

(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
2010年9月10日(10.09.2010)

PCT

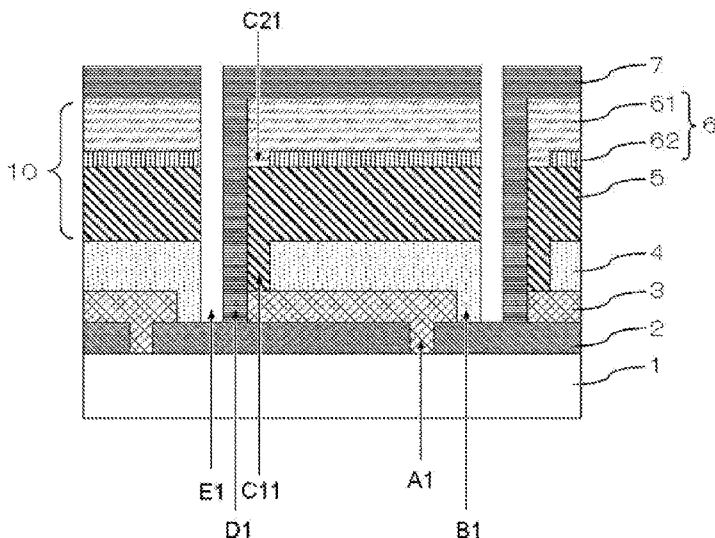
(10) 国際公開番号
WO 2010/101030 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/052517
- (22) 国際出願日: 2010年2月19日(19.02.2010)
- (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 2009-048126 2009年3月2日(02.03.2009) JP
特願 2009-048125 2009年3月2日(02.03.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉河 訓太 (YOSHIKAWA, Kunta) [JP/JP]; 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5丁目1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 市川 満 (ICHIKAWA, Mitsuru) [JP/JP]; 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5丁目1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 山本 憲治 (YAMAMOTO, Kenji) [JP/JP]; 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5丁目1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 ユニウス国際特許事務所 (UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目13-9 新大阪MTビル1号館 Osaka (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: THIN FILM SOLAR CELL MODULE
(54) 発明の名称: 薄膜太陽電池モジュール

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a thin film solar cell module comprising series-connected unit cells, wherein each of the unit cells comprises a thin film silicon photoelectric conversion unit and a compound semiconductor-containing photoelectric conversion unit electrically connected to each other. Each of the unit cells comprises at least a transparent electrode (2), an amorphous silicon-containing photoelectric conversion unit (3), an intermediate transparent electrode layer (4), a photoelectric conversion unit (5), a compound semiconductor-containing photoelectric conversion unit (6), and a metal electrode (7) in this order from the light incident side. In each of the unit cells, the photoelectric conversion unit (5) and the compound semiconductor-containing photoelectric conversion unit (6) are connected in series to form a series pass element (10). The series pass element (10) is connected to a first photoelectric conversion unit (3) in parallel via the transparent electrode (2) and the intermediate transparent electrode layer (4).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2010/101030 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、薄膜シリコン光電変換ユニットと化合物半導体系光電変換ユニットとを電氣的に接続させた単位セルを直列接続させた薄膜太陽電池モジュールに関する。各単位セルは、光入射側から見て、少なくとも透明電極 2、非晶質シリコン系光電変換ユニット 3、中間透明電極層 4、光電変換ユニット 5、化合物半導体系光電変換ユニット 6、および金属電極 7 をこの順に有する。各単位セル内において、光電変換ユニット 5 と化合物半導体系光電変換ユニット 6 とが直列に接続されて直列素子 10 が形成され、直列素子 10 が透明電極 2 および中間透明電極層 4 を介して第 1 の光電変換ユニット 3 と並列に接続されている。

明 細 書

発明の名称： 薄膜太陽電池モジュール

技術分野

[0001] 本発明は、単位セル内で薄膜シリコン系光電変換ユニットと化合物半導体系光電変換ユニットとが電氣的に接合され、単位セルが直列に接続されることで集積化された薄膜太陽電池モジュールに関するものである。

背景技術

[0002] 近年、光電変換装置の低コスト化、高効率化を両立するために使用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。現在、従来の非晶質シリコン薄膜太陽電池に加えて結晶質シリコン薄膜太陽電池も開発され、これらを積層したハイブリッド太陽電池と称される積層型薄膜太陽電池も実用化されている。また、化合物半導体を用いた化合物半導体系太陽電池の研究も進んでおり、薄膜シリコン系よりも高効率な製品が実用化されている。

[0003] 薄膜シリコン系太陽電池はCVD等の大面積化が容易な手法で作成可能であり、原料が豊富な為、量産コストにおいて非常に優れていることが特徴である。また、化合物半導体系太陽電池は量産コストでは薄膜シリコンに劣るものの、電子の直接遷移によって光を吸収できるため、比較的高効率化が容易である。

[0004] 薄膜シリコン系の材料に関して、非晶質シリコンはバンドギャップが1.85～1.7 eVである。一方、非晶質シリコンと結晶シリコンの混相である結晶質シリコンのバンドギャップは結晶分率にもよるが、通常1.4～1.2 eVである。これらの薄膜シリコンは、水素や炭素、酸素、窒素、ゲルマニウムといった元素と合金化させることでバンドギャップを調整することができる。また、ホウ素やリンといったシリコンとは価電子数の異なる材料を不純物としてドーピングすることでP型シリコンやN型シリコンが得られる。

[0005] なお、本明細書において、用語「結晶質」は、多結晶及び微結晶を包含し

、部分的に非晶質を含むものをも意味するものとする。また、用語「シリコン系」は、シリコン単体以外に、水素や炭素、酸素、窒素、ゲルマニウムといった元素と合金化されたシリコンを包含する。

[0006] 薄膜シリコン系太陽電池では通常、P層とN層の間に実質的に真正なI層を挟んだPIN構造により光電変換ユニットが形成される。I層は光吸収層であるため、I層を構成する材料のバンドギャップによって光電変換できる光の波長と光起電力が決定される。バンドギャップ以上のエネルギーが吸収された場合、余剰分のエネルギーは熱や光になってしまう為、電力として回収することはできない。

[0007] また、バンドギャップ以下のエネルギーが吸収される可能性は極めて低く、仮にバンドギャップ以下のエネルギーが吸収された場合においても、電子が伝導帯へ励起されないため、この場合もエネルギーが熱や光になってしまい、電力として回収することができない。そのため、バンドギャップの異なる複数の光電変換ユニットを重ねて、バンドギャップ相当の光エネルギーをそれぞれの光電変換ユニットで効率よく電力に変換する、いわゆる多接合化が今後の薄膜太陽電池の高効率化には必須である。

[0008] 薄膜シリコン系光電変換ユニットとの多接合化が期待されるものとして、化合物半導体系光電変換ユニットが挙げられる。化合物半導体には様々な種類があるが、III族元素とV族元素からなる化合物、II族元素とIV族元素からなる化合物、さらにII-V族の変形であるI-II-V₂族などのカルコパイライト系化合物の3つに分類される。中でもカルコパイライト系化合物を用いた太陽電池であるCuInSe₂（以降CIS）やCuInTe（以降CIT）は大きな吸収係数を持ち、1μm以下の膜厚でも十分な光吸収を示す。

[0009] カルコパイライト系化合物のバンドギャップは1.0eVより狭く、励起された電子が低い伝導帯の底に遷移するので、太陽光の可視光成分のエネルギーを効率良く電力に変換できず、単体では太陽電池には向かない。そのため、太陽電池への適用に際しては、組成をCu(In, Ga)Se₂やCuI

$n(S, Se)_2$ のように変えて化合物半導体のバンドギャップを広くすることが行われている。しかしながら、広バンドギャップ化には限界があり、組成を変更したとしても化合物半導体系光電変換ユニット単体では太陽電池に適しているとはいえない。そのため、化合物半導体を用いて実用性の高い太陽電池を作製するためには、化合物半導体系光電変換ユニットと、その他のユニットとの多接合化が重要であるといえる。

[0010] 特許文献1では、単結晶Si基板上へのIII-V族化合物半導体のエピタキシャル成長を行う高効率太陽電池の作成法を提供しているが、GaAs系光電変換ユニットはAsを多く消費するため環境への悪影響が懸念される。また、Si単結晶平面へ化合物半導体層をエピタキシャル成長させなければならない為、大面積モジュールの作成方法としては現実的でない。

[0011] 通常のカルコパイライト系化合物半導体太陽電池の構造としては、N側に酸化亜鉛/CdSが窓層として用いられる。そのため、カルコパイライト系化合物半導体太陽電池においては、N側から光を入射させることが高効率化のための条件の一つといえる。一方、非晶質シリコン系光電変換ユニットを備える太陽電池の高効率化条件として、非晶質シリコン系光電変換ユニットのP側から光が入射し、且つ多接合化によっても非晶質シリコン系光電変換ユニットの電流が律速せず、非晶質シリコン系光電変換ユニットの光劣化による性能悪化が小さいことが挙げられる。

[0012] このような、コストの低い薄膜シリコン系光電変換ユニットと、長波長側感度が高いナローバンドギャップ材料であるカルコパイライト系化合物半導体光電変換ユニットとを積層し、多接合化することによって、薄膜光電変換装置の高効率化が可能になると期待される。しかしながら、高効率化のためには、非晶質シリコン系光電変換ユニットはP層側、カルコパイライト系化合物半導体光電変換ユニットはN層側から光を入射することが好ましく、両者を単純に積層して多接合化しても、その長所を十分に活かすことはできない。さらに、非晶質シリコン系光電変換ユニットの電流を律速させないように、これらの2つの光電変換ユニットの電流密度をマッチングさせることは

困難である。そのため、非晶質シリコン系光電変換ユニットとカルコパイライト系化合物半導体光電変換ユニットを積層・多接合化し、モジュール化した例はこれまでに無い。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：特開平5-3332号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] 本発明は、従来多接合化が困難であった薄膜シリコン系光電変換ユニットと化合物半導体系光電変換ユニットを電氣的に接続し、さらに単位セルを直列接続することで集積化した高効率かつ低コストの薄膜太陽電池モジュールを提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明の薄膜太陽電池モジュールは、光入射側から見て、少なくとも透明電極2、第1の光電変換ユニット3、中間透明電極層4、第2の光電変換ユニット5、第3の光電変換ユニット6、および金属電極7をこの順に有する。第1から第3の光電変換ユニットが電氣的に接続されることで単位セルが形成され、複数の単位セルが直列に接続されることで集積化されている。第1の光電変換ユニット3は非晶質シリコン系光電変換ユニットであり、前記第3の光電変換ユニット6は化合物半導体系光電変換ユニットである。各単位セル内において、第2の光電変換ユニット5と第3の光電変換ユニット6とが直列に接続されることで直列素子10が形成され、直列素子10が、透明電極2および中間透明電極層4を介して第1の光電変換ユニット3と並列接続されている。

[0016] 図1および図2に示す本発明の第1の実施形態においては、光入射側の透明絶縁基板1上に、透明電極2、第1の光電変換ユニット3としての非晶質シリコン系光電変換ユニット、中間透明電極層4、第2の光電変換ユニット

5、第3の光電変換ユニット6としての化合物半導体系光電変換ユニット、および金属電極7が、この順に形成されている。

[0017] 本発明の第1の実施形態にかかる光電変換装置の製造においては、化合物半導体系光電変換ユニット6を製膜する際に、製膜が行われている表面側から光を照射することにより、非晶質シリコン系光電変換ユニット3の温度が上がらないようにすることが好ましい。

[0018] 図3および図4に示す本発明の第2の実施形態においては、光入射側とは逆側の絶縁基板1上に、金属電極7、第3の光電変換ユニット6としての化合物半導体系光電変換ユニット、第2の光電変換ユニット5、中間透明電極層4、第1の光電変換ユニット3としての非晶質シリコン系光電変換ユニット、および透明電極2が、この順に形成されている。

[0019] 本発明において、各単位セル内の光電変換ユニットの電氣的接続および複数の単位セルの集積は、下記構成により行われることが好ましい。

各単位セル内の透明電極2と隣接する単位セル内の透明電極2とが、透明電極分離溝Aによって分離されている。

各単位セル内の透明電極2と隣接する単位セル内の中間透明電極層4とが、第1種接続溝Bによって短絡されている。

各単位セル内の中間透明電極層4と同一単位セル内の金属電極7とが、中間電極分離溝Cによって絶縁されている。

各単位セル内の透明電極2と同一単位セル内の金属電極7とが、第2種接続溝Dによって短絡されている。

各単位セル内の金属電極7と隣接する単位セル内の金属電極7とが、金属電極分離溝Eによって分離されている。

[0020] 本発明の好ましい形態においては、図2および図4に示すように、各単位セル内の直列素子10および中間透明電極層4の側面に、絶縁膜8が形成されていることが好ましい。また、高効率化の観点から、第1の光電変換ユニットである非晶質シリコン系光電変換ユニットは光入射側にP層を有し、第2の光電変換ユニット、および第3の光電変換ユニットである化合物半導体

系光電変換ユニットは光入射側にN層を有することが好ましい。

- [0021] 本発明において、第3の光電変換ユニット6は、光吸収層61のバンドギャップが1.1 eV以下であることが好ましく、光吸収層がカルコパイライト系化合物半導体からなることが好ましい。また、第2の光電変換ユニット5は結晶質シリコン系光電変換ユニットであることが好ましい。

中間透明電極層4の第1の光電変換ユニット3と接する界面は、酸化亜鉛を主成分とすることが好ましい。

発明の効果

- [0022] 本発明の薄膜太陽電池モジュールは、各単位セル内において、化合物半導体系光電変換ユニットと、第2の光電変換ユニットとの直列素子が形成され、当該直列素子と非晶質光電変換ユニットとは並列接続されている。そのため、非晶質シリコン系光電変換ユニットの電流が多接合化により律速することが防止できる。また、非晶質シリコン系光電変換ユニットをP側から光が入射する構成としつつ、化合物半導体系光電変換ユニットをN側から光が入射する構成とできるために、各光電変換ユニットにおける光電変換効率が最適化された設計を採用することが可能である。

- [0023] さらに、第2の光電変換ユニット5として、結晶質シリコン系光電変換ユニットのように、化合物半導体系光電変換ユニットの出力電圧と非晶質シリコン系光電変換ユニットの出力電圧との差に近い出力電圧を有する光電変換ユニットを用いることで、単位セル内において、電流のみならず、電圧のマッチングも可能となる。そのため、本発明によれば、非晶質シリコン系光電変換ユニットおよび化合物半導体系光電変換ユニットのそれぞれの長所を失うことなく、多接合化が可能であり、光劣化の少ない薄膜太陽電池を低コストで提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0024] [図1]本発明の第1の実施形態の一態様（実施例1）に係る断面図である。
[図2]本発明の第1の実施形態の一態様（実施例2）に係る断面図である。
[図3]本発明の第2の実施形態の一態様（実施例3）に係る断面図である。

[図4]本発明の第2の実施形態の一態様（実施例4）に係る断面図である。

発明を実施するための形態

- [0025] 以下に、本発明の実施の形態としての薄膜太陽電池モジュールを、図面を参照しつつ説明する。
- [0026] 図1および図2は、本発明の第1の実施形態にかかる薄膜太陽電池モジュールの例を模式的に示す断面図である。第1の実施形態は、光入射側の透明絶縁基板1の上に透明電極2、第1の光電変換ユニット3、中間透明電極層4、第2の光電変換ユニット5、第3の光電変換ユニット6、および金属電極7がこの順に形成された、いわゆるスーパーストレート型の薄膜太陽電池である。
- [0027] 透明絶縁基板1としては、ガラス、透明樹脂等からなる板状部材やシート状部材が用いられる。透明電極2は導電性金属酸化物であることが好ましく、具体的には SnO_2 、 ZnO 、 In_2O_3 等を好ましい例として挙げることができる。透明電極2はCVD、スパッタ、蒸着等の方法を用いて形成されることが好ましい。
- [0028] 透明電極2は、入射光の散乱を増大させる効果を有することが望ましい。具体的には、透明電極表面に微細な凹凸を有することにより、入射光の散乱を増大させる効果を有することが望ましい。また、透明電極2上に非晶質シリコン系光電変換ユニット3が製膜される際に、透明電極が一定量の水素プラズマに曝されると、透明電極を構成する金属酸化物が還元され、透過率及び抵抗率が著しく悪化する場合がある。水素プラズマに曝された場合の金属酸化物の還元を抑制する観点からは、透明電極2の非晶質シリコン系光電変換ユニット3と接する界面の主成分を酸化亜鉛とすることが好ましい。例えば、透明電極2が還元されやすい金属酸化物である場合には、耐還元性を持つ ZnO で透明電極2の表面を覆うことが好ましい。
- [0029] 透明電極2には、透明電極を単位セルに分離するための透明電極分離溝A1が形成される。分離溝A1の形成にはレーザーを用いることが好ましく、透明絶縁基板1側から波長が900nm以上のIRレーザーを入射すること

が好ましい。また、透明電極 2 の製膜時にマスクを付けて製膜することで、分離溝 A 1 を形成しても良い。透明電極分離溝 A 1 は、非晶質シリコン系光電変換ユニット 3 を構成する材料により充填される。

[0030] 透明電極 2 の上には第 1 の光電変換ユニットである非晶質シリコン系光電変換ユニット 3 が形成される。高効率化の観点からは、非晶質シリコン系光電変換ユニット 3 は、光入射側（透明絶縁基板 1 側）から、P 層、I 層、N 層の順に形成されることが好ましく、例えば、非晶質 P 型シリコンカーバイド層、実質的に真正な非晶質シリコン光電変換層、N 型シリコン系界面層から構成される。非晶質シリコン系光電変換ユニット 3 の形成には高周波プラズマ CVD 法が適している。

[0031] 非晶質シリコン系光電変換ユニット 3 の各層の形成条件としては、基板温度 $100 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、圧力 $30 \sim 1500 \text{ Pa}$ 、高周波パワー密度 $0.01 \sim 0.5 \text{ W/cm}^2$ が好ましく用いられる。光電変換ユニット形成に使用する原料ガスとしては、 SiH_4 、 Si_2H_6 等のシリコン含有ガスまたは、それらのガスと H_2 を混合したものが用いられる。光電変換ユニットにおける P 層または N 層を形成するためのドーパントガスとしては、 B_2H_6 または PH_3 等が好ましく用いられる。非晶質シリコン系光電変換ユニット 3 のバンドギャップは積極的に H_2 を導入することで広げることができる。

[0032] 非晶質シリコン系光電変換ユニット 3 には、その上に製膜される中間透明電極層 4 と透明電極 2 とを短絡させる為の第 1 種接続溝 B 1 が形成される。第 1 種接続溝 B 1 の形成には、レーザーを用いてもよく、非晶質シリコン系光電変換ユニットの製膜時にマスクを付けて製膜しても良い。生産性の観点からはレーザーを用いることが好ましく、透明電極 2 へのダメージを避けるために、波長 $500 \sim 700 \text{ nm}$ のレーザーを用いることが好ましい。第 1 種接続溝 B 1 は、中間透明電極層 4 を構成する導電性物質により充填され、透明電極 2 と中間透明電極層 4 とが短絡される。

[0033] 非晶質シリコン系光電変換ユニット 3 の第 1 種接続溝 B 1 側の側面に、中間透明電極層 4 等の導電性物質が付着すると、側面からの電流のリークによ

り、光電変換ユニットとしてのダイオード特性が悪化する場合がある。このような側面リークを防ぐためには、側面に導電性の低い物質からなる膜（不図示）を形成することが好ましい。例えば、酸素雰囲気中でレーザーを照射して非晶質シリコン系光電変換ユニット3を切断して第1種接続溝B1を形成すれば、切断された側面が酸化されるため、切断側面が酸化シリコン膜を構成し、側面からのリーク電流を防ぐ作用が得られる。

[0034] 非晶質シリコン系光電変換ユニット3の上に中間透明電極層4が形成される。中間透明電極層を構成する材料としては、透明電極2と同様に導電性金属酸化物が望ましい。非晶質シリコン系光電変換ユニット3が光入射側にP層を有する場合、中間透明電極層4は非晶質シリコン系光電変換ユニット3のN層及び第2の光電変換ユニット5のN層が接することになる。そのため、少なくとも中間透明電極層の第1の光電変換ユニット3と接する界面および第2の光電変換ユニットと接する界面は、N層と電氣的にコンタクトできる層であることが必要である。

[0035] また、第2の光電変換ユニット5の製膜条件によっては、中間透明電極層4が一定量以上の水素プラズマに曝されて、中間透明電極層4を構成する金属酸化物が還元され、透過率及び抵抗率が著しく悪化する場合がある。水素プラズマに曝された場合の金属酸化物の還元を抑制する観点からは、中間透明電極層4の第2の光電変換ユニット5と接する界面の主成分を酸化亜鉛とすることが好ましい。例えば、透明電極2が還元されやすい金属酸化物である場合には、耐還元性を持つZnOで中間透明電極層4の表面を覆うことが好ましい。また、中間透明電極層4の非晶質シリコン系光電変換ユニット3との界面も電氣的コンタクトの観点から、同様の処理を行うことが好ましい。

[0036] 中間透明電極層4が裏面金属電極7と短絡するのを防ぐ為に、各単位セルの中間透明電極層4の接続溝B1と反対側の側面には、中間電極分離溝C11が形成されることが好ましい。中間電極分離溝C11の形成は、レーザーを用いてもよく、中間透明電極層4の製膜時にマスクを付けて製膜しても良

い。レーザーを用いる場合は、裏面側（透明絶縁基板 1 とは逆側）から、波長が 900 nm 以上の IR レーザーを入射することが好ましい。中間電極分離溝 C 1 1 が、第 2 の光電変換ユニット 5 を構成する材料により充填され、中間透明電極層 4 の側面が覆われ、中間透明電極層と金属電極 7 との短絡が防止される。また、中間電極分離溝 C 1 1 を形成することで、光電変換ユニット側面での短絡によるリーク電流の発生も防止できる。側面での短絡によるリーク電流防止についての詳細は、図 2 の実施例に関する説明にて後述する。

[0037] 中間透明電極層 4 の上に第 2 の光電変換ユニット 5 が形成される。非晶質シリコン系光電変換ユニット 3 が光入射側に P 層を有する場合、第 2 の光電変換ユニット 5 は光入射側に N 層を有している。第 2 の光電変換ユニット 5 の出力電圧 V_2 は、非晶質シリコン系光電変換ユニット 3 の出力電圧 V_1 より小さく、化合物半導体系光電変換ユニット 6 の出力電圧 V_3 より大きいことが好ましい。また、第 2 の光電変換ユニット 5 の出力電圧 V_2 は、非晶質シリコン系光電変換ユニット 3 の出力電圧 V_1 と化合物半導体系光電変換ユニット 6 との出力電圧 V_3 の差 ($V_1 - V_3$) に近いことが好ましい。具体的には、 $\{V_1 - (V_2 + V_3)\}$ の絶対値が 0.3 V 以下であることが好ましく、0.2 V 以下であることがより好ましい。第 2 の光電変換ユニット 5 の出力電圧 V_2 を前記範囲とすることで、各光電変換セル内の並列接続素子の電圧が最適化され、高い出力を有する光電変換装置が得られる。

[0038] このような光電変換ユニットとしては、i 層が結晶質シリコンである結晶質シリコン系光電変換ユニットや、i 層が非晶質水素化シリコンゲルマニウムである非晶質シリコンゲルマニウム光電変換ユニット等が挙げられる。化合物半導体系光電変換ユニット 6 がカルコパイライト系化合物半導体系光電変換ユニットである場合、第 2 の光電変換ユニット 5 としては、結晶質シリコン系光電変換ユニットを好ましいものとして挙げるができる。結晶質シリコン系光電変換ユニットは通常、N 型結晶質シリコン層、実質的に真正な結晶質シリコン系光電変換層、P 型結晶質シリコン層で構成される。結晶質

シリコン系光電変換層とN型結晶質シリコン層の間にN型非晶質シリコン系界面層が挿入されていれば、さらに好ましい。結晶質シリコン系光電変換ユニット5の形成には高周波プラズマCVD法が適している。

- [0039] 結晶質シリコン系光電変換ユニットの各層の形成条件としては、基板温度 $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、圧力 $30\sim 3000\text{Pa}$ 、高周波パワー密度 $0.1\sim 0.5\text{W}/\text{cm}^2$ が好ましく用いられる。光電変換ユニット形成に使用する原料ガスとしては、 SiH_4 、 Si_2H_6 等のシリコン含有ガスまたは、それらのガスと H_2 を混合したものが用いられる。光電変換ユニットにおけるP層またはN層を形成するためのドーパントガスとしては、 B_2H_6 または PH_3 等が好ましく用いられる。
- [0040] 第2の光電変換ユニット5上には、第3の光電変換ユニットとして化合物半導体系光電変換ユニット6が製膜される。第2の光電変換ユニット5と第3の光電変換ユニット6とは直列接続され、直列素子10を形成する。化合物半導体系光電変換ユニット6としては、光吸収層61のバンドギャップが 1.1eV 以下のものが好ましく用いられる。中でもカルコパイライト系化合物半導体系光電変換ユニットが好ましく、光吸収層61としてCIS層を有する $0.9\text{eV}\sim 1.1\text{eV}$ 程度のバンドギャップの光電変換ユニットが特に好ましい。
- [0041] CIS層は、三源蒸着法により、基板温度が $\sim 500^{\circ}\text{C}$ となるように温度をコントロールして製膜されることが望ましい。化合物半導体系光電変換ユニット6の形成時に基板温度を $\sim 200^{\circ}\text{C}$ まで上げると、非晶質シリコン系光電変換ユニット3のダイオード特性が極端に悪化する場合がある。そのため、化合物半導体の形成時に、製膜面側から光を照射し、光の輻射熱によって製膜表面を加熱して、製膜表面を高温にすることが好ましい。照射する光はキセノン光源を用いたパルス光が好ましく、非晶質シリコン系光電変換ユニット3の温度が上がらないようにすることが好ましい。
- [0042] 化合物半導体系光電変換ユニット6の形成において、光吸収層61形成前に、光入射側に窓層62が形成されることが好ましい。一般に、CIS等の

カルコパイライト型半導体からなる光吸収層 6 1 は、P 型の導電型特性を有するため、窓層 6 2 は N 型の導電型特性を有することが好ましい。窓層 6 2 としては、酸化亜鉛層、CdS 層を用いることが好ましい。窓層 6 2 が酸化亜鉛等の導電性物質からなる場合は、図 1 および図 2 に示すように、窓層 6 2 と裏面金属電極 7 とが短絡するのを防ぐ為に、各単位セルの窓層の中間電極分離溝 C 1 1 側の側面に窓層分離溝 C 2 1 が形成されることが好ましい。窓層分離溝 C 2 1 は窓層 6 2 形成時にマスクを用いて形成されることが好ましい。窓層分離溝 C 2 1 が、化合物半導体系光電変換ユニット 6 を構成する材料により充填され、窓層 6 2 と金属電極 7 とが絶縁される。また、窓層分離溝 C 2 1 を形成することで、光電変換ユニット側面での短絡によるリーク電流の発生も防止できる。側面での短絡によるリーク電流防止についての詳細は、図 2 の実施例に関する説明にて後述する。

[0043] 図 1 に示す実施例においては、化合物半導体系光電変換ユニット 6 の形成後に裏面金属電極 7 と透明電極 2 を短絡させる為の第 2 種接続溝 D 1 が形成される。一方、図 2 に示す実施例においては、第 2 種接続溝 D 1 の形成前に、絶縁膜 8 を形成するための分離溝 C 3 1 および C 4 1 が形成される。図 2 に示す実施形態においては、第 2 の光電変換ユニット 5 および第 3 の光電変換ユニット 6 からなる直列素子 1 0 と第 1 の光電変換ユニット 3 との短絡を防止する為に、非晶質シリコン系光電変換ユニット 3 から化合物半導体系光電変換ユニット 6 までの側面に絶縁膜 8 が設けられている。

[0044] 光電変換ユニットの側面に絶縁膜 8 を製膜する場合、分離溝 C 3 1 および C 4 1 は、第 1 の光電変換ユニット 3 から第 3 の光電変換ユニット 6 までを除去することで形成される。なお、図 2 は接続溝 D 1、金属電極 7 および分離溝 E 1 を形成した後の光電変換装置を表しているため、分離溝 C 3 1 および分離溝 C 4 1 はそれぞれが 1 本の溝として図示されているが、1 つの単位セルの分離溝 C 3 1 と、隣接する単位セルの分離溝 C 4 1 とは、1 本の溝として形成することができる。分離溝 C 3 1、C 4 1 の形成には透明電極 2 へのダメージを避けるために、波長 500~700 nm のレーザーを透明絶縁

基板 1 側から照射することが好ましい。

- [0045] 次に、分離溝 C 3 1 および C 4 1 を充填するように、絶縁膜 8 が製膜される。絶縁膜 8 を形成する物質としては、導電率が $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以下のものが好適に用いられ、例えば、シリコンナイトライド、シリコンオキサイド等の絶縁物質が好適に用いられる。中でも、絶縁性、製膜性および耐久性の観点から、シリコンナイトライドが特に好ましい。
- [0046] シリコンナイトライド絶縁膜の形成条件としては、基板温度 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 、圧力 $30 \sim 1500 \text{ Pa}$ 、高周波パワー密度 $0.01 \sim 0.3 \text{ W/cm}^2$ が好ましく用いられる。シリコンナイトライドの形成に使用する原料ガスとしては、 SiH_4 と NH_3 及び H_2 が好ましい。
- [0047] なお、前記した第 2 種接続溝 D 1 の形成前に分離溝 C 3 1 および C 4 1 を形成してシリコンナイトライド等の絶縁膜を製膜する方法以外に、第 2 種接続溝 D 1 および金属電極分離溝 E 1 を形成する際に、酸素雰囲気中で各光電変換ユニットを切断することで切断面を酸化して、導電率を低下させる方法によっても、絶縁膜 8 を形成することもできる。
- [0048] 非晶質シリコン系光電変換ユニット 3 から化合物半導体系光電変換ユニット 6 までを除去することで、第 2 種接続溝 D 1 が形成される。図 1 に示す実施形態において、接続溝 D 1 は、レーザーにより形成することが好ましい。レーザーによる接続溝 D の 1 形成は、透明絶縁基板 1 側から波長 $500 \sim 700 \text{ nm}$ のレーザーを入射し、非晶質シリコン系光電変換ユニット 3 をアブレーションさせることで、非晶質シリコン系光電変換ユニット 3 から化合物半導体系光電変換ユニット 6 までを除去することが好ましい。
- [0049] また、図 2 に示すように、分離溝 C 3 1 および C 4 1 が形成され、分離溝内に絶縁膜 8 が製膜されている場合には、光電変換ユニットの側面に絶縁膜 8 が残るように、第 2 種接続溝 D 1 が形成される。この場合も、接続溝 D 1 は、図 1 に示す実施形態と同様に、レーザーにより形成することが好ましい。
- [0050] 化合物半導体系光電変換ユニット 6 上に裏面電極としての金属電極 7 が製

膜される。裏面金属電極としてはMoを製膜することが好ましい。蒸着手段は電子線蒸着、スパッタ蒸着などが挙げられる。第2種接続溝D1が、裏面金属電極7を構成する導電性物質により充填され、透明電極2と裏面金属電極7とが短絡される。

[0051] 最後に、金属電極7を単位セルに分離する為の金属電極分離溝E1が形成される。金属電極分離溝E1は裏面金属電極7の製膜時にマスクを用いることによっても形成できるが、

裏面金属電極7を製膜後に、レーザーにより形成することが好ましい。レーザーによる分離溝E1の形成は、透明絶縁基板1側からYAG第2高調波レーザーを入射し、非晶質シリコン系光電変換ユニット3をアブレーションさせることで、非晶質シリコン系光電変換ユニット3から裏面金属電極7までを除去することが好ましい。

[0052] このように、各層および分離溝、接続溝が形成されることで、集積型光電変換装置が得られる。各単位セル内において、第2の光電変換ユニット5と第3の光電変換ユニット6とが直列に接続されて直列素子10が形成されている。当該直列素子10は、中間透明電極層4と透明電極2および金属電極7とを介して、第1の光電変換ユニット3と並列接続される。また、各単位セルの透明電極2と隣接する単位セルの中間透明電極層4とが短絡されることで、隣接する複数の単位セルが直列に接続される。

[0053] なお、図2においては、分離溝C31、C41内に絶縁膜8が形成され、さらに中間電極分離溝C11および窓層分離溝C21が形成されているが、中間透明電極層4および窓層62の側面が絶縁膜8で覆われている場合は、分離溝C11およびC21を形成してもよいし、分離溝C11およびC21の形成を省略してもよい。分離溝C11およびC21が形成されない場合、分離溝C41が中間電極分離溝および窓層分離溝の役割を果たし、分離溝41内の絶縁膜8が、中間透明電極層4および窓層62と金属電極7とを絶縁する。一方、レーザー照射により溝C41が形成される場合は、分離溝C11およびC21が形成されることが好ましい。分離溝C11およびC21が

形成されない場合、分離溝C 4 1が形成される際に、中間透明電極層4および窓層6 2の分離溝C 4 1側の側面には導電性物質が露出している。そのため、分離溝C 4 1を形成するために側面にレーザーが照射されると、レーザーによって熔融した中間透明電極層4および窓層6 2の導電性物質が第2の光電変換ユニット5や第3の光電変換ユニット6の光吸収層6 1の側面に付着して短絡するために、リーク電流を生じる場合がある。これに対して、予め分離溝C 1 1およびC 2 1が形成されていれば、中間透明電極層4および窓層6 2の側面が半導体層によって覆われているために、光電変換ユニット側面に導電性物質が付着することがなく、リーク電流の発生を防止できる。

[0054] 次に、本発明の第2の実施形態について説明する。図3および図4は、本発明の第2の実施形態にかかる薄膜太陽電池モジュールの例を模式的に示す断面図である。第2の実施形態は、光入射側とは逆側の絶縁基板1上に、金属電極7、第3の光電変換ユニット6、第2の光電変換ユニット5、中間透明電極層4、第1の光電変換ユニット3、および透明電極2がこの順に形成された、いわゆるサブストレート型の薄膜太陽電池である。

[0055] 絶縁基板1としては、ガラス、透明樹脂等から成る板状部材やシート状部材等が用いられる。化合物半導体系光電変換ユニット6としてカルコパイライト系化合物半導体光電変換ユニットを用いた場合、絶縁基板1から金属電極7を介してI a族元素が拡散されることで、カルコパイライト系化合物半導体の結晶化が促進されることが知られている。よって、ソーダライムガラスといったNa等のI a族元素を含有する材料からなるものが絶縁基板1として好ましい。

[0056] 絶縁基板1上に金属電極7が形成される。金属電極7としてはMoが好ましい。金属電極の製膜手段は電子線蒸着、スパッタ蒸着などが挙げられる。

[0057] 金属電極7には、金属電極を単位セルに分離するための金属電極分離溝E 2が形成される。分離溝E 2の形成には波長が900 nm以上のIRレーザーを用いることが好ましく、絶縁基板1がガラスや透明樹脂等の透明絶縁基板である場合には、絶縁基板1側からレーザーを入射することが好ましい。

また、金属電極7の製膜時にマスクを付けて製膜することで、分離溝E2を形成してもよい。

[0058] 金属電極7上には、第3の光電変換ユニットとして化合物半導体系光電変換ユニット6が製膜される。化合物半導体系光電変換ユニット6としては、光吸収層61のバンドギャップが1.1 eV以下のものが好ましく用いられる。中でもカルコパイライト系化合物半導体系光電変換ユニットが好ましく、光吸収層61としてCIS層を有する0.9 eV~1.1 eV程度のバンドギャップの光電変換ユニットが特に好ましい。光吸収層であるCIS層は、三源蒸着法により、基板温度が~500℃となるように温度をコントロールして製膜されることが望ましい。

[0059] 化合物半導体系光電変換ユニット6は光入射側に、窓層62が形成されることが好ましい。一般に、CIS等のカルコパイライト型半導体からなる光吸収層61は、P型の導電型特性を有するため、窓層62はN型の導電型特性を有することが好ましい。窓層62としては、酸化亜鉛層、CdS層を用いることが好ましい。CdS層は例えば、溶液析出法、セレン化法により形成される。酸化亜鉛層は例えば、スパッタ法、熱CVD法などにより形成される。

[0060] 窓層62が酸化亜鉛等の導電性物質からなる場合は、図3および図4に示すように、窓層62の両側面に窓層分離溝C22およびC23が形成されることが好ましい。窓層分離溝C22およびC23は、「第2の光電変換ユニット6を構成する材料」により充填される。分離溝C22およびC23が形成されない場合、分離溝C32およびC42が形成される際に中間透明電極層4および窓層62の分離溝C41側の側面には導電性物質が露出している。そのため、分離溝C41を形成するために側面にレーザーが照射されると、レーザーによって溶融した窓層62の導電性物質が第2の光電変換ユニット5の側面に付着して短絡するために、リーク電流を生じる場合がある。これに対して、予め分離溝C22およびC23が形成されていれば、窓層62の側面が半導体層によって覆われているために、光電変換ユニット5の側面に

導電性物質が付着することがなく、リーク電流の発生を防止できる。

[0061] 化合物半導体系光電変換ユニット6の上に第2の光電変換ユニット5が形成される。化合物半導体系光電変換ユニット6が光入射側にN型の窓層62を有する場合、第2の光電変換ユニット5は光入射側にN層を有している。第2の光電変換ユニット5の出力電圧 V_2 は、非晶質シリコン系光電変換ユニット3の出力電圧 V_1 より小さく、化合物半導体系光電変換ユニット6の出力電圧 V_3 より大きいことが好ましい。また、第2の光電変換ユニット5の出力電圧 V_2 は、非晶質シリコン系光電変換ユニット3の出力電圧 V_1 と化合物半導体系光電変換ユニット6との出力電圧 V_3 の差 $(V_3 - V_1)$ に近いことが好ましく、具体的には、 $\{V_1 - (V_2 + V_3)\}$ の絶対値が0.3V以下であることが好ましく、0.2V以下であることがより好ましい。第2の光電変換ユニット5の出力電圧 V_2 を前記範囲とすることで、各光電変換セル内の並列接続素子の電圧が最適化され、高い出力を有する光電変換装置が得られる。

[0062] このような光電変換ユニットとしては、i層が結晶質シリコンである結晶質シリコン系光電変換ユニットや、i層が非晶質水素化シリコンゲルマニウムである非晶質シリコンゲルマニウム光電変換ユニット等が挙げられる。化合物半導体系光電変換ユニット6がカルコパイライト系化合物半導体光電変換ユニットである場合、第2の光電変換ユニット5としては、結晶質シリコン系光電変換ユニットを好ましいものとして挙げるができる。結晶質シリコン系光電変換ユニットは通常、P型結晶質シリコン層、実質的に真正な結晶質シリコン光電変換層、N型結晶質シリコン層で構成される。結晶質シリコン系光電変換層とN型結晶質シリコン層の間にN型非晶質シリコン系界面層が挿入されていれば、さらに好ましい。結晶質シリコン系光電変換ユニット5の形成には高周波プラズマCVD法が適している。

[0063] 結晶質シリコン系光電変換ユニットの各層の形成条件としては、基板温度100~300°C、圧力30~3000Pa、高周波パワー密度0.1~0.5W/cm²が好ましく用いられる。光電変換ユニット形成に使用する原料ガスとしては、SiH₄、Si₂H₆等のシリコン含有ガスまたは、それらのガス

と H_2 を混合したものが用いられる。光電変換ユニットにおけるP層またはN層を形成するためのドーパントガスとしては、 B_2H_6 または PH_3 等が好ましく用いられる。

[0064] 第2の光電変換ユニット5上に中間透明電極層4が製膜される。中間透明電極層は導電性金属酸化物からなることが好ましく、具体的には SnO_2 、 ZnO 、 In_2O_3 等を好ましい例として挙げることができる。中間透明電極層4はCVD、スパッタ、蒸着等の方法を用いて形成されることが好ましい。第2の光電変換ユニット5が光入射側にN層を有する場合、中間透明電極層4には第2の光電変換ユニット5のN層及び非晶質シリコン系光電変換ユニット3のN層が接することになる。そのため、少なくとも中間透明電極層4の第1の光電変換ユニット3と接する界面および中間透明電極層4の第2の光電変換ユニットと接する界面は、N層と電氣的にコンタクトできる層であることが必要である。

[0065] また、非晶質シリコン系光電変換ユニット3の製膜条件によっては、中間透明電極層4が一定量以上の水素プラズマに曝されて、中間透明電極層4を構成する金属酸化物が還元され透過率及び抵抗率が著しく悪化する場合がある。水素プラズマに曝された場合の金属酸化物の還元を抑制する観点からは、耐還元性を持つ ZnO で中間透明電極層4の表面を覆い、中間透明電極層4の非晶質シリコン系光電変換ユニット3と接する界面の主成分を酸化亜鉛とすることが好ましい。また、中間透明電極層4の第2の光電変換ユニット5との界面も電氣的コンタクトの観点から、同様の処理を行うことが好ましい。

[0066] 中間透明電極層4と透明電極2とが短絡するのを防ぐ為に、各単位セルの中間透明電極層4の両側面に中間電極分離溝C32、C42が形成される。中間電極分離溝C32、C42は、第3の光電変換ユニット6から中間透明電極層4までを除去して形成されることが好ましい。このようにすることで、光電変換ユニット6から中間透明電極層4まで延在する分離溝C32、C42がその後に形成される非晶質シリコン系光電変換ユニット3で充填され

る。そのため、中間透明電極層 4 と透明電極 2 との短絡が防止されることに加えて、光電変換ユニット 5、6 が直列接続された直列素子 10 と第 1 の光電変換ユニット 3 とが透明電極 2 を介して短絡することも防止される。

[0067] なお、図 3 および図 4 は、第 1 の光電変換ユニット 3、透明電極 2 および接続溝 B 2、D 2 を形成した後の光電変換装置を表しているため、分離溝 C 3 2 および分離溝 C 4 2 はそれぞれが 1 本の溝として図示されているが、1 つの単位セルの分離溝 C 3 2 と隣接する単位セルの分離溝 C 4 2 とは、1 本の溝として形成することができる。分離溝 C 3 2、C 4 2 の形成にはレーザーを用いることが好ましい。レーザーを用いて分離溝 C 3 2、C 4 2 を形成する場合、絶縁基板 1 とは反対側から波長が 900 nm 以上の IR レーザーを入射することが好ましい。

[0068] 分離溝 C 3 2 は金属電極分離溝 E 2 と連結されるように形成されることが好ましい。分離溝 C 3 2 と金属電極分離溝 E とが連結していることで、金属電極分離溝 E 2 は、非晶質シリコン系光電変換ユニット 3 を形成する物質（図 3 の形態）、または絶縁膜 8 を形成する物質（図 4 の形態）で充填されるため、各単位セルの透明電極 2 と、隣接する単位セルの金属電極 7 との短絡を防止できる。

[0069] 図 3 に示す実施形態においては、中間透明電極層および中間電極分離溝を形成した後に第 1 の光電変換ユニット 3 が製膜されるが、図 4 に示す実施形態のように、第 1 の光電変換ユニット 3 の製膜前に、中間電極分離溝 C 3 2 および C 4 2 を絶縁物質で充填して、中間透明電極層および第 2 の光電変換ユニット 5 と第 3 の光電変換ユニット 6 とが直列接続された直列素子 10 の側面に絶縁膜 8 を形成してもよい。

[0070] 絶縁膜 8 を形成する物質としては、導電率が $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以下のものが好適に用いられ、例えば、シリコンナイトライド、シリコンオキサイド等の絶縁物質が好適に用いられる。中でも、絶縁性、製膜性および耐久性の観点から、シリコンナイトライドが特に好ましい。

[0071] シリコンナイトライドの形成条件としては、基板温度 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 、

圧力30～1500Pa、高周波パワー密度0.01～0.3W/cm²が好ましく用いられる。シリコンナイトライドの形成に使用する原料ガスとしては、SiH₄とNH₃及びH₂が好ましい。

[0072] 中間透明電極層4上には第1の光電変換ユニットである非晶質シリコン系光電変換ユニット3が形成される。高効率化の観点から、非晶質シリコン系光電変換ユニット3は、中間透明電極層4側（光入射側と逆側）からN層、I層、P層の順に形成されることが好ましく、例えば、非晶質P型シリコンカーバイド層、実質的に真正な非晶質シリコン光電変換層、N型シリコン系界面層から構成される。非晶質シリコン系光電変換ユニットの各層の形成には高周波プラズマCVD法が適している。

[0073] 非晶質シリコン系光電変換ユニット3の各層の形成条件としては、基板温度100～300℃、圧力30～1500Pa、高周波パワー密度0.01～0.5W/cm²が好ましく用いられる。光電変換ユニット形成に使用する原料ガスとしては、SiH₄、Si₂H₆等のシリコン含有ガスまたは、それらのガスとH₂を混合したものが用いられる。光電変換ユニットにおけるP層またはN層を形成するためのドーパントガスとしては、B₂H₆またはPH₃等が好ましく用いられる。非晶質シリコン系光電変換ユニット3のバンドギャップは積極的にH₂を導入することで広げることができる。

[0074] 非晶質シリコン系光電変換ユニット3の上には透明電極2が製膜される。透明電極は導電性金属酸化物であることが好ましく、具体的にはSnO₂、ZnO、In₂O₃等を好ましい例として挙げることができる。透明電極2はCVD、スパッタ、蒸着等の方法を用いて形成されることが好ましい。透明電極2は、入射光の散乱を増大させる効果を有することが望ましい。具体的には、透明電極表面に微細な凹凸を有することにより、入射光の散乱を増大させる効果を有することが望ましい。

[0075] 非晶質シリコン系光電変換ユニット3を製膜後に、各単位セル内の透明電極2と隣接する単位セル内の中間透明電極層4とを短絡するための第1種接続溝B2、および各単位セル内の透明電極2と同一単位セル内の金属電極7

とを短絡するための第2種接続溝D2が形成される。第1種接続溝B2および第2種接続溝D2は、透明電極2を構成する導電性物質により充填され、透明電極2と裏面金属電極7および中間透明電極層4とが短絡される。

[0076] 第2種接続溝D2は、各単位セルと隣接する単位セルとの境界部の分離溝C32と分離溝C4との間の、非晶質シリコン系光電変換ユニット3から化合物半導体系光電変換ユニット6までの側壁部分を除去することで形成される。第2種接続溝D2は、絶縁基板1とは反対側からレーザーを入射して単位セルの境界部に充填された非晶質シリコン系光電変換ユニット3を形成する物質、または絶縁膜8を形成する物質を除去して形成されることが好ましい。レーザーとしては、波長500~700nmのレーザーを用いることが好ましい。

[0077] 第1種接続溝B2は、各単位セルと隣接する単位セルとの境界部における分離溝C32（図3, 4においては、分離溝C32の左側）に隣接する部分の非晶質シリコン系光電変換ユニット3を除去することで形成される。第2種接続溝D2は、絶縁基板1とは反対側からレーザーを入射して非晶質シリコン系光電変換ユニット3を除去して形成されることが好ましい。絶縁基板1と反対側からレーザーを入射した場合、中間透明電極層4によってレーザー光が反射されるため、非晶質シリコン系光電変換ユニット3のみが除去される。レーザーとしては、波長が900nm以上のIRレーザーが好ましい。

[0078] 第2種接続溝D2は、各単位セルと隣接する単位セルとの境界部における分離溝C32と分離溝C42との間の、非晶質シリコン系光電変換ユニット3から化合物半導体系光電変換ユニット6までの側壁部分を除去することで形成される。第2種接続溝D2は、絶縁基板1とは反対側からレーザーを入射して単位セルの境界部に充填された非晶質シリコン系光電変換ユニット3を形成する物質、または絶縁膜8を形成する物質を除去して形成されることが好ましい。レーザーとしては、波長500~700nmのレーザーを用いることが好ましい。

- [0079] 非晶質シリコン系光電変換ユニット3上に透明電極2が製膜される。透明電極2は導電性金属酸化物であることが好ましく、具体的には SnO_2 、 ZnO 、 In_2O_3 等を好ましい例として挙げるができる。透明電極2はCVD、スパッタ、蒸着等の方法を用いて形成されることが好ましい。
- [0080] 最後に、透明電極を単位セルに分離する為の透明電極分離溝A2が形成される。透明電極分離溝は、透明電極側から波長が900nm以上のIRレーザーを入射しても良く、透明電極2の製膜時にマスクを付けて製膜しても良い。各単位セルと隣接する単位セルとの境界部において、各分離溝および接続溝は、透明電極分離溝A2、第1種接続溝B2、中間電極分離溝C32（および金属電極分離溝E2、第2種接続溝D2、中間電極分離溝C42の順に並ぶように形成される。
- [0081] このように、各層および分離溝、接続溝が形成されることで、集積型光電変換装置が得られる。各単位セル内において、第2の光電変換ユニット5と第3の光電変換ユニット6とが直列に接続されて直列素子10が形成されている。当該直列素子10は、中間透明電極層4と透明電極2および金属電極7とを介して、第1の光電変換ユニット3と並列接続される。また、各単位セルの透明電極2と隣接する単位セルの中間透明電極層4とが短絡されることで、隣接する複数の単位セルが直列に接続される。

実施例

- [0082] 以下に、本発明の第1の実施形態による薄膜太陽電池モジュールの実施例を、図面を参照しながら説明する。
- [0083] (実施例1)
- 図1は、実施例1にて作製した薄膜太陽電池モジュールを模式的に示す断面図である。
- [0084] まず、1. 1mm厚の白板ガラスから成る透明絶縁基板1の一主面上に、 SnO_2 からなり、その表面に微細な凹凸構造を有する透明電極2を熱CVD法により形成した。次に透明絶縁基板1側からYAG第1高調波レーザーを照射し、分離溝A1を形成した。

- [0085] 次に、非晶質シリコン光電変換ユニット3を形成するために、透明電極2が形成された透明絶縁基板1を高周波プラズマCVD装置内に導入した。所定の温度に加熱した後、非晶質p型シリコンカーバイド層、実質的に真性な非晶質シリコン光電変換層、及びn型シリコン層を順次積層した。次に大気中で非晶質シリコン光電変換ユニット3へYAG第2高調波レーザーを照射し、接続溝B1を形成した。
- [0086] 中間透明電極層4を製膜するために非晶質シリコン光電変換ユニット3までが製膜された透明絶縁基板1をスパッタ装置へ導入し、所定の温度に加熱した後に、酸化亜鉛層をスパッタ法にて非晶質シリコン光電変換ユニット3上に製膜した。このとき、100 μ mの細線をマスクとして酸化亜鉛を製膜することで分離溝C11を有する中間透明電極層4を得た。
- [0087] 中間透明電極層4上に第2の光電変換ユニット5として結晶質シリコン光電変換ユニットを製膜するために、中間透明電極層4が形成された透明絶縁基板1を高周波プラズマCVD装置内に導入し、所定の温度に加熱した後、p型シリコン層、実質的に真性な結晶質シリコン光電変換層、及びn型シリコン層を順次積層した。
- [0088] その後、化合物半導体系光電変換ユニット6の窓層62として酸化亜鉛層、CdS層を形成し、窓層上に光吸収層61としてCIS層を製膜した。酸化亜鉛を熱CVD法によって製膜した後、裏面側からYAG第1高調波レーザーを照射し、分離溝C21を形成した。この酸化亜鉛膜上にCdS膜を溶液析出法により堆積した。CdS上にCIS膜を3元蒸着法により形成した。CIS層の製膜に際しては、製膜面側（基板1とは反対側）の斜め方向からキセノン光源を用いたパルス光を照射して製膜表面を加熱しながら、CISの堆積をおこなった。なお、ガラス基板上に同様の条件でCIS層を製膜し、その透過スペクトルからTaucプロットにより求めたCIS層のバンドギャップは1.0eVであった。
- その後、透明絶縁基板1側からYAG第2高調波レーザーを照射し、非晶質シリコン光電変換ユニット3から化合物半導体系光電変換ユニット6まで

を除去することで接続溝 D 1 を形成した。

[0089] 最後に、裏面金属電極 7 として Mo 層を 3000 Å 製膜し、透明絶縁基板 1 側から YAG 第 2 高調波レーザーを照射し、非晶質シリコン光電変換ユニット 3 から裏面金属電極 7 までを除去することで分離溝 E 1 を形成した。

[0090] 単位セル 3 列の両端に位置するセルからプラス極とマイナス極を取り出し、3 列接続の薄膜太陽電池モジュールを得た。

[0091] (実施例 2)

図 2 は、実施例 2 にて作製した薄膜太陽電池モジュールを模式的に示す断面図である。実施例 2 においてはセルの分離工程が実施例 1 と異なっている。実施例 1 と同様に化合物半導体系光電変換ユニット 6 までを製膜した後に、透明絶縁基板 1 側から YAG 第 2 高調波レーザーを照射し、非晶質シリコン光電変換ユニット 3 から化合物半導体系光電変換ユニット 6 までを除去することで、分離溝 C 3 1 及び分離溝 C 4 1 を形成した。

[0092] 次に、単位セルの境界領域である、接続溝 B 1 から分離溝 C 1 1 までの領域に非晶質シリコンナイトライドを製膜した。以降は実施例 1 と同様に接続溝 D 1 を形成し、裏面金属電極 7 を製膜後、分離溝 E 1 を形成した。

[0093] 実施例 1 および実施例 2 で作製したハイブリッド薄膜太陽電池モジュールに、スペクトル分布 AM1.5、エネルギー密度 100 mW/cm² の擬似太陽光を、測定雰囲気及び太陽電池の温度が 25 ± 1 °C の下で照射し、電圧及び電流を測定することで、薄膜太陽電池の出力特性を測定した。開放端電圧 (V_{oc})、短絡電流 (I_{sc})、曲線因子 (FF) および光電変換効率 (Eff %) の測定結果を表 1 に示す。

[0094] [表 1]

	Voc [mV]	Isc [mA]	FF %	Eff %
実施例 1	899	27.5	66.4	16.4
実施例 2	913	27.1	69.4	17.2

[0095] 次に、本発明の第 2 の実施形態による薄膜太陽電池モジュールの実施例を、図面を参照しながら説明する。

[0096] (実施例 3)

図3は、実施例3にて作製した薄膜太陽電池モジュールを模式的に示す断面図である。まず、2mm厚のソーダライムガラスから成る絶縁基板1の一主面上に、分離溝E2を有するMo金属電極7を、100 μ mの細線マスクを用いて電子線蒸着法により形成した。

[0097] その後、化合物半導体系光電変換ユニット6の光吸収層61としてCIS層、窓層62としてCdS層、および酸化亜鉛層を製膜した。基板温度500 $^{\circ}$ CにおいてCIS膜を三元蒸着法により形成した。CIS層上にCdS膜を溶液析出法により堆積し、最後に酸化亜鉛をスパッタ法によって製膜した。酸化亜鉛は100 μ mの細線マスクを用いて製膜することで、分離溝C22およびC23を形成した。なお、ガラス基板上に同様の条件でCIS層を製膜し、その透過スペクトルからTaucプロットにより求めたCIS層のバンドギャップは1.0eVであった。

[0098] 化合物半導体系光電変換ユニット6上に第2の光電変換ユニット5として結晶質シリコン光電変換ユニットを製膜した。化合物半導体系光電変換ユニット6までが形成された絶縁基板1を高周波プラズマCVD装置内に導入し、所定の温度に加熱した後、p型シリコン層、実質的に真性な結晶質シリコン光電変換層、及びn型シリコン層を順次積層した。

[0099] 中間透明電極層4を製膜するために結晶質シリコン光電変換ユニット5までが製膜された絶縁基板1をスパッタ装置へ導入した。所定の温度に加熱した後、酸化亜鉛層をスパッタ法にて結晶質シリコン光電変換ユニット5上に製膜した。次に光入射側からYAG第2高調波レーザーを入射し、中間透明電極層4、結晶質シリコン光電変換ユニット5、および化合物半導体系光電変換ユニット6を除去し、分離溝C32およびC42を形成した。

[0100] 中間透明電極層4上に非晶質シリコン光電変換ユニット3を製膜するために、中間透明電極層4までが形成された絶縁基板1を高周波プラズマCVD装置内に導入した。所定の温度に加熱した後、n型シリコン層、n型非晶質シリコン層、実質的に真性な非晶質シリコン光電変換層、及びp型シリコンカーバイト層を順次積層した。

[0101] 非晶質シリコン光電変換ユニット 3 製膜後に透明電極 2 と金属電極 7 を短絡させるための接続溝 D 2 を、光入射側から Y A G 第 2 高調波レーザーを入射することで形成した。また、隣り合う単位セルの透明電極 2 と中間透明電極層 4 を短絡させるための接続溝 B 2 を、光入射側から Y A G 第 2 高調波レーザーを入射することで形成した。

[0102] 最後に透明電極 2 として I T O をスパッタ法により製膜することで、透明電極 2 と中間透明電極層 4 とを、透明電極 2 と金属電極 7 とをそれぞれ短絡させた。また、透明電極 2 の製膜時に $100\ \mu\text{m}$ の細線マスクを用いることで、分離溝 A 2 を形成した。製膜後、 150°C にてアニール処理を 1 時間行った。

[0103] 単位セル 3 列の両端に位置するセルからプラス極とマイナス極を取り出し、3 列接続の薄膜太陽電池モジュールを得た。

[0104] (実施例 4)

図 4 は、実施例 4 にて作製した薄膜太陽電池モジュールを模式的に示す断面図である。実施例 4 においてはセルの分離工程が実施例 3 と異なっている。実施例 3 と同様に分離溝 C 3 2 および C 4 2 までを形成した後に、図 4 中の単位セルの境界領域である、分離溝 C 3 2 から C 4 2 までの領域に絶縁膜 8 として非晶質シリコンナイトライドを製膜した後、全面に非晶質シリコン光電変換ユニット 3 を製膜した。

以降は実施例 3 と同様に接続溝 B 2 及び接続溝 D 2 を形成し、分離溝 A 2 を有する透明電極 2 を製膜した。

[0105] 実施例 3 および実施例 4 で作製した薄膜太陽電池モジュールに、スペクトル分布 AM 1.5、エネルギー密度 $100\ \text{mW}/\text{cm}^2$ の擬似太陽光を、測定雰囲気及び太陽電池の温度が $25 \pm 1^\circ\text{C}$ の下で照射し、電圧及び電流を測定することで、薄膜太陽電池の出力特性を測定した。開放端電圧 (V_{oc})、短絡電流 (I_{sc})、曲線因子 (FF) および光電変換効率 (Eff) の測定結果を表 2 に示す。

[0106]

[表2]

	Voc [mV]	Isc [mA]	FF %	Eff %
実施例3	901	28.1	66.9	16.94
実施例4	915	27.9	70.1	17.90

[0107] 以上、実施例に示したように、本発明の薄膜太陽電池モジュールは、単位セル内において電流および電圧の両者がマッチングするように各光電変換ユニットが電氣的に接続されているため、多接合化後も各光電変換ユニットの長所が発揮され、高い光電変換効率（Eff）が得られている。特に、各単位セルの側面に絶縁膜が形成された実施例2、4においては、サイドリークの低減により、実施例1、3に比して曲線因子（FF）が大幅に向上していることがわかる。

符号の説明

- [0108] 1 (透明) 絶縁基板
 2 透明電極
 3、5、6 光電変換ユニット
 4 中間透明電極層
 6 1 光吸収層
 6 2 窓層
 7 (裏面) 金属電極
 A、C、E 分離溝
 B、D 接続溝

請求の範囲

[請求項1] 光入射側から見て、少なくとも透明電極（２）、第１の光電変換ユニット（３）、中間透明電極層（４）、第２の光電変換ユニット（５）、第３の光電変換ユニット（６）、および金属電極（７）をこの順に有し、

前記第１から第３の光電変換ユニットが電氣的に接続されることで単位セルが形成され、複数の単位セルが直列に接続されることで集積化されている薄膜太陽電池モジュールであって、

前記第１の光電変換ユニット（３）は非晶質シリコン系光電変換ユニットであり、前記第３の光電変換ユニット（６）は化合物半導体系光電変換ユニットであり、

各単位セル内において、第２の光電変換ユニット（５）と第３の光電変換ユニット（６）とが直列に接続されることで直列素子（１０）が形成され、

前記直列素子（１０）が、前記透明電極（２）および前記中間透明電極層（４）を介して第１の光電変換ユニット（３）と並列に接続されていることを特徴とする薄膜太陽電池モジュール。

[請求項2] 各単位セル内の透明電極（２）と隣接する単位セル内の透明電極（２）とが、透明電極分離溝（Ａ）によって分離され、

各単位セル内の透明電極（２）と隣接する単位セル内の中間透明電極（４）とが、第１種接続溝（Ｂ）によって短絡され、

各単位セル内の中間透明電極（４）と同一単位セル内の金属電極（７）とが、中間電極分離溝（Ｃ）によって絶縁され、

各単位セル内の透明電極（２）と同一単位セル内の金属電極（７）とが、第２種接続溝（Ｄ）によって短絡され、

各単位セル内の金属電極（７）と隣接する単位セル内の金属電極（７）とが、金属電極分離溝（Ｅ）によって分離されることで、

各単位セル内の光電変換ユニットの電氣的接続および複数の単位セル

ルの集積がおこなわれる、請求項 1 に記載の薄膜太陽電池モジュール。

[請求項3] 各単位セルにおいて、前記直列素子（10）および前記中間透明電極層（4）の側面に絶縁膜（8）が形成されている、請求項 2 に記載の薄膜太陽電池モジュール。

[請求項4] 第 1 の光電変換ユニットである非晶質シリコン系光電変換ユニットは光入射側に P 層を有し、第 2 の光電変換ユニットおよび第 3 の光電変換ユニットである化合物半導体系光電変換ユニットは光入射側に N 層を有する、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の薄膜太陽電池モジュール。

[請求項5] 光入射側から見て、透明絶縁基板（1）上に、透明電極（2）、第 1 の光電変換ユニット（3）、中間透明電極層（4）、第 2 の光電変換ユニット（5）、第 3 の光電変換ユニット（6）、および金属電極（7）をこの順に有する、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の薄膜太陽電池モジュール。

[請求項6] 光入射側とは逆側から見て、絶縁基板（1）上に、金属電極（7）、第 3 の光電変換ユニット（6）、第 2 の光電変換ユニット（5）、中間透明電極層（4）、第 1 の光電変換ユニット（3）、および透明電極（2）をこの順に有する、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の薄膜太陽電池モジュール。

[請求項7] 前記第 3 の光電変換ユニットの光吸収層のバンドギャップが 1.1 eV 以下であることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の薄膜太陽電池モジュール。

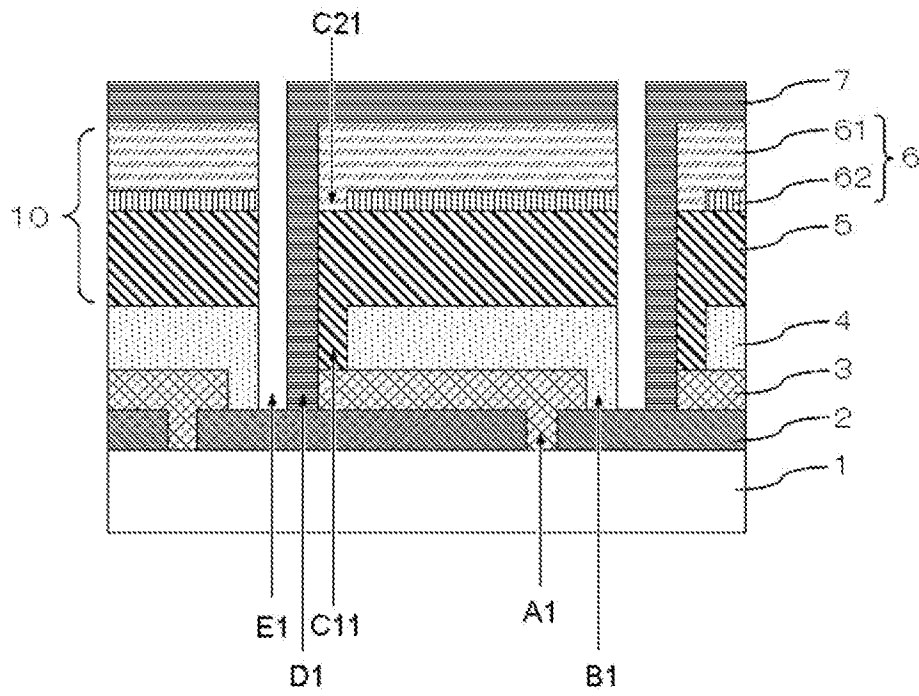
[請求項8] 前記第 3 の光電変換ユニットがカルコパイライト系化合物半導体からなることを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の薄膜太陽電池モジュール。

[請求項9] 前記第 2 の光電変換ユニットが結晶質シリコン系光電変換ユニットであることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の薄膜

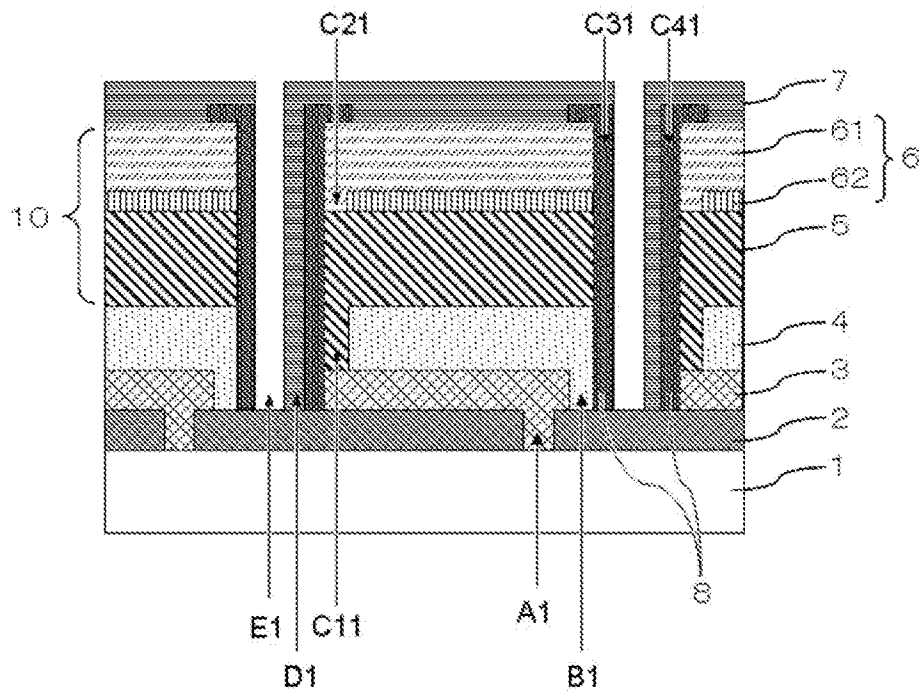
太陽電池モジュール。

[請求項10] 請求項5に記載の薄膜太陽電池モジュールを製造する方法であって、前記第3の光電変換ユニットである化合物半導体系光電変換ユニットを製膜する際に、製膜が行われている表面側から光を照射することを特徴とする、薄膜太陽電池モジュールの製造方法。

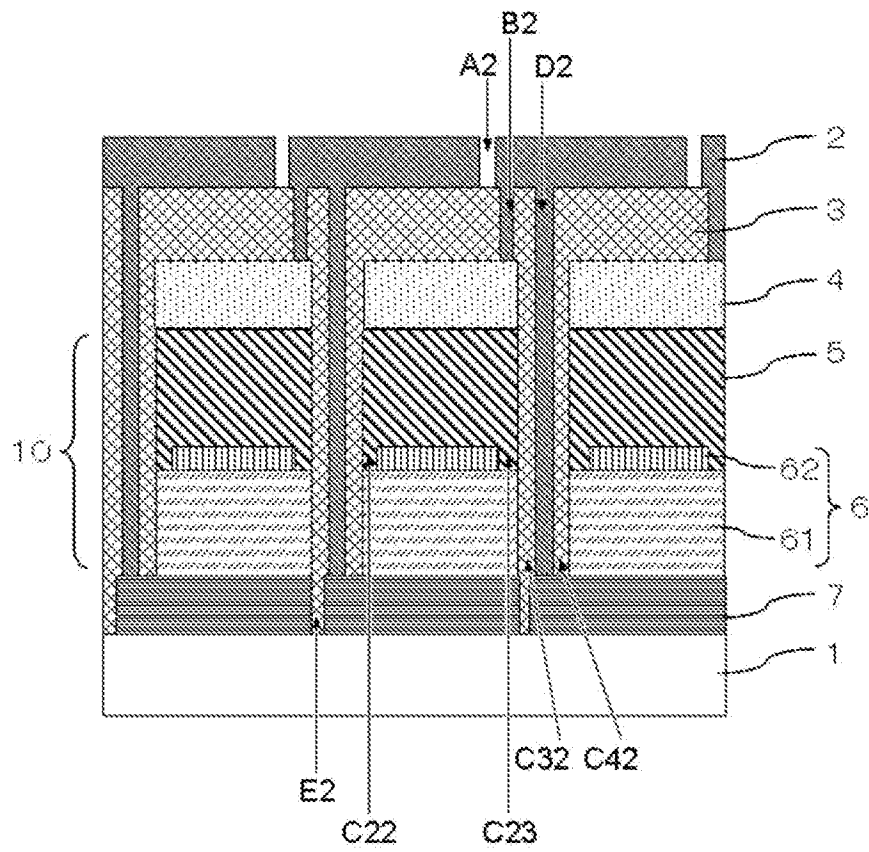
[図1]



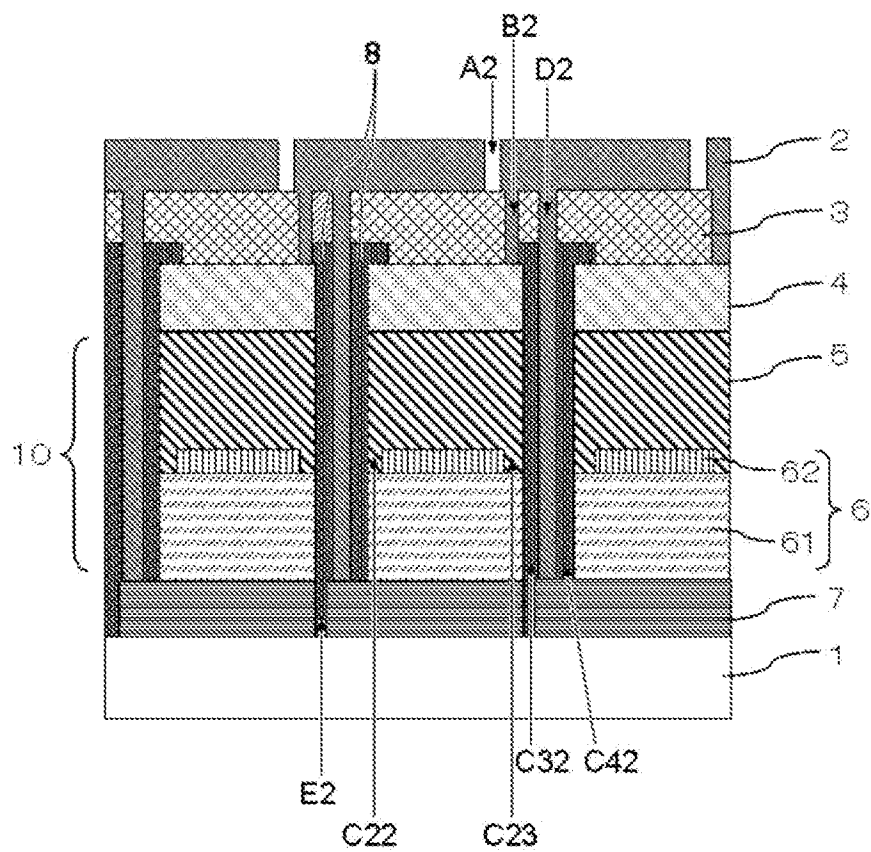
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/052517

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/04 (2006.01) 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)

H01L31/04

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
A	JP 2001-177137 A (BP Solarex), 29 June 2001 (29.06.2001), paragraph [0060] & US 6077722 A & GB 2339963 A & DE 19932640 A & FR 2781930 A & AU 3799999 A & ES 2150887 A	1-10
A	JP 9-129906 A (Kaneka Corp.), 16 May 1997 (16.05.1997), paragraph [0031] (Family: none)	1-10
A	JP 2008-277422 A (Kyocera Corp.), 13 November 2008 (13.11.2008), entire text; all drawings (Family: none)	1-10

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"I" 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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 May, 2010 (19.05.10)Date of mailing of the international search report
01 June, 2010 (01.06.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/052517

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-343986 A (Toyota Motor Corp.), 29 November 2002 (29.11.2002), entire text; all drawings (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L31/04(2006.01)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. H01L31/04

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	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010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
A	JP 2001-177137 A (ピーピー ソーラーレックス), 2001.06.29, [0060] & US 6077722 A & GB 2339963 A & DE 19932640 A & FR 2781930 A & AU 3799999 A & ES 2150887 A	1-10
A	JP 9-129906 A (鐘淵化学工業株式会社), 1997.05.16, [0031] (ファミリーなし)	1-10

 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

「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
「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
「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)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.05.2010

国際調査報告の発送日

01.06.2010

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)

吉野 三寛

2K

9010

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

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
A	JP 2008-277422 A (京セラ株式会社), 2008. 11. 13, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2002-343986 A (トヨタ自動車株式会社), 2002. 11. 29, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-10