

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5470633号
(P5470633)

(45) 発行日 平成26年4月16日(2014.4.16)

(24) 登録日 平成26年2月14日(2014.2.14)

(51) Int. Cl. F I
H O 1 L 31/06 (2012.01) H O 1 L 31/04 N

請求項の数 8 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2008-315888 (P2008-315888)	(73) 特許権者	504157024 国立大学法人東北大学 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号
(22) 出願日	平成20年12月11日(2008.12.11)	(74) 代理人	100077838 弁理士 池田 憲保
(65) 公開番号	特開2010-141121 (P2010-141121A)	(74) 代理人	100082924 弁理士 福田 修一
(43) 公開日	平成22年6月24日(2010.6.24)	(72) 発明者	大見 忠弘 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内
審査請求日	平成23年9月7日(2011.9.7)	審査官	瀬川 勝久
		(56) 参考文献	特開2008-140920 (JP, A)) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電変換素子及び太陽電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1の電極層と、第2の電極層と、前記第1および第2の電極層の間に設けられた1つまたは複数の発電積層体とを含み、

前記発電積層体は、p型半導体層と、当該p型半導体層に接触して形成されたi型半導体層と、前記i型半導体層に接触して形成されたn型半導体層とを含み、

前記1つの発電積層体または前記複数の発電積層体のうちの前記第1の電極側の発電積層体の前記n型半導体層は前記第1の電極層に接触し、前記1つの発電積層体または前記複数の発電積層体のうちの前記第2の電極側の発電積層体の前記p型半導体層は前記第2の電極層に接触し、

前記第1の電極層は、少なくとも前記n型半導体層が接触する部分はZnOを含み、

前記第2の電極層は、前記p型半導体層と接触するSe又はPtで形成された部分と、前記Se又はPtで形成された部分上に形成されたAl層とを含むことを特徴とする光電変換素子。

【請求項2】

請求項1において、前記第1の電極層のZnOは、Ga、AlまたはInがドーブされてn型となっていることを特徴とする光電変換素子。

【請求項3】

請求項1または2において、前記第1の電極層は透明電極であることを特徴とする光電変換素子。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項において、前記発電積層体の少なくとも一つにおける前記 i 型半導体層は、結晶シリコン、微結晶非晶質シリコン、及び、非晶質シリコンのいずれかによって形成されていることを特徴とする光電変換素子。

【請求項 5】

請求項 1 において、前記第 1 の電極層の ZnO は n 型であり、前記第 1 の電極層に接触する前記 n 型半導体層は非晶質シリコンによって形成されていることを特徴とする光電変換素子。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項において、前記 1 つの発電積層体または前記複数の発電積層体のうちの前記第 1 の電極側の発電積層体は、非晶質シリコンによって形成されていることを特徴とする光電変換素子。

10

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項において、前記第 2 の電極層に接触する前記 p 型半導体層は非晶質シリコンによって形成されていることを特徴とする光電変換素子。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載された光電変換素子を含むことを特徴とする太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、光電変換素子及び当該光電変換素子を含む太陽電池に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、太陽光エネルギーを電気に変換する太陽電池は、シリコン系、化合物系、及び有機物系のもの等、種々のものが提案されている。更に、シリコン系太陽電池は、地球上の資源として大量に存在しているシリコンを原料としているため、他の化合物系及び有機物系太陽電池に比較して、資源の枯渇等の問題は生じないものと考えられる。

【0003】

更に、シリコン系太陽電池は単結晶型、多結晶型、及び非晶質 (a m o r p h o u s) 型に分類することができる。これらシリコン系太陽電池のうち、単結晶型及び多結晶型太陽電池はバルク型であり、他方、非晶質型太陽電池は薄膜型である。ここで、バルク型シリコン太陽電池は 100 μ m 程度の厚さを有する膜を成膜する必要があり、他方、薄膜型シリコン太陽電池は 0.5 μ m 程度の厚さの膜を成膜すれば良い。

30

【0004】

最近、上記した各種の太陽電池のうち、バルク型シリコン太陽電池は、エネルギー変換効率が比較的高く、製造費用も比較的安価であるため多用される傾向にある。しかしながら、バルク系シリコン太陽電池の需要の急増と共に、原料となる単結晶及び多結晶シリコンを大量に必要とし、コストの大幅な上昇を招くとともに調達すること自体が困難な状況になることは明らかである。

40

【0005】

一方、火力或いは水力の代替エネルギーとして、太陽光エネルギーを用いることが提唱されている。火力或いは水力の代替エネルギーとして、太陽光エネルギーを用いるためには、一平方キロ単位の大面積を備えた大電力を供給できる太陽電池が必要となる。

【0006】

単結晶型及び多結晶型シリコン太陽電池は、膜厚の厚い単結晶シリコン膜或いは多結晶シリコン膜を成膜する必要のあるため、大面積で且つ大電力を有する太陽電池を構成することは、上にも述べたとおりコスト的にも資源的にも困難である。

【0007】

これに引き換え、非晶質型シリコン太陽電池は、非晶質シリコン膜の膜厚を単結晶型及

50

び多結晶型シリコン太陽電池に比較して1 / 100以下にすることができるため、大電力及び大面積の太陽電池を現実的に低コストで製造するのに適している。

【0008】

しかしながら、非晶質型シリコン太陽電池のエネルギー変換効率が6%～7%程度と、20%程度のエネルギー変換効率を有する単結晶型及び多結晶型シリコン太陽電池に比較して著しく低く、更に、非晶質型シリコン太陽電池のエネルギー変換効率は、大面積になるほど低下すると云う欠点が指摘されている。

【0009】

特許文献1では、薄膜型太陽電池の性能を向上させるために、基板上に傾斜断面を有する透明電極を形成すること、及び、透明電極としてZnO、SnO₂、及びITOの内の一つを利用することを開示している。

10

【0010】

また、特許文献2は、透明電極層としてSnO₂またはZnOを備えた非晶質型シリコン太陽電池を開示している。

【0011】

【特許文献1】特表2008-533737号公報

【特許文献2】特開平5-175529号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

20

特許文献1は、太陽電池を形成する単位セル間の絶縁間隔を最小化することによって、有効面積を広げることにより製造単価を低減できる透明電極の加工方法を開示しているが、非晶質型シリコン太陽電池を形成する太陽電池層のエネルギー変換効率を改善することについて何等考慮していない。

【0013】

特許文献2は、ZnO又はSnO₂によって形成された透明電極上に、p型非晶質（アモルファス）シリコン層（以下、a-Si層）を形成し、当該p型a-Si層上に、i型a-Si層、及びn型a-Si層を順次積層した構成の非晶質シリコン太陽電池を開示している。この場合、n型a-Si層上に、裏面金属電極が設けられている。しかしながら、特許文献2は、上記した構成の非晶質シリコン太陽電池のエネルギー変換効率が5.5%に止まっていることを明らかにしている。

30

【0014】

本発明は、量産性に富む大面積太陽電池に適した光電変換素子構造を提供することを目的とする。

【0015】

本発明は、資源を有効活用できるZnO電極と非晶質シリコンを用いて大面積の太陽電池を製造するのに適した光電変換素子構造を提供することを目的とする。

【0016】

更に、本発明は、6%（好ましくは10%）を超えるエネルギー変換効率を備えた非晶質型シリコン太陽電池を得ることを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明の第1の態様によれば、第1の電極層と、第2の電極層と、前記第1および第2の電極層の間に設けられた1つまたは複数の発電積層体とを含み、

前記発電積層体は、p型半導体層と、当該p型半導体層に接触して形成されたi型半導体層と、前記i型半導体層に接触して形成されたn型半導体層とを含み、

前記1つの発電積層体または前記複数の発電積層体のうちの前記第1の電極側の発電積層体の前記n型半導体層は前記第1の電極層に接触し、前記1つの発電積層体または前記複数の発電積層体のうちの前記第2の電極側の発電積層体の前記p型半導体層は前記第2の電極層に接触し、

50

前記第1の電極層は、少なくとも前記n型半導体層が接触する部分はZnOを含むことを特徴とする光電変換素子が得られる。

【0018】

本発明の第2の態様によれば、第1の態様において、前記第1の電極層のZnOは、Ga、AlまたはInがドーブされてn型となっていることを特徴とする光電変換素子が得られる。

【0019】

本発明の第3の態様によれば、第1または第2の態様において、前記第1の電極層は透明電極であることを特徴とする光電変換素子が得られる。

【0020】

本発明の第4の態様によれば、第1～3の態様いずれかにおいて、前記発電積層体の少なくとも一つにおける前記i型半導体層は、結晶シリコン、微結晶非晶質シリコン、及び、非晶質シリコンのいずれかによって形成されていることを特徴とする光電変換素子が得られる。

【0021】

本発明の第5の態様によれば、第1の態様において、前記第1の電極層のZnOはn型であり、前記第1の電極層に接触する前記n型半導体層は非晶質シリコンによって形成されていることを特徴とする光電変換素子が得られる。

【0022】

本発明の第6の態様によれば、第1～5のいずれかの態様において、前記1つの発電積層体または前記複数の発電積層体のうちの前記第1の電極側の発電積層体は、非晶質シリコンによって形成されていることを特徴とする光電変換素子が得られる。

【0023】

本発明の第7の態様によれば、第1～6の態様のいずれかにおいて、前記第2の電極層に接触する前記p型半導体層は非晶質シリコンによって形成されており、前記第2の電極層のうち少なくとも前記p型半導体層が接触する部分は、Se又はPtで形成されていることを特徴とする光電変換素子が得られる。

【0024】

本発明の第8の態様によれば、第1～6の態様のいずれかにおいて、前記発電積層体は複数存在し、当該複数の発電積層体のうちの前記第2の電極側の発電積層体は、微結晶シリコンによって形成されていることを特徴とする光電変換素子が得られる。

【0025】

本発明の第9の態様によれば、第8の態様において、前記第2の電極層に接触する前記p型半導体層は微結晶シリコンによって形成されており、前記第2の電極層のうち少なくとも前記p型半導体層が接触する部分は、Niを含んで形成されていることを特徴とする光電変換素子が得られる。

【0026】

本発明の第10の態様によれば、第7または第9の態様において、前記第2の電極層はさらにAl層を含むことを特徴とする光電変換素子が得られる。

【0027】

本発明の第11の態様によれば、第1～10の態様いずれかに記載された光電変換素子を含むことを特徴とする太陽電池が得られる。

【発明の効果】

【0028】

本発明によれば、大量の、すなわち大面積の、太陽電池を容易にかつ安価に得ることができ、しかも、エネルギー変換効率の高い光電変換素子及び太陽電池を得ることができる。更に、本発明では、地球上の資源的に問題がなく、経済的にも有利な非晶質シリコン光電変換素子及び太陽電池が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

10

20

30

40

50

本発明の原理：

まず、本発明は、非晶質シリコンを用いて、1.3V以上の開放端電圧 V_{oc} を持ち、10%以上のエネルギー変換効率を備えた光電変換素子及び太陽電池を実現することを目標とし、これによって、大面積化及び大電力化並びに量産化を可能とする。

【0030】

従来、pin構造を備えた非晶質シリコン太陽電池或いは光電変換素子では、p型非晶質シリコン層が透明電極に接触して設けられ、他方、n型非晶質シリコン層が裏面電極に接触した構成が採用されるのが普通である。

【0031】

しかしながら、この構造では、特許文献2からも明らかな通り、開放端電圧 V_{oc} が0.94V及びエネルギー効率が5.5%程度であり、それ以上の改善はpin構造の非晶質シリコン太陽電池では望めないことが示唆されている。

【0032】

本発明者等は、従来の非晶質シリコン太陽電池の上記した問題の原因の一つが、非晶質シリコン膜が欠陥の多い粗悪な膜であることにある、との知見を得て、優れたラジカル反応を利用したCVD法によって欠陥の少ない良質の非晶質シリコン膜を形成した。

【0033】

また、透明電極として、ITOのような稀少材料(In)を用いたものを採用せず、自然界に大量に存在し、枯渇の心配の少ない材料(Zn)を用いて形成する。

【0034】

一般に、透明電極を形成するためにインジウムが用いられることが多いが、インジウム自体、資源としても少なく高価である。このため、大面積で大電力の太陽電池を製造するために、インジウムを使用することは経済性及び資源の有効利用の点で得策ではない。

【0035】

上記した点を考慮して、本発明では、資源としても十分に確保することができる亜鉛、具体的にはZnOを透明電極として使用している。ZnOには不純物をドーピングして半導体化しているが、p型不純物のドーピングは困難であるのに対し、Ga、AlまたはIn等のn型不純物はドーピングが容易であり、現実的に使用できるのはn型ZnOであるとの知見を得た。

【0036】

更に、ZnO透明電極と接触する非晶質シリコンは、従来はp型非晶質シリコンであったが、p型非晶質シリコンではn型ZnOとの仕事関数の差が大きすぎて大電流を流すことが困難であるという知見を得た。一方、n型非晶質シリコンの伝導帯とn型ZnOの伝導帯の電子エネルギー差は小さく、電子が流れやすく、従って大電流を流すことができるという重要な知見を得た。

【0037】

図1を参照すると、本発明に係る光電変換素子の原理的な構成が示されている。この例の場合、n型非晶質シリコン(a-Si)層と、GaをZnOに添加することにより得られたn型ZnO層とが接合されている。図1からも明らかな通り、n型非晶質シリコン(a-Si)層側からn型ZnO層に電子が流れやすい構成となっている。

【0038】

更に、図1には、n型非晶質シリコン(a-Si)層と、n型ZnO層(ここでは、n+型ZnO層)とが接合した場合におけるエネルギーバンド構造が示されている。図示されたエネルギーバンド構造において、右側に示されたa-Si層の伝導帯 E_c と価電子帯 E_v との間のバンドギャップは、1.75eVである。他方、図の左側に示したn+型ZnO層の伝導帯 E_c はa-Si層の伝導帯 E_c よりも0.2eVだけ低く、フェルミレベル E_f よりも低い。

【0039】

したがって、図示されたように、a-Si層の伝導帯 E_c と、n+型ZnO層の伝導帯 E_c の間には、電子の障壁がほとんどないから、電子はa-Si層の伝導帯 E_c からn

10

20

30

40

50

+型ZnO層の伝導帯Ecに高い効率で流れ込む。このように、図示されたa-Si層とn+型ZnO層との間には、障壁がほとんど無いたため、電子をa-Si層からn+型ZnO層へ効率良く移動させることができ、光電変換素子を構成した場合、大電流を流すことが出来、エネルギー効率の改善が可能である。一方、n型ZnOにp+型非晶質シリコンを接触させると、伝導帯Ecの差は1.6eVにも達し、n型ZnOからp+型非晶質シリコンに電子が流れ込むのは困難である。

【0040】

図2を参照すると、前述した本発明の原理に基づく本発明の一実施形態に係る光電変換素子10が示されている。図示された光電変換素子10は、ガードガラス12及び当該カードガラス12上に設置されるガラス基板14を含む基体上に設けられている。図示されたガラス基板14はNaを含む安価なソーダガラスによって形成されており、このソーダガラスからNaが拡散して素子を汚染するのを防止する目的で、光電変換素子10とガラス基板14の間には、ナトリウムバリア層16が設けられている。ナトリウムバリア層16は、例えば表面平坦化塗布液を塗布し乾燥・焼結することで形成される。また、図からも明らかな通り、単位セルとなる光電変換素子10は、隣接する他の光電変換素子(セル)と電氣的に直列に接続されて太陽電池を構成している。

10

【0041】

具体的に説明すると、本発明の一実施形態に係る光電変換素子10は第1の電極層20、a-Siによって形成されたpin構造を備えた発電積層体22、及び、当該発電積層体22上に、セレン層24を介して成膜されたAlの第2の電極層26を有している。

20

【0042】

光電変換素子10を構成する第1の電極20は、透明導電体電極(Transparent Conductive Oxide(TCO)層)であり、ここでは、1 μ mの膜厚を有するZnO層によって形成されている。この場合、第1の電極20であるZnO層はGaがドーパされたn+型ZnO層である。また、第1の電極20を構成するn+型ZnO層には、所定の間隔毎に絶縁膜201(ここでは、SiCN)が設けられ、セル単位に区画、区分されている。

【0043】

当該第1の電極20上には、発電積層体22の一部を構成するn+型a-Si層221が設けられ、n+型a-Si層221は第1の電極20を構成する透明電極と接触している。図示されたn+型a-Si層221は10nmの膜厚を有している。n+型a-Si層221上には、発電積層体22を形成するi型a-Si層222及びp型a-Si層223が順次形成されている。図示されたi型a-Si層222及びp型a-Si層223の膜厚はそれぞれ480nm及び10nmの膜厚を有している。図示された発電積層体22を構成するn+型a-Si層221、i型a-Si層222、及びp+型a-Si層223には、第1の電極20の絶縁層201の位置とは異なる位置に、ピアホール224が設けられており、当該ピアホールの内壁にはSiO₂層が形成されている。

30

【0044】

pin構造の発電積層体22は全体で500nmの厚さを有しており、単結晶または多結晶シリコンによって形成された光電変換素子と比較して、100分の1以下の厚さを有している。

40

【0045】

次に、p型a-Si層223上には、セレン(Se)層24を介して第2の電極層26が形成され、当該第2の電極層26を形成するAlは発電積層体22のピアホール224(内壁はSiO₂で絶縁されている)内にも形成されている。ピアホール224内のAlは、隣接する光電変換素子の第1の電極20と電氣的に接続されている。尚、第2の電極のp型a-Si層との接触部を構成するセレン(Se)層24は、Seの仕事関数(-6.0eV)がp型a-Si層の仕事関数に近いために使用するもので、同様に仕事関数の近いPt(-5.7eV)に置き換えても良い。

【0046】

50

更に、第2の電極26上にはSiCNによるパッシベーション膜28が形成される。パッシベーション膜28を形成する絶縁材料(ここでは、SiCN)は、第2の電極26・24、p型a-Si層223、を経てi型a-Si層222に達する穴225内にも埋設されている。パッシベーション膜28上には、熱伝導性の良い材料によって形成された接着剤層29を介してヒートシンク30(たとえばAlによって形成)が取り付けられている。

【0047】

尚、第1の電極層20を形成するZnO層には、Gaの代わりにAl、In等をドーピングすることによっても、n+型ZnO層を形成することができる。

【0048】

図2に示された光電変換素子10は、当該光電変換素子10のセル単体で約20%のエネルギー変換効率を得られた。また、これら光電変換素子10を接続して1.15m×1.40mの太陽電池モジュールを構成した場合、307Wの電力が得られ、モジュールにおけるエネルギー変換率は18.9%であった。

【0049】

以下、図3A～図3Hを参照して、図2に示された光電変換素子10及び太陽電池の製造方法について説明する。この例では、本発明者等が先に出願した特願2008-153379号明細書によって提案したMSEP(Metal Surface-wave Excited Plasma)型プラズマ処理装置(下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートを備えたものおよび備えないものいずれか)を第1～第8のプラズマ処理装置として使用し、これらのプラズマ処理装置をクラスター型に配置したシステムを用いた場合について説明する。

【0050】

図3Aに示すように、まず、ソーダガラスによって形成されたガラス基板14上に、5 Torr程度の低圧雰囲気中で厚さ0.2μmのナトリウムバリア層16をガラス基板14表面に形成する。

【0051】

次に、図3Bに示すように、ナトリウムバリア層16を形成されたガラス基板14を下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートを備えた第1のプラズマ処理装置に導き、第1の電極20として厚さ1μmの透明電極(TCO層)を形成する。第1のプラズマ処理装置では、Gaをドーピングすることによってn+型ZnO層を形成している。Gaドーピングのn+型ZnO層は、第1のプラズマ処理装置において、上段ガスノズルからKrおよびO₂の混合ガスをチャンバーに供給してプラズマを発生させ、下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートからAr、Zn(CH₃)₂およびGa(CH₃)₃の混合ガスを、Kr及び酸素を含む雰囲気中で生成されたプラズマ中に噴出させることによって、ナトリウムバリア層16上に、n+型ZnO層をプラズマCVD成膜した。

【0052】

続いて、n+型ZnO層(20)上に、ホトレジストを塗布した後、ホトリソグラフィ技術を用いて、ホトレジストをパターニングする。ホトレジストをパターニングした後、下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートを備えた第2のプラズマ処理装置に導く。第2のプラズマ処理装置では、パターニングされたホトレジストをマスクとしてn+型ZnO層を選択的にエッチングし、図3Cに示すように、第1の電極20を構成するn+型ZnO層にナトリウムバリア層16に達する開口部を形成する。第2のプラズマ処理装置におけるエッチングは、チャンバーに上段ガスノズルからArガスを供給して、そのAr雰囲気中で生成されたプラズマ中に、下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートからAr, Cl₂, HBrの混合ガスをチャンバーに供給することによって行った。

【0053】

開口部を有するn+型ZnO層及び当該n+型ZnO層上にホトレジストを塗布した状態のガラス基板14は下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートを備えない第3のプラズマ処理装置に輸送され、第3のプラズマ処理装置において、Kr/O₂プラズマ雰囲気でホトレジストをアッシング除去した。

10

20

30

40

50

【0054】

ホトレジスト除去後、開口部を形成された $n+$ 型 ZnO 層（第1の電極20）を被着したガラス基板14は下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートを備えた第4のプラズマ処理装置に導入される。第4のプラズマ処理装置では、まず、開口部内及び $n+$ 型 ZnO 層（20）の表面に、 $SiCN$ が絶縁膜201としてプラズマCVDにより形成された後、 $n+$ 型 ZnO 層（20）表面の $SiCN$ が同じ第4のプラズマ処理装置内でエッチング除去される。この結果、 $n+$ 型 ZnO 層（20）の開口部内にのみ絶縁膜201が埋設される。第4のプラズマ処理装置内での $SiCN$ の成膜は、上段ガスノズルから Xe および NH_3 ガスをチャンバーに供給してプラズマを発生させ、下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートから Ar 、 SiH_4 、 $SiH(CH_3)_3$ の混合ガスをチャンバーに導入してCVD成膜することによって行い、次いで同じチャンバーにて導入ガスを切り替えて、上段ガスノズルからは Ar ガスをチャンバーに供給してプラズマを発生させ、下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートからは Ar と CF_4 の混合ガスをチャンバーに導入して $n+$ 型 ZnO 層（20）表面の $SiCN$ をエッチング除去する。

10

【0055】

続いて、同じ第4のプラズマ処理装置内で、導入ガスを順次切り替えることによって、 nip 構造を有する発電積層体22および Se 24が連続CVDにより形成される。図3Dに示すように、第4のプラズマ処理装置内では、 $n+$ 型 $a-Si$ 層221、 i 型 $a-Si$ 層222、 $p+$ 型 $a-Si$ 層223、及びセレン（ Se ）層24が順次成膜される。具体的に説明すると、第4のプラズマ処理装置で、上段ガスノズルからは Ar および H_2 の混合ガスをチャンバーに供給してプラズマを発生させ、下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートからは Ar 、 SiH_4 、および PH_3 の混合ガスをチャンバーに導入して $n+$ 型 $a-Si$ 層221をプラズマCVD成膜し、次に、上段ガスノズルからは続けて Ar および H_2 の混合ガスをチャンバーに供給してプラズマを発生させつつ、下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートからのガスを Ar 、 SiH_4 、 PH_3 ガスから $Ar+SiH_4$ ガスに切り替えて導入することによって、 i 型 $a-Si$ 層222を成膜し、更に、上段ガスノズルからは続けて Ar および H_2 の混合ガスをチャンバーに供給してプラズマを発生させつつ、下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートからのガスを Ar 、 SiH_4 ガスから $Ar+SiH_4+B_2H_6$ ガスに置換することによって、 $p+$ 型 $a-Si$ 層223を成膜し、次に、上段ガスノズルからは続けて Ar および H_2 の混合ガスをチャンバーに供給してプラズマを発生させつつ、下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートからのガスを Ar 、 SiH_4 、 B_2H_6 ガスから Ar 、 H_2 、 Se の混合ガスに置換することによって、セレン層24をCVD成膜する。このように同一のMSEP型プラズマ処理装置において、導入ガスを順次切り替えることによって、6層の成膜・エッチングが行われるので、欠陥の少ない優れた膜を形成することが出来、同時に製造コストを大幅に引き下げることが可能となった。

20

30

【0056】

セレン層24及び発電積層体22を搭載したガラス基板14は第4のプラズマ処理装置からホトレジストコーター（スリット・コーター）に導かれ、ホトレジストが塗布された後、ホトリソグラフィ技術によってホトレジストにパターニングが施される。

40

【0057】

ホトレジストのパターニング後、セレン層24及び発電積層体22を搭載したガラス基板14は、パターニングされたホトレジストと共に、下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートを備えた第5のプラズマ処理装置に導かれる。第5のプラズマ処理装置では、ホトレジストをマスクとしてセレン層24及び発電積層体22が選択的にエッチングされ、図3Eに示すように、第1の電極20に達するビアホール224が形成される。即ち、第5のプラズマ処理装置では、4層が連続的にエッチングされる。

【0058】

具体的に説明すると、セレン層24のエッチングは上段ガスノズルから Ar および H_2 の混合ガスをチャンバーに供給してプラズマを発生させつつ、下段ガスノズルまたは下段

50

ガスシャワープレートからプラズマ内に、 Ar 、 CH_4 の混合ガスを噴出させることによって行われ、引き続いて、上段ガスノズルからは続けて Ar をチャンバーに供給してプラズマを発生させつつ、下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートからは $Ar + HBr$ ガスを噴出させることによって、 nip の3層からなる発電積層体22のエッチングを行う。

【0059】

第5のプラズマ処理装置内におけるエッチングによって、セレン層24から $n+$ 型 ZnO 層(第1の電極20)までを貫通して第1の電極20に達するビアホール224が形成されたガラス基板14は、第5のプラズマ処理装置から前述の下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートを備えない第3のプラズマ処理装置に移動され、上段ガスノズルからチャンバーに導入された Kr/O_2 ガスの雰囲気中で生成されたプラズマ内でホトレジストがアッシング除去される。

10

【0060】

ホトレジスト除去後のガラス基板14は下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートを備えた第6のプラズマ処理装置に移され、図3Fに示すように、セレン層24上に第2の電極26として、 $1\mu m$ の厚さを有する Al 層が成膜される。 Al 層はビアホール224内にも成膜される。この Al 層の成膜は、上段ガスノズルから Ar および H_2 の混合ガスをチャンバーに供給してプラズマを発生させつつ、下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートから、 Ar/H_2 雰囲気中で生成されたプラズマ中に $Ar + Al(CH_3)_3$ ガスを噴出させることによって行われる。

20

【0061】

続いて、第2の電極26の Al 層上に、ホトレジストが塗布された後、パターニングされ、下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートを備えた第7のプラズマ処理装置内に導かれる。

【0062】

第7のプラズマ処理装置では、上段ガスノズルから Ar ガスをチャンバーに供給してプラズマを発生させつつ、下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートから、 Ar 雰囲気で生成されたプラズマ内に、 $Ar + Cl_2$ ガスを噴出させることによって、 Al 層のエッチングが行われ、続いて、上段ガスノズルから Ar および H_2 の混合ガスをチャンバーに供給してプラズマを発生させつつ、下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートから、 Ar/H_2 雰囲気中で生成されたプラズマ内に、 $Ar + CH_4$ ガスを導入することによってセレン層24のエッチングが行われ、ついで上段ガスノズルから Ar ガスをチャンバーに供給してプラズマを発生させつつ、下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートからのガスを $Ar + HBr$ ガスに切り替えて、 $p+$ 型 $a-Si$ 層223と、 i 型 $a-Si$ 層222の途中までとをエッチングする。この結果、図3Gに示すように、 Al 層26表面から i 型 $a-Si$ 層222の途中までに達する穴225が形成される。この工程も、同一のMSE P型プラズマ処理装置を用い、ガスを順次切り替えることによって4層連続エッチングが行われ、処理時間とコストの大幅低減がなされる。

30

【0063】

次いで、図3Gに示す素子を搭載したガラス基板14は前述の下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートを備えない第3のプラズマ処理装置に移動され、上段ガスノズルからチャンバーに導入された Kr/O_2 ガスの雰囲気中で生成されたプラズマによってホトレジストがアッシング除去される。

40

【0064】

ホトレジストを除去された Al 層を第2の電極26として含むガラス基板14は下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートを備えた第8のプラズマ処理装置に導入され、 $SiCN$ 膜をCVDによって形成することによって、 Al 層26上および穴225内に絶縁層28が成膜され、図3Hに示すように、所望の光電変換素子及び太陽電池が作成される。 $SiCN$ の成膜は、上段ガスノズルから Xe および NH_3 ガスをチャンバーに供給してプラズマを発生させ、下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートから Ar, Si

50

H_4 , $SiH(CH_3)_3$ ガスを噴出させることによって行われる。

【0065】

上記した製造方法では、同一のプラズマ処理装置を複数層の成膜等に利用することができる。したがって、大気中の酸素、不純物等による汚染を除去した状態で、光電変換素子及び太陽電池を作成できる。

【0066】

この結果、単一の光電変換素子におけるエネルギー変換効率を20%まで高めることができ、複数の光電変換素子によって形成されるモジュールのエネルギー効率を18.9%まで向上させることができる。

【0067】

上に述べた実施形態では、nip構造の発電積層体の全てをa-Si層によって形成する場合についてのみ説明したが、i型a-Si層は、結晶シリコン又は微結晶非晶質シリコンによって形成されても良い。また、もう一つまたはそれ以上の発電積層体を発電積層体22上に堆積しても良い。

【0068】

次に、もう一つの発電積層体を発電積層体22上に堆積した例として、他の実施形態を説明する。

【0069】

図4を参照すると、前述した本発明の原理に基づく本発明の他の実施形態に係る光電変換素子40が示されている。なお、図4において、図2の素子と同等の部分には図2と同じ参照数字が付されている。図2と同じ参照数字の部分においては、詳細な説明は省略する。図4の光電変換素子40は、Naを含む安価なソーダガラスによって形成されたガラス基板14上にナトリウムバリア層16および1 μ mの膜厚を有する第1の電極20であるn+型ZnO層を介して、先の実施例と同じa-Siによって形成されたnip構造を備えた発電積層体22を有している。図4ではその上に、微結晶シリコン(μ c-Si)によって形成されたnip構造を備えた第2の発電積層体42を設け、当該第2の発電積層体42上に、ニッケル(Ni)層44を介して成膜されたAlの第2の電極層26を有している。

【0070】

具体的には、発電積層体22の上に、第2の発電積層体42の一部を構成するn+型 μ c-Si層421が設けられ、p+型a-Si層223と接触している。図示されたn+型 μ c-Si層421は20nmの膜厚を有している。n+型 μ c-Si層421上には、第2の発電積層体42を形成するi型 μ c-Si422及びp型 μ c-Si層423が順次形成されている。それぞれの膜厚は、i型 μ c-Si422は1.86 μ m、p型 μ c-Si層423は20nmである。発電積層体22を構成するn+型a-Si層221、i型a-Si層222、p+型a-Si層223、および第2の発電積層体42を構成するn+型 μ c-Si層421、i型 μ c-Si422及びp型 μ c-Si層423、ならびにNi層44を貫いて、Al層26から第1の電極20に達するビアホール244が設けられており、当該ビアホールの内壁はSiO₂層で覆われており、その中にAl層が設けられて、一つの光変換素子を隣接する他の光電変換素子に直列接続している。

【0071】

微結晶シリコンによる第2の発電積層体42は全体で2.26 μ mの厚さを有しており、非結晶シリコンによる発電積層体22では吸収できなかった波長の太陽光を吸収し、全体の発電効率を高めている。その結果、図示された構造では発電効率は30%に達した。

【0072】

尚、第2の電極のp型 μ c-Si層423との接触部を構成するニッケル(Ni)層44は、仕事関数がp型 μ c-Si層の仕事関数に近いために採用されたものである、なお、SiCNによる絶縁穴245は、第2の電極26、Ni層44、p+型 μ c-Si層423、i型 μ c-Si422、n型 μ c-Si層421、p型a-Si層223、を経てi型a-Si層222に達するようにしているが、 μ c-Siは高抵抗なので、i型 μ c

10

20

30

40

50

- Si 4 2 2 に達したところで止めた構造でも良い。

【 0 0 7 3 】

次に、図 4 に示された光電変換素子 4 0 及び太陽電池の製造方法について説明する。この例では、本発明者等が先に出願した特願 2 0 0 8 - 1 5 3 3 7 9 号明細書によって提案した M S E P (Metal Surface-wave Excited Plasma) 型プラズマ処理装置 (下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートを備えたものおよび備えないもののいずれか) を第 1 ~ 第 8 のプラズマ処理装置として使用し、これらのプラズマ処理装置をクラスター型に配置したシステムを用いた場合について説明する。

【 0 0 7 4 】

まず、ソーダガラスによって形成されたガラス基板 1 4 上に、5 T o r r 程度の低圧雰囲気中で厚さ 0 . 2 μ m のナトリウムバリア層 1 6 をガラス基板 1 4 表面に形成する。

【 0 0 7 5 】

次に、ナトリウムバリア層 1 6 を形成されたガラス基板 1 4 を下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートを備えた第 1 のプラズマ処理装置に導き、第 1 の電極 2 0 として厚さ 1 μ m の透明電極 (T C O 層) を形成する。第 1 のプラズマ処理装置では、Ga をドーピングすることによって n + 型 Z n O 層を形成している。Ga ドーピングの n + 型 Z n O 層は、第 1 のプラズマ処理装置において、上段ガスノズルから Kr および O₂ の混合ガスをチャンパーに供給してプラズマを発生させ、下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートから Ar、Zn (C H₃)₂ および Ga (C H₃)₃ の混合ガスを、Kr 及び酸素を含む雰囲気中で生成されたプラズマ中に噴出させることによって、ナトリウムバリア層 1 6 上に、n + 型 Z n O 層をプラズマ C V D 成膜した。

【 0 0 7 6 】

続いて、n + 型 Z n O 層 (2 0) 上に、ホトレジストを塗布した後、ホトリソグラフィ技術を用いて、ホトレジストをパターニングする。ホトレジストをパターニングした後、下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートを備えた第 2 のプラズマ処理装置に導く。第 2 のプラズマ処理装置では、パターニングされたホトレジストをマスクとして n + 型 Z n O 層を選択的にエッチングし、第 1 の電極 2 0 である n + 型 Z n O 層にナトリウムバリア層 1 6 に達する開口部を形成する。第 2 のプラズマ処理装置におけるエッチングは、チャンパーに上段ガスノズルから Ar ガスを供給して、その Ar 雰囲気中で生成されたプラズマ中に、下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートから Ar、C l₂、H B r の混合ガスをチャンパーに供給することによって行った。

【 0 0 7 7 】

開口部を有する n + 型 Z n O 層及び当該 n + 型 Z n O 層上にホトレジストを塗布した状態のガラス基板 1 4 は下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートを備えない第 3 のプラズマ処理装置に輸送され、第 3 のプラズマ処理装置において、Kr / O₂ プラズマ雰囲気中でホトレジストをアッシング除去した。

【 0 0 7 8 】

ホトレジスト除去後、開口部を形成された第 1 の電極 2 0 である n + 型 Z n O 層を被着したガラス基板 1 4 は下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートを備えた第 4 のプラズマ処理装置に導入される。第 4 のプラズマ処理装置では、まず、開口部内及び n + 型 Z n O 層 (2 0) の表面に、S i C N が絶縁膜 2 0 1 としてプラズマ C V D により形成された後、n + 型 Z n O 層 (2 0) 表面の S i C N が同じ第 4 のプラズマ処理装置内でエッチング除去される。この結果、n + Z n O 層 (2 0) の開口部内にのみ絶縁膜 2 0 1 が埋設される。第 4 のプラズマ処理装置内での S i C N の成膜は、上段ガスノズルから Xe および N H₃ ガスをチャンパーに供給してプラズマを発生させ、下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートから Ar、S i H₄、S i H (C H₃)₃ の混合ガスをチャンパーに導入して C V D 成膜することによって行い、次いで同じチャンパーにて導入ガスを切り替えて、上段ガスノズルからは Ar ガスをチャンパーに供給してプラズマを発生させ、下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートからは Ar と C F₄ の混合ガスをチャンパーに導入して n + 型 Z n O 層 (2 0) 表面の S i C N をエッチング除去する。

10

20

30

40

50

【0079】

続いて、同じ第4のプラズマ処理装置内で、導入ガスを順次切り替えることによって、nip構造を有する発電積層体22、nip構造を有する第2の発電積層体42およびNi層24が連続CVDにより順次成膜される。具体的に説明すると、第4のプラズマ処理装置で、上段ガスノズルからはArおよびH₂の混合ガスをチャンバーに供給してプラズマを発生させ、下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートからはAr、SiH₄、およびPH₃の混合ガスをチャンバーに導入してn+型a-Si層221をプラズマCVD成膜し、次に、上段ガスノズルからは続けてArおよびH₂の混合ガスをチャンバーに供給してプラズマを発生させつつ、下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートからのガスをAr、SiH₄、PH₃ガスからAr+SiH₄ガスに切り替えて導入することによって、i型a-Si層222を成膜し、更に、上段ガスノズルからは続けてArおよびH₂の混合ガスをチャンバーに供給してプラズマを発生させつつ、下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートからのガスをAr、SiH₄ガスからAr+SiH₄+B₂H₆ガスに置換することによって、p+型a-Si層223を成膜し、続いて上段ガスノズルからはArおよびH₂の混合ガスをチャンバーに供給してプラズマを発生させ、下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートからはAr、SiH₄、およびPH₃の混合ガスをチャンバーに導入してn+型μc-Si層421をプラズマCVD成膜し、次に、上段ガスノズルからは続けてArおよびH₂の混合ガスをチャンバーに供給してプラズマを発生させつつ、下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートからのガスをAr、SiH₄、PH₃ガスからAr+SiH₄ガスに切り替えて導入することによって、i型μc-Si層42を成膜し、更に、上段ガスノズルからは続けてArおよびH₂の混合ガスをチャンバーに供給してプラズマを発生させつつ、下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートからのガスをAr、SiH₄、B₂H₆ガスから、ArとNiを含むガスの混合ガスに置換することによって、Ni層44をCVD成膜する。このように同一のMSEP型プラズマ処理装置において、導入ガスを順次切り替えることによって、9層の成膜・エッチングが行われるので、欠陥の少ない優れた膜を形成することが出来、同時に製造コストを大幅に引き下げることが可能となった。

【0080】

Ni層44及び二つの発電積層体22、42を搭載したガラス基板14は第4のプラズマ処理装置からホトレジストコーター（スリット・コーター）に導かれ、ホトレジストが塗布された後、ホトリソグラフィ技術によってホトレジストにパターニングが施される。

【0081】

ホトレジストのパターニング後、Ni層44及び二つの発電積層体22、42を搭載したガラス基板14は、パターニングされたホトレジストと共に、下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートを備えた第5のプラズマ処理装置に導かれる。第5のプラズマ処理装置では、ホトレジストをマスクとしてNi層44及び二つの発電積層体22、42が選択的にエッチングされ、第1の電極20に達するピアホール244が形成される。即ち、第5のプラズマ処理装置では、7層が連続的にエッチングされる。

【0082】

具体的に説明すると、Ni層44のエッチングは上段ガスノズルからArおよびH₂の混合ガスをチャンバーに供給してプラズマを発生させつつ、下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートからプラズマ内に、Ar、CH₄の混合ガスを噴出させることによって行われ、引き続いて、上段ガスノズルからは続けてArをチャンバーに供給してプラズマを発生させつつ、下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートからはAr+HBrガスを噴出させることによって、nip-nipの6層からなる二つの発電積層体22、42のエッチングを行う。

【0083】

10

20

30

40

50

第5のプラズマ処理装置内におけるエッチングによって、Ni層44からn+型ZnO層(20)までを貫通して第1の電極20に達するビアホール244が形成されたガラス基板14は、第5のプラズマ処理装置から前述の下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートを備えない第3のプラズマ処理装置に移動され、上段ガスノズルからチャンバーに導入されたKr/O₂ガスの雰囲気中で生成されたプラズマ内でホトレジストがアッシング除去される。

【0084】

ホトレジスト除去後のガラス基板14は下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートを備えた第6のプラズマ処理装置に移され、Ni層44上に第2の電極26として、1μmの厚さを有するAl層が成膜される。Al層はビアホール244内にも成膜される。このAl層の成膜は、上段ガスノズルからArおよびH₂の混合ガスをチャンバーに供給してプラズマを発生させつつ、下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートから、Ar/H₂雰囲気中で生成されたプラズマ中にAr+Al(CH₃)₃ガスを噴出させることによつて行われる。

10

【0085】

続いて、第2の電極26のAl層上に、ホトレジストが塗布された後、パターンングされ、下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートを備えた第7のプラズマ処理装置内に導かれる。

【0086】

第7のプラズマ処理装置では、上段ガスノズルからArガスをチャンバーに供給してプラズマを発生させつつ、下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートから、Ar雰囲気中で生成されたプラズマ内に、Ar+Cl₂ガスを噴出させることによつて、Al層のエッチングが行われ、続いて、上段ガスノズルからArおよびH₂の混合ガスをチャンバーに供給してプラズマを発生させつつ、下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートから、Ar/H₂雰囲気中で生成されたプラズマ内に、Ar+CH₄ガスを導入することによつてNi層44のエッチングが行われ、ついで上段ガスノズルからArガスをチャンバーに供給してプラズマを発生させつつ、下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートからのガスをAr+HBrガスに切り替えて、p+型μc-Si層423、i型μc-Si層422、n型μc-Si層421、p型a-Si層223、それにi型a-Si層222の途中までをエッチングする。この結果、Al層26表面からi型a-Si層222の途中までに達する絶縁穴245が形成される。この工程も、同一のMSEP型プラズマ処理装置を用い、ガスを順次切り替えることによつて7層連続エッチングが行われ、処理時間とコストの大幅低減がなされる。

20

30

【0087】

次いで、素子を搭載したガラス基板14は前述の下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートを備えない第3のプラズマ処理装置に移動され、上段ガスノズルからチャンバーに導入されたKr/O₂ガスの雰囲気中で生成されたプラズマによつてホトレジストがアッシング除去される。

【0088】

ホトレジストを除去されたAl層を第2の電極26として含むガラス基板14は下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートを備えた第8のプラズマ処理装置に導入され、SiCN膜をCVDによつて形成することによつて、Al層26上および穴225内に絶縁層28が成膜され、所望の光電変換素子及び太陽電池が作成される。SiCNの成膜は、上段ガスノズルからXeおよびNH₃ガスをチャンバーに供給してプラズマを発生させ、下段ガスノズルまたは下段ガスシャワープレートからAr, SiH₄, SiH(CH₃)₃ガスを噴出させることによつて行われる。

40

【産業上の利用可能性】

【0089】

本発明は、埋蔵量の多いシリコン、ZnOを用いると共に、膜厚の薄い非晶質シリコンによつてエネルギー変換効率の高い光電変換素子及び太陽電池を構成できる。このため、大

50

面積で大電力の太陽電池を安価に作製することができる。

【0090】

上記した実施形態では、nip構造を一組用いた光電変換素子についてのみ説明したが、本発明は何等これに限定されることなく、nip構造を有する発電積層体を複数組備えた光電変換素子及び太陽電池にも適用できる。この場合、透明な第1の電極側の発電積層体のn型a-Si層は、第1の電極であるn+型ZnO層に接触する一方、第2の電極側の発電積層体のp型a-Si層が第2の電極に接触するような構成を持てば良い。

【図面の簡単な説明】

【0091】

【図1】本発明に係る光電変換素子の原理を説明する図である。

10

【図2】本発明の一実施形態に係る光電変換素子及び太陽電池の構造を説明する概略図である。

【図3A】図2に示された光電変換素子の製造工程を工程順に説明する図である。

【図3B】図2に示された光電変換素子の製造工程を工程順に説明する図である。

【図3C】図2に示された光電変換素子の製造工程を工程順に説明する図である。

【図3D】図2に示された光電変換素子の製造工程を工程順に説明する図である。

【図3E】図2に示された光電変換素子の製造工程を工程順に説明する図である。

【図3F】図2に示された光電変換素子の製造工程を工程順に説明する図である。

【図3G】図2に示された光電変換素子の製造工程を工程順に説明する図である。

【図3H】図2に示された光電変換素子の製造工程を工程順に説明する図である。

20

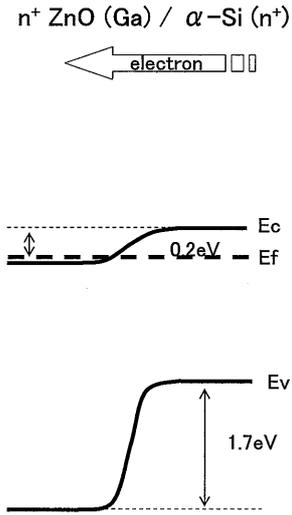
【図4】本発明の他の実施形態に係る光電変換素子及び太陽電池の構造を説明する概略図である。

【符号の説明】

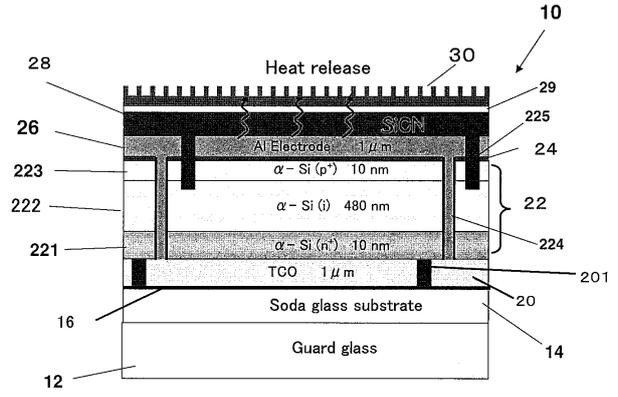
【0092】

10	光電変換素子	
12	ガードガラス	
14	ソーダガラス基板	
16	ナトリウムバリア膜	
20	第1の電極(n+型ZnO層)	
22	発電積層体	30
221	n+型a-Si層	
222	i型a-Si層	
223	p+型a-Si層	
24	セレン層	
26	第2の電極(Al層)	
28	絶縁層(SiCN層)	
201	絶縁層(SiCN層)	
224	SiO ₂ 層	
30	ヒートシンク	
40	光電変換素子	40
42	第2の発電積層体	
421	n+型μc-Si層	
422	i型μc-Si層	
423	p+型μc-Si層	
44	ニッケル(Ni)層	
244	ビアホール	
245	絶縁穴	

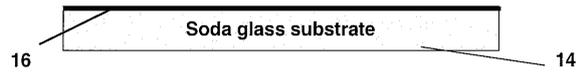
【 図 1 】



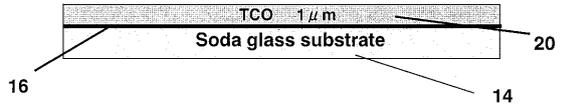
【 図 2 】



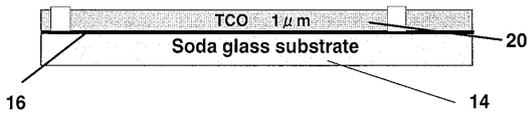
【 図 3 A 】



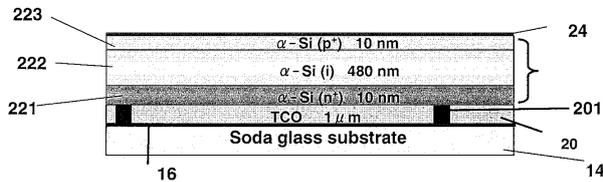
【 図 3 B 】



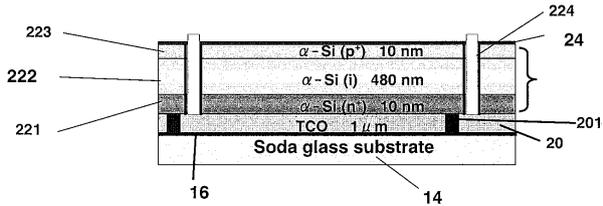
【 図 3 C 】



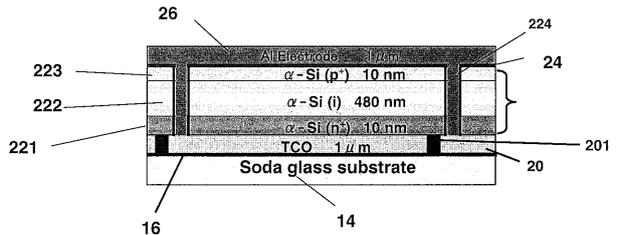
【 図 3 D 】



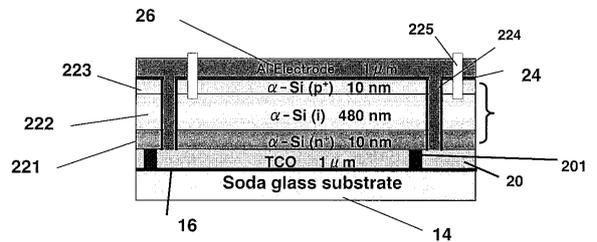
【 図 3 E 】



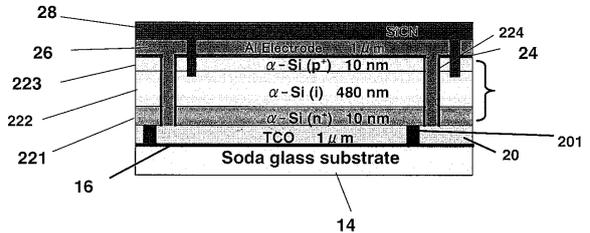
【 図 3 F 】



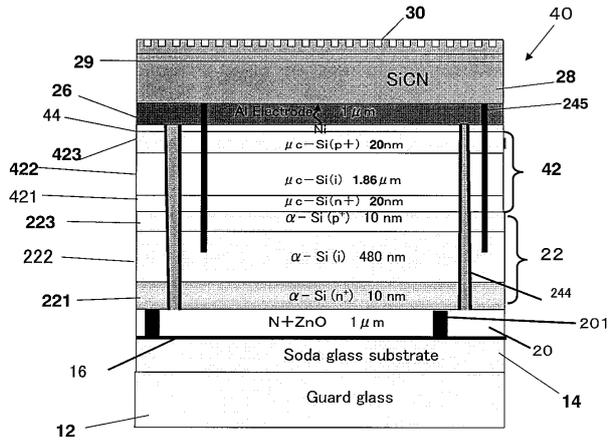
【 図 3 G 】



【 図 3 H 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

H01L 31/04 - 31/078