



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101752433 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 20

(21) 申请号 200910178380. 7

CN 101043026 A, 2007. 09. 26, 全文.

(22) 申请日 2009. 11. 25

US 5677236 A, 1997. 10. 14, 说明书第 4 栏第 7 行至第 15 栏第 10 行、说明书附图 1-2.

(30) 优先权数据

2008-303441 2008. 11. 28 JP

审查员 周忠堂

(73) 专利权人 株式会社半导体能源研究所

地址 日本神奈川县

(72) 发明人 鸟海聪志 远藤俊弥 大森绘梨子

(74) 专利代理机构 北京信慧永光知识产权代理有限公司 11290

代理人 李雪春 武玉琴

(51) Int. Cl.

H01L 31/04 (2006. 01)

H01L 31/036 (2006. 01)

H01L 31/20 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101043058 A, 2007. 09. 26, 说明书第 1-7 页、说明书附图 2-4.

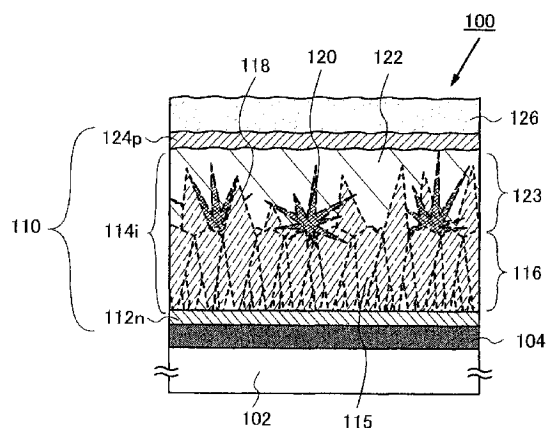
权利要求书2页 说明书14页 附图5页

(54) 发明名称

光电转换装置及光电转换装置的制造方法

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种高效的光电转换装置,而不使制造工序复杂化。一种光电转换装置,包括构成半导体接合的单元元件,其中依次层叠有:一导电型的第一杂质半导体层;包括晶体半导体所占的比率高于非晶半导体的第一半导体区域和非晶半导体所占的比率高于晶体半导体且在所述非晶半导体中混合有放射状晶体和具有针状生长端的结晶的第二半导体区域的半导体层;以及其导电型与所述第一杂质半导体层相反的第二杂质半导体层。



1. 一种光电转换装置,包括:
单元元件,包括:
具有一导电型的第一杂质半导体层;
包括晶体半导体和非晶半导体的半导体层;以及
具有与所述第一杂质半导体层的所述导电型相反的导电型的第二杂质半导体层,
其中,依次层叠所述第一杂质半导体层、所述半导体层和所述第二杂质半导体层,
所述半导体层的所述第一杂质半导体层一侧上的所述晶体半导体的比率高于所述半导体层的所述第一杂质半导体层一侧上的所述非晶半导体的比率,
所述半导体层的所述第二杂质半导体层一侧上的所述非晶半导体的比率高于所述半导体层的所述第二杂质半导体层一侧上的所述晶体半导体的比率,
并且,所述半导体层在所述第二杂质半导体层一侧上的所述非晶半导体中包括放射状晶体和具有针状生长端的结晶。
2. 根据权利要求1所述的光电转换装置,其中所述晶体半导体是微晶半导体。
3. 根据权利要求1所述的光电转换装置,
其中,所述放射状晶体具有晶核和从所述晶核以放射状延伸的多个部分,
并且,所述晶核是单晶半导体,所述部分是微晶半导体。
4. 根据权利要求1所述的光电转换装置,其中所述具有针状所述生长端的结晶是微晶半导体。
5. 一种光电转换装置的制造方法,包括如下步骤:
在衬底上形成第一电极;
在所述第一电极上形成具有一导电型的第一杂质半导体层;
在所述第一杂质半导体层上形成半导体层,形成所述半导体层的步骤包括如下步骤:
通过以可以形成微晶半导体的混合比将半导体材料气体和稀释气体导入反应室内,产生等离子体,在所述第一杂质半导体层上淀积形成膜,而形成第一半导体区域;
在所述第一半导体区域上形成半导体粒子;
并且,通过在淀积成膜初期阶段中以可以形成微晶半导体的混合比将半导体材料气体和稀释气体导入反应室内,产生等离子体,并且一边逐渐或分阶段地增加导入所述反应室内的相对于所述稀释气体的所述半导体材料气体的流量比,一边淀积形成膜,在淀积成膜后期阶段中以可以形成非晶半导体的混合比将所述半导体材料气体和所述稀释气体导入所述反应室内,而在所述第一半导体区域及所述半导体粒子上形成第二半导体区域;
在所述半导体层上形成具有与所述第一杂质半导体层的所述导电型相反的导电型的第二杂质半导体层;
并且,在所述第二杂质半导体层上形成第二电极,
其中,所述第一半导体区域中的晶体半导体的比率高于所述第一半导体区域中的非晶半导体的比率,
并且,所述第二半导体区域中的非晶半导体的比率高于所述第二半导体区域中的晶体半导体的比率。
6. 根据权利要求5所述的光电转换装置的制造方法,其中通过在所述第一半导体区域及所述半导体粒子上形成所述第二半导体区域,使所述第二半导体区域包括具有以放射状

延伸的多个部分的结晶和具有针状生长端的结晶。

7. 根据权利要求 5 所述的光电转换装置的制造方法, 其中作为所述半导体粒子, 使用硅微粒。

光电转换装置及光电转换装置的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种光电转换装置及光电转换装置的制造方法。

背景技术

[0002] 因为可以制造廉价的光电转换装置,所以一直对使用非晶硅薄膜制造的光电转换装置等进行研究。

[0003] 使用等离子体 CVD 装置等可以容易制造使用非晶硅薄膜的光电转换装置。因此,其被认为与使用单晶硅形成的所谓大块型光电转换装置相比,可以降低原料以及制造所需的成本。

[0004] 但是,使用非晶硅薄膜制造的光电转换装置有如下问题:当其一直长时间暴露于强光(例如盛夏的太阳下)时,在非晶硅薄膜中悬空键等的缺陷增加,并且该缺陷捕捉光生载流子(电子和空穴)等,而使转换效率极度降低。该问题作为被称为斯特博勒-朗斯基效应(Staebler-Wronski Effect)的光劣化的问题已被周知,并且该问题是使用非晶硅薄膜制造的光电转换装置的普及扩大的障碍。

[0005] 另外,因为串联(tandem)结构的光电转换装置可以实现高转换效率,所以已对层叠非晶硅薄膜和微晶硅薄膜的串联式光电转换装置进行开发。通过层叠对短波长具有灵敏度的非晶硅薄膜和对长波长具有灵敏度的微晶硅薄膜,扩大光的吸收波长区域,来提高转换效率(例如,参照专利文献 1)。

[0006] 进而,还提出有通过防止形成串联结构的顶部元件的非晶硅薄膜的光劣化,来实现高转换效率化的方法(例如,参照专利文献 2)。在使用非晶硅薄膜形成的顶部元件和使用微晶硅薄膜形成的底部元件之间设置形成有开口部的金属中间层。因为金属中间层反射光,所以可以对非晶硅薄膜高效地供给光,而可以使非晶硅薄膜薄膜化。进而,通过使非晶硅薄膜薄膜化,可以增强非晶 i 层内的内部电场并缓和光劣化现象。

[0007] [专利文献 1] 日本专利申请公开 S60-240167 号公报

[0008] [专利文献 2] 日本专利申请公开 2004-071716 号公报

[0009] 通过采用层叠有使用非晶硅薄膜形成的单元元件和使用微晶硅薄膜形成的单元元件的串联结构,可以通过补偿光劣化带来的转换效率的降低来提高初期转换效率。然而,由于需要分别形成使用非晶硅薄膜的单元元件和使用微晶硅薄膜的单元元件,而使工序数目增加。

[0010] 另外,还有如下问题:因为在使用非晶硅薄膜形成的单元元件中悬空键等的缺陷多,而缺陷捕捉光生载流子,这就使转换效率降低。虽然可以如上述专利文献 2 那样通过设置中间层来缓和光劣化现象,但是这样会使设置中间层的工序增加。

发明内容

[0011] 鉴于上述问题,本发明的目的之一在于通过扩大可以利用的光的波长区域,而提高光电转换装置的转换效率。本发明还有一个目的是不使制造工序复杂化地提高转换效

率。

[0012] 本发明的一个方式提供如下光电转换装置：包括晶体半导体和非晶半导体作为进行光电转换的层，并且具有包括晶体半导体所占的区域多于非晶半导体所占的区域以及非晶半导体所占的区域多于晶体半导体所占的区域的半导体层。另外，在非晶半导体中混合有放射状晶体和具有针状生长端的结晶。

[0013] 在本发明的例示的一个方式中，具有依次层叠一导电型的第一杂质半导体层、包括晶体半导体和非晶半导体的半导体层以及其导电型与第一杂质半导体层相反的第二杂质半导体层而构成半导体接合的单元元件，其中，在包括晶体半导体和非晶半导体的半导体层中，在第一杂质半导体层一侧晶体半导体所占的比率高于非晶半导体，而在第二杂质半导体层一侧非晶半导体所占的比率高于晶体半导体，并且在非晶半导体中混合有放射状晶体和具有针状生长端的结晶。

[0014] 在上述结构中，晶体半导体优选是微晶半导体。

[0015] 另外，放射状晶体具有晶核和从该晶核以放射状延伸的多个部分，并且可以将晶核用作单晶半导体，并将以放射状延伸的多个部分用作微晶半导体。

[0016] 另外，具有针状生长端的结晶优选是微晶半导体。

[0017] 另外，在本发明的例示的一个方式中，在衬底上形成第一电极，在第一电极上形成一导电型的第一杂质半导体层，在第一杂质半导体层上以可以产生微晶半导体的混合比将半导体材料气体和稀释气体导入反应室内来产生等离子体，以在第一杂质半导体层上形成膜，而形成晶体半导体所占的比率高于非晶半导体的第一半导体区域，在第一半导体区域上形成半导体粒子，在成膜初期阶段中将半导体材料气体和稀释气体设定为可以产生微晶半导体的混合比来在第一半导体区域及半导体粒子上形成膜，然后一边分阶段地增加半导体材料气体的流量，一边形成膜，并且在成膜后期阶段中将半导体材料气体和稀释气体设定为可以产生非晶半导体的混合比来形成膜，而形成非晶半导体所占的比率高于晶体半导体的第二半导体区域，以形成包括晶体半导体和非晶半导体的半导体层，在该半导体层上形成其导电型与第一杂质半导体层相反的第二杂质半导体层，并且在第二杂质半导体层上形成第二电极。

[0018] 在上述结构中，通过在第一半导体区域及半导体粒子上形成第二半导体区域，在第二半导体区域中形成具有以放射状延伸的多个部分的结晶和具有针状生长端的结晶。

[0019] 另外，作为半导体粒子，优选使用硅微粒。

[0020] 注意，在本说明书中，“柱状晶体”表示多个结晶集合的状态或每个结晶的形状。作为构成多个结晶集合的柱状晶体的每个结晶的形状或柱状晶体的形状，包括柱形、锥形（向生长方向扩大的形状及向生长方向变窄的形状），而可以举出圆锥、圆柱、角锥或角柱（包括向生长方向扩大的形状及向生长方向变窄的形状）等。柱状晶体也可以由粗细或长度（一边的长度）等的尺寸不同的结晶集合而构成。每个结晶的生长端可以具有平坦、隆起或尖锐的形状。优选采用在膜厚度方向上大致平行延伸的结晶的集合。

[0021] 另外，在本说明书中“放射状晶体”是指：以任意的点为中心并具有从中心向外侧以放射状延伸的多个部分的结晶。例如，“放射状晶体”的形状也可以表达为“海胆状”或栗子的“带刺外壳状”。另外，“放射状晶体”也可以是多个结晶集合的状态。在多个结晶集合而构成“放射状晶体”的情况下，每个结晶的形状包括柱状、锥形。另外，以放射状延伸的多

个部分优选具有针状生长端。

[0022] 另外,本说明书中的“光电转换层”除了包括得到光电效果(内部光电效果)的半导体层之外,还包括用于形成内部电场或半导体接合的接合了的杂质半导体层。换言之,本说明书中的光电转换层是指形成有以 pin 接合等为代表例的接合的半导体层。

[0023] 另外,本说明书中的“pin 接合”包括从光入射一侧依次层叠 p 型半导体层、i 型半导体层、n 型半导体层而配置的接合以及从光入射一侧依次层叠 n 型半导体层、i 型半导体层、p 型半导体层而配置的接合。

[0024] 另外,在本说明书中,为了方便区别要素,使用“第一”、“第二”、“第三”等的附有序数词的用语。因此,该用词不是用于限制个数,也不是用于限制配置及步骤的顺序。

[0025] 通过在一导电型的杂质半导体层和其导电型与所述一导电型相反的杂质半导体层之间设置包括非晶半导体和晶体半导体的半导体层,可以扩大光的吸收波长区域。另外,通过使所述非晶半导体中混合有放射状晶体和具有针状生长端的结晶,可以高效地收集载流子。据此,可以提高光电转换效率。

[0026] 另外,还可以不使制造工序复杂化地制造具有包括非晶半导体和晶体半导体的半导体层的光电转换装置。

附图说明

[0027] 图 1 是表示光电转换装置的一个方式的截面示意图;

[0028] 图 2A 至 2C 是表示光电转换装置的制造方法的一例的截面示意图;

[0029] 图 3A 至 3C 是表示光电转换装置模块的制造方法的一例的截面示意图;

[0030] 图 4A 及 4B 是表示光电转换装置模块的制造方法的一例的截面示意图;

[0031] 图 5 是表示截面 STEM 图像的图。

具体实施方式

[0032] 以下对公开的发明的实施方式,使用附图来详细地说明。但是,公开的发明不局限于以下的说明,只要是本领域的技术人员就容易理解一个事实是其形态和细节可以在不脱离本发明的宗旨及其范围的条件作各种各样的变换。因此,公开的发明不应该被解释为仅限于以下所示的实施方式的记载内容。在以下所说明的实施方式中,有时在不同附图之间共同使用相同的参考符号来表示相同的部分或具有同样功能的部分。

[0033] 实施方式 1

[0034] 参照图 1 及图 2A 至 2C 说明本发明的例示的一个实施方式。根据本发明的光电转换装置由执行光电转换的半导体层和支撑该半导体层的衬底及其随带的部件(电极等)构成。

[0035] 图 1 所示的光电转换装置 100 在设置于衬底 102 上的第一电极 104 和第二电极 126 之间具有单元元件 110。

[0036] 单元元件 110 从第一电极 104 一侧依次形成有一导电型的第一杂质半导体层 112n、半导体层 114i 及其导电型与所述第一杂质半导体层 112n 相反的第二杂质半导体层 124p。由第一杂质半导体层 112n、半导体层 114i 及第二杂质半导体层 124p 形成以 pin 接合为代表的半导体接合。

[0037] 在半导体层 114i 中,在第一杂质半导体层 112n 一侧晶体半导体所占的比率高于非晶半导体,而在第二杂质半导体层 124p 一侧非晶半导体所占的比率高于晶体半导体。在半导体层 114i 中,第一杂质半导体层 112n 一侧由柱状晶体 115 等的晶体半导体构成,而第二杂质半导体层 124p 一侧构成为在非晶结构 122 中混合有放射状晶体 120 及具有针状生长端的结晶 118。在本方式中,将半导体层 114i 的第一杂质半导体层 112n 一侧称为第一半导体区域 116,而将第二杂质半导体层 124p 一侧称为第二半导体区域 123。

[0038] 第一半导体区域 116 优选由作为晶体半导体的微晶半导体(典型是微晶硅)形成。另外,在图 1 中表示形成由柱状晶体 115 构成的第一半导体区域 116 的例子。柱状晶体 115 例如由具有柱状的生长结构的微晶半导体形成。另外,柱状晶体 115 也可以由具有在生长方向上扩大或在生长方向上变窄的锥形的生长结构的微晶半导体形成。通过化学气相沉积(CVD;Chemical Vapor Deposition)法,典型是等离子体 CVD 法,可以容易形成第一半导体区域 116。

[0039] 在第二半导体区域 123 中,在非晶结构 122 中混合有放射状晶体 120 和具有针状生长端的结晶 118。在第一半导体区域 116 上设置放射状晶体 120 和具有针状生长端的结晶 118,并且以填埋该放射状晶体 120 和具有针状生长端的结晶 118 上以及放射状晶体 120 和具有针状生长端的结晶 118 之间的缝隙的方式设置非晶结构 122。非晶结构 122 由非晶半导体形成,典型地由非晶硅形成。

[0040] 放射状晶体 120 使用作为晶体半导体的微晶半导体(典型是微晶硅)、多晶半导体(典型是多晶硅)或单晶半导体(典型是单晶硅)中的至少一种形成。通过以半导体粒子(典型是硅微粒)为核来使结晶生长,并形成以放射状延伸的多个部分,而可以得到放射状晶体 120。另外,从放射状晶体 120 以放射状延伸的部分也可以进入第一半导体区域 116。

[0041] 具有针状生长端的结晶 118 优选由作为晶体半导体的微晶半导体(典型是微晶硅)形成。通过以下方的第一半导体区域 116 为晶种来使结晶生长,可以得到具有针状生长端的结晶 118。具有针状生长端的结晶 118 具有在大致平行于膜厚度方向上延伸的结构,而在图 1 中具有在大致平行于柱状晶体 115 的生长方向上延伸的结构。

[0042] 半导体层 114i 是进行光电转换的主要的层。在此,半导体层 114i 由使用晶体半导体构成的第一半导体区域 116 和在非晶半导体中具有晶体半导体的第二半导体区域 123 构成。使用晶体半导体构成的第一半导体区域 116 对长波长具有灵敏度,而包括非晶半导体的第二半导体区域 123 比第一半导体区域 116 对短波长更具有灵敏度。因此,与只由非晶半导体形成或者只由晶体半导体形成半导体层 114i 的情况相比,这样形成的半导体层 114i 可以吸收的光的波长范围扩大,而可以提高转换效率。另外,优选采用使光从包括非晶半导体的第二半导体区域 123 一侧入射的结构,因为可以有效地利用大范围的波长的光。

[0043] 另外,第二半导体区域 123 具有在由非晶半导体形成的非晶结构 122 中设置有放射状晶体 120 及具有针状生长端的结晶 118 的结构。通过使晶体区域存在于非晶半导体中,可以防止因存在于非晶半导体中的悬空键等的缺陷捕捉光生载流子而使转换效率降低。

[0044] 另外,在第二半导体区域 123 中,通过使放射状晶体 120 存在于非晶结构 122 中,可以形成在不平行于膜厚度方向上延伸的晶体区域。通过使在各种方向(所有方向)上延伸的晶体区域存在于非晶结构 122 中,可以高效地收集产生在非晶结构 122 中的光生载流子,而可以提高转换效率。

[0045] 另外,在形成半导体层 114i 时,不有意地添加赋予导电型的杂质元素。或者,即使赋予导电型的杂质元素有意地或非有意地包含在半导体层 114i 中,半导体层 114i 也以比第一杂质半导体层 112n 及第二杂质半导体层 124p 低的浓度包含杂质元素。

[0046] 在此,使用图 2A 至 2C 说明半导体层 114i 的制造方法。当形成半导体层 114i 时,在初期阶段中形成由晶体半导体构成的第一半导体区域 116,并且在后期阶段中形成在非晶结构 122 中混合有放射状晶体 120 和具有针状生长端的结晶 118 的第二半导体区域 123。

[0047] 图 2A 表示在第一杂质半导体层 112n 上形成到第一半导体区域 116 的状态。第一半导体区域 116 由晶体半导体,典型是微晶半导体形成。

[0048] 以可以产生微晶半导体的混合比(气体流量比)使用反应气体并利用 CVD 法,典型是等离子体 CVD 法,而可以形成微晶半导体。作为反应气体,使用半导体材料气体和稀释气体。通过将半导体材料气体和稀释气体的混合比(气体流量比)控制为可以产生微晶半导体的比率,可以形成微晶半导体。具体而言,通过以可以产生微晶半导体的混合比对反应室内导入半导体材料气体和稀释气体来产生等离子体以形成膜,可以形成由微晶半导体形成的第一半导体区域 116。例如,通过使用气体流量比为稀释气体是半导体材料气体的 10 倍以上且 200 倍以下,优选是 50 倍以上且 150 倍以下的反应气体,可以形成微晶半导体。注意,在本说明书中,气体流量比是指供应到反应室内的气体的流量比。

[0049] 作为半导体材料气体,可以举出以硅烷、乙硅烷为代表的氢化硅、 SiH_2Cl_2 、 SiHCl_3 、 SiCl_4 等的氯化硅或者 SiF_4 等的氟化硅等。作为稀释气体,典型地可以举出氢。另外,作为稀释气体,可以举出氦、氩、氮、氖等的稀有气体。作为稀释气体,可以使用氢、稀有气体或氢及稀有气体的组合,并且也可以组合多种稀有气体来使用。

[0050] 通过使用上述反应气体,并利用施加电力频率是 1MHz 以上且 200MHz 以下的高频电力来产生等离子体的等离子体 CVD 装置,而可以形成微晶半导体。另外,也可以施加电力频率是 1GHz 以上且 5GHz 以下,典型是 2.45GHz 的微波电力来代替高频电力。例如,通过在等离子体 CVD 装置的反应室内混合氢化硅(典型是硅烷)和氢,并利用辉光放电等离子体,而可以形成微晶半导体。通过施加 1MHz 以上且 20MHz 以下,典型是 13.56MHz 的高频电力,或者施加大于 20MHz 且至 120MHz 左右的 VHF 带的高频电力,典型是 27.12MHz、60MHz,来产生辉光放电等离子体。另外,也可以通过使用施加进行了脉冲调制的电力(高频电力)来产生等离子体的等离子体 CVD 装置,而形成微晶半导体。

[0051] 举出形成第一半导体区域 116 的条件的一例。在此,举出使用平行板等离子体 CVD 装置,并由具有柱状的生长结构的微晶半导体形成第一半导体区域 116 的例子。将反应气体的流量比设定为硅烷(SiH_4):氢(H_2)=4:400 (sccm)。另外,在等离子体 CVD 装置中:振荡频率是 60MHz;投入平行板电极的电力是 15W;反应室内压力是 100Pa;电极间隔是 20mm;并且衬底温度是 280℃。

[0052] 另外,通过形成微晶半导体层作为第一杂质半导体层 112n,并将第一杂质半导体层 112n 用作晶种,而可以容易形成由微晶半导体构成的第一半导体区域 116。

[0053] 接着,在第一半导体区域 116 上形成多个半导体粒子 117。图 2B 表示在第一半导体区域 116 上散布半导体粒子 117 的状态。

[0054] 半导体粒子 117 是晶体半导体的粒子。具体而言,优选是以硅为主要成分的晶微粒。例如,可以举出硅微粒(也称为纳米硅)、碳化硅微粒等,更优选是单晶硅的微粒。半导

体粒子 117 的粒径的尺寸为不超过第二半导体区域 123 的厚度,例如是 5nm 至 100nm,优选是 8nm 至 15nm 左右。另外,作为半导体粒子 117,可以使用有意地不包含赋予导电型的杂质元素的粒子。或者,也可以使用有意地或非有意地包含赋予导电型的杂质元素的粒子。例如,作为半导体粒子 117,使用包含周期表第 13 族元素(例如,硼、铝)或周期表第 15 族元素(例如,磷、砷、锑)的粒子。

[0055] 将半导体粒子 117 附着在第一半导体区域 116 上即可,而对附着方法没有特别的限制。例如,半导体粒子 117 既可以以粉末状态附着在第一半导体区域 116 上,又可以以分散于溶液的状态通过涂敷附着在第一半导体区域 116 上。

[0056] 接着,在第一半导体区域 116 及半导体粒子 117 上形成半导体层来形成第二半导体区域 123,以得到半导体层 114i。

[0057] 图 2C 表示在第一半导体区域 116 上形成有在非晶结构 122 中混合有放射状晶体 120 和具有针状生长端的结晶 118 的第二半导体区域 123 的状态。

[0058] 在散布有半导体粒子 117 的第一半导体区域 116 上形成半导体层。在第一半导体区域 116 及半导体粒子 117 上形成半导体层,在形成该半导体层的同时使构成半导体粒子 117 和第一半导体区域 116 的晶体半导体(柱状晶体 115)进行结晶生长,而形成在非晶结构 122 中混合有放射状晶体 120 和具有针状生长端的结晶 118 的第二半导体区域 123。在成膜初期阶段中,以与形成第一半导体区域 116 时相同程度的流量比将反应气体(半导体材料气体和稀释气体)导入反应室内,然后一边分阶段地使导入反应室内的半导体材料气体的流量相对于稀释气体增加,一边在第一半导体区域 116 上形成半导体层。当进行一边增加半导体材料气体一边形成膜的步骤时,不停止等离子体的产生。具体而言,在成膜初期阶段中,以可以产生微晶半导体的混合比对反应室内导入半导体材料气体和稀释气体,产生等离子体来形成膜,接着,一边分阶段地使导入反应室内的半导体材料气体的流量相对于稀释气体增加一边继续形成膜,并且在成膜后期阶段中,使半导体材料气体的流量增加到可以产生非晶半导体的混合比。通过如上所述那样形成膜,可以形成非晶半导体所占的比率大于晶体半导体,且具有以放射状延伸的多个部分的结晶(放射状晶体)和具有针状生长端的结晶存在于非晶半导体中的半导体区域。另外,在上述成膜初期阶段中,与第一半导体区域 116 同样,微晶半导体有可能生长。

[0059] 通过使相对于稀有气体的半导体材料气体的流量比增加,非晶半导体的生长占优势,而随着膜厚度的增加,非晶结构(非晶半导体)所占的比率增加。另外,因为与微晶半导体等的晶体半导体相比,非晶半导体的生长速度更快,所以随着膜厚度的增加,放射状晶体 120 和具有针状生长端的结晶 118 埋设在非晶结构 122 中。

[0060] 通过在第一半导体区域 116 及半导体粒子 117 上形成半导体层,并在形成该膜的同时使半导体粒子 117 进行结晶生长,而可以得到放射状晶体 120。放射状晶体 120 的以放射状延伸的多个部分(若将放射状晶体 120 表达为海胆状的晶体,则该部分相当于带刺的部分)由晶体半导体构成,即由微晶半导体、多晶半导体或单晶半导体构成。

[0061] 通过在第一半导体区域 116 上形成半导体层,并在形成该膜的同时使第一半导体区域 116 进行结晶生长,而可以得到具有针状生长端的结晶 118。具有针状生长端的结晶 118 也可以说是在形成于第一半导体区域 116 上的半导体层中保持构成第一半导体区域 116 的柱状晶体 115 并使其继续生长的结晶。另外,因为随着半导体材料气体的流量的增

加,非晶半导体的生长占优势,而使具有针状生长端的结晶 118 的生长端埋设在非晶结构 122 中,所以其生长端成为针状。

[0062] 举出形成第二半导体区域 123 的条件的一例。成膜开始时的反应气体的流量比是硅烷:氢=6:400(sccm),并且成膜结束时的反应气体的流量比是硅烷:氢=42:400(sccm)。在此,以 2sccm 的固定值且分阶段的方式增加作为半导体材料气体的硅烷流量。另外,在各步骤中将成膜时间设定为 5 分钟。具体而言,将开始成膜时的硅烷流量设定为 6sccm 并进行 5 分钟的成膜,接着增加流量是 2sccm 的硅烷(即,硅烷流量的总量是 8sccm)并进行 5 分钟的成膜,依次类推地重复该步骤。重复增加流量是 2sccm 的硅烷并进行 5 分钟的成膜的步骤直至硅烷流量增加为 42sccm,而形成半导体层。注意,在形成第二半导体区域时,半导体材料气体和稀释气体的流量比以外的条件与上述形成第一半导体区域 116 的条件的一例相同,而使用平行板等离子体 CVD 装置。

[0063] 通过改变各种气体的流量比、所施加的电力等的成膜条件,可以控制形成非晶结构 122 的非晶半导体与形成放射状晶体 120 的晶体半导体及形成具有针状生长端的结晶 118 的晶体半导体的比率。在第二半导体区域 123 中,使形成非晶结构 122 的非晶半导体中的光的吸收及光生载流子的产生占优势。因此,在将第二半导体区域 123 整体平均化的情况下,使非晶半导体所占的比率多于晶体半导体。

[0064] 如上所述,通过简单的制造工序,即使用 CVD 法进行半导体层的形成;散布半导体粒子;使用 CVD 法进行半导体层的形成,可以得到根据本方式的半导体层 114i。

[0065] 另外,通过当在第一半导体区域 116 上形成半导体层时控制反应气体的流量比,可以增加具有针状生长端的结晶 118 的比率。即使不形成半导体粒子 117,也可以与具有半导体粒子 117 的情况相同或大概相同的比率形成晶体半导体。但是,在此情况下,与具有半导体粒子 117 的情况相比,需要将相对于稀释气体的半导体材料气体流量的增加量抑制为少,而这样会使成膜速度变慢。另外,在没有半导体粒子 117 的情况下,难以使在不平行于膜厚度方向的方向上进行结晶生长。因此,与具有由晶体半导体构成的部分在所有方向上延伸的放射状晶体 120 的情况相比,有光生载流子的收集效率降低的忧虑。因此,优选如本方式那样当形成半导体层 114i 时散布半导体粒子 117,而形成放射状晶体 120。半导体粒子 117 成为伪晶核(晶种),而可以容易增加第二半导体区域 123 中的晶体半导体的比率。

[0066] 在图 1 所示的光电转换装置 100 中,一导电型的第一杂质半导体层 112n 和其导电型与第一杂质半导体层 112n 相反的第二杂质半导体层 124p 中的一方是包含赋予 p 型杂质元素的半导体层,而另一方是包含赋予 n 型杂质元素的半导体层。在本方式中,将第一杂质半导体层 112n 设定为 n 型半导体层,并将第二杂质半导体层 124p 设定为 p 型半导体层,以说明从第二半导体区域 123 一侧入射光的结构。作为赋予 p 型的杂质元素,典型地可以举出周期表第 13 族元素的硼或铝等。作为赋予 n 型的杂质元素,典型地可以举出周期表第 15 族元素的磷、砷或锑等。另外,第一杂质半导体层 112n、第二杂质半导体层 124p 由非晶半导体(具体而言,非晶硅、非晶碳化硅等)或微晶半导体(具体而言,微晶硅等)形成。

[0067] 使用具有透光性的电极,或者组合具有透光性的电极和反射电极,而形成作为夹持单元元件 110 的一对电极的第一电极 104 和第二电极 126。使用氧化铟、氧化铟锡合金(ITO)、氧化锌或包含铟、镓和锌的氧化物半导体(In-Ga-Zn-O 类的非晶氧化物半导体(a-IGZO))等的导电材料或导电高分子材料形成具有透光性的电极。另外,也可以使用金属

导电材料形成极薄膜,来形成具有透光性的电极。反射电极使用铝、银、钛、钽或铜等的导电材料形成。将第一电极 104 和第二电极 126 中的至少一方成为具有透光性的电极。在本方式中,将第二电极 126 用作具有透光性的电极,以说明从第二半导体区域 123 一侧入射光的结构。另外,优选形成放射电极作为第一电极 104。

[0068] 衬底 102 用于支撑进行光电转换的半导体层及其随带的部件,并且其只要能够承受根据本方式的光电转换装置的制造工序,就没有特别的限制。例如,作为衬底 102,可以举出在市场上出售的各种各样的玻璃板诸如蓝板玻璃、白板玻璃、铅玻璃、强化玻璃或陶瓷玻璃等;无碱玻璃衬底等的玻璃衬底诸如铝硅酸盐玻璃、钡硼硅酸盐玻璃等;石英衬底;陶瓷衬底等。优选使用玻璃衬底,以实现低成本化及大面积化。

[0069] 接着,说明光电转换装置 100 的制造方法。另外,在本方式中,说明从相对于成为支撑衬底的衬底 102 的方向(相反方向)入射光的结构。

[0070] 在衬底 102 上形成第一电极 104。

[0071] 通过溅射法、蒸镀法等并使用铝、银、钛、钽或铜等的导电材料,而形成第一电极 104。

[0072] 在第一电极 104 上依次形成第一杂质半导体层 112n、半导体层 114i 及第二杂质半导体层 124p。对第一杂质半导体层 112n、半导体层 114i 及第二杂质半导体层 124p 的厚度没有特别的限制,例如形成厚度是 10nm 至 100nm 的 n 型半导体层作为第一杂质半导体层 112n,形成厚度是 100nm 至 2000nm 的半导体层作为半导体层 114i,并且形成厚度是 10nm 至 100nm 的 p 型半导体层作为第二杂质半导体层 124p。

[0073] 通过以半导体材料气体和稀释气体为反应气体,并对该反应气体添加掺杂气体来使用它,通过 CVD 法,典型是等离子体 CVD 法,来形成第一杂质半导体层 112n 及第二杂质半导体层 124p。作为掺杂气体,使用包含赋予 n 型的杂质元素(典型是周期表第 15 族元素的磷、砷或锑等)或赋予 p 型的杂质元素(典型是周期表第 13 族元素的硼或铝等)的气体。

[0074] 第一杂质半导体层 112n 和第二杂质半导体层 124p 中的一方形成 n 型半导体层,而另一方形成 p 型半导体层。在本方式中,形成 n 型半导体层作为第一杂质半导体层 112,例如通过对反应气体添加作为掺杂气体的磷化氢来形成 n 型半导体层。另外,形成 p 型半导体层作为第二杂质半导体层 124p,例如通过对反应气体添加作为掺杂气体的乙硼烷来形成 p 型半导体层。

[0075] 至于半导体层 114i,在初期阶段中形成由晶体半导体构成的第一半导体区域 116。在第一半导体区域 116 上形成半导体粒子,然后在后期阶段中通过将反应气体的流量比控制为增加相对于稀释气体的半导体材料气体的流量并形成半导体层,而形成在非晶结构 122 中混合有放射状晶体 120 和具有针状生长端的结晶 118 的第二半导体区域 123。

[0076] 在第二杂质半导体层 124p 上形成第二电极 126。

[0077] 通过溅射法、蒸镀法等并使用氧化铟、氧化铟锡合金(ITO)、氧化锌或包含铟、镓和锌的氧化物半导体(In-Ga-Zn-O 类的非晶氧化物半导体(a-IGZO))等的导电材料,而形成第二电极 126。或者,通过液滴喷射法等并使用导电高分子材料,可以形成第二电极 126。

[0078] 另外,根据入射光的方向等可以适当地改变第一电极及第二电极的电极材料、第一杂质半导体层 112n 及第二杂质半导体层 124p 的导电型等。

[0079] 通过设置包括由晶体半导体构成的半导体区域和在非晶结构中混合有晶体半导

体区域的半导体区域的层作为进行光电转换的主要的层,可以得到发挥晶体半导体和非晶半导体的乘数效应的光电转换装置。因为晶体半导体对长波长具有灵敏度,而非晶半导体对短波长具有灵敏度,所以可以扩大光的吸收波长区域,而可以得到高效的光电转换装置。另外,因为具有在非晶半导体中混合有放射状晶体及具有针状生长端的结晶的构成,所以可以高效地收集在非晶半导体中产生的载流子。进而,因为可以以简单的工序形成,所以可以不使制造工序复杂化地提供高效的光电转换装置。

[0080] 注意,本实施方式所示的结构可以与本说明书的其它实施方式所示的结构适当地组合来实施。

[0081] 实施方式 2

[0082] 参照图 3A 至图 4B 说明本发明的例示的一个实施方式。在本方式中,说明一种集成型光电转换装置(光电转换装置模块)的例子,其中在同一个衬底上形成多个光电转换元件,通过串联连接该多个光电转换元件而将光电转换装置集成化。另外,光电转换元件至少具有一个以上的单元元件。虽然在图 3A 至图 4B 中说明由一个单元元件构成的单个型,但是也可以采用层叠两层以上的单元元件的叠层型(包括串联型)等。以下说明集成型光电转换装置的制造工序及结构的概要。

[0083] 在图 3A 中,在衬底 302 上设置第一电极层 303。或者,准备具备第一电极层 303 的衬底 302。通过溅射法、蒸镀法或印刷法等并使用铝、银、钛、钽或铜等的导电材料,而形成反射电极作为第一电极层 303。

[0084] 在第一电极层 303 上依次层叠第一杂质半导体层 311、半导体层 313、第二杂质半导体层 323 来形成半导体接合(典型是 pin 接合)。作为依次形成第一杂质半导体层 311、半导体层 313、第二杂质半导体层 323 的叠层体,可以采用上述实施方式 1 所说明的单元元件 110。

[0085] 通过 CVD 法(典型是等离子体 CVD 法)形成第一杂质半导体层 311 及第二杂质半导体层 323。例如,形成 n 型半导体层作为第一杂质半导体层 311,而形成 p 型半导体层作为第二杂质半导体层 323。

[0086] 在半导体层 313 中,在第一杂质半导体层 311 一侧形成有晶体半导体所占的比率高于非晶半导体的第一半导体区域 316,并且在第二杂质半导体层 323 一侧形成有非晶半导体所占的比率高于晶体半导体的第二半导体区域 325。通过控制用作反应气体的半导体材料气体和稀释气体的流量比并使用等离子体 CVD 法,并且在中途形成硅粒子,而可以得到半导体层 313。

[0087] 与上述实施方式所说明的半导体层 114i 同样地形成半导体层 313,并且在第二半导体区域 325 的非晶结构中混合有放射状晶体 320 和具有针状生长端的结晶 318。具有针状生长端的结晶 318 也可以生长至到达第二杂质半导体层 323。另外,在形成半导体层 313 时,不有意地添加赋予导电型的杂质元素。或者,即使赋予导电型的杂质元素有意地或非有意地包含在半导体层 313 中,半导体层 313 也以比第一杂质半导体层 311 及第二杂质半导体层 323 低的浓度包含杂质元素。

[0088] 接着,对依次形成有第一杂质半导体层 311、半导体层 313、第二杂质半导体层 323 的叠层体进行元件分离,来形成多个单元元件。

[0089] 如图 3B 所示,通过形成贯通第一杂质半导体层 311、半导体层 313 及第二杂质半导

体层 323 的叠层体和第一电极层 303 的开口,来形成被进行了元件分离的单元元件。例如,通过激光加工法形成开口。

[0090] 图 3B 示出形成开口 351a、开口 351b、开口 351c、...、开口 351n+1、开口 353a、开口 353b、开口 353c、...、开口 353n 的例子。设置用于绝缘分离的开口 351a 至 351n+1,而形成由该开口 351a 至 351n+1 进行元件分离的单元元件 310a、单元元件 310b、...、单元元件 310n。设置开口 353a、开口 353b、开口 353c、...、开口 353n,以连接彼此分离的第一电极 304a 至第一电极 304n 和之后形成的第二电极。

[0091] 单元元件 310a 由第一杂质半导体层 312a、半导体层 314a 及第二杂质半导体层 324a 的叠层体形成。同样地,单元元件 310b 由第一杂质半导体层 312b、半导体层 314b 及第二杂质半导体层 324b 的叠层体形成,...,单元元件 310n 由第一杂质半导体层 312n、半导体层 314n 及第二杂质半导体层 324n 形成。另外,第一电极层 303 也由开口 351a 至 351n+1 分离,而形成第一电极 304a、第一电极 304b、...、第一电极 304n。

[0092] 另外,虽然在图 3A 至 3C 中表示由一个单元元件构成的单个型,但是如上所述也可以层叠单元元件形成叠层型。在采用叠层型的情况下,其中具备如下单元元件(例如,上述实施方式 1 所示的单元元件 110):在至少一个单元元件中,具有晶体半导体所占的比率高于非晶半导体的区域以及非晶半导体所占的区域高于晶体半导体且在非晶半导体中混合有放射状晶体和具有针状生长端的结晶的区域的半导体层。例如,可以举出上述单元元件 110 和如下单元元件的叠层:包括由微晶半导体形成的 i 层的具有 pin 接合的单元元件、包括由非晶半导体形成的 i 层的具有 pin 接合的单元元件、包括由单晶半导体形成的 i 层的具有 pin 接合的单元元件或者组合这些的叠层等。另外,也可以层叠多个上述单元元件 110。

[0093] 对用于形成开口的激光加工法的激光器的种类没有特别的限制,但是优选使用 Nd-YAG 激光器、受激准分子激光器等。通过在层叠有第一电极层 303 和该第一电极层 303 上的半导体层(第一杂质半导体层 311、半导体层 313 及第二杂质半导体层 323)的状态下进行激光加工,可以防止当加工时第一电极层 303 从衬底 302 剥离。因为当对第一电极层 303 直接照射激光束时,第一电极层 303 容易剥落,或容易受到烧蚀,所以上述方法是有效的。

[0094] 如图 3C 所示,形成充填开口 351a 至开口 351n+1 并覆盖开口 351a 至开口 351n+1 的上端部及其近旁的绝缘层 355a、绝缘层 355b、绝缘层 355c、...、绝缘层 355n、绝缘层 355n+1。通过丝网印刷法并使用丙烯酸树脂、酚醛树脂、环氧树脂、聚酰亚胺树脂等的具有绝缘性的树脂材料,可以形成绝缘层 355a 至绝缘层 355n+1。例如,通过使用使环己烷、异佛尔酮、高电阻碳黑、氧相二氧化硅、分散剂、防沫剂及均化剂混合在苯氧基树脂中的树脂组成物,使用丝网印刷法,并以填充开口 351a 至开口 351n+1 的方式形成绝缘树脂图案。通过在形成绝缘树脂图案之后,例如在设定为 160℃ 的烘箱中使其热硬化 20 分钟,而可以形成绝缘层 355a 至绝缘层 355n+1。

[0095] 接着,如图 4A 所示,形成第二电极 326a、第二电极 326b、...、第二电极 326n、第二电极 327。到此为止,形成依次层叠有第一电极 304a、单元元件 310a(第一杂质半导体层 312a、半导体层 314a、第二杂质半导体层 324a)及第二电极 326a 的光电转换元件 360a;依次层叠有第一电极 304b、单元元件 310b(第一杂质半导体层 312b、半导体层 314b、第二杂质半导体层 324b)及第二电极 326b 的光电转换元件 360b;...;以及依次层叠有第一电极

304n、单元元件 310n (第一杂质半导体层 312n、半导体层 314n、第二杂质半导体层 324n)及第二电极 326n 的光电转换元件 360n。

[0096] 通过湿法形成第二电极 326a 至第二电极 326n、第二电极 327, 该湿法除了包括溅射法、蒸镀法, 还包括使用可以喷射形成的材料的丝网印刷法、喷墨法、分配器方法等。使用包含诸如氧化铟、氧化铟锡合金、氧化锌、氧化锡、氧化铟锡-氧化锌合金或包含铟、镓和锌的氧化物半导体(In-Ga-Zn-O 类的非晶氧化物半导体(a-IGZO))等的导电材料或导电高分子材料的导电性组成物, 来形成具有透光性的电极作为第二电极 326a 至第二电极 326n、第二电极 327。

[0097] 作为上述包含在导电组成物中的导电高分子, 可以使用所谓的 π 电子共轭体系导电高分子。例如, 可以举出聚苯胺及 / 或其衍生物、聚吡咯及 / 或其衍生物、聚噻吩及 / 或其衍生物、以及它们中的两种以上的共聚物等。

[0098] 通过单独地使用上述导电高分子作为导电组成物, 来形成第二电极 326a 至第二电极 326n、第二电极 327。或者, 通过使用上述导电高分子作为通过添加有机树脂来调整其性质的导电组成物, 来形成第二电极 326a 至第二电极 326n、第二电极 327。另外, 也可以通过通过对导电组成物掺杂受主掺杂剂或施主掺杂剂, 来使包含在导电组成物中的共轭体系导电高分子中的共轭电子的氧化还原电位变化, 以调整导电组成物的电导率。

[0099] 通过使上述导电组成物溶解在水或有机溶剂(醇类溶剂、酮类溶剂、酯类溶剂、碳化氢类溶剂、芳香类溶剂等)等的溶剂中并使用湿法, 来可以形成第二电极 326a 至第二电极 326n、第二电极 327。利用热处理、减压下的热处理等进行溶剂的干燥。另外, 在通过对上述导电组成物添加有机树脂来调整其性质的情况下, 当所添加的有机树脂具有热硬化性时, 在溶剂干燥后进一步进行加热处理即可, 而当有机树脂具有光硬化性时, 在溶剂干燥后进行光照射处理即可。

[0100] 另外, 作为第二电极 326a 至第二电极 326n、第二电极 327, 可以使用通过将有机化合物和无机化合物复合而构成的复合透光导电材料。注意, “复合”不仅是指混合两个材料, 而且是指通过混合来使其处于在两个(或两个以上)材料之间可以授受电荷的状态。

[0101] 具体而言, 作为上述复合透光导电材料, 优选使用包括空穴传输性有机化合物以及对于该空穴传输性有机化合物显示电子接收性的金属氧化物的复合材料。通过将空穴传输性有机化合物和对于该空穴传输性有机化合物显示电子接收性的金属氧化物复合, 可以使该复合透光导电材料的电阻率成为 $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。空穴传输性有机化合物是指其空穴传输性高于电子传输性的物质, 优选是指具有 $10^{-6} \text{cm}^2/\text{Vsec}$ 以上的空穴传输率的物质。具体而言, 可以使用各种化合物诸如芳香胺化合物、唑啉衍生物、芳香烃以及高分子化合物(低聚物、树枝状聚合物、聚合体等)等。另外, 作为金属氧化物, 优选使用过渡金属氧化物, 而在过渡金属氧化物中优选使用属于周期表第 4 族至第 8 族的金属氧化物。具体而言, 优选使用氧化钒、氧化铌、氧化钽、氧化铬、氧化钼、氧化钨、氧化锰或氧化镱, 因为它们具有高电子接受性。其中特别优选使用氧化钼, 因为它在大气中也稳定, 且其吸湿性低, 而容易操作。

[0102] 注意, 使用上述复合透光导电材料形成的第二电极 326a 至第二电极 326n、第二电极 327 无论湿法还是干法都无妨, 而可以使用任何方法形成。例如, 通过共蒸镀上述有机化合物和无机化合物, 可以形成使用复合透光导电材料的第二电极 326a 至第二电极 326n、第

二电极 327。另外,也可以通过涂布包含上述有机化合物和金属醇盐的溶液并焙烧它,而形成第二电极 326a 至第二电极 326n、第二电极 327。

[0103] 在使用复合透光导电材料形成第二电极 326a 至第二电极 326n、第二电极 327 的情况下,通过选择包含在该复合透光导电材料中的有机化合物的种类,在 450nm 至 800nm 左右的紫外区域至红外区域的波长区域中可以形成没有吸收峰值的第二电极 326a 至第二电极 326n、第二电极 327。因此,在第二电极 326a 至第二电极 326n、第二电极 327 中,可以高效地使在半导体层 314a 至半导体层 314n 的吸收波长区域中的光透过,而可以提高光电转换层中的光吸收率。

[0104] 如图 4A 所示,第二电极 326a 至第二电极 326n 分别通过开口 353b、开口 353c、...、开口 353n 分别电连接到第一电极 304b、...、第一电极 304n。对开口 353b、开口 353c、...、开口 353n 填充与第二电极 326a 至第二电极 326n 相同的材料。如此,在图 4A 中电连接光电转换元件 360a 的第二电极 326a 和与其相邻配置的光电转换元件 360b 的第一电极 304b。同样地,光电转换元件 360b 的第二电极 326b 电连接到与其相邻配置的光电转换元件的第一电极, ..., 光电转换元件 360n-1 的第二电极 326n-1 电连接到与其相邻配置的光电转换元件 360n 的第一电极 304n。换言之,光电转换元件 360m (m=a、b、...、n-1) 的第二电极 326m 电连接到与其相邻设置的光电转换元件 360p (p=b、...、n) 的第一电极 304p,而光电转换元件 360a、光电转换元件 360b、...、光电转换元件 360n 得到串联的电连接。

[0105] 第二电极 327 与第一电极 304a 电连接。在串联连接的光电转换元件 360a、光电转换元件 360b、...、光电转换元件 360n 中,第二电极 327 成为一方的取出电极,而第二电极 326n 成为另一方的取出电极。第二电极 327 成为第一电极 304a 至第一电极 304n 一侧的取出电极。

[0106] 如上所述,在同一个衬底上形成由第一电极 304a、单元元件 310a 及第二电极 326a 构成的光电转换元件 360a、...、由第一电极 304n、单元元件 310n 及第二电极 326n 构成的光电转换元件 360n。光电转换元件 360a 至光电转换元件 360n 彼此串联电连接。

[0107] 覆盖光电转换元件 360a 至光电转换元件 360n 上地形成用于密封的树脂层 380。使用环氧树脂、丙烯酸树脂、硅酮树脂形成树脂层 380,即可。另外,在第二电极 327 上的树脂层 380 中形成开口部 382a,并且在第二电极 326n 上的树脂层 380 中形成开口部 382b。第二电极 327 可以通过开口部 382a 连接到外部布线。第二电极 327 成为光电转换元件的第一电极一侧的取出电极。另外,第二电极 326n 可以通过开口部 382b 连接到外部布线。第二电极 326n 成为光电转换元件的第二电极一侧的取出电极。

[0108] 通过使用具有如下半导体层的光电转换元件,可以制造集成型光电转换装置,该半导体层由晶体半导体所占的比率高于非晶半导体的半导体区域和非晶半导体所占的比率高于晶体半导体的半导体区域构成。因为各光电转换元件包括混合有非晶半导体和晶体半导体的 i 层,所以可以扩大光的吸收波长区域,而实现高效化。另外,在非晶半导体中混合有以放射状生长的结晶和具有针状生长端的结晶,而也可以高效地取出在非晶半导体中光生的载流子。通过将这种光电转换元件集成化来制造光电转换装置,可以得到所希望的电力(电流、电压)。

[0109] 另外,可以通过简单的工序,即使用 CVD 装置进行成膜;散布半导体粒子;使用 CVD 装置进行成膜,形成作为光电转换元件的主要部分的形成半导体接合的半导体层。因而可

以不使制造工序复杂化地提供高效的光电转换装置。

[0110] 注意,本实施方式所示的结构可以与本说明书的其它实施方式所示的结构适当地组合而实施。

[0111] 实施例 1

[0112] 在本实施例中,说明观察如下样品的结果,该样品形成有包括晶体半导体所占的比率高于非晶半导体的半导体区域(第一半导体区域)和非晶半导体所占的比率高于晶体半导体的半导体区域(第二半导体区域)的半导体层。

[0113] 首先,说明观察的样品的制造方法。

[0114] 使用平行板等离子体 CVD 装置在玻璃衬底上形成硅层。以下示出硅层的制造条件。

[0115] 反应气体(流量比);硅烷:氢=4:400 (sccm)

[0116] 振荡频率;60MHz

[0117] 投入平行板型电极的电力;15W

[0118] 反应室内压力;100Pa

[0119] 电极间隔;20mm

[0120] 衬底温度;280℃

[0121] 在硅层上散布硅粒子。作为硅粒子,使用 p 型的电阻率是 3 Ω cm 至 7 Ω cm 的硅粒子。在散布硅粒子之后,使用等离子体 CVD 装置进行氢等离子体处理。以下示出氢等离子体处理的条件。注意,进行氢等离子体处理,以便去除硅粒子表面的自然氧化层等。

[0122] 反应气体;氢(H₂)=400 (sccm)

[0123] 振荡频率;60MHz

[0124] 投入平行板型电极的电力;15W

[0125] 反应室内压力;100Pa

[0126] 电极间隔;20mm

[0127] 衬底温度;280℃

[0128] 使用平行板等离子体 CVD 装置在散布有硅粒子的硅层上形成硅层。以下表示硅层的制造条件。

[0129] 反应气体(流量比);硅烷:氢=6:400 (sccm)至 42:400 (sccm)。具体而言,如下所示,重复逐次增加流量是 2sccm 的硅烷而进行 5 分钟的成膜的工序,即以硅烷:氢=6:400 (sccm)进行 5 分钟的成膜,以硅烷:氢=8:400 (sccm)进行 5 分钟的成膜,...,以硅烷:氢=42:400 (sccm)进行 5 分钟的成膜。

[0130] 振荡频率;60MHz

[0131] 投入平行板型电极的电力;15W

[0132] 反应室内压力;100Pa

[0133] 电极间隔;20mm

[0134] 衬底温度;280℃

[0135] 形成碳膜作为以如上所示的工序制造的样品的最上层,以便防止当观察时使其受到损伤。

[0136] 图 5 表示使用扫描透射电子显微镜(scanning transmission electron

microscope ;STEM) 拍摄样品的截面的截面 STEM 图像。

[0137] 在图 5 中,观察到其下层一侧和上层一侧的结晶状态不同的硅层 1014 的状态。在下层一侧(图 5 中的 1016)可以观察到微晶硅的集合(在膜厚度方向上以柱状生长的微晶硅的集合)。而在上层一侧(图 5 中的 1023)可以观察到以放射状生长的结晶(图 5 中的 1020)和具有针状生长端的结晶(图 5 中的 1018)。另外,上层一侧(1023)的填埋以放射状生长的结晶和具有针状生长端的结晶的区域由非晶硅 1022 形成。

[0138] 根据本实施例的结果,可知在由微晶硅形成的晶体半导体上可以形成形成有如下半导体的半导体层,该半导体中,在由非晶硅形成的非晶半导体中混合有以放射状生长的结晶及具有针状生长端的结晶。另外,还可知:通过散布硅粒子及控制反应气体的流量比,可以形成以放射状生长的结晶及具有针状生长端的结晶,并且可以形成包括晶体半导体区域和非晶半导体区域的半导体层。

[0139] 本申请基于 2008 年 11 月 28 日在日本专利局受理的日本专利申请序列号 2008-303441 而制作,所述申请内容包括在本说明书中。

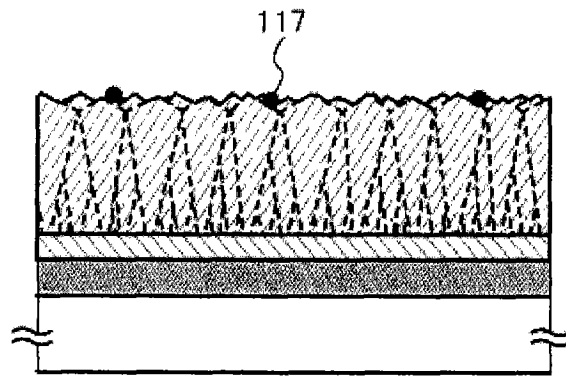


图 2(b)

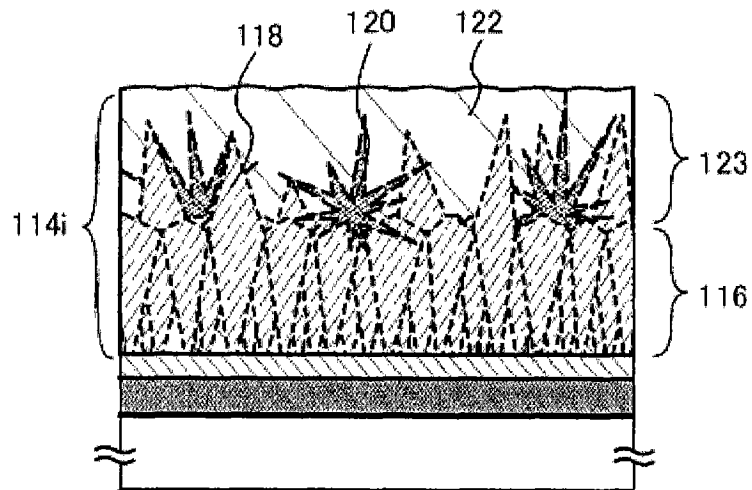


图 2(c)

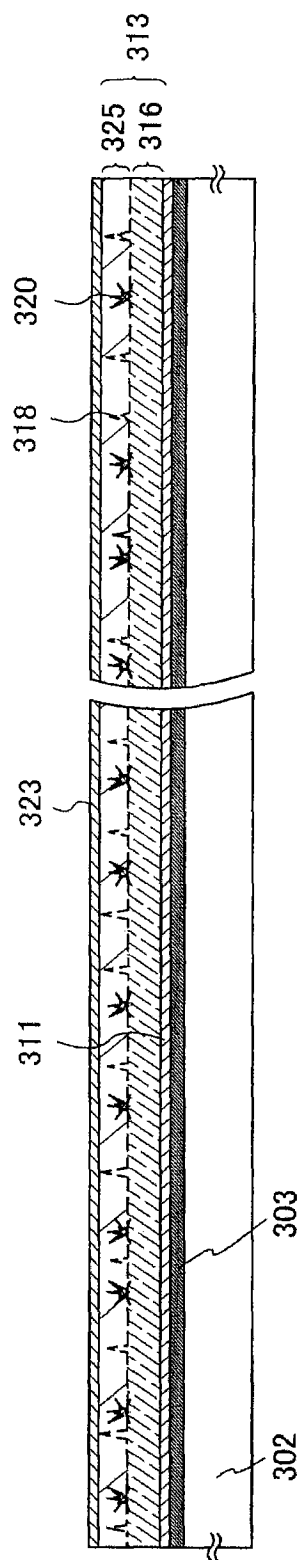


图 3(a)

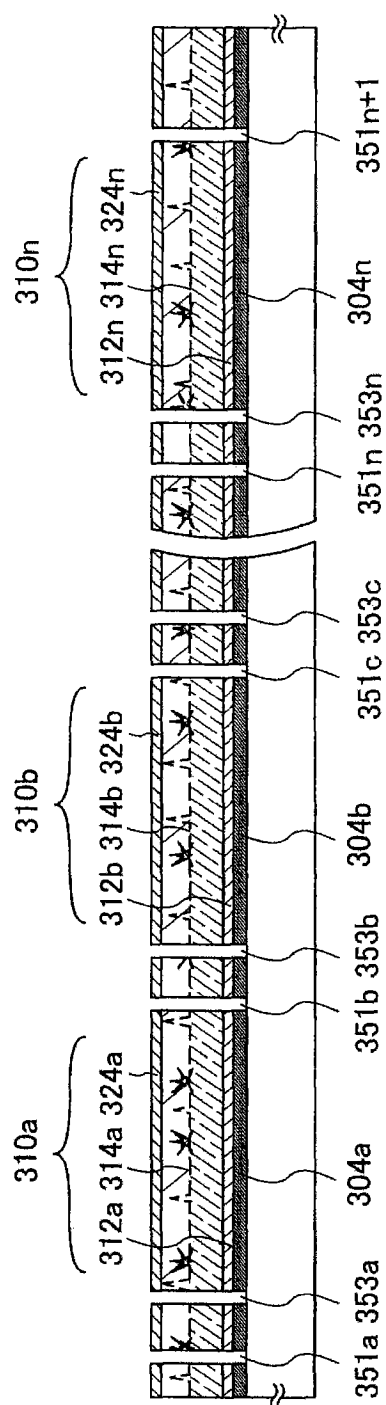


图 3(b)

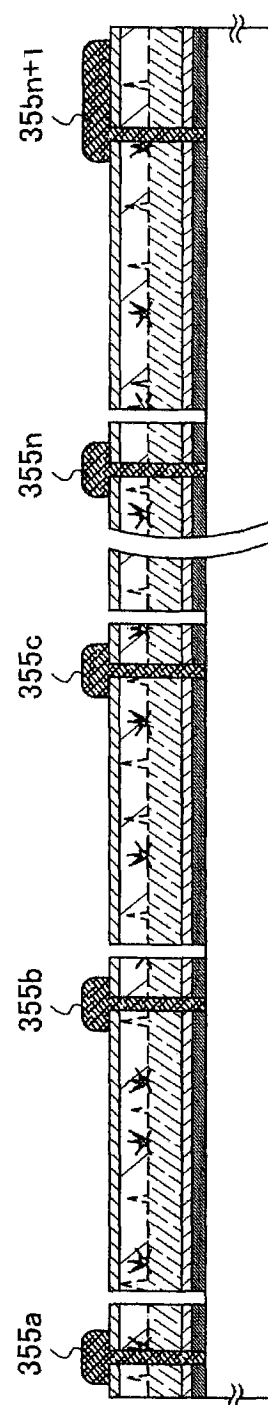


图 3(c)

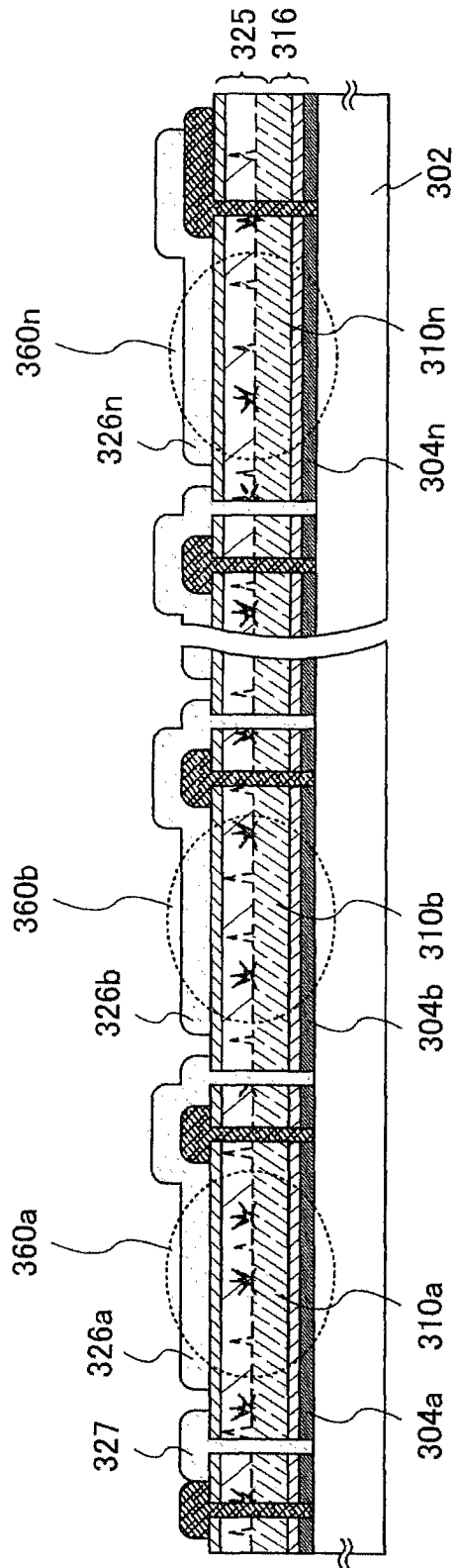


图 4(a)

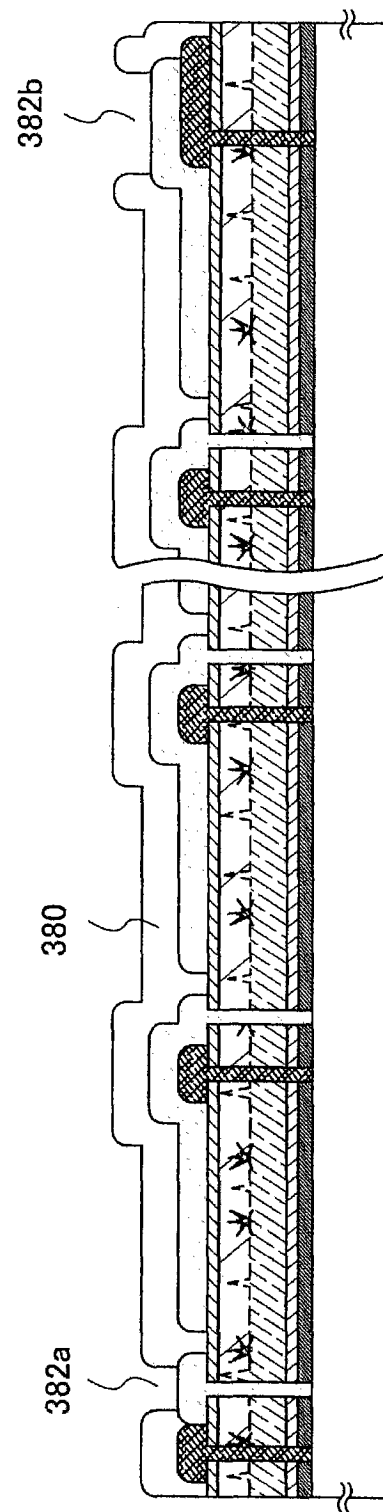


图 4(b)

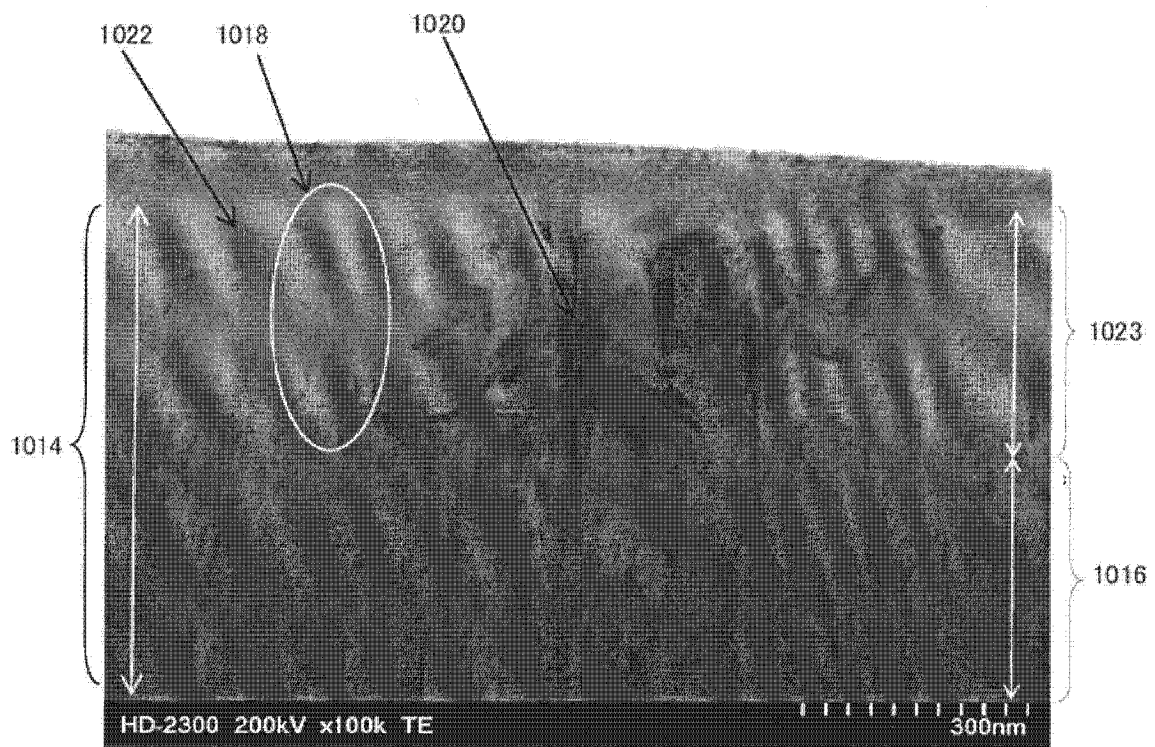


图 5