



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I488317 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：098139926

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 11 月 24 日

(51)Int. Cl. : H01L31/042 (2014.01)

H01L31/18 (2006.01)

(30)優先權：2008/11/28 日本

2008-303441

(71)申請人：半導體能源研究所股份有限公司 (日本) SEMICONDUCTOR ENERGY
LABORATORY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：鳥海聰志 TORIUMI, SATOSHI (JP)；遠藤俊彌 ENDO, TOSHIYA (JP)；大森繪梨
子 OHMORI, ERIKO (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW I273719

TW M323112

KR 10-0861548B1

審查人員：林聖傑

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：5 共 49 頁

(54)名稱

光電轉換裝置及光電轉換裝置的製造方法

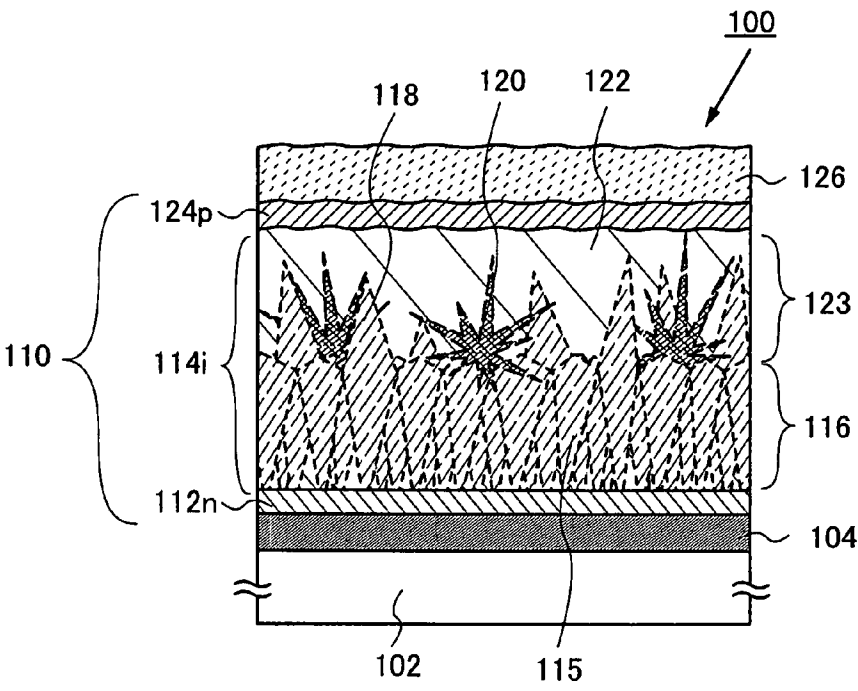
PHOTOELECTRIC CONVERSION DEVICE AND METHOD FOR MANUFACTURING THE
PHOTOELECTRIC CONVERSION DEVICE

(57)摘要

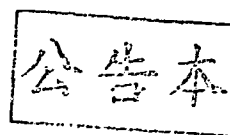
本發明的目的在於提供一種高效的光電轉換裝置，而不使製造程序複雜化。一種光電轉換裝置，包括具有半導體接面的單元元件，其中依次層疊有：具有一導電型的第一雜質半導體層；半導體層，包括晶體半導體所占的比率高於非晶半導體的第一半導體區域和非晶半導體所占的比率高於晶體半導體且在所述非晶半導體中包含放射狀晶體和具有針狀生長端的結晶的第二半導體區域兩者；以及其導電型與所述第一雜質半導體層相反的第二雜質半導體層。

A highly-efficient photoelectric conversion device is provided without complicating the manufacturing process. The photoelectric conversion device includes a unit cell having a semiconductor junction, in which a first impurity semiconductor layer having one conductivity type, a semiconductor layer including a first semiconductor region having a larger proportion of a crystalline semiconductor than an amorphous semiconductor and a second semiconductor region having a larger proportion of an amorphous semiconductor than a crystalline semiconductor and including both a radial crystal and a crystal having a needle-like growing end in the amorphous semiconductor, and a second impurity semiconductor layer having a conductivity type opposite to the conductivity type of the first impurity semiconductor layer are stacked in this order.

圖 1



- 100 . . . 光電轉換裝置
- 102 . . . 基板
- 104 . . . 第一電極
- 110 . . . 單元元件
- 112n . . . 第一雜質半導體層
- 114i . . . 半導體層
- 116 . . . 第一半導體區域
- 118 . . . 具有針狀成長端的結晶
- 120 . . . 放射狀晶體
- 122 . . . 非晶結構
- 123 . . . 第二半導體區域
- 124p . . . 第二雜質半導體層
- 126 . . . 第二電極



發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98139926

※申請日：98年11月24日

※IPC分類：

H01L31/02
2014.01
H01L31/18 2006.01

一、發明名稱：(中文／英文)

光電轉換裝置及光電轉換裝置的製造方法

Photoelectric conversion device and method for manufacturing the photoelectric conversion device

二、中文發明摘要：

本發明的目的在於提供一種高效的光電轉換裝置，而不使製造程序複雜化。一種光電轉換裝置，包括具有半導體接面的單元元件，其中依次層疊有：具有一導電型的第一雜質半導體層；半導體層，包括晶體半導體所占的比率高於非晶半導體的第一半導體區域和非晶半導體所占的比率高於晶體半導體且在所述非晶半導體中包含放射狀晶體和具有針狀生長端的結晶的第二半導體區域兩者；以及其導電型與所述第一雜質半導體層相反的第二雜質半導體層。

三、英文發明摘要：

A highly-efficient photoelectric conversion device is provided without complicating the manufacturing process. The photoelectric conversion device includes a unit cell having a semiconductor junction, in which a first impurity semiconductor layer having one conductivity type, a semiconductor layer including a first semiconductor region having a larger proportion of a crystalline semiconductor than an amorphous semiconductor and a second semiconductor region having a larger proportion of an amorphous semiconductor than a crystalline semiconductor and including both a radial crystal and a crystal having a needle-like growing end in the amorphous semiconductor, and a second impurity semiconductor layer having a conductivity type opposite to the conductivity type of the first impurity semiconductor layer are stacked in this order.

四、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)、本代表圖之元件符號簡單說明：

100：光電轉換裝置

102：基板

104：第一電極

110：單元元件

112n：第一雜質半導體層

114i：半導體層

116：第一半導體區域

118：具有針狀成長端的結晶

120：放射狀晶體

122：非晶結構

123：第二半導體區域

124p：第二雜質半導體層

126：第二電極

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及一種光電轉換裝置及光電轉換裝置的製造方法。

【先前技術】

因為可以製造廉價的光電轉換裝置，所以一直對使用非晶矽薄膜製造的光電轉換裝置等進行研究。

使用電漿 CVD 裝置等可以容易製造使用非晶矽薄膜的光電轉換裝置。因此，其被認為與使用單晶矽形成的所謂大塊型光電轉換裝置相比，可以降低原料以及製造所需的成本。

但是，使用非晶矽薄膜製造的光電轉換裝置有如下問題：當其一直長時間暴露於強光（例如盛夏的太陽下）時，在非晶矽薄膜中懸空鍵等的缺陷增加，並且該缺陷捕捉光生載子（電子和電洞）等，而使轉換效率極度降低。該問題作為被稱為斯特博勒-朗斯基效應 (Staebler-Wronski Effect) 的光劣化的問題已被周知，並且該問題是使用非晶矽薄膜製造的光電轉換裝置的普及擴大的障礙。

另外，因為串聯 (tandem) 結構的光電轉換裝置可以實現高轉換效率，所以已對層疊非晶矽薄膜和微晶矽薄膜的串聯式光電轉換裝置進行開發。藉由層疊對短波長具有靈敏度的非晶矽薄膜和對長波長具有靈敏度的微晶矽薄膜，擴大光的吸收波長區域，來提高轉換效率（例如，參照專

利文獻 1)。

進而，還提出有藉由防止形成串聯結構的頂部元件的非晶矽薄膜的光劣化，來實現高轉換效率化的方法（例如，參照專利文獻 2）。在使用非晶矽薄膜形成的頂部元件和使用微晶矽薄膜形成的底部元件之間設置形成有開口部的金屬中間層。因為金屬中間層反射光，所以可以對非晶矽薄膜高效地供給光，而可以使非晶矽薄膜薄膜化。進而，藉由使非晶矽薄膜薄膜化，可以增強非晶 i 層內的內部電場並緩和光劣化現象。

[專利文獻 1] 日本專利申請公開 S60-240167 號公報

[專利文獻 2] 日本專利申請公開 2004-071716 號公報

藉由採用層疊有使用非晶矽薄膜形成的單元元件和使用微晶矽薄膜形成的單元元件的串聯結構，可以藉由補償光劣化帶來的轉換效率的降低來提高初期轉換效率。然而，由於需要分別形成使用非晶矽薄膜的單元元件和使用微晶矽薄膜的單元元件，而使步驟數目增加。

另外，還有如下問題：因為在使用非晶矽薄膜形成的單元元件中懸空鍵等的缺陷多，而缺陷捕捉光生載子，這就使轉換效率降低。雖然可以如上述專利文獻 2 那樣藉由設置中間層來緩和光劣化現象，但是這樣會使設置中間層的步驟增加。

【發明內容】

鑒於上述問題，本發明的目的之一在於藉由擴大可以

利用的光的波長區域，而提高光電轉換裝置的轉換效率。本發明還有一個目的是不使製造程序複雜化地提高轉換效率。

本發明的一個實施例提供如下光電轉換裝置：包括晶體半導體和非晶半導體作為進行光電轉換的層，並且具有包括晶體半導體所占的區域多於非晶半導體所占的區域以及非晶半導體所占的區域多於晶體半導體所占的區域的半導體層。另外，在非晶半導體中包含放射狀晶體和具有針狀生長端的結晶兩者。

在本發明的例示的一個實施例中，包括構成半導體接面的單元元件，其中依次層疊有一導電型的第一雜質半導體層、包括晶體半導體所占的比率高於非晶半導體的第一半導體區域和非晶半導體所占的比率高於晶體半導體且在非晶半導體中包含放射狀晶體和具有針狀生長端的結晶兩者的第二半導體區域的半導體層、以及其導電型與第一雜質半導體層相反的第二雜質半導體層。

在本發明的例示的一個實施例中，具有依次層疊一導電型的第一雜質半導體層、包括晶體半導體和非晶半導體的半導體層以及其導電型與第一雜質半導體層相反的第二雜質半導體層而構成半導體接面的單元元件，其中，在包括晶體半導體和非晶半導體的半導體層中，在第一雜質半導體層側晶體半導體所占的比率高於非晶半導體，而在第二雜質半導體層側非晶半導體所占的比率高於晶體半導體，並且在非晶半導體中包含放射狀晶體和具有針狀生長

端的結晶兩者。

在上述結構中，晶體半導體較佳是微晶半導體。

另外，放射狀晶體具有晶核和從該晶核以放射狀延伸的多個部分，並且可以將晶核用作單晶半導體，並將以放射狀延伸的多個部分用作微晶半導體。

另外，具有針狀生長端的結晶較佳是微晶半導體。

另外，在本發明的例示的一個實施例中，在基板上形成第一電極；在第一電極上形成一導電型的第一雜質半導體層；在第一雜質半導體層上以可以產生微晶半導體的混合比將半導體來源氣體和稀釋氣體導入反應室內來產生電漿，以進行沉積，而形成晶體半導體所占的比率高於非晶半導體的第一半導體區域，在第一半導體區域上形成半導體粒子，在沉積初期步驟中將半導體來源氣體和稀釋氣體設定為可以產生微晶半導體的混合比來在第一半導體區域及半導體粒子上沉積，然後一邊分步驟地增加半導體來源氣體的流量，一邊進行沉積，並且在沉積後期步驟中將半導體來源氣體和稀釋氣體設定為可以產生非晶半導體的混合比來進行沉積，而形成非晶半導體所占的比率高於晶體半導體的第二半導體區域，以形成包括晶體半導體和非晶半導體的半導體層；在該半導體層上形成其導電型與第一雜質半導體層相反的第二雜質半導體層；並且在第二雜質半導體層上形成第二電極。

在上述結構中，藉由在第一半導體區域及半導體粒子上形成第二半導體區域，在第二半導體區域中形成具有以

放射狀延伸的多個部分的結晶和具有針狀生長端的結晶。

另外，作為半導體粒子，較佳使用矽微粒。

注意，在本說明書中，“柱狀晶體”表示多個結晶集合的狀態或每個結晶的形狀。作為構成多個結晶集合的柱狀晶體的每個結晶的形狀或柱狀晶體的形狀，包括柱形、錐形（向生長方向擴大的形狀及向生長方向變窄的形狀），而可以舉出圓錐、圓柱、角錐或角柱（包括向生長方向擴大的形狀及向生長方向變窄的形狀）等。柱狀晶體也可以由粗細或長度（一邊的長度）等的尺寸不同的結晶集合而構成。每個結晶的生長端可以具有平坦、隆起或尖銳的形狀。較佳採用在膜厚度方向上大致平行延伸的結晶的集合。

另外，在本說明書中“放射狀晶體”是指：以任意的點為中心並具有從中心向外側以放射狀延伸的多個部分的結晶。例如，“放射狀晶體”的形狀也可以表達為“海膽狀”或栗子的“帶刺外殼狀”。另外，“放射狀晶體”也可以是多個結晶集合的狀態。在多個結晶集合而構成“放射狀晶體”的情況下，每個結晶的形狀包括柱狀、錐形。另外，以放射狀延伸的多個部分較佳具有針狀生長端。

另外，本說明書中的“光電轉換層”除了包括得到光電效果（內部光電效果）的半導體層之外，還包括用於形成內部電場或半導體接面的接合了的雜質半導體層。換言之，本說明書中的光電轉換層是指形成有以 pin 接面等為代表例的接面的半導體層。

另外，本說明書中的“pin 接面”包括從光入射側依次層疊 p 型半導體層、i 型半導體層、n 型半導體層而配置的接面以及從光入射側依次層疊 n 型半導體層、i 型半導體層、p 型半導體層而配置的接面。

另外，在本說明書中，爲了方便區別要素，使用“第一”、“第二”、“第三”等的附有序數詞的用語。因此，該用詞不是用於限制個數，也不是用於限制配置及步驟的順序。

藉由在一導電型的雜質半導體層和其導電型與所述一導電型相反的雜質半導體層之間設置包括非晶半導體和晶體半導體的半導體層，可以擴大光的吸收波長區域。另外，藉由使所述非晶半導體中包含放射狀晶體和具有針狀生長端的結晶兩者，可以高效地收集載子。據此，可以提高光電轉換效率。

另外，還可以不使製造程序複雜化地製造具有包括非晶半導體和晶體半導體的半導體層的光電轉換裝置。

【實施方式】

以下對公開的發明的實施例，使用附圖來詳細地說明。但是，公開的發明不局限於以下的說明，只要是本領域的技術人員就容易理解一個事實是其形態和細節可以在不脫離本發明的宗旨及其範圍的條件下作各種各樣的變換。因此，公開的發明不應該被解釋爲僅限於以下所示的實施例的記載內容。在以下所說明的實施例中，有時在不

同附圖之間共同使用相同的參考符號來表示相同的部分或具有同樣功能的部分。

實施例 1

參照圖 1 及圖 2A 至 2C 說明本發明的例示的一個實施例。根據本發明的光電轉換裝置由執行光電轉換的半導體層和支撐該半導體層的基板及其隨帶的部件（電極等）構成。

圖 1 所示的光電轉換裝置 100 在設置於基板 102 上的第一電極 104 和第二電極 126 之間具有單元元件 110。

單元元件 110 從第一電極 104 側依次形成有一導電型的第一雜質半導體層 112n、半導體層 114i 及其導電型與所述第一雜質半導體層 112n 相反的第二雜質半導體層 124p。由第一雜質半導體層 112n、半導體層 114i 及第二雜質半導體層 124p 形成以 pin 接面為代表的半導體接面。

在半導體層 114i 中，在第一雜質半導體層 112n 側晶體半導體所占的比率高於非晶半導體，而在第二雜質半導體層 124p 側非晶半導體所占的比率高於晶體半導體。在半導體層 114i 中，第一雜質半導體層 112n 側由柱狀晶體 115 等的晶體半導體構成，而第二雜質半導體層 124p 側構成為在非晶結構 122 中包含放射狀晶體 120 及具有針狀生長端的結晶 118 兩者。在本實施例中，將半導體層 114i 的第一雜質半導體層 112n 側稱為第一半導體區域 116，

而將第二雜質半導體層 124p 側稱為第二半導體區域 123。

第一半導體區域 116 較佳由作為晶體半導體的微晶半導體（典型是微晶矽）形成。另外，在圖 1 中表示形成由柱狀晶體 115 構成的第一半導體區域 116 的例子。柱狀晶體 115 例如由具有柱狀的生長結構的微晶半導體形成。另外，柱狀晶體 115 也可以由具有在生長方向上擴大或在生長方向上變窄的錐形的生長結構的微晶半導體形成。藉由化學氣相沉積（CVD；Chemical Vapor Deposition）法，典型是電漿 CVD 法，可以容易形成第一半導體區域 116。

在第二半導體區域 123 中，在非晶結構 122 中包含放射狀晶體 120 和具有針狀生長端的結晶 118 兩者。在第一半導體區域 116 上設置放射狀晶體 120 和具有針狀生長端的結晶 118，並且以填埋該放射狀晶體 120 和具有針狀生長端的結晶 118 上以及放射狀晶體 120 和具有針狀生長端的結晶 118 之間的縫隙的方式設置非晶結構 122。非晶結構 122 由非晶半導體形成，典型地由非晶矽形成。

放射狀晶體 120 使用作為晶體半導體的微晶半導體（典型是微晶矽）、多晶半導體（典型是多晶矽）或單晶半導體（典型是單晶矽）中的至少一種形成。藉由以半導體粒子（典型是矽微粒）為核來使結晶生長，並形成以放射狀延伸的多個部分，而可以得到放射狀晶體 120。另外，從放射狀晶體 120 以放射狀延伸的部分也可以進入第

一半導體區域 116。

具有針狀生長端的結晶 118 較佳由作為晶體半導體的微晶半導體（典型是微晶矽）形成。藉由以下方的第一半導體區域 116 為晶種來使結晶生長，可以得到具有針狀生長端的結晶 118。具有針狀生長端的結晶 118 具有在大致平行於膜厚度方向上延伸的結構，而在圖 1 中具有針狀生長端的結晶 118 具有在大致平行於柱狀晶體 115 的生長方向上延伸的結構。

半導體層 114i 是進行光電轉換的主要的層。在此，半導體層 114i 由使用晶體半導體構成的第一半導體區域 116 和在非晶半導體中具有晶體半導體的第二半導體區域 123 構成。使用晶體半導體構成的第一半導體區域 116 對長波長具有靈敏度，而包括非晶半導體的第二半導體區域 123 比第一半導體區域 116 對短波長更具有靈敏度。因此，與只由非晶半導體形成或者只由晶體半導體形成半導體層 114i 的情況相比，這樣形成的半導體層 114i 可以吸收的光的波長範圍擴大，而可以提高轉換效率。另外，較佳採用使光從包括非晶半導體的第二半導體區域 123 側入射的結構，因為可以有效地利用大範圍的波長的光。

另外，第二半導體區域 123 具有在由非晶半導體形成的非晶結構 122 中設置有放射狀晶體 120 及具有針狀生長端的結晶 118 的結構。藉由使晶體區域存在於非晶半導體中，可以防止因存在於非晶半導體中的懸空鍵等的缺陷捕捉光生載子而使轉換效率降低。

另外，在第二半導體區域 123 中，藉由使放射狀晶體 120 存在於非晶結構 122 中，可以形成在不平行於膜厚度方向上延伸的晶體區域。藉由使在各種方向（所有方向）上延伸的晶體區域存在於非晶結構 122 中，可以高效地收集產生在非晶結構 122 中的光生載子，而可以提高轉換效率。

另外，在形成半導體層 114i 時，不有意地添加賦予導電型的雜質元素。或者，即使賦予導電型的雜質元素有意地或非有意地包含在半導體層 114i 中，半導體層 114i 也以比第一雜質半導體層 112n 及第二雜質半導體層 124p 低的濃度包含雜質元素。

在此，使用圖 2A 至 2C 說明半導體層 114i 的製造方法。當形成半導體層 114i 時，在初期步驟中形成由晶體半導體構成的第一半導體區域 116，並且在後期步驟中形成在非晶結構 122 中包含放射狀晶體 120 和具有針狀生長端的結晶 118 兩者的第二半導體區域 123。

圖 2A 表示在第一雜質半導體層 112n 上形成到第一半導體區域 116 的狀態。第一半導體區域 116 由晶體半導體，典型是微晶半導體形成。

以可以產生微晶半導體的混合比（氣體流量比）使用反應氣體並利用 CVD 法，典型是電漿 CVD 法，而可以形成微晶半導體。作為反應氣體，使用半導體來源氣體和稀釋氣體。藉由將半導體來源氣體和稀釋氣體的混合比（氣體流量比）控制為可以產生微晶半導體的比率，可以形成

微晶半導體。具體而言，藉由以可以產生微晶半導體的混合比對反應室內導入半導體來源氣體和稀釋氣體來產生電漿以進行沉積，可以形成由微晶半導體形成的第一半導體區域 116。例如，藉由使用氣體流量比為稀釋氣體是半導體來源氣體的 10 倍以上且 200 倍以下，較佳是 50 倍以上且 150 倍以下的反應氣體，可以形成微晶半導體。注意，在本說明書中，氣體流量比是指供應到反應室內的氣體的流量比。

作為半導體來源氣體，可以舉出以矽烷、乙矽烷為代表的氫化矽、 SiH_2Cl_2 、 SiHCl_3 、 SiCl_4 等的氫化矽或者 SiF_4 等的氟化矽等。作為稀釋氣體，典型地可以舉出氫。另外，作為稀釋氣體，可以舉出氦、氬、氖、氙等的稀有氣體。作為稀釋氣體，可以使用氫、稀有氣體或氫及稀有氣體的組合，並且也可以組合多種稀有氣體來使用。

藉由使用上述反應氣體，並利用施加電力頻率是 1MHz 以上且 200MHz 以下的高頻電力來產生電漿的電漿 CVD 裝置，而可以形成微晶半導體。另外，也可以施加電力頻率是 1GHz 以上且 5GHz 以下，典型是 2.45GHz 的微波電力來代替高頻電力。例如，藉由在電漿 CVD 裝置的反應室內混合氫化矽（典型是矽烷）和氫，並利用輝光放電電漿，而可以形成微晶半導體。藉由施加 1MHz 以上且 20MHz 以下，典型是 13.56MHz 的高頻電力，或者施加大於 20MHz 且至 120MHz 左右的 VHF 帶的高頻電力，典型是 27.12MHz、60MHz，來產生輝光放電電漿。另外，

也可以藉由使用施加進行了脈衝調變的電力（高頻電力）來產生電漿的電漿 CVD 裝置，而形成微晶半導體。

舉出形成第一半導體區域 116 的條件的一例。在此，舉出使用平行板電漿 CVD 裝置，並由具有柱狀的生長結構的微晶半導體形成第一半導體區域 116 的例子。將反應氣體的流量比設定為矽烷（ SiH_4 ）：氫（ H_2 ）=4：400（sccm）。另外，在電漿 CVD 裝置中：振盪頻率是 60MHz；投入平行板電極的電力是 15W；反應室內壓力是 100Pa；電極間隔是 20mm；並且基板溫度是 280℃。

另外，藉由形成微晶半導體層作為第一雜質半導體層 112n，並將第一雜質半導體層 112n 用作晶種，而可以容易形成由微晶半導體構成的第一半導體區域 116。

接著，在第一半導體區域 116 上形成多個半導體粒子 117。圖 2B 表示在第一半導體區域 116 上散佈半導體粒子 117 的狀態。

半導體粒子 117 是晶體半導體的粒子。具體而言，較佳是以矽為主要成分的晶微粒。例如，可以舉出矽微粒（也稱為奈米矽）、碳化矽微粒等，更較佳是單晶矽的微粒。半導體粒子 117 的粒徑的尺寸為不超過第二半導體區域 123 的厚度，例如是 5nm 至 100nm，較佳是 8nm 至 15nm 左右。另外，作為半導體粒子 117，可以使用有意地不包含賦予導電型的雜質元素的粒子。或者，也可以使用有意地或非有意地包含賦予導電型的雜質元素的粒子。例如，作為半導體粒子 117，使用包含週期表第 13 族元

素（例如，硼、鋁）或週期表第 15 族元素（例如，磷、砷、銻）的粒子。

將半導體粒子 117 附著在第一半導體區域 116 上即可，而對附著方法沒有特別的限制。例如，半導體粒子 117 既可以以粉末狀態附著在第一半導體區域 116 上，又可以以分散於溶液的狀態藉由塗敷附著在第一半導體區域 116 上。

接著，在第一半導體區域 116 及半導體粒子 117 上形成半導體層來形成第二半導體區域 123，以得到半導體層 114i。

圖 2C 表示在第一半導體區域 116 上形成有在非晶結構 122 中包含放射狀晶體 120 和具有針狀生長端的結晶 118 兩者的第二半導體區域 123 的狀態。

在散佈有半導體粒子 117 的第一半導體區域 116 上形成半導體層。在第一半導體區域 116 及半導體粒子 117 上形成半導體層，在形成該半導體層的同時使構成半導體粒子 117 和第一半導體區域 116 的晶體半導體（柱狀晶體 115）進行結晶生長，而形成在非晶結構 122 中包含放射狀晶體 120 和具有針狀生長端的結晶 118 兩者的第二半導體區域 123。在沉積初期步驟中，以與形成第一半導體區域 116 時相同程度的流量比將反應氣體（半導體來源氣體和稀釋氣體）導入反應室內，然後一邊分步驟地使導入反應室內的半導體來源氣體的流量相對於稀釋氣體增加，一邊在第一半導體區域 116 上形成半導體層。當進行一邊增

加半導體來源氣體一邊進行沉積的步驟時，不停止電漿的產生。具體而言，在沉積初期步驟中，以可以產生微晶半導體的混合比對反應室內導入半導體來源氣體和稀釋氣體，產生電漿來進行沉積，接著，一邊分步驟地使導入反應室內的半導體來源氣體的流量相對於稀釋氣體增加一邊繼續進行沉積，並且在沉積後期步驟中，使半導體來源氣體的流量增加到可以產生非晶半導體的混合比。藉由如上所述那樣進行沉積，可以形成非晶半導體所占的比率大於晶體半導體，且具有以放射狀延伸的多個部分的結晶（放射狀晶體）和具有針狀生長端的結晶存在於非晶半導體中的半導體區域。另外，在上述沉積初期步驟中，與第一半導體區域 116 同樣，微晶半導體有可能生長。

藉由使相對於稀有氣體的半導體來源氣體的流量比增加，非晶半導體的生長佔優勢，而隨著膜厚度的增加，非晶結構（非晶半導體）所占的比率增加。另外，因為與微晶半導體等的晶體半導體相比，非晶半導體的生長速度更快，所以隨著膜厚度的增加，放射狀晶體 120 和具有針狀生長端的結晶 118 埋設在非晶結構 122 中。

藉由在第一半導體區域 116 及半導體粒子 117 上形成半導體層，並在形成該膜的同時使半導體粒子 117 進行結晶生長，而可以得到放射狀晶體 120。放射狀晶體 120 的以放射狀延伸的多個部分（若將放射狀晶體 120 表達為海膽狀的晶體，則該部分相當於帶刺的部分）由晶體半導體構成，即由微晶半導體、多晶半導體或單晶半導體構成。

藉由在第一半導體區域 116 上形成半導體層，並在形成該膜的同時使第一半導體區域 116 進行結晶生長，而可以得到具有針狀生長端的結晶 118。具有針狀生長端的結晶 118 也可以說是在形成於第一半導體區域 116 上的半導體層中保持構成第一半導體區域 116 的柱狀晶體 115 並使其繼續生長的結晶。另外，因為隨著半導體來源氣體的流量的增加，非晶半導體的生長佔優勢，而使具有針狀生長端的結晶 118 的生長端埋設在非晶結構 122 中，所以其生長端成為針狀。

舉出形成第二半導體區域 123 的條件的一例。沉積開始時的反應氣體的流量比是矽烷：氬=6：400（sccm），並且沉積結束時的反應氣體的流量比是矽烷：氬=42：400（sccm）。在此，以 2sccm 的固定值且分步驟的方式增加作為半導體來源氣體的矽烷流量。另外，在各步驟中將沉積時間設定為 5 分鐘。具體而言，將開始沉積時的矽烷流量設定為 6sccm 並進行 5 分鐘的沉積，接著增加流量是 2sccm 的矽烷（即，矽烷流量的總量是 8sccm）並進行 5 分鐘的沉積，依次類推地重複該步驟。重複增加流量是 2sccm 的矽烷並進行 5 分鐘的沉積的步驟直至矽烷流量增加為 42sccm，而形成半導體層。注意，在形成第二半導體區域時，半導體來源氣體和稀釋氣體的流量比以外的條件與上述形成第一半導體區域 116 的條件的一例相同，而使用平行板電漿 CVD 裝置。

藉由改變各種氣體的流量比、所施加的電力等的沉積

條件，可以控制形成非晶結構 122 的非晶半導體與形成放射狀晶體 120 的晶體半導體及形成具有針狀生長端的結晶 118 的晶體半導體的比率。在第二半導體區域 123 中，使形成非晶結構 122 的非晶半導體中的光的吸收及光生載子的產生佔優勢。因此，在將第二半導體區域 123 整體平均化的情況下，使非晶半導體所占的比率多於晶體半導體。

如上所述，藉由簡單的製造程序，即使用 CVD 法進行半導體層的形成；散佈半導體粒子；使用 CVD 法進行半導體層的形成，可以得到根據本實施例的半導體層 114i。

另外，藉由當在第一半導體區域 116 上形成半導體層時控制反應氣體的流量比，可以增加具有針狀生長端的結晶 118 的比率。即使不形成半導體粒子 117，也可以以與具有半導體粒子 117 的情況相同或大概相同的比率形成晶體半導體。但是，在此情況下，與具有半導體粒子 117 的情況相比，需要將相對於稀釋氣體的半導體來源氣體流量的增加量抑制為少，而這樣會使沉積速度變慢。另外，在沒有半導體粒子 117 的情況下，難以使在不平行於膜厚度方向的方向上進行結晶生長。因此，與具有由晶體半導體構成的部分在所有方向上延伸的放射狀晶體 120 的情況相比，有光生載子的收集效率降低的憂慮。因此，較佳如本方式那樣當形成半導體層 114i 時散佈半導體粒子 117，而形成放射狀晶體 120。半導體粒子 117 成為偽晶核（晶種），而可以容易增加第二半導體區域 123 中的晶體半導體

體的比率。

在圖 1 所示的光電轉換裝置 100 中，一導電型的第一雜質半導體層 112n 和其導電型與第一雜質半導體層 112n 相反的第二雜質半導體層 124p 中的一者是包含賦予 p 型雜質元素的半導體層，而另一者是包含賦予 n 型雜質元素的半導體層。在本實施例中，將第一雜質半導體層 112n 設定為 n 型半導體層，並將第二雜質半導體層 124p 設定為 p 型半導體層，以說明從第二半導體區域 123 側入射光的結構。作為賦予 p 型的雜質元素，典型地可以舉出週期表第 13 族元素的硼或鋁等。作為賦予 n 型的雜質元素，典型地可以舉出週期表第 15 族元素的磷、砷或銻等。另外，第一雜質半導體層 112n、第二雜質半導體層 124p 由非晶半導體（具體而言，非晶矽、非晶碳化矽等）或微晶半導體（具體而言，微晶矽等）形成。

使用具有透光性的電極，或者組合具有透光性的電極和反射電極，而形成作為夾持單元元件 110 的一對電極的第一電極 104 和第二電極 126。使用氧化銦、氧化銦錫合金（ITO）、氧化鋅或包含銦、鎵和鋅的氧化物半導體（In-Ga-Zn-O 類的非晶氧化物半導體（a-IGZO））等的導電材料或導電高分子材料形成具有透光性的電極。另外，也可以使用金屬導電材料形成極薄膜，來形成具有透光性的電極。反射電極使用鋁、銀、鈦、鉭或銅等的導電材料形成。將第一電極 104 和第二電極 126 中的至少一者形成為具有透光性的電極。在本實施例中，將第二電極

126 用作具有透光性的電極，以說明從第二半導體區域 123 側入射光的結構。另外，較佳形成放射電極作為第一電極 104。

基板 102 用於支撐進行光電轉換的半導體層及其隨帶的部件，並且其只要能夠承受根據本實施例的光電轉換裝置的製造程序，就沒有特別的限制。例如，作為基板 102，可以舉出在市場上出售的各種各樣的玻璃板諸如青板玻璃、鉛玻璃、強化玻璃或陶瓷玻璃等；無鹼玻璃基板等的玻璃基板諸如鋁矽酸鹽玻璃、鋇硼矽酸鹽玻璃等；石英基板；陶瓷基板等。較佳使用玻璃基板，以實現低成本化及大面積化。

接著，說明光電轉換裝置 100 的製造方法。另外，在本實施例中，說明從相對於成為支撐基板的基板 102 的方向（相反方向）入射光的結構。

在基板 102 上形成第一電極 104。

藉由濺射法、蒸鍍法等並使用鋁、銀、鈦、鉭或銅等的導電材料，而形成第一電極 104。

在第一電極 104 上依次形成第一雜質半導體層 112n、半導體層 114i 及第二雜質半導體層 124p。對第一雜質半導體層 112n、半導體層 114i 及第二雜質半導體層 124p 的厚度沒有特別的限制，例如形成厚度是 10nm 至 100nm 的 n 型半導體層作為第一雜質半導體層 112n，形成厚度是 100nm 至 2000nm 的半導體層作為半導體層 114i，並且形成厚度是 10nm 至 100nm 的 p 型半導體層作

為第二雜質半導體層 124p。

藉由以半導體來源氣體和稀釋氣體為反應氣體，並對該反應氣體添加摻雜氣體來使用它，藉由 CVD 法，典型是電漿 CVD 法，來形成第一雜質半導體層 112n 及第二雜質半導體層 124p。作為摻雜氣體，使用包含賦予 n 型的雜質元素（典型是週期表第 15 族元素的磷、砷或銻等）或賦予 p 型的雜質元素（典型是週期表第 13 族元素的硼或鋁等）的氣體。

第一雜質半導體層 112n 和第二雜質半導體層 124p 中的一者形成 n 型半導體層，而另一者形成 p 型半導體層。在本實施例中，形成 n 型半導體層作為第一雜質半導體層 112，例如藉由對反應氣體添加作為摻雜氣體的磷化氫來形成 n 型半導體層。另外，形成 p 型半導體層作為第二雜質半導體層 124p，例如藉由對反應氣體添加作為摻雜氣體的乙硼烷來形成 p 型半導體層。

至於半導體層 114i，在初期步驟中形成由晶體半導體構成的第一半導體區域 116。在第一半導體區域 116 上形成半導體粒子，然後在後期步驟中藉由將反應氣體的流量比控制為增加相對於稀釋氣體的半導體來源氣體的流量並形成半導體層，而形成在非晶結構 122 中包含放射狀晶體 120 和具有針狀生長端的結晶 118 兩者的第二半導體區域 123。

在第二雜質半導體層 124p 上形成第二電極 126。

藉由濺射法、蒸鍍法等並使用氧化銦、氧化銦錫合金

(ITO)、氧化鋅或包含銦、鎵和鋅的氧化物半導體(In-Ga-Zn-O 類的非晶氧化物半導體(a-IGZO))等的導電材料，而形成第二電極126。或者，藉由液滴噴射法等並使用導電高分子材料，可以形成第二電極126。

另外，根據入射光的方向等可以適當地改變第一電極及第二電極的電極材料、第一雜質半導體層112n及第二雜質半導體層124p的導電型等。

藉由設置包括由晶體半導體構成的半導體區域和在非晶結構中包含晶體半導體區域的半導體區域的層作為進行光電轉換的主要的層，可以得到發揮晶體半導體和非晶半導體的乘數效應的光電轉換裝置。因為晶體半導體對長波長具有靈敏度，而非晶半導體對短波長具有靈敏度，所以可以擴大光的吸收波長區域，而可以得到高效的光電轉換裝置。另外，因為具有在非晶半導體中包含放射狀晶體及具有針狀生長端的結晶兩者的構成，所以可以高效地收集在非晶半導體中產生的載子。進而，因為可以以簡單的製造程序形成，所以可以不使製造程序複雜化地提供高效的光電轉換裝置。

注意，本實施例所示的結構可以與本說明書的其他實施例所示的結構適當地組合來實施。

實施例 2

參照圖3A至圖4B說明本發明的例示的一個實施例。在本實施例中，說明一種集成型光電轉換裝置(光電

轉換裝置模組)的例子,其中在同一個基板上形成多個光電轉換元件,藉由串聯連接該多個光電轉換元件而將光電轉換裝置集成化。另外,光電轉換元件至少具有一個以上的單元元件。雖然在圖3A至圖4B中說明由一個單元元件構成的單個型,但是也可以採用層疊兩層以上的單元元件的疊層型(包括串聯型)等。以下說明集成型光電轉換裝置的製造程序及結構的概要。

在圖3A中,在基板302上設置第一電極層303。或者,準備具備第一電極層303的基板302。藉由濺射法、蒸鍍法或印刷法等並使用鋁、銀、鈦、鉭或銅等的導電材料,而形成反射電極作為第一電極層303。

在第一電極層303上依次層疊第一雜質半導體層311、半導體層313、第二雜質半導體層323來形成半導體接面(典型是pin接面)。作為依次形成第一雜質半導體層311、半導體層313、第二雜質半導體層323的疊層體,可以採用上述實施例1所說明的單元元件110。

藉由CVD法(典型是電漿CVD法)形成第一雜質半導體層311及第二雜質半導體層323。例如,形成n型半導體層作為第一雜質半導體層311,而形成p型半導體層作為第二雜質半導體層323。

在半導體層313中,在第一雜質半導體層311側形成有晶體半導體所占的比率高於非晶半導體的第一半導體區域316,並且在第二雜質半導體層323側形成有非晶半導體所占的比率高於晶體半導體的第二半導體區域325。藉

由控制用作反應氣體的半導體來源氣體和稀釋氣體的流量比並使用電漿 CVD 法，並且在中途形成矽粒子，而可以得到半導體層 313。

與上述實施例所說明的半導體層 114i 同樣地形成半導體層 313，並且在第二半導體區域 325 的非晶結構中包含放射狀晶體 320 和具有針狀生長端的結晶 318 兩者。具有針狀生長端的結晶 318 也可以生長至到達第二雜質半導體層 323。另外，在形成半導體層 313 時，不有意地添加賦予導電型的雜質元素。或者，即使賦予導電型的雜質元素有意地或非有意地包含在半導體層 313 中，半導體層 313 也以比第一雜質半導體層 311 及第二雜質半導體層 323 低的濃度包含雜質元素。

接著，對依次形成有第一雜質半導體層 311、半導體層 313、第二雜質半導體層 323 的疊層體進行元件分離，來形成多個單元元件。

如圖 3B 所示，藉由形成貫通第一雜質半導體層 311、半導體層 313 及第二雜質半導體層 323 的疊層體和第一電極層 303 的開口，來形成被進行了元件分離的單元元件。例如，藉由雷射加工法形成開口。

圖 3B 示出形成開口 351a、開口 351b、開口 351c、...、開口 351n+1、開口 353a、開口 353b、開口 353c、...、開口 353n 的例子。設置用於絕緣分離的開口 351a 至 351n+1，而形成由該開口 351a 至 351n+1 進行元件分離的單元元件 310a、單元元件 310b、...、單元元件 310n。設

置開口 353a、開口 353b、開口 353c、...、開口 353n，以連接彼此分離的第一電極 304a 至第一電極 304n 和之後形成的第二電極。

單元元件 310a 由第一雜質半導體層 312a、半導體層 314a 及第二雜質半導體層 324a 的疊層體形成。同樣地，單元元件 310b 由第一雜質半導體層 312b、半導體層 314b 及第二雜質半導體層 324b 的疊層體形成，...，單元元件 310n 由第一雜質半導體層 312n、半導體層 314n 及第二雜質半導體層 324n 形成。另外，第一電極層 303 也由開口 351a 至 351n+1 分離，而形成第一電極 304a、第一電極 304b、...、第一電極 304n。

另外，雖然在圖 3A 至 3C 中表示由一個單元元件構成的單個型，但是如上所述也可以層疊單元元件形成疊層型。在採用疊層型的情況下，其中具備如下單元元件（例如，上述實施例 1 所示的單元元件 110）：在至少一個單元元件中，具有晶體半導體所占的比率高於非晶半導體的區域以及非晶半導體所占的區域高於晶體半導體且在非晶半導體中包含放射狀晶體和具有針狀生長端的結晶兩者的區域的半導體層。例如，可以舉出上述單元元件 110 和如下單元元件的疊層：包括由微晶半導體形成的 i 層的具有 pin 接面的單元元件、包括由非晶半導體形成的 i 層的具有 pin 接面的單元元件、包括由單晶半導體形成的 i 層的具有 pin 接面的單元元件或者組合這些的疊層等。另外，也可以層疊多個上述單元元件 110。

對用於形成開口的雷射加工法的雷射器的種類沒有特別的限制，但是較佳使用 Nd-YAG 雷射器、受激準分子雷射器等。藉由在層疊有第一電極層 303 和該第一電極層 303 上的半導體層（第一雜質半導體層 311、半導體層 313 及第二雜質半導體層 323）的狀態下進行雷射加工，可以防止當加工時第一電極層 303 從基板 302 剝離。因為當對第一電極層 303 直接照射雷射光束時，第一電極層 303 容易剝落，或容易受到燒蝕，所以上述方法是有效的。

如圖 3C 所示，形成充填開口 351a 至開口 351n+1 並覆蓋開口 351a 至開口 351n+1 的上端部及其近旁的絕緣層 355a、絕緣層 355b、絕緣層 355c、...、絕緣層 355n、絕緣層 355n+1。藉由絲網印刷法並使用丙烯酸樹脂、酚醛樹脂、環氧樹脂、聚醯亞胺樹脂等的具有絕緣性的樹脂材料，可以形成絕緣層 355a 至絕緣層 355n+1。例如，藉由使用使環己烷、異佛爾酮、高電阻碳黑、氧相二氧化矽、分散劑、防沫劑及均化劑混合在苯氧基樹脂中的樹脂組成物，使用絲網印刷法，並以填充開口 351a 至開口 351n+1 的方式形成絕緣樹脂圖案。藉由在形成絕緣樹脂圖案之後，例如在設定為 160℃ 的烘箱中使其熱硬化 20 分鐘，而可以形成絕緣層 355a 至絕緣層 355n+1。

接著，如圖 4A 所示，形成第二電極 326a、第二電極 326b、...、第二電極 326n、第二電極 327。到此為止，形成依次層疊有第一電極 304a、單元元件 310a（第一雜質

半導體層 312a、半導體層 314a、第二雜質半導體層 324a) 及第二電極 326a 的光電轉換元件 360a；依次層疊有第一電極 304b、單元元件 310b (第一雜質半導體層 312b、半導體層 314b、第二雜質半導體層 324b) 及第二電極 326b 的光電轉換元件 360b；...；以及依次層疊有第一電極 304n、單元元件 310n (第一雜質半導體層 312n、半導體層 314n、第二雜質半導體層 324n) 及第二電極 326n 的光電轉換元件 360n。

藉由濕法形成第二電極 326a 至第二電極 326n、第二電極 327，該濕法除了包括濺射法、蒸鍍法，還包括使用可以噴射形成的材料的絲網印刷法、噴墨法、分配器方法等。使用包含諸如氧化銦、氧化銦錫合金、氧化鋅、氧化錫、氧化銦錫-氧化鋅合金或包含銦、鎵和鋅的氧化物半導體 (In-Ga-Zn-O 類的非晶氧化物半導體 (a-IGZO)) 等的導電材料或導電高分子材料的導電性組成物，來形成具有透光性的電極作為第二電極 326a 至第二電極 326n、第二電極 327。

作為上述包含在導電組成物中的導電高分子，可以使用所謂的 π 電子共軛體系導電高分子。例如，可以舉出聚苯胺及/或其衍生物、聚吡咯及/或其衍生物、聚噻吩及/或其衍生物、以及它們中的兩種以上的共聚物等。

藉由單獨地使用上述導電高分子作為導電組成物，來形成第二電極 326a 至第二電極 326n、第二電極 327。或者，藉由使用上述導電高分子作為藉由添加有機樹脂來調

整其性質的導電組成物，來形成第二電極 326a 至第二電極 326n、第二電極 327。另外，也可以藉由對導電組成物摻雜受主摻雜劑或施主摻雜劑，來使包含在導電組成物中的共軛體系導電高分子中的共軛電子的氧化還原電位變化，以調整導電組成物的導電率。

藉由使上述導電組成物溶解在水或有機溶劑（醇類溶劑、酮類溶劑、酯類溶劑、碳化氫類溶劑、芳香類溶劑等）等的溶劑中並使用濕法，來可以形成第二電極 326a 至第二電極 326n、第二電極 327。利用熱處理、減壓下的熱處理等進行溶劑的乾燥。另外，在藉由對上述導電組成物添加有機樹脂來調整其性質的情況下，當所添加的有機樹脂具有熱硬化性時，在溶劑乾燥後進一步進行加熱處理即可，而當有機樹脂具有光硬化性時，在溶劑乾燥後進行光照射處理即可。

另外，作為第二電極 326a 至第二電極 326n、第二電極 327，可以使用藉由將有機化合物和無機化合物複合而構成的複合透光導電材料。注意，“複合”不僅是指混合兩個材料，而且是指藉由混合來使其處於在兩個（或兩個以上）材料之間可以授受電荷的狀態。

具體而言，作為上述複合透光導電材料，較佳使用包括電洞傳輸性有機化合物以及對於該電洞傳輸性有機化合物顯示電子接收性的金屬氧化物的複合材料。藉由將電洞傳輸性有機化合物和對於該電洞傳輸性有機化合物顯示電子接收性的金屬氧化物複合，可以使該複合透光導電材料

的電阻率成爲 $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。電洞傳輸性有機化合物是指其電洞傳輸性高於電子傳輸性的物質，較佳是指具有 $10^{-6} \text{cm}^2/\text{Vsec}$ 以上的電洞傳輸率的物質。具體而言，可以使用各種化合物諸如芳香胺化合物、噁唑衍生物、芳香烴以及高分子化合物（低聚物、樹枝狀聚合物、聚合體等）等。另外，作爲金屬氧化物，較佳使用過渡金屬氧化物，而在過渡金屬氧化物中較佳使用屬於週期表第 4 族至第 8 族的金屬氧化物。具體而言，較佳使用氧化釩、氧化鈮、氧化鉭、氧化鉻、氧化鈿、氧化鎢、氧化錳或氧化銻，因爲它們具有高電子接受性。其中特別較佳使用氧化鈿，因爲它在大氣中也穩定，且其吸濕性低，而容易操作。

注意，使用上述複合透光導電材料形成的第二電極 326a 至第二電極 326n、第二電極 327 無論濕法還是乾法都無妨，而可以使用任何方法形成。例如，藉由共蒸鍍上述有機化合物和無機化合物，可以形成使用複合透光導電材料的第二電極 326a 至第二電極 326n、第二電極 327。另外，也可以藉由塗布包含上述有機化合物和金屬醇鹽的溶液並焙燒它，而形成第二電極 326a 至第二電極 326n、第二電極 327。

在使用複合透光導電材料形成第二電極 326a 至第二電極 326n、第二電極 327 的情況下，藉由選擇包含在該複合透光導電材料中的有機化合物的種類，在 450nm 至 800nm 左右的紫外區域至紅外區域的波長區域中可以形成沒有吸收峰值的第二電極 326a 至第二電極 326n、第二電

極 327。因此，在第二電極 326a 至第二電極 326n、第二電極 327 中，可以高效地使在半導體層 314a 至半導體層 314n 的吸收波長區域中的光透過，而可以提高光電轉換層中的光吸收率。

如圖 4A 所示，第二電極 326a 至第二電極 326n 分別通過開口 353b、開口 353c、...、開口 353n 分別電連接到第一電極 304b、...、第一電極 304n。對開口 353b、開口 353c、...、開口 353n 填充與第二電極 326a 至第二電極 326n 相同的材料。如此，在圖 4A 中電連接光電轉換元件 360a 的第二電極 326a 和與其相鄰配置的光電轉換元件 360b 的第一電極 304b。同樣地，光電轉換元件 360b 的第二電極 326b 電連接到與其相鄰配置的光電轉換元件的第一電極，...，光電轉換元件 360n-1 的第二電極 326n-1 電連接到與其相鄰配置的光電轉換元件 360n 的第一電極 304n。換言之，光電轉換元件 360m ($m=a、b、...、n-1$) 的第二電極 326m 電連接到與其相鄰設置的光電轉換元件 360p ($p=b、...、n$) 的第一電極 304p，而光電轉換元件 360a、光電轉換元件 360b、...、光電轉換元件 360n 得到串聯的電連接。

第二電極 327 與第一電極 304a 電連接。在串聯連接的光電轉換元件 360a、光電轉換元件 360b、...、光電轉換元件 360n 中，第二電極 327 成爲一個取出電極，而第二電極 326n 成爲另一個取出電極。第二電極 327 成爲第一電極 304a 至第一電極 304n 側上的取出電極。

如上所述，在同一個基板上形成由第一電極 304a、單元元件 310a 及第二電極 326a 構成的光電轉換元件 360a、...、由第一電極 304n、單元元件 310n 及第二電極 326n 構成的光電轉換元件 360n。光電轉換元件 360a 至光電轉換元件 360n 彼此串聯電連接。

覆蓋光電轉換元件 360a 至光電轉換元件 360n 上地形成用於密封的樹脂層 380。使用環氧樹脂、丙烯酸樹脂、矽酮樹脂形成樹脂層 380，即可。另外，在第二電極 327 上的樹脂層 380 中形成開口部 382a，並且在第二電極 326n 上的樹脂層 380 中形成開口部 382b。第二電極 327 可以通過開口部 382a 連接到外部佈線。第二電極 327 成為光電轉換元件的第一電極側的取出電極。另外，第二電極 326n 可以藉由開口部 382b 連接到外部佈線。第二電極 326n 成為光電轉換元件的第二電極側的取出電極。

藉由使用具有如下半導體層的光電轉換元件，可以製造集成型光電轉換裝置，該半導體層由晶體半導體所占的比率高於非晶半導體的半導體區域和非晶半導體所占的比率高於晶體半導體的半導體區域構成。因為各光電轉換元件包括包含非晶半導體和晶體半導體兩者的 i 層，所以可以擴大光的吸收波長區域，而實現高效化。另外，在非晶半導體中包含以放射狀生長的結晶和具有針狀生長端的結晶兩者，而也可以高效地取出在非晶半導體中光生的載子。藉由將這種光電轉換元件集成化來製造光電轉換裝置，可以得到所希望的電力（電流、電壓）。

另外，可以藉由簡單的製造程序，即使用 CVD 裝置進行沉積；散佈半導體粒子；使用 CVD 裝置進行沉積，形成作為光電轉換元件的主要部分的形成半導體接面的半導體層。因而可以不使製造程序複雜化地提供高效的光電轉換裝置。

注意，本實施例所示的結構可以與本說明書的其他實施例所示的結構適當地組合而實施。

實例 1

在本實例中，說明觀察如下樣品的結果，該樣品形成有包括晶體半導體所占的比率高於非晶半導體的半導體區域（第一半導體區域）和非晶半導體所占的比率高於晶體半導體的半導體區域（第二半導體區域）的半導體層。

首先，說明觀察的樣品的製造方法。

使用平行板電漿 CVD 裝置在玻璃基板上形成矽層。以下示出矽層的製造條件。

反應氣體（流量比）；矽烷：氬=4：400（sccm）

振盪頻率；60MHz

投入平行板型電極的電力；15W

反應室內壓力；100Pa

電極間隔；20mm

基板溫度；280℃

在矽層上散佈矽粒子。作為矽粒子，使用 p 型的電阻率是 $3\Omega\text{cm}$ 至 $7\Omega\text{cm}$ 的矽粒子。在散佈矽粒子之後，使用

電漿 CVD 裝置進行氫電漿處理。以下示出氫電漿處理的條件。注意，進行氫電漿處理，以便去除矽粒子表面的自然氧化層等。

反應氣體；氫 (H_2) = 400 (sccm)

振盪頻率；60MHz

投入平行板型電極的電力；15W

反應室內壓力；100Pa

電極間隔；20mm

基板溫度；280℃

使用平行板電漿 CVD 裝置在散佈有矽粒子的矽層上形成矽層。以下表示矽層的製造條件。

反應氣體（流量比）；矽烷：氫 = 6：400 (sccm) 至 42：400 (sccm)。具體而言，如下所示，重複逐次增加流量是 2sccm 的矽烷而進行 5 分鐘的沉積，即以矽烷：氫 = 6：400 (sccm) 進行 5 分鐘的沉積，以矽烷：氫 = 8：400 (sccm) 進行 5 分鐘的沉積，...，以矽烷：氫 = 42：400 (sccm) 進行 5 分鐘的沉積。

振盪頻率；60MHz

投入平行板型電極的電力；15W

反應室內壓力；100Pa

電極間隔；20mm

基板溫度；280℃

形成碳膜作為以如上所示的方式製造的樣品的最上層，以便防止當觀察時使其受到損傷。

圖 5 表示使用掃描透射電子顯微鏡（scanning transmission electron microscope；STEM）拍攝樣品的截面的截面 STEM 圖像。

在圖 5 中，觀察到其下部和上部的結晶狀態不同的矽層 1014 的狀態。在下部（圖 5 中的 1016）可以觀察到微晶矽的集合（在膜厚度方向上以柱狀生長的微晶矽的集合）。而在上部（圖 5 中的 1023）可以觀察到以放射狀生長的結晶（圖 5 中的 1020）和具有針狀生長端的結晶（圖 5 中的 1018）。另外，上部（1023）的填埋以放射狀生長的結晶和具有針狀生長端的結晶的區域由非晶矽 1022 形成。

根據本實例的結果，可知在由微晶矽形成的晶體半導體上可以形成有如下半導體的半導體層，該半導體中，在由非晶矽形成的非晶半導體中包含以放射狀生長的結晶及具有針狀生長端的結晶兩者。另外，還可知：藉由散佈矽粒子及控制反應氣體的流量比，可以形成以放射狀生長的結晶及具有針狀生長端的結晶，並且可以形成包括晶體半導體區域和非晶半導體區域的半導體層。

本申請基於 2008 年 11 月 28 日在日本專利局申請的日本專利申請序列號 2008-303441 而製作，所述申請內容包括在本說明書中。

【圖式簡單說明】

在附圖中：

圖 1 是表示光電轉換裝置的一個實施例的截面示意圖；

圖 2A 至 2C 是表示光電轉換裝置的製造方法的一例的截面示意圖；

圖 3A 至 3C 是表示光電轉換裝置模組的製造方法的一例的截面示意圖；

圖 4A 及 4B 是表示光電轉換裝置模組的製造方法的一例的截面示意圖；

圖 5 是表示截面 STEM 圖像的圖。

【主要元件符號說明】

100：光電轉換裝置

102：基板

104：第一電極

110：單元元件

112n：第一雜質半導體層

114i：半導體層

115：柱狀晶體

116：第一半導體區域

117：半導體粒子

118：具有針狀成長端的結晶

120：放射狀晶體

122：非晶結構

123：第二半導體區域

124p：第二雜質半導體層
 126：第二電極
 302：基板
 303：第一電極層
 304a：第一電極
 304b：第一電極
 304n：第一電極
 310a：單元元件
 310b：單元元件
 310n：單元元件
 311：第一雜質半導體層
 312a：第一雜質半導體層
 312b：第一雜質半導體層
 312n：第一雜質半導體層
 313：半導體層
 314a：半導體層
 314b：半導體層
 314n：半導體層
 316：第一半導體區域
 318：具有針狀生長端的結晶
 320：放射狀晶體
 323：第二雜質半導體層
 324a：第二雜質半導體層
 324b：第二雜質半導體層

324n：第二雜質半導體層

325：第二半導體區域

326a：第二電極

326b：第二電極

326n：第二電極

327：第二電極

351a：開口

351b：開口

351c：開口

351n：開口

351n+1：開口

353a：開口

353b：開口

353c：開口

353n：開口

355a：絕緣層

355b：絕緣層

355c：絕緣層

355n：絕緣層

355n+1：絕緣層

360a：光電轉換元件

360b：光電轉換元件

360n：光電轉換元件

380：樹脂層

382a : 開口部

382b : 開口部

1014 : 矽層

1016 : 下部

1018 : 具有針狀生長端的結晶

1020 : 放射狀生長的結晶

1022 : 非晶矽

1023 : 上部

七、申請專利範圍

1. 一種光電轉換裝置，包括：

單元元件，包括：

具有一導電型的第一雜質半導體層；

半導體層，包含：

第一半導體區域；以及

第二半導體區域，

其中，該第一半導體區域中的晶體半導體的比率高於該第一半導體區域中的非晶半導體的比率，

其中，該第二半導體區域中的非晶半導體的比率高於該第二半導體區域中的晶體半導體的比率，

其中，該第二半導體區域在該非晶半導體中包含放射狀結晶和具有針狀生長端的結晶兩者；以及

具有與該第一雜質半導體層的該導電型相反的導電型的第二雜質半導體層，

其中，依次層疊該第一雜質半導體層、該半導體層和該第二雜質半導體層。

2. 如申請專利範圍第 1 項的光電轉換裝置，其中該晶體半導體是微晶半導體。

3. 如申請專利範圍第 1 項的光電轉換裝置，

其中，該放射狀結晶包含晶核和從該晶核以放射狀延伸的多個部分，以及

其中，該晶核是單晶半導體，該等部分是微晶半導體。

4. 如申請專利範圍第 1 項的光電轉換裝置，其中該具有該針狀生長端的結晶是微晶半導體。

5. 一種光電轉換裝置，包括：

單元元件，包含：

具有一導電型的第一雜質半導體層；

包含晶體半導體和非晶半導體的半導體層；以及

具有與該第一雜質半導體層的該導電型相反的導電型的第二雜質半導體層，

其中，依次層疊該第一雜質半導體層、該半導體層和該第二雜質半導體層，

其中，該半導體層的該第一雜質半導體層側上的該晶體半導體的比率高於該半導體層的該第一雜質半導體層側上的該非晶半導體的比率，

其中，該半導體層的該第二雜質半導體層側上的該非晶半導體的比率高於該半導體層的該第二雜質半導體層側上的該晶體半導體的比率，以及

其中，該半導體在該第二雜質半導體層側上的該非晶半導體中包含放射狀結晶和具有針狀生長端的結晶。

6. 如申請專利範圍第 5 項的光電轉換裝置，其中該晶體半導體是微晶半導體。

7. 如申請專利範圍第 5 項的光電轉換裝置，

其中，該放射狀結晶包含晶核和從該晶核以放射狀延伸的多個部分，以及

其中，該晶核是單晶半導體，該等部分是微晶半導

體。

8. 如申請專利範圍第 5 項的光電轉換裝置，其中該具有該針狀生長端的結晶是微晶半導體。

9. 一種光電轉換裝置的製造方法，包括如下步驟：

在基板上形成第一電極；

在該第一電極上形成具有一導電型的第一雜質半導體層；

在該第一雜質半導體層上形成半導體層，形成該半導體層的步驟包括如下步驟：

藉由以可以形成微晶半導體的混合比將半導體來源氣體和稀釋氣體導入反應室內、產生電漿、以及在該第一雜質半導體層上進行沉積，而形成第一半導體區域；

在該第一半導體區域上形成半導體粒子；以及

藉由在沉積初期階段中以可以形成微晶半導體的混合比將半導體來源氣體和稀釋氣體導入反應室內、產生電漿、並且一邊逐漸地或分步驟地增加導入該反應室內的該半導體來源氣體對該稀釋氣體的流量比，一邊進行沉積，使得在沉積後期階段中以可以形成非晶半導體的混合比將該半導體來源氣體和該稀釋氣體導入該反應室內，而在該第一半導體區域及該半導體粒子上形成第二半導體區域；

在該半導體層上形成具有與該第一雜質半導體層的該導電型相反的導電型的第二雜質半導體層；以及

在該第二雜質半導體層上形成第二電極，

其中，該第一半導體區域中的晶體半導體的比率高於該第一半導體區域中的非晶半導體的比率，

其中，該第二半導體區域中的非晶半導體的比率高於該第二半導體區域中的晶體半導體的比率，以及

其中，藉由在該第一半導體區域及該半導體粒子上形成該第二半導體區域，使該第二半導體區域包含具有以放射狀延伸的多個部分的結晶和具有針狀生長端的結晶。

10. 如申請專利範圍第 9 項的光電轉換裝置的製造方法，其中使用矽微粒作為該半導體粒子。

圖1

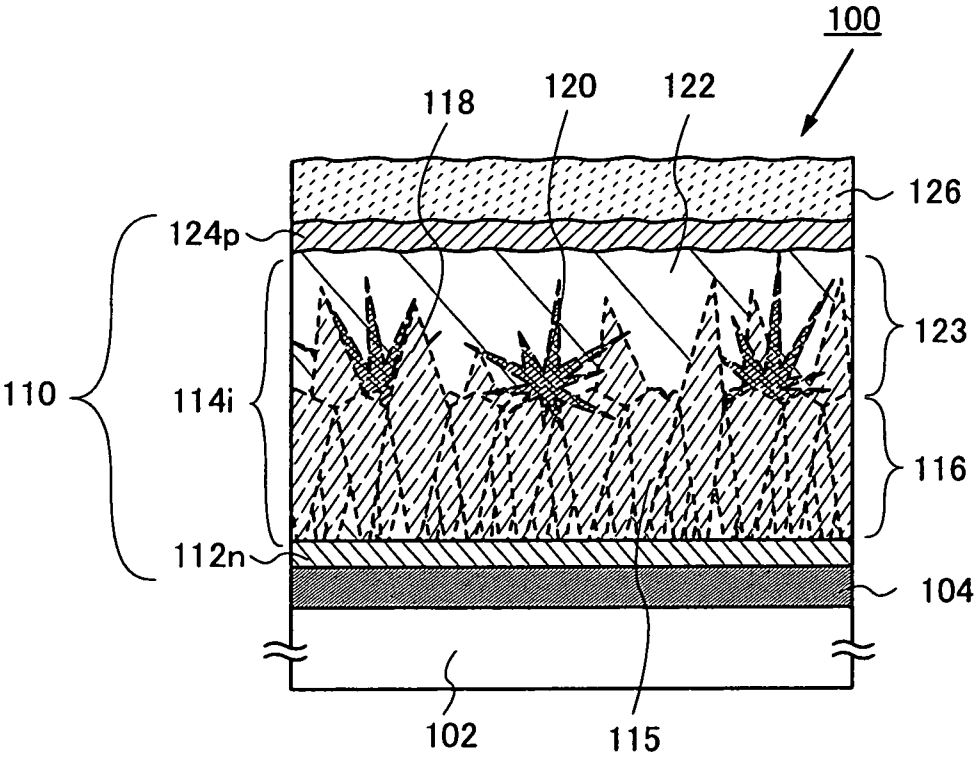


圖 2A

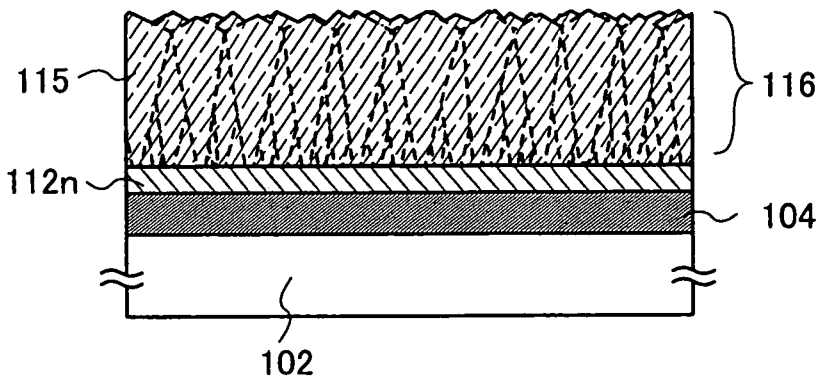


圖 2B

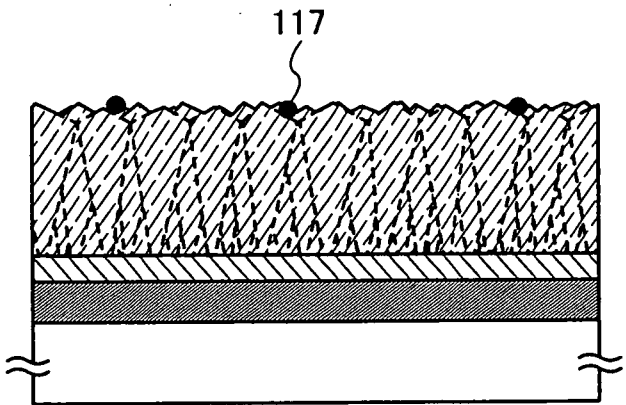


圖 2C

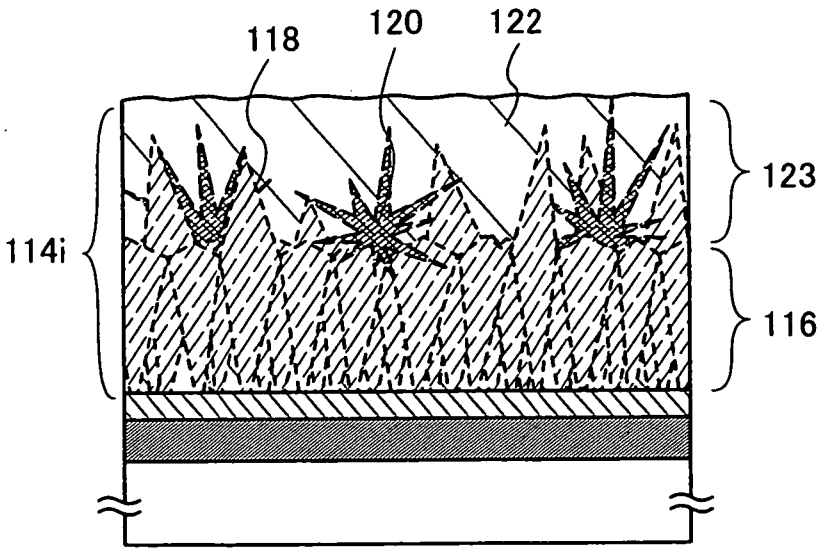


圖3A

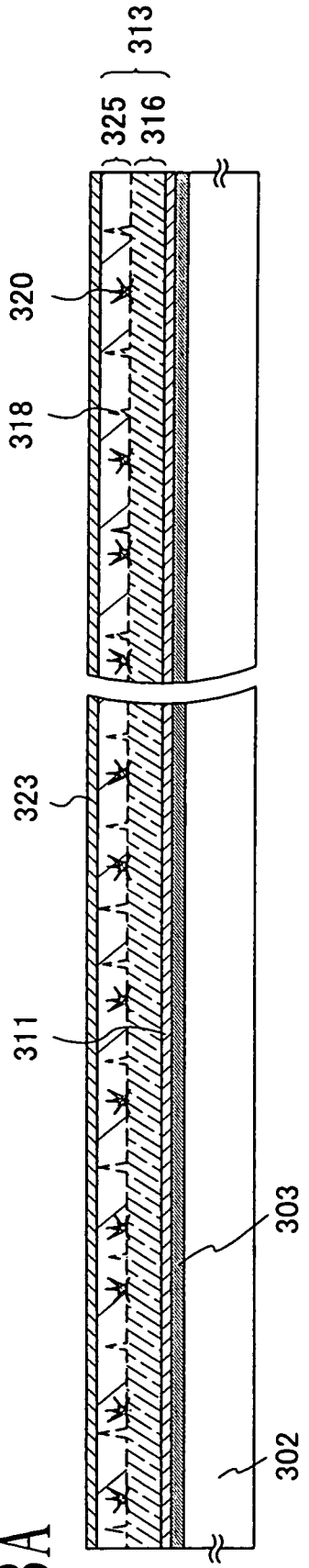


圖3B

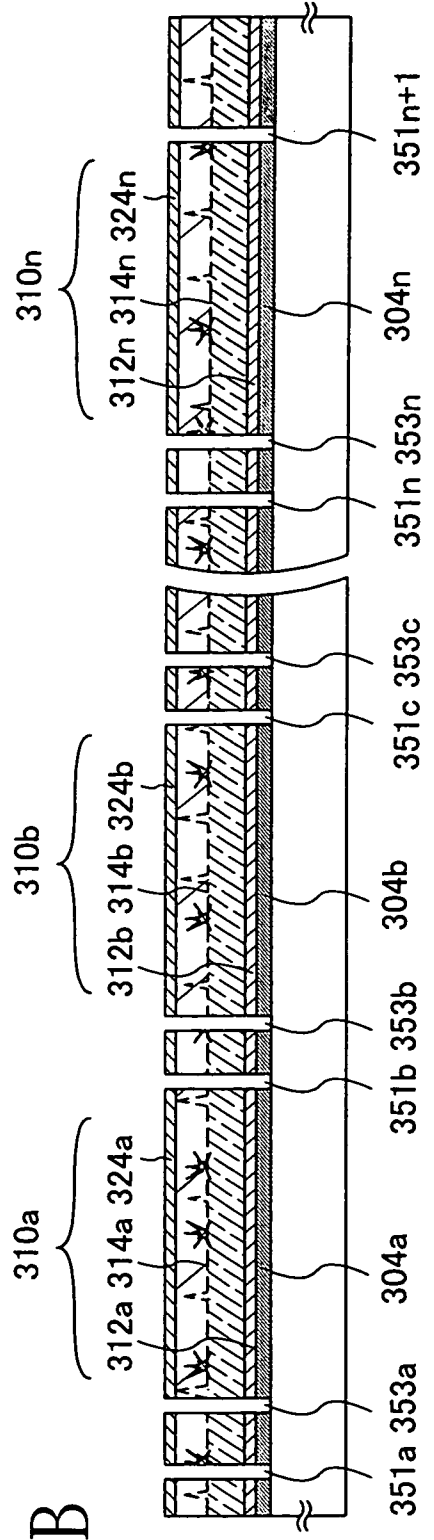


圖3C

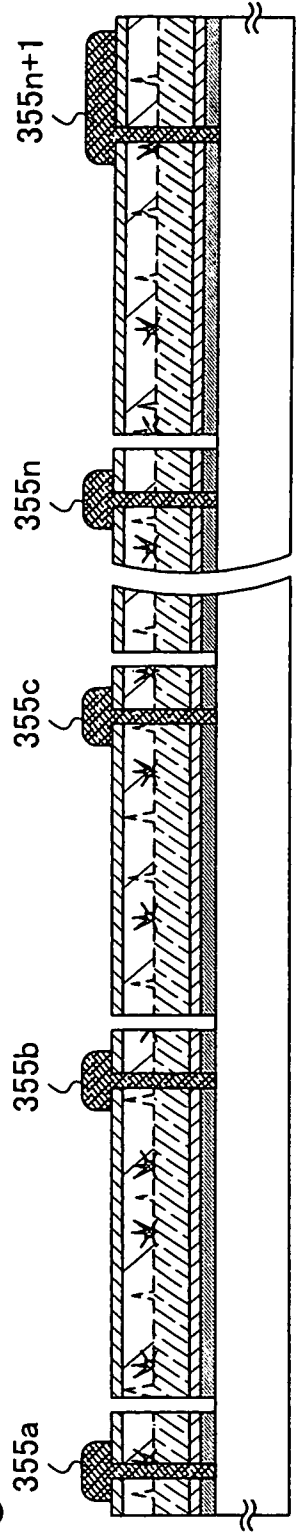


圖 4A

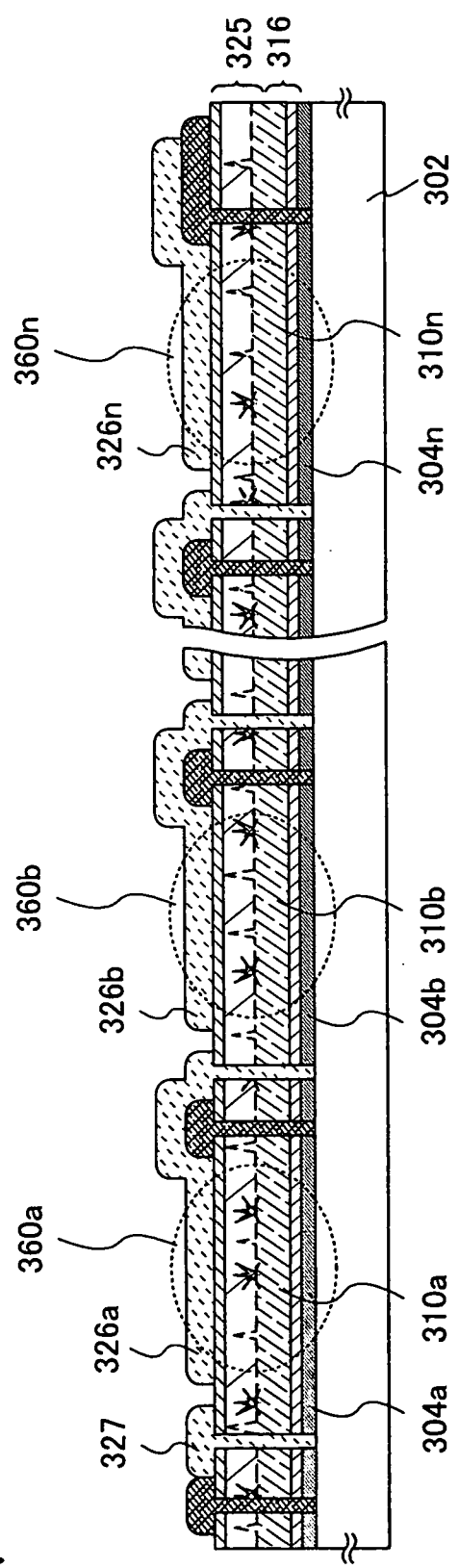


圖 4B

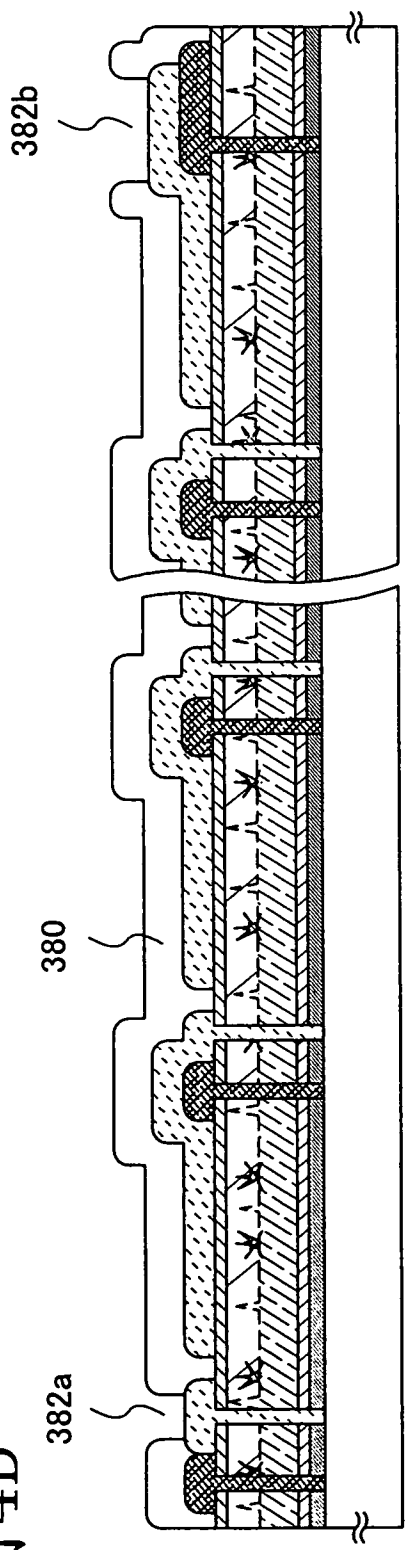


圖5

