(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6125594号
(P6125594)

(45)発行日　平成29年5月10日(2017.5.10)　(24)登録日　平成29年4月14日(2017.4.14)

(51)Int.Cl.		F I		
H01L 31/0236	(2006.01)	H01L	31/04	280
H01L 31/068	(2012.01)	H01L	31/06	300
H01L 31/078	(2012.01)	H01L	31/06	600

請求項の数 4　(全 16 頁)

(21)出願番号　特願2015-216213(P2015-216213)
(22)出願日　平成27年11月3日(2015.11.3)
(62)分割の表示　特願2011-130935(P2011-130935)の分割
原出願日　平成23年6月13日(2011.6.13)
(65)公開番号　特開2016-15529(P2016-15529A)
(43)公開日　平成28年1月28日(2016.1.28)
審査請求日　平成27年11月16日(2015.11.16)
(31)優先権主張番号　特願2010-139999(P2010-139999)
(32)優先日　平成22年6月18日(2010.6.18)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(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
(72)発明者　堅石　李甫
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
(72)発明者　西田　治朗
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
(72)発明者　栗城　和貴
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

審査官　濱田　聖司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】光電変換装置の作製方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
電極上の混合層と、
前記混合層上の第１の導電型を有する第１の結晶性半導体領域と、
前記第１の結晶性半導体領域上の、第２の導電型を有する第２の結晶性半導体領域と、
前記第２の結晶性半導体領域上の、第３の導電型を有する第１の半導体領域と、
前記第１の半導体領域上の、真性である第２の半導体領域と、
前記第２の半導体領域上の、第４の導電型を有する第３の半導体領域と、を有し、
前記第１の結晶性半導体領域は、第１の導電型を有する第３の結晶性半導体領域と、前記第３の結晶性半導体領域上の、第１の導電型を有する結晶性半導体で形成された複数のウィスカーと、を有し、
前記第３の半導体領域は、凹凸状の表面を有する光電変換装置の作製方法であって、
前記第１の結晶性半導体領域は、原料ガスとして、シリコンを含む体積性ガス及びジボランを用いて、成膜温度５５０度より高い温度で、ＬＰＣＶＤ法により形成され、
前記混合層は、前記第１の結晶性半導体領域が形成される際に、前記電極に、前記原料ガスのシリコンが拡散することで形成されることを特徴とする光電変換装置の作製方法。
【請求項２】
請求項１において、
前記第１の結晶性半導体領域及び前記第１の半導体領域は、ｎ型半導体領域又はｐ型半導体領域の一方であり、

前記第２の結晶性半導体領域及び前記第３の半導体領域は、ｎ型半導体領域又はｐ型半導体領域の他方であることを特徴とする光電変換装置の作製方法。
【請求項３】
請求項１又は請求項２において、
前記ウィスカーの軸の方向は、不揃いであることを特徴とする光電変換装置の作製方法。
【請求項４】
請求項１乃至３のいずれか一項において、
前記ウィスカーの軸の方向は、前記電極の法線方向であることを特徴とする光電変換装置の作製方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、光電変換装置及びその作製方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、地球温暖化対策として、発電時に二酸化炭素の排出の無い発電手段である光電変換装置が注目されている。その代表例としては、屋外において太陽光で発電する住宅用等の電力供給用太陽電池が知られている。この様な太陽電池には、主に単結晶シリコンや多結晶シリコンなどの結晶性シリコン太陽電池が用いられている。
【０００３】
単結晶シリコン基板や多結晶シリコン基板を用いた太陽電池の表面は、表面反射を低減するために凹凸構造が形成されている。シリコン基板の表面に形成される凹凸構造は、シリコン基板をＮａＯＨなどのアルカリ溶液でエッチングして形成される。アルカリ溶液は、シリコンの結晶面方位に対してエッチング速度が異なるため、例えば（１００）面のシリコン基板を用いれば、ピラミッド型の凹凸構造が形成される。
【０００４】
上記のような凹凸構造は太陽電池の表面反射を低減することができるが、エッチングのために用いるアルカリ溶液はシリコン半導体の汚染源にもなる。また、アルカリ溶液の濃度や温度によってエッチング特性が大幅に異なるので、シリコン基板の表面に凹凸構造を再現性良く作り込むのには困難が伴う。そのために、レーザ加工技術と化学エッチングを組み合わせた方法が開示されている（例えば、特許文献１参照）。
【０００５】
一方、シリコンなどの半導体薄膜を光電変換層とする太陽電池では、上記のようなアルカリ溶液を用いたエッチングでシリコン薄膜の表面に凹凸構造を作り込むことは困難である。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００６】
【特許文献１】特開２００３－２５８２８５号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
いずれにしても、シリコン基板の表面に凹凸構造を形成するために、シリコン基板自体をエッチングする方法は、凹凸形状の制御性に問題があり、太陽電池の特性にも影響を与えるので好ましくない。また、シリコン基板のエッチングのためにアルカリ溶液や、多量の洗浄水が必要となり、シリコン基板の汚染にも注意を払う必要があるため、生産性の観点からも好ましくない。
【０００８】
そこで、本発明の一形態は、新しい反射防止構造を有する光電変換装置を提供することを

課題とする。
【課題を解決するための手段】
【０００９】
本発明の一形態は、半導体基板または半導体膜の表面をエッチングして反射防止構造を形成するのではなく、半導体表面に同種または異種の半導体を成長させて凹凸構造とすることを要旨とする。
【００１０】
例えば、光電変換装置の光入射面側に、表面に複数の突起部を有する半導体層を設けることで、表面反射を大幅に低減する。かかる構造は、気相成長法で作製することができるので、半導体を汚染することがない。
【００１１】
気相成長法によれば、ウィスカーを複数有する半導体層を成長させることが可能であり、これによって光電変換装置の反射防止構造を形成することができる。
【００１２】
また、本発明の一形態は、導電層上に設けられ、第１の導電型を付与する不純物元素を有する結晶性半導体で形成された複数のウィスカーを有することにより凹凸表面を有する第１の導電型である結晶性半導体領域と、凹凸表面を有する第１の導電型である結晶性半導体領域の該凹凸面を被覆するように設けられた第１の導電型とは逆の第２の導電型である結晶性半導体領域とを有する光電変換装置である。
【００１３】
また、本発明の一形態は、導電層上に設けられる第１の導電型である結晶性半導体領域と、第１の導電型である結晶性半導体領域上に設けられ、第２の導電型を付与する不純物元素を有する結晶性半導体で形成された複数のウィスカーを有することにより凹凸表面を有し、第１の導電型とは逆の第２の導電型である結晶性半導体領域とを有する光電変換装置である。
【００１４】
また、本発明の一形態は、電極上に積層された第１の導電型である結晶性半導体領域、及び第２の導電型である結晶性半導体領域を有し、第１の導電型である結晶性半導体領域が、第１の導電型を付与する不純物元素を有する結晶性半導体領域、及び当該結晶性半導体領域に設けられ、第１の導電型を付与する不純物元素を有する結晶性半導体で形成される複数のウィスカーを有することを特徴とする光電変換装置である。即ち、第１の導電型である結晶性半導体領域は、複数のウィスカーを有するため、第２の導電型である結晶性半導体領域の表面が凹凸状である。更に、第１の導電型である結晶性半導体領域及び第２の導電型である結晶性半導体領域の界面は凹凸状である。
【００１５】
本発明の一形態は、電極上に積層された第１の導電型である結晶性半導体領域、及び第２の導電型である結晶性半導体領域を有し、第２の導電型である結晶性半導体領域が、第２の導電型を付与する不純物元素を有する結晶性半導体領域、及び当該結晶性半導体領域に設けられ、第２の導電型を付与する不純物元素を有する結晶性半導体で形成される複数のウィスカーを有することを特徴とする光電変換装置である。即ち、第２の導電型である結晶性半導体領域は、複数のウィスカーを有するため、第２の導電型である結晶性半導体領域の表面が凹凸状である。
【００１６】
なお、上記光電変換装置において、第１の導電型である結晶性半導体領域は、ｎ型半導体領域及びｐ型半導体領域の一方であり、第２の導電型である結晶性半導体領域は、ｎ型半導体領域及びｐ型半導体領域の他方である。
【００１７】
また、本発明の一形態は、上記各構成に加えて、上記第２の導電型である結晶性半導体領域上に積層された第３の導電型である半導体領域、真性である半導体領域、及び第４の導電型である半導体領域を有する光電変換装置である。このため、第４の導電型である半導

体領域の表面が凹凸状である。

【００１８】

なお、上記光電変換装置において、第１の導電型である結晶性半導体領域及び第３の導電型である半導体領域は、ｎ型半導体領域及びｐ型半導体領域の一方であり、第２の導電型である結晶性半導体領域及び第４の導電型である半導体領域は、ｎ型半導体領域及びｐ型半導体領域の他方である。

【００１９】

第１の導電型である結晶性半導体領域若しくは第２の導電型である結晶性半導体領域に形成される複数のウィスカーの軸の方向は、電極の法線方向であってもよい。または、第１の導電型である結晶性半導体領域若しくは第２の導電型である結晶性半導体領域に形成される複数のウィスカーの軸の方向は、不揃いであってもよい。

【００２０】

電極は、導電層を有する。導電層は、シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素で形成することができる。または、導電層は、白金、アルミニウム、銅に代表される金属元素等の導電性の高い材料で形成される層と、シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素で形成される層との積層構造とすることができる。

【００２１】

電極は、導電層を覆う混合層を有してもよい。混合層としては、導電層を形成する金属元素及びシリコンを有してもよい。また、導電層をシリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素で形成する場合、混合層は、シリサイドで形成されてもよい。

【００２２】

光電変換装置において、第１の導電型である結晶性半導体領域または第２の導電型である結晶性半導体領域に複数のウィスカーを有することで、光の反射率を低減することができる。さらに、光電変換層に入射した光は、光閉じ込め効果により光電変換層で吸収されるため、光電変換装置の特性を高めることができる。

【００２３】

また、本発明の一形態は、導電層上に、シリコンを含む堆積性ガス及び第１の導電型を付与するガスを原料ガスに用いた減圧ＣＶＤ（ＬＰＣＶＤ：Ｌｏｗ　Ｐｒｅｓｓｕｒｅ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　ｖａｐｏｒ　ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）法により、結晶性半導体領域及び結晶性半導体で形成される複数のウィスカーを有する第１の導電型である結晶性半導体領域を形成し、シリコンを含む堆積性ガス及び第２の導電型を付与するガスを原料ガスに用いた減圧ＣＶＤ法により、第１の導電型である結晶性半導体領域上に、第２の導電型である結晶性半導体領域を形成することを特徴とする光電変換装置の作製方法である。

【００２４】

また、本発明の一形態は、導電層上に、シリコンを含む堆積性ガス及び第１の導電型を付与するガスを原料ガスに用いた減圧ＣＶＤ法により、第１の導電型である結晶性半導体領域を形成し、シリコンを含む堆積性ガス及び第２の導電型を付与するガスを原料ガスに用いた減圧ＣＶＤ法により、第１の導電型である結晶性半導体領域上に結晶性半導体領域及び結晶性半導体で形成される複数のウィスカーを有する第２の導電型である結晶性半導体領域を形成することを特徴とする光電変換装置の作製方法である。

【００２５】

なお、減圧ＣＶＤ法は５５０度より高い温度で行う。また、シリコンを含む堆積性ガスは、水素化シリコン、フッ化シリコン、または塩化シリコンを用いてもよい。また、第１の導電型を付与するガスは、ジボラン及びホスフィンの一方であり、第２の導電型を付与するガスは、ジボラン及びホスフィンの他方である。

【００２６】

シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素で形成される導電層上に、減圧ＣＶＤ法を用いて、複数のウィスカーを有する第１の導電型である結晶性半導体領域または第２の導電型である結晶性半導体領域を形成することができる。

【００２７】

なお、本明細書において、真性半導体とは、フェルミ準位がバンドギャップの中央に位置する所謂真性半導体の他、半導体に含まれるｐ型若しくはｎ型を付与する不純物が１×１０^{20}ｃｍ$^{-3}$以下の濃度であり、暗伝導度に対して光伝導度が１００倍以上である半導体を含むものとする。この真性半導体には、周期表第１３族または第１５族の不純物元素が含まれるものを含むものとする。従って、真性半導体に換えて、ｎ型又はｐ型の導電型を示す半導体であっても、課題を解決することができ、同様の作用効果を奏するものであれば、これを用いることができる。このような実質的に真性である半導体は、本明細書では真性半導体に含まれる。

【発明の効果】

【００２８】

本発明の一形態により、第２の導電型である結晶性半導体領域の表面を凹凸状にすることで、光電変換装置の特性を高めることができる。すなわち、第２の導電型である結晶性半導体領域の光入射側の面に、ウィスカー群を設けることにより、表面反射を低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【００２９】

【図１】光電変換装置を説明するための上面図である。

【図２】光電変換装置を説明するための断面図である。

【図３】光電変換装置を説明するための断面図である。

【図４】光電変換装置の作製方法を説明するための断面図である。

【図５】光電変換装置の作製方法を説明するための断面図である。

【図６】光電変換装置を説明するための断面図である。

【発明を実施するための形態】

【００３０】

本発明の実施の形態の一例について、図面を用いて以下に説明する。但し、本発明は以下の説明に限定されず、本発明の趣旨及びその範囲から逸脱することなくその形態及び詳細を様々に変更し得ることは当業者であれば容易に理解される。従って、本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れるものではないとする。なお、説明中に図面を参照するにあたり、同じものを指す符号は異なる図面間でも共通して用いる場合がある。また、同様のものを指す際には同じハッチパターンを使用し、特に符号を付さない場合がある。

【００３１】

なお、本明細書で説明する各図において、各構成の大きさ、層の厚さ、または領域は、明瞭化のために誇張されている場合がある。よって、必ずしもそのスケールに限定されない。

【００３２】

また、本明細書にて用いる第１、第２、第３などの用語は、構成要素の混同を避けるために付したものであり、数的に限定するものではない。そのため、例えば、「第１の」を「第２の」または「第３の」などと適宜置き換えて説明することができる。

【００３３】

（実施の形態１）

本実施の形態では、本発明の一態様である光電変換装置の構造について、図１乃至図４を用いて説明する。

【００３４】

本実施の形態に示す光電変換装置は、導電層上に設けられ、第１の導電型を付与する不純物元素を有する結晶性半導体で形成された複数のウィスカーを有することにより凹凸表面を有する第１の導電型である結晶性半導体領域と、凹凸表面を有する第１の導電型である結晶性半導体領域の該凹凸面を被覆するように設けられた第１の導電型とは逆の第２の導電型である結晶性半導体領域とを有する。

【００３５】

図１に光電変換装置の上面の模式図を示す。基板１０１上に形成された電極１０３上に、図示しないが光電変換層が形成される。また、電極１０３には、補助電極１１５が形成され、第２の導電型である結晶性半導体領域にはグリッド電極１１７が形成される。補助電極１１５は、電気エネルギーを外部へ取り出す端子として機能する。また、グリッド電極１１７は、第２の導電型である結晶性半導体領域の抵抗を低減するため、第２の導電型である結晶性半導体領域上に形成される。ここでは、図１の一点破線Ａ－Ｂの断面形状について、図２及び図３を用いて説明する。

【００３６】

図２は、基板１０１、電極１０３、第１の導電型である結晶性半導体領域１０７、第１の導電型とは逆である第２の導電型である結晶性半導体領域１１１、及び絶縁層１１３を有する光電変換装置の模式図である。第１の導電型である結晶性半導体領域１０７、及び第２の導電型である結晶性半導体領域１１１は光電変換層として機能する。また、第２の導電型である結晶性半導体領域１１１上に絶縁層１１３が形成される。１の導電型である結晶性半導体領域１１１は、第１の導電型を付与する不純物元素を有する結晶性半導体で形成された複数のウィスカーを有することにより凹凸表面を有する。

【００３７】

本実施の形態においては、電極１０３と第１の導電型である結晶性半導体領域１０７との界面が平坦である。また、第１の導電型である結晶性半導体領域１０７は、平坦部と複数のウィスカー（ウィスカー群）を有する。さらに、第１の導電型である結晶性半導体領域１０７及び第２の導電型である結晶性半導体領域１１１の界面が凹凸状である。即ち、第２の導電型である結晶性半導体領域１１１の表面が凹凸状である。

【００３８】

本実施の形態では、第１の導電型である結晶性半導体領域１０７にｐ型の結晶性半導体層を用い、第２の導電型である結晶性半導体領域１１１にｎ型の結晶性半導体層を用いるが、それぞれ逆の導電型を用いてもよい。

【００３９】

基板１０１は、アルミノシリケートガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、アルミノホウケイ酸ガラス、サファイアガラス、石英ガラス等に代表されるガラス基板を用いることができる。また、ステンレス等の金属基板等に絶縁膜を形成した基板を用いてもよい。本実施の形態では基板１０１として、ガラス基板を用いる。

【００４０】

なお、電極１０３は、導電層１０４のみである場合がある。または、電極１０３は、導電層１０４と、導電層の表面に形成される混合層１０５を有する場合もある。または、電極１０３は、混合層１０５のみである場合もある。

【００４１】

導電層１０４は、シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素で形成する。または、基板１０１側に、白金、アルミニウム、銅、チタン、またはシリコン、チタン、ネオジム、スカンジウム、もしくはモリブデンなどの耐熱性を向上させる元素が添加されたアルミニウム合金等に代表される導電性の高い金属元素で形成される層を有し、第１の導電型である結晶性半導体領域１０７側にシリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素で形成される層を有する積層構造としてもよい。シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、コバルト、ニッケル等がある。

【００４２】

混合層１０５は、導電層１０４を形成する金属元素及びシリコンで形成されてもよい。なお、混合層１０５が導電層１０４を形成する金属元素及びシリコンで形成される場合、ＬＰＣＶＤ法で第１の導電型である結晶性半導体領域を形成する際の加熱の条件により、原料ガスの活性種が堆積部に供給されるため、導電層１０４にシリコンが拡散し、混合層１０５が形成される。

【００４３】

導電層１０４をシリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素で形成する場合、混合層１０５には、シリサイドを形成する金属元素のシリサイド、代表的には、ジルコニウムシリサイド、チタンシリサイド、ハフニウムシリサイド、バナジウムシリサイド、ニオブシリサイド、タンタルシリサイド、クロムシリサイド、モリブデンシリサイド、コバルトシリサイド、及びニッケルシリサイドの一以上が形成される。または、シリサイドを形成する金属元素及びシリコンの合金層が形成される。

【００４４】

導電層１０４及び第１の導電型である結晶性半導体領域１０７の間に混合層１０５を有することで、導電層１０４及び第１の導電型である結晶性半導体領域１０７の間の界面における抵抗をさらに低減させることが可能であるため、導電層１０４上に直接第１の導電型である結晶性半導体領域１０７を積層する場合と比較して、さらに直列抵抗を低減することができる。また、導電層１０４及び第１の導電型である結晶性半導体領域１０７の密着性を高めることが可能であり、この結果光電変換装置の歩留まりを向上させることができる。

【００４５】

なお、導電層１０４は箔状、板状、網状であってもよい。このような形状の場合、導電層１０４は単独で形状保持できるため、基板１０１を用いる必要はない。このため、コスト削減が可能である。また、導電層１０４を箔状とすることで、可撓性を有する光電変換装置を作製することができる。

【００４６】

第１の導電型である結晶性半導体領域１０７は、代表的には、第１の導電型を付与する不純物元素が添加された半導体で形成される。半導体材料としては、生産性や価格などの点でシリコンを用いるのが好適である。半導体材料としてシリコンを用いる場合、第１の導電型を付与する不純物元素としては、ｎ型を付与するリンまたはヒ素、ｐ型を付与するホウ素が採用される。ここでは、第１の導電型である結晶性半導体領域１０７は、ｐ型の結晶性半導体で形成する。

【００４７】

第１の導電型である結晶性半導体領域１０７は、第１の導電型を付与する不純物元素を有する結晶性半導体領域１０７ａ（以下、結晶性半導体領域１０７ａと示す。）と、当該結晶性半導体領域１０７ａ上に設けられ、第１の導電型を付与する不純物元素を有する結晶性半導体で形成されるウィスカー１０７ｂ（以下、ウィスカー１０７ｂと示す。）を複数有するウィスカー群とを有する。なお、結晶性半導体領域１０７ａ及びウィスカー１０７ｂは、界面が明確ではない。このため、ウィスカー１０７ｂの間に形成される谷のうち最も深い谷の底を通り、かつ電極１０３の表面と平行な平面を、結晶性半導体領域１０７ａとウィスカー１０７ｂの界面とする。

【００４８】

結晶性半導体領域１０７ａは電極１０３を覆う。また、ウィスカー１０７ｂは、ひげ状の突起であり、複数の突起が分散している。なお、ウィスカー１０７ｂは、円柱状、角柱状等の柱状、円錐状または角錐状の針状でもよい。ウィスカー１０７ｂは、頂部が湾曲していてもよい。ウィスカー１０７ｂの幅は、１００ｎｍ以上１０μｍ以下、好ましくは５００ｎｍ以上３μｍ以下である。また、ウィスカー１０７ｂの軸における長さは、３００ｎｍ以上２０μｍ以下、好ましくは５００ｎｍ以上１５μｍ以下である。本実施の形態に示す光電変換装置は、上記ウィスカーを１つ以上有する。

【００４９】

なお、ウィスカー１０７ｂの軸における長さとは、ウィスカー１０７ｂの頂点または上面の中心を通る軸における、頂点と結晶性半導体領域１０７ａとの距離である。また、第１の導電型である結晶性半導体領域１０７の厚さは、結晶性半導体領域１０７ａの厚さと、ウィスカー１０７ｂの頂点から結晶性半導体領域１０７ａまでの垂線の長さ（すなわち、高さ）の和となる。また、ウィスカー１０７ｂの幅とは、結晶性半導体領域１０７ａとウィスカー１０７ｂとの界面における、輪切り断面形状の長軸の長さをさす。

【００５０】
なお、ウィスカー１０７ｂが結晶性半導体領域１０７ａから伸張する方向を長手方向といい、長手方向に沿った断面形状を長手断面形状という。また、長手方向が法線方向となる面を輪切り断面形状という。
【００５１】
図２において、第１の導電型である結晶性半導体領域１０７に含まれるウィスカー１０７ｂの長手方向は一方向、例えば電極１０３の表面に対する法線方向に伸張している。なお、ウィスカー１０７ｂの長手方向は、電極１０３の表面に対して法線方向と、略一致していればよく、その場合、各々の方向の差は代表的には５度以内であることが好ましい。
【００５２】
なお、図２においては、第１の導電型である結晶性半導体領域１０７に含まれるウィスカー１０７ｂの長手方向は一方向、例えば電極１０３の表面に対する法線方向に伸張しているが、ウィスカーの長手方向は不揃いであってもよい。代表的には、長手方向が法線方向と略一致するウィスカーと、長手方向が法線方向とは異なるウィスカーとを有してもよい。
【００５３】
第２の導電型である結晶性半導体領域１１１は、ｎ型の結晶性半導体で形成される。なお、第２の導電型である結晶性半導体領域１１１に用いることができる半導体材料は、第１の導電型である結晶性半導体領域１０７と同様である。
【００５４】
本実施の形態では、光電変換層において、第１の導電型である結晶性半導体領域１０７及び第２の導電型である結晶性半導体領域１１１の界面、並びに第２の導電型である結晶性半導体領域１１１の表面が凹凸状である。このため、絶縁層１１３から入射する光の反射率を低減することができる。さらに、光電変換層に入射した光は、光閉じ込め効果により光電変換層で効率よく吸収されるため、光電変換装置の特性を高めることができる。
【００５５】
なお、図２においては、第１の導電型である結晶性半導体領域１０７及び第２の導電型である結晶性半導体領域１１１の界面は凹凸状であるが、図３に示すように、第１の導電型である結晶性半導体領域１０８及び第２の導電型である結晶性半導体領域１１２の界面が平坦であってもよい。第２の導電型である結晶性半導体領域１１２は、第２の導電型を付与する不純物元素を有する結晶性半導体で形成された複数のウィスカーを有することにより凹凸表面を有する。
【００５６】
図３に示す第２の導電型である結晶性半導体領域１１２は、第２の導電型を付与する不純物元素を有する結晶性半導体領域１１２ａ（以下、結晶性半導体領域１１２ａとも示す。）、及び当該結晶性半導体領域１１２ａに設けられ、第２の導電型を付与する不純物元素を有する結晶性半導体で形成されるウィスカー１１２ｂ（以下、ウィスカー１１２ｂとも示す。）を複数有するウィスカー群を有する。なお、結晶性半導体領域１１２ａ及びウィスカー１１２ｂは、界面が明確ではない。このため、ウィスカー１１２ｂの間に形成される谷のうち最も深い谷の底を通り、かつ電極１０３の表面と平行な平面を、結晶性半導体領域１１２ａとウィスカー１１２ｂとの界面とする。
【００５７】
ウィスカー１１２ｂは、ひげ状の突起であり、複数の突起が分散している。なお、ウィスカー１１２ｂは、円柱状、角柱状等の柱状、円錐状または角錐状の針状でもよい。ウィスカー１１２ｂは、頂部が湾曲していてもよい。
【００５８】
第２の導電型である結晶性半導体領域１１２に含まれるウィスカー１１２ｂの長手方向は一方向、例えば電極１０３の表面に対する法線方向に伸張している。なお、ウィスカー１１２ｂの長手方向は、電極１０３の表面に対して法線方向と、略一致していればよく、その場合、方向の差は代表的には５度以内であることが好ましい。

【００５９】
なお、図３においては、第２の導電型である結晶性半導体領域１１２に含まれるウィスカー１１２ｂの長手方向は一方向、例えば電極１０３の表面に対する法線方向に伸張しているが、ウィスカーの長手方向は不揃いであってもよい。代表的には、長手方向が法線方向と略一致するウィスカーと、長手方向が法線方向とは異なるウィスカーとを有してもよい。
【００６０】
図３に示す光電変換装置の光電変換層において、第２の導電型である結晶性半導体領域１１２の表面が凹凸状である。このため、絶縁層１１３から入射する光の反射率を低減することができる。さらに、光電変換層に入射した光は、光閉じ込め効果により光電変換層で効率よく吸収されるため、光電変換装置の特性を高めることができる。
【００６１】
図１に示す補助電極１１５及びグリッド電極１１７は、銀、銅、アルミニウム、パラジウム、鉛、錫等の金属元素で形成される層で形成する。また、グリッド電極１１７を第２の導電型である結晶性半導体領域１１２に接して設けることで、第２の導電型である結晶性半導体領域１１２の抵抗損失を低減でき、特に高照度下での電気特性を向上させることができる。グリット電極は、光電変換層の受光面積を高めるため、格子状（櫛状、櫛形、櫛歯状）になっている。
【００６２】
なお、電極１０３及び第２の導電型である結晶性半導体領域の露出部には、反射防止機能を有する絶縁層１１３を形成することが好ましい。
【００６３】
絶縁層１１３には、屈折率が第２の導電型である結晶性半導体領域と空気の中間である材料を用いる。また、第２の導電型である結晶性半導体領域への光の入射を妨げないように、所定の波長の光に対する透過性を有する材料を用いる。このような材料を用いることで、第２の導電型である結晶性半導体領域の入射面における反射を防ぐことができる。なお、このような材料としては、例えば、窒化シリコン、窒化酸化シリコン、フッ化マグネシウムなどがある。
【００６４】
また、図示しないが、第２の導電型である結晶性半導体領域上に電極を設けてもよい。電極は、インジウム錫酸化（ＩＴＯ）、酸化亜鉛（ＺｎＯ）、酸化錫（SnO_2）、アルミニウムを含む酸化亜鉛等の透光性導電層を用いて形成する。
【００６５】
次に、図１及び図２に示す光電変換装置の作製方法について、図４及び図５を用いて説明する。ここでは、図１の一点破線Ｃ－Ｄの断面形状について図４及び図５に示す。
【００６６】
図４（Ａ）に示すように、基板１０１上に導電層１０２を形成する。導電層１０２は、印刷法、ゾルゲル法、塗布法、インクジェット法、ＣＶＤ法、スパッタリング法、蒸着法等を適宜用いて形成することができる。なお、導電層１０２が箔状である場合、基板１０１を設ける必要はない。また、Ｒｏｌｌ－ｔｏ－Ｒｏｌｌプロセスを用いることができる。
【００６７】
次に、図４（Ｂ）に示すように、ＬＰＣＶＤ法により第１の導電型である結晶性半導体領域１３７、及び第２の導電型である結晶性半導体領域１４１を形成する。なお、第２の導電型である結晶性半導体領域１４１上に、透光性を有する導電層を形成してもよい。
【００６８】
ＬＰＣＶＤ法は、５５０度より高い温度、且つＬＰＣＶＤ装置及び導電層１０２が耐えうる温度での加熱、好ましくは５８０度以上６５０度未満の加熱をしつつ、原料ガスとして少なくともシリコンを含む堆積性ガスを用い、ＬＰＣＶＤ装置の反応室の圧力を、原料ガスを流して保持できる圧力の下限以上２００Ｐａ以下とする。シリコンを含む堆積性ガスとしては、水素化シリコン、フッ化シリコン、または塩化シリコンがあり、代表的には、

SiH_4、Si_2H_6、SiF_4、$SiCl_4$、Si_2Cl_6等がある。なお、原料ガスに、水素を導入してもよい。

【００６９】

ＬＰＣＶＤ法により第１の導電型である結晶性半導体領域１３７を形成する際に、加熱条件によっては、導電層１０２の一部に、混合層１３５が形成される。第１の導電型である結晶性半導体領域１３７の形成工程において、常に原料ガスの活性種が堆積部に供給されるため、第１の導電型である結晶性半導体領域１３７から導電層１０２にシリコンが拡散し、混合層１３５が形成される。ここで、導電層１０２において、混合層１３５が形成されなかった領域を導電層１０４とする。また、混合層１３５は後の工程により、混合層１０５となる。導電層１０４及び混合層１０５を合わせて電極１０３とする。電極１０３及び第１の導電型である結晶性半導体領域１３７の界面に、低密度領域（粗な領域）が形成されにくくなり、電極１０３及び第１の導電型である結晶性半導体領域１３７の界面特性が良好となり、より直列抵抗を低減することができる。

【００７０】

第１の導電型である結晶性半導体領域１３７は、原料ガスとして、シリコンを含む堆積性ガス及びジボランをＬＰＣＶＤ装置の反応室に導入するＬＰＣＶＤ法により形成する。第１の導電型である結晶性半導体領域１３７の厚さは５００ｎｍ以上２０μｍ以下とする。ここでは、第１の導電型である結晶性半導体領域１３７として、ボロンが添加された結晶性シリコン層を形成する。

【００７１】

ＬＰＣＶＤ装置の反応室へのジボランの導入を停止し、原料ガスとしてシリコンを含む堆積性ガス及びホスフィンまたはアルシンをＬＰＣＶＤ装置の反応室に導入するＬＰＣＶＤ法により、第２の導電型である結晶性半導体領域１４１を形成する。第２の導電型である結晶性半導体領域１４１の厚さは５ｎｍ以上５００ｎｍ以下とする。ここでは、第２の導電型である結晶性半導体領域１４１として、リンまたはヒ素が添加された結晶性シリコン層を形成する。

【００７２】

以上の工程により、第１の導電型である結晶性半導体領域１３７、及び第２の導電型である結晶性半導体領域１４１で構成される光電変換層を形成することができる。

【００７３】

なお、図１に示す光電変換装置の作製工程において、第１の導電型である結晶性半導体領域１０７にウィスカーが形成された後に、ＬＰＣＶＤ装置の反応室へジボランの導入を停止することで、図４（Ｂ）に示すように、第１の導電型である結晶性半導体領域１３７及び第２の導電型である結晶性半導体領域１４１の界面が凹凸状となる。一方、第１の導電型である結晶性半導体領域においてウィスカーが形成される前に、ＬＰＣＶＤ装置の反応室へジボランの導入を停止した場合は、図３に示すように、第１の導電型である結晶性半導体領域１０８及び第２の導電型である結晶性半導体領域１１２の界面が平坦となる。

【００７４】

また、第１の導電型である結晶性半導体領域１３７を形成する前に、導電層１０２の表面をフッ酸で洗浄してもよい。当該工程により、電極１０３及び第１の導電型である結晶性半導体領域１３７の密着性を高めることができる。

【００７５】

また、第１の導電型である結晶性半導体領域１３７、及び第２の導電型である結晶性半導体領域１４１の原料ガスに、ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン等の希ガス、または窒素を混合してもよい。第１の導電型である結晶性半導体領域１３７、及び第２の導電型である結晶性半導体領域１４１の原料ガスに希ガスまたは窒素を混合することで、ウィスカーの密度を高めることができる。

【００７６】

また、第１の導電型である結晶性半導体領域１３７、及び第２の導電型である結晶性半導体領域１４１の一以上を形成した後、ＬＰＣＶＤ装置の反応室への原料ガスの導入を停止

し、真空状態で温度を保持（即ち、真空状態加熱）することで、第１の導電型である結晶性半導体領域１３７または第２の導電型である結晶性半導体領域１４１に含まれるウィスカーの密度を増加させることができる。

【００７７】

次に、第２の導電型である結晶性半導体領域１４１上にマスクを形成した後、当該マスクを用いて、混合層１３５、第１の導電型である結晶性半導体領域１３７、及び第２の導電型である結晶性半導体領域１４１をエッチングする。この結果、図４（Ｃ）に示すように、導電層１０４の一部を露出すると共に、混合層１０５、第１の導電型である結晶性半導体領域１０７、及び第２の導電型である結晶性半導体領域１１１を形成することができる。なお、ここでは、混合層１３５の一部をエッチングしたが、混合層１３５をエッチングせず、一部露出されてもよい。または、混合層１３５と共に、導電層１０４の一部をエッチングしてもよい。

【００７８】

次に、図５（Ａ）に示すように、基板１０１、導電層１０４、第１の導電型である結晶性半導体領域１０７、及び第２の導電型である結晶性半導体領域１１１上に絶縁層１４７を形成する。絶縁層１４７は、ＣＶＤ法、スパッタリング法、蒸着法等で形成することができる。

【００７９】

次に、絶縁層１４７の一部をエッチングして、導電層１０４及び第２の導電型である結晶性半導体領域１１１の一部を露出させる。次に、図５（Ｂ）に示すように、第１の導電層１０４の露出部に導電層１０４と接続する補助電極１１５を、第２の導電型である結晶性半導体領域１１１の露出部に第２の導電型である結晶性半導体領域１１１と接続するグリッド電極１１７を形成する。補助電極１１５及びグリッド電極１１７は、印刷法、ゾルゲル法、塗布法、インクジェット法等を用いて形成することができる。

【００８０】

以上の工程により、テクスチャー構造の電極を形成せずとも、変換効率の高い光電変換装置を作製することができる。

【００８１】

（実施の形態２）

本実施の形態では、実施の形態１と比較して、欠陥の少ない光電変換層の作製方法について、説明する。

【００８２】

実施の形態１に示す第１の導電型である結晶性半導体領域１０７、第１の導電型である結晶性半導体領域１０８、第２の導電型である結晶性半導体領域１１１、及び第２の導電型である結晶性半導体領域１１２のいずれか一以上を形成した後、ＬＰＣＶＤ装置の反応室の温度を４００度以上４５０度以下とすると共に、ＬＰＣＶＤ装置への原料ガスの導入を停止し、水素を導入する。次に、水素雰囲気において４００度以上４５０度以下の加熱処理を行うことで、第１の導電型である結晶性半導体領域１０７、第１の導電型である結晶性半導体領域１０８、第２の導電型である結晶性半導体領域１１１、及び第２の導電型である結晶性半導体領域１１２のいずれか一以上に含まれるダングリングボンドを水素終端することができる。当該加熱処理を水素化処理ともいう。この結果、第１の導電型である結晶性半導体領域１０７、第１の導電型である結晶性半導体領域１０８、第２の導電型である結晶性半導体領域１１１、及び第２の導電型である結晶性半導体領域１１２のいずれか一以上に含まれる欠陥を低減することができる。この結果、欠陥における光励起キャリアの再結合を低減することが可能であり、光電変換装置の変換効率を高めることができる。

【００８３】

（実施の形態３）

本実施の形態では、光電変換層を複数積層する、いわゆるタンデム構造の光電変換装置の構造について、図６を用いて説明する。なお、本実施の形態では、二つの光電変換層を積

層する場合について説明するが、三つ以上の光電変換層を有する積層構造としてもよい。また、以下においては、光入射側の前方光電変換層をトップセルと、後方光電変換層をボトムセルと呼ぶことがある。

【００８４】

図６に示す光電変換装置は、基板１０１と、電極１０３と、ボトムセルである光電変換層１０６と、トップセルである光電変換層１２０と、絶縁層１１３が積層された構造を有する。ここで、光電変換層１０６は、実施の形態１に示す第１の導電型である結晶性半導体領域１０７、及び第２の導電型である結晶性半導体領域１１１で構成される。また、光電変換層１２０は、第３の導電型である半導体領域１２１と、真性である半導体領域１２３と、第４の導電型である半導体領域１２５との積層構造で構成される。上記光電変換層１０６と、光電変換層１２０とのバンドギャップは異なるものであることが望ましい。バンドギャップが異なる半導体を用いることで、広い波長域にわたる光を吸収することが可能になるため、光電変換効率を向上させることができる。

【００８５】

例えば、トップセルにはバンドギャップの大きい半導体を、ボトムセルにはバンドギャップの小さい半導体を用いることができる。もちろん、その逆の構成とすることも可能である。ここでは、一例として、ボトムセルである光電変換層１０６に結晶性半導体（代表的には、結晶性シリコン）を採用し、トップセルである光電変換層１２０に非晶質半導体（代表的には、非晶質シリコン）を採用する構成について示す。

【００８６】

なお、本実施の形態では、光が絶縁層１１３から入射する構成について示すが、開示する発明の一態様はこれに限定されない。基板１０１の裏面側（図の下方）側から光が入射する構成としてもよい。

【００８７】

基板１０１、電極１０３、光電変換層１０６、絶縁層１１３の構成については、先の実施の形態に示す構成と同様であるため、ここでは省略する。

【００８８】

トップセルである光電変換層１２０において、第３の導電型である半導体領域１２１および第４の導電型である半導体領域１２５としては、代表的には、導電型を付与する不純物元素が添加された半導体材料を含む半導体層が採用される。半導体材料などの詳細は、実施の形態１に示す第１の導電型である結晶性半導体領域１０７と同様である。本実施の形態では、半導体材料としてシリコンを用い、第３の導電型としてｐ型を、第４の導電型としてｎ型を適用する場合について示す。また、その結晶性は非晶質とする。もちろん、第３の導電型としてｎ型を、第４の導電型としてｐ型を適用することも可能であり、他の結晶性の半導体層を用いることも可能である。

【００８９】

真性である半導体領域１２３としては、シリコン、炭化シリコン、ゲルマニウム、ガリウムヒ素、リン化インジウム、セレン化亜鉛、窒化ガリウム、シリコンゲルマニウムなどが用いられる。他に、有機材料を含む半導体材料や、金属酸化物半導体材料などを用いることも可能である。

【００９０】

本実施の形態では、真性である半導体領域１２３に非晶質シリコンを用いる。真性である半導体領域１２３は、５０ｎｍ以上１０００ｎｍ以下、望ましくは、１００ｎｍ以上４５０ｎｍ以下の厚さとなるように形成する。もちろん、シリコン以外の半導体材料を用いて、真性である半導体領域１２３を形成してもよい。

【００９１】

第３の導電型である半導体領域１２１、真性である半導体領域１２３、及び第４の導電型である半導体領域１２５の形成方法としては、プラズマＣＶＤ法、ＬＰＣＶＤ法などがある。プラズマＣＶＤ法を用いる場合には、例えば、プラズマＣＶＤ装置の反応室の圧力を代表的には１０Ｐａ以上１３３２Ｐａ以下とし、原料ガスとしてシリコンを含む堆積性ガ

ス及び水素を反応室に導入し、電極に高周波電力を供給して、グロー放電させることで、真性である半導体領域１２３を形成することができる。第３の導電型である半導体領域１２１は、上記原料ガスに更にジボランを添加することで形成することができる。第３の導電型である半導体領域１２１は、１ｎｍ乃至１００ｎｍ、望ましくは、５ｎｍ乃至５０ｎｍの厚さとなるように形成する。第４の導電型である半導体領域１２５は、上記原料ガスに更にホスフィンまたはアルシンを添加することで形成することができる。第４の導電型である半導体領域１２５は、１ｎｍ乃至１００ｎｍ、望ましくは、５ｎｍ乃至５０ｎｍの厚さとなるように形成する。

【００９２】

また、第３の導電型である半導体領域１２１として、導電型を付与する不純物元素が添加されていない非晶質シリコン層をプラズマＣＶＤ法またはＬＰＣＶＤ法などによって形成した上で、イオン注入などの方法でボロンを添加して、第３の導電型である半導体領域１２１を形成してもよい。第４の導電型である半導体領域１２５として、導電型を付与する不純物元素が添加されていない非晶質シリコン層をプラズマＣＶＤ法またはＬＰＣＶＤ法などによって形成した上で、イオン注入などの方法でリンまたはヒ素を添加して、第４の導電型である半導体領域１２５を形成してもよい。

【００９３】

上述のように、光電変換層１２０に非晶質シリコンを適用することで、８００ｎｍ未満の波長の光を効果的に吸収して光電変換することが可能となる。また、光電変換層１０６に結晶性シリコンを適用することで、より長波長（例えば１２００ｎｍ程度まで）の光を吸収して光電変換することが可能となる。このように、バンドギャップの異なる光電変換層を積層した構造（いわゆるタンデム型の構造）とすることで、光電変換効率を大きく向上させることができる。

【００９４】

なお、本実施の形態では、トップセルとしてバンドギャップの大きい非晶質シリコンを用い、ボトムセルとしてバンドギャップの小さい結晶性シリコンを用いているが、開示する発明の一態様はこれに限定されない。バンドギャップの異なる半導体材料を適宜組み合わせて、トップセルおよびボトムセルを構成することができる。また、トップセルとボトムセルの構成を入れ替えて光電変換装置を構成することも可能である。さらに、三層以上の光電変換層の積層構造とすることも可能である。

【００９５】

以上の構成により、光電変換装置の変換効率を高めることができる。

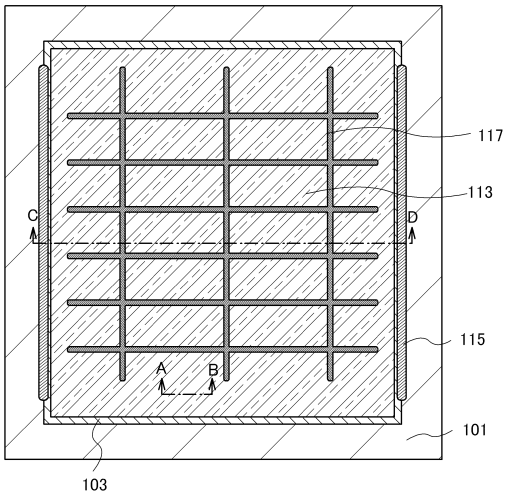
【符号の説明】

【００９６】

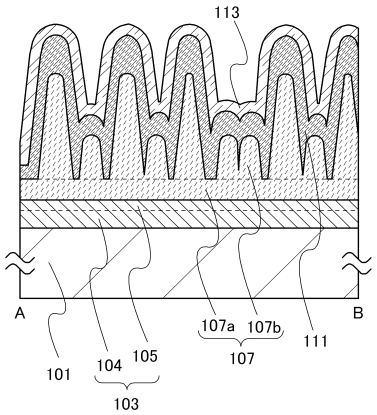
１０１　基板
１０２　導電層
１０３　電極
１０４　導電層
１０５　混合層
１０６　光電変換層
１０７　結晶性半導体領域
１０７ａ　結晶性半導体領域
１０７ｂ　ウィスカー
１０８　結晶性半導体領域
１１１　結晶性半導体領域
１１２　結晶性半導体領域
１１２ａ　結晶性半導体領域
１１２ｂ　ウィスカー
１１３　絶縁層
１１５　補助電極

１１７　グリッド電極
１２０　光電変換層
１２１　半導体領域
１２３　半導体領域
１２５　半導体領域
１３５　混合層
１３７　結晶性半導体領域
１４１　結晶性半導体領域
１４７　絶縁層

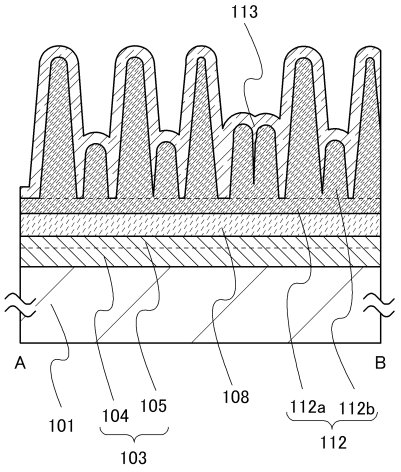
【図１】



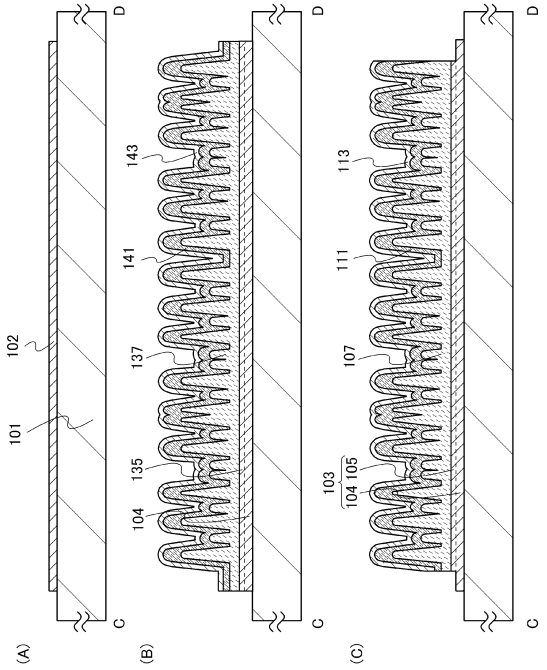
【図２】



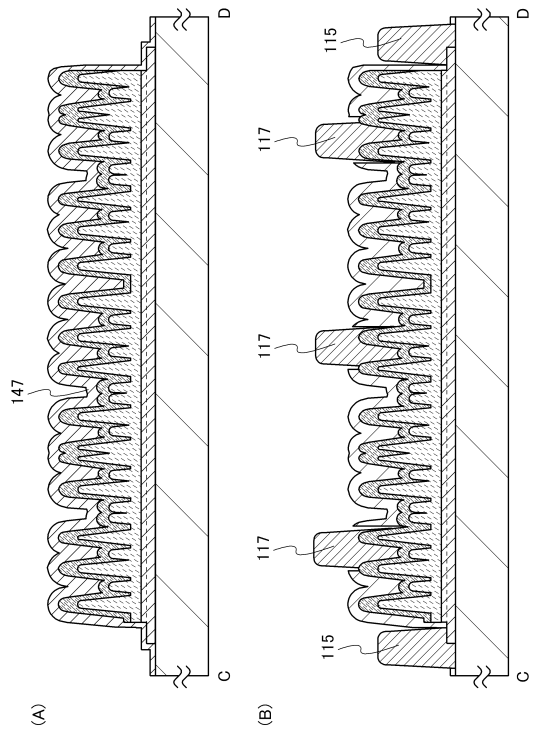
【図３】


113
A
B
101
104
105
103
108
112a
112b
112

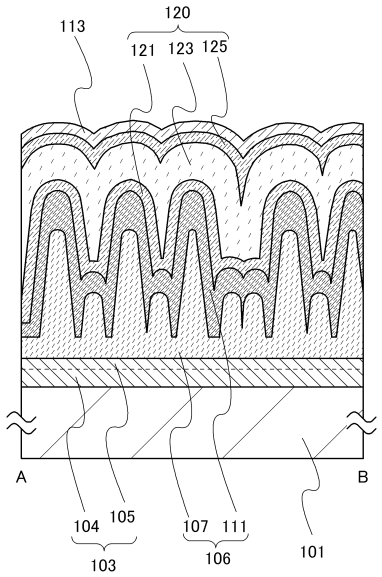
【図４】


D
C
102
101
143
141
137
135
104
113
111
107
103
104 105
(A)
(B)
(C)

【図５】


D
C
147
115
117
117
117
115
(A)
(B)

【図６】


113
120
121
123
125
A
B
104
105
103
107
111
106
101

フロントページの続き

(56)参考文献　米国特許出願公開第２００８／０００６３１９（ＵＳ，Ａ１）
特開平９－１１８５１１（ＪＰ，Ａ）
特開昭５３－３１９８７（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－１４２２６８（ＪＰ，Ａ）
特開平４－２９６０６０（ＪＰ，Ａ）
特開平３－１５１６７２（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－１０６６７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｌ　３１／０４－３１／０７８