



(21)申請案號：101147464

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 12 月 14 日

(51)Int. Cl.：

H01B5/14 (2006.01)

H01B13/00 (2006.01)

C23C14/08 (2006.01)

C23C14/34 (2006.01)

H01L31/04 (2006.01)

H01L31/18 (2006.01)

(30)優先權：2011/12/20 日本

2011-278748

(71)申請人：住友金屬鑛山股份有限公司 (日本) SUMITOMO METAL MINING CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：曾我部健太郎 SOGABE, KENTARO (JP)；山野辺康徳 YAMANOBÉ, YASUNORI (JP)；松村文彦 MATSUMURA, FUMIHIKO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：22 項 圖式數：4 共 64 頁

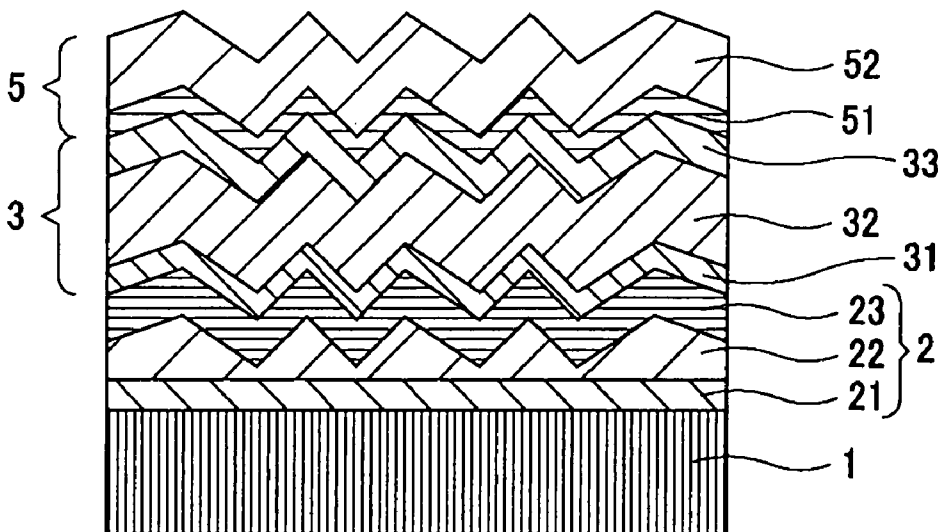
(54)名稱

透明導電膜層積體及其製造方法以及薄膜太陽電池及其製造方法

(57)摘要

本發明提供與矽層之接觸性、與矽層之接觸性優異且光閉入效果也優異，作為太陽電池的表面電極非常有用的透明導電膜層積體以及其製造方法，以及薄膜太陽電池及其製造方法。其係以在透光性基板(1)上形成的氧化銦系透明導電膜(I)(21)為下底，於其上依序形成凹凸性優異的氧化鋅系透明導電膜(II)(22)，接著為具有高工作函數的透明導電膜(III)(23)之三層層積構造。

圖 2



1：透光性基板

2：透明導電膜層積體

3：非晶質光電變換單元

5：背面電極

21：氧化銦系透明導電膜(I)

22：氧化鋅系透明導電膜(II)

23：氧化物系透明導電膜(III)

31：非晶質 p 型碳化矽層

32：無摻雜非晶質 i 型矽光電變換層

33：n 型矽系界面層

51：透明反射層



(21)申請案號：101147464

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 12 月 14 日

(51)Int. Cl.：

H01B5/14 (2006.01)

H01B13/00 (2006.01)

C23C14/08 (2006.01)

C23C14/34 (2006.01)

H01L31/04 (2006.01)

H01L31/18 (2006.01)

(30)優先權：2011/12/20 日本

2011-278748

(71)申請人：住友金屬鑛山股份有限公司 (日本) SUMITOMO METAL MINING CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：曾我部健太郎 SOGABE, KENTARO (JP)；山野辺康徳 YAMANOBÉ, YASUNORI (JP)；松村文彦 MATSUMURA, FUMIHIKO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：22 項 圖式數：4 共 64 頁

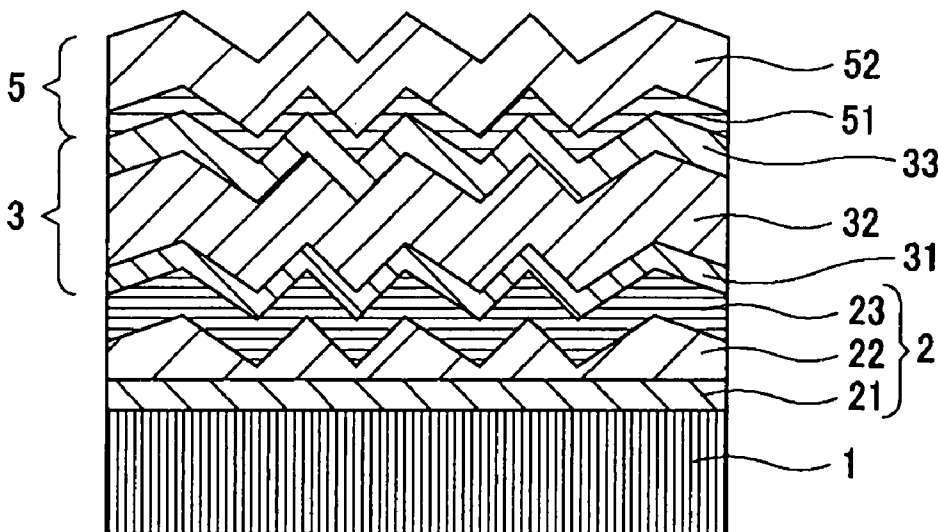
(54)名稱

透明導電膜層積體及其製造方法以及薄膜太陽電池及其製造方法

(57)摘要

本發明提供與矽層之接觸性、與矽層之接觸性優異且光閉入效果也優異，作為太陽電池的表面電極非常有用的透明導電膜層積體以及其製造方法，以及薄膜太陽電池及其製造方法。其係以在透光性基板(1)上形成的氧化銦系透明導電膜(I)(21)為下底，於其上依序形成凹凸性優異的氧化鋅系透明導電膜(II)(22)，接著為具有高工作函數的透明導電膜(III)(23)之三層層積構造。

圖 2



1：透光性基板

2：透明導電膜層積體

3：非晶質光電變換單元

5：背面電極

21：氧化銦系透明導電膜(I)

22：氧化鋅系透明導電膜(II)

23：氧化物系透明導電膜(III)

31：非晶質 p 型碳化矽層

32：無摻雜非晶質 i 型矽光電變換層

33：n 型矽系界面層

51：透明反射層

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101147464

H01B 5/14

13/60

C23C 14/08

※申請日：101年12月14日

※IPC分類：

14/34

H01L 31/04

一、發明名稱：(中文／英文)

31/8

透明導電膜層積體及其製造方法以及薄膜太陽電池及其製造方法

二、中文發明摘要：

本發明提供與矽層之接觸性、與矽層之接觸性優異且光閉入效果也優異，作為太陽電池的表面電極非常有用的透明導電膜層積體及其製造方法，以及薄膜太陽電池及其製造方法。其係以在透光性基板(1)上形成的氧化銻系透明導電膜(I)(21)為下底，於其上依序形成凹凸性優異的氧化鋅系透明導電膜(II)(22)，接著為具有高工作函數的透明導電膜(III)(23)之三層層積構造。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

5：背面電極

3：非晶質光電變換單元

52：背面反射層

51：透明反射層

33：n型矽系界面層

32：無摻雜非晶質i型矽光電變換層

31：非晶質p型碳化矽層

2：透明導電膜層積體

23：氧化物系透明導電膜(III)

22：氧化鋅系透明導電膜(II)

21：氧化銦系透明導電膜(I)

1：透光性基板

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於製造高效率的矽系薄膜太陽電池時有用的，與矽層之接觸性優異，且光封入效果優異，作為太陽電池的表面電極很有用的透明導電膜層積體及其製造方法，以及薄膜太陽電池及其製造方法。本申請案係以 2011 年 12 月 20 日於日本國申請之日本專利申請編號特願 2011-278748 號案為基礎主張優先權，藉由參照此申請案而援用於本申請案。

【先前技術】

高導電性與在可見光區域具有高的透過率之透明導電膜，被利用於太陽電池或液晶顯示元件、其他各種受光元件的電極等，其他，也被利用為汽車車窗或建築用之熱線反射膜、防帶電膜、冷凍展示櫃等各種之防霧用透明發熱體。

作為透明導電膜，已知有氧化錫（ SnO_2 ）系、氧化鋅（ ZnO ）系、氧化銦（ In_2O_3 ）系之薄膜。氧化錫系，利用含有銻作為摻雜物者（ATO）或含有氟作為摻雜物者（FTO）。

氧化鋅系，利用含有鋁作為摻雜物者（AZO）或含有銻作為摻雜物者（GZO）。

工業上利用最廣為利用的透明導電膜，為氧化銦系，其中含有錫作為摻雜物的氧化銦，被稱為 ITO（Indium-

Tin-Oxide) 膜，特別容易得到低電阻的膜，所以到目前為止廣泛地被應用。

近年來，二氧化碳的增加等導致地球環境問題與石化燃料的價格高漲等問題逼近，能夠以比較低成本的方式製造的薄膜太陽電池受到矚目。薄膜太陽電池，一般而言，包含在透光性基板上依序被層積的透明導電膜、1 個以上之半導體薄膜光電變換單元、及背面電極。由於矽材料的資源豐富，所以薄膜太陽電池之中使用矽系薄膜為光電變換單元（光吸收層）的矽系薄膜太陽電池很早以前就被實用化，而研究開發的展開也越來越活躍。

接著，矽系薄膜太陽電池的種類也更為多樣化，除了在從前的光吸收層使用非晶矽等之非晶質薄膜的非晶質薄膜太陽電池以外，使用在非晶矽混入細微結晶矽的微晶質薄膜之微晶質薄膜太陽電池或是使用由結晶矽所構成的結晶質薄膜之結晶質薄膜太陽電池也被開發出來，將這些層積之混成薄膜太陽電池也被實用化了。

如此般光電變換單元或薄膜太陽電池，不管其所包含的 p 型與 n 型的導電型半導體層是非晶質、結晶質還是微結晶，佔其主要部份的光電變換層為非晶質者被稱為非晶質單元或非晶質薄膜太陽電池，光電變換層為結晶質者稱為結晶質單元或結晶質薄膜太陽電池，光電變換層為微結晶質者被稱為微結晶質單元或微結晶質薄膜太陽電池。

然而，透明導電膜，作為薄膜太陽電池的表面透明電極使用，為了要使由透光性基板側入射的光有效地封閉於

光電變換單元內，其表面通常被形成多數的細微凹凸。

作為此透明導電膜的凹凸的程度的指標有模糊率（haze）。此為使特定光源的光入射至附有透明導電膜的透光性基板時透過的光之中，光徑彎曲的散射成分除曲所有成分之值，通常使用包含可見光的 C 光源來測定。一般而言凹凸的高低差越大，或者凹凸的凸部與凸部的間隔越大模糊率就越高，入射至光電變換單元內的光被有效封閉，亦即光封入效果很優異。

薄膜太陽電池不管是以非晶質矽、結晶質矽、微結晶矽為單層的光吸收層之薄膜太陽電池，或是前述之混成薄膜太陽電池，只要能夠提高透明導電膜的模糊率進行充分的光封入，就可以實現高的短路電流密度（ J_{sc} ），可以製造高變換效率的薄膜太陽電池。

由前述目的，作為模糊率高的透明導電膜，已知有以藉由熱 CVD 法製造的氧化錫為主成分之金屬氧化物材料，作為薄膜太陽電池的透明電極被普遍利用。

然而，根據熱 CVD 法之成膜方法在成膜於大面積的基板時，特別在成膜具有高模糊率的膜的場合，要大面積地形成模糊率或電阻值等特性及膜厚的離勢（dispersion）會增大 $\pm 10\%$ 程度，對於大面積地成膜出高模糊率的膜是不利的。亦即，作為一般在量產上作為薄膜太陽電池的表面電極使用的氧化錫系透明導電膜的模糊率，為了要使其具有面內的均勻性，再怎麼高也只有 10~13%。這樣的方法，成品率也很差，所以尋求更能改善的

成膜方法。在此，尋求對於大面積成膜有利的根據濺鍍之表面電極膜的量產。

另一方面，於非專利文獻 1，被提出了以氧化鋅為主成分，以濺鍍法得到具有表面凹凸，高模糊率的透明導電膜的方法。此方法，使用添加了 2wt% 的 Al_2O_3 之氧化鋅之燒結體靶材，以 3Pa 以上 12Pa 以下的高氣體壓，使基板溫度為 200°C 以上 400°C 以下而濺鍍成膜。但是，對 6 英寸 ϕ 的靶材投入 DC80W 之電力而成膜，往靶材投入之電力密度只有 0.442 W/cm^2 相當地低。因此，成膜速度為 14 nm/min 以上 35 nm/min 以下，極為緩慢，在工業上不具實用性。由本案申請人的經驗來看，使用 AZO 靶材進行直流濺鍍成膜時，為了以高速進行成膜而提高對靶材投入的電力密度進行直流濺鍍成膜的話，會頻繁發生電弧作用 (arcing) (異常放電)。於成膜生產線之生產步驟發生電弧的話，會產生膜的缺陷，或是無法得到特定的膜厚之膜，不可能安定地製造高品質的透明導電膜。

此外，在這樣的高氣壓下成膜的凹凸性的膜，於膜最表面的凹凸間存在多數空隙，作為薄膜太陽電池的表面電極使用，於此透明導電膜上以 CVD 法形成矽層的話，會有成為矽層的缺陷 (龜裂、剝離等) 發生的原因之課題而有待解決。

此外，在非專利文獻 2，揭示了以氧化鋅為主成分，得到以從前的濺鍍法來製作的，表面凹凸很小的透明導電膜之後，將膜表面以酸蝕刻而使表面凹凸化，製造模糊率

高的透明導電膜的方法。但是，在此方法，必須以乾式步驟，在真空製程之濺鍍法製造膜後，在大氣中進行酸蝕刻而乾燥，再度以乾式步驟之 CVD 法形成半導體層，而有步驟變得複雜，製造成本變高等課題。

由以上情形，對於作為薄膜矽系太陽電池的表面電極膜使用根據 CVD 法之氧化錫系透明導電膜時的課題之面內均勻性或生產性等課題，如非專利文獻 1 及 2 所提案的，在根據濺鍍法形成氧化鋅系透明導電膜時，還留有電弧作用（arcing）的發生或根據乾式與濕式製程的組合使得製程複雜化等課題，還未達到量產性的改善。

本案發明人，提出了以氧化鋅為主成分混合了氧化鎵，同時藉由第三元素（Ti、Ge、Al、Mg、In、Sn）的添加而減低異常放電之濺鍍靶（參照專利文獻 1）。此處，包含以鎵為摻雜物的 GZO 燒結體，固溶由 Ga、Ti、Ge、Al、Mg、In、Sn 所構成的群所選出的至少 1 種類 2 重量% 以上的 ZnO 相為組織的主要構成相，於其他構成相則為未固溶前述至少 1 種之 ZnO 相，或是以 $ZnGa_2O_4$ （尖晶石相）所表示之中間化合物相。在這樣的添加鋁等第三元素之 GZO 靶材，雖可以減低異常放電，但是無法使其完全消失。於成膜之連續生產線，即使只發生一次異常放電，其成膜時的製品也會變成缺陷產品而影像到製造生產率。

本案發明人為了解決此問題點，提出了以氧化鋅為主成分，進而含有添加元素之鋁與鎵之氧化物燒結體，使鋁與鎵的含量最佳化，同時於燒結中產生的結晶相的種類與

組成，特別是藉由把尖晶石結晶相的組成控制為最佳，使得即使在濺鍍裝置進行連續長時間成膜也很難產生微粒（particle），即使投下很高的直流電力也完全不產生異常放電的靶材用氧化物燒結體（參照專利文獻 2）。

使用這樣的氧化鋅系燒結體的話，能夠形成比從前更低電阻而高透過性的高品質的透明導電膜。此處，本案發明人，提議在氧化銦系透明導電膜上，藉由使用前述組成的濺鍍靶形成氧化鋅系透明導電膜，而可僅藉由濺鍍法即可高速成膜得到，而且兼具高模糊率以及高導電性之透明導電膜（參照專利文獻 3）。

使用此製造方法的話，與從前的方法相比，可以藉由僅有濺鍍法的製程而改善生產性，進而改善所得到的膜的面內均勻性，可適用於高變換效率的太陽電池製造。但是，於此方法所可得到的透明導電膜，也與非專利文獻 1 同樣是在高氣壓下成膜的凹凸性的膜，所以在膜最表面的凹凸間存在著空隙，從會往於此透明導電膜上以 CVD 法形成的矽層誘發缺陷的發生的可能性來看，會有招致成品率降低的課題。所以有必要開發不會損及透明性等電極的品質，無損於量產性，而可以適用於實現更高的變換效率的太陽電池之透明導電膜。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本專利特開平 10-306367 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2008-110911 號公報

[專利文獻 3]國際公開第 2010/104111 號公報

[非專利文獻]

[非專利文獻 1]T. Minami, et.al., “Large-Area Milky Transparent Conducting Al-Doped ZnO Films Prepared by Magnetron Sputtering”, Japanese Journal of Applied Physics, [31](1992), pp.L1106-1109.

[非專利文獻 2]J. Muller, et.al., Thin Solid Films, 392 (2001), p.327.

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

本發明，係有鑑於前述情況，目的在於提供製造高效率的矽系薄膜太陽電池時很有用的，可藉由量產性上有利的濺鍍法來得到，且因為最表面組織沒有複雜的空隙所以可防止太陽電池製造上的生產性降低，此外改善了與矽層之接觸性，且光封入效果優異的透明導電膜層積體及其製造方法，以及薄膜太陽電池及其製造方法。

[供解決課題之手段]

本案發明人等，為了解決相關的從前技術的問題，反覆進行銳意研究，作為薄膜太陽電池的表面透明電擊用的透明導電膜檢討了種種透明導電膜材料之後的結果，發現

以氧化銦系透明導電膜（I）為下底，於其上形成以大的結晶粒構成的氧化鋅系透明導電膜（II），進而被層積氧化物系透明導電膜（III）的構造之透明導電膜層積體，作為薄膜系太陽電池的表面電極防止矽發電層的缺陷產生，改善與矽層之接觸性，而且光封入效果也很優異的構造，從而完成本發明。

亦即，相關於本發明之透明導電膜層積體，特徵為具備：被形成於透光性基板上的膜厚 50nm 以上 600nm 以下的氧化銦系透明導電膜（I），與被形成於前述氧化銦系透明導電膜（I）上的膜厚 200nm 以上 1000nm 以下的氧化鋅系透明導電膜（II），與被形成於前述氧化鋅系透明導電膜（II）上的膜厚 5nm 以上 200nm 以下的氧化物系透明導電膜（III）。

此外，相關於本發明之透明導電膜層積體之製造方法，特徵為具有：於透光性基板上藉由濺鍍法形成膜厚 50nm 以上 600nm 以下的氧化銦系透明導電膜（I）之第 1 成膜步驟，於前述氧化銦系透明導電膜（I）上，藉由濺鍍法形成膜厚 200nm 以上 1000nm 以下的氧化鋅系透明導電膜（II）之第 2 成膜步驟，於前述氧化鋅系透明導電膜（II）上，藉由濺鍍法形成膜厚 5nm 以上 200nm 以下的氧化物系透明導電膜（III）之第 3 成膜步驟。

此外，相關於本發明的薄膜太陽電池，其特徵為：在透光性基板上，依序被形成透明導電膜層積體、光電變換層單元，以及背面電極層之薄膜太陽電池，前述透明導電

膜層積體，具備：被形成於前述透光性基板上的膜厚 50nm 以上 600nm 以下的氧化銦系透明導電膜（I），與被形成於前述氧化銦系透明導電膜（I）上的膜厚 200nm 以上 1000nm 以下的氧化鋅系透明導電膜（II），以及被形成於前述氧化鋅系透明導電膜（II）上的膜厚 5nm 以上 200nm 以下的氧化物系透明導電膜（III）。

此外，相關於本發明的薄膜太陽電池之製造方法，係於透光性基板上，依序形成透明導電膜層積體、光電變換層單元、以及背面電極層的薄膜太陽電池之製造方法，其特徵為具有：於前述透光性基板上藉由濺鍍法形成膜厚 50nm 以上 600nm 以下的氧化銦系透明導電膜（I）之第 1 成膜步驟，於前述氧化銦系透明導電膜（I）上，藉由濺鍍法形成膜厚 200nm 以上 1000nm 以下的氧化鋅系透明導電膜（II）之第 2 成膜步驟，於前述氧化鋅系透明導電膜（II）上，藉由濺鍍法形成膜厚 5nm 以上 200nm 以下的氧化物系透明導電膜（III）之第 3 成膜步驟。

[發明之效果]

根據本發明，可以藉由在氧化銦系透明導電膜（I）上，層積膜厚 200nm 以上 1000nm 以下之氧化鋅系透明導電膜（II）以及膜厚 5nm 以上 200nm 以下之透明導電膜（III），而提供可得到沒有最表面的凹凸間空隙，模糊率為 8% 以上，而且表面電阻為 $25\Omega/\square$ 以下之膜特性，對於防止太陽電池的發電層之矽層的缺陷發生很有效，且光封

入效果也優異的透明導電膜層積體。

此外，相關於本發明的透明導電膜層積體，可以僅藉由濺鍍法來製造，作為薄膜太陽電池的表面透明電極用途不僅導電性等優異，而且與從前的熱 CVD 法所製造的透明導電膜相比可以削減製造成本。亦即，可以簡單的製程廉價地提供高效率的矽系薄膜太陽電池，所以在工業上極為有用。

【實施方式】

以下，參照附圖依照下列的順序詳細說明本發明之實施型態（以下簡稱「本實施型態」）。

1.透明導電膜層積體

1-1.氧化銦系透明導電膜（I）

1-2.氧化鋅系透明導電膜（II）

1-3.氧化物系透明導電膜（III）

1-4.透明導電膜層積體的特性

2.透明導電膜層積體的製造方法

2-1.氧化銦系透明導電膜（I）之成膜

2-2.氧化鋅系透明導電膜（II）之成膜

2-3.氧化物系透明導電膜（III）之成膜

3.薄膜太陽電池及其製造方法

<1.透明導電膜層積體>

相關於本實施型態的透明導電膜層積體，具有：以被

形成於透光性基板上的氧化銦系透明導電膜 (I) 為底，於其上，依序形成凹凸性優異的氧化鋅系透明導電膜 (II) ，接著是氧化物系透明導電膜 (III) 之三層層積構造。藉由採用此層積構造，具有高模糊率，所謂的光封入效果優異，而且為低電阻。而且，可以防止薄膜系太陽電池的光電變換層之矽層的缺陷，所以作為薄膜太陽電池用的表面電極材料非常有用。進而，相關於本實施型態的透明導電膜層積體，可以僅藉由濺鍍法來製造，具有很高的生產性。

<1-1. 氧化銦系透明導電膜 (I) >

被形成於透光性基板上的氧化銦系透明導電膜 (I) 的膜厚，為 50nm 以上 600nm 以下。藉由使氧化銦系透明導電膜 (I) 的膜厚在 50nm 以上 600nm 以下的範圍，可以得到良好的透過率、模糊率以及表面電阻。更佳的氧化銦系透明導電膜 (I) 的膜厚，為 300nm 以上 500nm 以下。

此外，氧化銦系透明導電膜 (I) ，係以氧化銦為主成分，含有由 Sn、Ti、W、Mo、Zr、Ce 或 Ga 所選擇的 1 種以上的金屬元素之結晶膜。氧化銦內含有 Sn、Ti、W、Mo、Zr、Ce 或 Ga 之添加元素的結晶膜，導電性優異所以有用。特別是含有 Ti、W、Mo、Zr、Ce 或 Ga 之元素的話，可得移動度高的膜。因此，不增加載子濃度而成為低電阻，所以可實現從可見光區域～近紅外線區域的透過率高之低電阻膜。

此外，氧化銦系透明導電膜（I）以氧化銦為主成分而含有錫的場合，其含有比率 $\text{Sn}/(\text{In}+\text{Sn})$ 以原子數比來表示時為 15 原子百分比以下是較佳的。此外，含有鈦的場合，其含有比率 $\text{Ti}/(\text{In}+\text{Ti})$ 以原子數比來表示時以 5.5 原子百分比以下為佳。此外，含有鎢的場合，其含有比率 $\text{W}/(\text{In}+\text{W})$ 以原子數比來表示時以 4.3 原子百分比以下為佳。此外，含有銻的場合，其含有比率 $\text{Zr}/(\text{In}+\text{Zr})$ 以原子數比來表示時以 6.5 原子百分比以下為佳。此外，含有鉬的場合，其含有比率 $\text{Mo}/(\text{In}+\text{Mo})$ 以原子數比來表示時以 6.7 原子百分比以下為佳。此外，含有鈰的場合，其含有比率 $\text{Ce}/(\text{In}+\text{Ce})$ 以原子數比來表示時以 6.5 原子百分比以下為佳。此外，含有鎳的場合，其含有比率 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ 以原子數比來表示時以 6.5 原子百分比以下為佳。含有量超過此範圍的話，會變成高電阻所以沒有用。

在這樣的氧化銦系透明導電膜（I）中，在本實施型態，適切使用以錫為摻雜劑而含有的 ITO 膜，以鈦為摻雜劑而含有的 ITiO 膜。

<1-2. 氧化鋅系透明導電膜（II）>

氧化鋅系透明導電膜（II）的膜厚，為 200nm 以上 1000nm 以下。膜厚未滿 200nm 的話，要得到高模糊率會變得困難，膜厚超過 1000nm 的話，可以維持模糊率等特性但在透過性及生產性等方面變得不利。此外，使用本提

案的製法的話，在 1000nm 以下的膜厚可得到充分的模糊率，所以採用 1000nm 以下。更佳的氧化鋅系透明導電膜（II）的膜厚，為 300nm 以上 600nm 以下。

此外，氧化鋅系透明導電膜（II），不含添加元素亦可，但以對氧化物膜賦予導電性的目的，含有鋁、鎵等添加元素亦可。

具體而言，如圖 1 所示，以氧化鋅為主成分，使由鋁或鎵所選擇的 1 種以上的添加金屬元素的場合，鋁的含量與鎵的含量以在下列式（1）所示的範圍內為較佳；

$$[Al] \leq [Ga] \leq -2.68 \times [Al] + 1.74 \quad \dots (1)$$

（其中，[Al]係以 $Al / (Zn + Al)$ 之原子數比（%）所表示的鋁含量，另一方面，[Ga]係以 $Ga / (Zn + Ga)$ 之原子數比（%）所表示的鎵含量；此外， $[Al] \geq 0$ ， $[Ga] \geq 0$ ）。

氧化鋅系透明導電膜（II）中的鋁及鎵含量比式（1）所規定的範圍更多的話，表面凹凸變大，要以濺鍍法高速製造模糊率高的透明導電膜會變得困難。

本實施型態之氧化鋅系透明導電膜（II），與國際公開公報第 2010/104111 號所揭示的氧化鋅系透明導電膜不同，也包括不含添加元素的場合。不含添加元素的場合，雖有導電性不充分的疑慮，但是做為下底膜存在著氧化銻系透明導電膜（I）的話，藉由在氧化鋅系透明導電膜（II）與矽層之間層積下述氧化物系透明導電膜（III），改善透明導電膜層積體與矽層之電氣接觸性，所以變得有用。

有，於氧化鋅系透明導電膜（II），除了鋅、鋁、鎵及氧以外，其他元素（例如銦、鈦、銻、矽、鎢、鉬、銩、鈮、銻、銻、銻、鎂、矽、氟等），在無損於本發明的基地的範圍內含有亦可。

<1-3.氧化物系透明導電膜（III）>

氧化物系透明導電膜（III）的膜厚，為 5nm 以上 200nm 以下。膜厚不滿 5nm 的話，會發生對氧化鋅系透明導電膜（II）之表面包覆不充分的情形，無法防止形成於其上的矽層之缺陷產生。另一方面，膜厚超過 200nm 的話，不僅透過性降低，也會損及凹凸性所以會招致模糊率的降低以及生產性的降低。

此外，氧化物系透明導電膜（III），為金屬氧化物，含有由 Mg、Al、Si、Ti、Zn、Ga、In、Sn、W、Ce 所選擇的 1 種以上的元素。藉此，氧化物系透明導電膜（III），作為與矽光電變換層之接觸層，可以作為取出正孔的電極而發揮功能，可得高工作函數（ $\phi = 4.5\text{eV} \sim 5.5\text{eV}$ ）。此外，在此場合，若是膜厚未滿 5nm 的話，無法得到安定而高的工作函數。

此處，針對氧化物系透明導電膜（III）的組成，只要是前述元素的組合即可，配合比例並不限定。包含工作函數，由透明性、導電性的觀點來看，以 In_2O_3 或 ZnO 為主體的透明導電性氧化物為佳。

作為氧化物系透明導電膜（III）的具體例，例如可以

舉出鎵 / 鋁 摻雜 氧化 鋅 (GAZO)、鋁 摻雜 氧化 鋅 (AZO)、鎵 摻雜 氧化 鋅 (GZO)、鎂 摻雜 氧化 鋅 (ZMgO)、矽 摻雜 氧化 鋅 (SZO)、錫 摻雜 氧化 鋅 (ZTO)、鈦 / 錫 摻雜 氧化 銦 (ITiTO)、鎵 摻雜 氧化 銦 (IGO)、銻 摻雜 氧化 銦 (ICO)、鎢 摻雜 氧化 銦 (IWO) 等。

一般而言 In_2O_3 系氧化物，在耐氫電漿性上有疑慮，但只要是在本提案規定的 200nm 以下的膜厚的話，氫電漿的影響也非常小，是作為表面電極使用也沒有問題的程度。此外，特別是在本案發明人的見解，添加 Ga 之銦氧化物，與氟摻雜氧化錫 (FTO) 比較也能得到「氫電漿導致的透過率降低」非常小的結果。

但是，使氧化物系透明導電膜 (III) 的膜厚為 10nm 以下的薄膜的場合，氧化物系透明導電膜 (III)，由耐氫電漿性的觀點來看，以氧化鋅為主成分，而含有由 Mg、Al、Si、Ga、Sn、W 所選擇的 1 種以上的元素為佳。

<1-4.透明導電膜層積體的特性>

在相關於本實施型態的透明導電膜層積體，氧化銦系透明導電膜 (I) 的膜厚為 50nm 以上 600nm 以下，氧化鋅系透明導電膜 (II) 為 200nm 以上 1000nm 以下。更佳者為氧化銦系透明導電膜 (I) 的膜厚為 300nm 以上 500nm 以下，氧化鋅系透明導電膜 (II) 的膜厚為 300nm 以上 600nm 以下。

此外，氧化物系透明導電膜（III）的厚度，為 5nm 以上 200nm 以下。氧化物系透明導電膜（III）的厚度未滿 5nm 的話，要完全覆蓋氧化鋅系透明導電膜（II）的表面會變得困難，無法防止矽層的缺陷產生。此外，氧化物系透明導電膜（III）的厚度超過 200nm 的話，會有招致生產性降低及特性劣化之虞。

氧化銦系透明導電膜（I）、氧化鋅系透明導電膜（II）以及氧化物系透明導電膜（III）的總膜厚，只要滿足前述膜厚的話即可，沒有特別的限制，因應於材料組成等在 355nm 以上 1800nm 以下，特別以 600nm 以上 1500nm 以下為佳。

此外，最表面之氧化物系透明導電膜（III）的工作函數以 4.5eV 以上為佳。工作函數未滿 4.5eV 的場合，特別是無法作為由 p 型矽層取出正孔的電極而發揮功能，結果會招致變換效率的降低。為了發揮充分的正孔取出，在透明導電膜層積體的最表面，工作函數必須要在 4.5eV 以上，而以 5.0eV 以上為更佳。

此外，氧化物系透明導電膜（III）的表面電阻以 $25\Omega/\square$ 以下為較佳。表面電阻超過 $25\Omega/\square$ 的話，利用於太陽電池的表面電極時，在表面電極之電力損失會變大，而無法實現高效率的太陽電池。相關於本實施型態的透明導電膜層積體，因為是如前所述的層積構造，所以可使表面電阻為 $25\Omega/\square$ 以下。相關於本實施型態的透明導電膜層積體的表面電阻較佳者為 $20\Omega/\square$ 以下，更佳者為 $13\Omega/\square$ 以

下，進而又更加者為 $10\Omega/\square$ 以下，最佳者為 $8\Omega/\square$ 以下。

氧化物系透明導電膜（III）的表面電阻越低，在表面電極部損失電力就越小，即使大的電池面積也可以實現高效率的太陽電池所以較佳。相反的，表面電極的表面電阻很高的話，太陽電池的胞很大的場合，在表面電極之電力損失會大到無法忽視的等級，所以有必要縮小胞的面積，以電阻低的金屬配線來連接很多的小型胞而使面積增加。

表面電阻為 $25\Omega/\square$ 以下的話，至少可以實現 $5\text{cm}\square$ 的太陽電池胞，若為 $20\Omega/\square$ 以下的話，至少可以實現 $8\text{cm}\square$ 的太陽電池胞。進而，若為 $13\Omega/\square$ 以下的話，至少可以實現 $15\text{cm}\square$ 的太陽電池胞，若為 $10\Omega/\square$ 以下的話，至少可以實現 $17\text{cm}\square$ 的太陽電池胞，若為 $8\Omega/\square$ 以下的話，至少可以實現 $20\text{cm}\square$ 的太陽電池胞。

胞面積大的太陽電池，沒有必要藉由金屬配線來連接，所以可縮小胞的間隔。亦即，在連接胞製作模組時，不僅一個模組的單位面積的發電量變大，而且單位面積的胞的製造成本也可以削減。此外，藉由如前所述降低表面電阻，可以忽視在表面電極之電力損失的影響。

此外，氧化物系透明導電膜（III）的表面的模糊率，以 8% 以上為佳，更佳者為 12% 以上，進而更佳者為 16% 以上，最佳者為 20% 以上。於單一構造的標準的薄膜矽系太陽電池胞，爲了要實現變換效率 10% 以上，必須要使模糊率為 12% 以上。此外，在相同的評估下，要實現變換效率 12% 以上，使用模糊率 16% 以上的表面電極是有效的。

相關於本實施型態的透明導電膜層積體，除了於下底插入氧化銦系透明導電膜（I）以外，藉由層積前述之氧化鋅系透明導電膜（II）以及氧化物系透明導電膜（III），可以實現高的模糊率。

如以上所說明的，相關於本實施型態的透明導電膜層積體，不僅於光封入效果也很優異，氧化物系透明導電膜（III）也改善膜表面組織的凹凸間空隙，可以防止矽層的缺陷發生。此外，於氧化物透明導電膜（III）的表面，具有 4.5 eV 以上的高工作函數，所以作為電極可以圓滑地由矽層取出正孔。

此外，相關於本實施型態的透明導電膜層積體，特別是由矽層的缺陷或正孔輸送等觀點來看，具有減低接觸電阻，而且具有高的模糊率及優異的導電性，可以將包含波長 380nm 以上 1200nm 以下的可見光線起直到近紅外線為止的太陽光的光能量極為有效地變換為電能。亦即，作為高效率太陽電池的表面電極用途非常有用。

<2.透明導電膜層積體的製造方法>

相關於本實施型態之透明導電膜層積體之製造方法，具有：於透光性基板上藉由濺鍍法形成膜厚 50nm 以上 600nm 以下的氧化銦系透明導電膜（I）之第 1 成膜步驟，於氧化銦系透明導電膜（I）上，藉由濺鍍法形成膜厚 200nm 以上 1000nm 以下的氧化鋅系透明導電膜（II）之第 2 成膜步驟，於氧化鋅系透明導電膜（II）上，藉由

濺鍍法形成膜厚 5nm 以上 200nm 以下的氧化物系透明導電膜 (III) 之第 3 成膜步驟。

藉由如此般進行成膜，可以得到具有高模糊率，所謂的光封入效果優異，且低電阻，而且，可以防止薄膜系太陽電池的光電變換層之矽層的缺陷之透明導電膜層積體。進而，可以僅藉由濺鍍法製造透明導電膜層積體，所以具有高的生產性。

以下，針對各透明導電膜之成膜方法進行詳細說明。

<2-1. 氧化銦系透明導電膜 (I) 之成膜>

首先，於透光性基板上藉由濺鍍形成膜厚 50nm 以上 600nm 以下之氧化銦系透明導電膜 (I)。於氧化銦系透明導電膜 (I) 之成膜，使用含有由 Sn、Ti、W、Mo、Zr、Ce 或 Ga 所選擇的 1 種以上的金屬元素之以氧化銦為主成分的氧化物燒結體靶材。又，使用氧化物燒結體靶材而以濺鍍法得到氧化物膜的話，在不含揮發性物質的情況下，靶材與氧化物膜之組成爲同等。

在這樣的氧化物燒結體靶材之中，適合使用含有 Sn，其含有比率 $\text{Sn}/(\text{In}+\text{Sn})$ 以原子數比表示爲 15 原子%以下者，或者含有 Ti，其含有比率 $\text{Ti}/(\text{In}+\text{Ti})$ 以原子數比表示爲 5.5 原子%以下者。

於此氧化銦系透明導電膜 (I) 的形成方法，可以使用在不加熱基板而形成非晶質膜之後，加熱處理進行結晶化的第 1 方法，與加熱基板形成結晶質膜的第 2 方法。

在第 1 方法，以基板溫度 100℃ 以下，濺鍍氣體壓 0.1Pa 以上未滿 1.0Pa 的條件下，形成非晶質膜之後，接著加熱處理至 200℃ 以上 600℃ 以下，使非晶質膜結晶化，形成氧化銦系透明導電膜。此外，在第 2 方法，在基板溫度 200℃ 以上 600℃ 以下，濺鍍氣體壓 0.1Pa 以上未滿 1.0Pa 的條件下，使氧化銦系透明導電膜形成為結晶膜。

於本實施型態，最好是使用在不加熱基板形成非晶質膜之後，加熱處理進行結晶化的第 1 方法。這是因為，以第 1 方法，可以得到比加熱基板形成結晶質膜的第 2 方法具有更大模糊率的膜。

<2-2.氧化鋅系透明導電膜 (II) 之成膜>

接著，於氧化銦系透明導電膜 (I) 上，藉由濺鍍法形成膜厚 200nm 以上 1000nm 以下的氧化鋅系透明導電膜 (II)。於氧化鋅系透明導電膜 (II) 的成膜，使用以氧化鋅為主成分的氧化物燒結體靶材。又，使用氧化物燒結體靶材而以濺鍍法得到氧化物膜的話，在不含揮發性物質的情況下，靶材與氧化物膜之組成為同等。

供形成氧化鋅系透明導電膜 (II) 之氧化物燒結體靶材，不含添加元素亦可，但以對氧化物膜賦予導電性的目的，含有鋁、鎵等添加元素亦可。

具體而言，如圖 1 所示，以氧化鋅為主成分，使由鋁或鎵所選擇的 1 種以上的添加金屬元素的場合，鋁的含量與鎵的含量以在下列式 (1) 所示的範圍內為較佳；

$$[Al] \leq [Ga] \leq -2.68 \times [Al] + 1.74 \quad \dots (1)$$

(其中，[Al]係以 $Al / (Zn + Al)$ 之原子數比 (%) 所表示的鋁含量，另一方面，[Ga]係以 $Ga / (Zn + Ga)$ 之原子數比 (%) 所表示的鎳含量；此外， $[Al] \geq 0$ ， $[Ga] \geq 0$)。

供形成氧化鋅系透明導電膜 (II) 之用的濺鍍靶材中的鋁及鎳含量比式 (1) 所規定的範圍更多的話，表面凹凸變大，要以濺鍍法高速製造模糊率高的透明導電膜會變得困難。

在本實施型態，以濺鍍氣體壓為 1.0Pa 以上 15.0Pa 以下的條件形成氧化鋅系透明導電膜 (II) 為較佳。濺鍍氣體壓未滿 1.0Pa 的場合，很難得到表面凹凸很大的膜，而無法得到 Ra 值為 35.0nm 以上的膜。另一方面，超過 15.0Pa 的話成膜速度變慢所以不佳。例如，於靜止對向成膜，爲了要使對靶材投入直流投入電力密度為 1.66 W/cm^2 以上之高的電力而得到 40 nm/min 以上的成膜速度，有必要使濺鍍氣體壓降低至 15.0Pa 以下。

此外，於氧化鋅系透明導電膜 (II) 之成膜時，爲了提高模糊率而導入有效的氫氣體亦可。此時，導入的氫的混合比率 (莫耳比)，雖沒有特別限制，但比例變得越多模糊率變得越高，另一方面，如果太多的話透過率會降低。亦即，導入的氫的混合比率，考慮到透過率的降低，以 $H_2 / (Ar + H_2) \leq 0.43$ 爲更佳。

此外，於氧化鋅系透明導電膜 (II) 之成膜時，基板溫度以 200℃ 以上 600℃ 以下爲佳。藉此，透明導電膜的結

晶性變好，載子電子的移動度增大，可以實現優異的導電性。基板溫度未滿 200℃ 的話，膜的粒子成長很差所以無法得到 Ra 值大的膜。此外，基板溫度超過 600℃ 的話，加熱所需要的電力量變多，不僅會產生製造成本增加等問題，在作為基板使用玻璃基板的場合會有超過其軟化點，而產生玻璃劣化等問題所以不佳。

於透明導電膜的成膜，增大往濺鍍靶材投入的電力的話，成膜速度增加，膜的生產性提高。使往靶材投入的電力增加到 2.76 W/cm^2 以上進行濺鍍成膜的話，例如於靜止對向成膜可以實現 90 nm/min 以上的成膜速度，可以得到表面凹凸大而高模糊率的氧化鋅系透明導電膜。此外，於靶材上通過基板同時進行成膜的通過型成膜（搬送成膜），例如於同樣的投入電力密度下以成膜之 $5.1 \text{ nm} \cdot \text{m/min}$ （搬送速度（m/min）來除時，算出所得到的膜厚（nm））之高速搬送成膜，也可以得到表面凹凸性優異，模糊率很高的氧化鋅系透明導電膜。又，在此場合之成膜速度，只要可以達成本發明之目的即可沒有特別限制。

在本實施型態，藉由以前述之條件來成膜，即使嘗試把對靶材之投入電力密度增加到 2.760 W/cm^2 以上之高速成膜，也可以製造具有模糊率為 8% 以上，表面電阻為 $25 \Omega/\square$ 以下的表面凹凸性之透明導電膜層積體。

<2-3. 氧化物系透明導電膜（III）之成膜>

接著，於氧化鋅系透明導電膜（II）上，藉由濺鍍法

形成膜厚 5nm 以上 200nm 以下的氧化物系透明導電膜 (III) 。在氧化物系透明導電膜 (III) 的成膜，使用係金屬氧化物，而含有由 Mg、Al、Si、Ti、Zn、Ga、In、Sn、W、Ce 所選擇的 1 種以上的元素的氧化物燒結體靶材。又，使用氧化物燒結體靶材而以濺鍍法得到氧化物膜的話，在不含揮發性物質的情況下，靶材與氧化物膜之組成爲同等。

作爲供形成氧化物系透明導電膜 (III) 之用的濺鍍靶材，可以舉出鎵 / 鋁摻雜氧化鋅 (GAZO) 、鋁摻雜氧化鋅 (AZO) 、鎵摻雜氧化鋅 (GZO) 、鎂摻雜氧化鋅 (ZMgO) 、矽摻雜氧化鋅 (SZO) 、錫摻雜氧化鋅 (ZTO) 、鈦 / 錫摻雜氧化銦 (ITiTO) 、鎵摻雜氧化銦 (IGO) 、鈾摻雜氧化銦 (ICO) 、鎢摻雜氧化銦 (IWO) 等。

此外，使氧化物系透明導電膜 (III) 的膜厚爲 10nm 以下的薄膜的場合，供形成氧化物系透明導電膜 (III) 之用的濺鍍靶材，由耐氫電漿性的觀點來看，以氧化鋅爲主成分，而含有由 Mg、Al、Si、Ga、Sn、W 所選擇的 1 種以上的元素爲佳。

於此氧化物透明導電膜 (III) 的成膜，可以使用不加熱基板形成非晶質膜的第 1 方法，不加熱基板形成非晶質膜後，加熱處理進行結晶化的第 2 方法，以及加熱基板形成結晶質膜的第 3 方法。

在第 1 方法，以基板溫度 100℃ 以下，濺鍍氣體壓

0.1Pa 以上未滿 1.0Pa 的條件，形成非晶質膜。在第 2 方法，以第 1 方法形成非晶質膜之後，接著加熱處理至 200°C 以上 600°C 以下，使非晶質膜結晶化，形成氧化物透明導電膜。此外，在第 3 方法，在基板溫度 200°C 以上 600°C 以下，濺鍍氣體壓 0.1Pa 以上未滿 1.0Pa 的條件下，使氧化物系透明導電膜形成為結晶膜。在本製法，第 1 至第 3 方法全部可以使用，假設在層積矽層時在 200°C 以上的溫度被加熱的話，由於結晶化而使化合物層安定的第 2 或第 3 方法為較佳。

進而，形成此氧化物透明導電膜（III）之後，使所得到的透明導電膜層積體的表面，使用 UV/臭氧洗淨或者電漿處理進行表面洗淨處理亦可。藉此，藉由去除殘存於透明導電膜層積體表面的污染成分而提高工作函數。

如以上所說明的，根據相關於本實施型態的透明導電膜層積體之製造方法，藉由形成膜厚 5nm 以上 200nm 以下的氧化物系透明導電膜（III），可以得到不僅光封入效果優異而且改善膜表面組織的凹凸間空隙，可以防止矽層的缺陷發生之透明導電膜層積體。

此外，可以僅藉由濺鍍法來製造透明導電膜層積體，所以作為薄膜太陽電池的表面透明電極用途不僅導電性等優異，而且與從前的熱 CVD 法所製造的透明導電膜相比可以削減製造成本。亦即，可以簡單的製程廉價地提供高效率的矽系薄膜太陽電池，所以在工業上極為有用。

<3. 薄膜太陽電池及其製造方法>

相關於本實施型態的薄膜太陽電池，係於透光性基板上，依序形成透明導電膜層積體、光電變換層單元、背面電極層。

相關於本實施型態的薄膜太陽電池，特徵為把前述之透明導電膜層積體作為電極使用之光電變換元件。太陽電池元件的構造，沒有特別限定，可以舉出層積 p 型半導體與 n 型半導體之 PN 接合型，於 p 型半導體與 n 型半導體之間中介絕緣層（I 層）之 PIN 接合型等。

薄膜太陽電池，隨著半導體的種類不同，大致可以區分為使用微結晶矽及 / 或非晶質矽等矽系半導體薄膜作為光電變換元件使用之矽系太陽電池，使用 CuInSe 系或 Cu(In, Ga)Se 系、Ag(In, Ga)Se 系、CuInS 系、Cu(In, Ga)S 系、Ag(In, Ga)S 系或者這些之固溶體、GaAs 系、CdTe 系等為代表的化合物半導體的薄膜作為光電變換元件之化合物薄膜系太陽電池，及，使用有機色素之色素增感型太陽電池（亦被稱為 Graetzel Cell 型太陽電池），但相關於本實施型態之太陽電池，不管在哪一種場合也都包含，可以藉由把前述透明導電膜層積體作為電極使用而實現高效率。特別是，在矽系太陽電池或化合物薄膜系太陽電池，於太陽光入射之側（受光部側，表側）之電極必然不可欠缺透明導電膜，藉由使用相關於本實施型態的透明導電膜層積體可以發揮高的變換效率之特性。

光電變換單元之 p 型或 n 型之導電型半導體層，於光

電變換單元內發揮使產生內部電場的角色。隨著此內部電場的大小，左右了薄膜太陽電池的重要特性之一之開放電壓（ V_{oc} ）之值。i 型層，實質上為真性半導體層，佔有光電變換單元的厚度的大部分。光電變換作用，主要在此 i 型層內產生。因此，i 型層，通常被稱為 i 型光電變換層或者只稱為光電變換層。光電變換層，不限於真性半導體層，亦可以是在因被摻雜不純物（摻雜物）而被吸收的光的損失不成為問題的範圍內微量地被摻雜 p 型或者 n 型之層。

圖 2 係顯示矽系非晶質薄膜太陽電池的構造之一例之圖。於把矽系薄膜用於光電變換單元（光吸收層）的矽系薄膜太陽電池，除了非晶質薄膜太陽電池、微結晶質薄膜太陽電池或結晶質薄膜太陽電池以外，層積這些的混成薄膜太陽電池也被實用化了。又，如前所述，於光電變換單元或薄膜太陽電池，佔有其主要部的電變換層為非晶質者，被稱為非晶質單元或非晶質薄膜太陽電池。此外，光電變換層為結晶質者，稱為結晶質單元或結晶質薄膜太陽電池。進而，光電變換層為微結晶質者，稱為微結晶質單元或結晶質薄膜太陽電池。

如此般作為提高薄膜太陽電池的變換效率的方法，有層積 2 個以上的光電變換單元使其為串聯（tandem）型太陽電池的方法。例如，於此方法，在薄膜太陽電池的光射入側配置包含具有大的能帶間隙的光電變換層之前方單元，於其後方依序配置包含具有小的能帶間隙的光電變換

層之後方單元。藉此，可以跨入射光的寬廣波長範圍進行光電變換，可以謀求提高太陽電池全體之變換效率。即使在此串聯型太陽電池之中，特別是層積了非晶質光電變換單元、與結晶質或微結晶質光電變換單元者被稱為混成薄膜太陽電池。

圖 3 係顯示混成 (hybrid) 薄膜太陽電池的構造之一例之圖。混成薄膜太陽電池，例如 i 型非晶質矽可以進行光電變換的光的波長域在長波長側只到 800nm 程度為止，但是 i 型結晶質或者微結晶質矽可以進行光電變換的帶域可到比其更長之約 1150nm 程度的波長之光。

其次，使用圖 2、3 更具體地說明相關於本實施型態之薄膜太陽電池的構成。於圖 2、3，係於透光性基板 1 上，形成前述氧化銦系透明導電膜 (I) 之透明導電膜 21、氧化鋅系透明導電膜 (II) 之透明導電膜 22，氧化物透明導電膜 (III) 之透明導電膜 23 所構成的透明導電膜層積體 2。

作為透光性基板 1，使用由玻璃、透明樹脂等所構成的板狀構件或薄板狀構件。於透明導電膜層積體 2 上被形成非晶質光電變換單元 3。非晶質光電變換單元 3，係由非晶質 p 型碳化矽層 31、無摻雜非晶質 i 型矽光電變換層 32、與 n 型矽系界面層 33 所構成。非晶質 p 型碳化矽層 31，係為了防止透明導電膜層積體 2 的還原導致透過率降低，而在基板溫度 180℃ 以下被形成的。

於圖 3 所示的混成薄膜太陽電池，於非晶質光電變換

單元 3 之上被形成結晶質光電變換單元 4。結晶質光電變換單元 4，係由結晶質 p 型矽層 41、結晶質 i 型矽光電變換層 42 及結晶質 n 型矽層 43 所構成。非晶質光電變換單元 3，及結晶質光電變換單元 4（以下，統合雙方之單元僅稱之為「光電變換單元」）之形成適合用高頻電漿 CVD 法。光電變換單元的形成條件，最好是使用基板溫度 100°C 以上 250°C 以下（但非晶質 p 型碳化矽層 31 為 180°C 以下），壓力 30Pa 以上 1500Pa 以下、高頻功率密度 0.01 W/cm² 以上 0.5 W/cm² 以下。作為使用於光電變換單元形成之原料氣體，使用 SiH₄、Si₂H₆ 等含矽氣體，或者是混合這些氣體與 H₂ 者。供形成光電變換單元之 p 型或 n 型層之摻雜氣體，最好使用 B₂H₆ 或者 PH₃ 等。

於圖 2 所示的 n 型矽系界面層 33 上或圖 3 所示的 n 型矽系界面層 43 上，被形成背面電極 5。背面電極 5，由透明反射層 51 與背面反射層 52 所構成。透明反射層 51，使用 ZnO、ITO 等金屬氧化物為較佳。於背面反射層 52，使用 Ag、Al 或者其合金為較佳。

於背面電極 5 的形成，最好使用濺鍍、蒸鍍等方法。背面電極 5，通常厚度為 0.5μm 以上 5μm 以下，較佳者為 1μm 以上 3μm 以下。背面電極 5 形成之後，以非晶質 p 型碳化矽層 31 之形成溫度以上的環境溫度在大氣壓附近進行加熱，而完成太陽電池。作為使用於加熱氛圍的氣體，最好使用大氣、氮氣、氮與氧的混合物等。此外，所謂大氣壓附近大致為 0.5 氣壓以上 1.5 氣壓以下的範圍。

如以上所說明的，根據相關於本實施型態的薄膜太陽電池之製造方法，可以提供以透明導彈膜層積體 2 為電極的矽系薄膜太陽電池。此外，在相關於本實施型態的薄膜太陽電池之製造方法，藉由做成以被形成於透光性基板上的氧化銦系透明導電膜（I）為下底，於其上依序形成具有優異凹凸性的氧化鋅系透明導電膜（II），接著為具有高工作函數的氧化物透明導電膜（III）之具有三層層積構造的透明導電膜層積體，而可以得到可達成高變換效率的薄膜太陽電池的表面透明電極用的透明導電膜。進而，透明導電膜層積體，與從前之根據熱 CVD 法的透明導電膜相比可以廉價地提供。相關於本實施型態的薄膜太陽電池之製造方法，能夠以簡單的製程廉價地提供高效率的矽系薄膜太陽電池，所以在工業上極為有用。

又，於圖 3 顯示混成薄膜太陽電池的構造，但光電變換單元沒有必要剛好為 2 個，非晶質或結晶質之單一構造，或 3 層以上之層基型太陽電池構造亦可。

[實施例]

以下，針對相關於本發明的三層層積構造的透明導電膜，對比實施例與比較例同時進行說明。又，本發明並不因此實施例而受到限定。

[評估]

（1）膜厚係以下列步驟進行測定。於成膜之前先將

基板的一部分預先塗佈以油性馬克筆油墨，形成膜後以酒精擦掉油墨，形成沒有膜的部分，使用接觸式表面形狀測定器（KLA Tencor 公司製造之 Alpha-StepIQ）來測定求出有膜的部分與沒有膜的部分之高低差。

（2）透明導電膜之製作所使用的靶材，使用 ICP 發光分光分析儀（精工儀器公司製作，SPS4000）進行了定量分析。

（3）透明導電性薄膜的電阻值，以電阻率計 LorestaEP（大亞儀器公司製造（已經併入三菱化學 Analytech 公司）MCP-T360 型）根據四探針法進行測定。

（4）透明導電膜層積體的波長 400-1200nm 之全光線透光率以分光光度計（日立製作所製造之 U-4000）進行了測定。

（5）膜之模糊率，根據日本工業規格 JIS K7136 以模糊計（村上色彩技術研究所製造之 HM-150）進行了評估。

（6）透明導電膜層積體之工作函數，以大氣中光電子分光裝置（理研計器製造之 AC-2）進行了測定。

（7）透明導電膜層積體的表面組織，藉由掃描型電子顯微鏡（SEM、Carl Zeiss 公司製造之 ULTRA55）進行了觀察。

（8）往透明導電膜層積體層積的矽層，藉由掃描型電子顯微鏡（SEM、Carl Zeiss 公司製造之 ULTRA55）進行了剖面觀察，判定是否存在龜裂或剝離等缺陷。具體而

言，每 1 枚樣品，在基板的長度方向隔著 20mm 以上的間隔，針對 10 點之處所進行剖面觀察，判定有無缺陷。

[實施例 1] GAZO/GAZO/ITiO

以下述步驟，用濺鍍法製作了在氧化銦系透明導電膜 (I) 之上形成氧化鋅系透明導電膜 (II)、氧化物系透明導電膜 (III) 的構造的表面凹凸很大的透明導電膜層積體。

[實施例 1：氧化銦系透明導電膜 (I) 之製作]

最初，以表 1 所示的條件在透光性基板上進行成爲下底的氧化銦系透明導電膜 (I) 的成膜。使用於下底的氧化銦系透明導電膜的製作之靶材 (住友金屬礦山 (股) 製造) 的組成以 ICP 發光分光分析 (精工儀器公司製造，SPS4000) 定量分析的結果， $Ti/(In+Ti)$ 爲 0.50 原子% 以下。此外，靶材的純度爲 99.999%，大小爲 6 英寸 (Φ) \times 5mm (厚)。

把此濺鍍靶材，安裝於直流磁控管濺鍍裝置 (TOKKI 公司製造，SPF503K) 之強磁性體靶材用陰極 (由靶材表面起距離 1 公分的位置之水平磁場強度，最大爲約 80 kA/m (1kG))，該濺鍍靶材的對向面，被安裝著厚度 1.1mm 的康寧 7059 玻璃基板。又，康寧 7059 玻璃基板自身之可見光波長區域之平均透光率爲 92%。濺鍍靶材與基板之距離爲 50mm。

真空室內的真空度達到 $2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下的時間點，導入混合了 6 vol. % 之 O_2 氣體的氬氣體至真空室內，氣體壓為 0.6 Pa ，把基板加熱至 300°C 之後，將直流投入電力 300 W （往靶材投入的電力密度 = 直流投入電力 \div 靶材表面積 = $300 \text{ W} \div 181 \text{ cm}^2 = 1.660 \text{ W/cm}^2$ ），投入至靶材與基板之間，使產生直流電漿。為了清潔靶材表面在進行 10 分鐘的預濺鍍之後，使基板靜置於靶材中心的正上方，實施濺鍍成膜，於基板上形成膜厚 300 nm 的氧化銮系透明導電膜（I）。

[實施例 1：氧化鋅系透明導電膜（II）之製作]

接著，於氧化銮系透明導電膜（I）上，把鋁與鎵含有作為添加元素的氧化鋅系燒結體靶材（住友金屬礦山（股）製造），形成表面凹凸很大的氧化鋅系透明導電膜（II）。靶材的組成是 $\text{Al}/(\text{Zn}+\text{Al})$ 為 0.30 原子%， $\text{Ga}/(\text{Zn}+\text{Ga})$ 為 0.30 原子%。

任一靶材的純度均為 99.999%，靶材的大小為 6 英寸（ Φ ） $\times 5 \text{ mm}$ （厚）。

氧化鋅系透明導電膜（II）的成膜，係把真空室內抽真空，在其真空度達到 $2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下的時間點，把對純度 99.9999 質量%的氬氣導入真空室內，使氣體壓為 4.0 Pa 。基板溫度為 400°C ，把直流投入電力 400 W （對靶材的投入電力密度 = 直流投入電力 \div 靶材表面積 = $400 \text{ W} \div 181 \text{ cm}^2 = 2.210 \text{ W/cm}^2$ ），投入至靶材與基板之間，使產生直流電

漿。爲了清潔靶材表面在進行 10 分鐘的預濺鍍之後，使基板靜置於靶材中心的正上方，實施濺鍍成膜，於基板上形成膜厚 400nm 的氧化鋅系透明導電膜（II），得到透明導電膜層積體。

[實施例 1：氧化物系透明導電膜（III）之製作]

最後，以表 1、2 所示的條件於氧化鋅系透明導電膜（II）之上，使用含有鋁與鎵作爲添加元素的氧化鋅系燒結體靶材（住友金屬礦山（股）製造），形成氧化物系透明導電膜（III）。靶材的組成是 Al/（Zn+Al）爲 2.00 原子%，Ga/（Zn+Ga）爲 2.00 原子%。任一靶材的純度均爲 99.999%，靶材的大小爲 6 英吋（ Φ ） \times 5mm（厚）。

透明導電膜（III）的成膜，係把真空室內抽真空，在其真空度達到 2×10^{-4} Pa 以下的時間點，把對純度 99.9999 質量%的氬氣導入真空室內，使氣體壓爲 0.3 Pa。基板溫度爲 300 $^{\circ}$ C，把直流投入電力 400W（對靶材的投入電力密度 = 直流投入電力 \div 靶材表面積 = $400 \text{ W} \div 181 \text{ cm}^2 = 2.210 \text{ W/cm}^2$ ），投入至靶材與基板之間，使產生直流電漿。爲了清潔靶材表面在進行 10 分鐘的預濺鍍之後，使基板靜置於靶材中心的正上方，實施濺鍍成膜，於基板上形成膜厚 50nm 的氧化物系透明導電膜（III），得到透明導電膜層積體。

[比較例 1] GAZO/ITiO

進行氧化銦系透明導電膜 (I) 及氧化鋅系透明導電膜 (II) 的製作，除了不形成氧化物系透明導電膜 (III) 以外，與實施例 1 同樣進行而得到透明導電膜層積體。

[特性評估：實施例 1、比較例 1]

以前述 (1)、(3) 的方法來測定實施例 1 及比較例 1 的透明導電性薄膜層積體的膜厚及電阻值。此外，以前述 (4)、(5) 的方法測定了透明導電性薄膜層積體的波長 400-1200nm 之全光線透光率及膜的模糊率。此外，以前述 (6) 之方法測定所得到的透明導電膜層積體的最表面之工作函數。

如表 3 所示，實施例 1 的透明導電膜層積體的膜厚為 750nm。波長 400-1200nm 之全光線透過率為 80.8%，模糊率也高達 20.3%。此外，表面電阻為 $9.9\Omega/\square$ ，顯示高的導電性。此外，透明導電膜層積體最表面的工作函數為 4.8eV，具有目標的高工作函數，確認了可以高速地得到具有高模糊率以及低電阻值的透明導電膜層積體。

此外，比較例 1 的透明導電膜層積體的膜厚為 700nm。波長 400-1200nm 之全光線透過率為 81.0%，模糊率為 19.6%。此外，表面電阻為 $10.1\Omega/\square$ 。此外，透明導電膜層積體最表面的工作函數為 4.7eV。

圖 4 顯示形成氧化鋅系透明導電膜 (II) 後之透明導電性薄膜的表面 SEM 照片。於氧化鋅系透明導電膜 (II) 上，存在著圖 4 的圓內所示那樣急峻的凹部。在實施例

1，於氧化鋅系透明導電膜（II）之上形成氧化物系透明導電膜（III），解消這樣急峻的凹部。另一方面，在比較例，因為未形成氧化物系透明導電膜（III），所以於急峻的凹部上被層積矽層。

於實施例 1 及比較例 1 之分別的透明導電膜層積體之上，藉由 CVD 法形成矽層，進行矽層的觀察。結果，在實施例 1 不存在缺陷，但在比較例 1 產生了矽層的龜裂、部分剝離。亦即，可知實施例 1 那樣包含氧化物系透明導電膜（III）的三層構造，對於防止矽層的缺陷是有效的。

[實施例 2~7、比較例 2~6：GAZO/GAZO/ITiO]

針對實施例 1 所示的氧化銦系透明導電膜（I）、氧化鋅系透明導電膜（II）以及氧化物系透明導電膜（III），如表 1、2 所示改變其分別的膜厚，實施透明導電膜層積體的製作。其他成膜條件，與實施例 1 同樣地進行。製作的透明導電膜層積體的特性評估，以與實施例 1 同樣的項目及方法來實施。

[特性評估：實施例 2~7、比較例 2~6]

於表 3，顯示所得到的透明導電膜層積體的特性評估結果。在氧化鋅系透明導電膜（II）的膜厚為 150nm 的比較例 2，結晶粒無法充分成長到可得到充分高的模糊率，模糊率低到 7.0%。

此外，使氧化物系透明導電膜（III）的膜厚為 3nm

的比較例 3，無法充分覆蓋氧化鋅系透明導電膜（II）的表面空隙，進行矽層的層積的結果，發生往矽層之龜裂。另一方面，使氧化物系透明導電膜（III）的膜厚為 230nm 的比較例 4，全光線透過率低到 74.8%。

接著，使氧化銦系透明導電膜（I）的膜厚為 30nm 的比較例 5，導電性並不充分，作為所得到的透明導電膜層積體之薄片電阻值高達 $30.1\Omega/\square$ 。另一方面，使氧化銦系透明導電膜（I）的膜厚為 700nm 的比較例 6，全光線透過率低到 73.8%。

亦即，前述比較例 2~6 那樣的透明導電膜層積體，並不適合作為薄膜太陽電池的表面透明電極用途。實施例 2~7 的透明導電膜層積體，於表面組織不存在複雜的空隙，所以確認了也沒有發生矽層的缺陷。此外，因為具有高模糊率及低電阻值，所以確認了作為薄膜太陽電池的表面透明電極用途是有用的。

[實施例 8] AZO/AZO/ITiO

如表 1、2 所示把實施例 1 之氧化鋅系透明導電膜（II）以及氧化物系透明導電膜（III）改為含鋁的氧化鋅（AZO）以外，以與實施例 1 同樣的項目及條件製作了透明導電膜層積體。用於此氧化鋅系透明導電膜（II）及氧化物透明導電膜（III）的製作的靶材的組成，以 ICP 發光分光分析儀（精工儀器公司製造之 SPS4000）進行定量分析的結果， $Al/(Zn+Al)$ 為 0.50 原子%以下。此外，靶材

的純度為 99.999%，大小為 6 英吋 (Φ) × 5mm (厚)。

[比較例 7] AZO/ITiO

如表 1、2 所示不形成實施例 8 之氧化物系透明導電膜 (III) 以外，與實施例 8 同樣進行製作了透明導電膜層積體。

[特性評估：實施例 8、比較例 7]

於表 3 顯示實施例 8 及比較例 7 之透明導電膜層積體的特性評估結果。透明導電性薄膜層積體的特性，以與實施例 1 同樣的項目及方法進行了測定。實施例 8 的透明導電膜層積體的膜厚為 750nm。波長 400-1200nm 之全光線透過率為 81.0%，模糊率也高達 16.8%。此外，表面電阻為 $11.4\Omega/\square$ ，顯示高的導電性。此外，透明導電膜層積體最表面的工作函數為 4.5eV，具有目標的高工作函數，確認了可以高速地得到具有高模糊率以及低電阻值的透明導電膜層積體。

此外，比較例 7 的透明導電膜層積體的膜厚為 700nm。波長 400-1200nm 之全光線透過率為 81.2%，模糊率為 17.0%。此外，表面電阻為 $11.5\Omega/\square$ 。此外，透明導電膜層積體最表面的工作函數為 4.6eV。

其次，在實施例 8 及比較例 7 所得到的透明導電膜層積體之上進行根據 CVD 法之矽層的形成，進行了觀察。結果，在實施例 8 不存在缺陷，但在比較例 7 產生了矽層

的龜裂、部分剝離。亦即，可知包含氧化物系透明導電膜（III）的三層構造，對於防止矽層的缺陷是有效的。

[實施例 9] GZO/GZO/ITiO

如表 1、2 所示把實施例 1 之氧化鋅系透明導電膜（II）以及氧化物系透明導電膜（III）改爲含鎵的氧化鋅以外，以與實施例 1 同樣的項目及條件製作了透明導電膜層積體。用於此氧化鋅系透明導電膜（II）及氧化物透明導電膜（III）的製作的靶材的組成，以 ICP 發光分光分析儀（精工儀器公司製造之 SPS4000）進行定量分析的結果，Ga/(Ga+Al) 爲 0.50 原子%以下。此外，靶材的純度爲 99.999%，大小爲 6 英吋 (Φ) × 5mm (厚)。

[比較例 8] GZO/ITiO

如表 1、2 所示不形成實施例 9 之氧化物系透明導電膜（III）以外，與實施例 9 同樣進行製作了透明導電膜層積體。

[特性評估：實施例 9、比較例 8]

於表 3 顯示實施例 9 及比較例 8 之透明導電膜層積體的特性評估結果。透明導電性薄膜層積體的特性，以與實施例 1 同樣的項目及方法進行了測定。實施例 9 的透明導電膜層積體的膜厚爲 750nm。波長 400-1200nm 之全光線透過率爲 80.2%，模糊率也高達 19.9%。此外，表面電阻

為 $9.5\Omega/\square$ ，顯示高的導電性。此外，透明導電膜層積體最表面的工作函數為 4.7eV ，具有目標的高工作函數，確認了可以高速地得到具有高模糊率以及低電阻值的透明導電膜層積體。

此外，比較例 8 的透明導電膜層積體的膜厚為 700nm 。波長 $400\text{-}1200\text{nm}$ 之全光線透過率為 80.3% ，模糊率也高達 20.3% 。此外，表面電阻為 $9.2\Omega/\square$ 。此外，透明導電膜層積體最表面的工作函數為 4.7eV 。

其次，在實施例 9 及比較例 8 所得到的透明導電膜層積體之上進行根據 CVD 法之矽層的形成，進行了觀察。結果，在實施例 9 不存在缺陷，但在比較例 8 產生了矽層的龜裂、部分剝離。亦即，可知包含氧化物系透明導電膜 (III) 的三層構造，對於防止矽層的缺陷是有效的。

[實施例 10~16、比較例 9~11]

如表 1、2 所示除了把實施例 1 之氧化物系透明導電膜 (III)，分別變成 $\text{Mg}/(\text{Zn}+\text{Mg})$ 為 3.00 原子% (實施例 10: ZMgO)、 $\text{Si}/(\text{Zn}+\text{Si})$ 為 3.00 原子% (實施例 11: SZO)、 $\text{Sn}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ 為 6.00 原子% (實施例 12: ZTO)、 $\text{Ti}/(\text{In}+\text{Ti})$ 為 2.00 原子% 及 $\text{Sn}/(\text{In}+\text{Sn})$ 為 0.05 原子% (實施例 13: ITiTO)、 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ 為 15.0 原子% (實施例 14: IGO)、 $\text{Ce}/(\text{In}+\text{Ce})$ 為 10.0 原子% (實施例 15: ICO)、 $\text{W}/(\text{In}+\text{W})$ 為 1.00 原子% (實施例 16: IWO)、 V_2O_5 (比較例 9)、Al (比較例 10)、Ni

(比較例 11) 以外，以與實施例 1 同樣的項目及條件製作了透明導電膜層積體。

[特性評估：實施例 10~16、比較例 9~11]

於表 3 顯示實施例 10~16 及比較例 9~11 之透明導電膜層積體的特性評估結果。透明導電性薄膜層積體的特性，以與實施例 1 同樣的項目及方法進行了測定。氧化物系透明導電膜 (III) 的組成爲 V_2O_5 的比較例 9 的透明導電膜層積體，表面的工作函數爲 5.4 eV 相當良好，但膜著色到肉眼也可以確認的程度，全光線透過率非常低只有 70.4%。此外，使氧化物系透明導電膜 (III) 的組成爲金屬膜之比較例 10 及比較例 11 之透明導電膜層積體，金屬膜特有的載子散射導致的反射率與氧化物膜相比變比較高，結果全光線透過率非常低，分別爲 67.3% (比較例 10)、68.2% (比較例 11)。

亦即，前述比較例 9~11 那樣的透明導電膜層積體，並不適合作爲薄膜太陽電池的表面透明電極用途。實施例 10~16 的透明導電膜層積體，於表面組織不存在複雜的空隙，所以確認了也沒有發生矽層的缺陷。此外，因爲具有高模糊率及低電阻值，所以確認了作爲薄膜太陽電池的表面透明電極用途是有用的。

[實施例 17~21]

如表 1、2 所示，除了使實施例 1 之氧化銦系透明導

電膜 (I)，分別為 $W/(In+W)$ 為 1.00 原子% (實施例 17)、 $Mo/(In+Mo)$ 為 1.00 原子% (實施例 18)、 $Zr/(In+Zr)$ 為 1.00 原子% (實施例 19)、 $Ce/(In+Ce)$ 為 10.0 原子% (實施例 20)、 $Ga/(In+Ga)$ 為 15.0 原子% (實施例 21) 以外，與實施例 1 以同樣的項目及條件製作了透明導電膜層積體。

[特性評估：實施例 17~21]

於表 3 顯示實施例 17~21 之透明導電膜層積體的特性評估結果。透明導電性薄膜層積體的特性，以與實施例 1 同樣的項目及方法進行了測定。實施例 17~21 的透明導電膜層積體，於表面組織不存在複雜的空隙，所以確認了也沒有發生矽層的缺陷。此外，因為具有高模糊率及低電阻值，所以確認了作為薄膜太陽電池的表面透明電極用途是有用的。

[實施例 22~25] GAZO/GAZO/ITiO

如表 1、2 所示，除了以實施例 1 之氧化銦系透明導電膜 (I) 為下底，於其上以 $H_2/(Ar+H_2)$ 之莫耳比分別為 0.01 (實施例 22)、0.25 (實施例 23)、0.43 (實施例 24)、0.50 原子% (實施例 25) 之比例導入氫 (H_2) 氣體，而使膜厚為 300nm 以外與實施例 1 同樣進行而形成氧化鋅系透明導電膜 (II)，製作了透明導電膜層積體。

[特性評估：實施例 22～25]

於表 3 顯示實施例 22～25 之透明導電膜層積體的特性評估結果。透明導電膜層積體的特性評估，以與實施例 1 同樣的項目及方法來實施。透明導電膜層積體的膜特性，伴隨著成膜氣體的 H₂ 比率增加，模糊率也增加，表面電阻也有增加的傾向，但實施例 22～25 的透明導電膜層積體，不僅模糊率為 8% 以上充分地高，而且表面電阻也低至 25Ω/□ 以下。而且，藉由氧化物系透明導電膜（III）的層積，於透明導電膜層積體的表面組織不存在複雜的空隙，所以確認了也沒有發生矽層的缺陷。此外，因為具有高模糊率及低電阻值，所以確認了作為薄膜太陽電池的表面透明電極用途是有用的。

[實施例 26～29] GAZO/GAZO/ITiO

如表 1、2 所示，除了分別於形成氧化銦系透明導電膜（I）時（實施例 26），形成氧化鋅系透明導電膜（II）時（實施例 27），或者形成氧化物系透明導電膜（III）時（實施例 28），不加熱基板而在室溫形成非晶質膜之後，在 300℃ 施以加熱處理以外，與實施例 1 同樣進行，製作了透明導電膜層積體。而且，在實施例 29，係於形成氧化物系透明導電膜（III）時，不加熱基板而在室溫形成非晶質膜，不施加加熱處理，其他與實施例 1 同樣進行，製作了透明導電膜層積體。

[特性評估：實施例 26～29]

於表 3 顯示實施例 26～29 之透明導電膜層積體的特性評估結果。透明導電性薄膜層積體的特性，以與實施例 1 同樣的項目及方法進行了測定。相關於實施例 26～29 的透明導電膜層積體，於表面組織不存在複雜的空隙，所以確認了也沒有發生矽層的缺陷。此外，因為具有高模糊率及低電阻值，所以確認了作為薄膜太陽電池的表面透明電極用途是有用的。

【表 1】

	各透明導電膜之組成		
	(I)	(II)	(III)
實施例 1	ITiO	GAZO	GAZO
比較例 1			—
比較例 2	ITiO	GAZO	GAZO
實施例 2			
實施例 3			
比較例 3	ITiO	GAZO	GAZO
實施例 4			
實施例 5			
比較例 4			
比較例 5	ITiO	GAZO	GAZO
實施例 6			
實施例 7			
比較例 6			
實施例 8	ITiO	AZO	AZO
比較例 7			—
實施例 9	ITiO	GZO	GZO
比較例 8			—
實施例 10	ITiO	GAZO	ZMgO
實施例 11			SZO
實施例 12			ZTO
實施例 13			ITiTO
實施例 14			IGO
實施例 15			ICO
實施例 16			IWO
比較例 9			V2O5
比較例 10			Al
比較例 11			Ni
實施例 17			IWO
實施例 18	IMoO		
實施例 19	IZrO		
實施例 20	ICO		
實施例 21	IGO		
實施例 22	ITiO	GAZO	GAZO
實施例 23			
實施例 24			
實施例 25			
實施例 26	ITiO	GAZO	GAZO
實施例 27			
實施例 28			
實施例 29			

【表 2】

	透明導電膜(I)之製造條件				透明導電膜(II)之製造條件				透明導電膜(III)之製造條件			
	氣體壓 (Pa)	氣體混合比 (莫耳比) O ₂ /(Ar+O ₂)	基板溫度 (°C)	膜厚 (nm)	氣體壓 (Pa)	氣體混合比 (莫耳比) H ₂ /(Ar+H ₂)	基板溫度 (°C)	膜厚 (nm)	氣體壓 (Pa)	氣體混合比 (莫耳比) O ₂ /(Ar+O ₂)	基板溫度 (°C)	膜厚 (nm)
實施例 1	0.6	1.0	300	300	4.0	0	300	400	0.3	0	300	50
比較例 1									—			
比較例 2	0.6	1.0	300	300	4.0	0	300	150	0.3	0	300	50
實施例 2								200				
實施例 3								1000				
比較例 3	0.6	1.0	300	300	4.0	0	300	400	0.3	0	300	3
實施例 4												5
實施例 5												200
比較例 4												230
比較例 5	0.6	1.0	300	30	4.0	0	300	400	0.3	0	300	50
實施例 6				50								
實施例 7				600								
比較例 6				700								
實施例 8	0.6	1.0	300	300	4.0	0	300	400	0.3	0	300	50
比較例 7									—			
實施例 9	0.6	1.0	300	300	4.0	0	300	400	0.3	0	300	50
比較例 8									—			
實施例 10	0.6	1.0	300	300	4.0	0	300	400	0.3	0	300	50
實施例 11										0		
實施例 12										0		
實施例 13										1.0		
實施例 14										1.0		
實施例 15										1.0		
實施例 16										1.0		
比較例 9										1.0		
比較例 10										1.0		
比較例 11										1.0		
實施例 17										0.6		
實施例 18												
實施例 19												
實施例 20												
實施例 21												
實施例 22	0.6	1.0	300	300	4.0	0.01	300	400	0.3	0	300	50
實施例 23						0.25						
實施例 24						0.43						
實施例 25						0.50						
實施例 26	0.6	1.0	R.T.+ 退火	300	4.0	0	300	400	0.3	0	300	50
實施例 27			300				R.T.+ 退火					
實施例 28			300				300					
實施例 29			300				R.T.					

【表 3】

	透明導電膜積層體之特性					太陽電池
	膜厚 (nm)	透過率 (%)	模糊率 (%)	表面電阻 (Ω/\square)	工作函數 (eV)	Si層之欠陷的有無
實施例 1	750	80.8	20.3	9.9	4.8	無
比較例 1	700	81.0	19.6	10.1	4.7	有
比較例 2	500	83.5	7.0	12.0	4.8	無
實施例 2	550	81.3	8.5	11.4	4.8	無
實施例 3	1350	78.7	52.1	8.6	4.6	無
比較例 3	703	81.0	20.0	12.8	4.7	有
實施例 4	705	80.6	20.1	12.0	4.7	無
實施例 5	900	76.0	16.9	9.8	4.8	無
比較例 4	930	74.8	16.5	9.2	4.9	無
比較例 5	480	83.0	7.1	30.1	4.8	無
實施例 6	500	82.0	8.3	24.0	4.8	無
實施例 7	1050	76.4	67.4	3.5	4.7	無
比較例 6	1150	73.8	72.0	3.0	4.8	無
實施例 8	750	81.0	16.8	11.4	4.5	無
比較例 7	700	81.2	17.0	11.5	4.6	有
實施例 9	750	80.2	19.9	9.5	4.7	無
比較例 8	700	80.3	20.3	9.2	4.7	有
實施例 10	750	81.1	20.8	10.0	4.9	無
實施例 11	750	81.0	19.5	10.3	5.0	無
實施例 12	750	81.1	19.0	11.0	5.2	無
實施例 13	750	81.2	21.3	9.2	5.1	無
實施例 14	750	81.3	20.3	10.8	5.3	無
實施例 15	750	80.9	19.3	10.5	5.2	無
實施例 16	750	81.1	18.9	10.0	5.1	無
比較例 9	750	70.4	21.8	19.8	5.4	無
比較例 10	750	67.3	20.5	8.2	4.1	無
比較例 11	750	68.2	20.3	10.5	4.9	無
實施例 17	750	80.8	10.1	11.4	4.7	無
實施例 18	750	80.5	15.8	9.9	4.6	無
實施例 19	750	80.9	17.1	10.2	4.8	無
實施例 20	750	80.6	9.8	11.8	4.8	無
實施例 21	750	81.0	8.3	11.6	4.8	無
實施例 22	750	80.8	21.8	10.0	4.8	無
實施例 23	750	78.5	25.9	13.8	4.9	無
實施例 24	750	76.8	32.3	18.4	4.9	無
實施例 25	750	75.3	35.8	23.2	4.7	無
實施例 26	750	81.8	22.7	8.9	4.8	無
實施例 27	750	81.5	20.9	9.8	4.8	無
實施例 28	750	79.8	20.1	10.7	5.0	無
實施例 29	750	80.8	22.0	9.6	4.7	無

【圖式簡單說明】

圖 1 係顯示氧化鋅系透明導電膜 (II) 之鋁及鎳之含

量的關係圖。

圖 2 係顯示作為光電變換單元使用非晶質矽薄膜之薄膜太陽電池的構成例之剖面圖。

圖 3 係顯示作為光電變換單元層積非晶質矽薄膜與結晶質矽薄膜之混合薄膜太陽電池的構成例之剖面圖。

圖 4 係透明導電性薄膜的表面 SEM 相片。

【主要元件符號說明】

- 1：透光性基板
- 2：透明導電膜層積體
- 3：非晶質光電變換單元
- 4：結晶質光電變換單元
- 5：背面電極
- 21：氧化銦系透明導電膜（I）
- 22：氧化鋅系透明導電膜（II）
- 23：氧化物系透明導電膜（III）

七、申請專利範圍：

1.一種透明導電膜層積體，其特徵為具備：

被形成於透光性基板上的膜厚 50nm 以上 600nm 以下的氧化銦系透明導電膜（I），與

被形成於前述氧化銦系透明導電膜（I）上的膜厚 200nm 以上 1000nm 以下的氧化鋅系透明導電膜（II），與

被形成於前述氧化鋅系透明導電膜（II）上的膜厚 5nm 以上 200nm 以下的氧化物系透明導電膜（III）。

2.如申請專利範圍第 1 項之透明導電膜層積體，其中前述氧化物系透明導電膜（III），為金屬氧化物，含有由 Mg、Al、Si、Ti、Zn、Ga、In、Sn、W、Ce 所選擇的 1 種以上的元素。

3.如申請專利範圍第 1 項之透明導電膜層積體，其中前述氧化物系透明導電膜（III）為銻/鋁摻雜氧化鋅、鋁摻雜氧化鋅、銻摻雜氧化鋅、鎂摻雜氧化鋅、矽摻雜氧化鋅、錫摻雜氧化鋅、鈦/錫摻雜氧化銦、銻摻雜氧化銦、銻摻雜氧化銦、鎢摻雜氧化銦所選擇的 1 種所構成。

4.如申請專利範圍第 1 項之透明導電膜層積體，其中前述氧化物系透明導電膜（III），以氧化鋅為主成分，含有由 Mg、Al、Si、Ga、Sn、W 所選擇的 1 種以上的元素。

5.如申請專利範圍第 1~4 項之任一項之透明導電膜層積體，其中前述氧化物系透明導電膜（III）的表面，為

工作函數 4.5eV 以上，波長 400nm~1200nm 之全光線透過率為 75.0%以上，霧度 (haze) 率為 8%以上，以及表面電阻為 25Ω/□以下。

6.如申請專利範圍第 1~4 項之任一項之透明導電膜層積體，其中前述氧化鋅系透明導電膜 (II)，以氧化鋅為主成分，使由鋁或鎵所選擇的 1 種以上的添加金屬元素，含有下列式 (1) 所示的範圍內；

$$[Al] \leq [Ga] \leq -2.68 \times [Al] + 1.74 \quad \dots (1)$$

(其中，[Al]係以 Al/(Zn+Al) 之原子數比 (%) 所表示的鋁含量，[Ga]係以 Ga/(Zn+Ga) 之原子數比 (%) 所表示的鎵含量；此外，[Al]≥0，[Ga]≥0)。

7.如申請專利範圍第 1~4 項之任一項之透明導電膜層積體，其中前述氧化物系透明導電膜 (III) 的表面的工作函數為 5.0eV 以上。

8.如申請專利範圍第 1~4 項之任一項之透明導電膜層積體，其中氧化銦系透明導電膜 (I)，以氧化銦為主成分，為含有由 Sn、Ti、W、Mo、Zr、Ce 或 Ga 所選擇的 1 種以上的金屬元素之結晶膜。

9.如申請專利範圍第 1~4 項之任一項之透明導電膜層積體，其中氧化銦系透明導電膜 (I)，以氧化銦為主成分，且含有錫，其含有比例以 Sn/(In+Sn) 原子數比來表示為 15 原子百分比以下。

10.如申請專利範圍第 1~4 項之任一項之透明導電膜層積體，其中氧化銦系透明導電膜 (I)，以氧化銦為主

成分，且含有鈦，其含有比例以 $Ti/(In+Ti)$ 原子數比來表示為 5.5 原子百分比以下。

11. 一種透明導電膜層積體之製造方法，其特徵為具有：於透光性基板上藉由濺鍍法形成膜厚 50nm 以上 600nm 以下的氧化銦系透明導電膜 (I) 之第 1 成膜步驟，於前述氧化銦系透明導電膜 (I) 上，藉由濺鍍法形成膜厚 200nm 以上 1000nm 以下的氧化鋅系透明導電膜 (II) 之第 2 成膜步驟，於前述氧化鋅系透明導電膜 (II) 上，藉由濺鍍法形成膜厚 5nm 以上 200nm 以下的氧化物系透明導電膜 (III) 之第 3 成膜步驟。

12. 如申請專利範圍第 11 項之透明導電膜層積體之製造方法，其中供形成前述氧化物系透明導電膜 (III) 之用的濺鍍靶，為金屬氧化物，含有由 Mg、Al、Si、Ti、Zn、Ga、In、Sn、W、Ce 所選擇的 1 種以上的元素。

13. 如申請專利範圍第 11 項之透明導電膜層積體之製造方法，其中供形成前述氧化物系透明導電膜 (III) 之用的濺鍍靶，為銻/鋁摻雜氧化鋅、鋁摻雜氧化鋅、銻摻雜氧化鋅、鎂摻雜氧化鋅、矽摻雜氧化鋅、錫摻雜氧化鋅、鈦/錫摻雜氧化銦、銻摻雜氧化銦、鉍摻雜氧化銦、鎢摻雜氧化銦所選擇的 1 種所構成。

14. 如申請專利範圍第 11 項之透明導電膜層積體之製造方法，其中供形成前述氧化物系透明導電膜 (III) 之用的濺鍍靶，係以氧化鋅為主成分，含有由 Mg、Al、Si、Ga、Sn、W 所選擇的 1 種以上的元素。

15.如申請專利範圍第 11~14 項之任一項之透明導電膜層積體之製造方法，其中前述氧化物系透明導電膜（III）的表面，為工作函數 4.5eV 以上，波長 400nm~1200nm 之全光線透過率為 75.0%以上，霧度（haze）率為 8%以上，以及表面電阻為 $25\Omega/\square$ 以下。

16.如申請專利範圍第 11~14 項之任一項之透明導電膜層積體之製造方法，其中供形成前述氧化鋅系透明導電膜（II）之用的濺鍍靶，係以氧化鋅為主成分，使由鋁或鎵所選擇的 1 種以上的添加金屬元素，含有下列式（1）所示的範圍內；

$$[Al] \leq [Ga] \leq -2.68 \times [Al] + 1.74 \quad \dots (1)$$

（其中，[Al]係以 $Al/(Zn+Al)$ 之原子數比（%）所表示的鋁含量，[Ga]係以 $Ga/(Zn+Ga)$ 之原子數比（%）所表示的鎵含量；此外， $[Al] \geq 0$ ， $[Ga] \geq 0$ ）。

17.如申請專利範圍第 11~14 項之任一項之透明導電膜層積體之製造方法，其中於前述第 2 成膜步驟，作為濺鍍氣體種，使氬氣與氫之混合氣體的混合比率為 $H_2/(Ar+H_2) \leq 0.43$ 。

18.如申請專利範圍第 11~14 項之任一項之透明導電膜層積體之製造方法，其中在前述第 1 成膜步驟，使濺鍍氣體壓為 0.1Pa 以上而未滿 1.0Pa，在前述第 2 成膜步驟，使濺鍍氣體壓為 1.0Pa 以上 15.0Pa 以下，在前述第 3 成膜步驟，使濺鍍氣體壓為 0.1Pa 以上而未滿 1.0Pa。

19.如申請專利範圍第 11~14 項之任一項之透明導電

膜層積體之製造方法，其中於前述第 1 成膜步驟，氧化銦系透明導電膜（I），在基板溫度 100℃ 以下，濺鍍氣體壓 0.1Pa 以上而未滿 1.0Pa 的條件下，形成為非晶質膜之後，於 200℃ 以上 600℃ 以下進行加熱處理，於前述透光性基板上被結晶化。

20. 如申請專利範圍第 11~14 項之任一項之透明導電膜層積體之製造方法，其中於前述第 1 成膜步驟，氧化銦系透明導電膜（I），在基板溫度 200℃ 以上 600℃ 以下，濺鍍氣體壓 0.1Pa 以上而未滿 1.0Pa 的條件下，於前述透光性基板上形成為結晶膜。

21. 一種薄膜太陽電池，其特徵為：在透光性基板上，依序被形成透明導電膜層積體、光電變換層單元，以及背面電極層之薄膜太陽電池，前述透明導電膜層積體，具備：被形成於前述透光性基板上的膜厚 50nm 以上 600nm 以下的氧化銦系透明導電膜（I），與被形成於前述氧化銦系透明導電膜（I）上的膜厚 200nm 以上 1000nm 以下的氧化鋅系透明導電膜（II），以及被形成於前述氧化鋅系透明導電膜（II）上的膜厚 5nm 以上 200nm 以下的氧化物系透明導電膜（III）。

22. 一種薄膜太陽電池之製造方法，係於透光性基板上，依序形成透明導電膜層積體、光電變換層單元、以及背面電極層的薄膜太陽電池之製造方法，其特徵為具有：於前述透光性基板上藉由濺鍍法形成膜厚 50nm 以上 600nm 以下的氧化銦系透明導電膜（I）之第 1 成膜步驟，於前述

氧化銦系透明導電膜（I）上，藉由濺鍍法形成膜厚200nm以上1000nm以下的氧化鋅系透明導電膜（II）之第2成膜步驟，於前述氧化鋅系透明導電膜（II）上，藉由濺鍍法形成膜厚5nm以上200nm以下的氧化物系透明導電膜（III）之第3成膜步驟。

圖 1

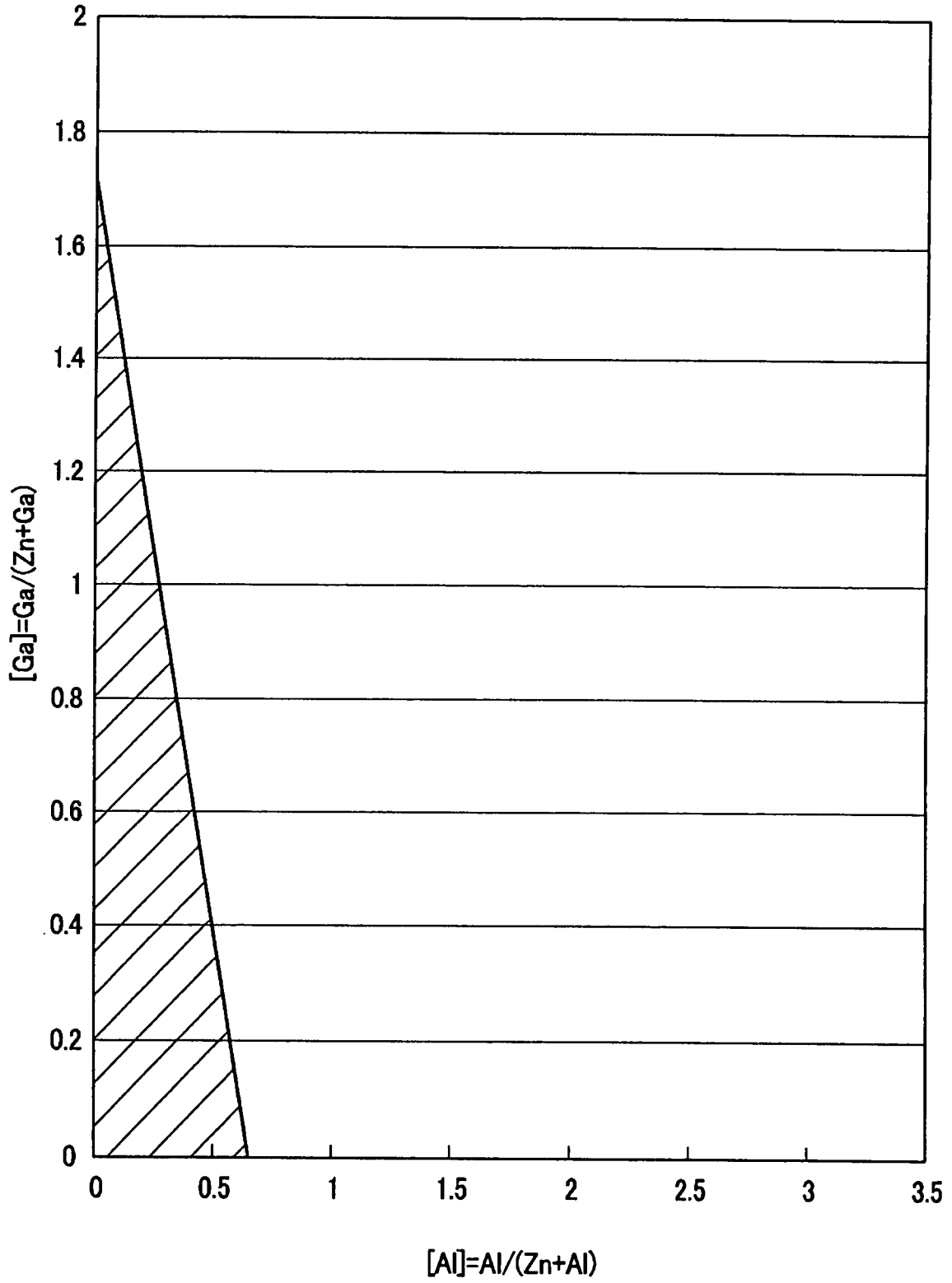


圖2

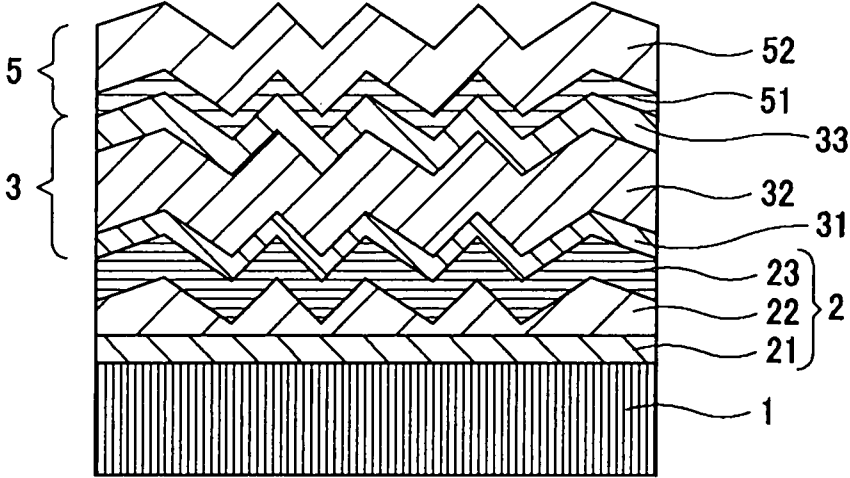


圖3

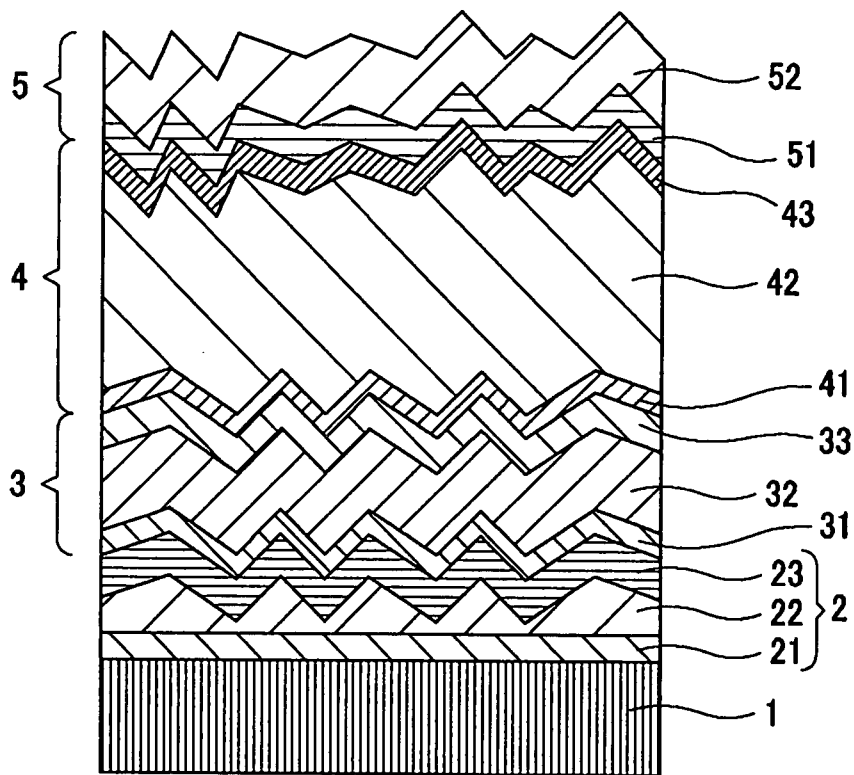


圖4

