(19) **日本国特許庁(JP)** 

## (12) 特 許 公 報(B2)

(11)特許番号

特許第4183688号 (P4183688)

(45) 発行日 平成20年11月19日(2008.11.19)

(24) 登録日 平成20年9月12日(2008.9.12)

(51) Int. CL. F. L.

HO1L 31/04 (2006.01) HO1L 21/205 (2006.01) HO1L 31/04 X HO1L 21/205

請求項の数 5 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2005-31130 (P2005-31130) (22) 出願日 平成17年2月7日 (2005.2.7)

(65) 公開番号 特開2006-216921 (P2006-216921A)

(43) 公開日 平成18年8月17日 (2006. 8.17) 審査請求日 平成19年12月13日 (2007. 12.13)

早期審査対象出願

||(73)特許権者 000006208

三菱重工業株式会社

東京都港区港南二丁目16番5号

|(74)代理人 100112737

弁理士 藤田 考晴

(74)代理人 100118913

弁理士 上田 邦生

|(74)代理人 100102864

弁理士 工藤 実

(74)代理人 100117617

弁理士 中尾 圭策

(72) 発明者 呉屋 真之

神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1 三菱重工業株式会社先進技術研究センタ

一内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】光電変換装置の製造方法および光電変換装置

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

チャンバ内に、互いに略平行な一対の第1電極棒と前記第1電極棒と直交するように接続される互いに略平行な複数の第2電極棒とを備える放電電極と、接地電極とが対向するように設置されたプラズマCVD装置を用いた光電変換装置の製造方法であって、

前記放電電極に対向するように、p層を製膜した基板を前記接地電極に設置する工程と

前記基板と前記放電電極との間の距離を8mm未満に設定する工程と、

前記接地電極に内蔵された加熱器により180~220 に前記基板温度を設定する工程と、

前記チャンバ内にSiH₄/Hっの混合ガスを材料ガスとして供給する工程と、

前記チャンバ内の圧力を600Pa~2000Paに設定する工程と、

前記放電電極に周波数が40MHz~100MHzでありパワー密度が3.0kW/m<sup>2</sup> 以上である超高周波電力を供給し該放電電極と前記基板との間にプラズマを発生させて 発電層を製膜する工程と、

前記発電層を製膜する工程の後にn層を製膜する工程と

前記発電層は微結晶シリコン膜であり、前記発電層が製膜される速度は2 n m / s 以上である

光電変換装置の製造方法。

#### 【請求項2】

請求項1に記載の光電変換装置の製造方法であって、

前記 p 層を製膜した基板を前記接地電極に設置する工程より前に、前記基板に対してアモルファスシリコン膜からなる光電変換層を製膜する工程を更に具備する

光電変換装置の製造方法。

#### 【請求項3】

請求項2に記載の光電変換装置の製造方法であって、

前記 n 層を製膜する工程の後に、微結晶シリコンゲルマニウム膜を発電層とする光電変換層を製膜する工程を更に具備する

光電変換装置の製造方法。

## 【請求項4】

請求項1に記載の光電変換装置の製造方法であって、

前記 n 層を製膜する工程の後に、アモルファスシリコン膜からなる光電変換層を製膜する工程を更に具備する

光電変換装置の製造方法。

## 【請求項5】

請求項4に記載の光電変換装置の製造方法であって、

前記 p 層を製膜した基板を前記接地電極に設置する工程より前に、前記基板に対して微結晶シリコンゲルマニウム膜を発電層とする光電変換層を製膜する工程を更に具備する 光電変換装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## [0001]

本発明は、光電変換装置に関し、特に、光電変換装置の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## [0002]

太陽電池(光電変換装置)などの製造プロセスにおける半導体膜の製膜に使用される装置として「プラズマCVD装置」が知られている。プラズマCVD装置は、放電電極と、その放電電極に対向するように配置された接地電極とを、製膜室内に備えている。半導体膜が蒸着される被処理体としての基板は、接地電極上に保持される。基板とは、例えば透明なガラス板に酸化錫(SnO2)などの表面凹凸のテクスチャー構造を有する透明電極を形成したものである。所望の半導体層の材料を含む材料ガスを製膜室内に導入し、放電電極に超高周波電力を印加すると、放電電極と基板との間の領域の材料ガスがプラズマ状態になる。気相の材料ガスが活性化されることにより、基板表面に所望の半導体膜、例えばアモルファスシリコン膜が蒸着する。

## [0003]

このようなプラズマCVD装置によって、高発電効率の太陽電池モジュールを高速に製造することが望まれている。発電効率を向上させるための技術としては、例えば、アモルファスシリコン(a - Si)によるトップセルと、微結晶シリコン(微結晶Si)によるボトムセルとが積層状に形成されるタンデム構造が知られている。この微結晶Siの製膜条件は、従来のa - Siの製膜条件と大きく異なる。発電効率(変換効率)の向上のためには、製膜される微結晶Si膜の更なる高品質化が必要不可欠である。

## [0004]

また、プラズマ C V D 装置における製膜速度を向上させるためには、上記放電電極に供給される超高周波電力を大きくすることが考えられる。しかしながら、この場合、高次シランの発生やイオン衝撃の増大などにより、製膜された薄膜の膜質が低下してしまうという問題点があった。つまり、一般的に、製膜速度と変換効率とはトレードオフの関係にあった。1 μ m 以上の膜厚が必要な微結晶 S i 膜の生産性を向上させるためには、製膜速度は高ければ高いほどよい。また、当然、変換効率も高ければ高いほどよい。そして、高い変換効率を保ちつつ製膜速度を向上させることが最も好ましい。

10

20

30

40

#### [00005]

関連する技術として、特許文献 1 には、シリコン系薄膜光電変換装置の製造方法が開示されている。この技術によれば、光電変換層の発電層となる i 層は、プラズマ C V D 法により、以下の条件下で製膜される。下地温度は 5 5 0 以下である。プラズマ C V D 装置の反応室に導入されるガスは、シラン系ガスと水素ガスを含み、且つ、そのシラン系ガスに対する水素ガスの流量比は 5 0 倍以上である。その反応室内の圧力は 3 T o r r 以上に設定される。そして、製膜速度は、 1 6 n m / 分以上に設定される。また、製膜速度の上限は、せいぜい 6 5 n m / 分(~ 1 . 1 n m / 秒)であった。特許文献 2 ~ 4 に開示された技術においても、製膜速度は 1 ~ 3 . 9  $\mu$  m / 時間(~ 1 n m / 秒)であり、高速とはいえない。

[0006]

また、特許文献 5 に開示されたプラズマ C V D 装置では、基板とカソードとの間隔が 1 mm~ 1 c mになるように一対のプラズマ放電電極間の間隔が設定されている。これは、特許文献 5 に記載されているように、高圧力下で放電領域を基板とカソードの間に封じ込めてパウダーが生成されるのを抑制する事が目的であり、放電維持のために電極間距離を 1 mm~ 1 c mにすることが必要であった。電極間距離を狭くする事に効率を向上させる技術的な意味はなく、このプラズマ C V D 装置の構成に由来するものである。このプラズマ C V D 装置では、電極として梯子状電極を用いていないため、一対のプラズマ放電電極による放電を維持するためには、基板とカソードとの間隔を上記範囲に設定する必要があるからである。すなわち、上記構成は、特許文献 5 に記載のプラズマ C V D 装置を成立させるための必須要件であって、特段の知見に基づいてなされたものではないことは明らかである。

[0007]

【特許文献1】特開平11-145499

【特許文献2】特開平11-330520

【特許文献3】特開2001-135838

【特許文献4】特開2001-237189

【特許文献 5 】特開 2 0 0 3 - 1 9 7 5 3 6

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[00008]

本発明の目的は、製造される光電変換装置の変換効率を保ちつつ、発電層(i層)の製膜速度を向上させることができる光電変換装置の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

[0009]

以下に、 [発明を実施するための最良の形態]で使用される番号・符号を用いて、 [課題を解決するための手段]を説明する。これらの番号・符号は、 [特許請求の範囲]の記載と [発明を実施するための最良の形態]との対応関係を明らかにするために括弧付きで付加されたものである。ただし、それらの番号・符号を、 [特許請求の範囲]に記載されている発明の技術的範囲の解釈に用いてはならない。

[0010]

本発明は、プラズマCVD法により製膜した発電層の膜質と、プラズマ発生方法との間に大きな相関関係があることを見出した結果に基づく発明である。

[0011]

本発明によれば、光電変換装置(1)は、チャンバ(11)内に放電電極(12)と接地電極(13)が対向するように設置されたプラズマCVD装置(10)を用いて製造される。その放電電極(12)はラダー電極またはそれに類する電極であると好ましい。本発明に係る製造方法は、(A)放電電極(12)に対向するように、p層が形成された基板(20)を接地電極(13)に設置する工程と、(B)基板(20)と放電電極(12)との間の距離を8mm未満に設定する工程と、(C)接地電極に内蔵された加熱器によ

10

20

30

40

り180~220 に加熱する工程と、(D)チャンバ(11)内に材料ガス(21)を供給する工程と、(E)チャンバ(11)内の圧力を600Pa~2000Paに設定する工程と、(F)放電電極(12)に超高周波電力を供給し材料ガス(21)をプラズマ化することによって、基板(20)に対して発電層(5)を製膜する工程と、(G)発電層上にn層を製膜する工程とを備える。本願発明者らは、このような製造方法・製造条件によって、変換効率を低下させることなく製膜速度を向上させることができることを発見した。

## [0012]

上記(F)工程において、供給される超高周波電力のパワー密度は3.0 k W / m  $^2$  以上であってもよい。また、供給される超高周波電力の周波数は60 M H z 以上でもよい。上記発電層(5)が製膜される速度は2 n m / s 以上である。

[0013]

光電変換装置において、微結晶シリコン膜や微結晶シリコンゲルマニウム膜は、アモルファスシリコン膜に比べて、厚い膜厚を必要とする。よって、上記(F)工程で、発電層として微結晶シリコン膜や微結晶シリコンゲルマニウム膜が、製膜されると特に好適である。

## [0014]

タンデム型の太陽電池(31)を製造する場合、本発明に係る製造方法は、微結晶シリコン膜を製膜する上記(F)工程に加えて、(a)基板(20)に対してアモルファスシリコン膜からなる光電変換層(pin層で構成される)を製膜する工程を備える。この(a)工程は、(F)工程より前に行われてもよいし、(F)工程より後に行われてもよい。また、この(a)工程は、微結晶シリコン膜を製膜する場合と同じ範囲の製膜条件の下で行われてもよい。トリプル型の太陽電池(41)を製造する場合、本発明に係る製造方法は、更に、(b)基板に対して微結晶シリコンゲルマニウム膜を製膜する工程を備える。この(b)工程は、(F)工程より前に行われてもよいし、(F)工程より後に行われてもよい。(b)工程は、微結晶シリコン膜を製膜する場合と同じ範囲の製膜条件の下で行われる。本発明に係る製造条件とは、基板温度、圧力、ギャップ長、パワー密度、励起周波数を意味する。

## 【発明の効果】

## [0015]

本発明に係る光電変換装置の製造方法によれば、製造される光電変換装置の変換効率を低下させることなく、発電層の製膜速度を向上させることが可能となる。

[0016]

本発明に係る光電変換装置の製造方法によれば、製造コストが低減される。

【発明を実施するための最良の形態】

[0017]

添付図面を参照して、本発明による光電変換装置の製造方法を説明する。

[0018]

図1は、本発明において製造される光電変換装置の一例を概略的に示す断面図である。この光電変換装置1は、ガラス基板2、透明電極3、p層4、i層5、n層6、及び裏面電極7を備えている。透明電極3は、SnO₂(酸化錫):約500nm~1000nm等の透明電極材料からなり、ガラス基板2上に形成されている。p層4はp型半導体層であり、n層6はn型半導体層である。また、i層5は、例えば微結晶Si層であり、p層4とn層6に挟まれるように形成されている。つまり、これらp層4、i層5、n層6は、pin接合を形成し、光電変換層として機能する。p層4、i層5、n層6の膜厚は例えばそれぞれ、20~50nm、1.2~1.6μm、20~50nm程度である。この光電変換層は、透明電極3と裏面電極7との間に挟まれている。裏面電極7として、例えばAg(銀)またはA1(アルミニウム):約200~500nmを使用可能で、Agの場合は変質防止にその表面にTi:約10~30nmを積層することが望ましい。更には第2の透明電極(GZO:約50~150nm)をn層6と裏面電極7との間に追加して

10

20

30

40

裏面電極側からの光反射を増加しても良い。

## [0019]

このような光電変換装置(太陽電池)1において、太陽光8は、ガラス基板2側から入射する。この太陽光8が入射すると、i層5において電子と正孔の対が生成される。これら正孔・電子が、p層4とn層6との間の電界によって、透明電極3や裏面電極7に引き寄せられる。透明電極3と裏面電極7との間を所定の配線で接続することによって、電流が取り出される。

## [0020]

図2は、この光電変換装置1を製造するために用いられるプラズマCVD装置の構成を示す概略図である。このプラズマCVD装置10は、チャンバ11と、チャンバ11内に設置された放電電極12及び接地電極13を備えている。放電電極12と接地電極13は、対向するように配置されている。接地電極13にはヒータ14が接続され、半導体層が蒸着される被処理体としての基板20は、その接地電極13上に保持される。放電電極12は超高周波電源15に接続されており、この超高周波電源15は、放電電極12に超高周波電力を供給する。また、ガス供給管16及びガス排気管17が、チャンバ11の所定の場所に備えつけられている。

## [0021]

製膜処理時、所望の半導体層の材料を含む材料ガス21が、ガス供給源(図示されない)からガス供給管16を通してチャンバ11内に導入される。材料ガス21として、シラン(SiH4)ガスと水素(H2)ガスの混合ガスが例示される。超高周波電源15から放電電極12に超高周波電力を供給することにより、放電電極12と基板20との間の領域の材料ガス22がプラズマ状態になる。こうして発生したプラズマ22により、基板20表面に所望の半導体層、例えば微結晶シリコン膜が蒸着する。真空ポンプ(図示されない)はガス排気管17を通して反応後ガスを排気し、チャンバ11内の圧力を調整する。

#### [0022]

図3は、このプラズマCVD装置10において用いられる放電電極12の構造を示し、 図2中の方向Aから見た構造を示す。この放電電極12は、「ラダー電極」である。すな わち、ラダー電極12は、互いに略平行な一対の第1電極棒12aと、互いに略平行な複 数の第2電極棒12bを備えている。第1電極棒12aと第2電極棒12bは、互いに直 交するように接続される。つまり、一対の第1電極棒12aと複数の第2電極棒12bは 、梯子状に組み合わされている。また、一対の第1電極棒12aには、超高周波電源15 から超高周波電力が供給される複数の給電点12cが形成されている。このような構造を 有するラダー電極は、超高周波電圧の制御、また電界分布の均一化において優れた特性を 有する。ここで示した電極棒は図2および3で示された円形断面のものの他に、四角形や 四角形の角面を丸くしたもの、楕円などが使用でき、特に断面形状を規定するものではな い。また図2において材料ガスは電極の基板とは反対側の方向より供給される一般的な形 態を示しているが、より均一な供給のために多くの細孔をもつガス供給器から供給しても 良いし、また電極の内部から材料ガスを噴出するようにしたものでも良い。p層4、i層 5 、 n 層 6 各層に対して製膜を行なうプラズマ C V D 装置は異なり、各プラズマ C V D 装 置は、搬送室を経由して真空中で基板が輸送できるような構成となっている。p層4、n 層を製膜するプラズマCVD装置については図示していないが、i層製膜を行なうプラズ マCVD装置10と同様な装置である。

## [0023]

図2に示されるように、放電電極12の電極棒(第2電極棒12b)間の距離は、以下、「ピッチp」と参照される。また、放電電極12と基板20との間の距離は、以下、「ギャップd」と参照される。製膜される膜の均一性を向上させるためには、ピッチpが、ギャップdよりも小さいと好適である。

#### [0024]

本実施の形態によれば、このようなプラズマCVD装置10を用いて、光電変換層(i層5)や光電変換装置1が製造される。その製造工程及び製造条件は、以下の通りである

10

20

30

40

## [0025]

図4は、本発明に係る光電変換層の製造工程の全体的な流れを示す。まず、プラズマCVD装置10内の接地電極13上に、被処理体としての、p層4が形成された基板20が設置される(ステップS1)。また、この被処理体として、基板20上に透明電極3などの所定の層が既に形成されている。p層4としてはp型微結晶シリコン膜をプラズマCVD法で製膜した。製膜条件は、発電層である i 層5とは別のプラズマCVD装置において10-4Pa以下にプラズマCVD装置を真空排気した後、基板を150に加熱した。そして、チャンバ内に原料ガスであるSiH4、H2 およびp型不純物ガスであるB2H6を各々3、300、0.02sccm導入し、圧力を67Paに制御した。ギャップ長は25mmである。そして、超高周波電源から超高周波電力100MHz-5kW/m²を放電電極に供給することにより放電電極と基板20との間にプラズマを発生させ、基板20上にp層4としてp型微結晶シリコン層を20nm製膜した。このようにしてp層4を形成した基板20は、プラズマCVD装置10内に放電電極12に対向するように設置される。

[0026]

次に、放電電極12と基板20との間のギャップdが、8mm以下に設定される(ステップS2)。次に、接地電極に内蔵された加熱器により、180~220 に基板20が加熱され(ステップS3)。続いて、材料ガス21が、ガス供給管16を通してチャンバ11内に供給される(ステップS4)。材料ガス21は、例えば、シラン(SiH4)ガスと水素(H2)ガスの混合ガスである。次に、チャンバ11内の圧力Pが600Pa以上に設定される(ステップS5)。次に、超高周波電源15から放電電極12に超高周波電力を供給することにより、放電電極12と基板20との間の領域の材料ガス21がプラズマ状態になる。こうして発生したプラズマ22により、被処理体の表面に所望の半導体からなる発電層であるi層5が形成される(ステップS6)。製膜される発電層(i層5)は、アモルファスシリコン膜、微結晶シリコン膜、微結晶シリコンゲルマニウム膜などである。

[0027]

次に i 層上に n 層として n 型微結晶シリコン膜をプラズマ C V D 法で製膜した(ステップ S 7)。製膜条件は、 p 層 4 、 i 層 5 とは別のプラズマ C V D 装置において 1 0  $^{-4}$  P a 以下にチャンバを真空排気した後、基板 2 0 を 1 7 0 に加熱した。そして、チャンバ内に原料ガスである S i H  $_4$  、 H  $_2$  および n 型不純物ガスである P H  $_3$  を各々 3 、 3 0 0 、 0 . 1 s c c m 導入し、圧力を 9 3 P a に制御した。ギャップ長は 2 5 m m である。そして、超高周波電源から超高周波電力 6 0 M H z - 1 . 5 k W / m  $^2$  を放電電極に供給することにより放電電極と基板 2 0 との間にプラズマを発生させ、前記基板 2 0 上に n 層 3 として n 型微結晶シリコン層を 3 0 nm製膜する。この様にして p i n からなる光電変換層を形成し、この後 G Z O および裏面電極 7 として A g をスパッタで形成して光電変換装置を作製した。

[0028]

本願発明者らは、以上に示された方法・製膜条件によって、製膜速度の向上と、製造される光電変換装置 1 の変換効率の向上を同時に達成できることを発見した。以下、発明者らによって行われた実験の結果データが詳細に示される。

[0029]

この実験では、図5に示されるようなタンデム型の太陽電池(光電変換装置)31が作製された。このタンデム型太陽電池31は、ガラス基板32、ガラス基板32上に形成される第1電極33、第1電極33上に形成される第1セル34、第1セル34上に形成されるGZO等の透明電極からなる透明中間層37、透明中間層37上に形成される第2セル35、及び第2セル35上に形成される第2電極36を備えている。各セルにはpin接合が形成されている。第1電極33は、例えばSnO2からなる透明電極である。第1セル34は、例えばトップセルであり、アモルファスシリコン(a-Si)により形成さ

10

20

30

40

20

30

40

50

れる。また、第2セル35は、例えばボトムセルであり、微結晶Siにより形成される。この場合、太陽光はガラス基板32側から入射する(基板入射型)。また、a-Siからなる第1セル34が形成された後に、微結晶Siからなる第2セル35が形成され、GZOおよび第2電極36としてAgやAlを製膜して光電変換装置1が形成される。

## [0030]

尚、第1セル34が微結晶Siにより形成されるボトムセルであってもよく、第2セル35がa-Siにより形成されるトップセルであってもよい。つまり、微結晶Siからなる第1セル34が形成された後に、a-Siからなる第2セル35が形成されてもよい。この場合、第2電極36は透明電極であり、太陽光は第2電極36側から入射する(膜面入射型)。膜面入射型では、第2電極としてITOやGZO等の透明電極が用いられ、その膜厚は40~80nmである。さらに図示していないA1やAg等からなる集電電極が形成される。

#### [0031]

このような構造を有するタンデム型太陽電池31を作成するにあたり、 i 層 5 である微 結晶Si膜が様々な異なる条件の下で製膜された。図6は、それら製膜条件を示している 。条件 No.1によれば、チャンバ11内の圧力 P、ギャップ d、超高周波電力のパワー 密度、電力周波数、基板温度、Hゥ/SiHℴ比は、それぞれ400Pa、5.5mm、 2~3kW/m²、100MHz、180 、20~23に設定された。条件No.2に よれば、圧力 P 、ギャップ d 、パワー密度、電力周波数、基板温度、 H <sub>2</sub> / S i H <sub>4</sub> 比は 、それぞれ533Pa、4.5mm、4~5kW/m²、100MHz、180 、20 ~ 2 6 に設定された。条件No.3 によれば、圧力P、ギャップd、パワー密度、電力周 波数、基板温度、H<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>比は、それぞれ667Pa、3.5mm、4~5kW/ m<sup>2</sup>、100MHz、180 、18~22に設定された。条件No.4によれば、圧力 P、ギャップd、パワー密度、電力周波数基板温度、H<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>比は、それぞれ80 OPa、3.5mm、5~6kW/m²、100MHz、180 、19~21に設定さ れた。ここで製膜された i 層 5 の膜厚は約 1 . 5 μ m である。また、この微結晶 S i 膜を 製膜する際、SiHa/Hっの混合ガスが材料ガス21として供給される。微結晶Siの 結晶化率は、SiH⊿ガスのHっ希釈率(Hっ/SiH⊿比)により精度良く制御される 。図6に示された条件の各々に対して、複数回の実験が行われ、微結晶Si膜の「製膜速 度」と、製造されたタンデム型太陽電池31の「発電効率(変換効率)」が測定された。

図7は、製膜速度と変換効率の「圧力依存性」を示すグラフ図である。横軸には測定された製膜速度が示され、縦軸には測定された変換効率が示されている。図7において、白丸は条件No.1を示し、四角は条件No.2を示し、三角は条件No.3を示し、菱形は条件No.4を示している。また、比較例として、圧力Pは400Paに設定されているがパワー密度が3kW/m<sup>2</sup>以上に上げられた場合の結果が、黒丸で示されている。

## [0033]

[0032]

## (第1実施例)

圧力 P が 4 0 0 P a に設定された場合(条件 N o . 1 )、1 . 5 n m / s 程度の製膜速度と、1 2 . 5 %程度の変換効率が実現されている。しかしながら、製膜速度を更に向上させるためにパワー密度を増加させた場合(図 7 中の黒丸)、2 . 0 ~ 2 . 5 n m / s 程度の製膜速度が実現されているが、変換効率は低下してしまった。従来、変換効率を低下させないためには、製膜速度の上限値としてはせいぜい1 n m / s であった。製造コストを顕著に削減するためには、「2 n m / s 」以上の製膜速度が実現されることが望ましい。しかしながら、図 7 に示されるように、圧力 P が 4 0 0 P a の場合は、製膜速度を2 n m / s 以上にすると、変換効率が低下してしまう。

## [0034]

## (第2実施例)

圧力 P が 5 3 3 P a に設定された場合(条件 N o . 2 )、 2 . 0 n m / s 程度の製膜速度と、11.7~12.5%程度の変換効率が実現されている。この場合は、2.0 n m

/ s の製膜速度が実現されている。条件 N o . 1 の場合と比較して製膜速度が上昇している主な理由は、パワー密度の増加である。逆に言えば、圧力 P が 5 3 3 P a に設定されれば、パワー密度を増加させても変換効率がさほど減少しないことが発見された。

## [0035]

## (第3実施例)

圧力 P が 6 6 7 P a に設定された場合(条件 N o . 3 )、2 . 0 ~ 2 . 7 n m / s 程度の製膜速度と、1 1 . 7 ~ 1 2 . 5 %程度の変換効率が実現されている。この場合は、最大2 . 7 n m / s 程度の製膜速度が実現されている。条件 N o . 1 の場合と比較して製膜速度が上昇している主な理由は、パワー密度の増加である。逆に言えば、圧力 P が 6 6 7 P a に設定されれば、パワー密度を増加させても変換効率が減少しないことが発見された。すなわち、高い変換効率を保ったまま、製膜速度を増加させることが可能となる。

## [0036]

## (第4実施例)

圧力 P が 8 0 0 P a に設定された場合(条件 N o . 4 )、3 . 0 ~ 3 . 5 n m / s 程度の製膜速度と、1 2 . 0 ~ 1 2 . 5 %程度の変換効率が実現されている。この場合は、最大3 . 5 n m / s 程度の製膜速度が実現されている。条件 N o . 3 の場合と比較して製膜速度が更に上昇しているのは、パワー密度が更に増加したからである。逆に言えば、圧力 P が 8 0 0 P a に設定されれば、高い変換効率を保ったまま、パワー密度を更に増加させることが可能となる(5 ~ 6 k W / m  $^2$  )。つまり、高い変換効率を保ったまま、製膜速度を増加させることが可能となる。このような条件により、高次シランの発生やイオン衝撃の増大などによる膜質低下が抑制されたと考えられる。

#### [0037]

## [0038]

図 8 は、変換効率のギャップ依存性を示すグラフ図である。横軸にはギャップ d が示され、縦軸には測定された変換効率が 1 2 . 5 %で規格化された値(相対比)が示されている。この実験において、圧力 P は 1 3 3 3 P a に設定され、パワー密度は 5 k W / m <sup>2</sup> に設定され、電力周波数は 6 0 M H z に設定された。製膜速度は、約 2 n m / s であった。

# [0039]

## (第5実施例)

ギャップdが5mm,6mm,7mm,10mmのそれぞれに設定された場合、測定された変換効率の相対比はそれぞれ1.0,1.01,0.97,0.7であった。つまり、ギャップdが大きくなるにつれて、得られる変換効率が小さくなるという傾向が見られた。変換効率の相対比として0.9以上を実現するためには、図8に示されるように、ギャップdは8mm以下に設定されると好ましい。尚、図6に示された各条件においても、ギャップdは8mm以下に設定されていた。

#### [0040]

図9は、製膜速度と変換効率の「パワー密度依存性」を示すグラフ図である。横軸には 測定された製膜速度が示され、縦軸には測定された変換効率が示されている。図9におい 10

20

30

40

20

30

40

50

ては、図 7 におけるマークと同様のマークで、条件 N o . 1 ~ N o . 4 に対する測定結果が示されている。

## [0041]

(第6実施例)

図9に示されるように、 $2 \sim 6 \text{ k W/m}^2$ で放電電極 1 2に供給される超高周波電力が増加するにつれて、製膜速度は向上する。従来、供給電力を増加させると変換効率は低下していたが(図7参照)、本発明によれば、供給電力を増加させても変換効率はほぼ一定に保たれる。特に、 $2 \cdot 0 \text{ n m / s}$ 以上の製膜速度を実現するためにパワー密度を増加させても、高い変換効率が保たれる。それは、上述の通り、チャンバ内の圧力 P が  $6 \cdot 0 \cdot 0 \cdot P$  aに設定され、ギャップ d が 8 m m 未満に設定されたからである。例えば、パワー密度は  $3 \cdot 0 \text{ k W / m}^2$  以上に設定されてもよい。より好ましくは、パワー密度は  $4 \cdot 0 \text{ k W / m}^2$  以上に設定される。これらにより、2 n m / s 以上の製膜速度が実現される。これにより、太陽電池モジュールの生産効率が向上し、製造コストが低減される。

## [0042]

(第7実施例)

図 1 0 は、製膜速度と変換効率の「電力周波数依存性」を示すグラフ図である。横軸には測定された製膜速度が示され、縦軸には測定された変換効率が 1 2 . 5 % で規格化された値が示されている。図 1 0 において、白丸は電力周波数が 1 0 0 M H z の場合を示し、三角は電力周波数が 6 0 M H z の場合を示している。この実験において、圧力 P は 1 3 3 3 P a に設定され、ギャップ d は 5 m m に設定され、パワー密度は 4 ~ 6 k W / m  $^2$  に設定された。

[0043]

図10に示されるように、電力周波数が大きいほど、製膜速度も大きくなる傾向にある。上述の条件No.1~No.4においては、電力周波数は100MHzに設定されていた。これにより、高い変換効率と速い製膜速度が実現されていても。ここで、図10に示されるように、電力周波数が60MHzに設定されても、十分高い変換効率と十分速い製膜速度が実現され得ることが確認された。具体的には、電力周波数が100MHzの場合と同程度の変換効率が実現されている。また、1.7~2.5nm/s程度の製膜速度が実現されている。すなわち、高い変換効率が保たれたまま、2.0nm/s以上の製膜速度が実現され得る。尚、これは上記効果が得られる電力周波数の下限が60MHzであることを意味するものではない。電力周波数が40MHzの場合においても同様な結果を得ることが出来る。

[0044]

以上に示されたように、本発明に係る製造方法・製造条件によれば、製造される発電層の製膜速度が向上し、且つ、製造される光電変換装置の変換効率が向上する。図5に示されたタンデム構造を有する太陽電池によれば、短波長光がa-Siセルにより吸収され、長波長光が微結晶Siセルにより吸収されるため、優れた発電効率が実現される。a-Si膜は、光を非常に良く吸収するので、0.3μm程度の厚みで十分である。一方、微結晶Si膜に関しては、高い性能を実現するためには、1μm以上の膜厚が必要とされる。従って、本発明に係る製造方法・製造条件が、微結晶Si膜の製膜工程に適用されると特に好適である。これにより、生産効率が特に向上し、製造コストが特に削減される。当然、本発明に係る製造方法・製造条件が、a-Si膜の製膜工程に適用されてもよい。

[0045]

また、本発明に係るタンデム型太陽電池31の製造工程において、 a - S i 膜の製膜工程は、微結晶 S i 膜の製膜工程より前に行われてもよいし、後に行われてもよい。その製膜工程の順序は、所望の太陽電池の構造(基板入射型、膜面入射型)に依存する。また、第1セル34と第2セル35の間に、更に透明電極が形成されてもよい。

## [0046]

(第8実施例)

更に、本発明に係る製造方法・製造条件は、微結晶シリコンゲルマニウム膜(微結晶 S

i G e 膜)に適用されてもよい。本発明に係る製造条件とは、基板温度、圧力、ギャップ長、パワー密度、励起周波数を意味する。例えば、図11は、トリプル型の太陽電池(光電変換装置)41の一例を示す断面図である。このトリプル型太陽電池41は、ガラス基板42、ガラス基板42上に形成される第1電極43、第1電極43上に形成される第1セル44、第1セル44上に形成される第2セル45、第2セル45上に形成される第3セル46、及び第3セル46上に形成される第2電極47を備えている。各セルにはpin接合が形成されている。第1電極43は、例えばSnO₂からなる透明電極である。また、例えば、第1セル44は、a-Siにより形成され、第2セル45は、微結晶Siにより形成され、第3セル46は、微結晶SiGeにより形成される。太陽光はガラス基板42側から入射する(基板入射型)。この場合、a-Si膜の製膜工程が行われる。

10

20

## [0047]

また、第1セル44は、微結晶SiGeにより形成され、第2セル45は、微結晶Siにより形成され、第3セル46は、a-Siにより形成されてもよい。太陽光は透明電極材料により形成される第2電極47側から入射する(膜面入射型)。この場合、微結晶SiGe膜の製膜工程の後に、微結晶Si膜の製膜工程が行われ、その後にa-Si膜の製膜工程が行われる。尚、各セルの間に、更に透明電極が形成されていてもよい。

## [0048]

このようなトリプル型太陽電池 4 1 において、微結晶 S i 膜や微結晶 S i G e 膜の厚さは、 a - S i 膜の膜厚よりも厚い。従って、本発明に係る製造方法・製造条件が、微結晶 S i 膜と微結晶 S i G e 膜の製膜工程に適用されると特に好適である。これにより、生産効率が特に向上し、製造コストが特に削減される。当然、本発明に係る製造方法・製造条件が、 a - S i 膜の製膜工程に適用されてもよい。本発明に係る製造条件とは、基板温度、圧力、ギャップ長、パワー密度、励起周波数を意味する。

、圧力、キャック長、ハクー密度、励起 【0049】

以上に説明されたように、本発明に係る光電変換装置の製造方法によれば、製造される 光電変換装置の変換効率を低下させることなく、発電層の製膜速度を向上させることが可 能となる。これにより、生産効率が向上し、製造コストが低減される。

【図面の簡単な説明】

[0050]

- 【図1】図1は、光電変換装置の構造を概略的に示す断面図である。
- 【図2】図2は、光電変換装置の製造に用いられるプラズマCVD装置の構成を示す概略図である。
- 【図3】図3は、プラズマCVD装置中のラダー電極の構造を示す平面図である。
- 【図4】図4は、本発明に係る光電変換層の製造方法を示すフローチャートである。
- 【図5】図5は、タンデム型太陽電池の構造を概略的に示す断面図である。
- 【図6】図6は、本発明に係る光電変換装置を試作する際の製造条件を示す表である。
- 【図7】図7は、製膜速度と変換効率の圧力依存性を示すグラフ図である。
- 【図8】図8は、製膜速度のギャップ依存性を示すグラフ図である。
- 【図9】図9は、製膜速度と変換効率の超高周波電力依存性を示すグラフ図である。
- 【図10】図10は、製膜速度と変換効率の電力周波数依存性を示すグラフ図である。
- 【図11】図11は、トリプル型太陽電池の構造を概略的に示す断面図である。

【符号の説明】

## [0051]

- 1 光電変換装置
- 2 ガラス基板
- 3 透明電極
- 4 p層
- 5 i層
- 6 n層

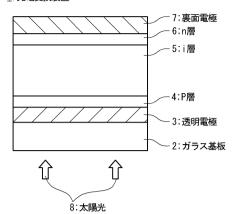
40

30

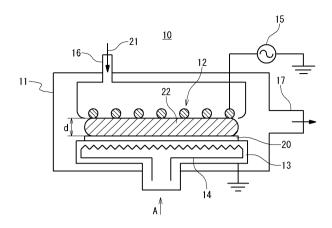
- 7 裏面電極
- 8 太陽光
- 10 プラズマCVD装置
- 11 チャンバ
- 12 放電電極
- 13 接地電極
- 14 ヒータ
- 15 超高周波電源
- 16 ガス供給管
- 17 ガス排気管
- 2 0 基板
- 2 1 材料ガス
- 22 プラズマ
- 31 タンデム型太陽電池
- 3 2 ガラス基板
- 3 3 第1電極
- 3 4 第1セル
- 3 5 第 2 セル
- 3 6 第 2 電極 3 7 透明中間層
- 41 トリプル型太陽電池
- 42 ガラス基板
- 4 3 第 1 電 極
- 44 第1セル
- 4 5 第 2 セル
- 46 第3セル
- 4 7 第 2 電 極

【図1】

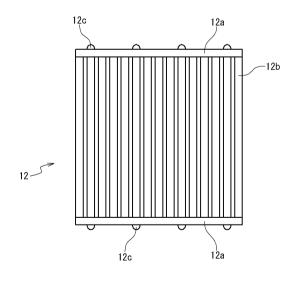
1;光電変換装置



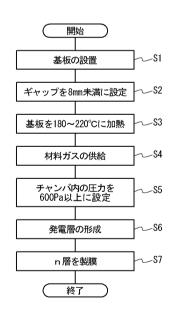
【図2】



【図3】



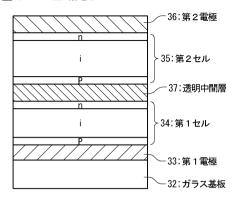
【図4】



【図6】

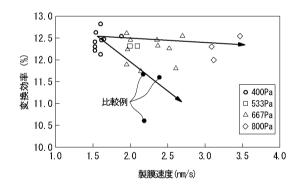
【図5】

31: タンデム型太陽電池

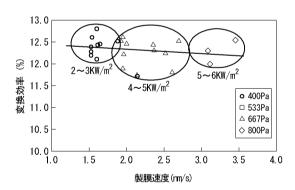


	压力 (Pa)	ギャップ (mm)	E カ $(Pa)   ギャップ (mm)   パワー密度 (KW/m²)   電力周波数 (MHz)   温度 (°C)$	電力周波数 (MHz)	(つ。) 革雷	H <sub>2</sub> /SiH <sub>4</sub>
条件NO.1	400	5.5	2~3	100	180	20~23
条件NO.2	533	4.5	4~5	100	180	20~26
多.ON 卦条	<i>L</i> 99	3.5	4~5	100	081	18~22
条件N0.4	800	3.5	5~6	100	180	19~21

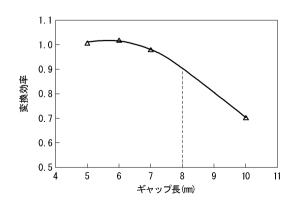
【図7】



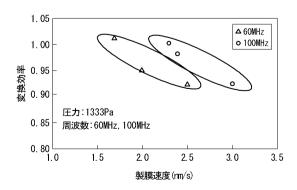
【図9】



【図8】

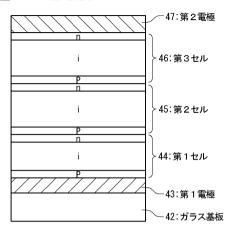


【図10】



# 【図11】

## 41:トリプル型太陽電池



## フロントページの続き

(72)発明者 山下 信樹

神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1 三菱重工業株式会社先進技術研究センター内

(72)発明者 米倉 義道

長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号 三菱重工業株式会社長崎研究所内

## 審査官 加藤 昌伸

(56)参考文献 特開2003-197536(JP,A)

特開平03-280475 (JP,A)

特開平04-211115(JP,A)

特開平06-264247(JP,A)

特開平11-145499 (JP,A)

特開昭62-144370 (JP,A)

特開2001-135838(JP,A)

特開2001-237189(JP,A)

特開2002-026348(JP,A)

特開2004-266111(JP,A)

特開平07-330488(JP,A)

特開平11-330520(JP,A)

(58)調査した分野(Int.CI., DB名)

H01L 31/04

H01L 21/205