

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年8月3日(03.08.2017)

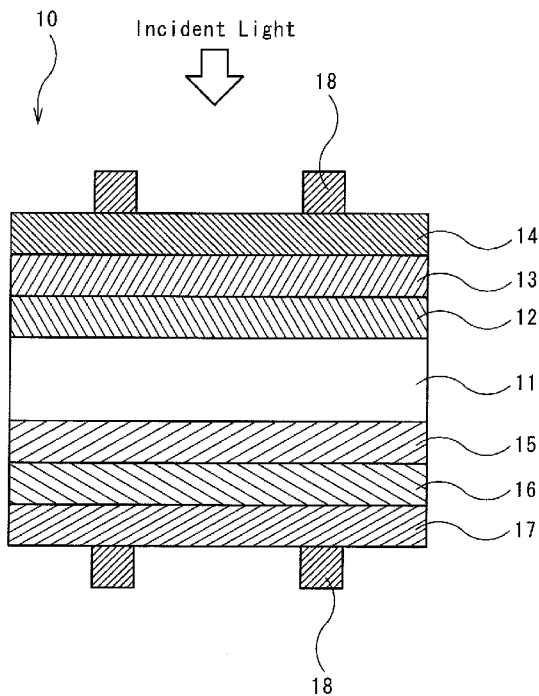


(10) 国際公開番号
WO 2017/130654 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/0747 (2012.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/000224
 - (22) 国際出願日: 2017年1月6日(06.01.2017)
 - (25) 国際出願の言語: 日本語
 - (26) 国際公開の言語: 日本語
 - (30) 優先権データ:
特願 2016-011586 2016年1月25日(25.01.2016) JP
 - (71) 出願人: 長州産業株式会社(CHOSHU INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7578511 山口県山陽小野田市大字山野井字新山野井3740番地 Yamaguchi (JP).
 - (72) 発明者: 橋本 公一(HASHIMOTO Kimikazu); 〒7578511 山口県山陽小野田市大字山野井字新山野井3740番地 長州産業株式会社内 Yamaguchi (JP).
 - (74) 代理人: 天野 一規(AMANO Kazunori); 〒6500025 兵庫県神戸市中央区相生町1丁目1番18号 富士興業西元町ビル6階 天野特許事務所内 Hyogo (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PHOTOVOLTAIC ELEMENT

(54) 発明の名称: 光発電素子



(57) Abstract: Provided is a photovoltaic element of which the output characteristics are less temperature dependent and which is capable of maintaining fine characteristics even at a high temperature. A photovoltaic element (10) according to the present invention is provided with: an n-type crystal semiconductor substrate (11); an n-type amorphous semiconductor layer (13) stacked on the light incident surface side of the n-type crystal semiconductor substrate; and a p-type amorphous semiconductor layer (16) stacked on the surface side opposite to the light incident surface side of the n-type crystal semiconductor substrate, and is characterized in that a semiconductor material forming the n-type amorphous semiconductor layer (13) is an n-type amorphous silicon oxide. The amorphous silicon oxide is preferably represented by $Si_{1-x}O_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.12$). A semiconductor material forming the p-type amorphous semiconductor layer (16) is preferably a p-type amorphous silicon oxide.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/130654 A1

出力特性の温度依存性が小さく、高温下でも良好な特性を保つことができる光発電素子を提供する。本発明は、n型結晶半導体基板(11)、このn型結晶半導体基板の光入射面側に積層されるn型非晶質系半導体層(13)、及び上記n型結晶半導体基板の光入射面側とは反対面側に積層されるp型非晶質系半導体層(16)を備える光発電素子(10)であって、上記n型非晶質系半導体層(13)を形成する半導体材料が、n型の非晶質系酸化ケイ素であることを特徴とする。上記非晶質系酸化ケイ素が、 $\text{Si}_{1-x}\text{O}_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.12$)で表されることが好ましい。上記p型非晶質系半導体層(16)を形成する半導体材料が、p型の非晶質系酸化ケイ素であることが好ましい。

明 細 書

発明の名称：光発電素子

技術分野

[0001] 本発明は、光発電素子に関する。

背景技術

[0002] CO₂等の温室効果ガスを発生しないクリーンな発電手段として、あるいは原子力発電に代わる操業安全性の高い発電手段として、太陽電池が近年特に注目されている。太陽電池の一つとして、発電効率の高いヘテロ接合型の太陽電池がある。

[0003] ヘテロ接合型の太陽電池（光発電素子）は、例えばn型結晶半導体基板の一方の面側に第1の真性非晶質系半導体層及びp型非晶質系半導体層がこの順に積層され、上記n型結晶半導体基板の他方の面側に第2の真性非晶質系半導体層及びn型非晶質系半導体層がこの順に積層された構造を有する。このようなヘテロ接合型の光発電素子において、出力特性をより向上させるために、n型非晶質系半導体層側を光入射面とする光発電素子が提案されている（特開2014-216334号公報及び特開2014-216335号公報参照）。

[0004] 一方、太陽光発電における生産性等を鑑みると、大規模な発電施設であるメガソーラー等は、日照量の多い地域へ建設することが望ましい。そのため、将来的には、日照量の多い砂漠地帯や赤道付近等へのメガソーラーの建設が進むことが予想される。しかし、光発電素子の変換効率は温度依存性を有し、高温下では発電効率が低下する。従って、砂漠地帯等への建設を考慮し、温度依存性が小さく、高温下でも発電効率が低下しにくい光発電素子の開発が期待されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2014-216334号公報

特許文献2：特開2014-216335号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであり、その目的は、出力特性の温度依存性が小さく、高温下でも良好な特性を保つことができる光発電素子を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決するためになされた本発明は、n型結晶半導体基板、このn型結晶半導体基板の光入射面側に積層されるn型非晶質系半導体層、及び上記n型結晶半導体基板の光入射面側とは反対面側に積層されるp型非晶質系半導体層を備える光発電素子であって、上記n型非晶質系半導体層を形成する半導体材料が、n型の非晶質系酸化ケイ素であることを特徴とする。

[0008] 当該光発電素子によれば、n型非晶質半導体層が非晶質系酸化ケイ素により形成されていることで、出力特性の温度依存性を低減することができる。

[0009] 上記非晶質系酸化ケイ素が、 $Si_{1-x}O_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.12$) で表されることが好ましい。上記n型非晶質系半導体層がこのような酸素含有率の非晶質系酸化ケイ素により形成されていることで、変換効率等の出力特性を高めることができる。

[0010] 上記p型非晶質系半導体層を形成する半導体材料が、p型の非晶質系酸化ケイ素であることが好ましい。n型非晶質系半導体層に加えて、裏面側のp型非晶質系半導体層も非晶質系酸化ケイ素により形成されることで、当該光発電素子の出力特性の温度依存性をより低減することなどができる。

[0011] 上記n型結晶半導体基板とn型非晶質系半導体層との間に介在する第1中間層をさらに備え、上記第1中間層が、真性非晶質系半導体、又はn型非晶質系半導体から形成されていることが好ましい。さらに、上記第1中間層が、上記n型非晶質系半導体層よりもドーパ量が少ないn型非晶質系半導体層であることが好ましい。このような第1中間層を設けることにより、キャリアの再結合が抑制され、出力特性をより高めることができる。

[0012] 上記 n 型結晶半導体基板と p 型非晶質系半導体層との間に介在する第 2 中間層をさらに備え、上記第 2 中間層が、真性非晶質系半導体から形成されていることが好ましい。このような第 2 中間層を設けることによっても、キャリアの再結合が抑制され、出力特性をより高めることができる。

[0013] ここで、非晶質系半導体における「非晶質系」とは、完全な非晶質体のみならず、非晶質中に微結晶が存在するものも含む意味である。但し、本明細書中において、微結晶を含む非晶質系半導体を単に「非晶質半導体」等と言うこともある。真性非晶質系半導体層における「真性」とは、不純物が意図的にドーピングされていないことをいい、原料に本来含まれる不純物や製造過程において非意図的に混入した不純物が存在するものも含む意味である。また、半導体材料としての「非晶質系酸化ケイ素」とは、酸素原子とケイ素原子とで形成される半導体特性を有する非晶質系の化合物をいい、酸素原子とケイ素原子との比が特定の比のものに限定する意味では無い。

発明の効果

[0014] 本発明の光発電素子によれば、出力特性の温度依存性が小さく、高温下でも良好な特性を保つことができる光発電素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図 1 は、本発明の一実施形態に係る光発電素子の模式的断面図である。
[図2]実施例における光発電素子の変換効率を示すグラフである。
[図3]実施例における光る発電素子の外部量子効率、内部量子効率及び反射率を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、適宜図面を参照しつつ、本発明の一実施形態に係る光発電素子について詳説する。

[0017] 図 1 の光発電素子 10 は、n 型結晶半導体基板 11 と、n 型結晶半導体基板 11 の一方の面側（図 1 における上側）に以下の順で積層される第 1 中間層 12、n 型非晶質系半導体層 13 及び第 1 透明導電膜 14 と、n 型結晶半導体基板 11 の他方の面側（図 1 における下側）に以下の順で積層される第

2中間層15、p型非晶質系半導体層16及び第2透明導電膜17とを備える。さらに、光発電素子10は、第1透明導電膜14の外面及び第2透明導電膜17の外面に配設される複数の線状の集電極18を備える。なお「外面」とは、n型結晶半導体基板11を中心とし、n型結晶半導体基板11と反対側の面をいう。また、「内面」とは、n型結晶半導体基板11側の面をいう。

[0018] 当該光発電素子10においては、図1における上側、すなわち第1透明導電膜14側が光入射面となる。なお、当該光発電素子10においては、少なくとも第1透明導電膜14側を光入射面とするものであり、第2透明導電膜17側からも光の入射可能に設計されていてもよい。すなわち、当該光発電素子10は両面から光が入射されるようにすることもできる。

[0019] n型結晶半導体基板11は、n型結晶半導体から形成されている。n型の基板を用いることで、p型の基板に特有の光劣化現象を回避することができる。n型結晶半導体とは、通常、シリコン等の半導体に微量の5価の元素が添加されてなる結晶体である。n型結晶半導体基板11を構成する結晶半導体としては、シリコン(Si)の他、SiC、SiGe等を挙げることができるが、生産性等の点からシリコンが好ましい。n型結晶半導体基板11は、単結晶体であってもよいし、多結晶体であってもよい。

[0020] n型結晶半導体基板11の両面には、ピラミッド状の微細な凹凸構造が形成されている。このような構造により、光の閉じ込め機能を高めることができる。この凹凸構造(テクスチャー構造)の高さや大きさは不揃いであってもよく、隣り合う凹凸の一部が重なっていてもよい。また、頂点や谷部が丸みを帯びていてもよい。この凹凸の高さとしては、数 μm 以上数十 μm 以下程度である。このような凹凸構造は、例えば、約1~5質量%の水酸化ナトリウムを含むエッチング液に基板材料を浸漬し、基板材料の(100)面を異方性エッチングすることにより得ることができる。

[0021] n型結晶半導体基板11の平均厚さとしては特に制限されない。この平均厚さの上限としては、例えば300 μm であり、200 μm が好ましい。ま

た、この下限としては、例えば50 μ mとすることができる。このようにn型結晶半導体基板11を薄型化することにより、光発電素子10自体の小型化、低コスト化等を図ることができる。

[0022] 第1中間層12は、n型結晶半導体基板11とn型非晶質系半導体層13との間に介在する層であり、キャリアの再結合を抑制するパッシベーション層として機能する。第1中間層12は、真性非晶質系半導体、又はn型非晶質系半導体から形成されている。第1中間層12としては、n型非晶質系半導体層13よりもドーパ量が少ない低ドーパn型非晶質系半導体層であることが好ましい。このような低ドーパn型非晶質系半導体層を第1中間層12として設けることによって、光発電素子10の出力特性をより高めることなどができる。

[0023] 第1中間層12が真性非晶質系半導体から形成されている場合、この真性非晶質系半導体としては、通常、シリコンが好ましい。第1中間層12がn型非晶質系半導体から形成されている場合、第1中間層12は、シリコンに微量の5価の元素が添加されてなる非晶質層であることが好ましい。低ドーパのn型非晶質系半導体から形成される第1中間層12（低ドーパn型非晶質系半導体層）は、n型非晶質系半導体層13より、5価の元素の添加量（ドーパ量）が少ない。第1中間層12が低ドーパn型非晶質系半導体層であることは、ドーパント（5価の元素）の密度や濃度、電気抵抗値等によって確認することができる。ドーパントの電子密度等は公知の方法により測定することができる。また、ドーパ量は、後に詳述するように、ドーピングガスの流量に依存するため、ドーピングガスの流量を相対的に少なくすることで、低ドーパn型非晶質系半導体を形成することができる。このような第1中間層12（真性非晶質系半導体層又はn型非晶質系半導体層）により、キャリアの再結合を抑制し、出力特性を高めることができる。なお、第1中間層12の平均厚さとしては、例えば1nm以上10nm以下とすることができる。

[0024] n型非晶質系半導体層13は、n型結晶半導体基板11の光入射面側に、

第1中間層12を介して配設されている。このn型非晶質系半導体層13を形成する半導体材料は、n型の非晶質系酸化ケイ素である。このn型非晶質系半導体層13を形成する半導体材料としての非晶質系酸化ケイ素は、酸素原子がドーパされた非晶質系ケイ素であると換言することができる。n型非晶質系半導体層13は、このような非晶質系酸化ケイ素にさらに微量の5価の元素が添加されてなる非晶質層である。すなわち、n型非晶質系半導体層13は、酸素原子と5価の元素とがドーパされたケイ素により形成されている。当該光発電素子10によれば、光入射面側に配設されるn型非晶質系半導体層13がn型の非晶質系酸化ケイ素により形成されることで、良好な出力特性を有しつつ、その温度依存性を低減することができる。

[0025] このn型非晶質系半導体層13を形成する非晶質系酸化ケイ素は、 $Si_{1-x}O_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.12$) で表されることが好ましい。n型非晶質系半導体層13をこのような酸素含有率の非晶質系酸化ケイ素により形成することにより、非晶質系酸化ケイ素のバンドギャップが適当な値となり、透明性が高くなる。これにより、当該光発電素子10の変換効率、最大出力等の出力特性をより高めることができる。上記特性をより高めるためには、この酸素含有率(x)の下限としては、0.02がより好ましく、0.03がさらに好ましく、0.04がよりさらに好ましく、0.05が特に好ましい。一方、この酸素含有率(x)の上限としては、0.1がより好ましく、0.08がさらに好ましい。なお、この酸素含有率(x)は、後述するように、例えばプラズマCVD法により製膜する際の原料ガスの組成比などにより調整することができる。

[0026] n型非晶質系半導体層13の平均厚さとしては特に制限されないが、例えば1nm以上20nm以下とすることができる。

[0027] 第2中間層15は、n型結晶半導体基板11とp型非晶質系半導体層16との間に介在する層であり、キャリアの再結合を抑制するパッシベーション層として機能する。第2中間層15は、シリコン等の真性非晶質系半導体から形成されている。このような第2中間層15（真性非晶質系半導体層）に

より、キャリアの再結合を抑制し、出力特性を高めることができる。なお、第2中間層15の平均厚さとしては、例えば1nm以上10nm以下とすることができる。

[0028] p型非晶質系半導体層16は、n型結晶半導体基板11の光入射面側とは反対面側に、第2中間層15を介して配設されている。p型非晶質系半導体層16は、半導体に微量の3価の元素が添加されてなる非晶質層である。p型非晶質系半導体層16を形成する半導体材料としては、p型の非晶質系シリコン等であってもよいが、p型の非晶質系酸化ケイ素であることが好ましい。このp型非晶質系半導体層16を形成する半導体材料としての非晶質系酸化ケイ素は、酸素原子がドーピングされた非晶質系ケイ素であると換言することができる。この好ましいp型非晶質系半導体層16は、このような非晶質系酸化ケイ素にさらに微量の3価の元素が添加されてなる非晶質層である。すなわち、p型非晶質系半導体層16は、酸素原子と3価の元素とがドーピングされたケイ素により形成することができる。n型非晶質系半導体層13に加えて、裏面側のp型非晶質系半導体層16も非晶質系酸化ケイ素により形成されることで、当該光発電素子10の出力特性の温度依存性をより低減することなどができる。

[0029] このp型非晶質系半導体層16を形成する非晶質系酸化ケイ素は、 $\text{Si}_{1-y}\text{O}_y$ ($0.01 \leq y \leq 0.12$) で表されることが好ましい。p型非晶質系半導体層16をこのような酸素含有率の非晶質系酸化ケイ素により形成することにより、高温下での特性低下をより低減させることができる。上記特性をより高めるためには、この酸素含有率(y)の下限としては、0.02がより好ましく、0.03がさらに好ましく、0.04がよりさらに好ましく、0.05が特に好ましい。一方、この酸素含有率(y)の上限としては、0.1がより好ましく、0.08がさらに好ましい。なお、この酸素含有率(y)は、例えばプラズマCVD法により製膜する際の原料ガスの組成比などにより調整することができる。

[0030] p型非晶質系半導体層16における3価の元素の含有量の下限としては、

$1 \times 10^{20} \text{ atm/cm}^3$ が好ましく、 $2.5 \times 10^{20} \text{ atm/cm}^3$ がより好ましい。一方、この含有量の上限としては、 $10 \times 10^{20} \text{ atm/cm}^3$ が好ましく、 $5 \times 10^{20} \text{ atm/cm}^3$ がより好ましい。また、p型非晶質系半導体層16にドーパされる3価の元素としては、ホウ素が好ましい。

[0031] p型非晶質系半導体層16の平均厚さとしては、例えば1nm以上20nm以下とすることができる。

[0032] 第1透明導電膜14は、n型非晶質系半導体層13の外面側に積層されている。また、第2透明導電膜17は、p型非晶質系半導体層16の外面側に積層されている。第1透明導電膜14及び第2透明導電膜17を構成する透明導電性材料としては、例えばインジウムスズ酸化物(ITO)、インジウムタングステン酸化物(IWO)、インジウムセリウム酸化物(ICO)等を挙げることができる。第1透明導電膜14及び第2透明導電膜17の平均膜厚としては特に制限されないが、例えばそれぞれ40nm以上200nm以下とすることができる。

[0033] 各集電極18は、互いに平行に形成される複数のバスバー電極、及びこれらのバスバー電極に直交し、互いに平行に形成される複数のフィンガー電極を有する。

[0034] バスバー電極及びフィンガー電極は、それぞれ線状又は帯状であり、導電性材料から形成されている。この導電性材料としては、銀ペースト等の導電性接着剤や、銅線等の金属線を用いることができる。これらの集電極18は、層構造を有していてもよい。各バスバー電極の幅としては、例えば0.5mm以上2mm以下程度である。また、各フィンガー電極の幅としては、例えば $10 \mu\text{m}$ 以上 $300 \mu\text{m}$ 以下程度である。各フィンガー電極間の間隔としては、例えば0.5mm以上4mm以下程度である。

[0035] 当該光発電素子10は、通常、複数を直列に接続して使用される。複数の光発電素子10を直列接続して使用することで、発電電圧を高めることができる。

[0036] 光発電素子10の製造方法は、特に限定されないが、例えばn型結晶半導

体基板 11 の一方の面側に第 1 中間層 12 を積層する工程、さらに n 型非晶質系半導体層 13 を積層する工程、さらに第 1 透明導電膜 14 を積層する工程、n 型結晶半導体基板 11 の他方の面側に第 2 中間層 15 を積層する工程、さらに p 型非晶質系半導体層 16 を積層する工程、さらに第 2 透明導電膜 17 を積層する工程、並びに第 1 透明導電膜及び第 2 透明導電膜の各外面に集電極 18 を積層する工程を備える。なお、各工程の順は、光発電素子 10 の層構造を得ることができる順である限り特に限定されるものではない。

[0037] 各非晶質系半導体層の積層は、化学気相成長法などの公知の方法により行うことができる。化学気相成長法としては、例えばプラズマ CVD 法や触媒 CVD 法（別名ホットワイヤ CVD 法）等が挙げられる。

[0038] プラズマ CVD 法による場合、真性非晶質系半導体層としての第 1 中間層 12 及び第 2 中間層 15 の積層においては、原料ガスとしては例えば SiH_4 と H_2 との混合ガスを用いることができる。また、第 1 中間層 12 を n 型非晶質系半導体から形成する場合は、原料ガスとしては、例えば SiH_4 と H_2 と PH_3 との混合ガスを用いることができる。なお、ドーパ量の少ない n 型非晶質系半導体から形成される第 1 中間層 12 は、n 型非晶質系半導体層 13 よりもドーパントガスの流量（流量比）を少なくすることにより形成することができる。例えば、 SiH_4 と PH_3 とを含む混合ガスを用いたプラズマ CVD 法により形成する場合、 SiH_4 を基準としたドーパントとしての PH_3 の導入量を 1000 ppm 以下として製膜することにより、第 1 中間層 12 を得ることができる。また、この第 1 中間層 12 を製膜する際の上記 PH_3 の導入量（濃度）は、後述する n 型非晶質系半導体層 13 を製膜する際の導入量（濃度）の $1/100$ 以上 $1/5$ 以下とすることができる。

[0039] n 型非晶質系半導体層 13（n 型非晶質系酸化ケイ素層）の積層においては、原料ガスとしては例えば SiH_4 、 H_2 、 PH_3 及び CO_2 の混合ガスを用いることができる。なお、この場合、 CO_2 の混合比率を高めることで、酸素含有率の高い非晶質系酸化ケイ素から形成される n 型非晶質系半導体層 13 を得ることができる。この n 型非晶質系酸化ケイ素層の形成の際、 SiH_4 の

流量 (s c c m) に対する CO_2 の流量 (s c c m) の比 (CO_2/SiH_4) の下限としては、0.1 が好ましく、0.4 がより好ましい。一方、この比の上限としては、2 が好ましく、1 がより好ましい。また、酸素原子をドーピングするための CO_2 の代わりに、 N_2O 等を用いることもできる。

[0040] p 型非晶質系半導体層 16 (p 型非晶質系酸化ケイ素層) の積層においては、原料ガスとしては例えば SiH_4 、 H_2 、 B_2H_6 及び CO_2 の混合ガスを用いることができる。この p 型非晶質系酸化ケイ素層の形成の際、 SiH_4 の流量 (s c c m) に対する CO_2 の流量 (s c c m) の比 (CO_2/SiH_4) の下限としては、0.1 が好ましく、0.4 がより好ましい。一方、この比の上限としては、2 が好ましく、1 がより好ましい。また、酸素原子をドーピングするための CO_2 の代わりに、 N_2O 等を用いることもできる。なお、p 型非晶質系半導体層 16 を p 型非晶質系シリコン層とする場合は、原料ガスとしては、例えば SiH_4 、 H_2 及び B_2H_6 の混合ガスを用いることができる。

[0041] 第 1 透明導電膜 14 及び第 2 透明導電膜 17 を積層する方法としては、例えばスパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法 (反応性プラズマ蒸着法) 等を挙げることができるが、スパッタリング法及びイオンプレーティング法によることが好ましい。スパッタリング法は、膜厚制御性等に優れ、また、イオンプレーティング法等に比べて低コストで行うことができる。一方、イオンプレーティング法によれば、欠陥の発生を抑制した製膜を行うことができる。

[0042] 集電極 18 の配設は、公知の方法で行うことができる。集電極 18 の材料として導電性接着剤が用いられている場合、スクリーン印刷やグラビアオフセット印刷等の印刷法により形成することができる。また、集電極 18 に金属導線を用いる場合、導電性接着剤や低融点金属 (半田等) により第 1 透明導電膜 14 や第 2 透明導電膜 17 上に固定することができる。

[0043] 本発明は上述した実施の形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲でその構成を変更することもできる。例えば、両面の集電極のうちの裏面側の集電極は、全面積層された金属等で形成されていてもよい

。また、第1中間層や第2中間層は配設されていなくてもよい。さらに、少なくとも入射面側に透明導電膜を形成すればよく、裏面側は透明導電膜が形成されていなくてもよく、例えば金属膜等であってもよい。但し、裏面側のp型非晶質系半導体層外面に透明導電膜を積層することにより、欠陥準位の発生を抑制し、変換効率を高めることができる。

実施例

[0044] 以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明の内容をより具体的に説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0045] <実施例1>

第1透明導電膜／n型非晶質系半導体層／第1中間層／n型結晶半導体基板／第2中間層／p型非晶質系半導体層／第2透明導電膜からなる層構造体を作製した。n型結晶半導体基板は、両面に無数のピラミッド形状を有する微細な凹凸構造（テクスチャー構造）が形成された単結晶シリコン基板を用いた。この凹凸構造は、約3質量%の水酸化ナトリウムを含むエッチング液に基板材料を浸漬し、基板材料の（100）面を異方性エッチングすることにより形成した。

[0046] 上記核非晶質系半導体層及び中間層は、以下の原料ガスを用いたプラズマCVD法により積層した。

n型非晶質系半導体層：SiH₄、H₂、PH₃、及びCO₂

第1中間層（低ドーピングn型非晶質系半導体層）：SiH₄、H₂、及びPH₃

第2中間層（真性非晶質系半導体層）：SiH₄、及びH₂

p型非晶質系半導体層：SiH₄、H₂、B₂H₆、及びCO₂

[0047] n型非晶質系半導体層の製膜において、SiH₄の流量は5 sccm、CO₂の流量は0.9 sccmとした。p型非晶質系半導体層の製膜において、SiH₄の流量は5 sccm、CO₂の流量は4.1 sccmとした。なお、得られたp型非晶質系半導体層において、ホウ素の原子密度は、 3.5×10^{20} atom/cm³であった。また、第1中間層は、PH₃の流量をSiH₄基準でn型非晶質系半導体層の1/10として製膜することで、低ドーピングn型非

晶質系半導体層とした。各透明導電膜は、酸化錫を3質量%含有した酸化インジウムを用い、スパッタリングにより積層した。

[0048] 次に、各透明導電膜の外面に、集電極として、平行な複数のバスバー電極と、このバスバー電極にそれぞれ直交する複数のフィンガー電極を形成した。この集電極は、銀ペーストを用いてスクリーン印刷により形成した。これにより実施例1の光発電素子を得た。

[0049] <実施例2～4、比較例1>

n型非晶質系半導体層の製膜において、CO₂の流量を表1のとおりとしたこと以外は実施例1と同様にして、実施例2～4及び比較例1の各光発電素子を得た。

[0050] <実施例5>

p型非晶質系半導体層の原料ガスとしてSiH₄、H₂及びB₂H₆の混合ガスを用いて、p型非晶質系半導体層をp型シリコンにより形成したこと以外は実施例3と同様にして、実施例5の光発電素子を得た。なお、得られたp型非晶質系半導体層において、ホウ素の原子密度は、 $3.5 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ であった。

[0051] [表1]

	n型非晶質系半導体層			p型非晶質系半導体層
	種類	CO ₂ 流量 (sccm)	酸素含有率	種類
実施例1	非晶質系酸化ケイ素	0.9	0.016	非晶質系酸化ケイ素
実施例2	非晶質系酸化ケイ素	2.1	0.033	非晶質系酸化ケイ素
実施例3	非晶質系酸化ケイ素	4.1	0.071	非晶質系酸化ケイ素
実施例4	非晶質系酸化ケイ素	7.5	0.160	非晶質系酸化ケイ素
実施例5	非晶質系酸化ケイ素	4.1	0.071	非晶質系シリコン
比較例1	非晶質系シリコン	0.0	0.000	非晶質系シリコン

[0052] <評価>

[0053] [出力特性（曲線因子）の温度依存性]

得られた比較例1、実施例3及び実施例5の各光発電素子の出力特性の温度依存性を評価した。25℃、45℃及び70℃の環境下で、曲線因子（F

F) を測定した。なお、上記第1透明導電膜側を光入射面として測定を行った。結果を表2に示す。なお、各測定値は、25℃における各光発電素子の実測値を基準(100%)とした相対値として示している。

[0054] [表2]

	n型非晶質系 半導体層	p型非晶質系 半導体層	FF(相対値)	
			45℃(%)	70℃(%)
実施例3	非晶質系酸化ケイ素	非晶質系酸化ケイ素	99.9	99.0
実施例5	非晶質系酸化ケイ素	非晶質系シリコン	99.5	97.2
比較例1	非晶質系シリコン	非晶質系シリコン	98.2	96.7

[0055] 上記表2に示されるように、n型非晶質系半導体層を非晶質系酸化ケイ素により形成した実施例3、5は、45℃の高温下でも出力特性の低下が小さいことがわかる。特に、n型非晶質系半導体層及びp型非晶質系半導体層を共に非晶質系酸化ケイ素により形成した実施例3は、70℃の環境下でも出力特性の低下が非常に小さい。このように、本発明の光発電素子によれば、高温下においても、出力特性の低下を抑えることができることがわかる。

[0056] [出力特性(変換効率)]

得られた実施例1~4及び比較例1の各光発電素子の変換効率(Efficiency)を計測した。なお、上記第1透明導電膜側を光入射面として測定を行った。結果を図2に示す。図2の横軸は、各光発電素子のn型非晶質系半導体層を形成する非晶質系酸化ケイ素における酸素含有率としている。この酸素含有率は、PHI社の「QuanterasXM」を用いたXPS測定により行った。上記酸素含有率は、上記表1にも示している。また、縦軸の各測定値は、比較例1を基準とした相対値として示している。

[0057] 図2に示されるように、n型非晶質系半導体層を所定範囲の酸素含有率の非晶質系酸化ケイ素により形成することで、変換効率等を高めることができることがわかる。

[0058] 得られた比較例1、実施例2及び実施例3の光発電素子の外部量子効率(EQE)、内部量子効率(IQE)及び反射率(Reflectance)を図3に示す。図3に示されるように、n型非晶質系半導体層を非晶質系酸

化ケイ素で形成した実施例2、3は、n型非晶質系半導体層をケイ素で形成した比較例1と比べて300～600nmにおける外部量子効率及び内部量子効率が高い。これより、n型非晶質系酸化ケイ素は、n型非晶質ケイ素に比べて、透明性が高いことがわかる。

産業上の利用可能性

[0059] 本発明の光発電素子は、良好な出力特性を有し、かつその温度依存性が小さく、高温下でも良好な特性を保つことができ、太陽光発電に好適に用いることができる。

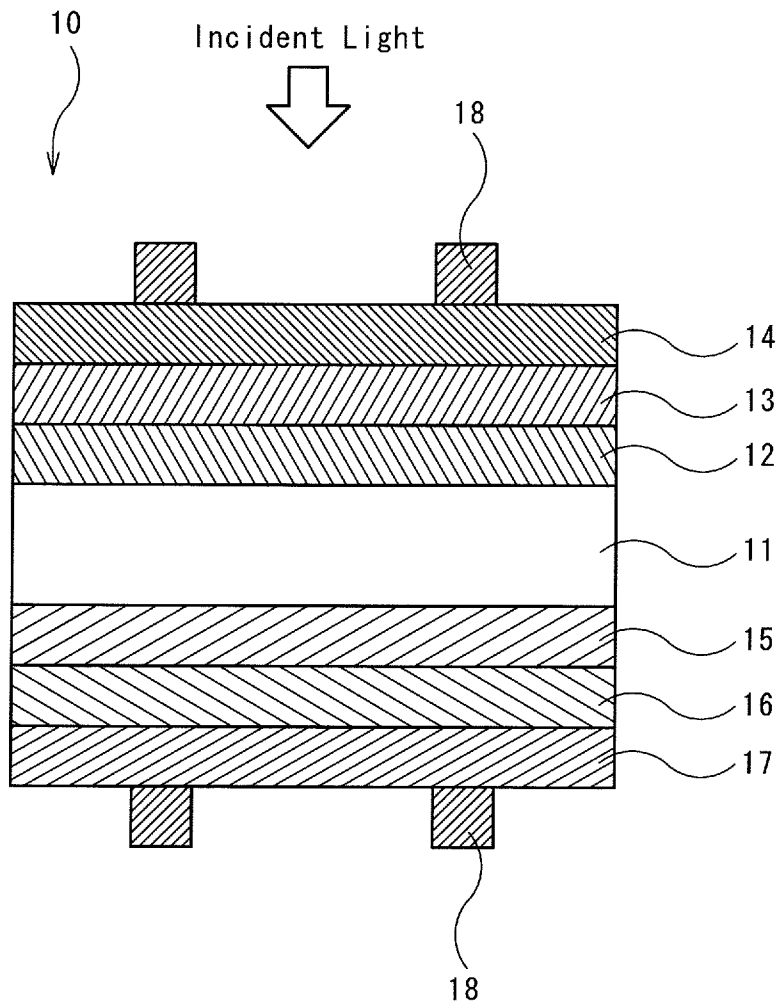
符号の説明

- [0060] 10 光発電素子
11 n型結晶半導体基板
12 第1中間層
13 n型非晶質系半導体層
14 第1透明導電膜
15 第2中間膜
16 p型非晶質系半導体層
17 第2透明導電膜
18 集電極

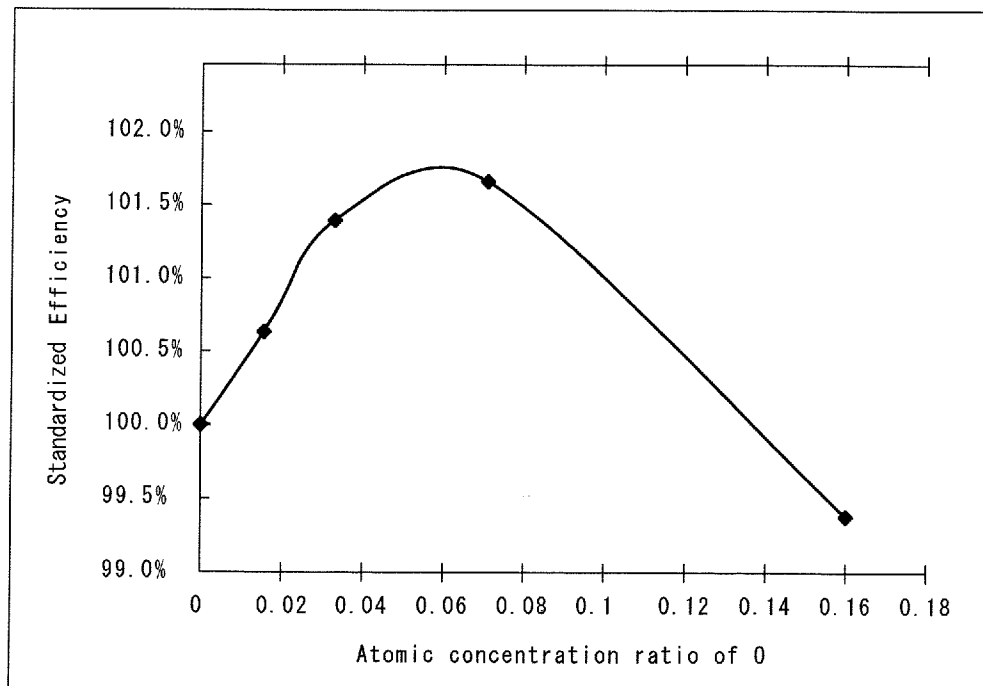
請求の範囲

- [請求項1] n型結晶半導体基板、このn型結晶半導体基板の光入射面側に積層されるn型非晶質系半導体層、及び上記n型結晶半導体基板の光入射面側とは反対面側に積層されるp型非晶質系半導体層を備える光発電素子であって、
- 上記n型非晶質系半導体層を形成する半導体材料が、n型の非晶質系酸化ケイ素であることを特徴とする光発電素子。
- [請求項2] 上記非晶質系酸化ケイ素が、 $Si_{1-x}O_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.12$) で表される請求項1に記載の光発電素子。
- [請求項3] 上記p型非晶質系半導体層を形成する半導体材料が、p型の非晶質系酸化ケイ素である請求項1又は請求項2に記載の光発電素子。
- [請求項4] 上記n型結晶半導体基板とn型非晶質系半導体層との間に介在する第1中間層をさらに備え、
- 上記第1中間層が、真性非晶質系半導体、又はn型非晶質系半導体から形成されている請求項1、請求項2又は請求項3に記載の光発電素子。
- [請求項5] 上記第1中間層が、上記n型非晶質系半導体層よりもドーパ量が少ないn型非晶質系半導体層である請求項4に記載の光発電素子。
- [請求項6] 上記n型結晶半導体基板とp型非晶質系半導体層との間に介在する第2中間層をさらに備え、
- 上記第2中間層が、真性非晶質系半導体から形成されている請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の光発電素子。

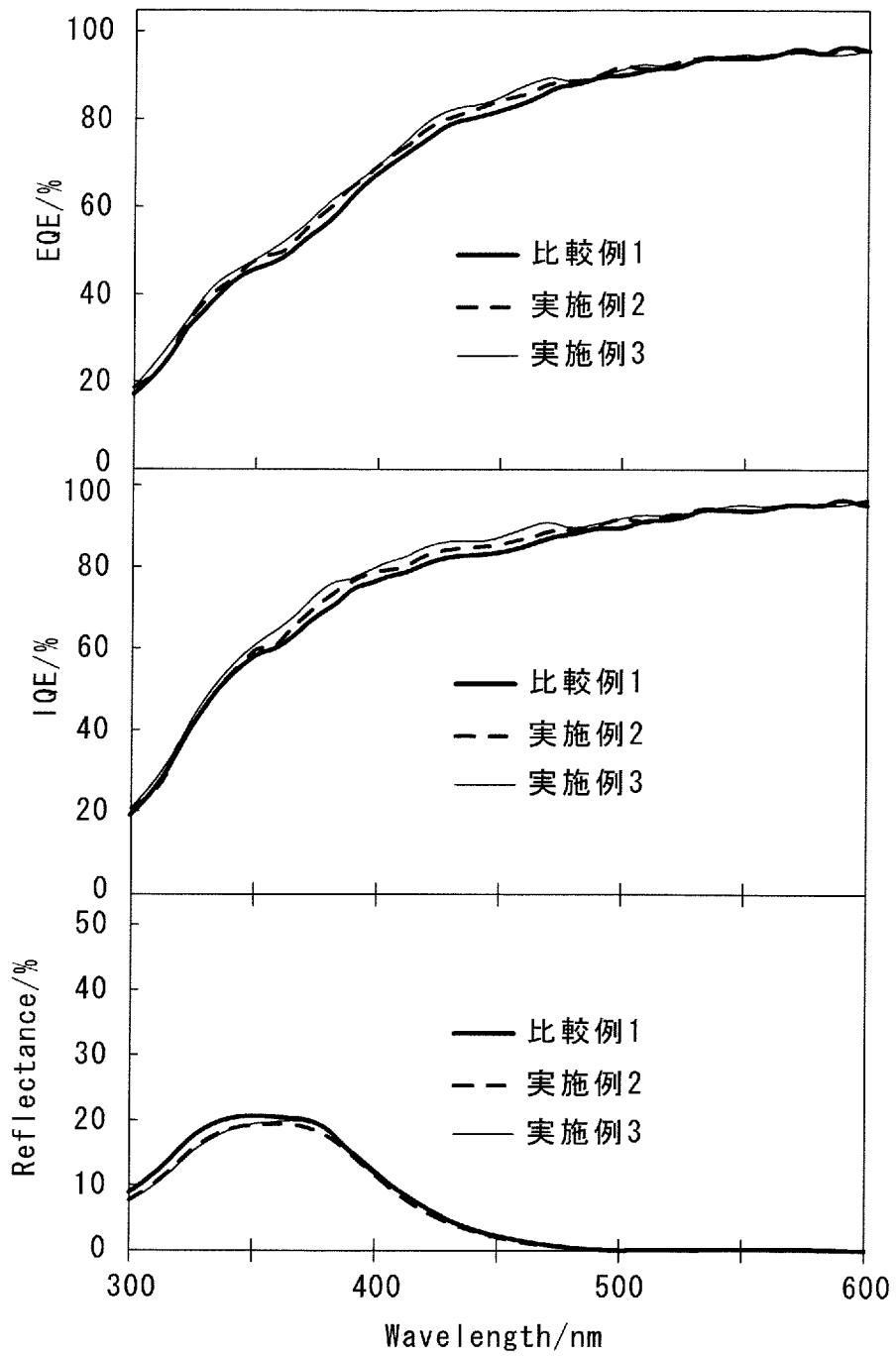
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/000224

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L31/0747(2012.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L31/0747

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2015/122257 A1 (Sharp Corp.), 20 August 2015 (20.08.2015), paragraphs [0138] to [0162]; fig. 10 to 12 (Family: none)	1, 3-4, 6 2, 5
X Y	WO 2015/118935 A1 (Sharp Corp.), 13 August 2015 (13.08.2015), paragraphs [0034] to [0135]; fig. 1 to 12 & CN 105981180 A	1, 3-4, 6 2, 5
Y	JP 05-095126 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 16 April 1993 (16.04.1993), claim 1; paragraphs [0008] to [0013] (Family: none)	2

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 08 March 2017 (08.03.17)	Date of mailing of the international search report 21 March 2017 (21.03.17)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/000224

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 05-152592 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 18 June 1993 (18.06.1993), claim 1 & US 5507881 A claim 6	2
Y	JP 07-130661 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 19 May 1995 (19.05.1995), paragraphs [0010] to [0011] (Family: none)	2
Y	JP 2013-077685 A (Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.), 25 April 2013 (25.04.2013), paragraphs [0024] to [0048]; fig. 1 to 2 & US 2013/0082344 A1 paragraphs [0037] to [0060]; fig. 1 to 2B & CN 103035773 A & KR 10-2013-0035876 A	5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. H01L31/0747(2012.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. H01L31/0747

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2017年
 日本国実用新案登録公報 1996-2017年
 日本国登録実用新案公報 1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2015/122257 A1（シャープ株式会社）2015.08.20, [0138] - [0162]、図10-12（ファミリーなし）	1, 3-4, 6 2, 5
X Y	WO 2015/118935 A1（シャープ株式会社）2015.08.13, [0034] - [0135]、図1-12 & CN 105981180 A	1, 3-4, 6 2, 5
Y	JP 05-095126 A（富士電機株式会社）1993.04.16, 請求項1、[0008] - [0013]（ファミリーなし）	2

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 08.03.2017	国際調査報告の発送日 21.03.2017
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 佐竹 政彦 電話番号 03-3581-1101 内線 3255	2K	2911
--	---	----	------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 05-152592 A (富士電機株式会社) 1993.06.18, 請求項1 & US 5507881 A, Claim6	2
Y	JP 07-130661 A (富士電機株式会社) 1995.05.19, [0010] - [0011] (ファミリーなし)	2
Y	JP 2013-077685 A (株式会社半導体エネルギー研究所) 2013.04.25, [0024] - [0048]、図1-2 & US 2013/0082344 A1, [0037]-[0060], Figs.1-2B & CN 103035773 A & KR 10-2013-0035876 A	5