

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4928337号  
(P4928337)

(45) 発行日 平成24年5月9日(2012.5.9)

(24) 登録日 平成24年2月17日(2012.2.17)

(51) Int.Cl. F I  
H O 1 L 31/04 (2006.01) H O 1 L 31/04 H

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2007-116667 (P2007-116667)	(73) 特許権者	000000941 株式会社カネカ
(22) 出願日	平成19年4月26日 (2007.4.26)		大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(65) 公開番号	特開2008-277387 (P2008-277387A)	(74) 代理人	100152571 弁理士 新宅 将人
(43) 公開日	平成20年11月13日 (2008.11.13)	(74) 代理人	100141852 弁理士 吉本 力
審査請求日	平成22年2月22日 (2010.2.22)	(72) 発明者	多和田 裕子 滋賀県大津市比叡辻2丁目1番1号株式会社カネカ内
		(72) 発明者	福田 丞 滋賀県大津市比叡辻2丁目1番1号株式会社カネカ内
		審査官	濱田 聖司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電変換装置の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

透光性絶縁基板上に、透明電極、少なくとも一つの光電変換ユニット、および裏面電極を順次積層する工程を含む光電変換装置の製造方法であって、

該透明電極は、透光性絶縁基板側から順に、

酸化亜鉛に不純物をドーブした表面凹凸を有する第1透明電極層と、

該第1透明電極層よりも高濃度で不純物をドーブした酸化亜鉛を含む低抵抗第2透明電極層とを備え、

該第1透明電極層を低圧CVD法によって形成する工程と、

該第2透明電極層をスパッタリング法によって該第1透明電極層の堆積速度よりも半分以下の堆積速度で形成する工程と、

を有することを特徴とする、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、前記少なくとも一つの光電変換ユニットが、結晶質光電変換ユニットを含むことを特徴とする、光電変換装置の製造方法。

【請求項3】

請求項1または2のいずれかに記載の光電変換装置の製造方法であって、前記第1透明電極層の平均膜厚は、前記第2透明電極層の平均膜厚よりも大きいことを特徴とする、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、光電変換装置の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、光電変換装置の一つである太陽電池において、低コスト化と高効率化を両立するために、原材料が少なくすむ薄膜太陽電池が注目され、開発が精力的に行われている。特に、ガラス等の安価な基体上に低温プロセスを用いて良質の半導体層を形成する方法が低コストを実現可能な方法として期待されている。

## 【0003】

薄膜太陽電池は、一般に、透光性基体上に順に積層された透明電極、1以上の半導体薄膜光電変換ユニット、および裏面電極を含む。そして、1つの光電変換ユニットは導電型層であるp型層とn型層で挟まれたi型層（光電変換層ともいう）を含む。

## 【0004】

このような構成の薄膜太陽電池における透明電極の材料としては、従来酸化錫（ $\text{SnO}_2$ ）や酸化インジウム錫（ITO）等の透明導電膜が使用されている。しかし、最近では薄膜太陽電池の製造コストをより低減させるために、低コストの酸化亜鉛（ $\text{ZnO}$ ）を用いることが進められている。

## 【0005】

（先行例1）例えば、特許文献1に開示されている光電変換素子は、ガラス等の透光性基体上に、透光性電極、非晶質または微結晶半導体からなる光電変換層及び裏面電極をこの順に積層した構成を有し、その透光性電極は透光性基板側からノンドープの $\text{ZnO}$ と不純物ドープ、具体的にはA1ドープの $\text{ZnO}$ とを順に積層している。この構成とすることにより、透光性電極の材料として $\text{ZnO}$ を用いる場合であっても、高い光透過性と低い電気抵抗性を同時に実現して、十分な素子特性が得られるとしている。なお、特許文献1では透光性電極である $\text{ZnO}$ をマグネトロンスパッタ法にて形成することが開示されている。

## 【0006】

ところで、薄膜太陽電池は、従来のバルクの単結晶や多結晶シリコンを使用した太陽電池に比べて光電変換層を薄くすることが可能であるが、反面、薄膜全体の光吸収が膜厚によって制限されてしまうという問題がある。そこで、光電変換層を含む光電変換ユニットに入射した光をより有効に利用するために、光電変換ユニットに接する透明導電膜あるいは金属層の表面を凹凸化（テクスチャ化）し、その界面で光を散乱した後、光電変換ユニット内へ入射させることで光路長を延長せしめ、光電変換層内の光吸収量を増加させる工夫がなされている。この技術は「光閉じ込め」と呼ばれており、高い光電変換効率を有する薄膜太陽電池を実用化する上で、重要な要素技術となっている。

## 【0007】

（先行例2）例えば、特許文献2に開示されている $\text{ZnO}$ 膜付薄膜太陽電池用基板は、ガラス等の透光性絶縁基板に微細な表面凹凸を有する下地層を形成し、その上に150以上200以下の低温条件下で低圧CVD法（あるいはMOCVD法とも呼ばれる）によって $\text{ZnO}$ 膜を形成することにより、薄膜太陽電池に適した凹凸を有する薄膜太陽電池用基板を提供できると開示している。この低圧CVD法は高圧熱CVD法に比べて、200以下の低温プロセスのため、低コスト化が図れる。また、ガラスやプラスチックフィルムなどの安価な基体を用いることができる。さらに、強化ガラスを使用できるので大面積太陽電池のガラス基体を約2/3程度に薄くでき、軽くできる。また、低圧CVD法は、スパッタ法に比べて1桁以上速い製膜速度にて製膜が可能であるとともに、原料の利用効率が高いことから、製造コストの面でも薄膜太陽電池にとって好ましい。

【特許文献1】特開2002-217428号公報

【特許文献2】特開2005-311292号公報

【発明の開示】

10

20

30

40

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

本発明の目的は、薄膜太陽電池等に用いられる光電変換装置用透明電極の表面凹凸を光閉込めに効果的なものとし、光電変換装置の性能を改善する光電変換装置用透明電極を安価な製造方法で提供し、さらにそれを用いて光電変換装置の性能を向上させることにある。

## 【0009】

まず、特許文献1の実施例では、その透光性電極は透光性基板側からノンドープのZnO(膜厚:約1000)とA1ドープのZnO(膜厚:約700)とを順に積層した構成が開示されている。透光性電極を構成している積層されたZnOの形成方法は、それぞれDCマグネトロンスパッタ法を用いている。しかしながら、開示されているDCマグネトロンスパッタ法では、光閉じ込め効果に有効な透光性電極の表面凹凸が得られず、十分な光電変換素子特性が得られないという問題がある。

## 【0010】

一方、特許文献2の実施例に記載の方法は、低圧CVD法を用いているため、光閉じ込め効果に有効な薄膜太陽電池用基板の表面凹凸が比較的得られやすい。しかし、更に薄膜太陽電池の高効率化を実現するために、光電変換に利用される約1200nm程度の波長の光までにおいて、より高透過率を有する薄膜太陽電池用基板を得ようとする、薄膜太陽電池特性に影響する電気抵抗とを両立させるために透明電極であるZnO膜を厚くする必要があった。その結果、薄膜太陽電池用基板全体の透過率は、著しい改善が得られにくいことが判明した。これは、主に低温形成であるためにZnO膜の粒径が小さく、透明導電膜としての移動度が小さいことが影響していると考えられ、ZnO材料での低コスト化を実現する上で問題となる。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0011】

上記問題に鑑み、透明電極自体の膜厚がなるべく小さい領域で薄膜光電変換装置に十分な透明電極を得る方法を鋭意検討の結果、透明電極の光電変換ユニット側の層を高ドープの薄いZnO膜で、かつ低堆積速度にて形成することで、主にZnO膜からなる光閉じ込め効果の高い透明電極を形成できる場合があることを本発明者らは見出し、本発明を考案するに至った。

## 【0012】

上記課題を解決するために、本発明の第1は、透光性絶縁基板上に、透明電極、少なくとも一つの光電変換ユニット、および裏面電極を順次積層する工程を含む光電変換装置の製造方法であって、該透明電極は、透光性絶縁基板側から順に、酸化亜鉛に不純物をドープした表面凹凸を有する第1透明電極層と、該第1透明電極層よりも高濃度で不純物をドープした酸化亜鉛を含む低抵抗第2透明電極層とを備え、該第1透明電極層を低圧CVD法によって形成する工程と、該第2透明電極層をスパッタリング法によって該第1透明電極層の堆積速度よりも半分以下の堆積速度で形成する工程と、を有することを特徴とする、光電変換装置の製造方法、である。

## 【0014】

本発明は、また、前記第1透明電極層の平均膜厚は、前記第2透明電極層の平均膜厚よりも大きいことを特徴とする、光電変換装置の製造方法、である。

## 【0015】

なお、本願明細書における、「結晶質」、「微結晶」の用語は、部分的に非晶質を含んでいるものも含んでいるものとする。

## 【発明の効果】

## 【0016】

本発明によれば、安価な製造方法で光閉込め効果の大きい薄膜光電変換装置に適した透明電極を提供することができ、光電変換装置の性能を向上することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、本発明をより詳細に説明する。

【0018】

図1は本発明の一つの実施形態を用いて製造した薄膜光電変換装置5の構成を示す模式的な断面図である。図1における光電変換装置5は、透光性絶縁基板1の上に透明電極2を構成する第1透明電極層21および第2透明電極層22と、結晶質光電変換ユニット3を構成する一導電型層31、結晶質真性光電変換層32、逆導電型層33と、裏面電極4を順次堆積した構成を有する。この光電変換装置5に対しては、透光性絶縁基板1側から光電変換されるべき太陽光(h)が入射される。

10

【0019】

なお、透光性絶縁基板1は光電変換装置を構成した際に光入射側に位置することから、より多くの太陽光を透過させて光電変換ユニットに吸収させるためにできるだけ透明であることが好ましく、その材料としてはガラス板、透光性プラスチックフィルム等が用いられる。同様の意図から、太陽光の光入射面における光反射ロスを低減させるように、透光性絶縁基板1の光入射面に無反射コーティングを行うことが望ましい。

【0020】

透光性絶縁基板1の透明電極2側は、透明電極2の付着力を向上させるために、透光性絶縁基板1の表面に微細な表面凹凸を付与してもよい。

【0021】

透明電極2は、第1および第2の透明電極層を堆積した2層構造で構成され、いずれも主にZnOからなることが好ましい。なぜなら、ZnOはSnO<sub>2</sub>やITOよりも耐プラズマ性が高く、水素を使用した大きなプラズマ密度での光電変換層の堆積環境下でも、ZnO膜が還元されにくい。従って、還元による膜の黒化での入射光の吸収が生じにくく、光電変換層への透過光量が減少する可能性も低いため、薄膜光電変換装置用の透明電極材料として好適である。また、透明電極2は透光性絶縁基板1側から順に、ZnOに不純物をドーピングした表面凹凸を有する第1透明電極層21と、第1透明電極層21よりも高濃度で不純物をドーピングしたZnOを含む低抵抗第2透明電極層22とを積層した構成をなす。第1透明電極層21は、薄膜光電変換装置に適した光閉じ込め効果を得る役割を果たし、第2透明電極層22は薄膜光電変換装置に適した電気抵抗を制御する役割を主に果たす。この第2透明電極層22を設けることで、第1透明電極層21は単独で使用する時よりも高透過率を有する電極設計が可能となる。なお、本発明では透明電極の凹凸の評価指標として、主にヘイズ率を用いている。ヘイズ率は、(拡散透過率/全光線透過率)×100[%]で表されるものである(JIS K7136)。ヘイズ率の簡易評価方法としては、D65光源もしくはC光源を用いたヘイズメータによる測定が一般的に用いられる。

20

30

【0022】

第1透明電極層21の表面凹凸は、薄膜光電変換装置に適した光閉じ込め効果を得るために、透光性絶縁基板1上に第1透明電極層21を形成した状態で、10~40%程度のヘイズ率を有することが好ましい。このようなヘイズ率を有する第1透明電極の表面凹凸の平均高低差は10~300nm程度である。第1透明導電膜21の表面凹凸が小さすぎる場合は、十分な光閉じ込め効果を得ることができず、大きすぎる場合は光電変換装置に電気的および機械的な短絡を生じさせる原因となり、光電変換装置の特性低下を引き起こす。このような第1透明電極層21は大きな設備を要する高圧熱CVD法よりも簡便な蒸着法、低圧CVD法等を用いることができるが、特に低圧CVD法にて形成することが好ましい。なぜなら、ZnOは200以下の低温でも光閉じ込め効果を有するテクスチャが形成できるからである。また、低圧CVD法は、スパッタ法に比べて1桁以上速い堆積速度にて製膜が可能であるとともに、原料の利用効率が高いことから、製造コストの面でも好ましい。例えば、本発明の第1透明電極層21は、基板温度が150以上、圧力5~1000Pa、原料ガスとしてジエチル亜鉛(DEZ)、水、ドーピングガス、および希釈ガスで形成される。亜鉛の原料ガスとしてはこの他ジメチル亜鉛を用いることもでき

40

50

る。酸素の原料ガスとしては、酸素、二酸化炭素、一酸化炭素、酸化二窒素、二酸化窒素、二酸化硫黄、五酸化二窒素、アルコール類 ( $R(OH)$ )、ケトン類 ( $R(CO)R'$ )、エーテル類 ( $ROR'$ )、アルデヒド類 ( $R(COH)$ )、アミド類 ( $(RCO)_x(NH_{3-x})$ 、 $x = 1, 2, 3$ )、スルホキシド類 ( $R(SO)R'$ ) (ただし、 $R$ および $R'$ はアルキル基) を用いることもできる。希釈ガスとしては希ガス ( $He$ 、 $Ar$ 、 $Xe$ 、 $Kr$ 、 $Rn$ )、窒素、水素などを用いることができる。ドーピングガスとしてはジボラン ( $B_2H_6$ )、アルキルアルミ、アルキルガリウムなどを用いることができる。DEZと水の比は1:1から1:5、DEZに対する $B_2H_6$ の比は0.05%以上が好ましい。DEZ、水は常温常圧で液体なので、加熱蒸発、パブリング、噴霧などの方法で気化させてから、供給する。ZnOの膜厚を500~3000nmにすると、粒径が概ね50~500nmで、かつ凹凸の平均高低差が概ね10~300nmの表面凹凸を有する薄膜が得られ、光電変換装置の光閉じ込め効果を得る点で好ましい。なお、ここでいう基板温度とは、基板が製膜装置の加熱部と接している面の温度のことをいう。

10

## 【0023】

第1透明電極層21の平均膜厚は、500~2000nmであることが好ましく、さらに800~1800nmであることがより好ましい。なぜなら、ZnO膜が薄すぎれば、光閉じ込め効果に有効に寄与する凹凸を十分に付与すること自体が困難となり、また透明電極として必要な導電性が得にくく、厚すぎればZnO膜自体による光吸収により、ZnOを透過し光電変換ユニットへ到達する光量が減るため、効率が低下するからである。さらに、厚すぎる場合は、製膜時間の増大によりその製膜コストが増大する。この第1透明電極層21の平均膜厚の場合、表面凹凸の平均高低差は概ね10~100nmを有する。

20

## 【0024】

第2透明電極層22はスパッタ法にて形成することが好ましい。なぜなら、高濃度で不純物ドーピングした主にZnOからなる膜を、薄い膜厚で制御よく形成できるからである。高濃度で不純物ドーピングされたZnO膜は、キャリア濃度が高く低抵抗ではあるが、膜の光線透過率が低いために光電変換装置への光吸収を妨げる可能性がある。そのために、膜厚はなるべく薄く形成する必要がある。第2透明電極層22の平均膜厚は、第1透明電極層21の平均膜厚よりも小さく、10~100nmであることが好ましく、さらに20~50nmであることがより好ましい。この範囲の第2透明電極層22の平均膜厚であれば、透光性絶縁基板1上に第2透明電極層22までを形成した状態で、概ね第1透明電極層21形成後のヘイズ率を維持しており、10~40%程度のヘイズ率を有するため、薄膜光電変換装置に適した光閉じ込め効果を得られる。また、スパッタ法を用いて形成することによって、緻密な第2透明電極層22を形成できるため、低圧CVD法を用いて形成した第1透明電極層21の表面凹凸に関係する結晶粒界のポスト酸化等やその他の化学変化を防ぐことができる。

30

## 【0025】

例えば、本発明の第2透明電極層22は、BやAl、Ga等の三価の元素(第13族元素)を不純物ドーパントとして添加したZnO系ターゲットを用いて形成されることが低抵抗の薄膜を得られるため好ましい。第2透明電極層22形成時の基板温度は100~200程度、圧力0.1~200Pa、印加電力としてはDCやRF、導入ガスとして希ガス( $He$ 、 $Ar$ 、 $Xe$ 、 $Kr$ 、 $Rn$ )などを用いることができる。

40

## 【0026】

透明電極2上に形成される光電変換ユニット3は図示したように1つの光電変換ユニットとしてもよいが、複数の光電変換ユニットを積層してもよい。結晶質光電変換ユニット3としては、太陽光の主波長域(400~1200nm)に吸収を有するものが好ましく、例えば結晶質シリコン系薄膜を真性結晶質光電変換層32とした結晶質シリコン系光電変換ユニットが挙げられる。また、「シリコン系」の材料には、シリコンに加え、シリコンカーバイドやシリコンゲルマニウムなど、シリコンを含むシリコン合金半導体材料も該当するものとする。

## 【0027】

50

結晶質シリコン系光電変換ユニットは、例えばp i n型の順にプラズマCVD法により各半導体層を積層して形成される。具体的には、例えば導電型決定不純物原子であるボロンが0.01原子%以上ドーピングされたp型微結晶シリコン系層、光電変換層となる真性結晶質シリコン層、および導電型決定不純物原子であるリンが0.01原子%以上ドーピングされたn型微結晶シリコン系層をこの順に堆積すればよい。しかし、これら各層は上記に限定されず、例えばp型層として非晶質シリコン系膜を用いてもよい。またp型層として、非晶質または微結晶のシリコンカーバイド、シリコンゲルマニウムなどの合金材料を用いてもよい。なお、導電型(p型、n型)微結晶シリコン系層の膜厚は3nm以上100nm以下が好ましく、5nm以上50nm以下がさらに好ましい。

#### 【0028】

真性結晶質光電変換層32である真性結晶質シリコン層は、プラズマCVD法によって基体温度300以下で形成することが好ましい。低温で形成することにより、結晶粒界や粒内における欠陥を終端させて不活性化させる水素原子を多く含ませることが好ましい。具体的には、光電変換層の水素含有量は1~30原子%の範囲内にあるのが好ましい。この層は、導電型決定不純物原子の密度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下である実質的に真性半導体である薄膜として形成されることが好ましい。さらに、真性結晶質シリコン層に含まれる結晶粒の多くは、透明電極2側から柱状に延びて成長しており、その膜面に対して(110)の優先配向面を有することが好ましい。真性結晶質シリコン層の膜厚は光吸収の観点から1 $\mu\text{m}$ 以上が好ましく、結晶質薄膜の内部応力による剥離を抑える観点から10 $\mu\text{m}$ 以下が好ましい。ただし、薄膜結晶質光電変換ユニットとしては、太陽光の主波長域(400~1200nm)に吸収を有するものが好ましいため、真性結晶質シリコン層に代えて、合金材料である結晶質シリコンカーバイド層(例えば10原子%以下の炭素を含有する結晶質シリコンからなる結晶質シリコンカーバイド層)や結晶質シリコンゲルマニウム層(例えば30原子%以下のゲルマニウムを含有する結晶質シリコンからなる結晶質シリコンゲルマニウム層)を形成してもよい。

#### 【0029】

光電変換ユニット3の上には、裏面電極4が形成される。裏面電極としては、Al、Ag、Au、Cu、PtおよびCrから選ばれる少なくとも一つの材料からなる少なくとも一層の金属層42をスパッタ法または蒸着法により形成することが好ましい。また、光電変換ユニット3と金属層42との間に、ITO、SnO<sub>2</sub>、ZnO等の導電性酸化層41を形成するほうが好ましい。この導電性酸化層41は、光電変換ユニット3と金属層42との間の密着性を高めるとともに、裏面電極4の光反射率を高め、さらに、光電変換ユニット層3の化学変化を防止する機能を有する。

#### 【0030】

図示はしていないが、本発明の実施形態の一つとして、透明電極2の上に非晶質光電変換ユニットと結晶質光電変換ユニットを順に積層したタンデム型光電変換装置がある。非晶質光電変換ユニットは、一導電型層、真性非晶質光電変換層および逆導電型層が含まれる。非晶質光電変換ユニットとして非晶質シリコン系材料を選べば、約360~800nmの光に対して感度を有し、結晶質光電変換ユニットに結晶質シリコン系材料を選べばそれより長い約1200nmまでの光に対して感度を有する。したがって、光入射側から非晶質シリコン系光電変換ユニット、結晶質シリコン系光電変換ユニットの順で配置される太陽電池は、入射光をより広い範囲で有効利用可能な光電変換装置となる。結晶質光電変換ユニットは、前述の実施形態と同様に形成する。

#### 【0031】

非晶質光電変換ユニットは、例えばp i n型の順にプラズマCVD法により各半導体層を積層して形成される。具体的には、例えば導電型決定不純物原子であるボロンが0.01原子%以上ドーピングされたp型非晶質シリコン系層、光電変換層となる真性非晶質シリコン系層、および導電型決定不純物原子であるリンが0.01原子%以上ドーピングされたn型非晶質シリコン系層をこの順に堆積すればよい。しかし、これら各層は上記に限定されず、例えばp型層として微結晶シリコン系膜を用いてもよい。またp型層として、非晶質ま

10

20

30

40

50

たは微結晶のシリコンカーバイド、シリコンナイトライド、シリコンオキサイド、シリコンゲルマニウムなどの合金材料を用いてもよい。真性非晶質半導体層としては、シリコンカーバイド、シリコンゲルマニウムなどの合金材料を用いてもよい。真性非晶質シリコン系層としては、膜中の欠陥密度を低減して薄膜光電変換装置の再結合電流損失を低減するために、膜中に水素を2～15%含むことが望ましい。また、真性非晶質シリコン系層は、光照射による劣化を低減するために、膜厚50nm以上500nm以下が望ましい。n型層としては、微結晶シリコン系膜を用いてもよい。なお、導電型(p型、n型)微結晶シリコン系層または非晶質シリコン系層の膜厚は3nm以上100nm以下が好ましく、5nm以上50nm以下がさらに好ましい。

【0032】

10

最後に、薄膜光電変換装置が薄膜太陽電池等の場合は、裏面側は封止樹脂(図示せず)が添付されることにより保護される。

【0033】

なお、本発明の本質となるところは、透光性絶縁基板上に透明電極を使用するような他の種類の薄膜太陽電池にも利用できることは言うまでも無い。他の種類の薄膜光電変換装置(一態様として、薄膜太陽電池)とは、例えば、II-VI族化合物半導体であるCdTe太陽電池や、カルコパイライト薄膜であるCIS系太陽電池や、有機半導体を用いた有機太陽電池や、色素増感太陽電池等である。

【0034】

すなわち、以下のような技術分野にも、本発明の本質となるところは、利用可能である。

20

【0035】

本発明は、また、透光性絶縁基板上に、透明電極を積層する工程を備える、薄膜光電変換装置用の透明電極付き透光性絶縁基板の製造方法であって、該透明電極は、透光性絶縁基板側から順に、酸化亜鉛に不純物をドーピングした表面凹凸を有する第1透明電極層と、該第1透明電極層よりも高濃度で不純物をドーピングした酸化亜鉛を含む低抵抗第2透明電極層とを備え、該第1透明電極層を低圧CVD法によって形成する工程と、該第2透明電極層をスパッタリング法によって該第1透明電極層の堆積速度よりも半分以下の堆積速度で形成する工程と、を有することを特徴とする、薄膜光電変換装置用の透明電極付き透光性絶縁基板の製造方法、である。

30

【0037】

本発明は、また、前記の薄膜光電変換装置用の透明電極付き透光性絶縁基板の製造方法であって、前記第1透明電極層の平均膜厚は、前記第2透明電極層の平均膜厚よりも大きいことを特徴とする、薄膜光電変換装置用の透明電極付き透光性絶縁基板の製造方法、である。

40

【実施例】

【0038】

以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はその趣旨を超えない限り以下の記載例に限定されるものではない。

【0039】

(実施例1)

実施例1として図1に示される光電変換装置5を作製した。

【0040】

透光性絶縁基板1として厚み0.7mm、125mm角のガラス基板を用い、その上に

50

第1透明電極層21として、低圧CVD法によりBドーピングZnOを1.5 $\mu$ mの厚みで形成した。この第1透明導電膜21は、基板温度を160とし、原料ガスとしてジエチルジンク(DEZ)と水、ドーパントガスとしてジボランガスを供給し、減圧条件下CVD法にて形成している。この第1透明電極層21の堆積速度は1.5nm/秒であった。得られた第1透明電極層付き基板は、シート抵抗が10/程度、ヘイズ率は23%であった。引き続き、第2透明電極層22として、スパッタ法でBドーピングZnOを10nmの厚みで形成した。第2透明電極層22を形成する際は、基板温度を150とし、ターゲットとして10インチの3重量%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ドーピングZnOを用い、Arガス雰囲気下300WのRFパワーの条件を用いた。この第2透明電極層22の堆積速度は0.2nm/秒であった。得られた透明電極付き基板は、シート抵抗が10/程度、ヘイズ率は23%であった。得られた透明電極付き基板の全光線透過率をガラス側から光を入射し、分光光度計にて測定した。波長400~1200nmの範囲で80%以上の透過率を示した。なお、上述の実施例1と同じ方法で形成した透明電極付き基板を、別途窒素雰囲気下、200で90分アニールしたところ、アニールの前後でシート抵抗の変動はほとんどみられず、透明電極を形成した状態での加熱に対する安定性を確認した。

10

## 【0041】

第2透明電極層22の上に、厚さ15nmのp型微結晶シリコン層31、厚さ1.5 $\mu$ mの真性結晶質シリコン光電変換層32、及び厚さ15nmのn型微結晶シリコン層33からなる結晶質シリコン光電変換ユニット3を順次プラズマCVD法で形成した。その後、裏面電極4として厚さ90nmのAlドーピングされたZnO41と厚さ200nmのAg42をスパッタ法にて順次形成した。

20

## 【0042】

以上のようにして得られた光電変換装置5にAM1.5の光を100mW/cm<sup>2</sup>光量で照射して出力特性を測定したところ、開放電圧(Voc)が0.543V、短絡電流密度(Jsc)が24.1mA/cm<sup>2</sup>、曲線因子(F.F.)が0.728、そして変換効率が9.5%であった。

## 【0043】

## (実施例2)

実施例2においても、実施例1と同様に透明電極および光電変換装置を作製した。ただし、実施例1と異なるのは、第2透明電極層22の厚みを20nmとした点である。この条件で得られた透明電極付基板は、シート抵抗が10/程度、ヘイズ率は23%であった。また、得られた光電変換装置5にAM1.5の光を100mW/cm<sup>2</sup>光量で照射して出力特性を測定したところ、Vocが0.543V、Jscが24.2mA/cm<sup>2</sup>、F.F.が0.729、そして変換効率が9.6%であった。

30

## 【0044】

## (実施例3)

実施例3においても、実施例1と同様に透明電極および光電変換装置を作製した。ただし、実施例1と異なるのは、第2透明電極層22の厚みを30nmとした点である。この条件で得られた透明電極付基板は、シート抵抗が10/程度、ヘイズ率は23%であった。また、得られた光電変換装置5にAM1.5の光を100mW/cm<sup>2</sup>光量で照射して出力特性を測定したところ、Vocが0.544V、Jscが24.2mA/cm<sup>2</sup>、F.F.が0.730、そして変換効率が9.6%であった。

40

## 【0045】

## (実施例4)

実施例4においても、実施例1と同様に透明電極および光電変換装置を作製した。ただし、実施例1と異なるのは、第2透明電極層22の厚みを50nmとした点である。この条件で得られた透明電極付基板は、シート抵抗が10/程度、ヘイズ率は23%であった。また、得られた光電変換装置5にAM1.5の光を100mW/cm<sup>2</sup>光量で照射して出力特性を測定したところ、Vocが0.544V、Jscが24.0mA/cm<sup>2</sup>、F.F.が0.732、そして変換効率が9.6%であった。

50

## 【0046】

## (実施例5)

実施例5においても、実施例1と同様に透明電極および光電変換装置を作製した。ただし、実施例1と異なるのは、第2透明電極層22の厚みを80nmとした点である。この条件で得られた透明電極付基板は、シート抵抗が10 / 程度、ヘイズ率は23%であった。また、得られた光電変換装置5にAM1.5の光を100mW/cm<sup>2</sup>光量で照射して出力特性を測定したところ、Vocが0.546V、Jscが23.8mA/cm<sup>2</sup>、F.F.が0.732、そして変換効率が9.5%であった。

## 【0047】

## (実施例6)

実施例6においても、実施例1と同様に透明電極および光電変換装置を作製した。ただし、実施例1と異なるのは、第2透明電極層22を形成する際のターゲットとして10インチの2重量%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ドープZnOを用いた点である。この条件で得られた透明電極付基板は、シート抵抗が10 / 程度、ヘイズ率は23%であった。また、得られた光電変換装置5にAM1.5の光を100mW/cm<sup>2</sup>光量で照射して出力特性を測定したところ、Vocが0.544V、Jscが24.1mA/cm<sup>2</sup>、F.F.が0.731、そして変換効率が9.6%であった。

## 【0048】

## (比施例1)

比施例1は実施例1とほぼ同様に透明電極および光電変換装置を作製した。ただし、実施例1と異なるのは、第2透明電極層22を形成しなかった点である。この条件で得られた透明電極付き基板を、別途窒素雰囲気下、200 で90分アニールしたところ、アニールの前後でシート抵抗の変動が見られ、アニール後のシート抵抗は15 / 程度まで上昇していた。

## 【0049】

また、得られた光電変換装置5にAM1.5の光を100mW/cm<sup>2</sup>光量で照射して出力特性を測定したところ、Vocが0.539V、Jscが23.7mA/cm<sup>2</sup>、F.F.が0.714、そして変換効率が9.2%であった。

## 【0050】

## (比施例2)

比施例2は実施例1とほぼ同様に透明電極および光電変換装置を作製した。ただし、実施例1と異なるのは、第1透明電極層21の厚みを1.6μmとし、第2透明電極層22を形成しなかった点である。この条件で得られた透明電極付き基板は、シート抵抗が9.5 / 程度、ヘイズ率は25%であった。

## 【0051】

また、得られた光電変換装置5にAM1.5の光を100mW/cm<sup>2</sup>光量で照射して出力特性を測定したところ、Vocが0.536V、Jscが23.7mA/cm<sup>2</sup>、F.F.が0.720、そして変換効率が9.1%であった。

## 【0052】

## (比施例3)

比施例3は特許文献2に記載の実施例1とほぼ同様の方法で透明電極付き基板を作製した。透光性絶縁基板1としては本発明の実施例1と同様に厚み0.7mm、125mm角のガラス基板を用い、その上にSiO<sub>2</sub>微粒子を含む透光性下地層を形成し、第1透明電極層21として、低圧CVD法によりBドープZnOを1.6μmの厚みで形成した。この第1透明導電膜21は、基板温度を180 としている。第2透明電極層22は形成していない。この条件で得られた透明電極付き基板は、シート抵抗が8 / 程度、ヘイズ率は21%であった。また、得られた透明電極付き基板の全光線透過率をガラス側から光を入射し、分光光度計にて測定した。波長400~1200nmの範囲で80%以上の透過率を示した。

## 【0053】

10

20

30

40

50

引き続き、この透明電極上に、本発明の実施例 1 に記載の同様の方法で光電変換装置を作製した。得られた光電変換装置 5 に AM 1.5 の光を  $100 \text{ mW} / \text{cm}^2$  光量で照射して出力特性を測定したところ、 $V_{oc}$  が  $0.548 \text{ V}$ 、 $J_{sc}$  が  $23.0 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 、 $FF$  が  $0.730$ 、そして変換効率が  $9.2\%$ であった。

【0054】

表 1 は上述の実施例 1 ~ 6 および比較例 1 ~ 3 による透明電極 2 の主要な構成および特性とそれぞれの透明電極を用いて作製した結晶質光電変換装置の出力特性の測定結果をまとめたものである。

【0055】

【表 1】

	第1 電極層 膜厚 (nm)	第2 電極層 膜厚 (nm)	第2 電極層 材料	透明電極付 基板 ヘイズ率 (%)	光電変換装置特性			
					Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	F. F.	Eff. (%)
実施例 1	1500	10	ZnO:B	23	0.543	24.1	0.728	9.5
実施例 2	1500	20	ZnO:B	23	0.543	24.2	0.729	9.6
実施例 3	1500	30	ZnO:B	23	0.544	24.2	0.730	9.6
実施例 4	1500	50	ZnO:B	22	0.544	24.0	0.732	9.6
実施例 5	1500	80	ZnO:B	21	0.546	23.8	0.732	9.5
実施例 6	1500	20	ZnO:A1	23	0.544	24.1	0.731	9.6
比較例 1	1500	0	-	23	0.539	24.0	0.714	9.2
比較例 2	1600	0	-	25	0.536	23.7	0.720	9.1
比較例 3	1600	0	-	21	0.548	23.0	0.730	9.2

表 1 の結果から分かるように、実施例 1 ~ 6 のいずれにおいても、比較例 1 ~ 3 を上回る変換効率の光電変換装置を得た。実施例 1 と比較例 1 の結果から、低抵抗の第 2 透明電

10

20

30

40

50

極層 2 2 を形成することによって、 $V_{oc}$  と  $F.F.$  の向上が確認できることから、透明電極と導電型層との間の接合状態が改善されていることがわかる。また、実施例 1 ~ 5 と比較例 1 および 2 の結果から、高ドーパの第 2 透明電極層 2 2 を実施例の範囲の厚さで形成しても、 $J_{sc}$  が低下することはなく、むしろ向上しており、光閉じ込め効果が有効に寄与したようにみえる。また、本発明の透明電極 2 構造とすることにより、主に第 1 透明電極層の光線透過率が高くなるように低圧 CVD 法の製膜条件を調整できるため、比較例 3 に示した特許文献 2 の透明電極例を用いた場合よりも、 $J_{sc}$  が高い光電変換装置が得られるということが判明した。

【 0 0 5 6 】

以上、詳細に説明したように、本発明によれば、安価な製造方法で透明電極の表面凹凸を効果的に増大させて、光閉込め効果の優れた光電変換装置を提供することができる。

10

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 5 7 】

【 図 1 】 本発明の一実施形態である光電変換装置の断面図

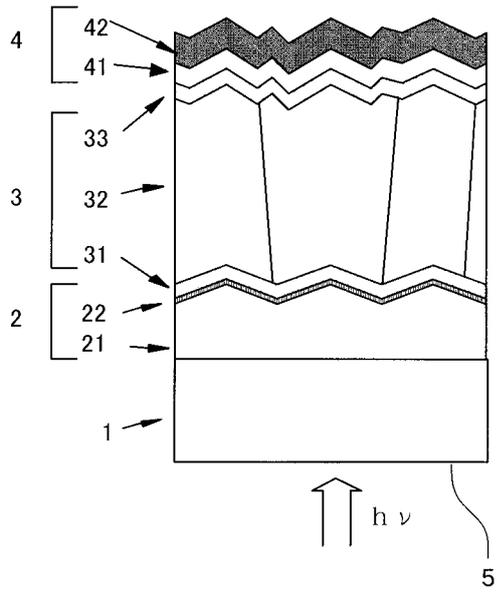
【 符号の説明 】

【 0 0 5 8 】

- 1 透光性絶縁基板
- 2 透明電極
- 2 1 第 1 透明電極層
- 2 2 第 2 透明電極層
- 3 光電変換ユニット
- 3 1 一導電型層
- 3 2 真性光電変換層
- 3 3 逆導電型層
- 4 裏面電極
- 4 1 導電性酸化物層
- 4 2 金属層
- 5 光電変換装置

20

【図1】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2002-217428(JP,A)  
特開2005-311292(JP,A)  
特開2002-25350(JP,A)  
特開2004-311704(JP,A)  
特開2001-085722(JP,A)  
特開平7-131044(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 31/04-31/078