

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-363577

(P2004-363577A)

(43) 公開日 平成16年12月24日(2004.12.24)

(51) Int.Cl.⁷

H01L 31/04

F I

H01L 31/04

V

テーマコード (参考)

5 F 0 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2004-144076 (P2004-144076)	(71) 出願人	000006633
(22) 出願日	平成16年5月13日 (2004.5.13)		京セラ株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2003-134855 (P2003-134855)		京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
(32) 優先日	平成15年5月13日 (2003.5.13)	(72) 発明者	新楽 浩一郎
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		滋賀県八日市市蛇溝町長谷野1166番地の6 京セラ株式会社滋賀八日市工場内
		(72) 発明者	古茂田 学
			滋賀県八日市市蛇溝町長谷野1166番地の6 京セラ株式会社滋賀八日市工場内
		(72) 発明者	白間 英樹
			滋賀県八日市市蛇溝町長谷野1166番地の6 京セラ株式会社滋賀八日市工場内
		(72) 発明者	西村 剛太
			滋賀県八日市市蛇溝町長谷野1166番地の6 京セラ株式会社滋賀八日市工場内
			最終頁に続く

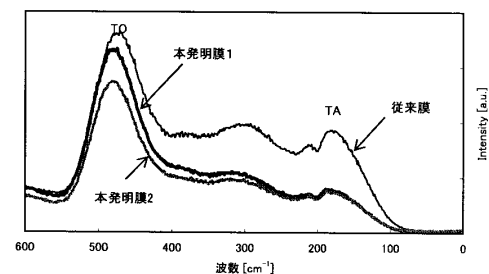
(54) 【発明の名称】 半導体薄膜およびそれを用いた光電変換装置ならびに光発電装置

(57) 【要約】

【課題】 高品質で光安定性に優れた非晶質系Si半導体膜およびこれを用いた高効率かつ低光劣化率の光電変換装置を実現すること。

【解決手段】 少なくともシリコンおよび水素を含有し、ラマン散乱スペクトルにより得られるTOモードの散乱ピーク強度 I_{TO} に対するTAモードの散乱ピーク強度 I_{TA} の比(I_{TA}/I_{TO})が0.35以下で、かつ前記ラマン散乱スペクトルによって定義される結晶化率が60%以下である半導体薄膜とする。これにより、半導体薄膜の短距離秩序構造が大幅に改善された非晶質系Si膜が得られ、それを用いる光電変換装置の高効率化、および光劣化率の低減を図ることができる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくともシリコンおよび水素を含有し、ラマン散乱スペクトルにより得られる TO モードの散乱ピーク強度に対する TA モードの散乱ピーク強度の比が 0.35 以下であり、かつ前記ラマン散乱スペクトルによって定義される結晶化率が 60% 以下であることを特徴とする半導体薄膜。

【請求項 2】

少なくともシリコンおよび水素を含有し、ラマン散乱スペクトルにより得られる TO モードの散乱ピークの半値幅が 65 cm^{-1} 以下であり、かつ前記ラマン散乱スペクトルによって定義される結晶化率が 60% 以下であることを特徴とする半導体薄膜。

10

【請求項 3】

前記半導体薄膜中の Si-H 結合状態の存在密度と Si-H₂ 結合状態の存在密度との和に対する Si-H 結合状態の存在密度の比が 0.95 以上であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の半導体薄膜。

【請求項 4】

請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載の半導体薄膜を光活性部に含む半導体接合ユニットと、該半導体接合ユニットに電氣的に接続される電極とを備えたことを特徴とする光電変換装置。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の光電変換装置を発電手段として用い、該発電手段の発電電力を負荷へ供給するように成したことを特徴とする光発電装置。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも Si（シリコン）および H（水素）を含有する非晶質系 Si 半導体薄膜、およびこの半導体薄膜を利用した太陽電池等の光電変換装置ならびにそれを発電手段として用いた光発電装置に関する。

【背景技術】

【0002】

水素化アモルファスシリコン（以下、a-Si:H とともいう）に代表される非晶質 Si 系膜を利用したデバイスは、今日では非常に多岐にわたっているが、近年、エネルギー問題や地球環境問題への世間の関心が高まる中で特に注目を集めてきているのが太陽電池である。

30

【0003】

太陽電池における非晶質 Si の特長は、結晶質 Si（微結晶 Si 膜を含む）に比べて光吸収係数が非常に大きいために、光電変換層として必要な膜厚は結晶質 Si の場合の数分の 1 でよく（ $0.5\mu\text{m}$ 程度以下）、PECVD 法（プラズマ CVD 法）などの CVD 法（化学気相堆積法）で膜形成する場合、結晶質 Si を用いる場合に比べて生産性に非常に優れているということにある。しかし、非晶質 Si には一般に Staebler-Wronski 効果と呼ばれる光劣化現象があることが古くから知られており、この膜を用いた太陽電池は光照射によって効率が 10~15% 程度も低下してしまうという問題を、現在に至るまで抱え続けている。

40

【0004】

光劣化現象のメカニズムは未だに明確になっていないが、水素に関係した現象であることはまず間違いないとされており、これまでに少なくとも 2 つの基本方針で光劣化を低減する研究が積み重ねられてきた。すなわち、〔1〕膜中 Si-H₂（ダイハイドライド）結合状態を低減する（Si-H（モノハイドライド）結合状態割合を高める）、〔2〕膜中水素濃度を低減する、というも基本方針がある。なお、これら〔1〕、〔2〕の基本方針には重なり合う部分がある。

【0005】

50

上記〔1〕は、膜中 Si-H_2 密度が高い膜では光劣化が大きいという事実に基づいた方針である。膜中 Si-H_2 密度の具体的低減方法については、様々な仮説のもとで多くの機関で研究が行なわれているが、一例を挙げれば、膜中 Si-H_2 結合状態の起源を、気相中の高次シラン分子が膜中に取り込まれること、あるいは同分子が製膜表面での膜成長反応を乱す立体障害となることにありと考へ、この高次シラン分子の生成反応にかかわる Si-H_2 分子の生成を低減しようという方法が知られている。具体的には、PECVD法においてVHFプラズマに代表されるような低電子温度のプラズマを用い、また水素希釈率を最適化し（電子温度を極小化し）、さらに基板温度をある程度上げて（上限は350℃程度）製膜表面からの水素脱離反応を促進する、といった試みがなされており、製膜速度2nm/秒の条件下で、安定化効率8.2%、光劣化率12%といったa-Si:Hシングル素子特性が得られている（非特許文献1を参照）。しかしながら、このような安定化効率および光劣化率では未だ十分なものとはいえない。

10

【0006】

上記〔2〕は、例を挙げれば、PECVD法での膜形成において、膜堆積と水素プラズマ処理を交互に繰り返しながら膜成長表層から過剰な水素を引き抜くという方法が提案されている（特許文献1, 2, 3を参照）。しかしながら、この方法では結果的には期待されるような膜中水素濃度の十分な低減はみられない上に、膜堆積と水素プラズマ処理を多数回繰り返すために高製膜速度を得るのが困難であり、生産性が著しく悪いという問題を抱えている。また高効率と低光劣化率を同時に達成するにも至っていない。

20

【特許文献1】特開平5-166733号公報

【特許文献2】特開平6-120152号公報

【特許文献3】特開2002-9317号公報

【非特許文献1】応用物理 第71巻第7号（2002）p.823

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上述したように、上記〔1〕の方法では、安定化効率および光劣化率は未だ十分なものとはいえない。また、上記〔2〕の方法では、結果的には期待されるような膜中水素濃度の十分な低減はみられないうえに、膜堆積と水素プラズマ処理を多数回繰り返すために高製膜速度を得るのが困難であり、生産性が著しく悪いという問題を抱えている。また高効率と低光劣化率を同時に達成できない。

30

【0008】

そこで、本発明は上述の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、高品質で光安定性に優れた非晶質系Si半導体膜およびこれを用いた高効率かつ低光劣化率の光電変換装置ならびに優れた光発電装置を実現することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の半導体薄膜は、1)少なくともシリコンおよび水素を含有し、ラマン散乱スペクトルにより得られるTOモードの散乱ピーク強度 I_{TO} に対するTAモードの散乱ピーク強度 I_{TA} の比（ I_{TA}/I_{TO} ）が0.35以下で、かつ前記ラマン散乱スペクトルによって定義される結晶化率が60%以下であることを特徴とする。

40

【0010】

また、2)少なくともシリコンおよび水素を含有し、ラマン散乱スペクトルにより得られるTOモードの散乱ピークの半値幅が 65cm^{-1} 以下であり、かつ前記ラマン散乱スペクトルによって定義される結晶化率が60%以下であることを特徴とする。

【0011】

また上記1)または上記2)の構成において、前記半導体薄膜中のSi-H結合状態の存在密度 $\sigma_{\text{Si-H}}$ および Si-H_2 結合状態の存在密度 $\sigma_{\text{Si-H}_2}$ の和（ $\sigma_{\text{Si-H}} + \sigma_{\text{Si-H}_2}$ ）に対するSi-H結合状態の存在密度 $\sigma_{\text{Si-H}}$ の比（ $\sigma_{\text{Si-H}} / (\sigma_{\text{Si-H}} + \sigma_{\text{Si-H}_2})$ ）が0.95以上であることを特徴とする。

50

【0012】

また、本発明の光電変換装置は、4) 上記1) 乃至上記3) のいずれかの半導体薄膜を光活性部に含む1以上の半導体接合ユニットと、該半導体接合ユニットから電力を取り出すための電極とを備えたことを特徴とする。

【0013】

ここで特に、5) 上記1) 乃至上記3) のいずれかの半導体膜が非晶質系シリコンであり、特にラマン散乱スペクトルにより得られるTOモードの散乱ピーク強度 I_{TO} に対するTAモードの散乱ピーク強度 I_{TA} の比(I_{TA}/I_{TO})が0.175以下である場合、膜中の歪みがより低減された状態となるので、光電変換装置の光劣化率をより低減するために好適である。

10

【0014】

また、6) 上記5) の非晶質系シリコンの半導体薄膜において、結晶化率が膜厚方向に向かって傾斜分布、あるいは階段状分布をなし、光入射側(表面側)から裏面側に向かって結晶化率が上昇するようにする。このようにすることで、光学的バンドギャップエネルギーが表面側から裏面側に向かって減少するバンドプロファイルを得ることができ、光学的バンドギャップエネルギーが膜厚方向に向かって一定の場合に比べてより効率的な光電変換が可能となり高効率化が実現できる。

【0015】

また、7) 上記5) の非晶質系シリコンの半導体薄膜において、結晶化率が膜厚方向に向かって空間的な周期分布をなし、その1周期の長さを100nm以下とし、好ましくは10nm以下とする。このようにすることで、光学的バンドギャップエネルギーが周期的に変調したバンドプロファイルを得ることができ、光学的バンドギャップエネルギーが膜厚方向に向かって一定の場合に比べてより効率的な光電変換が可能となり、高効率化が実現できる。特に周期長を10nm以下とすると、量子サイズ効果(量子井戸構造の形成)が現れ始め、より高効率化することができる。なお、この結晶化率の制御は、熱触媒体の温度制御で行なうのが望ましい。

20

【0016】

また、8) 上記5) の非晶質系シリコンの半導体薄膜中の光安定化前の初期ESRスピンの密度が $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下であると、この膜を光活性部として適用した場合に、同層での再結合電流が増大せずに高い素子特性が得られる。

30

【0017】

また、9) 上記5) の非晶質系シリコンの半導体薄膜中の水素濃度が7原子%以下であると、素子特性の光安定性向上に大きく寄与する。

【0018】

また、10) 上記5) の非晶質系シリコンの半導体薄膜の光学的バンドギャップエネルギーが1.7eV以下であるとよい。すなわち、これが1.7eVよりも大きい場合には、これをシングルセルの光活性層等に適用した際に、長波長光を十分に吸収・光電変換できずに光電流が低下し、結果として素子特性の低下を招来するからである。

【0019】

また、11) 上記5) の非晶質系シリコンの半導体薄膜がCVD法(化学気相堆積法)により形成されると、大面積にわたっての均一かつ均質な膜形成を行なうことができるので、太陽電池のような大面積デバイスの製造には特に好適である。

40

【0020】

また、前記非晶質系シリコンの半導体薄膜が基板温度100℃以上350℃以下で形成されるとよい。なぜなら、基板温度を100℃よりも低くすると、水素引き抜き効果が有効に働かなくなり膜中水素濃度を有効に低減できなくなる。一方、基板温度を350℃よりも高くした場合には、膜成長面からの水素の脱離が顕著となって膜中ダングリングボンド密度が上昇してしまい、高品質な膜が得られなくなるからである。

【0021】

また、12) 上記5) の非晶質系シリコンの半導体薄膜がGe(ゲルマニウム)、Sn(

50

スズ), C (炭素), N (窒素), O (酸素) の少なくとも一種を含有すると、バンドギャップエネルギーを調節可能となるので (Ge, Sn の場合は低エネルギー化の方向に調整可能、C, N, O の場合は高エネルギー化の方向に調整可能であるので)、光電変換装置のバンドプロファイル設計の自由度を上げることができ、より高効率化を図る場合に好適である。

【0022】

さらに、本発明の光発電装置は、13) 前記光電変換装置を発電手段として用い、該発電手段の発電電力を負荷へ供給するように成したことを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0023】

本発明の半導体薄膜によれば、少なくともシリコンおよび水素を含有し、ラマン散乱スペクトルにより得られる TO モードの散乱ピーク強度 I_{TO} に対する TA モードの散乱ピーク強度 I_{TA} の比が 0.35 以下で、ラマン散乱スペクトルによって定義される結晶化率が 60% 以下であるので、膜の短距離秩序構造が大幅に改善された非晶質系 Si 膜が得られ、それを用いる光電変換装置の高効率化、および光劣化率の低減を図ることができる。

【0024】

また、少なくともシリコンおよび水素を含有し、ラマン散乱スペクトルにより得られる TO モードの散乱ピークの半値幅が 65 cm^{-1} 以下であり、ラマン散乱スペクトルによって定義される結晶化率が 60% 以下であるので、膜の短距離秩序構造が大幅に改善された非晶質系 Si 膜が得られ、それを用いる光電変換装置の高効率化、および光劣化率の低減を図ることができる。

【0025】

また、本発明の半導体薄膜によれば、ラマン散乱分光法による簡便な方法および装置でその膜質を容易に管理することができる。

【0026】

また、本発明の半導体薄膜によれば、半導体薄膜中の Si-H 結合状態の存在密度および Si-H₂ 結合状態の存在密度の和に対する Si-H 結合状態の存在密度の割合が 0.95 以上であるので、Si-H₂ 結合に起因して生じる光劣化を大幅に低減することができ、それを用いる光電変換装置の高効率化、および光劣化率の低減を図ることができる。

【0027】

また、本発明の光電変換装置によれば、上記半導体薄膜を光活性部に含む 1 以上の半導体接合ユニットと、該半導体接合ユニットから電力を取り出すための電極とを備えたので、光劣化率が低減された高効率の優れた太陽電池等の光電変換装置を提供できる。

【0028】

さらに、本発明の光発電装置によれば、上記光電変換装置を発電手段として用い、発電手段の発電電力を負荷へ供給するように成したことより、高効率の光発電装置を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

以下、本発明の半導体薄膜およびそれを用いた光電変換装置およびそれを発電手段として用いた光発電装置の実施形態を詳細に説明する。

【0030】

<<実施形態 1>>

本発明の非晶質系シリコン (以下、Si) 膜を得るために、PECVD 法的一种である Cat-PECVD 法 (熱触媒体内蔵カソード型プラズマ CVD 法; 特開 2001-313272 号公報、特願 2001-293031 号等を参照) を用いて形成した例について以下説明する。なお、ここでいう非晶質系 Si 膜とは、後に定義するように、ラマン散乱スペクトルによって定義される結晶化率が 0~60% の範囲に入るものとし (すなわち非晶質 Si 膜は非晶質系 Si 膜に含まれる)、逆に結晶質系 Si 膜とは結晶化率が 60~100% の範囲に入るものとする。

10

20

30

40

50

【0031】

<Cat-PECVD法>

前記Cat-PECVD法を用いた場合、本発明の非晶質系Si膜は、プラズマ励起周波数としてVHF帯（27MHz以上：通常は40～80MHz程度）を用い、カソード内部に設けられたTa（タンタル）、W（タングステン）あるいはC（炭素）等の高融点材料から成る熱触媒体の温度を1400～2000℃、ガス流量比 H_2 / SiH_4 を2～20、基板温度を100～350℃、ガス圧力を13～665Pa、VHFプラズマパワー密度を0.01～0.5W/cm²と設定した条件下で得られる。ここで、 H_2 と SiH_4 とは製膜空間に放出されるまでは、分離された状態でそれぞれ異なったガス導入経路を通して導かれるようにし、 H_2 のガス導入経路にはその経路の一部に前記カソード内に設置された熱触媒体が配設されているようにし、 SiH_4 のガス導入経路には同熱触媒体が配設されていないようにする。このように、 H_2 のみを熱触媒体で加熱活性化することで、 SiH_4 が熱触媒体によって分解活性化して製膜空間に放出されるまでのガス導入経路中で膜堆積・消費されるのを防ぐことができると同時に、後記する熱触媒体使用効果を得ることができる。

【0032】

Cat-PECVD法では熱触媒体を用いることに起因するガスヒーティング効果によって、発熱反応である高次シラン生成反応（ Si_nH_m 分子への SiH_2 挿入反応）が抑制されるので、製膜空間における高次シラン分子の密度を低く抑えることができ、高次シラン分子の膜中への取り込まれや製膜表面での同分子による立体障害が低減される。

【0033】

この結果、膜中 $Si-H_2$ 結合状態の存在密度が大きく低減された非晶質系Si膜の形成が可能となる。また、ガスヒーティング効果はプラズマの電子温度を低下させる効果も有するので、プラズマ空間での原料ガス SiH_4 と電子との1電子衝突反応による SiH_2 生成（同じく1電子衝突反応による SiH_3 生成に比べて高い電子温度（衝突エネルギー）を要する）が抑制され、これによっても高次シラン生成反応（ Si_nH_m 分子への SiH_2 挿入反応）を抑制することができる。さらにCat-PECVD法では水素ラジカル生成を促進することもできるので、製膜表面からの水素引き抜き反応を促進し、膜中水素濃度を効果的に低減することができる。これらの効果により、後述するような短距離秩序（SRO：Short Range Order）が大きく改善された、光安定性に優れた非晶質系Si膜を得ることができる。

【0034】

なお、Cat-PECVD法では、従来のPECVD法では困難であった製膜条件でも熱触媒体を導入した効果によって結晶化を促進できる作用があるため、以下に述べる結晶化率を制御する点において特に好適である。ここで膜中の結晶化領域の起源としては、（1）製膜表面での結晶化反応に起因するもの、（2）プラズマ空間中で生成されるSi微粒子（ナノメートルサイズの結晶クラスタ）が膜中へ取り込まれることに起因するもの、の少なくとも2種がある。

【0035】

<結晶化率>

結晶化率の制御は、水素希釈率（ H_2 / SiH_4 ガス流量比）、熱触媒体温度、VHFパワー密度、製膜ガス圧力、および基板温度の組み合わせによって0～100%の範囲で自由に行なうことができるが、結晶化率が大きくなりすぎると非晶質系としての特長が失われてしまうので、結晶化率は0～60%までの範囲で調節し、より好適には0～30%の範囲で調節するのが望ましい（結晶化率が60%以上のSi膜は、通常、微結晶Si膜の範疇に入り、700nm程度よりも短波長側での光吸収係数はほとんど結晶系のそれと同じ程度にまで低下してしまい本発明の目的には適合しない）。

【0036】

また、結晶化率を膜厚方向に向かって傾斜分布もしくは階段状分布、または構造的に周期分布とすることで、後述する光電変換素子の効率を向上させることができる（不図示）。すなわち、傾斜分布もしくは階段状分布とする場合は、光入射側（表面側）から裏面側

に向かって結晶化率が上昇するようにする。このようにすることで、光学的バンドギャップエネルギーが表面側から裏面側に向かって減少するバンドプロファイルを得ることができ、光学的バンドギャップエネルギーが膜厚方向に向かって一定の場合に比べて、より効率的な光電変換（すなわち高効率化）が可能となる。また、周期分布とする場合は、1周期の長さを100nm以下とし、好ましくは10nm以下とする。このようにすることで、光学的バンドギャップエネルギーが周期的に変調したバンドプロファイルを得ることができ、光学的バンドギャップエネルギーが膜厚方向に向かって一定の場合に比べて、より効率的な光電変換（すなわち高効率化）が可能となる。特に周期長を10nm以下とすると、量子サイズ効果（量子井戸構造の形成）が現れ始め、より高効率化することができる。ここで結晶化率の制御は、熱触媒体の温度制御で行なうのが望ましい。すなわち、熱触媒体の温度制御は非常に高速でかつ精度よく行なうことができるので、製膜中に結晶化率を高速でかつ精度よく制御したい場合にきわめて好適である。

【0037】

なお、本明細書中でいう結晶化率は、ラマン散乱スペクトルにおける結晶相ピーク強度／（結晶相ピーク強度＋非晶質相ピーク強度）で定義されるものとし、結晶相ピーク強度は、 $500\sim 510\text{ cm}^{-1}$ でのピーク強度＋ 520 cm^{-1} でのピーク強度とし、また、非晶質相ピーク強度は 480 cm^{-1} でのピーク強度として定義するものとする。

【0038】

<ラマン散乱特性>

さて、非晶質系Si膜の構造を記述する場合には秩序度を取り扱う場合が多く、特に短距離秩序（SRO：Short Range Order）は、膜品質や光安定性と非常に密接な関係があるとされている。このSROが反映されるアモルファスネットワークの振動ダイナミクスを評価する代表的手法としては、簡便であり簡単な装置を用いたラマン散乱分光法が知られている。

【0039】

図1は、従来および本発明の非晶質系Si膜のラマン散乱スペクトルである。それぞれのスペクトルは、 480 cm^{-1} 付近にピークをもつTO（横型光学振動）帯、 385 cm^{-1} 付近にピークをもつLO（縦型光学振動）帯、 305 cm^{-1} 付近にピークをもつLA（縦型音響振動）帯、および 160 cm^{-1} 付近にピークをもつTA（横型音響振動）帯のエネルギー帯から成る。また、表1はこのスペクトルをGaussian型＋Lorentzian型の近似曲線によって、前記した4つのエネルギー帯（モード）に分離し、それぞれのモードのピーク強度および半値幅を示したものであり、ピーク強度についてはTOモードのピーク強度（TOピーク強度）を1.000として規格化した値を示す。ここで、ラマンスペクトルの測定は、励起光にHe-Neレーザー（波長632.8nm）を用いたRenishaw製Ramanscope System 1000を使用した。

【表1】

	規格化強度 [TO帯ピーク強度にて規格化]				TO帯半値幅 [cm^{-1}]
	TO	LO	LA	TA	
本発明膜1	1.000	0.180	0.141	0.169	64
本発明膜2	1.000	0.267	0.198	0.245	65
従来膜	1.000	0.128	0.505	0.410	68

【0040】

本発明膜1は、ラマン散乱スペクトルによって定義される結晶化率が0%と評価された、前記Cat-PECVD法を用いて作製された非晶質Si膜であり、また、本発明膜2は、結晶化率が3%と評価された、同じく前記Cat-PECVD法を用いて作製された結晶Si成分をわずかに含んだ非晶質系Si膜、従来例となる従来膜は結晶化率が0%と評価された従来のPECVD法を用いて作製された非晶質Si膜である。

【0041】

さて、Siの結合角 θ の分布幅 $\Delta\theta$ は、TOモードの散乱ピーク強度 I_{TO} とTA帯の散乱ピーク強度 I_{TA} の比($=I_{TA}/I_{TO}$)、またはTOモードの散乱ピークの半値幅 HW_{TO} と正の相関関係を有していることが知られているが、本発明の膜において I_{TA}/I_{TO} をみると、従来例が $I_{TA}/I_{TO}=0.41$ の値をとるのに対して(従来の非晶質Si膜の I_{TA}/I_{TO} 比は小さくとも0.35よりも大きな値となる)、本発明膜1は $I_{TA}/I_{TO}=0.17$ 、本発明膜2は $I_{TA}/I_{TO}=0.25$ と、従来よりも2/5~3/5程度に減少していることがわかり、表にはないが1/3程度まで減少する場合があることも判明した。また、TOモードの散乱ピークの半値幅 HW_{TO} についても、従来の膜が半値幅 $65\sim 75\text{ cm}^{-1}$ (表では 68 cm^{-1})をとるのに対して、本発明の膜ではこれよりも狭幅化していることが判明した。

【0042】

以上のことは、本発明の膜のSi結合角のばらつき $\Delta\theta$ が、従来のものよりも小さくなっていること、即ちSROが改善されていることを示すものである。このSROに関する構造変化(改善)が、後述する光安定性の向上結果に大きく関係しているものと考えられる。

【0043】

<ESRスピン密度>

また、本発明膜1, 2のSi膜は電子スピン共鳴法によって計測されるESRスピン密度であるSiダングリングボンド密度が光照射前(初期)において、それぞれ、 $3.5\times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ および $2.6\times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ であり、 $5.0\times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ 以下の低欠陥密度であることも確認された。ダングリングボンド密度が前記より大きい値では、活性層に適用した場合に同層での再結合電流が増大し、高い素子特性が得られないことも判明した。なお、ESRスピン密度測定には、日本電子製JES-RE3Xを用いた。

【0044】

<FT-IR特性(Si-H結合状態の存在割合)>

また、本発明膜1, 2のSi膜は、FT-IR(フーリエ変換赤外分光)分析によって評価されるSi-H結合状態の存在密度 σ_{S-H} のSi-H結合状態の存在密度 σ_{S-H} およびSi-H₂結合状態の存在密度 σ_{Si-H_2} の総和($\sigma_{S-H}+\sigma_{Si-H_2}$)に対する比($\sigma_{S-H}/(\sigma_{S-H}+\sigma_{Si-H_2})$;以下、Si-H結合状態存在割合という)が、それぞれ0.990および0.985であった。このSi-H結合状態存在割合は、従来技術の説明の部分で既に述べたように、光劣化と大きな相関を有しており、この割合が高いほど(Si-H結合が支配的であるほど)光劣化が小さくなることが報告されている。本発明のSi膜においては、従来のプラズマCVD法で得られているSi-H結合状態存在割合の0.90程度を大きく上回り、光劣化抑制効果が顕著に現れてくるとされる0.95以上の値が得られている。なお、FT-IR特性の測定には、島津製作所製FTIR-8300を用いた。

【0045】

<膜中水素濃度>

また、膜中水素濃度については、本発明膜1, 2のSi膜はそれぞれ6.9原子%, 5.3原子%であることがFT-IR分析より評価算出された。このとき、膜中水素濃度の算出は、 630 cm^{-1} 付近の吸収ピーク面積と $A\text{ value}=1.6\times 10^{19}\text{ cm}^{-2}$ を用いて行なった。このように本発明の膜は7原子%以下の低水素濃度となっており、これも後述する素子特性の光安定性向上に大きく寄与しているものと思われる。膜中水素濃度が前記より大きい

場合には膜中 $\text{Si}-\text{H}_2$ 結合状態の存在密度の増大を招き、光劣化率は大きくなる。

【0046】

＜光学的バンドギャップ＞

また、光学特性としては、本発明膜 1, 2 の光学的バンドギャップエネルギー $E_{g, \text{opt}}$ は、いわゆる 3 乗根プロットにて、それぞれ 1.60 および 1.55 eV と評価され、1.7 eV 以下に狭ギャップ化していることが確認された。なお、光学的バンドギャップエネルギー $E_{g, \text{opt}}$ が 1.7 eV よりも大きい場合には、これをシングルセルの光活性層等に適用した際に長波長光を十分に吸収・光電変換できずに光電流が低下し、結果として素子特性の低下を招来する。

【0047】

＜バンドギャップ調整元素＞

非晶質系 Si 膜のバンドギャップエネルギー E_g は、膜中水素濃度によってある程度調節することができるが、膜中水素濃度を低く保ったまま E_g を調節したい場合には、 E_g 調整元素を添加すればよい。具体的には、ナローギャップ化に対しては Ge または Sn 等を、ワイドギャップ化に対しては C、N または O 等を、それぞれ分子式に含んだガスを製膜空間に導入すればよい。すなわち、Ge を含有させる場合には GeH_4 (H は重水素 D を含む)、 $\text{Ge}_n\text{H}_{2n+2}$ (n は正の整数、以下同様)、 GeX_4 (X はハロゲン元素) 等を、Sn を含有させる場合には SnH_4 (H は重水素 D を含む)、 $\text{Sn}_n\text{H}_{2n+2}$ 、 SnX_4 (X はハロゲン元素)、 SnR_4 (R はアルキル基) 等を、C を含有させる場合には CH_4 (H は重水素 D を含む)、 C_2H_2 、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 、 C_nH_{2n} 、 CX_4 (X はハロゲン元素) 等を、N を含有させる場合には N_2 、 NO_n 、 N_2O 、 NH_3 等を、O を含有させる場合には O_2 、 CO 、 CO_2 、 NO_n 、 N_2O 、 H_2O 等をそれぞれ導入すればよい。

【0048】

＜基板温度＞

次に、基板温度については、100°C ~ 350°C の範囲とする。なぜなら、基板温度を 100°C よりも低くすると、水素引き抜き効果が有効に働かなくなり膜中水素濃度を有効に低減できなくなるからであり、また基板温度を 350°C よりも高くした場合には、膜成長面からの水素の脱離が顕著となって膜中ダングリングボンド密度が上昇してしまい、高品質な膜が得られなくなるからである。

【0049】

＜光電変換装置＞

次に本発明の非晶質系 Si 膜を太陽電池等の光電変換装置の光活性層に適用した例について詳細に説明する。すなわち、上述した半導体薄膜を光活性部に含む 1 以上の半導体接合ユニットと、これら半導体接合ユニットから電力を取り出すための電極とを備えた光電変換装置について説明する。

【0050】

図 2 は、光電変換装置のひとつであるスーパーストレート型タンデム型の薄膜 Si (シリコン) 太陽電池素子に対して、本発明の非晶質系 Si 膜を光活性層に適用した一例を示したものである。図中において、1 は透光性の基板、2 は表電極である第 1 の電極、3 は半導体多層膜、31 は第 1 の半導体接合層、32 は第 2 の半導体接合層、31a は第 1 の半導体接合層 31 中の p 型半導体層、31b は第 1 の半導体接合層 31 中の光活性層、31c は第 1 の半導体接合層 31 中の n 型半導体層、32a は第 2 の半導体接合層 32 中の p 型半導体層、32b は第 2 の半導体接合層 32 中の光活性層、32c は第 2 の半導体接合層 32 中の n 型半導体層、4 は裏電極である第 2 の電極である。また、図中の太い矢印は光 ($h\nu$) の入射方向を示す。なお、n 型半導体層 31c および p 型半導体層 32a との間に、透明導電膜や薄い金属層あるいはシリサイドからなる中間層を挿入してもよい (不図示)。

【0051】

このような光電変換装置を作製するには、まず透光性基板 1 を用意する。ここで透光性基板 1 としては、ガラス、プラスチック、樹脂などを材料とした板材あるいはフィルム材

10

20

30

40

50

を用いることができる。

【0052】

次に、透光性基板1上に表電極たる第1の電極2を形成する。第1の電極2としては、公知の酸化物透明導電膜を用いることができる。具体的には、スズ酸化物である SnO_2 、インジウムスズ酸化物であるITO、亜鉛酸化物である ZnO など材料を用いることができる。この透明導電膜の膜厚は、反射防止効果と低抵抗化を考慮して60～600nm程度の範囲で調節する。低抵抗化の目安としてはシート抵抗を約 $10\Omega/\square$ 程度以下とするのが望ましい。なお、この透明導電膜は、後にこの上にSi膜を形成するとき、 SiH_4 と H_2 を使用すること起因した活性水素ガス雰囲気曝されることになるので、耐還元性に優れる ZnO 膜を少なくとも最終表面として形成するのが望ましい。この ZnO 膜の膜厚は10～100nmの範囲とする。この透明導電膜の製膜方法としては、熱CVD法、蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、スプレー熱分解法、およびゾルゲル法など公知の技術を用いることができる。

【0053】

なお、透明電極形成前にRIE（反応性イオンエッチング）処理またはブラスト処理等の方法によりガラス基板表面に凹凸構造を形成し、その後この凹凸構造面に前記透明電極を形成すると光散乱効果が高まって光閉じ込め効果が促進されて効率向上に好適である。

【0054】

次に、半導体多層膜3を形成する。半導体多層膜3は第1の半導体接合層31と第2の半導体接合層32からなる。製法としては公知のPECVD法やCat-CVD法の他に、本発明者らが既に特願2000-130858号、特願2001-293031号および特願2002-38686号などにおいて開示しているCat-PECVD法を用いることができる。

【0055】

まず、前記第1の電極2上に第1の半導体接合層31を形成する。該半導体接合層31は、p型半導体層31a、光活性層31b（実質的にi型層）、n型半導体層31cが順次積層されたpin接合からなる。

【0056】

ここで、p型半導体層31aについては、従来の非晶質Si膜や結晶Si相を含む結晶化率60%以上の結晶質Si膜、あるいは本発明の非晶質系Si膜を用いることができる。膜厚は前記材料に応じて2～100nm程度の範囲で調節する。ドーピング元素（例えば、B（ボロン））濃度については $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ 程度として、実質的には p^+ 型とする。なお、製膜時に用いる SiH_4 、 H_2 およびドーピング用ガスである B_2H_6 などのガスに加えて CH_4 などのC（炭素）を含むガスを適量混合すれば $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ 膜が得られ、光吸収ロスが少ない窓層形成に非常に有効であるとともに、開放電圧向上のための暗電流成分低減にも有効である。また、C以外にもO（酸素）を含むガスやN（窒素）を含むガスを適量混合させることでも同様な効果を得ることができる。

【0057】

また、光活性層31bである実質的にi型の半導体層については、本発明の非晶質系Si膜を用い、膜厚は0.1～0.5 μm 程度の範囲で調節する。このときの製膜条件は、プラズマ励起周波数を60MHz、触媒体温度を1600～2000 $^{\circ}\text{C}$ 、 H_2/SiH_4 流量比を5～10、基板温度を200～250 $^{\circ}\text{C}$ 、ガス圧力を133～200Pa、VHFパワー密度を0.1～0.3W/ cm^2 とする。このような製膜条件とすることで、本発明の非晶質系Si膜を2nm/secという高製膜速度で形成することができる。ここで、ノンドープ膜は、実際にはわずかにn型特性を示すのが通例であるので、この場合はp型化ドーピング元素（例えば、B（ボロン））をわずかに含ませて実質的にi型となるように調整することができる。なお、内部電界強度分布の微調整を目的に、 n^- 型あるいは p^- 型とする場合もある。

【0058】

また、n型半導体層31cについては、従来の非晶質Si膜や結晶Si相を含む結晶化率60%以上の結晶質Si膜、あるいは本発明の非晶質系Si膜を用いることができる。膜厚は材料に応じて2～100nm程度の範囲で調節する。ドーピング元素（例えば、P（リン

)) 濃度については $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ 程度として、実質的には n^+ 型とする。なお製膜時に用いる SiH_4 、 H_2 、およびドーピング用ガスである PH_3 などのガスに加えて、上述したように、 CH_4 などの C を含むガスを適量混合すれば $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ 膜が得られ、光吸収ロスが少ない膜形成ができるとともに、開放電圧向上のための暗電流成分の低減にも有効である。また、C 以外にも O を含むガスや N を含むガスを適量混合させることでも同様な効果を得ることができる。

【0059】

なお、接合特性をより改善するために、p 型半導体層 31a と光活性層 31b との間や光活性層 31b と n 型半導体層 31c との間に実質的に i 型の非単結晶 Si 層や非単結晶 $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ 層をバッファ層として挿入してもよい（不図示）。このときの挿入層の厚さは 0.5~50nm 程度とする。 10

【0060】

ここで、第 1 の半導体接合層 31 と次に述べる第 2 の半導体接合層 32 との接合部において良好な再結合特性を実現するためには（つまりオーミックコンタクト的な電氣的接続特性を実現するためには）、前記第 1 の半導体接合層 31 に含まれる n 型半導体層 31c と後記第 2 の半導体接合層 32 に含まれる p 型半導体層 32a において、少なくとも両者が接する部分では結晶化率を高めておくことが望ましい。このとき、結晶化率を 60% 以上とするとトンネル接合特性が得られ、良好な逆接合再結合特性を実現することができる。なお、該結晶質逆接合は、n 型半導体層 31c に続いて同一導電型の微結晶 Si 層を 5~30nm 程度形成し、続いて逆導電型の微結晶 Si 層を 5~30nm 程度形成し、続いて p 型半導体層 32a を形成するというように、n 型半導体層 31c と p 型半導体層 32a とは独立に専用の結晶質 Si 層を挿入して形成するようにしてもよい（不図示）。 20

【0061】

また、第 1 の半導体接合層 31 と第 2 の半導体接合層 32 の間のオーミックコンタクト的な電氣的接続特性を実現させるためには、透明導電膜や薄い金属層あるいは薄いシリサイド層（シリコンと金属の合金層）を導電性中間層として挿入する方法も用いることができる（不図示）。ここで透明導電膜としては、スズ酸化物である SnO_2 、インジウムスズ酸化物である ITO 、亜鉛酸化物である ZnO などを用いることができる。ここで透明導電膜を用いる場合は、該透明導電膜の存在によって光学的効果（反射および透過特性）をも導入することができるので高効率化の点で非常に優れている。すなわち、該透明導電膜厚を調整することによって、短波長光は該透明導電膜で反射させて第 1 の半導体接合層 31 に優先的に再入射させ、また長波長光は反射防止効果と同じ原理によって第 2 の半導体接合層 32 に優先的に閉じ込めることができ、光エネルギーのより効率的な光電変換が可能となるのである。また薄い金属層やシリサイド層を用いる場合は、第 1 の半導体接合層 31 と第 2 の半導体接合層 32 の間のオーミックコンタクトをより確実かつ簡便に歩留まりよく実現できる効果を期待できる。 30

【0062】

次に、前記第 1 の半導体接合層 31 上に、第 2 の半導体接合層 32 を形成する。この第 2 の半導体接合層 32 は、p 型半導体層 32a、光活性層（実質的に i 型の半導体層）32b、および n 型半導体層 32c が順次積層された pin 接合からなる。 40

【0063】

ここで、p 型半導体層 32a については、従来の非晶質 Si 膜や結晶 Si 相を含む結晶化率 60% 以上の結晶質 Si 膜、あるいは本発明の非晶質系 Si 膜を用いることができる。膜厚は材料に応じて 2~100nm 程度の範囲で調節する。ドーピング元素（例えば、B（ボロン））濃度については $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ 程度として、実質的には p^+ 型とする。なお、製膜時に用いる SiH_4 、 H_2 、およびドーピング用ガスである B_2H_6 などのガスに加えて CH_4 などの C（炭素）を含むガスを適量混合すれば $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ 膜が得られ、光吸収ロスが少ない窓層形成に非常に有効であるとともに、開放電圧向上のための暗電流成分低減にも有効である。また、C 以外にも O（酸素）を含むガスや N（窒素）を含むガスを適量混合させることでも同様な効果を得ることができる。 50

【0064】

また、光活性層32bである実質的にi型の半導体層については、本発明の非晶質系Si膜を用いる場合は膜厚を0.5~1 μm 程度の範囲で調節し、微結晶Si膜に代表される結晶質Si膜を用いる場合は膜厚を1~3 μm 程度の範囲で調節する。このとき、本発明の非晶質系Si膜を用いる場合は、製膜条件を、プラズマ励起周波数を60MHz、触媒体温度を1600~2000℃、 H_2/SiH_4 流量比を5~10、基板温度を200~250℃、ガス圧力を133~200Pa、およびVHFパワー密度を0.1~0.3W/cm²とし、結晶質Si膜を用いる場合は、前記条件に対して、 H_2/SiH_4 流量比を5~20、ガス圧力を200~665Pa、およびVHFパワー密度を0.2~0.5W/cm²とする。このような製膜条件とすることで、本発明の非晶質系Si膜または結晶質Si膜を2nm/secという高製膜速度で形成することができる。ここで、ノンドープ膜は実際にはわずかにn型特性を示すのが通例であるので、この場合はp型化ドーパ元素（例えば、B（ボロン））をわずかに含ませて実質的にi型となるように調整することができる。なお、内部電界強度分布の微調整を目的に、n⁻型あるいはp⁻型とする場合もある。また、該光活性層32bに前記結晶質Si膜を用いる場合は、膜構造として、(110)面配向の柱状結晶粒の集合体として製膜後の表面形状が光閉じ込めに適した自生的な凹凸構造となるようにするのが望ましい。

【0065】

また、n型半導体層32cについては、従来の非晶質Si膜や結晶Si相を含む結晶化率60%以上の結晶質Si膜、あるいは本発明の非晶質系Si膜を用いることができる。膜厚は材料に応じて2~100nm程度の範囲で調節する。ドーピング元素（例えば、P（リン））濃度については $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ 程度として、実質的にはn⁺型とする。なお製膜時に用いるSiH₄、H₂、およびドーピング用ガスであるPH₃などのガスに加えてCH₄などのC（炭素）を含むガスを適量混合すればSi_xC_{1-x}膜が得られ、光吸収ロスが少ない膜形成ができるとともに、開放電圧向上のための暗電流成分の低減にも有効である。また、C以外にもO（酸素）を含むガスやN（窒素）を含むガスを適量混合させることでも同様な効果を得ることができる。

【0066】

なお、接合特性をより改善するために前記p型半導体層32aと光活性層32bの間や光活性層32bとn型半導体層32cの間に実質的にi型の非単結晶Si層をバッファ層として挿入してもよい（不図示）。このときの挿入層の厚さは0.5~50nm程度とする。

【0067】

次に、裏電極たる第2の電極4として、金属膜を形成する。この金属膜材料としては、導電特性およびSi媒質中での光反射特性に優れるAg（銀）を用いることが望ましいが、それに準じた特性を期待でき、より安価な材料であるAl（アルミニウム）を用いることも可能である。もちろんAgとAlの積層体や、AgとAlを含んだ合金材料を用いてもよい。また、第2の電極を2層構造として、半導体層側の第1層は前記AgあるいはAlを含んだ金属膜とし、該第1層上に積層される第2層は、Agよりも安価な金属材料層としてもよい。製膜方法としては、蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、スクリーン印刷法、およびメッキ法などの公知の技術を使用できる。このとき膜厚は、0.1 μm 程度以上とする。

【0068】

なお、該第2の電極4は、半導体層に接する面側から透明導電膜／金属膜の順に積層された構造とすることがより好ましい。このように半導体層と金属膜の間に透明導電膜を挿入することによって、金属膜成分が半導体層中に拡散して素子特性を劣化させる現象を抑えることができる。また該透明導電膜形成表面に適当な凹凸構造をもたせれば光が有効に散乱されるようになるので太陽電池の効率向上に有効な光閉じ込め効果を増進させることができる。ここで該透明導電膜材料としては、上述したようにSnO₂、ITO、ZnOなどを用いることができ、製膜方法としては、CVD法、蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、スプレー法、およびゾルゲル法など公知の技術を用いることができる。

【0069】

<素子特性>

以上の方法によって作製された素子の特性を表2に従来例と比較して示す。なお、表2に示した素子は、第2の半導体接合層32の光活性層32bを結晶質Siで形成した場合のものである。

【表2】

	ピーク強度比 [TA/TO]	TO 帯半値幅 [cm ⁻¹]	結晶化率 [%]	初期効率 [%]	安定化効率 [%]	光劣化率 [%]
本発明膜1 適用素子	0.169	64	0	11.43	10.68	6.6
本発明膜2 適用素子	0.245	65	3	11.17	10.61	5.0
従来膜 適用素子	0.410	68	0	11.00	9.43	14.3

10

20

【0070】

表2から分かるように、本発明膜1適用素子、本発明膜2適用素子において、高製膜速度で光活性層31bを形成したにもかかわらず高い初期変換効率を有しており、光劣化率も従来膜適用素子よりも極めて低く抑えられていることが判明した。このことから、本発明の非晶質系Si膜が高品質、かつ高光安定性を有していることが素子特性からも実証された。なお、表2において示した光照射後の特性は、AM1.5、100mW/cm²の擬似太陽光を、基板温度48℃において200時間連続照射した後に測定したものである。なおまた、光照射前の初期状態については、国際標準IEC1646に示されているアニーリング方法に従って実現することとする。

30

【0071】

<<実施形態2>>

次に、実施形態1において述べた製膜条件のうち、VHFパワー密度と製膜ガス圧力をパラメーターにして、結晶化率が0～65%の範囲に入る非晶質系Si半導体膜を数種類用意して、実施形態1において述べた手順で素子化して評価した結果を表3に示す。

【表 3】

結晶化率 [%]	VHF パワー密度 [W / cm ²]	圧力 [Pa]	ピーク強度比 [TA / TO]	TO 帯半値幅 [cm ⁻¹]	初期効率 [%]	光劣化率 [%]
0	0.20	200	0.357	66	11.4	13.6
1	0.22	200	0.345	65	11.2	8.3
13	0.24	200	0.195	64	11.3	6.2
25	0.26	200	0.174	64	11.1	5.8
30	0.27	200	0.340	65	10.5	4.7
41	0.28	330	0.163	63	9.5	3.0
53	0.30	330	0.160	63	8.1	1.5
60	0.32	330	0.156	64	7.9	1.2
64	0.34	330	0.161	65	6.4	1 以下

10

【0072】

表 3 から分かるように、結晶化率が 60% 以下の膜において、光劣化率が小さくかつ比較的高い変換効率が得られているが、結晶化率が 30% 以下の膜にて特に高効率特性（初期効率が約 11% 以上）が得られている。なお、結晶化率が 0% で光劣化率が高いのは、TA / TO ピーク強度比および TO 帯半値幅が大きいからである。結晶化率が高い値になるほど、光吸収率の低下に基づく J_{sc}（短絡電流密度）の低下と V_{oc}（開放電圧）の低下とによって、効率の低下がみられ、特に、結晶化率が 60% を超えると効率が大幅に低下することが判明した。また同表より、TA / TO ピーク強度比が 0.35 以下、あるいは TO 帯半値幅が 65 cm⁻¹ 以下の膜では、従来よりも格段に小さい光劣化率が得られることが分かる（従来の 10~15% に対して約 8% 以下）。

20

【0073】

<<実施形態 3>>

30

次に、実施形態 1 において述べた製膜条件のうち、Cat-PECVD 法における触媒体温度をパラメーターにして作製して、実施形態 1 において述べた同様の方法・装置を用いて、Si-H 結合状態の存在割合および光劣化率を測定した結果を表 4 に示す。表中の SiH₄ / H₂ は SiH₄ ガスの H₂ ガスに対するガス流量比である。

【表 4】

	ガス流量比 [SiH ₄ / H ₂]	触媒体温度 [℃]	Si-H 結合状態 存在割合	光劣化率 [%]
従来膜 1	45 / 225	R. T.	0.880	19
従来膜 2	45 / 300	R. T.	0.934	16
本発明膜 3	45 / 225	1400	0.967	8
本発明膜 4	45 / 225	1800	0.997	6.8

40

【0074】

表 4 より、膜中の Si-H 結合状態の存在割合が 0.95 以上（この例では本発明膜 3 の 0.967、本発明膜 4 の 0.997 の 2 例しかないが、従来膜 2 の 0.934 と本発明膜 3 の 0.967 の中間（0.951）に変曲点があるものと思われる。）で光劣化率が格段に小さくなっていること

50

がわかる。また同表によれば、C a t - P E C V D法がこの制御に非常に好適な手法であることも示している。

【0075】

<<光発電装置>>

上述した光電変換装置を発電手段として用い、この発電手段からの発電電力を負荷へ供給するように成した光発電装置とすることができる。すなわち、上述した光電変換装置を1以上（複数の光電変換装置の場合、これらを直列、並列または直並列に）接続したものを発電手段として用い（複数の光電変換装置の場合、これらを直列、並列または直並列に接続したものを発電手段として用い）、この発電手段から直接、直流負荷へ発電電力を供給するようにしてもよい。

10

【0076】

また、上述した発電手段の直流の発電電力をインバータなどの電力変換手段により発電電力を適当な交流電力に変換させるようにして、この変換した電力を商用電源系統や各種の電気機器などの交流負荷に供給することが可能な光発電装置を構成してもよい。

【0077】

さらに、このような光発電装置を日当たりのよい建物の屋根や壁等に設置するなどして、各種態様の太陽光発電システム等の光発電装置として利用することも可能である。

【0078】

<<一般化>>

以上の実施形態の説明では、本発明の非晶質系S i膜を、半導体多層膜中に半導体接合が2つあるタンデム型の太陽電池に対して適用した例について説明したが、本発明の非晶質系S i膜は、半導体接合が1つであるシングル接合型の太陽電池（不図示）や、半導体接合が3つあるトリプル接合型の太陽電池（不図示）、さらにはそれ以上の数の半導体接合を有する多接合型の太陽電池（不図示）においても適用することができ、同様の効果を得ることができる。

20

【0079】

また、半導体接合層のp i n接合が受光面側からp i nの順で形成した太陽電池について説明したが、受光面側からn i pの順で形成した太陽電池についても同様の効果が得られる。

【0080】

また、光が基板側から入射するスーパーストレート型の太陽電池について説明したが、光が半導体膜側から入射するサブストレート型の太陽電池（不図示）に対しても同様の効果が得られる。なお、サブストレート型とした場合は、基板は透光性基板に限定されるものではなくステンレスなどの不透光性基板を用いてもよく、また第1の電極は金属材料とし、第2の電極は透光性材料としてもよい。

30

【0081】

また、以上の実施形態の説明では、本発明の非晶質系S i膜を、P E C V D法の一つであるC a t - P E C V D法を用いて形成した場合について述べたが、製法はこれに限るものではなく、製膜条件を調節することによる従来のP E C V D法での形成可能性を排除するものではない。また同じく製膜条件を調節することによるC a t - C V D法（触媒C V D法）等に代表されるP E C V D法以外のC V D法での形成可能性を排除するものではない。

40

【0082】

また、本発明の非晶質系S i膜は、太陽電池以外にも、フォトダイオードや、フォトトランジスタ、光センサ、等の光電変換装置一般に適用可能である。

【0083】

<<まとめ>>

かくして、本発明の半導体薄膜によれば、少なくともシリコンおよび水素を含有し、ラマン散乱スペクトルにより得られるT Oモードの散乱ピーク強度 $I_{T O}$ に対するT Aモードの散乱ピーク強度 $I_{T A}$ の比が0.35以下で、ラマン散乱スペクトルによって定義される

50

結晶化率が60%以下であるので、膜の短距離秩序構造が大幅に改善された非晶質系Si膜が得られ、それを用いる光電変換装置の高効率化、および光劣化率の低減を図ることができる。しかも、ラマン散乱分光法による簡便な方法および装置でその膜質を容易に管理することができる。

【0084】

また、少なくともシリコンおよび水素を含有し、ラマン散乱スペクトルにより得られるTOモードの散乱ピークの半値幅が 65 cm^{-1} 以下であり、ラマン散乱スペクトルによって定義される結晶化率が60%以下であることにより、膜の短距離秩序構造が大幅に改善された非晶質系Si膜が得られ、それを用いる光電変換装置の高効率化、および光劣化率の低減を図ることができる。しかも、ラマン散乱分光法による簡便な方法および装置でその膜質を容易に管理することができる。

10

【0085】

また、半導体薄膜中のSi-H結合状態の存在密度およびSi-H₂結合状態の存在密度の和に対するSi-H結合状態の存在密度の割合が0.95以上であることにより、Si-H₂結合に起因して生じる光劣化を大幅に低減することができ、それを用いる光電変換装置の高効率化、および光劣化率の低減を図ることができる。

【0086】

また、本発明の光電変換装置によれば、光劣化率が低減された高効率の優れた太陽電池等の光電変換装置を提供できる。

【0087】

20

さらに、本発明の光発電装置によれば、本発明の光電変換装置を発電手段として用い、この発電手段の発電電力を負荷へ供給するように成したことより、高効率の光発電装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0088】

【図1】非晶質系シリコン膜のラマン散乱スペクトルを示す線図である。

【図2】本発明の半導体薄膜を光電変換装置に適用した一例を模式的に示す断面図である。

。

【符号の説明】

【0089】

30

1：基板

2：第1の電極

3：半導体多層膜

31：第1の半導体接合層

31a：p型半導体層

31b：光活性層

31c：n型半導体層

32：第2の半導体接合層

32a：p型半導体層

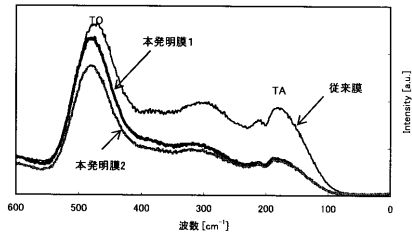
32b：光活性層

32c：n型半導体層

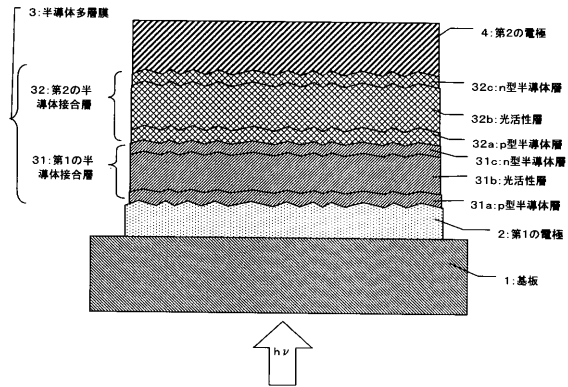
4：第2の電極

40

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5F051 AA05 CA07 CA08 CA16 CA35 CA36 CA37 DA04