

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3623520号
(P3623520)

(45) 発行日 平成17年2月23日(2005.2.23)

(24) 登録日 平成16年12月3日(2004.12.3)

(51) Int. Cl.⁷

H O 1 L 31/04

F I

H O 1 L 31/04

B

請求項の数 5 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平4-332437	(73) 特許権者	000000941
(22) 出願日	平成4年11月17日(1992.11.17)		株式会社カネカ
(65) 公開番号	特開平6-163957		大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(43) 公開日	平成6年6月10日(1994.6.10)	(74) 代理人	100064746
審査請求日	平成11年3月16日(1999.3.16)		弁理士 深見 久郎
審査番号	不服2002-12098(P2002-12098/J1)	(74) 代理人	100085132
審査請求日	平成14年7月1日(2002.7.1)		弁理士 森田 俊雄
		(74) 代理人	100083703
			弁理士 仲村 義平
		(74) 代理人	100096781
			弁理士 堀井 豊
		(74) 代理人	100098316
			弁理士 野田 久登
		(74) 代理人	100109162
			弁理士 酒井 将行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜太陽電池の製法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガラス基板上に、透明導電膜、P I N半導体層および裏面電極を、この順で形成する薄膜太陽電池の製法であって、

前記P I N半導体層のP層として、反応ガス中にシラン、水素、およびジボランを含むプラズマC V D法による非晶質P型シリコンの成膜と、前記非晶質P型シリコンを結晶化するための水素プラズマ処理との繰返しによって薄膜多結晶P型シリコンを形成し、

前記薄膜多結晶シリコン上に、前記P I N半導体層のI層として、250以上の基板温度のもとでI型アモルファスシリコンを堆積し、

さらに、前記P I N半導体層のN層として、N型アモルファスシリコンまたはN型微結晶シリコンを堆積する

ことを特徴とする薄膜太陽電池の製法。

【請求項2】

前記P層の粒径を200以上とし、かつその電気抵抗率を100 cm以下とすることを特徴とする請求項1に記載の薄膜太陽電池の製法。

【請求項3】

前記P層の膜中の水素量を5 a t o m i c %以下とすることを特徴する請求項1または2に記載の薄膜太陽電池の製法。

【請求項4】

前記透明導電膜と前記P層との間に水素を吸蔵しない極薄の金属膜として、P b、T i、

10

20

W、MoまたはTiCの薄膜を形成することを特徴とする請求項1から3のいずれかの項に記載の薄膜太陽電池の製法。

【請求項5】

前記水素プラズマはECR水素プラズマであることを特徴とする請求項1から4のいずれかの項に記載の薄膜太陽電池の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は安価なガラス基板上に形成されてなる大面積の薄膜太陽電池の製法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、ガラス基板上に、透明導電膜、PIN半導体層および裏面電極が、この順で形成されてなる薄膜太陽電池においては、P層として、アモルファスシリコンカーバイド、アモルファスシリコン、または微結晶を含むアモルファスシリコンカーバイド若しくはアモルファスシリコンが用いられてきている。

【0003】

かかるP層を用いた場合、次にI層であるa-Si:Hを成膜する際、P層中のボロンがI層へ拡散したり、透明導電膜がP層やI層へ拡散する。そのため、高性能のアモルファスシリコン太陽電池を作成するために、成膜温度を250以下にして成膜がなされている。

【0004】

このI層の成膜温度が250以下に制限されることにより、I層中には水素が15atom%程度含有されることになる。そのため、長波長側の感度の向上が望めないという問題や光劣化が大きい等の問題が生じている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はかかる従来技術の問題点に鑑みなされたものであって、長波長側の感度が向上され、しかも光劣化が小さい薄膜太陽電池の製法を提供することを目的としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明によれば、ガラス基板上に、透明導電膜、PIN半導体層および裏面電極を、この順で形成する薄膜太陽電池の製法において、PIN半導体層のP層として反応ガス中にシラン、水素、およびジボランを含むプラズマCVD法による非晶質P型シリコンの成膜とその非晶質P型シリコンを結晶化するための水素プラズマ処理との繰返しによって薄膜多結晶P型シリコンを形成し、この薄膜多結晶シリコン上にPIN半導体層のI層として250以上の基板温度のもとでI型アモルファスシリコンを堆積し、さらに、PIN半導体層のN層としてN型アモルファスシリコンまたはN型微結晶シリコンを堆積することを特徴としている。なお、水素プラズマとしては、ECR水素プラズマを用いることが好ましい。

【0012】

本発明の薄膜太陽電池の製法においては、前記P層の粒径を200以上とし、かつその電気抵抗率を100cm以下とするのが好ましい。

【0014】

さらに、本発明の薄膜太陽電池の製法においては、前記P層の膜中の水素量を5atomic%以下とするのが好ましい。

【0015】

その上、本発明の薄膜太陽電池の製法においては、前記透明導電膜と前記P層との間に、例えばPb、Ti、W、Mo、TiC等の水素を吸蔵しない極薄の金属膜を形成するのが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 6 】

【作用】

本発明の薄膜太陽電池の製法によれば、P層に多結晶薄膜シリコンを用いるので、I層を高温で成膜することができる。そのため、得られる薄膜太陽電池における長波長側の感度が向上し、光劣化特性も改善される。

【 0 0 1 7 】

【実施例】

以下、添付図面を参照しながら本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【 0 0 1 8 】

図1は本発明の一実施例の概略図、図2は本発明の他の実施例の概略図である。図において、1はガラス基板、2は透明導電膜（透明電極）、3は薄膜多結晶P層、4はアモルファスシリコンI層、5はN型アモルファスシリコンまたはN型微結晶シリコン、6は裏面電極、7は水素を吸蔵しない金属薄膜を示す。

【 0 0 1 9 】

本発明の薄膜太陽電池の製法では、図1に示されるごとく、ガラス基板1上に、透明導電膜（透明電極）2、薄膜多結晶P層3、アモルファスシリコンI層4、N型アモルファスシリコンまたはN型微結晶アモルファスシリコン5、裏面電極6がこの順で形成される。

【 0 0 2 0 】

ここで、薄膜多結晶P層の粒径は200以上とされ、またその電気抵抗率が100 cm 20
m以下とされる。これは、この太陽電池の V_{oc} を向上させること、およびI層を高温で成膜する際、I層中の水素がP層中に拡散するのを妨げるためである。

【 0 0 2 1 】

このように、本発明の太陽電池の製法では、P層3に、かかる薄膜多結晶シリコンを用いることに特徴を有し、またこのP層3の形成方法に最大の特徴がある。

【 0 0 2 2 】

このP層3は、透明電極2上に直接形成されてもよいが、図2に示すように、透明電極2上に形成された30以下の水素を吸蔵しない金属の極薄膜7上に形成されるのが透明電極2へのダメージが少ない点から好ましい。

【 0 0 2 3 】

この水素を吸蔵しない金属としては、Pb、Ti、W、Mo、TiCなどがある。

【 0 0 2 4 】

これらの極薄膜金属膜7は、例えば蒸着法、スパッタリング法等により形成される。

【 0 0 2 5 】

次に、P型薄膜多結晶シリコン3の形成方法について説明する。このP型薄膜多結晶シリコン3の形成方法は、大別して2つの方法がある。

【 0 0 2 6 】

(1) プラズマCVD法によるアモルファスシリコンの成膜と、水素プラズマ処理の繰り返しにより、P型薄膜多結晶シリコン3を得る方法である。

【 0 0 2 7 】

具体的には、RFプラズマCVD法により基板温度150 ~ 500にてボロンをドーブしたa-Si:Hを5 ~ 50程度成膜し、ECR水素プラズマを10秒~60秒行ない水素プラズマ処理を行う。

【 0 0 2 8 】

この水素プラズマ処理における重要なポイントは、基板表面に到達する水素原子フラックス量の調整である。この水素原子フラックス量は、 $4 \times 10^{15} \text{ atom/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 、好ましくは $1 \times 10^{16} \text{ atom/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 以上必要である。

【 0 0 2 9 】

この成膜と水素プラズマ処理を繰り返すことによりP型薄膜多結晶シリコン3を得る。この膜厚は、100 ~ 1000、好ましくは100 ~ 500である。

10

20

30

40

50

【0030】

(2) レーザーアニール法によりP型薄膜多結晶シリコン3を得る方法である。

【0031】

具体的には、プラズマCVD法により、ボロンをドーブしたa-Si:Hを100 ~ 1000 蒸着し、ついでエキシマーレーザーを用いてエネルギー密度を100 mJ/cm² ~ 400 mJ/cm² にてa-Si:Hをレーザーアニールし再結晶化するものである。ここで、エキシマーレーザーとしては、KrF, ArF, XeCl, F₂ が用いられる。またレーザーアニールの際、基板温度は室温から500 とされる。

【0032】

次に、P層3成膜後にI層4を成膜するが、I層4は通常の方法にてa-Si:HのI層が形成される。 10

【0033】

その際の基板温度は、アモルファスシリコンのP層を用いた場合、P層中のボロンの拡散、透明電極の拡散により250 以下に制限されるが、P層に多結晶シリコンを用いた場合、500 までの成膜が可能である。

【0034】

一般的には、I層4はプラズマCVD法にて、基板温度を250 ~ 450 、好ましくは250 ~ 350 として成膜される。

【0035】

N層5の形成は、N型のa-SiHまたは微結晶シリコンを含むN型のa-Si:Hにより形成される。 20

【0036】

最後に裏面電極6が形成されて、太陽電池が完成される。

【0037】

ここで注目すべき点として薄膜多結晶P層シリコン3上に形成したI層4のアモルファスシリコンは、特に界面において結晶上で成長することから、水素量が少なく高品質のアモルファスシリコンが形成される。そのため、太陽電池の光劣化特性を改善させる上で重要な、P/I界面での光劣化の小さなアモルファスシリコンが形成可能となる。

【0038】

以下、より具体的な実施例に基づいて、本発明をより詳細に説明する。 30

【0039】

SnO₂ 層2が形成されたガラス基板1上に、下記の成膜条件により、RFプラズマCVD法によるP型a-Si:H膜の成膜とECR水素プラズマ処理の繰り返しにより、薄膜多結晶P型シリコン膜3を形成した。

【0040】

RFプラズマCVD法による成膜は、基板温度230 、SiH₄ = 20 SCCM、H₂ = 200 SCCM、B₂H₆ (1000 ppmに希釈したもの) = 2 SCCM、反応室圧力0.5 Torr、RFパワー密度30 mW/cm² にて40秒間行った。これにより得られた膜厚は20 であった。

【0041】

ついでECR水素プラズマ処理を行う。この処理は、H₂ = 200 SCCM、反応室圧力20 mTorr、ECRパワー450 Wにて30秒間行った。このとき基板1に到達している水素原子フラックスは、1 × 10¹⁶ atom/cm² · sec以上であった。 40

【0042】

このRFプラズマによる成膜とECR水素プラズマ処理を12回繰り返して、膜厚200 のP型薄膜多結晶シリコン膜3を得た。

【0043】

次に、このP型シリコン膜3を真空中にて搬送し、I層4のアモルファスシリコン膜をプラズマCVD法にて形成した。

【0044】

成膜条件としては、 $\text{SiH}_4 = 20 \text{ SCCM}$ 、基板温度 300 、反応室圧力 0.2 Torr 、RF パワー密度 20 mW/cm^2 にて行い、膜厚を 4000 とした。

【0045】

N層5も同様にプラズマCVD法にて形成した。成膜条件としては、基板温度 270 、反応室圧力 1 Torr 、 $\text{SiH}_4 = 10 \text{ SCCM}$ 、 PH_3 (1000 ppm に希釈したもの) = 100 SCCM 、 $\text{H}_2 = 200 \text{ SCCM}$ 、RF パワー密度 0.2 W/cm^2 にて行い、膜厚を 250 とした。

【0046】

このN層5の上に、ZnO 薄膜 800 およびAl 薄膜 1000 からなる複合電極 (裏面電極) 6 を形成して太陽電池を完成させ、この太陽電池を 50 にて 500 時間 AM 1.5、 100 mW のソーラシミュレータにより光劣化させた後の効率の変化を調査し、結果を表1に示した。

10

【0047】

通常のアモルファスP層を用いた場合、後述する比較例と比べて劣化率が大幅に低減されていることがわかる。

【0048】

参考例

プラズマCVD法により $\text{SiH}_4 = 20 \text{ SCCM}$ 、 B_2H_6 (1000 ppm に希釈したもの) = 5 SCCM 、反応室圧力 0.1 Torr 、基板温度 200 、RF パワー密度 30 mW/cm^2 にて、P型アモルファスシリコン膜をガラス基板1の透明導電膜上に 400 形成した。

20

【0049】

ついで、エキシマーレーザー (KrF) を用い基板温度 350 にてレーザーアニールを行った。このレーザーアニールはKrFの波長を 248 nm とし、レーザーエネルギー密度を 200 mJ/cm^2 とし、真空中で行った。

【0050】

このレーザーアニールによりP型薄膜多結晶シリコン3が膜厚で 400 が得られた。

【0051】

得られた膜3を真空中に保持した状態にて、I層4、N層5、裏面電極6を実施例1と同様の方法により作成し、太陽電池を完成させた。得られたこの参考例の太陽電池の光劣化特性を実施例1と同様に調査し、その結果を表1に併せて示した。

30

【0052】

実施例2

SnO_2 層2が形成されたガラス基板1上にPbを電子ビーム蒸着法により、基板温度 250 にて 20 蒸着し、水素を吸蔵しない金属薄膜7を形成した。

【0053】

次に、実施例1と同様の方法にて、RFプラズマCVDとECR水素プラズマ処理を同一条件にて行いP層3を形成した。I層4、N層5、裏面電極6も同一条件にて作成して太陽電池を完成させた。得られた実施例2の太陽電池の光劣化特性を実施例1と同様に調査し、その結果を表1に併せて示した。

40

【0054】

比較例

SnO_2 が形成されたガラス基板上に、RFプラズマCVD法によりP型のa-SiC:H膜を基板温度 200 にて膜厚 150 にて形成した。

【0055】

成膜条件としては、 $\text{SiH}_4 = 20 \text{ SCCM}$ 、 $\text{CH}_4 = 40 \text{ SCCM}$ 、 $\text{H}_2 = 200 \text{ SCCM}$ 、 B_2H_6 (1000 ppm に希釈したもの) = 10 SCCM 、反応室圧力 0.5 Torr 、RF パワー密度 30 mW/cm^2 とした。

【0056】

実施例1と同様にN層、I層および裏面電極を作製して太陽電池を完成させた。得られた

50

太陽電池の光劣化特性を調査し、その結果を表1に併せて示した。

【0057】

ここで、I層の成膜温度を300にて成膜すると、P層がアモルファスであることから、P層中のボロンがI層中に拡散し、初期特性の大幅な劣化を生じる。また光劣化後においても、P/I界面の黒さから劣化後の性能も悪い。

【0058】

【表1】

	処理	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	効率 (%)
実施例1	初期	19.83	0.941	70.51	13.14
	500時間劣化後	19.48	0.920	62.9	11.32
参考例	初期	19.93	0.941	70.33	13.17
	500時間劣化後	19.64	0.916	62.4	11.28
実施例2	初期	19.99	0.942	70.57	13.35
	500時間劣化後	19.78	0.918	62.6	11.4
比較例	初期	18.84	0.80	62.0	9.34
	500時間劣化後	17.71	0.81	52.0	7.49

10

20

【0059】

【発明の効果】

以上説明してきたように、本発明の薄膜太陽電池の製法によれば、得られる薄膜太陽電池における長波長側の感度が向上するとともに、光劣化特性を大幅に改善することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の概略図である。

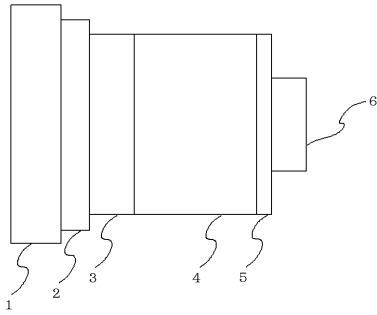
【図2】本発明の他の実施例の概略図である。

30

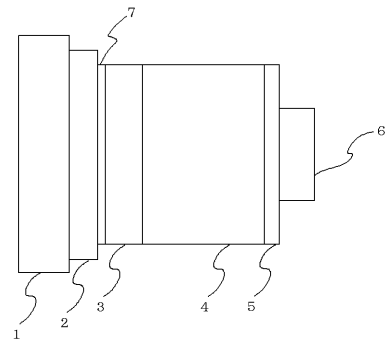
【符合の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 透明電極
- 3 薄膜多結晶P層
- 4 アモルファスシリコンI層
- 5 N型アモルファスシリコン又はN型微結晶シリコン
- 6 裏面電極
- 7 水素を吸蔵しない金属薄膜

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 山本 憲治
神戸市兵庫区吉田町1丁目1-3-504

合議体

審判長 瀧本 十良三

審判官 山下 崇

審判官 吉田 禎治

(56)参考文献 特開昭56-81981(JP,A)
特開昭63-170976(JP,A)
特開昭63-14420(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
H01L 31/04