后的效率/  
初始效率的值

[表 6]

	金属层 (C) 的 形成速度	反射率		光电转换 效率	高温潮湿加 反偏压试验 后光电转换 效率的变化
		全反射	漫反射		
实施例 8-1	0.3nm/s	1.02	1.0	1.0	1.0
实施例 8-2	0.5nm/s	1.0	0.98	0.98	1.0
实施例 8-3	1.0nm/s	1.04	0.98	0.98	1.0
实施例 1	1.5nm/s	1	1	1	1.0
实施例 8-4	2.0nm/s	1.0	1.02	1.0	1.0
实施例 8-5	4.0nm/s	1.0	1.0	1.0	1.0
实施例 8-6	5.0nm/s	0.98	0.96	0.96	0.98

反射率是将实施例 1 的值归一化后的值

光电转换效率是将实施例 1 的值归一化后的值

高温潮湿加反偏压试验后光电转换效率的变化是试验后的效率/  
初始效率的值

[表 7]

	金属氧化物 层(A) 的 形成速度	反射率		光电转 换效率	高温潮湿加反偏压 试验后光电转换效 率的变化
		全反射	漫反射		
实施例 9-1	0.03nm/s	0.96	1.0	0.98	1.0
实施例 9-2	0.05nm/s	1.0	0.98	0.98	1.0
实施例 9-3	0.1nm/s	1.02	0.98	1.0	1.0
实施例 1	1.0nm/s	1	1	1	1.0
实施例 9-4	3.0nm/s	1.02	1.02	1.04	1.0
实施例 9-6	5.0nm/s	0.96	0.96	0.95	0.98

反射率是将实施例 1 的值归一化后的值

光电转换效率是将实施例 1 的值归一化后的值

高温潮湿加反偏压试验后光电转换效率的变化是试验后的效率/  
初始效率的值

[表 8]

216 的形成条件	原料气体	SiH <sub>4</sub> : 20cm <sup>3</sup> /min (常态) H <sub>2</sub> : 100cm <sup>3</sup> /min (常态) PH <sub>3</sub> : (用 H <sub>2</sub> 稀释到 2%): 50cm <sup>3</sup> /min (常态)
	形成面的温度	300℃
	压力	100Pa
217 的形成条件	原料气体	SiH <sub>4</sub> : 300cm <sup>3</sup> /min (常态) H <sub>2</sub> : 4000cm <sup>3</sup> /min (常态)
	形成面的温度	300℃
	压力	800Pa
218 的形成条件	原料气体	SiH <sub>4</sub> : 10cm <sup>3</sup> /min (常态) H <sub>2</sub> : 800cm <sup>3</sup> /min (常态) BF <sub>3</sub> (用 H <sub>2</sub> 稀释到 2%): 100cm <sup>3</sup> /min (常态)
	形成面的温度	200℃
	压力	160Pa

图 1

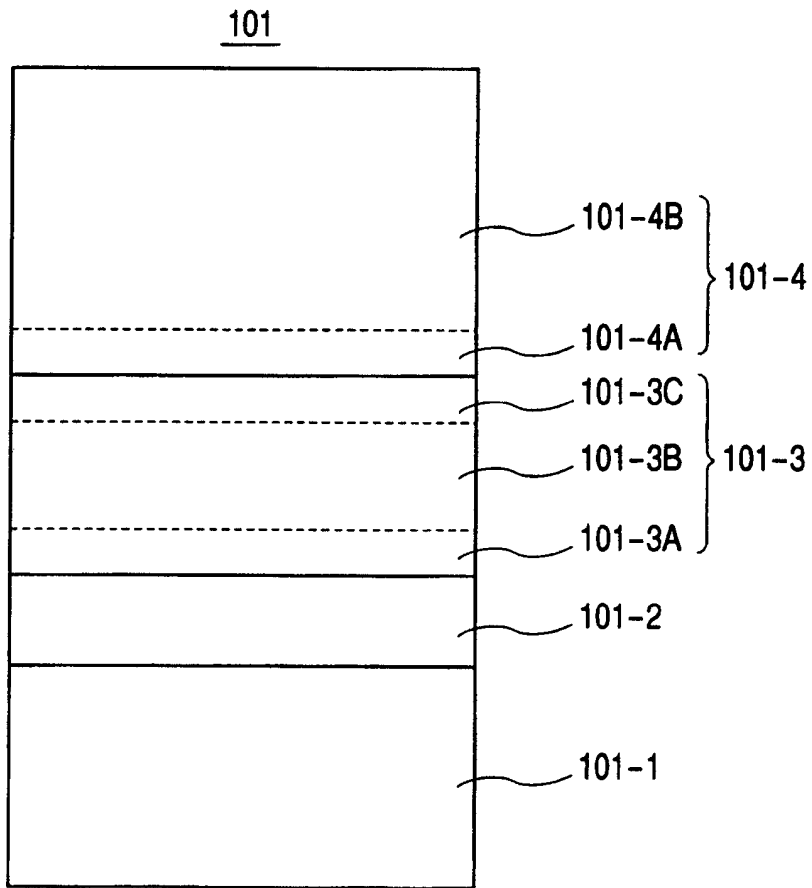




图 2

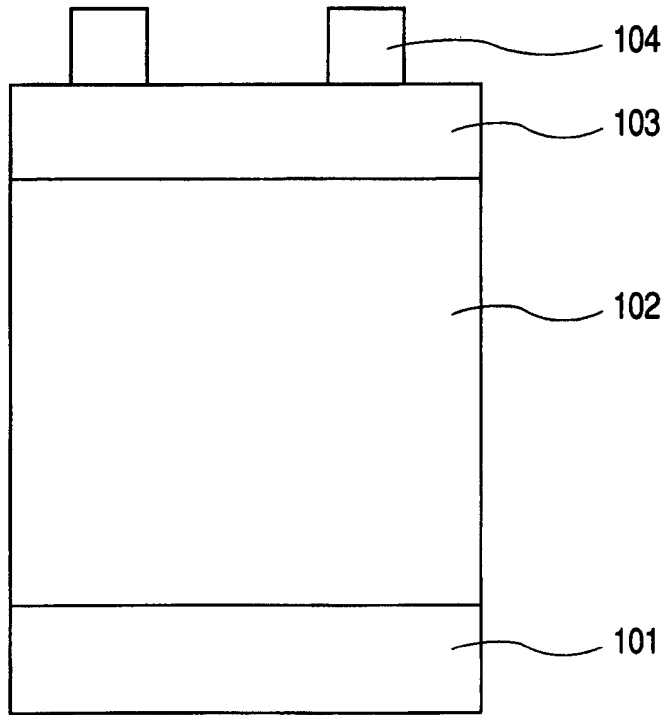


图 3

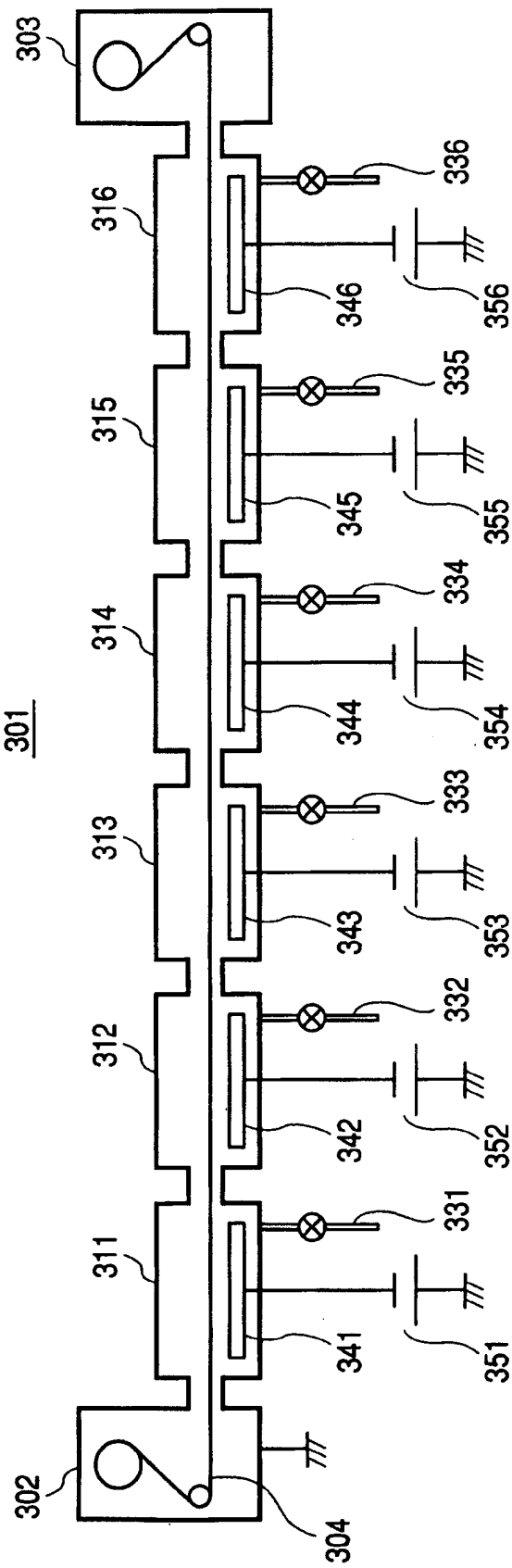


图 4

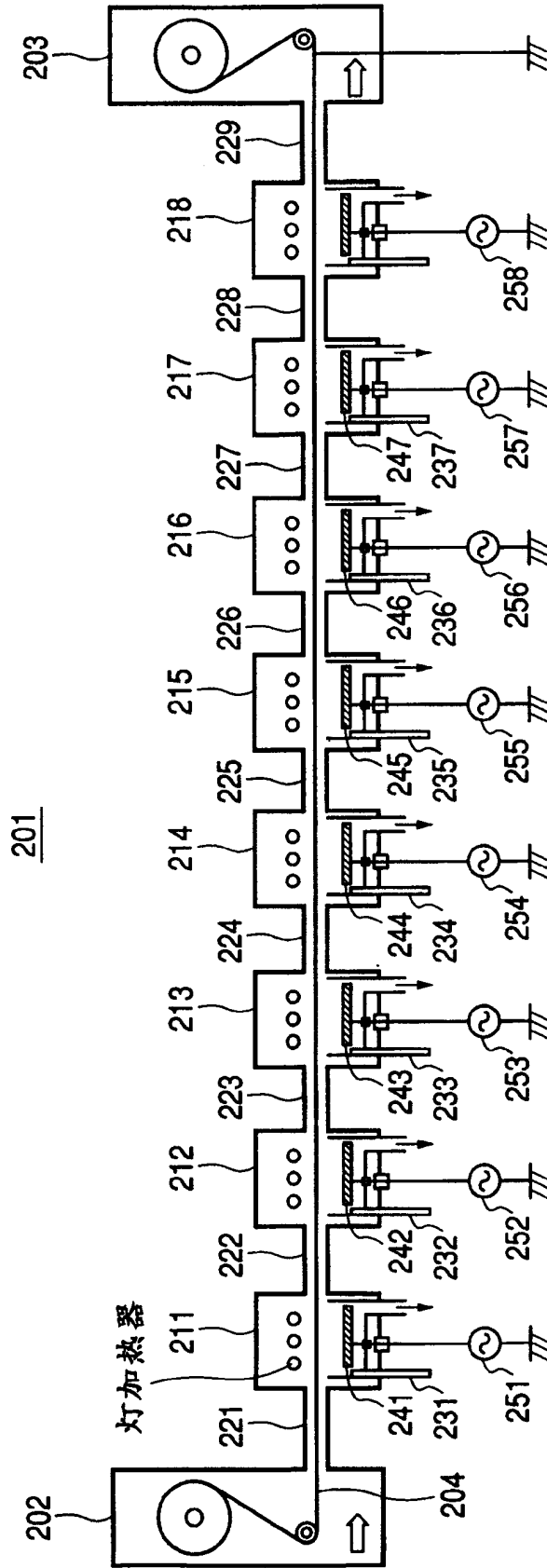


图 5

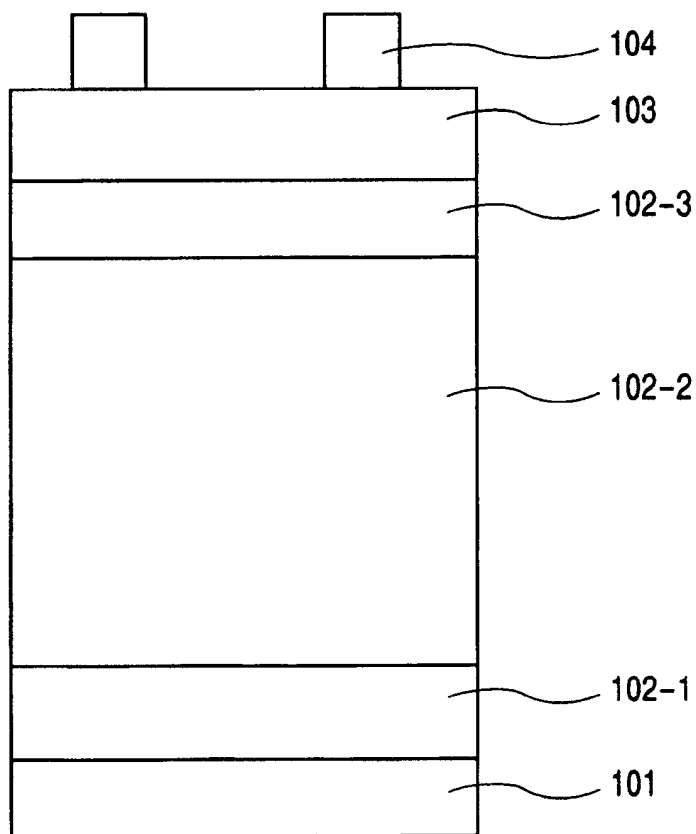


图 6

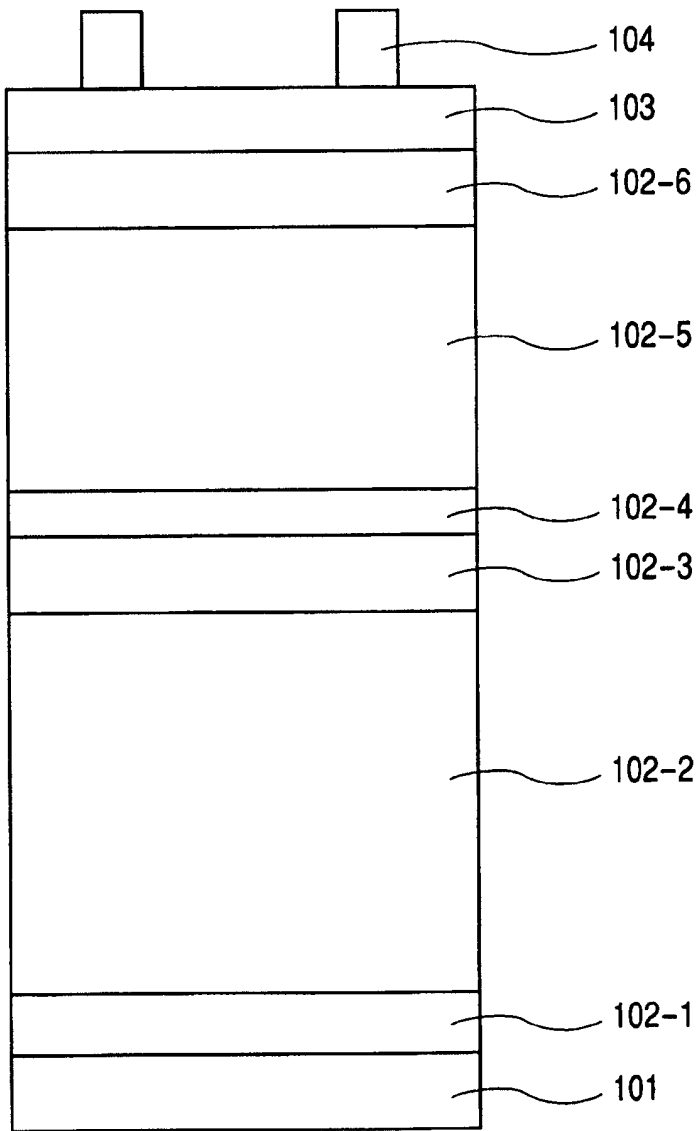


图7

