

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5503946号  
(P5503946)

(45) 発行日 平成26年5月28日(2014.5.28)

(24) 登録日 平成26年3月20日(2014.3.20)

(51) Int.Cl.

H01L 31/06 (2012.01)

F 1

H01L 31/04

W

請求項の数 1 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2009-263770 (P2009-263770)	(73) 特許権者	000153878 株式会社半導体エネルギー研究所 神奈川県厚木市長谷398番地
(22) 出願日	平成21年11月19日 (2009.11.19)	(72) 発明者	鳥海 智志 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社 半導体エネルギー研究所内
(65) 公開番号	特開2010-153827 (P2010-153827A)	(72) 発明者	遠藤 俊弥 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社 半導体エネルギー研究所内
(43) 公開日	平成22年7月8日 (2010.7.8)	(72) 発明者	大森 絵梨子 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社 半導体エネルギー研究所内
審査請求日	平成24年11月9日 (2012.11.9)		
(31) 優先権主張番号	特願2008-303441 (P2008-303441)		
(32) 優先日	平成20年11月28日 (2008.11.28)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
		審査官	山本 元彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】光電変換装置

(57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

第1の電極上の、一導電型を有する第1の不純物半導体層と、

前記第1の不純物半導体層上の第1の半導体領域と、前記第1の半導体領域上の第2の半導体領域と、を有する半導体層と、

前記第2の半導体領域上の、前記一導電型と逆の導電型を有する第2の不純物半導体層と、

前記第2の不純物半導体層上の第2の電極と、を有し、

前記第1の半導体領域は、第1の結晶質半導体領域と第1の非晶質半導体領域とを有し、

前記第1の結晶質半導体領域の占める割合は、前記第1の非晶質半導体領域の占める割合よりも大きく、

前記第2の半導体領域は、第2の結晶質半導体領域と第2の非晶質半導体領域とを有し、

前記第2の非晶質半導体領域の占める割合は、前記第2の結晶質半導体領域の占める割合よりも大きく、

前記第2の結晶質半導体領域は、放射状結晶と、針状の成長端を有する結晶とを有することを特徴とする光電変換装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

**【0001】**

光電変換装置および光電変換装置の製造方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

安価な光電変換装置を製造できるとして、非晶質シリコン薄膜を用いた光電変換装置などの研究が進められてきた。

**【0003】**

非晶質シリコン薄膜を用いた光電変換装置は、プラズマCVD装置などによって、容易に製造することができる。そのため、単結晶シリコンを用いた所謂バルク型光電変換装置に比べて、原料や製造にかかるコストを低減することができるとされてきた。

10

**【0004】**

しかし、非晶質シリコン薄膜を用いた光電変換装置は、長時間強い光（例えば真夏の太陽下）に曝され続けると非晶質シリコン薄膜中にダングリングボンドなどの欠陥が増加し、該欠陥に光生成キャリア（電子と正孔）がトラップされてしまうなどして変換効率が極度に低下する問題があった。この問題は、ステブラー・ロンスキー効果と呼ばれる光劣化の問題として知られ、非晶質シリコン薄膜を用いた光電変換装置の普及拡大に対する障壁となっていた。

**【0005】**

また、高変換効率を達成できるとして、非晶質シリコン薄膜と微結晶シリコン薄膜を積層したタンデム構造の光電変換装置が開発されている。短波長感度を有する非晶質シリコン薄膜と、長波長感度を有する微結晶シリコン薄膜とを積層することで、光の吸収波長域を拡げ、変換効率の向上を図らんとするものである（例えば、特許文献1参照）。

20

**【0006】**

さらに、タンデム構造のトップセルを形成する非晶質シリコン薄膜の光劣化を防止し、高変換効率化を図ることが提案されている（例えば、特許文献2参照）。非晶質シリコン薄膜を用いて形成するトップセルと微結晶シリコン薄膜を用いて形成するボトムセルの間に、開口部が設けられた金属の中間層を設ける。金属の中間層は光を反射するため、非晶質シリコン薄膜に光を高効率に供給することができ、非晶質シリコン薄膜を薄膜化できる。さらに、非晶質シリコン薄膜を薄膜化することで、非晶質i層内の内部電界を強めて光劣化現象を緩和できるとしている。

30

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0007】**

【特許文献1】特開昭60-240167号公報

【特許文献2】特開2004-071716号公報

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0008】**

非晶質シリコン薄膜を用いたユニットセルと微結晶シリコン薄膜を用いたユニットセルとを積層させたタンデム構造とすることで、光劣化による変換効率の低下を補うように初期変換効率を向上させることができる。しかしながら、非晶質シリコン薄膜を用いたユニットセルと、微結晶シリコン薄膜を用いたユニットセルとをそれぞれ形成する必要があり、工程が増加してしまう。

40

**【0009】**

また、非晶質シリコン薄膜を用いたユニットセルでは、ダングリングボンドなどの欠陥が多いため、光生成キャリアが欠陥にトラップされ、変換効率が低下する問題がある。上述の特許文献2のように中間層を設けることで光劣化現象の緩和を図ることもできるが、中間層を設けるという工程が増加してしまう。

**【0010】**

上述のような問題を鑑み、利用できる光の波長領域を拡げ、光電変換装置の変換効率を

50

高めることを目的の一とする。または、製造工程を複雑化させることなく、変換効率を高めることを目的の一とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

光電変換を行う層として、結晶質半導体と非晶質半導体とを含み、結晶質半導体の占める割合が非晶質半導体よりも多い領域と、非晶質半導体の占める割合が結晶質半導体よりも多い領域を含む半導体層を有する光電変換装置を提供する。また、非晶質半導体中には、放射状結晶と針状の成長端を有する結晶を混在して含む。

【0012】

本発明の例示的な一態様として、一導電型である第1不純物半導体層と、結晶質半導体の占める割合が非晶質半導体よりも多い第1半導体領域と、非晶質半導体の占める割合が結晶質半導体よりも多く、且つ非晶質半導体中に放射状結晶と針状の成長端を有する結晶が混在する第2半導体領域と、を含む半導体層と、第1不純物半導体層と逆の導電型である第2不純物半導体層と、が順に積層され半導体接合を構成するユニットセルを有する。

10

【0013】

本発明の例示的な一態様として、一導電型である第1不純物半導体層と、結晶質半導体と非晶質半導体とを含む半導体層と、第1不純物半導体層と逆の導電型である第2不純物半導体層と、が順に積層され半導体接合を構成するユニットセルを有し、結晶質半導体と非晶質半導体とを含む半導体層は、第1不純物半導体層側で結晶質半導体の占める割合が非晶質半導体よりも多く、第2不純物半導体層側で非晶質半導体の占める割合が結晶質半導体よりも多く、且つ非晶質半導体中に放射状結晶と針状の成長端を有する結晶が混在している。

20

【0014】

上記構成において、結晶質半導体は、微結晶半導体であることが好ましい。

【0015】

また、放射状結晶は、結晶核と、当該結晶核から放射状に延びた複数の部位を有しており、結晶核は単結晶半導体とし、放射状に延びた複数の部位は微結晶半導体とすることができる。

【0016】

また、針状の成長端を有する結晶は、微結晶半導体であることが好ましい。

30

【0017】

また、本発明の例示的な一態様として、基板上に第1電極を形成し、第1電極上に一導電型である第1不純物半導体層を形成し、第1不純物半導体層上に、微結晶半導体の生成が可能な混合比で半導体材料ガスと希釈ガスとを反応室内に導入してプラズマを生成し、第1不純物半導体層上に被膜の成膜を行うことで、結晶質半導体の占める割合が非晶質半導体よりも多い第1半導体領域を形成し、第1半導体領域上に半導体粒子を形成し、第1半導体領域および半導体粒子上に、成膜初期段階においては半導体材料ガスと希釈ガスを微結晶半導体の生成が可能な混合比として被膜の成膜を行い、段階的に半導体材料ガスの流量を増加させながら被膜の成膜を行い、成膜後期段階では半導体材料ガスと希釈ガスを非晶質半導体の生成が可能な混合比として成膜を行うことで、非晶質半導体の占める割合が結晶質半導体よりも多い第2半導体領域を形成して、結晶質半導体と非晶質半導体とを含む半導体層を形成し、当該半導体層上に、第1不純物半導体層と逆の導電型である第2不純物半導体層を形成し、第2不純物半導体層上に第2電極を形成する。

40

【0018】

上記構成において、第1半導体領域および半導体粒子上に第2半導体領域を形成することで、第2半導体領域中に、放射状に延びた複数の部位を有する結晶と針状の成長端を有する結晶とを形成する。

【0019】

また、半導体粒子としては、シリコン微粒子を用いることが好ましい。

【0020】

50

なお、本明細書において、「柱状結晶」とは、多数の結晶が集合した態様または個々の結晶の形状を示す。多数の結晶が集合した柱状結晶を構成する個々の結晶の形状または柱状結晶の形状としては、柱状、錐形状（成長方向に向かって広がっていく形状および成長方向に向かって狭まっていく形状を含む）のものを含み、円錐、円柱、角錐、または角柱などが挙げられる。柱状結晶は、太さや長さ（辺の長さ）など大きさが異なる結晶が集合して構成されていてもよい。個々の結晶の成長端は、平坦でもよく、盛り上がりあってもよく、尖っていてもよい。好ましくは、膜厚方向にほぼ平行に延びた結晶の集合とする。

#### 【0021】

また、本明細書で「放射状結晶」とは、任意の点を中心とし、中心から外側に向かって放射状に延びた複数の部位を有する結晶を示す。例えば、「放射状結晶」の形状は、「ウニ状」または栗の「イガ状」と表現することもできる。また、「放射状結晶」は、多数の結晶が集合した態様でもよい。多数の結晶が集合して「放射状結晶」を構成する場合、個々の結晶の形状は柱状、錐形状のものを含む。また、放射状に延びた複数の部位は、針状の成長端を有することが好ましい。

#### 【0022】

また、本明細書における「光電変換層」とは、光電効果（内部光電効果）を行う半導体層を含む他、内部電界や半導体接合を形成するために接合された不純物半導体層を含めたものをいう。すなわち、本明細書における光電変換層は、p i n接合などを代表例とする接合が形成された半導体層を示す。

#### 【0023】

また、本明細書における「p i n接合」は、光入射側からp型半導体層、i型半導体層、n型半導体層の積層順で配置されるものと、光入射側からn型半導体層、i型半導体層、p型半導体層の積層順で配置されるものを含むものとする。

#### 【0024】

また、本明細書において、「第1」、「第2」、「第3」などの数詞の付く用語は、要素を区別するために便宜的に付与しているものである。したがって、数的に限定するものではなく、配置および段階の順序を限定するものでもない。

#### 【発明の効果】

#### 【0025】

一導電型の不純物半導体層と前記一導電型とは逆の導電型の不純物半導体層との間に、非晶質半導体と結晶質半導体とを含む半導体層を設けることで、光の吸収波長領域を広げることができる。また、前記非晶質半導体中に、放射状結晶と針状の成長端を有する結晶とを混在して含ませることで、キャリアを効率よく収集することができる。以上により、光電変換効率の向上させることができる。

#### 【0026】

また、製造工程を複雑化させることなく、非晶質半導体と結晶質半導体とを含む半導体層を有する光電変換装置を製造することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0027】

【図1】光電変換装置の一態様を示す断面模式図。

【図2】光電変換装置の製造方法の一例を示す断面模式図。

【図3】光電変換装置モジュールの製造方法の一例を示す断面模式図。

【図4】光電変換装置モジュールの製造方法の一例を示す断面模式図。

【図5】断面S T E M像を示す図。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0028】

以下、開示される発明の実施の形態について、図面を用いて以下に説明する。但し、開示される発明は以下の説明に限定されず、その発明の趣旨およびその範囲から逸脱することなく、その形態および詳細をさまざまに変更し得ることは当業者であれば容易に理解される。したがって、開示される発明は以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈さ

10

20

30

40

50

れるものではない。以下に説明する実施の形態において、同じものを指す符号は異なる図面間で共通して用いる場合がある。

【0029】

(実施の形態1)

本発明の例示的な一実施形態を、図1、図2を参照して説明する。本形態に係る光電変換装置は、光電変換を行う半導体層と、該半導体層を支持する基板および付随する部材(電極など)から構成される。

【0030】

図1に示す光電変換装置100は、基板102上に設けられた第1電極104と第2電極126との間に、ユニットセル110を有している。

10

【0031】

ユニットセル110は、第1電極104側から、一導電型である第1不純物半導体層112n、半導体層114i、および前記第1不純物半導体層112nと逆の導電型である第2不純物半導体層124pが順に形成されている。第1不純物半導体層112n、半導体層114i、および第2不純物半導体層124pにより、pin接合に代表される半導体接合が形成されている。

【0032】

半導体層114iは、第1不純物半導体層112n側で結晶質半導体の占める割合が非晶質半導体よりも多く、第2不純物半導体層124p側で非晶質半導体の占める割合が結晶質半導体よりも多い。半導体層114iは、第1不純物半導体層112n側は柱状結晶115などの結晶質半導体で構成され、第2不純物半導体層124p側は非晶質構造122中に放射状結晶120および針状の成長端を有する結晶118が混在して構成されている。本形態では、半導体層114iの第1不純物半導体層112n側を第1半導体領域116とし、第2不純物半導体層124p側を第2半導体領域123とする。

20

【0033】

第1半導体領域116は、結晶質半導体として微結晶半導体(代表的には微結晶シリコン)、で形成されることが好ましい。また、図1では、柱状結晶115からなる第1半導体領域116を形成する例を示している。柱状結晶115は、例えば柱状の成長構造をもつ微結晶半導体で形成される。また、成長方向に広がる或いは成長方向に狭まる錐形状の成長構造をもつ微結晶半導体で形成されてもよい。第1半導体領域116は、化学気相成長(CVD; Chemical Vapor Deposition)法、代表的にはプラズマCVD法により容易に形成することができる。

30

【0034】

第2半導体領域123は、非晶質構造122中に、放射状結晶120と針状の成長端を有する結晶118が混在している。第1半導体領域116上に放射状結晶120と針状の成長端を有する結晶118が設けられ、該放射状結晶120と針状の成長端を有する結晶118上および放射状結晶120と針状の成長端を有する結晶118との隙間を埋めるように非晶質構造122が設けられている。非晶質構造122は、非晶質半導体で形成され、代表的には非晶質シリコンで形成される。

40

【0035】

放射状結晶120は、結晶質半導体として微結晶半導体(代表的には微結晶シリコン)、多結晶半導体(代表的には多結晶シリコン)、または単結晶半導体(代表的には単結晶シリコン)で形成される。放射状結晶120は、半導体粒子(代表的にはシリコン微粒子)を核として結晶を成長させ、放射状に延びた複数の部位を形成して得ることができる。なお、放射状結晶120から放射状に延在する部位は、第1半導体領域116に入り込んでいてもよい。

【0036】

針状の成長端を有する結晶118は、結晶質半導体として微結晶半導体(代表的には微結晶シリコン)で形成されることが好ましい。針状の成長端を有する結晶118は、下方の第1半導体領域116を種結晶として結晶を成長させることで得ることができる。針状

50

の成長端を有する結晶 118 は、膜厚方向とほぼ平行に延びる構成となり、図 1 では柱状結晶 115 の成長方向とほぼ平行に延びる構成となる。

【0037】

半導体層 114i は、光電変換を行う主要な層である。ここで、半導体層 114i は、結晶質半導体からなる第 1 半導体領域 116 と、非晶質半導体中に結晶質半導体を有する第 2 半導体領域 123 で構成されている。結晶質半導体からなる第 1 半導体領域 116 は長波長感度を有し、非晶質半導体を含む第 2 半導体領域 123 は、第 1 半導体領域 116 よりも短波長感度を有する。そのため、半導体層 114i は、非晶質半導体のみ、または、結晶質半導体のみで形成されるよりも、吸収できる光の波長範囲が広くなり、変換効率を高めることができる。なお、非晶質半導体を含む第 2 半導体領域 123 側から光を入射させる構成とすることで、広範囲の波長の光を有効利用することができるため好ましい。10

【0038】

また、第 2 半導体領域 123 は、非晶質半導体で形成される非晶質構造 122 中に放射状結晶 120 および針状の成長端を有する結晶 118 が設けられた構成を有している。非晶質半導体中に結晶領域を存在させることで、非晶質半導体中に存在するダングリングボンドなどの欠陥に光生成キャリアがトラップされ変換効率が低下するのを防ぐことができる。

【0039】

また、第 2 半導体領域 123 は、非晶質構造 122 中に放射状結晶 120 を存在させることで、膜厚方向と平行でない方向に延びる結晶領域を形成することができる。非晶質構造 122 中に、さまざまな方向（四方八方）に延びる結晶領域を存在させることで、非晶質構造 122 で生成した光生成キャリアを効率良く集めることができ、変換効率を高めることができる。20

【0040】

なお、半導体層 114i は、導電型を付与する不純物元素を意図的に添加することなく形成する。または、導電型を付与する不純物元素が意図的あるいは非意図的に半導体層 114i に含まれていたとしても、第 1 不純物半導体層 112n および第 2 不純物半導体層 124p よりも低濃度に不純物元素が含まれているものとする。

【0041】

ここで、半導体層 114i の作製方法について、図 2 を用いて説明する。半導体層 114i は、初期段階で結晶質半導体からなる第 1 半導体領域 116 を形成し、後期段階で非晶質構造 122 中に放射状結晶 120 と針状の成長端を有する結晶 118 が混在する第 2 半導体領域 123 を形成する。30

【0042】

図 2 (A) は、第 1 不純物半導体層 112n 上に第 1 半導体領域 116 まで形成した状態を示している。第 1 半導体領域 116 は、結晶質半導体、代表的には微結晶半導体で形成する。

【0043】

微結晶半導体は、微結晶半導体の生成が可能な混合比（ガス流量比）で反応ガスを用いて、CVD 法、代表的にはプラズマ CVD 法により形成することができる。反応ガスとしては、半導体材料ガスと希釈ガスを用いる。微結晶半導体の生成が可能な比率に、半導体材料ガスと希釈ガスの混合比（ガス流量比）を制御することで、微結晶半導体を形成することができる。具体的には、微結晶半導体の生成が可能な混合比で半導体材料ガスと希釈ガスとを反応室内に導入してプラズマを生成し、被膜を成膜することで、微結晶半導体で形成される第 1 半導体領域 116 を形成することができる。例えば、半導体材料ガスに対して希釈ガスのガス流量比を 10 倍以上 200 倍以下、好ましくは 50 倍以上 150 倍以下とする反応ガスを用いて、微結晶半導体を形成することができる。なお、本明細書におけるガス流量比とは、反応室内に供給するガスの流量比である。40

【0044】

半導体材料ガスとしては、シラン、ジシランに代表される水素化シリコン、SiH<sub>2</sub>C50

$\text{H}_2$ 、 $\text{SiHCl}_3$ 、 $\text{SiCl}_4$ 等の塩化シリコン、又は $\text{SiF}_4$ 等のフッ化シリコンなどが挙げられる。希釈ガスとしては、代表的には水素が挙げられる。その他、希釈ガスとして、ヘリウム、アルゴン、クリプトン、ネオンなどの希ガスが挙げられる。希釈ガスは、水素、希ガス、または水素と希ガスを組み合わせて用いることができ、複数の種類の希ガスを組み合わせて用いてもよい。

#### 【0045】

微結晶半導体は、上記反応ガスを用い、電力周波数 $1\text{MHz}$ 以上 $200\text{MHz}$ 以下の高周波電力を印加してプラズマを生成するプラズマCVD装置により形成することができる。また、高周波電力に代えて電力周波数 $1\text{GHz}$ 以上 $5\text{GHz}$ 以下、代表的には $2.45\text{GHz}$ のマイクロ波電力を印加しても良い。例えば、プラズマCVD装置の反応室内において、水素化シリコン（代表的にはシラン）と水素とを混合し、グロー放電プラズマにより形成することができる。グロー放電プラズマの生成は、 $1\text{MHz}$ 以上 $20\text{MHz}$ 以下、代表的には $13.56\text{MHz}$ の高周波電力、又は $20\text{MHz}$ より大きく $120\text{MHz}$ 程度までのVHF帯の高周波電力、代表的には $27.12\text{MHz}$ 、 $60\text{MHz}$ を印加することで行われる。また、パルス変調した電力（高周波電力）を印加してプラズマを生成するプラズマCVD装置を用いて、微結晶半導体を形成することもできる。

#### 【0046】

第1半導体領域116を形成する条件の一例を挙げる。ここでは、平行平板型プラズマCVD装置を用いて、柱状の成長構造をもつ微結晶半導体で第1半導体領域116を形成する例を挙げる。反応ガスの流量比は、シラン( $\text{SiH}_4$ )：水素( $\text{H}_2$ ) = 4 : 400 (sccm)とする。また、プラズマCVD装置において、発振周波数； $60\text{MHz}$ 、平行平板型電極に投入する電力； $15\text{W}$ 、反応室内圧力； $100\text{Pa}$ 、電極間隔； $20\text{mm}$ 、基板温度； $280$ とする。

#### 【0047】

なお、第1不純物半導体層112nとして微結晶半導体層を形成し、第1不純物半導体層112nを種結晶とさせることで、微結晶半導体からなる第1半導体領域116を容易に形成することができる。

#### 【0048】

次に、第1半導体領域116上に複数の半導体粒子117を形成する。図2(B)は、第1半導体領域116上に半導体粒子117を散布した状態を示している。

#### 【0049】

半導体粒子117は、結晶質半導体の粒子とする。具体的には、シリコンを主成分とする結晶微粒子が好ましい。例えば、シリコン微粒子（ナノシリコンとも言われる）、炭化シリコン微粒子などが挙げられ、単結晶シリコンの微粒子がより好ましい。半導体粒子117の大きさは、第2半導体領域123の厚さを超えない粒径とし、例えば $5\text{nm}$ 乃至 $100\text{nm}$ 、好ましくは $8\text{nm}$ 乃至 $15\text{nm}$ 程度とする。なお、半導体粒子117は、導電型を付与する不純物元素を意図的に含まない粒子を用いることができる。または、意図的あるいは非意図的に、導電型を付与する不純物元素を含む粒子を用いることもできる。例えば、半導体粒子117は、周期表第13族元素（例えば、ボロン、アルミニウム）、または、周期表第15族元素（例えば、リン、ヒ素、アンチモン）を含む粒子を用いる。

#### 【0050】

半導体粒子117は、第1半導体領域116上に付着させればよく、付着方法は特に限定されない。例えば、半導体粒子117は、粉末状態で第1半導体領域116上に付着させてもよく、溶液に分散させた状態で塗布することで付着させてもよい。

#### 【0051】

次に、第1半導体領域116および半導体粒子117上に半導体層を形成し、第2半導体領域123を形成して半導体層114iを得る。

#### 【0052】

図2(C)は、第1半導体領域116上に、非晶質構造122中に放射状結晶120と針状の成長端を有する結晶118が混在する第2半導体領域123を形成した状態を示し

10

20

30

40

50

ている。

【0053】

半導体粒子117が散布された第1半導体領域116上に半導体層を形成する。第1半導体領域116および半導体粒子117上に半導体層を成膜し、該成膜と同時に半導体粒子117と第1半導体領域116を構成する結晶質半導体(柱状結晶115)を結晶成長させて、放射状結晶120と針状の成長端を有する結晶118が非晶質構造122中に混在する第2半導体領域123を形成する。第1半導体領域116上に形成する半導体層は、成膜初期段階においては第1半導体領域116を形成する際と同程度の流量比で反応ガス(半導体材料ガスと希釈ガス)を反応室内に導入し、段階的に反応室内に導入する半導体材料ガスの流量を希釈ガスに対して増加させながら被膜を成膜する。半導体材料ガスを増加させながらの被膜の成膜は、プラズマの生成を止めずに行う。具体的には、成膜初期段階においては、微結晶半導体の生成が可能な混合比で半導体材料ガスと希釈ガスとを反応室内に導入し、プラズマを生成して被膜を成膜し、段階的に反応室内に導入する半導体材料ガスの流量を希釈ガスに対して増加させながら被膜の成膜を続け、成膜後期段階においては非晶質半導体の生成が可能な混合比まで半導体材料ガスの流量を増加させる。このように成膜することで、非晶質半導体の占める割合が結晶質半導体よりも多く、且つ非晶質半導体中に放射状に延びた複数の部位を有する結晶(放射状結晶)と針状の成長端を有する結晶が存在する半導体領域を形成することができる。なお、上記成膜初期段階においては、第1半導体領域116と同様に、微結晶半導体が成長しうる。

【0054】

希釈ガスに対する半導体材料ガスの流量比を増加させることで、非晶質半導体の成長が支配的になり、膜厚が増加するにつれて非晶質構造(非晶質半導体)が占める割合が増加する。また、微結晶半導体などの結晶質半導体と比較して、非晶質半導体の成長速度の方が早いため、膜厚が増加するにつれて、放射状結晶120と針状の成長端を有する結晶118が非晶質構造122に埋設されるようになる。

【0055】

放射状結晶120は、第1半導体領域116および半導体粒子117上に半導体層を成膜し、該成膜と同時に半導体粒子117を結晶成長させることで得ることができる。放射状結晶120の放射状に延びた複数の部位(放射状結晶120をウニ状の結晶と表現すれば棘部に相当する)は、結晶質半導体であり、微結晶半導体、多結晶半導体、または単結晶半導体からなる。

【0056】

針状の成長端を有する結晶118は、第1半導体領域116上に半導体層を成膜し、該成膜と同時に第1半導体領域116を結晶成長させることで得ることができる。針状の成長端を有する結晶118は、第1半導体領域116上に成膜される半導体層中において、第1半導体領域116を構成する柱状結晶115を維持して成長し続けた結晶とも言える。なお、針状の成長端を有する結晶118は、半導体材料ガスの流量の増加に伴い、非晶質半導体の成長が支配的になって非晶質構造122に埋設されるため、成長端が針状となる。

【0057】

第2半導体領域123を形成する条件の一例を挙げる。反応ガスの流量比は、成膜開始はシラン:水素=6:400(sccm)とし、成膜終了はシラン:水素=42:400(sccm)とする。ここでは、半導体材料ガスであるシランの流量を2sccm固定で加算して段階的に増加させる。また、各ステップにおいて成膜時間を5分間設ける。具体的には、成膜開始のシランの流量を6sccmとして5分間成膜し、次にシランの流量を2sccm増加(つまり8sccmとする)させて5分間成膜し、と繰り返し、シランの流量を42sccmに増加させるまで、シランの流量を2sccm増加して5分間の成膜、というステップを繰り返して半導体層を成膜する。なお、半導体材料ガスと希釈ガスとの流量比以外は、上述した第1半導体領域116を形成する条件の一例と同じとし、平行平板型プラズマCVD装置を用いて形成する。

10

20

30

40

50

## 【0058】

非晶質構造 122 を形成する非晶質半導体と、放射状結晶 120 を形成する結晶質半導体および針状の成長端を有する結晶 118 を形成する結晶質半導体の割合は、各種ガスの流量比や、印加する電力などの成膜条件を変えることで、制御することができる。第2半導体領域 123 では、非晶質構造 122 を形成する非晶質半導体における光の吸収および光生成キャリアの生成を支配的にする。そのため、第2半導体領域 123 全体を平均化した場合に、非晶質半導体の占める割合が結晶質半導体よりも多くなるようになる。

## 【0059】

以上のように、CVD法による半導体層の成膜、半導体粒子の散布、およびCVD法による半導体層の成膜という簡便な製造プロセスで、本形態に係る半導体層 114i を得る 10 ことができる。

## 【0060】

なお、第1半導体領域 116 上に半導体層を成膜する際、反応ガスの流量比を制御することで針状の成長端を有する結晶 118 の割合を増やすことができる。半導体粒子 117 を形成しなくとも、半導体粒子 117 がある場合と同じような割合で結晶質半導体を形成することは可能である。しかし、半導体粒子 117 がある場合と比較して、希釈ガスに対する半導体材料ガスの流量の増加分を低く抑えなければならず、成膜速度が遅くなってしまう。また、半導体粒子 117 がない場合は、膜厚方向と平行でない方向に結晶成長させることが難しい。そのため、結晶質半導体からなる部位が四方八方に延びている放射状結晶 120 を有する場合と比較して、光生成キャリアの収集効率が低下する恐れがある。したがって、本形態のように、半導体層 114i の成膜中に半導体粒子 117 を散布させ、放射状結晶 120 を形成することが好ましい。半導体粒子 117 が擬似的な結晶核（種結晶）となり、第2半導体領域 123 中の結晶質半導体の割合を容易に増やすことができる。 20

## 【0061】

図1に示す光電変換装置 100において、一導電型である第1不純物半導体層 112n 、第1不純物半導体層 112n と逆の導電型である第2不純物半導体層 124p は、一方が p 型を付与する不純物元素を含む半導体層であり、他方が n 型を付与する不純物元素を含む半導体層である。本形態では、第2半導体領域 123 側から光が入射される構成について説明するため、第1不純物半導体層 112n は n 型半導体層、第2不純物半導体層 124p は p 型半導体層とする。p 型を付与する不純物元素としては、代表的には周期表第 13 族元素であるボロンまたはアルミニウムなどが挙げられる。n 型を付与する不純物元素としては、代表的には周期表第 15 族元素であるリン、ヒ素、またはアンチモンなどが挙げられる。また、第1不純物半導体層 112n 、第2不純物半導体層 124p は、非晶質半導体（具体的には非晶質シリコン、非晶質シリコンカーバイトなど）、または微結晶半導体（具体的には微結晶シリコンなど）で形成する。 30

## 【0062】

ユニットセル 110 を挟持する一対の電極である第1電極 104 と第2電極 126 は、透光性を有する電極、または透光性を有する電極と反射電極を組み合わせて形成する。透光性を有する電極は、酸化インジウム、酸化インジウムスズ合金（ITO）、酸化亜鉛、またはインジウムとガリウムと亜鉛を含む酸化物半導体（In-Ga-Zn-O 系のアモルファス酸化物半導体（a-IGZO））などの導電材料あるいは導電性高分子材料を用いて形成する。また、金属の導電材料を用いて極薄膜を形成し、透光性を有する電極を形成することができる。反射電極は、アルミニウム、銀、チタン、タンタル、または銅などの導電材料を用いて形成する。第1電極 104 と第2電極 126 は、少なくとも一方は透光性を有する電極を形成する。本形態では、第2半導体領域 123 側から光が入射される構成について説明するため、第2電極 126 は透光性を有する電極とする。また、第1電極 104 は、反射電極を形成することが好ましい。 40

## 【0063】

基板 102 は、光電変換を行う半導体層および付随する部材を支持するものであり、本 50

形態に係る光電変換装置の製造プロセスに耐えるものであれば特に限定されない。例えば、基板 102 としては、青板ガラス、白板ガラス、鉛ガラス、強化ガラス或いはセラミックガラスなど市販されている様々なガラス板、アルミニノシリケートガラス或いはバリウムホウケイ酸ガラスなどの無アルカリガラス基板などのガラス基板、石英基板、セラミック基板などが挙げられる。好ましくは、ガラス基板を用いることで、低コスト化、および大面积化を図ることができる。

【0064】

次に、光電変換装置 100 の製造方法について説明する。なお、本形態では、支持基板となる基板 102 と対向する方向（逆の方向）から光を入射する構成について説明する。

【0065】

基板 102 上に第 1 電極 104 を形成する。

【0066】

第 1 電極 104 は、スパッタリング法、蒸着法などにより、アルミニウム、銀、チタン、タンタル、または銅などの導電材料を用いて形成する。

【0067】

第 1 電極 104 上に第 1 不純物半導体層 112n、半導体層 114i、および第 2 不純物半導体層 124p を順に形成する。第 1 不純物半導体層 112n、半導体層 114i、第 2 不純物半導体層 124p の厚さは特に限定されるものではないが、例えば、第 1 不純物半導体層 112n は厚さ 10nm 乃至 100nm の n 型半導体層で形成し、半導体層 114i は厚さ 100nm 乃至 2000nm の半導体層で形成し、第 2 不純物半導体層 124p は厚さ 10nm 乃至 100nm 乃至の p 型半導体層で形成する。

【0068】

第 1 不純物半導体層 112n および第 2 不純物半導体層 124p は、半導体材料ガスと希釈ガスを反応ガスとし、該反応ガスにドーピングガスを添加して用い、CVD 法、代表的にはプラズマ CVD 法により形成する。ドーピングガスとしては、n 型を付与する不純物元素（代表的には周期表第 15 族元素であるリン、ヒ素、或いはアンチモンなど）または p 型を付与する不純物元素（代表的には周期表第 13 族元素であるボロン、或いはアルミニウムなど）を含むガスを用いる。

【0069】

第 1 不純物半導体層 112n および第 2 不純物半導体層 124p の一方は n 型半導体層を形成し、他方は p 型半導体層を形成する。本形態では、第 1 不純物半導体層 112n として n 型半導体層を形成し、例えばフォスフィンをドーピングガスとして反応ガスに添加することで n 型の半導体層を形成する。また、第 2 不純物半導体層 124p として p 型半導体層を形成し、例えばジボランをドーピングガスとして反応ガスに添加することで p 型の半導体層を形成する。

【0070】

半導体層 114i は、初期段階として結晶質半導体からなる第 1 半導体領域 116 を形成する。第 1 半導体領域 116 上に半導体粒子を形成した後に、後期段階として希釈ガスに対する半導体材料ガスの流量を増加させるように反応ガスの流量比を制御して半導体層を成膜することで、非晶質構造 122 中に放射状結晶 120 と針状の成長端を有する結晶 118 が混在する第 2 半導体領域 123 が形成される。

【0071】

第 2 不純物半導体層 124p 上に、第 2 電極 126 を形成する。

【0072】

第 2 電極 126 は、スパッタリング法、蒸着法などにより、酸化インジウム、酸化インジウムスズ合金、酸化亜鉛、またはインジウムとガリウムと亜鉛を含む酸化物半導体（In-Ga-Zn-O 系のアモルファス酸化物半導体（a-IGZO））などの導電材料を用いて形成する。また、第 2 電極 126 は、液滴吐出法などにより、導電性高分子材料を用いて形成することができる。

【0073】

10

20

30

40

50

なお、光を入射させる方向などにより、第1電極および第2電極の電極材料、第1不純物半導体層112nおよび第2不純物半導体層124pの導電型など適宜変更させることができる。

【0074】

光電変換を行う主要な層として、結晶質半導体からなる半導体領域と、非晶質構造中に結晶質半導体領域が混在する半導体領域と、を含む層を設けることで、結晶質半導体と非晶質半導体の相乗効果を発揮させる光電変換装置を得ることができる。結晶質半導体は長波長感度を有し、非晶質半導体は短波長感度を有するため、光の吸収波長域を広げることができ、高効率な光電変換装置とすることができます。また、非晶質半導体中に放射状結晶および針状の成長端を有する結晶が混在する構成であるため、非晶質半導体で生成されたキャリアを効率良く収集することができる。さらに、簡便な製造プロセスで形成できるため、製造工程を複雑化させることなく、高効率な光電変換装置を提供することが可能になる。

10

【0075】

なお、本実施の形態で示す構成は、本明細書の他の実施の形態で示す構成と適宜組み合わせて行うことができる。

【0076】

(実施の形態2)

本発明の例示的な一実施形態を、図3、図4を参照して説明する。本形態では、同一基板上に複数の光電変換セルを配置し、該複数の光電変換セルを直列接続して光電変換装置を集積化する、集積型光電変換装置(光電変換装置モジュール)の例を説明する。なお、光電変換セルは少なくとも1つ以上のユニットセルを有するものとする。図3、図4では1つのユニットセルで構成されるシングル型を説明するが、ユニットセルを2層以上積層したスタック型(タンデム型を含む)などを適用してもよい。以下、集積型光電変換装置の製造工程および構成の概略について説明する。

20

【0077】

図3(A)において、基板302上に第1電極層303を設ける。或いは第1電極層303を備えた基板302を用意する。第1電極層303は、スパッタリング法、蒸着法、または印刷法などにより、アルミニウム、銀、チタン、タンタル、または銅などの導電材料を用いて、反射電極を形成する。

30

【0078】

第1電極層303上に、第1不純物半導体層311、半導体層313、第2不純物半導体層323を順に積層して半導体接合(代表的にはpin接合)を形成する。第1不純物半導体層311、半導体層313、および第2不純物半導体層323が順に形成された積層体としては、上記実施の形態1で説明したユニットセル110を適用することができる。

【0079】

第1不純物半導体層311および第2不純物半導体層323はCVD法(代表的にはプラズマCVD法)により形成する。例えば、第1不純物半導体層311としてn型半導体層、第2不純物半導体層323としてp型半導体層を形成する。

40

【0080】

半導体層313は、第1不純物半導体層311側に結晶質半導体が非晶質半導体の占める割合よりも多い第1半導体領域316と、第2不純物半導体層323側に非晶質半導体が結晶質半導体の占める割合よりも多い第2半導体領域325が形成されている。半導体層313は、反応ガスとして用いる半導体材料ガスと希釈ガスの流量比を制御しつつプラズマCVD法により形成し、途中でシリコン粒子を形成することで、得ることができる。

【0081】

半導体層313は、上記実施の形態で説明した半導体層114iと同様に形成し、第2半導体領域325には非晶質構造中に放射状結晶320と針状の成長端を有する結晶318が混在している。針状の成長端を有する結晶318は、第2不純物半導体層323に到

50

達するまで成長していくてもよい。なお、半導体層 313 は、導電型を付与する不純物元素を意図的に添加することなく形成する。または、意図的あるいは非意図的に、半導体層 313 に導電型を付与する不純物元素が含まれていたとしても、第 1 不純物半導体層 311 および第 2 不純物半導体層 323 よりも低濃度とする。

【0082】

次に、第 1 不純物半導体層 311、半導体層 313、第 2 不純物半導体層 323 を順に形成した積層体を素子分離して、複数のユニットセルを形成する。

【0083】

図 3 (B) に示すように、第 1 不純物半導体層 311、半導体層 313、および第 2 不純物半導体層 323 の積層体と第 1 電極層 303 を貫通する開口を形成し、素子分離されたユニットセルを形成する。例えば、レーザ加工法により開口を形成する。

【0084】

図 3 (B) には、開口 351a、開口 351b、開口 351c、・・・、開口 351n + 1、開口 353a、開口 353b、開口 353c、・・・、開口 353n を形成する例を示している。開口 351a ~ 351n + 1 は絶縁分離用に設けられ、該開口 351a ~ 351n + 1 により素子分離されたユニットセル 310a、ユニットセル 310b、・・・、ユニットセル 310n が形成される。開口 353a、開口 353b、開口 353c、・・・、開口 353n は、分離された第 1 電極 304a ~ 第 1 電極 304n と、後に形成される第 2 電極との接続を形成するために設ける。

【0085】

ユニットセル 310a は、第 1 不純物半導体層 312a、半導体層 314a、および第 2 不純物半導体層 324a の積層体で形成される。同様に、ユニットセル 310b は第 1 不純物半導体層 312b、半導体層 314b、および第 2 不純物半導体層 324b の積層体で形成され、・・・、ユニットセル 310n は第 1 不純物半導体層 312n、半導体層 314n、および第 2 不純物半導体層 324n で形成される。また、開口 351a ~ 351n + 1 により第 1 電極層 303 も分離され、第 1 電極 304a、第 1 電極 304b、・・・、第 1 電極 304n が形成される。

【0086】

なお、図 3 では、1 つのユニットセルで構成されるシングル型を示すが、上述したように、ユニットセルを積層してスタック型とすることができます。スタック型とする場合、少なくとも 1 つのユニットセルとして、結晶質半導体の占める割合が非晶質半導体よりも多い領域と、非晶質半導体の占める割合が結晶質半導体よりも多く、且つ非晶質半導体中に放射状結晶と針状の成長端を有する結晶が混在している領域とを含む半導体層を有するユニットセル（例えば、上記実施の形態 1 で示すユニットセル 110）を備えるものとする。例えば、上記ユニットセル 110 と、微結晶半導体で形成される i 層を含む p-i-n 接合を有するユニットセルとの積層、非晶質半導体で形成される i 層を含む p-i-n 接合を有するユニットセルとの積層、あるいは単結晶半導体で形成される i 層を含む p-i-n 接合を有するユニットセルとの積層、またはこれらを組み合わせた積層などが挙げられる。また、上記ユニットセル 110 を複数積層してもよい。

【0087】

開口を形成するためのレーザ加工法に用いるレーザの種類は限定されるものではないが、Nd-YAG レーザやエキシマレーザなどを用いることが好ましい。第 1 電極層 303 と、該第 1 電極層 303 上に半導体層（第 1 不純物半導体層 311、半導体層 313、および第 2 不純物半導体層 323）が積層された状態でレーザ加工を行うことにより、加工時に第 1 電極層 303 が基板 302 から剥離することを防ぐことができる。これは、第 1 電極層 303 に直接レーザビームを照射すると、第 1 電極層 303 が剥がれる、或いは、アブレーションしやすいため効果的である。

【0088】

図 3 (C) に示すように、開口 351a ~ 開口 351n + 1 を充填し、且つ開口 351a ~ 開口 351n + 1 の上端部およびその近傍を覆う絶縁層 355a、絶縁層 355b、

10

20

30

40

50

絶縁層 355c、・・・、絶縁層 355n、絶縁層 355n+1 を形成する。絶縁層 355a～絶縁層 355n+1 は、スクリーン印刷法により、アクリル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂などの絶縁性のある樹脂材料を用いて形成することができる。例えば、フェノキシ樹脂にシクロヘキサン、イソホロン、高抵抗カーボンブラック、アエロジル、分散剤、消泡剤、およびレベリング剤を混合させた樹脂組成物を用い、開口 351a～開口 351n+1 を充填するように、絶縁樹脂パターンをスクリーン印刷法により形成する。絶縁樹脂パターンを形成した後、例えば 160 に設定したオーブン中にて 20 分間熱硬化させることで、絶縁層 355a～絶縁層 355n+1 を形成することができる。

## 【0089】

10

次に、図 4 (A) で示すように、第 2 電極 326a、第 2 電極 326b、・・・、第 2 電極 326n、第 2 電極 327 を形成する。ここまでで、第 1 電極 304a、ユニットセル 310a (第 1 不純物半導体層 312a、半導体層 314a、第 2 不純物半導体層 324a)、および第 2 電極 326a が順に積層された光電変換セル 360a、第 1 電極 304b、ユニットセル 310b (第 1 不純物半導体層 312b、半導体層 314b、第 2 不純物半導体層 324b)、および第 2 電極 326b が順に積層された光電変換セル 360b、・・・、第 1 電極 304n、ユニットセル 310n (第 1 不純物半導体層 312n、半導体層 314n、第 2 不純物半導体層 324n)、および第 2 電極 326n が順に積層された光電変換セル 360n が形成される。

## 【0090】

20

第 2 電極 326a～第 2 電極 326n、第 2 電極 327 は、スパッタリング法や蒸着法の他、吐出形成できる材料を用いてスクリーン印刷法、インクジェット法、ディスペンス法などの湿式法により形成する。第 2 電極 326a～第 2 電極 326n、第 2 電極 327 は、酸化インジウム、酸化インジウムスズ合金、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化インジウムスズ・酸化亜鉛合金、またはインジウムとガリウムと亜鉛を含む酸化物半導体 (In-Ga-Zn-O 系のアモルファス酸化物半導体 (a-IGZO)) などの導電材料あるいは導電性高分子材料を含む導電性組成物を用いて、透光性を有する電極を形成する。

## 【0091】

上記導電性組成物に含まれる導電性高分子としては、いわゆる 電子共役系導電性高分子が用いることができる。例えば、ポリアニリンおよび/またはその誘導体、ポリピロールおよび/またはその誘導体、ポリチオフェンおよび/またはその誘導体、これらの 2 種以上の共重合体などがあげられる。

30

## 【0092】

なお、上述の導電性高分子は、単独で導電性組成物として用いて第 2 電極 326a～326n、第 2 電極 327 を形成する。または、上述の導電性高分子は、有機樹脂を添加して性質を調整した導電性組成物として用いて第 2 電極 326a～326n、第 2 電極 327 を形成する。また、導電性組成物の電気伝導度を調整するために、導電性組成物にアクセプター性ドーパントまたはドナー性ドーパントをドーピングし、導電性組成物に含まれる共役系導電性高分子における共役電子の酸化還元電位を変化させてもよい。

## 【0093】

40

第 2 電極 326a～326n、第 2 電極 327 は、水または有機溶剤 (アルコール系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、炭化水素系溶剤、芳香族系溶剤など) などの溶媒に上述の導電性組成物を溶解させて、湿式法により形成することができる。溶媒の乾燥は、熱処理、減圧下での熱処理などで行う。また、上記導電性組成物に有機樹脂を添加して性質を調整している場合、添加された有機樹脂が熱硬化性の場合は溶媒乾燥後にさらなる加熱処理を行えばよく、有機樹脂が光硬化性の場合は溶媒乾燥後に光照射処理を行えばよい。

## 【0094】

また、第 2 電極 326a～326n、第 2 電極 327 は、有機化合物と、無機化合物と、を複合してなる複合透光性導電材料を用いることができる。なお「複合」とは、単に 2

50

つの材料を混合させるだけでなく、混合することによって2つ（或いは2つ以上）の材料間での電荷の授受が行われ得る状態になることを言う。

【0095】

上記複合透光性導電材料は、具体的には、正孔輸送性有機化合物と、該正孔輸送性有機化合物に対し電子受容性を示す金属酸化物とを含む複合材料を用いることが好ましい。複合透光性導電材料は、正孔輸送性有機化合物と、該正孔輸送性有機化合物に対し電子受容性を示す金属酸化物とを複合させることで、抵抗率を $1 \times 10^{-6}$  · cm以下とすることができます。正孔輸送性有機化合物とは、電子よりも正孔輸送性の高い物質を示し、好ましくは $10^{-6}$  cm<sup>2</sup> / Vsec以上 の正孔移動度を有する物質とする。具体的には、芳香族アミン化合物、カルバゾール誘導体、芳香族炭化水素、高分子化合物（オリゴマー、デンドリマー、ポリマー等）など、種々の化合物を用いることができる。また、金属酸化物としては、遷移金属酸化物が好ましく、周期表第4族乃至第8族に属する金属の酸化物であることが好ましい。具体的には、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化クロム、酸化モリブデン、酸化タンゲステン、酸化マンガン、または酸化レニウムは電子受容性が高いため好ましい。特に、酸化モリブデンは大気中でも安定であり、吸湿性が低く、扱いやすく好ましい。

【0096】

なお、上記複合透光性導電材料を用いた第2電極326a～第2電極326n、第2電極327は、湿式法、乾式法を問わず、どのような手法を用いて形成してもよい。例えば、上述した有機化合物と無機化合物との共蒸着により、複合透光性導電材料を用いた第2電極326a～第2電極326n、第2電極327を形成することができる。また、上述した有機化合物と金属アルコキシドを含む溶液を塗布し、焼成することによって、第2電極326a～第2電極326n、第2電極327を形成することもできる。

【0097】

複合透光性導電材料を用いて第2電極326a～第2電極326n、第2電極327を形成する場合、該複合透光性導電材料に含まれる有機化合物の種類を選択することにより、450nm乃至800nm程度の紫外領域～赤外領域の波長領域において、吸収ピークを有しない第2電極326a～第2電極326n、第2電極327を形成することができる。よって、第2電極326a～第2電極326n、第2電極327において半導体層314a～半導体層314nの吸収波長域にある光を効率よく透過させることができ、光電変換層での光吸収率を向上させることができる。

【0098】

図4(A)に示すように、第2電極326a～第2電極326nのそれぞれは、開口353b、開口353c、・・・、開口353nを介して、第1電極304b、・・・、第1電極304nのそれぞれと電気的に接続される。開口353b、開口353c、・・・、開口353nには、第2電極326a～第2電極326nと同一材料を充填する。このようにして、図4(A)では、光電変換セル360aの第2電極326aと、隣に配置された光電変換セル360bの第1電極304bと、が、電気的に接続される。同様に、光電変換セル360bの第2電極326bは、隣に配置された光電変換セルの第1電極と電気的に接続され、・・・、光電変換セル360n-1の第2電極326n-1は、隣に配置された光電変換セル360nの第1電極304nと電気的に接続される。つまり、光電変換セル360m (m = a, b, ・・・, n-1) の第2電極326mが隣に配置された光電変換セル360p (p = b, ・・・, n) の第1電極304pと電気的に接続され、光電変換セル360a、光電変換セル360b、・・・、光電変換セル360nは直列に電気的な接続を得る。

【0099】

第2電極327は、第1電極304aと電気的に接続されている。直列接続された光電変換セル360a、光電変換セル360b、・・・、光電変換セル360nにおいて、第2電極327は一方の取り出し電極となり、第2電極326nは他方の取り出し電極となる。第2電極327は、第1電極304a～第1電極304n側の取り出し電極となる。

10

20

30

40

50

## 【0100】

以上のようにして、同一基板302上に、第1電極304a、ユニットセル310a、および第2電極326aからなる光電変換セル360a、・・・、第1電極304n、ユニットセル310n、および第2電極326nからなる光電変換セル360nが形成される。光電変換セル360a～光電変換セル360nは、直列に電気的に接続されている。

## 【0101】

光電変換セル360a～光電変換セル360n上を覆うように、封止用の樹脂層380を形成する。樹脂層380は、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコーン樹脂を用いて形成すればよい。また、第2電極327上の樹脂層380に開口部382aを形成し、第2電極326n上の樹脂層380に開口部382bを形成する。第2電極327は、開口部382aで外部配線と接続することができる。第2電極327は、光電変換セルの第1電極側の取り出し電極となる。また、第2電極326nは、開口部382bで外部配線と接続することができる。第2電極326nは、光電変換セルの第2電極側の取り出し電極となる。

10

## 【0102】

結晶質半導体が非晶質半導体の占める割合よりも多い半導体領域と、非晶質半導体が結晶質半導体の占める割合よりも多い半導体領域と、で構成された半導体層を有する光電変換セルを用いて、集積型光電変換装置を製造することができる。各光電変換セルは、非晶質半導体と結晶質半導体が混在したi層を含むため、光の吸収波長域を拡げることができ、高効率化が図られている。また、非晶質半導体中には、放射状に成長した結晶と針状の成長端を有する結晶が混在しており、非晶質半導体で光生成されるキャリアも効率よく取り出すことができる。このような光電変換セルを集積化し、光電変換装置を製造することで、所望の電力（電流、電圧）を得ることができる。

20

## 【0103】

また、光電変換セルの主要部であり、半導体接合を形成する半導体層は、CVD装置による成膜、半導体粒子の散布、CVD装置による成膜、という簡便な製造プロセスで形成できる。製造工程を複雑化させることなく、高効率な光電変換装置を提供することができる。

## 【0104】

なお、本実施の形態で示す構成は、本明細書の他の実施の形態で示す構成と適宜組み合わせて行うことができる。

30

## 【実施例1】

## 【0105】

本実施例では、結晶質半導体が非晶質半導体の占める割合よりも多い半導体領域（第1半導体領域）と、非晶質半導体が結晶質半導体の占める割合よりも多い半導体領域（第2半導体領域）と、を含む半導体層が形成された試料を観察した結果を説明する。

## 【0106】

まず、観察した試料の作製方法について説明する。

## 【0107】

ガラス基板上に、平行平板型プラズマCVD装置により、シリコン層を形成した。シリコン層の作製条件は、以下の通りである。

40

反応ガス（流量比）；シラン：水素 = 4 : 400 (sccm)、

発振周波数；60MHz、

平行平板型電極に投入する電力；15W、

反応室内圧力；100Pa、

電極間隔；20mm、

基板温度；280

## 【0108】

シリコン層上にシリコン粒子を散布した。シリコン粒子は、p型の抵抗率3cm乃至7cmのものを用いた。シリコン粒子を散布した後、プラズマCVD装置を用いて水素

50

プラズマ処理を行った。水素プラズマ処理の条件は、以下の通りである。なお、水素プラズマ処理は、シリコン粒子表面の自然酸化層などを取り除くために行った。

反応ガス；水素 (H<sub>2</sub>) = 400 (sccm)

発振周波数；60MHz、

平行平板型電極に投入する電力；15W、

反応室内圧力；100Pa、

電極間隔；20mm、

基板温度；280

#### 【0109】

シリコン粒子を散布したシリコン層上に、平行平板型プラズマCVD装置により、シリコン層を形成した。シリコン層の作製条件は、以下の通りである。 10

反応ガス（流量比）；シラン：水素 = 6 : 400 (sccm) から 42 : 400 (sccm)。具体的には、シラン：水素 = 6 : 400 (sccm) で 5 分間成膜し、シラン：水素 = 8 : 400 (sccm) で 5 分間成膜し・・・シラン：水素 = 42 : 400 (sccm) で 5 分間成膜と、シラン流量を 2 sccm ずつ増加させ 5 分間の成膜を繰り返した。

発振周波数；60MHz、

平行平板型電極に投入する電力；15W、

反応室内圧力；100Pa、

電極間隔；20mm、

基板温度；280

#### 【0110】

以上により作製した試料の最上層に、観察の際にダメージが入るのを防ぐため、炭素膜を形成した。 20

#### 【0111】

図5は、走査透過電子顕微鏡（Scanning Transmission Electron Microscope；STEM）により、試料の断面を撮影した断面STEM像を示している。

#### 【0112】

図5からは、下層側と上層側で、結晶状態が異なるシリコン層1014が形成されている状態を観察することができる。下層側（図5中の1016）には、微結晶シリコンの集合（膜厚方向に、柱状に成長した微結晶シリコンの集合）を観察することができる。上層側（図5中の1023）には、放射状に成長した結晶（図5中の1020）と、針状の成長端を有する結晶（図5中の1018）を観察することができる。また、上層側（1023）の放射状に成長した結晶と針状の成長端を有する結晶を埋める領域は、非晶質シリコン1022で形成されている。 30

#### 【0113】

本実施例の結果により、微結晶シリコンで形成した結晶質半導体上に、非晶質シリコンで形成した非晶質半導体中に放射状に成長した結晶と針状の成長端を有する結晶が混在する半導体が形成された半導体層を形成可能であることが示された。また、シリコン粒子の散布および反応ガスの流量比制御で、放射状に成長した結晶および針状の成長端を有する結晶が形成可能であり、さらに結晶質半導体領域と非晶質半導体領域を含む半導体層を形成可能であることが示された。 40

#### 【符号の説明】

#### 【0114】

100 光電変換装置

102 基板

104 電極

110 ユニットセル

112 不純物半導体層

10

20

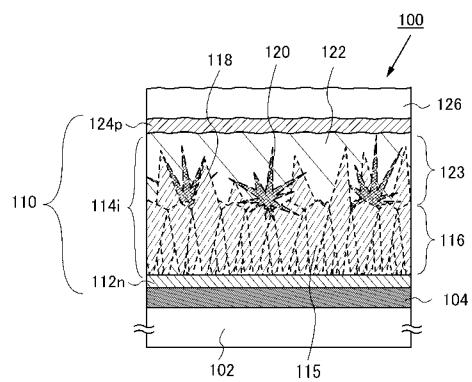
30

40

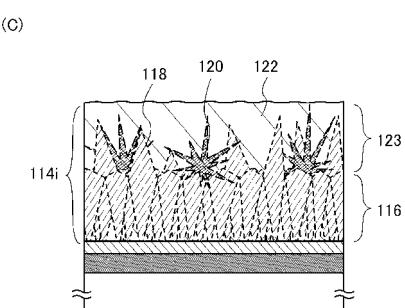
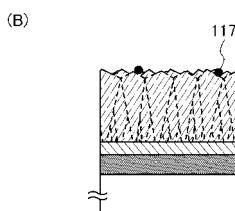
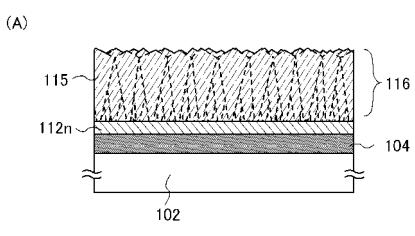
50

- 1 1 5 柱状結晶
- 1 1 6 半導体領域
- 1 1 7 半導体粒子
- 1 1 8 針状の成長端を有する結晶
- 1 2 0 放射状結晶
- 1 2 2 非晶質構造
- 1 2 3 半導体領域
- 1 2 4 不純物半導体層
- 1 2 6 電極

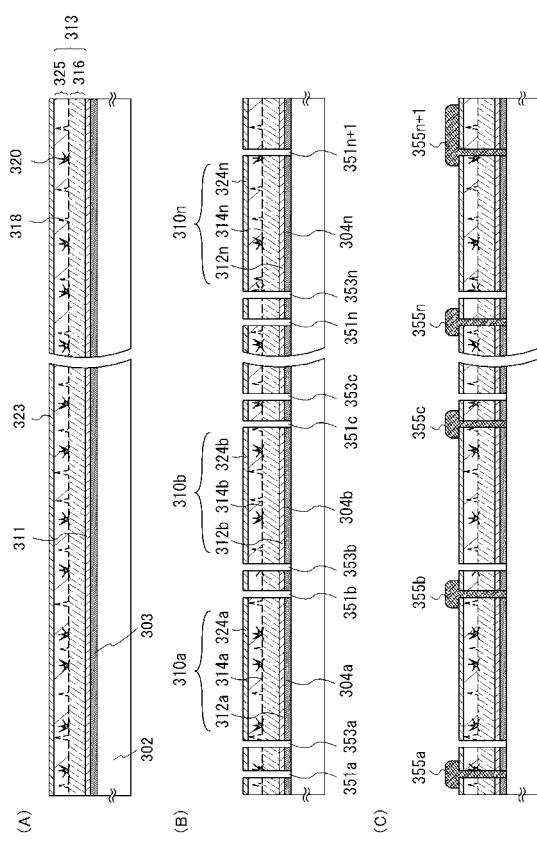
【図 1】



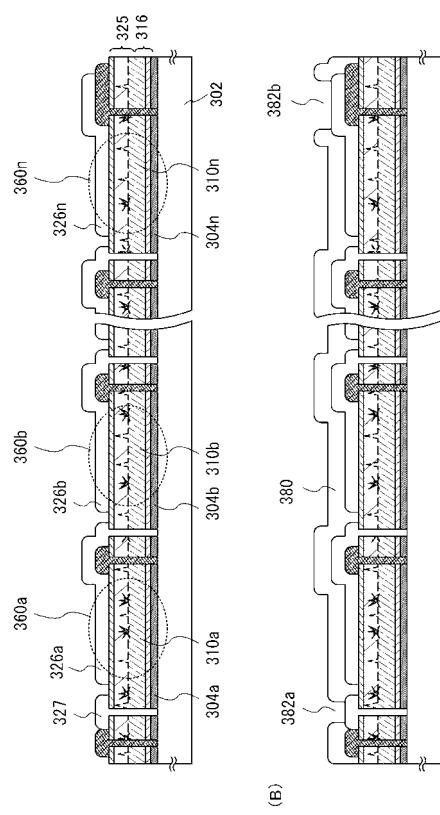
【図 2】



【図3】



【図4】



【図5】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭59-181581(JP,A)  
特開平09-232235(JP,A)  
特開2004-134432(JP,A)  
特開2002-270871(JP,A)  
特開2000-101109(JP,A)  
特開2001-053004(JP,A)  
特開2001-28453(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 31/02-31/0392, 31/06-31/078,  
31/18-31/20

JSTPlus (JDreamIII)  
JST580 (JDreamIII)