(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
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/131826 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 31/04 (2006.01) *B82Y 30/00* (2011.01)
B82Y 20/00 (2011.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/006887

(22) 国際出願日: 2011 年 12 月 9 日(09.12.2011)

(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 2011-077879 2011 年 3 月 31 日(31.03.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋電機株式会社 **(SANYO ELECTRIC CO., LTD.)** [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通２丁目５番５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): 本間　運也 **(HONMA, Kazunari)** [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号三洋電機株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 森下　賢樹 **(MORISHITA, Sakaki)**; 〒1500021 東京都渋谷区恵比寿西２－１１－１２ Tokyo (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, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

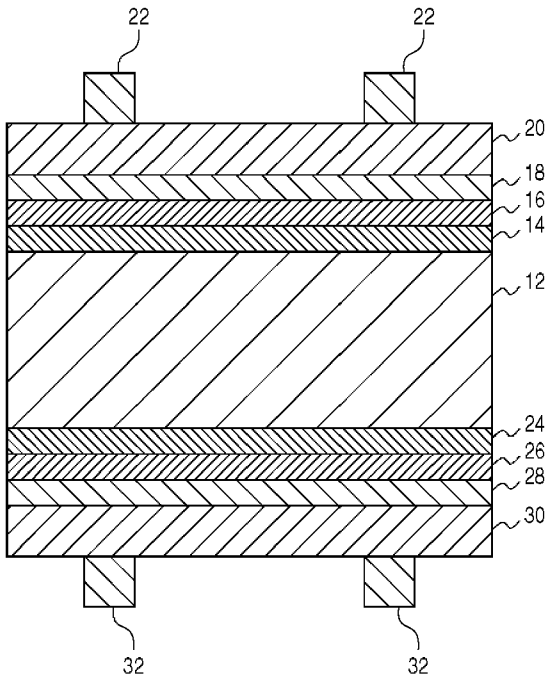
[続葉有]

WO 2012/131826 A1

(54) **Title**: PHOTOVOLTAIC DEVICE

(54) 発明の名称 : 光電変換装置

[図1]



(57) **Abstract**: A photovoltaic device (10) comprises: a crystalline semiconductor layer (12) of one conductivity type; an intrinsic amorphous semiconductor layer (14) formed on one of the surfaces of the crystalline semiconductor layer; a particle-containing layer (16) formed on the intrinsic amorphous semiconductor layer and containing semiconductor particles; and a first amorphous semiconductor layer (18) of the opposite conductivity type with respect to the crystalline semiconductor layer, or an amorphous semiconductor layer of the same one conductivity type as the crystalline semiconductor layer, formed on the particle-containing layer. The semiconductor particles include particles having a particle size in the range of 4 to 7nm.

(57) 要約: 光電変換装置１０は、一導電型の結晶半導体層１２と、結晶半導体層の一方の面上に形成されている真性非晶質半導体層１４と、真性非晶質半導体層の上に形成され、半導体微粒子を含有する微粒子含有層１６と、微粒子含有層の上に形成されており、結晶半導体層に対して逆導電型の第１の非晶質半導体層１８または結晶半導体層と同じ一導電型の非晶質半導体層と、を備える。半導体微粒子は、その粒径が４～７ｎｍの範囲の粒子を含む。

ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 光電変換装置

技術分野

[0001] 本発明は、太陽電池に好適な光電変換装置に関する。

背景技術

[0002] 従来、光エネルギーを電気エネルギーに変換する光電変換装置として、いわゆる太陽電池の開発が各方面で精力的に行われている。例えば、単結晶シリコンや多結晶シリコン等の結晶系シリコンを用いた太陽電池の研究および実用化が盛んに行われている。

[0003] また、近年、非晶質シリコンと結晶系シリコンとを組み合わせることにより構成されたヘテロ接合を有する太陽電池の開発も進んでいる。このタイプの太陽電池では、ヘテロ接合を２００℃以下の低温プロセスで形成することができ、かつ、高い変換効率が得られることから、注目を集めている。

[0004] このようなタイプの太陽電池として、例えば、ｎ型結晶シリコンの表面側にｉ型非晶質シリコン層とｐ型非晶質シリコン層とが積層され、裏面側にｉ型非晶質シリコン層とｎ型非晶質シリコン層とが積層されている構造が知られている（例えば、特許文献１参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第４１９８０７９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、前述の太陽電池においては、ｐ型、ｉ型、ｎ型非晶質シリコン中に局在準位が存在しているため、局在準位に起因するリーク電流が発生する。その結果、太陽電池の変換効率が低下する。

[0007] 本発明はこうした状況に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、光電変換装置における変換効率を向上させる技術を提供することにあ

る。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するために、本発明のある態様の光電変換装置は、一導電型の結晶半導体層と、結晶半導体層の一方の面上に形成されている真性非晶質半導体層と、真性非晶質半導体層の上に形成され、半導体微粒子を含有する微粒子含有層と、微粒子含有層の上に形成されており、結晶半導体層に対して逆導電型の非晶質半導体層または結晶半導体層と同じ一導電型の非晶質半導体層と、を備える。半導体微粒子は、その粒径が４～７ｎｍの範囲の粒子を含む。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、光電変換装置における変換効率を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本実施の形態に係る光電変換装置の断面図である。

[図2]図２（ａ）は、本実施の形態に係る光電変換装置の層構造を模式的に示した図、図２（ｂ）は、本実施の形態に係る光電変換装置のバンド図を模式的に示した図である。

[図3]本実施の形態に係るシリコンナノ粒子の製造方法を説明するための模式図である。

[図4]本実施の形態に係るシリコンナノ粒子の製造方法を説明するための模式図である。

[図5]本実施の形態に係るシリコンナノ粒子の製造方法を説明するための模式図である。

[図6]本実施の形態に係るシリコンナノ粒子の製造方法を説明するための模式図である。

[図7]本実施の形態に係るシリコンナノ粒子に保護膜を形成する方法を説明するための模式図である。

[図8]本実施の形態に係るシリコンナノ粒子に保護膜を形成する他の方法を説

明するための模式図である。

[図9]本実施の形態に係る微粒子含有層を成膜する際に使用する製造装置の模式図である。

[図10]基板上に形成された微粒子含有層を模式的に示した図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、図面を参照しながら、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。なお、図面の説明において同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を適宜省略する。

[0012] 図１は、本実施の形態に係る光電変換装置の断面図である。以下の各図に示す各層、各部の縮尺や形状は、説明を容易にするために便宜的に設定されており、特に言及がない限り限定的に解釈されるものではない。

[0013] 図１に示すように、本実施の形態に係る光電変換装置１０は、一導電型の結晶半導体層１２と、結晶半導体層１２の一方の面（図１に示す上面）上に形成されている真性非晶質半導体層１４と、真性非晶質半導体層１４の上に形成され、半導体微粒子を含有する微粒子含有層１６と、微粒子含有層１６の上に形成されており、結晶半導体層１２に対して逆導電型の第１の非晶質半導体層１８と、第１の非晶質半導体層１８の上に形成されている透明導電膜２０と、透明導電膜２０の表面上の所定領域に形成されている櫛形電極２２と、を備える。

[0014] また、光電変換装置１０は、図１に示すように、結晶半導体層１２の他方の面（図１に示す下面）上に形成されている真性非晶質半導体層２４と、真性非晶質半導体層２４の下に形成され、半導体微粒子を含有する微粒子含有層２６と、微粒子含有層２６の下に形成されており、結晶半導体層１２と同じ一導電型の第２の非晶質半導体層２８と、第２の非晶質半導体層２８の下に形成されている透明導電膜３０と、透明導電膜３０の表面上の所定領域に形成されている櫛形電極３２と、を備える。

[0015] 以下、本実施の形態における各層について詳述する。結晶半導体層１２は、ｎ型単結晶シリコンである。本実施の形態に好適なｎ型単結晶シリコンは

、抵抗率が約１Ω・ｃｍ、厚みが２００～３００μｍである。真性非晶質半導体層１４は、ｉ型アモルファスシリコン（ａ－Ｓｉ）半導体であり、公知のＲＦプラズマＣＶＤ（１３．５６ＭＨｚ）法を用いて結晶半導体層１２の上面に約１０ｎｍの厚みとなるように成膜されている。

[0016] 微粒子含有層１６は、後述する図２（ａ）に示すように、半導体微粒子１６ｃを含む半導体層である。半導体微粒子１６ｃは、その粒子のサイズ（粒径）が４～７ｎｍの範囲のもののみで構成されていることが好ましい。但し、これに限らず、粒径の異なる粒子で構成されていてもよく、例えば、粒径分布のピークが４～７ｎｍの範囲にある粒子群であってもよい。

[0017] 半導体微粒子１６ｃは、シリコンナノ粒子１６ａと、その周囲（表面）を覆う絶縁膜１６ｂとで構成される。シリコンナノ粒子１６ａは、結晶質シリコンである単結晶シリコンまたは多結晶シリコンをナノレベルの粉末状（パウダー状）に作製したものであり、その粒子のサイズ（粒径）が２～３ｎｍの範囲のもののみで構成されていることが好ましいが、これに限らず、粒径の異なる粒子で構成されていてもよく、例えば、粒径分布のピークが２～３ｎｍの範囲にある粒子群であってもよい。絶縁膜１６ｂは、シリコン酸化膜（ＳｉＯ）、シリコン酸窒化膜（ＳｉＯＮ）、シリコン窒化膜（ＳｉＮ）などである。絶縁膜１６ｂの厚みは、約１～２ｎｍである。

[0018] 微粒子含有層１６は、例えば、後述するエアロゾル堆積法により真性非晶質半導体層１４の上に約１０～３０ｎｍの厚みとなるように成膜されている。

[0019] 第１の非晶質半導体層１８は、ｐ型アモルファスシリコン（ａ－Ｓｉ）半導体であり、公知のＲＦプラズマＣＶＤ法を用いて微粒子含有層１６の上に約１０ｎｍの厚みとなるように成膜されている。透明導電膜２０は、酸化インジウム（In_2O_3）に数％の酸化スズ（SnO_2）が添加されているＩＴＯ膜である。透明導電膜２０は、公知のスパッタリング法を用いて第１の非晶質半導体層１８の上に約１００ｎｍの厚みとなるように成膜されている。なお、光電変換装置１０は、透明導電膜２０が設けられている側が受光面とな

る。

[0020] 櫛形電極２２は、銀（Ａｇ）からなる導電性フィラーと熱硬化性樹脂とを有している。櫛形電極２２は、透明導電膜２０の表面上の所定の領域に、フィンガー部とバスバー部とからなる所定のパターンが印刷により形成されている。

[0021] また、真性非晶質半導体層２４は、ｉ型アモルファスシリコン（ａ－Ｓｉ）半導体であり、公知のＲＦプラズマＣＶＤ法を用いて結晶半導体層１２の下面上に約１０ｎｍの厚みとなるように成膜されている。

[0022] 微粒子含有層２６は、後述する図２（ａ）に示すように、半導体微粒子２６ｃを含む半導体層である。半導体微粒子２６ｃは、その粒子のサイズ（粒径）が４～７ｎｍの範囲のもののみで構成されていることが好ましい。但し、これに限らず、粒径の異なる粒子で構成されていてもよく、例えば、粒径分布のピークが４～７ｎｍの範囲にある粒子群であってもよい。

[0023] 半導体微粒子２６ｃは、シリコンナノ粒子２６ａと、その周囲（表面）を覆う絶縁膜２６ｂとで構成される。シリコンナノ粒子２６ａは、結晶質シリコンである単結晶シリコンまたは多結晶シリコンをナノレベルの粉末状（パウダー状）に作製したものであり、その粒子のサイズ（粒径）が２～３ｎｍの範囲のもののみで構成されていることが好ましいが、これに限らず、粒径の異なる粒子で構成されていてもよく、例えば、粒径分布のピークが２～３ｎｍの範囲にある粒子群であってもよい。絶縁膜１６ｂは、シリコン酸化膜（ＳｉＯ）、シリコン酸窒化膜（ＳｉＯＮ）、シリコン窒化膜（ＳｉＮ）などである。絶縁膜１６ｂの厚みは、約１～２ｎｍである。

[0024] 微粒子含有層２６は、例えば、後述するエアロゾル堆積法により真性非晶質半導体層２４の下に約１０～３０ｎｍの厚みとなるように成膜されている。

[0025] 第２の非晶質半導体層２８は、ｎ型アモルファスシリコン（ａ－Ｓｉ）半導体であり、公知のＲＦプラズマＣＶＤ法を用いて微粒子含有層２６の下に約１０ｎｍの厚みとなるように成膜されている。透明導電膜３０は、酸化イ

ンジウム（In_2O_3）に数％の酸化スズ（SnO_2）が添加されているＩＴＯ膜である。透明導電膜３０は、公知のスパッタリング法を用いて第２の非晶質半導体層２８の下に約１００ｎｍの厚みとなるように成膜されている。

[0026] 櫛形電極３２は、銀（Ａｇ）からなる導電性フィラーと熱硬化性樹脂とを有している。櫛形電極３２は、透明導電膜３０の表面上の所定の領域に、フィンガー部とバスバー部とからなる所定のパターンが印刷により形成されている。

[0027] 図２（ａ）は、本実施の形態に係る光電変換装置の層構造を模式的に示した図、図２（ｂ）は、本実施の形態に係る光電変換装置のバンド図を模式的に示した図である。

[0028] 従来の光電変換装置においては、ｐ型ａ－Ｓｉ層、ｉ型ａ－Ｓｉ層およびｎ型ａ－Ｓｉ層は、多くの局在準位Ｌを含むため、そのままの状態では、リーク電流が流れやすくなる。そこで、本実施の形態に係る光電変換装置１０は、ｉ型ａ－Ｓｉ層とｐ型ａ－Ｓｉ層との間に、絶縁膜１６ｂで覆われているシリコンナノ粒子１６ａを含む微粒子含有層１６を挟み込んでいる。また、光電変換装置１０は、ｉ型ａ－Ｓｉ層とｎ型ａ－Ｓｉ層との間に、絶縁膜２６ｂで覆われているシリコンナノ粒子２６ａを含む微粒子含有層２６を挟み込んでいる。

[0029] 図２（ｂ）に示すＥｃは伝導体の下端のエネルギーを示し、Ｅｖは価電子帯の上端のエネルギーを示す。図２（ｂ）に示すように、微粒子含有層１６，２６において、シリコンナノ粒子１６ａに起因するバンドギャップは狭くなっており、絶縁膜１６ｂに起因するバンドギャップは広い。また、シリコンナノ粒子１６ａにより、井戸の底よりも高い位置に複数のミニバンドＢが形成されている。

[0030] そのため、光電変換装置１０は、半導体微粒子１６ｃを構成するシリコンナノ粒子１６ａによって形成されたミニバンドにおけるエネルギー準位により、共鳴トンネルダイオードが形成されていることになる。すなわち、ミニバンドにおけるエネルギー準位と同程度のエネルギーを持った電子３４（正

孔３６）だけがミニバンドを通過できる。シリコンナノ粒子１６ａの場合、ミニバンドＢのバンドギャップは２ｅＶ程度であり、アモルファスシリコンの約１．７ｅＶより大きい。そのため、アモルファスシリコン内の低い局在準位を伝わってｐ（ｎ）型アモルファスシリコン層にキャリアが漏れ出ることが抑制される。

[0031] このように、キャリアが漏れ出ることが抑制されれば、光電変換装置（太陽電池）の特性を決める指標の一つである開放電圧Ｖｏｃを大きくできる。太陽電池の変換効率ηは、式（１）で示される。

$\eta \propto$Ｖｏｃ×Ｉｓｃ×ＦＦ・・・式（１）

Ｖｏｃ：開放電圧

Ｉｓｃ：短絡電流密度

ＦＦ：曲線因子

これにより、開放電圧Ｖｏｃの増大により変換効率ηが向上する。

[0032] （シリコンナノ粒子の製造方法）

次に、シリコンナノ粒子の製造方法について詳述する。図３乃至図６は、本実施の形態に係るシリコンナノ粒子の製造方法を説明するための模式図である。この方法は、電気的にフローティング状態のシリコンパウダーをフッ酸（ＨＦ）＋過酸化水素水（H_2O_2）の混合液でエッチングすることでシリコンナノ粒子を作製する際に、特定の波長より長い波長の光を照射する点が特徴の一つである。なお、混合液にメタノールを添加してもよい。

[0033] はじめに、シリコンを主成分とするシリコンパウダーを準備する。シリコンパウダーは、シリコン系排水処理装置から濃縮分離されたものであってもよい。このようなシリコンパウダーは、シリコン材料のリサイクルという観点からも好適である。次に、図３に示すように、シリコンパウダー３８を、白金（Ｐｔ）電極とともに、$HF+H_2O_2$（＋メタノール）混合液に浸漬する。この時点でのシリコンパウダー３８の粒径は、数μｍから数ｍｍの大きさである。

[0034] ここで、周波数νの光のエネルギーＥは、プランク定数をｈとすると、以

下に示す式（２）の関係を満たす。

Ｅ＝ｈν（＝ｈｃ／λ）・・・式（２）

ｃ：光速

λ：光の波長

[0035] したがって、シリコンパウダー３８に照射される光のエネルギーＥが、シリコンパウダー３８におけるシリコンナノ粒子のバンドギャップＥｇ’より大きい場合、その粒子では正孔が発生しエッチングが進行する。そこで、ｈν＞Ｅｇ’となるように、照射光の波長を設定する。

[0036] 更に光を照射し続けると、図４に示すように、シリコンナノ粒子４０は、その表面がポーラス状にエッチングされ直径が徐々に小さくなる。シリコンナノ粒子４０は、エッチングが進行し直径が小さくなると、直径に反比例してバンドギャップが大きくなる。つまり、エッチングされたシリコンナノ粒子のバンドギャップＥｇ”は、エッチング前のシリコンナノ粒子のバンドギャップＥｇ’よりも大きくなる。

[0037] そのため、図５に示すように、照射する光のエネルギー（ｈν）よりもバンドギャップＥｇが大きくなると、照射光によりホールが生成されなくなる。その結果、エッチングが自然に停止し、所望の粒径のシリコンナノ粒子４０が得られる。

[0038] なお、粒径が２ｎｍよりも小さいシリコンナノ粒子は、バンドギャップが大きいため、光電変換装置にはあまり適さない。一方、粒径が３ｎｍよりも大きいシリコンナノ粒子は、バンドギャップが小さいため、半導体として十分な機能を発揮しない場合がある。そのため、シリコンナノ粒子の粒径は、約２～３ｎｍの範囲が好適である。

[0039] 例えば、所望の粒径のシリコンナノ粒子４０のバンドギャップＥｇが約２．０ｅＶの場合、２．０ｅＶ以下のエネルギーの光を照射する。具体的には、２ｅＶのエネルギーに対応する波長６２０ｎｍ以上の光を照射する。なお、照射される光は、少なくともシリコンパウダー３８におけるシリコンナノ粒子のバンドギャップＥｇ’より大きなエネルギーを有している。これによ

り、シリコン粒子中に正孔が発生しエッチングが開始する。

[0040] つまり、本実施の形態に係る製造方法によれば、溶液に照射する光の波長によりシリコンナノ粒子の直径を制御できる。また、所望の粒径となったシリコンナノ粒子４０は、負に帯電している。そこで、図６に示すように、電源３９の負極側に白金電極４１を、正極側に白金電極４２を接続することで、正に帯電した白金電極４２により容易に回収することができる。

[0041] （半導体微粒子の製造方法）

前述の工程で得られたシリコンナノ粒子は、その表面が水素終端されているが、室内に放置するだけで容易に酸化される。そこで、以下の工程によって、シリコンナノ粒子の表面に疎水性の保護膜を形成し、半導体微粒子とする。図７は、本実施の形態に係るシリコンナノ粒子に保護膜を形成する方法を説明するための模式図である。なお、保護膜は、先に述べたシリコンナノ粒子１６ａの表面を覆う絶縁膜１６ｂに相当する。

[0042] 図７に示すように、水素終端されているシリコンナノ粒子４０の表面を、酸素プラズマ処理またはオゾンアッシング処理により酸化してシリコン酸化膜４４にする。その後、窒素プラズマ処理により窒化して、シリコン酸化膜４４をシリコン酸窒化膜４６にする。シリコン酸窒化膜４６は、シリコン酸化膜４４と比べると疎水性であり、シリコンナノ粒子４０が大気中の水分により不必要に酸化されることが抑制される。また、前述の一連の処理は、シリコンナノ粒子を室温でウェット酸化する場合と比較して、短時間で行うことができる。なお、シリコン酸化膜４４が表面に形成されたシリコンナノ粒子４０を窒化せずに、前述した微粒子含有層１６に含有させてもよい。

[0043] 前述した通り、シリコンナノ粒子の粒径は、約２～３ｎｍの範囲が好適であるが、実際に光電変換装置に適用する際には、その表面が約１～２ｎｍの厚みの保護膜で覆われるので、半導体微粒子の粒径としては約４～７ｎｍの範囲が好適となる。なお、シリコンナノ粒子が、その粒径分布のピークが２～３ｎｍの範囲にある粒子群である場合には、半導体微粒子は、その粒径分布のピークが４～７ｎｍの範囲にある粒子群が好適となる。

[0044] 図８は、本実施の形態に係るシリコンナノ粒子に保護膜を形成する他の方法を説明するための模式図である。

[0045] 図８に示すように、所望のＸガス（Ｘは、例えば、O_2、H_2O）雰囲気中で、水素終端されているシリコンナノ粒子４０にレーザー光を照射することで、過酸化を防止しつつ短時間でシリコンナノ粒子４０の表面をシリコン酸化膜４４にすることができる。その後、ＸガスとしてN_2（またはNH_3）ガスに置換した雰囲気で、表面がシリコン酸化膜４４で被覆されているシリコンナノ粒子４０にレーサー光を照射することで、シリコン酸化膜４４をシリコン酸窒化膜４６にする。前述のように、シリコン酸窒化膜４６は、シリコン酸化膜４４と比べると疎水性であり、シリコンナノ粒子４０が大気中の水分により不必要に酸化されることが抑制される。また、前述の一連の処理は、シリコンナノ粒子を室温でウェット酸化する場合と比較して、短時間で行うことができる。

[0046] なお、はじめからN_2（またはNH_3）ガス雰囲気中で、水素終端されているシリコンナノ粒子４０にレーザー光を照射することで、短時間でシリコンナノ粒子４０の表面をシリコン窒化膜４８にすることができる。シリコン窒化膜４８も、疎水性であり、シリコンナノ粒子４０が大気中の水分により酸化されることが抑制される。

[0047] （微粒子含有層の成膜方法）

次に、前述の製造方法により得られたシリコンナノ粒子を光電変換装置１０における微粒子含有層１６，２６として成膜する方法の一例を説明する。

[0048] 図９は、本実施の形態に係る微粒子含有層を成膜する際に使用する製造装置の模式図である。はじめに、結晶半導体層１２の一方の面上に真性非晶質半導体層１４を成膜した基板５０を準備する。次に、基板５０は、堆積チャンバー５２内のＸＹＺステージ５４に固定される。ＸＹＺステージ５４は、ヒータ電源５６に接続されており、必要に応じて基板５０を加熱できるように構成されている。また、堆積チャンバー５２は、外部に設けられているポンプと接続されている排出弁５８を備えている。

[0049] また、製造装置１００は、堆積チャンバー５２とは別にエアロゾルチャンバー６０を備えている。エアロゾルチャンバー６０は、シリコンナノ粒子４０を含有する半導体微粒子とモノシランガスとを混合した混合物をエアロゾル状態として収容している。そして、エアロゾル状態の混合物は、配管６２を介してノズル６４から基板５０の表面に向かって射出される。

[0050] 図１０は、基板上に形成された微粒子含有層を模式的に示した図である。図１０に示すように、ノズル６４から射出されたエアロゾル状態の混合物は、シリコンナノ粒子４０を含有する半導体微粒子６５およびアモルファスシリコン６６として基板５０上に堆積される。半導体微粒子６５は、シリコンナノ粒子４０の表面が前述のシリコン酸窒化膜４６やシリコン窒化膜４８で覆われている。アモルファスシリコン６６は、微粒子含有層１６（２６）のマトリックスとして機能する。

[0051] このように、本実施の形態に係る成膜方法は、微小な粒子と均一に混ざりやすい気体であるシランガスとシリコンナノ粒子とを混合し、その混合物を基板に吹き付けることでシリコンナノ粒子を基板上に堆積できる。また、キャリアガスであるシランガスの一部は、微粒子含有層のマトリックスとして成膜される。なお、混合物を吹き付ける際の基板へのダメージを抑制するために、ノズル６４から射出される粒子の速度を抑えたり、基板５０を加熱したりしてもよい。

[0052] 以上、本発明を上述の各実施の形態を参照して説明したが、本発明は上述の実施の形態に限定されるものではなく、実施の形態の構成を適宜組み合わせたものや置換したものについても本発明に含まれるものである。また、当業者の知識に基づいて実施の形態における組合せや処理の順番を適宜組み替えることや各種の設計変更等の変形を実施の形態に対して加えることも可能であり、そのような変形が加えられた実施の形態も本発明の範囲に含まれうる。

符号の説明

[0053] １０ 光電変換装置、 １２ 結晶半導体層、 １４ 真性非晶質半導体

層、　１６　微粒子含有層、　１６ａ　シリコンナノ粒子、　１６ｂ　絶縁膜、　１６ｃ　半導体微粒子、　１８　第１の非晶質半導体層、　２０　透明導電膜、　２２　櫛形電極、　２４　真性非晶質半導体層、　２６　微粒子含有層、　２６ａ　シリコンナノ粒子、　２６ｂ　絶縁膜、　２６ｃ　半導体微粒子、　２８　第２の非晶質半導体層、　３０　透明導電膜、　３２　櫛形電極、　３４　電子、　３６　正孔、　３８　シリコンパウダー、　３９　電源、　４０　シリコンナノ粒子、　４１，４２　白金電極、　４４　シリコン酸化膜、　４６　シリコン酸窒化膜、　４８　シリコン窒化膜。

産業上の利用可能性

[0054]　本発明は、太陽電池などに好適である。

請求の範囲

[請求項1] 一導電型の結晶半導体層と、

前記結晶半導体層の一方の面上に形成されている真性非晶質半導体層と、

前記真性非晶質半導体層の上に形成され、半導体微粒子を含有する微粒子含有層と、

前記微粒子含有層の上に形成されており、前記結晶半導体層に対して逆導電型の非晶質半導体層または前記結晶半導体層と同じ一導電型の非晶質半導体層と、を備え、

前記半導体微粒子は、その粒径が４～７ｎｍの範囲の粒子を含むことを特徴とする光電変換装置。

[請求項2] 前記半導体微粒子は、シリコン粒子と、前記シリコン粒子の表面を覆う絶縁膜とを含むことを特徴とする請求項１に記載の光電変換装置。

[請求項3] 前記結晶半導体層は、ｎ型単結晶シリコンからなり、

前記逆導電型の非晶質半導体層を備える場合には、前記逆導電型の非晶質半導体層は、ｐ型アモルファスシリコン半導体からなり、前記一導電型の非晶質半導体層を備える場合には、前記一導電型の非晶質半導体層はｎ型アモルファスシリコン半導体からなることを特徴とする請求項１または２に記載の光電変換装置。

[請求項4] 前記半導体微粒子は、粒径分布のピークが４～７ｎｍの範囲にある粒子群であることを特徴とする請求項１乃至３のいずれか１項に記載の光電変換装置。

[請求項5] 前記結晶半導体層の他方の面上に形成されている他の真性非晶質半導体層と、

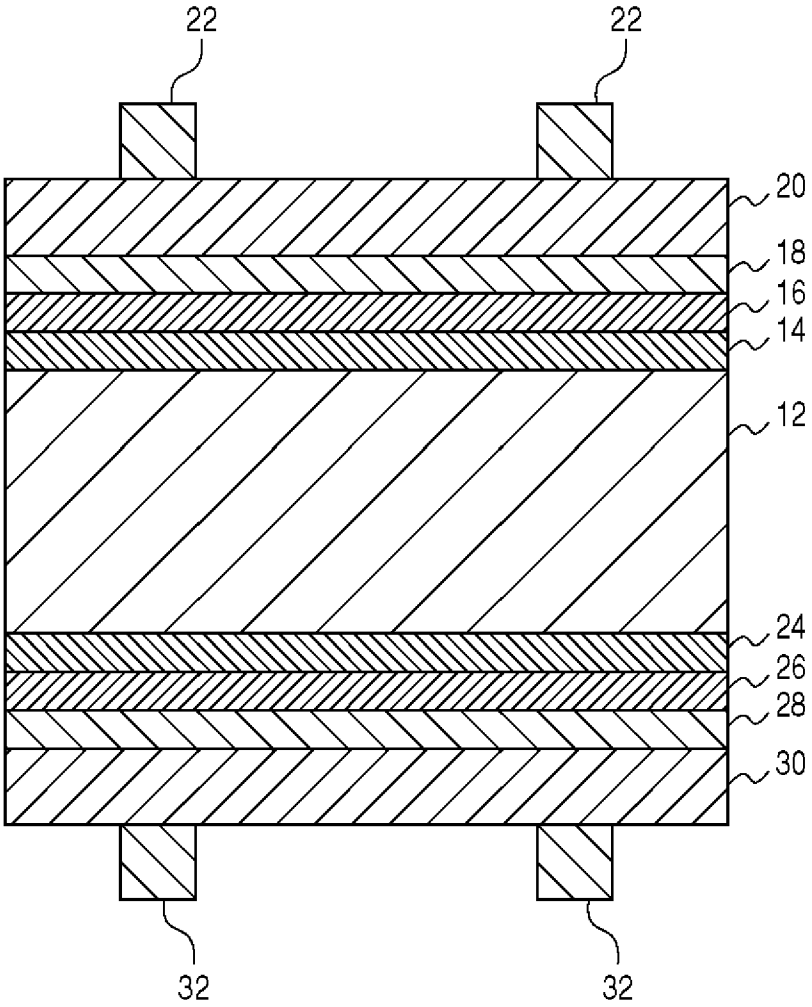
前記他の真性非晶質半導体層の上に形成され、半導体微粒子を含有する微粒子含有層と、

前記微粒子含有層の上に形成されており、前記結晶半導体層と同じ

一導電型の非晶質半導体層または前記結晶半導体層に対して逆導電型の非晶質半導体層と、を備え、

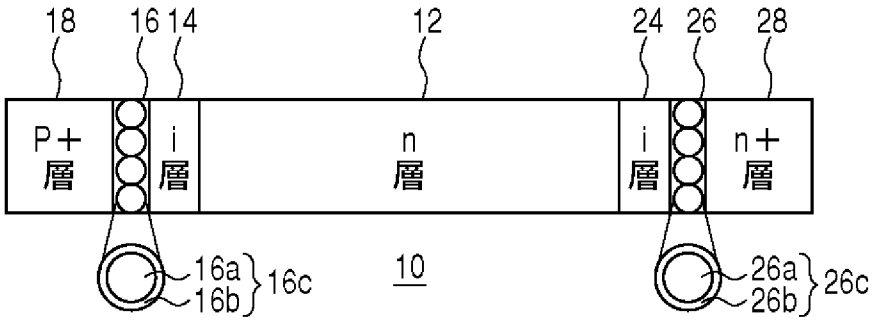
前記半導体微粒子は、その粒径が４～７ｎｍの範囲の粒子を含むことを特徴とする請求項１乃至４のいずれか１項に記載の光電変換装置。

[図1]

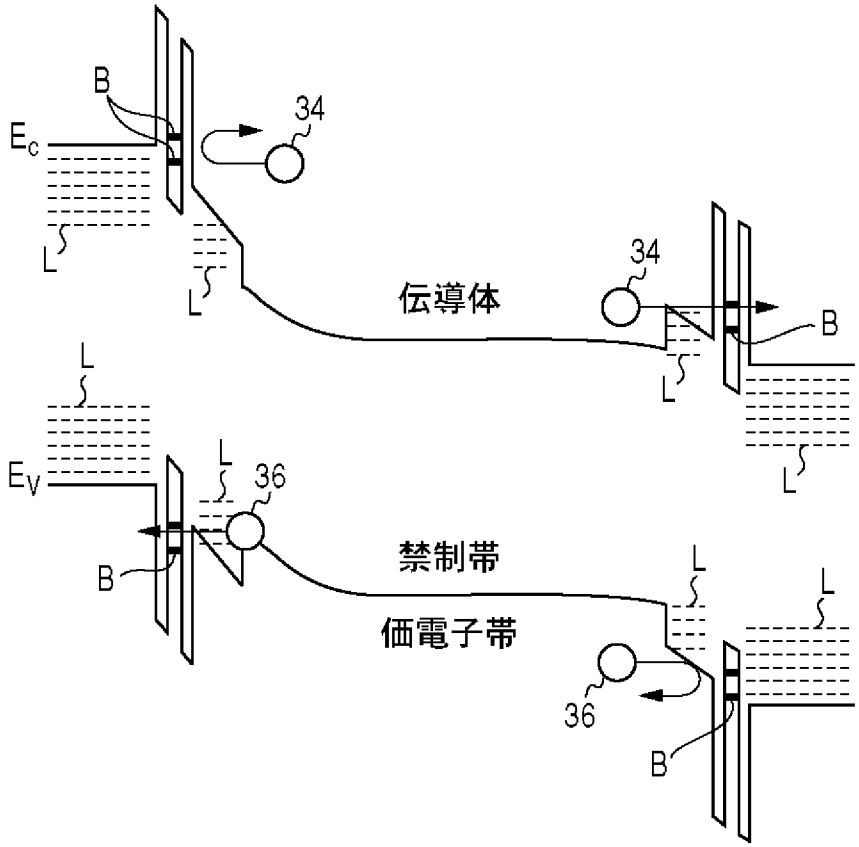


[図2]

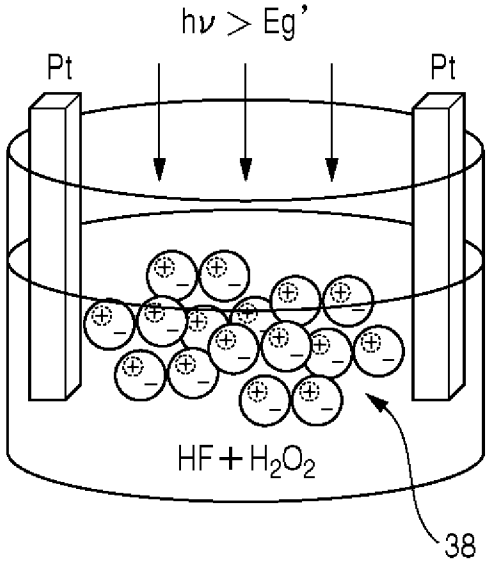
(a)


18
16
14
12
24
26
28
P＋層
i層
n層
i層
n＋層
16a
16b
16c
10
26a
26b
26c

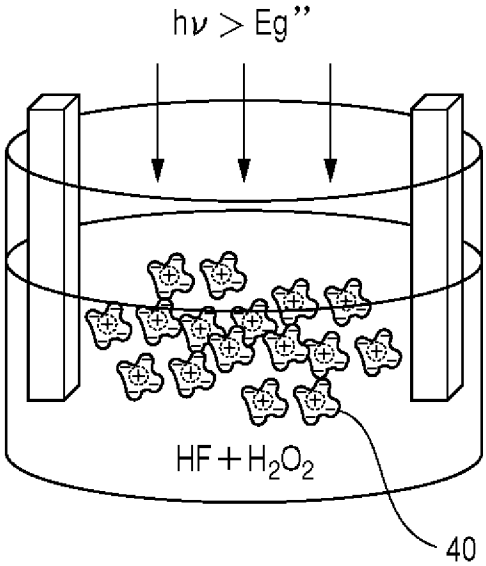
(b)


B
34
Ec
L
伝導体
34
B
L
L
Ev
L
36
B
禁制帯
価電子帯
L
L
36
B

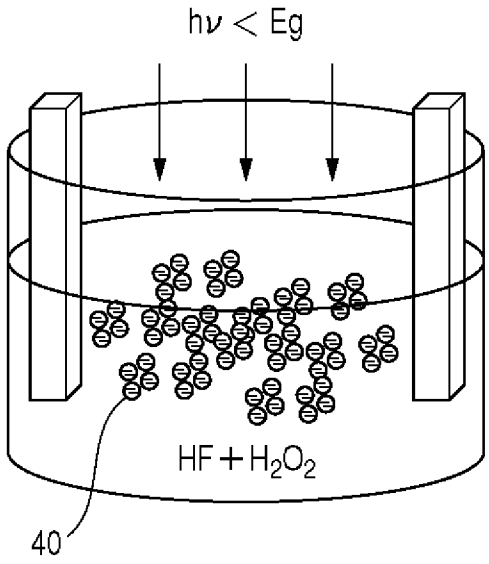
[図3]



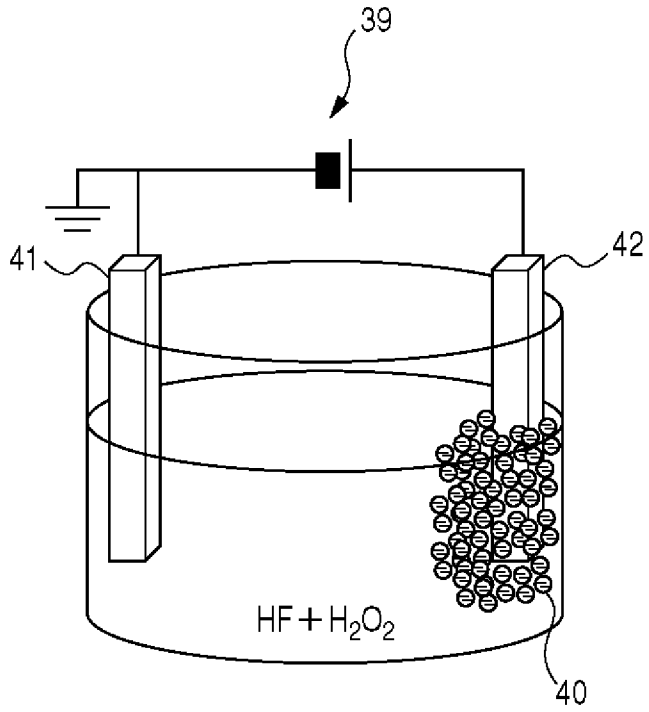
[図4]



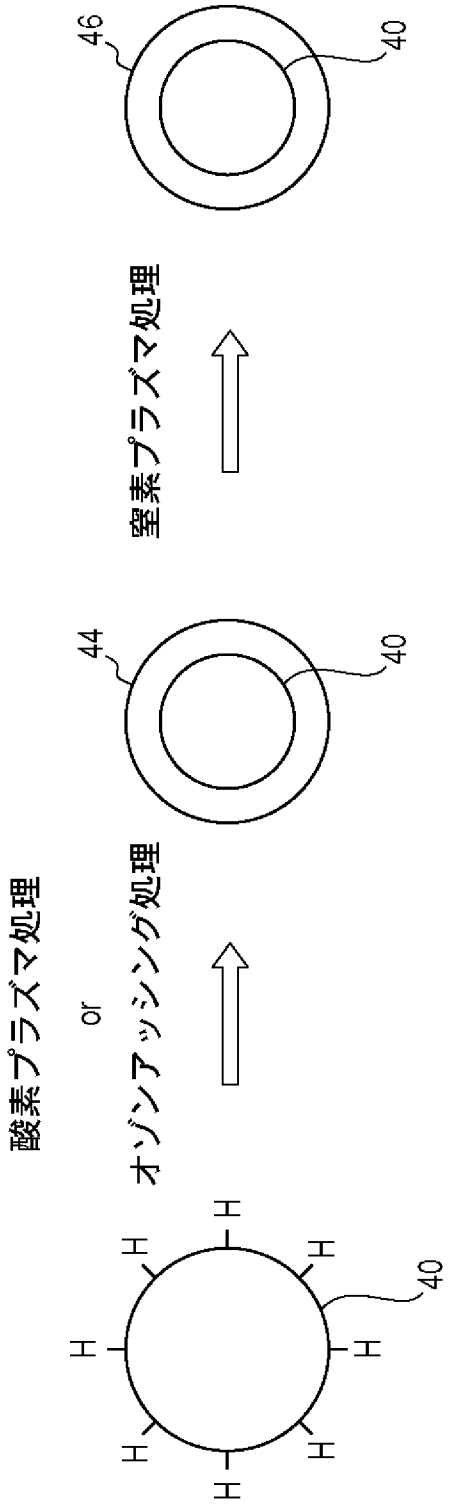
[図5]



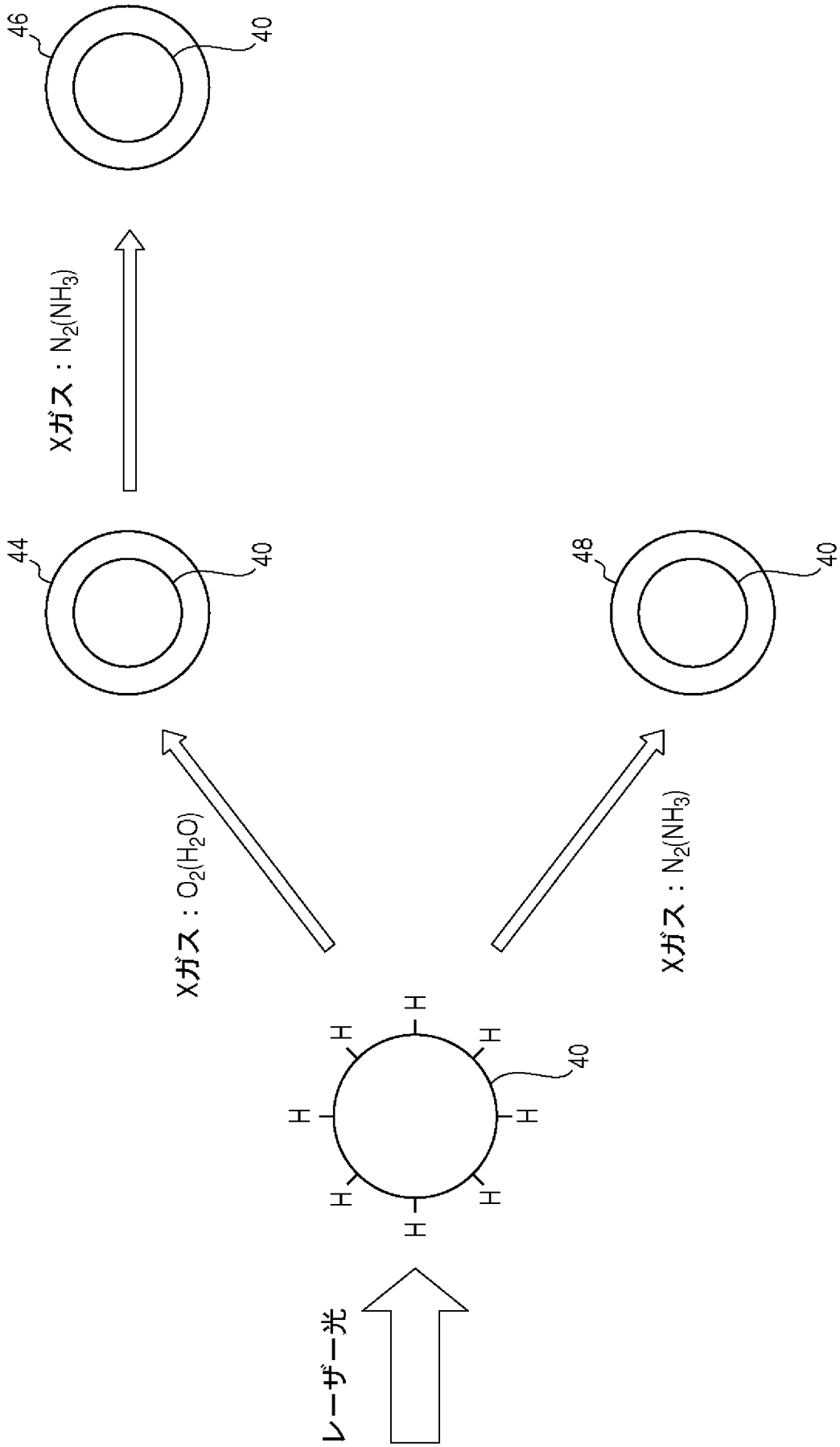
[図6]



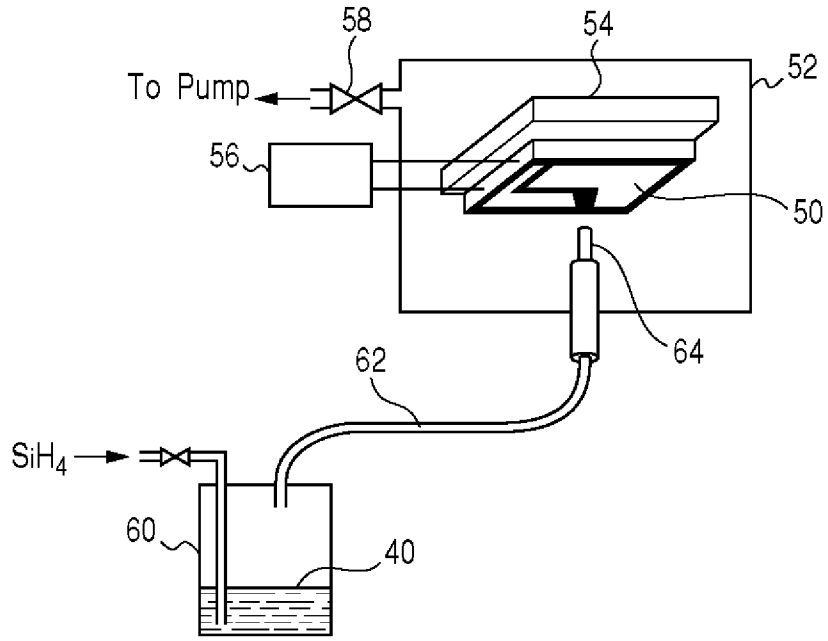
[図7]



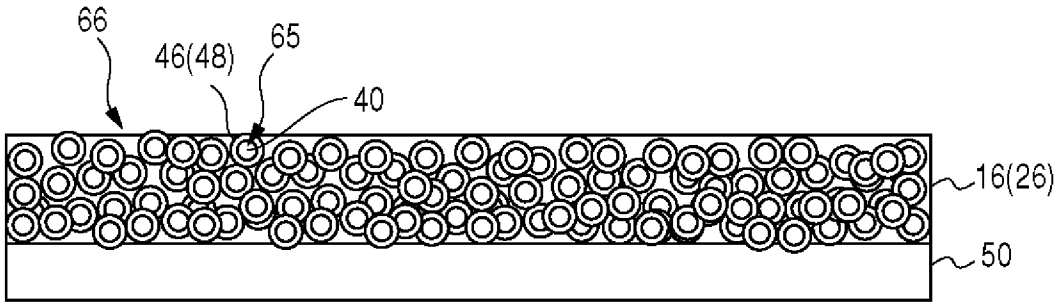
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/006887

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L31/04(2006.01)i, *B82Y20/00*(2011.01)i, *B82Y30/00*(2011.01)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)
H01L31/04-31/078

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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 A	JP 2010-206004 A (Seiko Epson Corp.), 16 September 2010 (16.09.2010), paragraphs [0017] to [0020]; fig. 1, 2 & US 2010/0224244 A1	1,2,4 3,5
Y A	JP 2008-533729 A (Kyu-Seruzu AG.), 21 August 2008 (21.08.2008), entire text; all drawings & US 2008/0251117 A1 & EP 1859486 A1 & WO 2006/097189 A1 & DE 102005013668 B & KR 10-2007-0119702 A & CN 101142689 A	1,2 3-5
Y	JP 2006-319335 A (General Electric Co.), 24 November 2006 (24.11.2006), entire text; all drawings & US 2006/0255340 A1 & EP 1722419 A1 & CN 1862840 A	1-5

☒ 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
"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
"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	Date of mailing of the international search report
28 December, 2011 (28.12.11)	17 January, 2012 (17.01.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/006887

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/004446 A1 (Toyota Motor Corp.), 13 January 2011 (13.01.2011), paragraphs [0046], [0047]; fig. 4 (Family: none)	1-5
Y	WO 2011/010379 A1 (Toyota Motor Corp.), 27 January 2011 (27.01.2011), paragraphs [0008], [0030] (Family: none)	1-5
Y	JP 2007-535806 A (Newsouth Innovations Pty. Ltd.), 06 December 2007 (06.12.2007), paragraphs [0009], [0010], [0044] & US 2008/0251116 A1 & EP 1751805 A1 & WO 2005/106966 A1 & CN 1957478 A & AU 2005238988 A	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／００６８８７

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, B82Y20/00(2011.01)i, B82Y30/00(2011.01)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 - 31/078

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	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１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 A	JP 2010-206004 A (セイコーエプソン株式会社) 2010.09.16, 段落【００１７】－【００２０】, 図1,2 & US 2010/0224244 A1	1,2,4 3,5
Y A	JP 2008-533729 A (キューーセルズ　アーゲー) 2008.08.21, 全文、全図 & US 2008/0251117 A1 & EP 1859486 A1 & WO 2006/097189 A1 & DE 102005013668 B & KR 10-2007-0119702 A & CN 101142689 A	1,2 3-5

☑　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	国際調査報告の発送日
２８．１２．２０１１	１７．０１．２０１２

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　２Ｋ　４７５３
佐藤　俊彦
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
Y	JP 2006-319335 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ) 2006.11.24, 全文、全図 & US 2006/0255340 A1 & EP 1722419 A1 & CN 1862840 A	1-5
Y	WO 2011/004446 A1 (トヨタ自動車株式会社) 2011.01.13, 段落【００４６】,【００４７】, 図４ (ファミリーなし)	1-5
Y	WO 2011/010379 A1 (トヨタ自動車株式会社) 2011.01.27, 段落【０００８】,【００３０】 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 2007-535806 A (ニューサウス・イノヴェイションズ・ビーティーワイ・リミテッド) 2007.12.06, 段落【０００９】,【００１０】,【００４４】 & US 2008/0251116 A1 & EP 1751805 A1 & WO 2005/106966 A1 & CN 1957478 A & AU 2005238988 A	1-5