(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2011 年 3 月 3 日(03.03.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/024867 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 31/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/064407

(22) 国際出願日: 2010 年 8 月 25 日(25.08.2010)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2009-195673 2009 年 8 月 26 日(26.08.2009) JP
特願 2009-195682 2009 年 8 月 26 日(26.08.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): シャープ株式会社(SHARP KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町２２番２２号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 東川 誠 (HIGASHIKAWA, Makoto). 清水 孝子(SHIMIZU, Takako). 本多 真也(HONDA, Shinya). 石河 泰明 (ISHIKAWA, Yasuaki). 佐野 雄一 (SANO, Yuichi).

(74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所(Fukami Patent Office, p.c.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島二丁目２番７号 中之島セントラルタワー Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

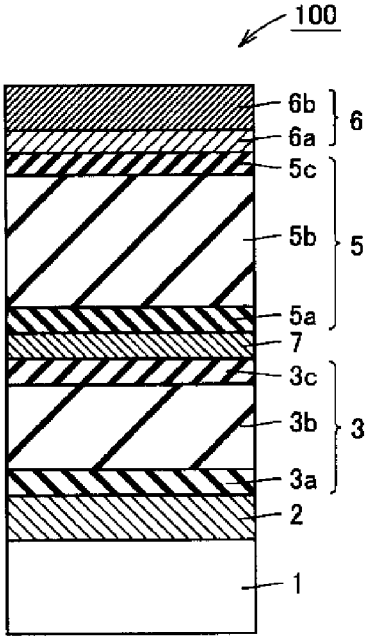
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) **Title**: STACKED PHOTOVOLTAIC ELEMENT AND METHOD FOR MANUFACTURING STACKED PHOTOVOLTAIC ELEMENT

(54) 発明の名称 : 積層型光起電力素子および積層型光起電力素子の製造方法

[図1]



(57) **Abstract**: Disclosed are: a stacked photovoltaic element comprising an intermediate layer, wherein the conversion efficiency is improved; and a method for manufacturing the stacked photovoltaic element. Specifically disclosed is a stacked photovoltaic element (100) which sequentially comprises a first photovoltaic element part (3) and a second photovoltaic element part (5) from the substrate (1) side. The stacked photovoltaic element (100) also comprises at least one intermediate layer (7) between the first photovoltaic element part (3) and the second photovoltaic element part (5). The intermediate layer (7) is composed of a metal oxide film that has an oxygen atom concentration/metal atom concentration ratio of 0.956-0.976 (inclusive).

(57) 要約: 中間層を有する積層型光起電力素子において、変換効率の向上した素子およびその製造方法を提供する。本発明の積層型光起電力素子（１００）は、基板（１）側から順に第１の光起電力素子部（３）と第２の光起電力素子部（５）とを備え、第１の光起電力素子部（３）と第２の光起電力素子部（５）との間に中間層（７）を少なくとも１層備える。中間層（７）は、酸素原子濃度／金属原子濃度比率が０．９５６以上０．９７６以下の金属酸化物膜である。

WO 2011/024867 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

積層型光起電力素子および積層型光起電力素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、積層型光起電力素子および積層型光起電力素子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 複数の光起電力素子を積層した積層型光起電力素子において、光起電力素子の間に透明導電膜を設けて、これを選択反射層として用いる方法により光電変換効率を向上させる方法が知られている。

[0003] このような方法として、例えば特開２００４－３１１９７０号公報（特許文献１）には、単膜のシート抵抗が１００ｋΩ／□以上１００ＭΩ／□以下である選択反射層を採用する方法が開示されている。該選択反射層を用いる構成により、成膜時におけるゴミ等に起因する光起電力素子の電気的欠陥を低減することができる。これにより、短絡電流が電気的欠陥を通して他の部分に広がることによる素子全体の起電力低下を低減できるとしている（特許文献１の［００１１］および図９参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００４－３１１９７０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献１では、選択反射層の単膜のシート抵抗が１００ＭΩ／□程度まで良好な特性を示すが、２００ＭΩ／□程度に上がると選択反射層のシリーズ抵抗による電力損失が大きいために、変換効率が低下してしまうという問題点が挙げられている（特許文献１の［００７４］）。

[0006] また、第１の光起電力素子部と第２の光起電力素子部との間に、特許文献

１に記載の導電率の選択反射層として金属酸化物を用いたときには、光起電力素子の製造プロセスや製造後の使用状態において、第１光起電力素子部または第２光起電力素子部を構成する水素を含むシリコン層との相互拡散により、導電率の低下が起こり、リークが発生することを見出した。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、金属酸化物であって高抵抗の導電性膜を中間層として用い、この中間層に対して水素ガスを含むプラズマによる表面処理を行なうことによって、光電変換効率の改善された積層型光起電力素子を製造することができることを見出してなされたものである。

[0008] すなわち本発明の積層型光起電力素子の第１の態様は、基板側から順に第１の光起電力素子部と第２の光起電力素子部とを積層した積層型光起電力素子であって、第１の光起電力素子部と第２の光起電力素子部との間に中間層を少なくとも１層備え、中間層は、酸素原子濃度／金属原子濃度比率が０．９５６以上０．９７６以下の金属酸化物膜であることを特徴とする。

[0009] 本発明の積層型光起電力素子の第２の態様は、基板側から順に第１の光起電力素子部と第２の光起電力素子部とを積層した積層型光起電力素子であって、第１の光起電力素子部と第２の光起電力素子部との間に中間層を少なくとも１層備え、中間層は、水素原子濃度が２．５×１０^{20}原子／ｃｍ^{3}以上４．９×１０^{21}原子／ｃｍ^{3}以下の金属酸化物膜であることを特徴とする。

[0010] 本発明の積層型光起電力素子の第３の態様は、基板側から順に第１の光起電力素子部と第２の光起電力素子部とを積層した積層型光起電力素子であって、第１の光起電力素子部と第２の光起電力素子部との間に中間層を少なくとも１層備え、中間層は、酸素原子濃度／金属原子濃度比率が０．９５６以上０．９７６以下であり、かつ、水素原子濃度が２．５×１０^{20}原子／ｃｍ^{3}以上４．９×１０^{21}原子／ｃｍ^{3}以下の金属酸化物膜であることを特徴とする。

[0011] 本発明の積層型光起電力素子において、中間層は、第１の光起電力素子部上に配置される第１中間層と、第１中間層上に配置される第２中間層とを有

し、第２中間層の酸素原子濃度／金属原子濃度比率が第１中間層の酸素原子濃度／金属原子濃度比率より大きいことが好ましい。

[0012] また、本発明の積層型光起電力素子において、第２中間層の水素原子濃度が第１中間層の水素原子濃度より小さいが好ましい。

[0013] 本発明の積層型光起電力素子の第４の態様は、基板側から順に第１の光起電力素子部と第２の光起電力素子部とを積層した積層型光起電力素子であって、第１の光起電力素子部と第２の光起電力素子部との間に中間層を少なくとも１層備え、中間層は、シート抵抗が１００ｋΩ／□以上２６ＭΩ／□以下の金属酸化物膜であることを特徴とする。

[0014] 本発明の積層型光起電力素子の第５の態様は、基板側から順に第１の光起電力素子部と第２の光起電力素子部とを積層した積層型光起電力素子であって、第１の光起電力素子部と第２の光起電力素子部との間に中間層を少なくとも１層備え、中間層は、単膜での導電率が２×１０^{-12}Ｓ／ｃｍ以上１×１０^{-8}Ｓ／ｃｍ以下である金属酸化物であることを特徴とする。

[0015] 本発明の積層型光起電力素子において、第２の光起電力素子部に含まれるｐ層は、原料ガスの水素ガスによる希釈率が２００倍以上である条件で形成されることが好ましい。

[0016] また、本発明の積層型光起電力素子において、集積構造であることが好ましい。

本発明の積層型光起電力素子の製造方法の第１の態様は、基板上に少なくとも１つの光起電力素子を含む第１の光起電力素子部を積層する工程と、第１の光起電力素子部上に、金属酸化物からなり、単膜の導電率が２×１０^{-12}Ｓ／ｃｍ以上１×１０^{-8}Ｓ／ｃｍ以下である中間層を積層する工程と、中間層を水素を含むプラズマにさらす工程と、水素を含むプラズマにさらした中間層上に少なくとも１つの光起電力素子を含む第２の光起電力素子部を積層する工程とを備えることを特徴とする。

[0017] 本発明の積層型光起電力素子の製造方法の第１の態様において、中間層を積層する工程は、単膜の導電率が１×１０^{-10}Ｓ／ｃｍ以上１×１０^{-8}Ｓ／ｃ

ｍ以下である中間層を積層する工程であることが好ましい。

[0018] 本発明の積層型光起電力素子の製造方法の第２の態様は、基板上に少なくとも１つの光起電力素子を含む第１の光起電力素子部を積層する工程と、第１の光起電力素子部上に、金属酸化物からなり、単膜のシート抵抗が１００ＭΩ／□より大きい中間層を積層する工程と、中間層を水素を含むプラズマにさらす工程と、水素を含むプラズマにさらした中間層上に少なくとも１つの光起電力素子を含む第２の光起電力素子部を積層する工程とを備え、水素を含むプラズマにさらした中間層の単膜のシート抵抗が１００ｋΩ／□以上２６ＭΩ／□以下であることを特徴とする。

[0019] 本発明の積層型光起電力素子の製造方法の第２の態様において、中間層を積層する工程は、単膜のシート抵抗が１ＧΩ／□より大きい中間層を積層する工程であり、水素を含むプラズマにさらす工程を行なった後の中間層の単膜のシート抵抗が３００ｋΩ／□以上２０ＭΩ／□以下であることが好ましい。

[0020] 本発明の積層型光起電力素子の製造方法の第３の態様は、基板上に少なくとも１つの光起電力素子を含む第１の光起電力素子部を積層する工程と、第１の光起電力素子部上に金属酸化物からなる中間層を積層する工程と、中間層を水素を含むプラズマにさらす工程と、プラズマにさらした中間層上に少なくとも１つの光起電力素子を含む第２の光起電力素子部を積層する工程と、を備え、中間層を積層する工程は、アルゴンに対する酸素の流量比O_2／Ａｒが１%以上１０%以下の条件下で、実質的にアンドープの金属酸化物を主成分とするターゲットを用いたスパッタリング法により行なわれることを特徴とする。

[0021] 本発明の積層型光起電力素子の製造方法において、第２の光起電力素子部は、中間層上に形成される微結晶からなる半導体層（５ａ）を含み、水素を含むプラズマにさらす工程は、半導体層（５ａ）を形成する工程を兼ねることが好ましい。

[0022] 本発明の積層型光起電力素子の製造方法において、中間層を構成する金属

酸化物は酸化亜鉛であることが好ましい。

[0023] 本発明の積層型光起電力素子の製造方法において、中間層の膜厚は２０ｎｍ以上２００ｎｍ以下であることが好ましい。

[0024] 本発明の積層型光起電力素子の製造方法において、中間層が積層される第１の光起電力素子部の最表面に形成された半導体層は微結晶層からなることが好ましい。

[0025] 本発明の積層型光起電力素子の製造方法において、微結晶層は結晶化率が１．５以上１０以下の微結晶シリコン層であることが好ましい。

[0026] 本発明の積層型光起電力素子の製造方法において、微結晶層は水素含有量が３原子%以上２０原子%以下の微結晶シリコン層であることが好ましい。本発明の積層型光起電力素子の製造方法において、微結晶層は導電率が５×１０$^{-1}$Ｓ／ｃｍ以上の微結晶シリコン層であることが好ましい。

[0027] 本発明の積層型光起電力素子の製造方法において、微結晶層は膜厚が１ｎｍ以上２０ｎｍ以下の微結晶シリコン層であることが好ましい。

[0028] 本発明の積層型光起電力素子の製造方法において、第１の光起電力素子部および第２の光起電力素子部は、シリコン系半導体からなる光起電力素子により構成されることが好ましい。

[0029] 本発明の積層型光起電力素子の製造方法において、中間層は実質的にアンドープの金属酸化物により構成されることが好ましい。

[0030] 本発明の積層型光起電力素子の製造方法において、集積構造の積層型光起電力素子を製造することが好ましい。

[0031] 本発明の積層型光起電力素子の製造方法において、第１の光起電力素子部または第２の光起電力素子部に含まれる複数の光起電力素子のうち積層型光起電力素子の光入射側に位置する光起電力素子がｐｉｎ構造体を含み、該ｐｉｎ型構造体を構成するｉ型層が非晶質シリコン、非晶質シリコンカーバイドおよび非晶質シリコンモノオキシドのいずれかであることが好ましい。

[0032] 本発明の積層型光起電力素子の製造方法において、第１の光起電力素子部または第２の光起電力素子部に含まれる複数の光起電力素子のうち積層型光

起電力素子の光入射側と反対側に位置する光起電力素子がｐｉｎ構造体を含み、該ｐｉｎ構造体を構成するｉ型層が結晶質を含むシリコンであることが好ましい。

発明の効果

[0033] 本発明によれば、積層型光起電力素子の中間層が所定の特性を有するので、光起電力素子の製造プロセスおよび製造後において、導電率の低下やそれによるリークの発生を抑制することができる。その結果、光電変換効率が高く、稼動時の変換効率の変化が小さい光起電力素子が得られる。

図面の簡単な説明

[0034] [図1]本実施の形態１における積層型光起電力素子の構造の一例を示す概略的な断面図である。

[図2]２層構造の中間層を備える積層型光起電力素子の構造の一例を示す概略的な断面図である。

[図3A]マルチチャンバ方式のプラズマＣＶＤ装置の概略的な断面図である。

[図3B]図３Ａの第１成膜室の構成を示す概略的な断面図である。

[図4]本実施の形態２における積層型光起電力素子の構造の一例を示す概略的な図である。

[図5]集積構造である積層型光起電力素子の構造の一例を示す概略的に示す断面図である。

[図6]検討１における、中間層の酸素原子濃度／金属原子濃度に対する変換効率の変化を示すグラフである。

[図7]検討２における、中間層の水素濃度に対する変換効率の変化を示すグラフである。

[図8]検討３における、O_2／Ａｒ流量比に対する導電率の変化を示すグラフである。

[図9]検討３における、O_2／Ａｒ流量比に対するシート抵抗の変化を示すグラフである。

[図10]検討３における、O_2／Ａｒ流量比に対する変換効率の変化を示すグラ

フである。

[図11]検討３における、プラズマ処理前の導電率に対する変換効率の変化を示すグラフである。

[図12]検討３における、プラズマ処理後のシート抵抗に対する変換効率の変化を示すグラフである。

[図13]検討５における、O_2／Ａｒ流量比に対するプラズマ処理前の導電率の変化を示すグラフである。

[図14]検討５における、O_2／Ａｒ流量比に対する変換効率の変化を示すグラフである。

[図15]検討６における、中間層の膜厚と光起電力素子の電流との関係を示すグラフである。

[図16]検討６における、中間層の膜厚に対するシリーズ抵抗の変化を示すグラフである。

[図17]検討８における、積層型光起電力素子の電圧－電流特性を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0035] 以下、本発明についてさらに詳細に説明する。なお、以下の実施の形態の説明では、図面を用いて説明しているが、本願の図面において同一の参照符号を付したものは、同一部分または相当部分を示している。

[0036] 以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて説明するが、本発明は以下の各実施の形態に限定されるものではない。

[0037] 以下、スーパーストレート型構造の積層型光起電力素子を例に挙げて説明するが、以下の説明は、サブストレート型構造についても該当するものである。また、本発明において、非晶質の半導体からなる半導体膜を「非晶質層」と称し、微結晶の半導体からなる半導体膜を「微結晶層」といい、非晶質または微結晶の半導体からなる膜を「半導体層」ということがある。本発明において、微結晶とは、結晶粒径が小さい（数十から千Å程度）結晶質成分と、非晶質成分との混合相を形成している状態を意味する。

[0038] ＜実施の形態１：タンデム構造＞

本実施の形態１では、図１に示す構成からなる２つの光起電力素子部を含む積層型光起電力素子およびその製造方法について説明する。

[0039] （積層型光起電力素子）

図１に本実施の形態１における積層型光起電力素子の構造の一例を示す概略的な断面図を示す。図１に示すように、本実施の形態１における積層型光起電力素子１００は、基板１上に設けられた第１の光起電力素子部３と第２の光起電力素子部５とを含む積層型構造を有する。本発明において、第１の光起電力素子部３と第２の光起電力素子部５との間には、金属酸化物からなる中間層７が設けられる。積層型光起電力素子１００においては、基板１側から光を入射させる。

[0040] 基板１上には、第１電極２が備えられる。基板１および第１電極２は透光性を有する材料により構成される。具体的には、例えば基板１はガラスやポリイミド等の樹脂などにより構成され、プラズマＣＶＤ形成プロセスに対して耐熱性を有し、使用可能であることが好ましい。第１電極２は、SnO_2、酸化インジウム錫（ＩＴＯ）などにより構成することができる。基板１および第１電極２の厚みは特に限定されず、所望の形状を有する。

[0041] 第１電極２上に第１光起電力素子部３が設けられ、その最表面上に中間層７が設けられる。そして中間層７の上に、第２の光起電力素子部５が設けられ、さらにその上面には透明導電膜６ａと金属膜６ｂとからなる第２電極６が設けられる。透明導電膜６ａは例えばＺｎＯからなり、金属膜６ｂは例えばＡｇからなる膜を用いることができる。

[0042] （光起電力素子部）

第１の光起電力素子部３と第２の光起電力素子部５は、それぞれ少なくとも１つの光起電力素子を含む。

[0043] 第１の光起電力素子部３は、例えば、図１に示されるように、光電変換層である非晶質水素化シリコン（以下、「非晶質水素化Ｓｉ」ともいう。）からなるｉ層３ｂの両表面にそれぞれ非晶質水素化Ｓｉまたは微結晶Ｓｉから

なるｐ層３ａと非晶質水素化Ｓｉまたは微結晶Ｓｉからなるｎ層３ｃとを備えたｐｉｎ構造を有する。ｐ層３ａとｉ層３ｂとの間には、例えば非晶質水素化Ｓｉにより構成されるｉ型非晶質層などのバッファ層を任意で設けることができる。

[0044] 同様に、第２の光起電力素子部５は、例えば、微結晶Ｓｉからなるｉ層５ｂの両表面にそれぞれ微結晶Ｓｉからなるｐ層５ａと微結晶Ｓｉからなるｎ層５ｃとを備えたｐｉｎ構造を有する。ｉ層５ｂとｎ層５ｃとの間には、例えばｉ型非晶質Ｓｉ系半導体からなるバッファ層を任意で設けることができる。

[0045] 第１の光起電力素子部３、および第２の光起電力素子部５において、各ｐ層は、ボロン、アルミニウム等のｐ型不純物原子がドープされた半導体膜である。また、各ｎ層は、リン等のｎ型不純物原子がドープされた半導体膜である。また、各ｉ層を構成する半導体膜は、完全にノンドープの半導体膜であってもよく、微量の不純物を含むｐ型または微量の不純物を含むｎ型であって、光電変換機能を十分に備えている半導体膜であってもよい。すなわち、本発明において、ｉ型層は、実質的に真性であればよい。

[0046] ここで、積層型光起電力素子１００の第１の光起電力素子部３のｉ層３ｂは、第２の光起電力素子部５のｉ層５ｂよりも禁制帯幅が大きい。このように、第１の光起電力素子部３のｉ層３ｂの禁制帯幅を第２の光起電力素子部５のｉ層５ｂの禁制帯幅よりも大きくすることで、基板１側から入射する光を広い波長帯域にわたり光電変換に寄与させることができる。

[0047] 光起電力素子を構成する各半導体膜は、上記例示に限定されず、シリコン系半導体であればよい。シリコン系半導体としては、例えば上述のようなシリコン（Ｓｉ）系化合物の他に、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）系化合物、シリコンモノオキシド（ＳｉＯ）系化合物などを用いることができる。また、シリコン系半導体からなる半導体膜は、非晶質膜（非晶質層）でもよく、微結晶膜であってもよい。非晶質膜または微結晶膜（微結晶層）を構成するシリコン系半導体としては、上記化合物が水素化、フッ素化、または水素化

およびフッ素化されたものが含まれる。

[0048] なお、第１の光起電力素子部３および第２の光起電力素子部５は、全て同種のシリコン系（Ｓｉ系、ＳｉＣ系またはＳｉＯ系）半導体からなってもよく、互いに異なる種類のシリコン系半導体からなってもよい。また、ｐ型、ｉ型およびｎ型の各半導体層は、１層構造であっても複数層が積層された構造であってもよい。複数層が積層された構造である場合は、各層は、互いに異なる種類のシリコン系半導体からなってもよい。

[0049] （中間層）

積層型光起電力素子１００は、図１中の第１の光起電力素子部３上、すなわち第１の光起電力素子部３の両表面のうち基板１と向かい合う表面と反対側の表面に、金属酸化物からなる中間層７を有する。

[0050] 本実施の形態において、積層型光起電力素子１００に用いられる中間層７は、第１の光起電力素子部３との界面での光学的反射によって、第１の光起電力素子部３の光吸収の効率を向上させるために、第１の光起電力素子部３に用いられる材料との屈折率差が大きい材料が好適である。特に、中間層７は、所定の特性を有することを特徴とする。以下に、中間層７の所定の特性を有する態様について説明する。

[0051] 中間層の第１の態様

第１の態様の中間層７は、酸素原子濃度／金属原子濃度の比率が０．９５６以上０．９７６以下の金属酸化物膜により構成される。該比率は、０．９６０以上であることがより好ましく、さらには０．９６４以上であることが好ましい。また、上記比率は、０．９７５以下であることがより好ましく、さらには０．９７４以下であることが好ましい。中間層７を構成する金属酸化物の酸素原子濃度／金属原子濃度の比率が上記範囲を満たす場合は、積層型光起電力素子１００の変換効率が向上する。

[0052] 中間層の第２の態様

第２の態様の中間層７は、水素原子濃度が２．５×10^{20}原子／ｃm^3以上４．９×10^{21}原子／ｃm^3以下の金属酸化物膜により構成される。中間層７が、

上記所定の水素濃度の金属酸化物膜により構成される場合は、積層型光起電力素子１００の変換効率が向上する。

[0053] 中間層の第３の態様

第３の態様の中間層７は、単膜のシート抵抗が１００ｋΩ／□以上２６ＭΩ／□以下である。この特性を有する中間層７は、第１の光起電力素子部３上に中間層を積層し、該中間層を水素を含むプラズマにさらすことによって容易に形成することができる。

[0054] この場合に、中間層７に関し、水素を含むプラズマにさらす前の単膜のシート抵抗が１００ＭΩ／□より大きい場合は、水素を含むプラズマにさらした後の単膜のシート抵抗を上記範囲に調整できるので好ましい。また、水素を含むプラズマにさらす前の単膜のシート抵抗が１ＧΩ／□より大きい場合は、水素を含むプラズマにさらした後の単膜のシート抵抗を３００ｋΩ／□以上２０ＭΩ／□以下とすることができ、中間層の導電率をより適切な範囲に調整できるので好ましい。

[0055] 中間層の第４の態様

第４の態様の中間層７は、単膜の導電率が、2×10^{-12}Ｓ／ｃｍ以上1×10^{-8}Ｓ／ｃｍ以下である。中間層７の単膜の導電率が2×10^{-12}Ｓ／ｃｍ以上1×10^{-8}Ｓ／ｃｍ以下の場合は、プラズマ処理による導電率の変化が許容できる範囲に収まり、変換効率が高く、使用時の変換効率の変化が小さい積層型光起電力素子１００が得られる。該導電率は、変換効率をより向上させることができる点から、1×10^{-11}Ｓ／ｃｍ以上であることが好ましく、1×10^{-10}Ｓ／ｃｍ以上であることがより好ましい。また、中間層７の単膜の導電率は、5×10^{-9}Ｓ／ｃｍ以下であることが好ましく、1×10^{-9}Ｓ／ｃｍ以下であることがより好ましい。単膜の導電率が2×10^{-12}Ｓ／ｃｍを下回る場合には、中間層の抵抗が高くなりすぎるために、シリーズ抵抗が増大し、光電変換効率を向上させることができない場合がある。

[0056] ここで、本発明において中間層の単膜の導電率は、以下の方法で求められる導電率をいう。

[0057] まず、コーニング社製の＃１３７３（商品番号）などの無アルカリガラスや、石英ガラスなどの体積抵抗率の高いガラス基板上に、中間層の形成と同条件で金属酸化物を堆積させて単膜を形成する。次に、単膜の表面に平行電極を形成し、その平行電極間に電圧を印加した際の電流を測定する。そして、測定された電圧－電流特性より中間層の導電率を求める。測定条件は、大気圧下、室温条件で行なうものとする。なお、積層状態において、光起電力素子部間に形成された中間層のみの導電率を測定することはできないが、上記測定方法によって中間層の導電率を算出することができる。

[0058] 中間層の第５の態様

第５の態様の中間層７は、図２に示すように、第１の光起電力素子部３上に配置される第１中間層７ａと、第１中間層７ａ上に配置される第２中間層７ｂとからなる２層構造を有し、第２中間層７ｂの酸素原子濃度／金属原子濃度の比率が、第１中間層７ａのそれより大きい。

[0059] 第１の光起電力素子部３側に光を多く反射させるためには、中間層７の膜厚を厚くすることが考えられる。しかし、本発明者は、中間層７の膜厚を厚くしていくと、シリーズ抵抗が増加していき、電圧－電流特性が不良となることを明らかにした。そして、本発明者らは鋭意検討を重ね、上記のような２層構造の中間層７を形成することによって、電圧－電流特性の不良化を解消できることを見いだした。また、シャント抵抗が増加されることも見いだした。また、さらに、本発明者らは、第２中間層７ｂの水素原子濃度が第１中間層７ａの水素原子濃度より小さい場合にも、上記と同様の効果を奏することを見いだした。

[0060] 特に、中間層７の膜厚が２００ｎｍを超えた場合に、シリーズ抵抗が特に増加する傾向にあることを本発明者は知見している。これを踏まえれば、第１～第４の態様の中間層７において、中間層７の膜厚を２００ｎｍよりも大きくする場合には、２層構造の中間層７を用いることがより好ましい。なお、２層構造の場合、第１中間層７ａと第２中間層７ｂとを足した膜厚が、中間層７の膜厚となる。また、第２中間層７ｂの水素原子濃度が第１中間層７

ａの水素原子濃度より小さいことが好ましい。

[0061] 上記のような所定の特性を有する中間層７を構成する金属酸化物は、実質的にアンドープの金属酸化物により構成されることが好ましい。ここで、実質的にアンドープの金属酸化物とは、原料である金属酸化物に対するドーパント成分の混入が原子比で０．０１％以下であることをいう。該原子比は金属酸化物の種類によるため厳密に０．０１％以下である必要はないが、ｉ層がいわゆる真性半導体として光電変換機能を発揮する条件をいう。

[0062] 上記のような所定の特性を有する中間層７を構成する金属酸化物としては、酸化インジウム（In_2O_3）、酸化錫（SnO_2）、酸化インジウム錫（ＩＴＯ）、酸化チタン（TiO_2）、酸化亜鉛（ＺｎＯ）等の金属酸化物またはこれらの金属酸化物の混合物が挙げられる。また、これら金属酸化物の１種または複数種と酸化マグネシウム（ＭｇＯ）などとの混合物などが例示される。これらの中でも、酸化亜鉛（ＺｎＯ）を主成分として用いる場合は、導電率やシート抵抗などの特性および光透過特性を所望の範囲に調整し易い点から好ましい。主成分とは、層構成成分の原子比で５０％以上の成分をいう。特に、９０％以上が酸化亜鉛により構成されることが好ましい。

[0063] また、中間層７はその膜厚が２０ｎｍ以上２００ｎｍ以下であることが好ましい。中間層７の膜厚が２０ｎｍ以上である場合は、中間層７での光反射が増加することによって電流増加効果が現れる。また、中間層７の膜厚が２００ｎｍ以下の場合は、シリーズ抵抗の増加が見られず、良好な出力が得られる。中間層７はその膜厚が５０ｎｍ以上であることがより好ましく、１５０ｎｍ以下であることがより好ましい。ただし、中間層７を２層構造とした場合には、中間層７の膜厚の上限は高くなり、たとえば、３００ｎｍ以下であれば、十分にシリーズ抵抗の増加を抑制することができる。

[0064] （積層型光起電力素子の製造方法）

以下、積層型光起電力素子１００の製造方法について説明する。積層型光起電力素子１００は、光入射側から順に、基板１、第１電極２、第１の光起電力素子部３、中間層、第２の光起電力素子部５および第２電極６を形成す

ることによって製造することができる。

[0065] （第１電極を形成する工程）

まず、基板１上に第１電極２を形成する。基板１は、透光性を有するガラス、ポリイミド等の樹脂などにより構成され、この片側表面に透明導電膜からなる第１電極２が、ＣＶＤ、スパッタ、蒸着等の公知の方法により形成される。第１電極２としては、SnO_2、ＩＴＯ、ＺｎＯなどの透明導電膜が例示される。

[0066] （第１の光起電力素子部を積層する工程）

次に、第１電極２の表面上に、例えばプラズマＣＶＤ法により第１の光起電力素子部３が形成される。以下に、形成方法の一例として、マルチチャンバプラズマＣＶＤ装置を用いた第１の光起電力素子部３の形成方法を説明する。

[0067] まず、マルチチャンバプラズマＣＶＤ装置の構成について説明する。

図３Ａは、マルチチャンバ方式のプラズマＣＶＤ装置の概略的な断面図である。図３Ａに示すマルチチャンバ方式のプラズマＣＶＤ装置２００は、第１成膜室２２０と、第２成膜室２３０と、第３成膜室２４０とを備える。各成膜室間には成膜室間を連通または遮蔽するゲートバルブ２０１が設けられ、ゲートバルブ２０１を介して各成膜室間を基板１が移動できる構成となっている。各成膜室には、それぞれ一対の電極が設けられている。具体的には、第１成膜室２２０にはカソード電極２２２とアノード電極２２３、第２成膜室２３０にはカソード電極２３２とアノード電極２３３、第３成膜室２４０にはカソード電極２４２とアノード電極２４３が設けられている。なお、図中矢印は、基板１が移動できる方向を示している。

[0068] 各成膜室のより詳細な構成について、第１成膜室２２０を例に説明する。図３Ｂは、図３Ａの第１成膜室の構成を示す概略的な断面図である。第２成膜室２３０および第３成膜室２４０は、第１成膜室２２０と同様な構成とすることができる。

[0069] 図３Ｂに示すように、半導体層を内部で形成するための密閉可能な第１成

膜室２２０は、第１成膜室２２０に置換ガス２１２を導入するためのガス導入部２１１と、第１成膜室２２０から置換ガスを排気するためのガス排気部２０６とを備える。第１成膜室２２０の内部空間は例えば約１m^3のサイズとすることができる。

[0070] 第１成膜室２２０内において、カソード電極２２２およびアノード電極２２３とは平行平板型の電極構造を有する。カソード電極２２２とアノード電極２２３との電極間距離は、所望の処理条件に従って決定され、数ｍｍから数十ｍｍ程度とするのが一般的である。第１成膜室２２０の外部には、カソード電極２２２に電力を供給する電力供給部２０８と、電力供給部２０８とカソード電極２２２およびアノード電極２２３との間のインピーダンス整合を行なうインピーダンス整合回路２０５が設置されている。

[0071] 電力供給部２０８は、電力導入線２０８ａの一端に接続される。電力導入線２０８ａの他端は、インピーダンス整合回路２０５に接続されている。インピーダンス整合回路２０５には電力導入線２０８ｂの一端が接続され、該電力導入線２０８ｂの他端は、カソード電極２２２に接続されている。電力供給部２０８は、パルス変調（オンオフ制御）された交流出力や、切り替えによりＣＷ（連続波形）交流出力が可能なものを用いる。

[0072] アノード電極２２３は電気的に接地されており、アノード電極２２３上には、基板１が載置される。基板１は、例えば第１電極２が形成された状態で配置される。基板１は、カソード電極２２２上に設置されても良いが、プラズマ中のイオンダメージによる膜質低下を低減するためアノード電極２２３上に載置されることが一般的である。

[0073] また、第１成膜室２２０には、ガス導入部２１１が設けられている。ガス導入部２１１からは、希釈ガス、材料ガス、ドーピングガス等のガス２１２が導入される。希釈ガスとしては、水素ガスを含むガス、材料ガスとしてはシラン系ガス、メタンガス、ゲルマンガス等が挙げられる。ドーピングガスとしては、ジボランガス等のｐ型不純物ドーピングガス、ホスフィンガス等のｎ型不純物ドーピングガスが挙げられる。

[0074] 第１成膜室２２０には、ガス排気部２０６と圧力調整のためのバルブ２０７とが直列に接続され、第１成膜室２２０内のガス圧力が略一定に保たれる。ガス圧力は、成膜室内のガス導入部２１１およびガス排気口２０９の近傍で測定すると若干の誤差を生じるため、ガス導入部２１１およびガス排気口２０９から離れた位置で測定することが望ましい。この状態でカソード電極２２２に電力を供給することにより、カソード電極２２２とアノード電極２２３との間にプラズマが発生する。このプラズマが第１成膜室２２０内に導入されたガス２１２を分解し、基板１上に半導体層を形成することができる。

[0075] ガス排気部２０６は、第１成膜室２２０内のガス圧力を１．０×１０$^{-4}$Ｐａ程度の高真空に排気できるものを用いることができる。また、装置の簡易化、低コスト化およびスループットの向上の観点から、成膜室内が０．１Ｐａ程度の圧力となるような排気能力を有するものを用いていも良い。

[0076] 簡易な低真空用のガス排気部２０６としては、例えばターボ分子ポンプ、ロータリーポンプ、メカニカルブースターポンプ、ソープションポンプ等が挙げられ、これらを単独または２以上の組合せで用いることが好ましい。典型的なガス排気部２０６としては、ターボ分子ポンプとロータリーポンプとを直列に接続したものを使用することができる。

次に、上述したプラズマＣＶＤ装置２００を用いた光起電力素子の製造方法について説明する。

[0077] まず、第１成膜室２２０においてｐ層３ａを形成する。具体的には、第１成膜室２２０内を０．００１Ｐａまで排気し、アノード電極２２３上に載置された第１電極２を設けた基板１の温度を２００℃以下に設定する。次に、第１成膜室２２０内に混合ガスを導入し、排気系に設けられたバルブ２０７により第１成膜室２２０内の圧力を略一定に、例えば２００Ｐａ以上３０００Ｐａ以下に保つ。

[0078] 第１成膜室２２０内に導入される混合ガスとしては、例えばシランガス、水素ガスおよびジボランガスを含む混合ガスを使用できる。さらに光吸収量

を低減するために、上記混合ガスに炭素原子を含むガス（例えばメタンガス）を含ませてもよい。上記混合ガスにおいて、シランガスに対する水素ガスの流量は、数倍（２～３倍）から数十倍（２０～３０倍）程度が望ましい。

[0079] 上記混合ガスを導入して第１成膜室２２０内の圧力が安定した後、カソード電極２２２に数ｋＨｚ～８０ＭＨｚの交流電力を投入し、カソード電極２２２とアノード電極２２３との間にプラズマを発生させる。このプラズマによってｐ層３ａが形成される。カソード電極２２２の単位面積あたりの電力密度は、例えば、０．０１Ｗ／ｃｍ^{2}以上０．３Ｗ／ｃｍ^{2}以下とする。このような電力密度は、成膜特性および成膜速度の点から公知の方法により調整すればよい。

[0080] 上記電力密度を維持し、ｐ層３ａが所望の厚みになったところで電力の投入を停止する。その後、第１成膜室２２０内を真空排気する。ｐ層３ａの厚さは投入された総電力量（電力密度×時間）に比例して大きくすることができる。ｐ層３ａの厚さは、ｉ層３ｂに十分な内部電界を与える点で、２ｎｍ以上が好ましく、５ｎｍ以上がより好ましい。また、ｐ層３ａの厚さは、非活性層の入射側の光吸収量を抑えることが必要である点で、５０ｎｍ以下が好ましく、３０ｎｍ以下がより好ましい。

[0081] 第１の光起電力素子部３がバッファ層を含む場合は、第１成膜室２２０内でｐ層３ａに引き続き、バッファ層を成膜することができる。バッファ層は、第１成膜室２２０に導入する混合ガスとして、シランガスと水素ガスの混合ガス、またはこれらの混合ガスにメタンガスなどの炭化水素を含むガスをさらに混合して用いる以外は、ｐ層３ａの形成方法と同様の方法で形成することができる。

[0082] また、バッファ層を設ける場合、その厚みは特に限定されないが、ｐ層３ａからｉ層３ｂへのボロン原子などのｐ型不純物の拡散を抑えるために２ｎｍ以上が望ましい。一方、光吸収量を抑えｉ層３ｂへ到達する光を増大させるためにはできる限り薄いことが望まく、バッファ層の厚さは、通常５０ｎｍ以下とされる。

[0083] バッファ層であるｉ型非晶質層を形成することにより、第１成膜室２２０内の雰囲気中のボロンなどの不純物原子濃度が低下し、次に形成されるｉ層３ｂへの不純物原子の混入を低減することができる。

[0084] 次に、たとえば、非晶質の水素化Ｓｉからなるｉ層３ｂを形成する。ｉ層３ｂは例えば第２成膜室２３０で形成する。異なる成膜室を用いること、成膜室２３０内に導入される混合ガスとして、例えばシランガスおよび水素ガスを含む混合ガスを使用すること以外は、上記ｐ層３ａと同様の方法によりｉ層３ｂを形成することができる。なお、ｉ層３ｂを形成する場合は、上記混合ガスにおけるシランガスに対する水素ガスの流量は、数倍から数十倍程度、例えば、５倍以上３０倍以下が好ましく、このような流量関係を満たすことによって、良好な膜質のｉ層３ｂを形成することができる。

[0085] ｉ層３ｂの厚さは、光吸収量、光劣化による光電変換特性の低下を考慮して、０．０５μｍ以上０．２５μｍ以下とすることが好ましい。

[0086] 次に、ｎ層３ｃを形成する。ｎ層３ｃは例えば第３成膜室２４０で形成する。異なる成膜室を用いること、および成膜室２４０内に導入される混合ガスとして、例えばシランガス、水素ガスおよびホスフィンガスを含む混合ガスを使用すること以外は、ｐ層３ａと同様の方法によりｎ層３ｃを形成することができる。なお、ｎ層３ｃを形成する場合は、上記混合ガスにおけるシランガスに対する水素ガスの流量を、５倍以上３００倍以下とすることが好ましく、３０倍以上３００倍以下の範囲とすることが好ましい。

[0087] ｎ層３ｃの厚さは、ｉ層３ｂに十分な内部電界を与えるため２ｎｍ以上が好ましい。一方、非活性層であるｎ層３ｃの光吸収量を抑えるためにはできる限り薄いことが好ましく、通常５０ｎｍ以下とする。

[0088] 以上の工程により、光電変換層であるｉ層３ｂを備える第１の光起電力素子部３を形成することができる。

[0089] （中間層を積層する工程）

上述した所定の特性を有する中間層７を積層するために、本工程は、例えば、以下のように行うことができる。

[0090] まず、公知のスパッタ装置内に第１の光起電力素子部３が形成された基板１を配置する。そして、アルゴンガスおよび酸素ガスの混合ガスを装置内に導入した状態で、実質的にアンドープの金属酸化物を主成分とするターゲットを用いたスパッタリングを行う。

[0091] 上記のスパッタリングにおいて、アルゴンガスに対する酸素ガスの流量比O_2／Ａｒは１%以上１０%以下とすることが好ましく、１%以上８%以下とすることがより好ましく、２%以上５%以下とすることがさらに好ましい。アルゴンガスと酸素ガスの流量比を上記範囲内とする場合は、変換効率がより向上する。

[0092] スパッタリング条件としては、上記流量比を満たすものであれば、その他の温度、圧力、電力密度などは、成膜速度により適宜変更すればよい。例えば、温度７０℃以上１５０℃以下、圧力０．０５Ｐａ以上０．７５Ｐａ以下、電力密度１Ｗ／ｃｍ^{2}以上５Ｗ／ｃｍ^{2}以下の条件とすることが望ましい。また、中間層７の厚みは、電力を印加する時間により調整すればよい。

[0093] 一例を挙げると、０．２１Ｐａの圧力下で基板温度を１２０℃とし、印加電力１１．７ｋＷの条件下で、反応室内に供給するアルゴンガスに対する酸素ガスの流量比O_2／Ａｒを１%以上７．５%以下の範囲で変更させることが好ましい。これにより、上述した酸素原子濃度／金属原子濃度比率の範囲や水素原子濃度の範囲などを満たす中間層７を容易に製造することができ、得られる積層型光起電力素子の変換効率を向上させることができる。

[0094] また、図２に示すような第１中間層７ａと第２中間層７ｂを有する中間層７を形成する場合、アルゴンガスに対する酸素ガスの流量比O_2／Ａｒを所定比率にして第１中間層７ａを形成し、その後、流量比を所定比率よりも大きくして第２中間層７ｂを形成することが好ましい。この場合、容易に、第２中間層７ｂの酸素原子濃度／金属原子濃度比率を、第１中間層７ａのそれよりも大きくすることができる。

[0095] また、本工程において、純度が４Ｎ以上のターゲットを用いて、スパッタリングを行ってもよい。この場合、中間層７の導電率を容易に１×１０$^{-8}$Ｓ／

ｃｍ以下に調整することができる。すなわち、ターゲットの純度が４Ｎ未満では不純物の混在により導電率が10^{-5}Ｓ／ｃｍ以下、さらには10^{-8}Ｓ／ｃｍ以下に下がらない場合がある。また、アルゴンガスと酸素ガスの流量比を上記範囲内とする場合は、中間層７の導電率およびシート抵抗を本発明の範囲とすることが容易となる。

[0096] ターゲットとしては、例えば酸化亜鉛などの金属酸化物単独を用いることができる。また、ターゲットの構成原子の８０％以上を酸化亜鉛などの金属化合物とし、残部をマグネシウムやカルシウムなどを含むものを用いてもよい。

[0097] （水素を含むプラズマにさらす工程）

本実施形態において中間層７を水素を含むプラズマにさらす工程を含むことができる。本工程は、このような水素を含むプラズマにより層が形成されない条件において中間層７を処理して、その特性を調整する工程である。また、本工程は、導電性を有する半導体層（第２光起電力素子部５のｐ層５ａ）を形成する工程を兼ねることもできる。

[0098] 例えば、層が形成されない条件において、本工程を行う場合は、中間層７上に形成するｐ層５ａの成膜ガスから、シランガスを除いた水素ガスと不純物ドーピングガスとの混合ガスを用いて本工程を行なうことができる、また、水素ガスのみを用いて行なうことも可能である。

[0099] また、ｐ層５ａを形成する工程を兼ねる場合の条件は、プラズマ処理前の中間層７が上述の所定の特性を満たすものであれば、微結晶のｐ層５ａを形成する条件によって行なうことができる。

[0100] 具体的な方法としては、たとえば、プラズマＣＶＤ装置の成膜室内に中間層７が形成された基板１を配置し、該成膜室内の圧力を２４０Ｐａ以上３６００Ｐａ以下に調整し、水素を含むプラズマ源となるガスを導入する。水素を含むプラズマ源となるガスとして、水素ガスとSiH_4、CH_4、CO_2などの材料ガスとを含む混合ガスや、水素ガスとB_2H_6、PH_3などのドーパント成分などのガスとを含む混合ガスを用いることができる。また、水素ガスと、材

料ガスと、ドーパント成分のガスとを含む混合ガスを用いてもよい。該混合ガスに対して、０．０１Ｗ／ｃｍ^2～０．５Ｗ／ｃｍ^{2}の電力を印加することによって、プラズマを発生させることができる。

[0101] 中間層７を水素を含むプラズマにさらす時間を長じると、中間層７内の水素濃度およびシート抵抗が増加する傾向があり、成膜室内の圧力を高めると、あるシート抵抗を達成するための時間は短くなる傾向がある。基板１の大きさや、中間層７の厚みによりこれらの条件を変更することができる。具体的には、基板が大きくまたは中間層の厚みが大きくなるにつれて反応時間を長くするまたは成膜室内の圧力を高めることによって、処理効率を向上させることができる。

[0102] なお、成膜室内の圧力が上記範囲より低いと、中間層７表面がより還元され、表面に部分的に導電率が高い部分（領域）が形成される傾向があり、透過率が低下することがある。また、中間層７と他の光起電力素子部とのコンタクトの不良によるシリーズ抵抗の増大によって、特性が低下することがある。この現象は、中間層７の膜厚方向の導電率分布による影響であると思われる。

[0103] 本発明において中間層７は、水素を含むプラズマにさらす前の単膜のシート抵抗が１００ＭΩ／□より大きいことが好ましく、水素を含むプラズマにさらした後のシート抵抗が１００ｋΩ／□以上２６ＭΩ／□以下であることが好ましい。また、中間層７は、水素を含むプラズマにさらす前の単膜のシート抵抗が１ＧΩ／□より大きいことがより好ましく、水素を含むプラズマにさらした後のシート抵抗が３００ｋΩ／□以上２０ＭΩ／□以下であることがより好ましい。

[0104] 水素を含むプラズマにさらす前の中間層７単膜のシート抵抗が１００ＭΩ／□より大きい場合は、水素を含むプラズマにさらした後の中間層７のシート抵抗を１００ｋΩ／□以上２６ＭΩ／□以下に容易に調整できるので好ましい。また、水素を含むプラズマにさらす前の中間層７の単膜のシート抵抗が１ＧΩ／□より大きい場合は、水素を含むプラズマにさらした後の中間層

７の単膜のシート抵抗を３００ｋΩ／□以上２０ＭΩ／□以下の範囲に容易に調整できるので好ましい。中間層７を構成する金属酸化物膜がこのようなシート抵抗や上述の導電率を満たす場合は、素子の変換効率を向上させることができるので好ましい。シート抵抗は、三菱化学社製のハイレスタUP MCP-HT450型を用いて行なうことができる。

[0105] （第２の光起電力素子部を積層する工程）

少なくとも１つの光起電力素子を含む第２の光起電力素子部５を積層する工程は、第１の光起電力素子部３と同様の方法によって行うことができる。

[0106] 第２の光起電力素子部５は、例えば、いずれも微結晶層からなるｐ層５ａ、ｉ層５ｂおよびｎ層５ｃからなるｐｉｎ構造を含む光起電力素子とすることができる。その他、第２の光起電力素子部５には、ｐ層５ａとｉ層５ｂとの間にバッファ層を設ける態様、ｉ層５ｂが非晶質である態様などが含まれる。第２の光起電力素子部５におけるｉ層５ｂは、第１の光起電力素子部におけるｉ層３ｂよりも禁制帯幅を狭くするためには、以下の条件で形成させることが好ましい。

[0107] まず、中間層７上にｐ層５ａを形成する。ｐ層５ａとしては微結晶からなる層を形成することが好ましい。中間層７を堆積後に、微結晶の半導体膜を形成することによって、中間層７中に適度に水素が浸透する。この水素に起因して金属酸化物である中間層７中に導電現象が発現し、光起電力素子間の接続がより効率よく行われるようになると考えられる。

[0108] 上記中間層７上に形成される微結晶からなるｐ層５ａは、例えば以下の形成条件において形成することができる。第１の光起電力素子部３および中間層７を設けた基板１を成膜室内に配置して、基板１の温度を２００℃以下とし、形成時の成膜室内の圧力を２４０Ｐａ以上３６００Ｐａ以下とし、カソード電極の単位面積あたりの電力密度を０．０１Ｗ／ｃｍ^{2}以上０．５Ｗ／ｃｍ^{2}以下とする。

[0109] 中間層７上に積層される第２の光起電力素子部５のｐ層５ａが微結晶層である場合は光電変換効率がより向上される傾向がある。特に、電力密度５０

mW／ｃｍ^{2}以上１５０mW／ｃｍ^{2}以下、ｐ層を構成するシランガスの水素希釈率１００倍以上３００倍以下の条件で堆積することが望ましい。シランガスの水素希釈率はより望ましくは２００倍以上３００倍以下である。

[0110] このような条件で形成した場合、中間層７が水素を含むプラズマにさらされ、水素がｐ層５ａ中に拡散することによって適度な抵抗を有する膜となり、面内方向には適度な抵抗となり、光起電力素子との接合界面におけるシリーズ抵抗の小さな中間層７を形成することが可能となる。なお、水素希釈率とは、原料ガスに対する水素ガスの流量比（H_2ガス流量／ＳｉＨ$_4$ガス流量など）で示される値をいう。

[0111] 成膜室内に導入される混合ガスとしては、例えば、シランガス、水素ガス、ジボランガスを含むガスを使用できる。シランガスに対する水素ガスの流量は、数十倍から数百倍程度が望ましく、３０倍から３００倍程度がさらに望ましい。

[0112] ｐ層５ａの厚さは、ｉ層５ｂに十分な内部電界を与えるため２ｎｍ以上が好ましい。一方、非活性層であるｐ層５ａの光吸収量を抑えｉ層５ｂへ到達する光を増大させるためには、ｐ層５ａの厚さはできる限り薄いことが望ましく、通常５０ｎｍ以下とされる。

[0113] 次に、ｉ層５ｂを形成する。ｉ層５ｂは例えば以下の形成条件において形成することができる。基板温度を２００℃以下とし、形成時の成膜室内の圧力を２４０Ｐａ以上３６００Ｐａ以下とし、カソード電極の単位面積あたりの電力密度を０．０２W／ｃｍ^{2}以上０．５W／ｃｍ^{2}以下とする。

[0114] 成膜室内に導入される混合ガスとしては、例えば、シランガス、水素ガスを含むガスを使用できる。シランガスに対する水素ガスの流量は、３０倍から数百倍程度が望ましく、３０倍から３００倍程度がさらに望ましい。

[0115] ｉ層５ｂの厚さは、十分な光吸収量を確保するため０．５μｍ以上が好ましく、１μｍ以上がより好ましい。一方、ｉ層５ｂの厚さは、良好な生産性を確保する点で２０μｍ以下が好ましく１５μｍ以下がより好ましい。このようにして、良好な結晶化率（例えば、結晶化率が５～１０である）を有す

るｉ層５ｂを形成できる。

[0116] 次に、ｎ層５ｃを形成する。ｎ層５ｃは、例えば以下の形成条件によって形成することができる。基板温度を２００℃以下とし、形成時の成膜室内の圧力を２４０Ｐａ以上３６００Ｐａ以下とし、カソード電極の単位面積あたりの電力密度を０．０２Ｗ／ｃｍ^{2}以上０．５Ｗ／ｃｍ^{2}以下とする。

[0117] 成膜室内に導入される混合ガスとしては、例えば、シランガス、水素ガス、ホスフィンガスを含むガスを使用できる。シランガスに対する水素ガスの流量は、数十倍から数百倍程度が望ましく、３０倍から３００倍程度がさらに望ましい。

[0118] ｎ層５ｃの厚さは、ｉ層５ｂに十分な内部電界を与えるため２ｎｍ以上が好ましい。一方、非活性層であるｎ層５ｃの光吸収量を抑えるためにはｎ層５ｃの厚さができる限り薄いことが好ましく、通常５０ｎｍ以下とするが、この範囲に限られない。

[0119] （第２電極を形成する工程）

次に、第２の光起電力素子部５上に第２電極６を形成する。第２電極６は、透明導電膜６ａと金属膜６ｂとからなり、これらは順次形成される。透明導電膜６ａは、SnO_2、ＩＴＯ、ＺｎＯなどからなる膜を用いることができる。金属膜６ｂは、銀、アルミニウム等の金属からなる膜を用いることができる。透明導電膜６ａと金属膜６ｂとは、ＣＶＤ、スパッタ、蒸着等の方法により形成される。透明導電膜６ａは、省略することもできる。

[0120] 以上により、本実施の形態１の積層型光起電力素子１００が製造される。

以上詳述した実施の形態１によれば、第１の光起電力素子部と第２の光起電力素子部との間に、所定の特性を有する中間層が設けられる。この場合、例えば特許文献１に記載された導電率を有する金属酸化物を用いたときに観測されるような、光起電力素子の製造プロセスや製造後の使用状態において、中間層を構成する金属酸化物と水素を含むシリコン層との相互拡散に起因する導電率の低下や、リークの発生を抑制または阻止することができる。したがって、本実施の形態によれば、光電変換効率を向上させることができる

。

[0121] なお、上記の説明においては、図３Ａに示すような３つの成膜室を有するマルチチャンバ方式のプラズマＣＶＤ装置を用いて半導体層を形成する場合を例示したが、上記のような形態に限定されず、さらに複数の４以上の成膜室を設けた装置を用いて、ｐ層とバッファ層とを別々の成膜室で形成するなどの態様としてもよい。また、シングルチャンバのプラズマＣＶＤ装置を用いても同様に行なうことができる。この場合は、ｐ型、ｉ型およびｎ型の半導体層を１個の成膜室内で形成するので、各工程間に公知のガス置換工程を設けることが好ましい。また、プラズマＣＶＤ以外の方法により半導体層を形成する工程が含まれてもよい。

[0122] ＜実施の形態２：トリプルセル構造＞

本実施の形態２は、第１の光起電力素子部が２つの光起電力素子を含む積層型光起電力素子に関する。

[0123] （積層型光起電力素子）

第１の光起電力素子部に２つの光起電力素子を含む以外の構造は、上記実施の形態１と同様である。すなわち、トリプルセル構造の積層型光起電力素子は、図４に示すように、ｐｉｎ構造を２つ積層した第１の光起電力素子部３と、１つのｐｉｎ構造を有する第２の光起電力素子部５とを有し、第１の光起電力素子部３と第２の光起電力素子部５との間に中間層７を備える。

（積層型光起電力素子の製造方法）

以下、図４を用いて、トリプルセル構造の積層型光起電力素子３００の製造方法について説明する。積層型光起電力素子３００は、光入射側から順に、基板１、第１電極２、第１の光起電力素子部３、中間層７、第２の光起電力素子部５および第２電極６を形成することによって製造することができる。

。

[0124] （第１電極を形成する工程）

まず、基板１上に第１電極２を形成する。基板１としては、素子の製造プロセスにおける耐熱性、および透光性を有するガラス基板、ポリイミド等の

樹脂基板等が例示される。第１電極２としては、SnO_2、ＩＴＯ、ＺｎＯなどの透明導電膜が例示される。第１電極２を構成する透明導電膜は、ＣＶＤ、スパッタ、蒸着等の公知の方法により形成することができる。

[0125] （第１の光起電力素子部を積層する工程）

次に、基板１上に形成された第１電極２上に第１の光起電力素子部３を形成する。第１の光起電力素子部３は、ｐ層３ａ、ｉ層３ｂおよびｎ層３ｃからなる第１のｐｉｎ構造体３１と、ｐ層４ａ、ｉ層４ｂおよびｎ層４ｃからなる第２のｐｉｎ構造体３２とを有する。

[0126] ｐ層３ａ、ｉ層３ｂおよびｎ層３からなる第１のｐｉｎ構造体３１は、上記実施の形態１における第１の光起電力素子部３の製造方法と同様の方法により形成することができる。

[0127] 第１電極２上にｐｉｎ構造体３１を形成した後、第１の光起電力素子部３における第２のｐｉｎ構造体３２を積層する。たとえば、第１の光起電力素子部３におけるｉ層４ｂを非晶質水素化Ｓｉにより構成し、それ以外のｐ層およびｎ層については上記第１のｐｉｎ構造体３１と同様の形成方法により形成することができる。ｉ層４ｂ以外の半導体層の厚みおよび形成条件は上記第１のｐｉｎ構造体３１と同じであっても異なっていてもよい。

[0128] たとえば、まず、第１のｐｉｎ構造体３１のｐ層３ａと同様の方法により、非晶質ＳｉＣからなるｐ層４ａを形成する。

[0129] 次に、たとえば、非晶質水素化Ｓｉからなるｉ層４ｂを形成する。ｉ層４ｂの厚みは、光吸収量、光劣化による光電変換特性の低下を考慮して、５０ｎｍから５００ｎｍの値に設定されることが好ましい。また、第２のｐｉｎ構造体３２におけるｉ層４ｂの禁制帯幅は、第１のｐｉｎ構造体３１におけるｉ層３ｂの禁制帯幅よりも狭いことが望ましい。このような禁制帯幅とすることにより、基板側の光電変換層で吸収できなかった波長帯の光を第２のｐｉｎ構造体３２における光電変換層で吸収することができ、入射光を有効に利用することができる。

[0130] ｉ層４ｂの禁制帯幅を上記第１のｐｉｎ構造体３１におけるｉ層３ｂの禁

制帯幅よりも小さくするためには下記の条件で製造することが例示される。

[0131] まず、成膜室内のバックグラウンド圧力を０．００１Ｐａ程度に真空排気して、基板１の温度を１５０℃以上２５０℃以下とする。次に、成膜室内に混合ガスを導入し、圧力調整用バルブにより成膜室内の圧力を略一定に保つ。成膜室内の圧力は、例えば１０Ｐａ以上３０００Ｐａ以下とする。成膜室内に導入される混合ガスとしては、例えばシランガスおよび水素ガスを含むガスを使用することができる。シランガスに対する水素ガスの流量（H_2／SiH_4）は、１倍以上が望ましく、５倍以上３０倍以下がより好ましい。

[0132] 成膜室内の圧力が安定した後、カソード電極に、たとえば周波数１３．５６ＭＨｚの交流電力を投入し、カソード電極とアノード電極との間にプラズマを発生させ、ｉ層３ｂを形成する。カソード電極の単位面積あたりの電力密度は０．０１Ｗ／ｃｍ^{2}以上０．３Ｗ／ｃｍ^{2}以下とすることができる。上記周波数としては、数ｋＨｚからＶＨＦ帯、さらにマイクロ波帯の周波数を使用してもよい。

[0133] 上記のようにして所望の厚さのｉ層４ｂを形成した後、交流電力の投入を停止して、その後成膜室内を真空排気する。

[0134] 次に、第１のｐｉｎ構造体３１のｎ層３ｃと同様の方法により、ｎ層４ｃを形成する。このようにして、第２のｐｉｎ構造体３２が、第１のｐｉｎ構造体３１上に積層された第１の光起電力素子部３が形成される。

[0135] なお、上記第１のｐｉｎ構造体３１のｉ層３ｂの禁制帯幅は、第２のｐｉｎ構造体３２のｉ層４ｂの禁制帯幅と同じかこれより小さくてもよい。この場合でも、第２のｐｉｎ構造体３２のｉ層４ｂは、第１のｐｉｎ構造体３１のｉ層３ｂが吸収しきれなかった光を吸収するのに寄与する。

[0136] また、一般に、ｉ層が厚くなるほどｉ層の光劣化が光電変換効率に与える影響が大きくなり、ｉ層の単位膜厚あたりの光劣化特性が同じであっても光電変換効率をより大きく低下させるようになる。これに対し、本実施の形態２によれば、ｉ層を有する光起電力素子を２つ形成することによって第１の光起電力素子部に含まれる各ｉ層を比較的薄くすることができ、これによっ

て第１の光起電力素子部に含まれるｉ層の劣化を抑えることができる。

[0137] また、第１のｐｉｎ構造体３１または第２のｐｉｎ構造体３１のそれぞれにおいて、ｐ層とｉ層との間にバッファ層を設けてもよく、このようなバッファ層は上記実施の形態１と同様に形成することができる。

[0138] （中間層を積層する工程）

実施の形態１と同様の方法により所定の特性を有する金属酸化物膜からなる中間層７を積層する工程を行なう。

[0139] （水素を含むプラズマにさらす工程）

実施の形態１と同様の方法により、中間層７を水素を含むプラズマにさらすことができる。

[0140] （第２の光起電力素子部を積層する工程）

次に、第２の光起電力素子部５を形成する。第２の光起電力素子部５は、上記実施の形態１と同様の方法により形成することができる。

[0141] （第２電極を形成する工程）

実施の形態１と同様の方法により、第２電極６を形成することができる。

[0142] 以上によりトリプルセル構造の積層型光起電力素子３００を形成することができる。このようにして製造された積層型光起電力素子３００は、所定の特性を有する中間層７を含むので、高い変換効率を有することができる。

[0143] ＜実施の形態３：集積構造＞

上記実施の形態１および２で説明した中間層７は、リークポイントの多い場合に、より上記効果が奏されるので、積層型光起電力変換素子が集積構造で有る場合に好適である。集積構造とは、セル集積部を含む構造をいい、特開２００８－１０９０４１号公報に開示される種々の形態が例示される。集積構造である積層型光起電力素子の一例として、図５に示される集積構造の積層型光起電力素子を説明する。

[0144] 図５に示すように、第１電極層１２は、光起電力素子部１３で埋められた第１の分離溝１５によって分離されており、光起電力素子部１３および裏面の第２電極層１４は第２の分離溝１７によって分離されている。また、レー

ザスクライブ法によって光起電力素子部１３が除去された部分であるコンタクトライン１６を介して隣り合うセルが電気的に直列に接続され、セルの集積部２１が構成されている。なお、基板１１、第１電極層１２、光起電力素子部１３、第２電極層１４は、それぞれ図１の基板１、第１電極２、第１の光起電力素子部３および中間層７および第２の光起電力素子部５、第２電極６に対応する。

[0145] また、図５に示すように、両端の第２電極層１４の表面上に電流取り出し用の電極２０がそれぞれ形成されている。これらの電極２０はそれぞれ、第２の分離溝１７の長手方向と平行に形成された形態とすることができる。図５のような集積構造を有する場合、光電変換効率の増加が顕著となる。

実施例

[0146] 以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0147] ＜検討１＞

（実施例１～７および比較例１）：トリプルセル構造、酸素原子濃度／金属原子濃度比率

実施例１～５および比較例１では、図４に示すトリプルセル構造の積層型光起電力素子を作製した。

[0148] 具体的には、第１の光起電力素子部において、第１のｐｉｎ構造体として、ｉ層が真性の非晶質水素化Ｓｉ、ｐ層が非晶質水素化Ｓｉ、ｎ層が非晶質水素化Ｓｉからなる光起電力素子を作製した。また、第２のｐｉｎ構造体として、ｉ層が真性の非晶質水素化Ｓｉ、ｐ層が非晶質水素化Ｓｉ、ｎ層が非晶質水素化Ｓｉからなる光起電力素子を作製した。また、第２の光起電力素子部として、ｉ層が真性の微結晶Ｓｉ、ｐ層が微結晶Ｓｉ、ｎ層が微結晶Ｓｉからなる光起電力素子を作製した。以下、製造方法を具体的に説明する。

[0149] （第１電極を形成する工程）

基板として、１１５ｍｍ×１１５ｍｍのコーニング社製の＃１３７３（商品番号）からなるガラス基板を用いた。このガラス基板上に第１電極として

、SnO_2からなる７００ｎｍの透明導電膜を熱ＣＶＤ法により形成した。

[0150] （第１の光起電力素子部を積層する工程）

第１電極を形成した基板上に、第１のｐｉｎ構造体と第２のｐｉｎ構造体とからなる第１の光起電力素子部を製造した。

[0151] 第１のｐｉｎ構造体は、マルチチャンバ方式のプラズマＣＶＤ装置を用いて第１の光起電力素子部を形成した。まず、第１成膜室内を０．００１Ｐａまで排気し、第１電極を設けた基板の基板温度を２００℃以下に設定した。第１成膜室内に混合ガスを導入し、排気系に設けられたバルブにより第１成膜室内の圧力を４００Ｐａ程度に保った。第１成膜室内に導入する混合ガスとして、シランガス、水素ガスおよびジボランガスを含む混合ガスを用いた。上記混合ガスにおいて、シランガスに対する水素ガスの流量は１０倍とした。

[0152] 上記混合ガスを導入して第１成膜室内の圧力が安定した後、カソード電極に１３．５６ＭＨｚの交流電力を投入し、カソード電極とアノード電極との間にプラズマを発生させた。このプラズマによって第１電極上にｐ層を形成した。カソード電極の単位面積あたりの電力密度は、０．０５Ｗ／ｃｍ^{2}とした。

[0153] 上記電力密度を維持したままで放置し、ｐ層が２５ｎｍの厚みになったところで電力の投入を停止した。その後、第１成膜室内を真空排気した。

[0154] 次に、非晶質の水素化Ｓｉからなるｉ層を形成した。第２成膜室を用いること、成膜室内に導入する混合ガスとして、シランガスおよび水素ガスの混合ガスを使用すること以外は、上記ｐ層と同様の方法によりｉ層を形成した。このときのシランガスに対する水素ガスの流量は１０倍とした。ｉ層の厚みが２５０ｎｍとなったところで電力の供給を停止し、第２成膜室内を排気した。

[0155] 次に、ｎ層を第３成膜室で形成した。第３成膜室を用いることおよび成膜室内に導入する混合ガスとして、シランガス、水素ガスおよびホスフィンガスを含む混合ガスを使用すること以外は、上記ｐ層と同様の方法によりｎ層

を形成した。このときの上記混合ガスにおけるシランガスに対する水素ガスの流量を１０倍とした。ｎ層の厚みが２５ｎｍとなったところで、電力の供給を停止し、その後成膜室内を排気した。

[0156] 以上の工程により、光電変換層である非晶質の水素化Ｓｉからなるｉ層を備える第１のｐｉｎ構造体を形成した。

[0157] 次に、第２のｐｉｎ構造体を、第１のｐｉｎ構造体上に積層した。第２のｐｉｎ構造体は、ｐ層とｎ層とは微結晶シリコンにより構成し、上記第１のｐｉｎ構造と同様に形成させた。第２のｐｉｎ構造のｉ層は、第１のｐｉｎ構造と同様の条件により形成した。ｉ層の厚みは、０．５μｍとした。以上により第１の光起電力素子部を製造した。

[0158] （中間層を積層する工程）

第１の光起電力素子部まで作製した上記ガラス基板をＤＣマグネトロンスパッタ装置の基板ホルダー上に設置し、ＤＣマグネトロンスパッタ装置の反応室内の圧力が10^{-4}Ｐａ以下になるまで排気した。基板温度が１５０℃となるように、基板を搬送しながら加熱した後、アルゴンガスを４００ｓｃｃｍとし、アルゴンガスに対する酸素ガスの流量比が表１に示すガス流量比となるように調整して、ガス導入部から供給した。各実施例および各比較例におけるアルゴンガスに対する酸素ガスの流量比は、表１に示す通りである。

[0159] １２７ｃｍ×４５７ｃｍのドーパント成分を含まない純度４Ｎのノンドープ酸化亜鉛（ＺｎＯ）のターゲットにＤＣスッパタ電源から１１．７ｋＷの直流電力を印加した。それぞれの条件において成膜される膜厚が同じ膜厚になるように基板の搬送速度を調節しながらスパッタリングを行ない、膜厚約７５ｎｍの酸化亜鉛（ＺｎＯ）の中間層をそれぞれ形成した。中間層の金属酸化物の組成は、ターゲットの組成により調整した。

[0160] （水素を含むプラズマにさらす工程を兼ねた第２の光起電力素子部を積層する工程）

次に、中間層上に、第２の光起電力素子部としてｐｉｎ型結晶質水素化Ｓｉの光起電力素子を作製した。第２の光起電力素子部のｐ層は微結晶層とし

、混合ガスにおけるシランガスに対する水素ガスの流量は２５９倍とした。

[0161] （第２電極を形成する工程）

第２の光起電力素子部上に、Ａｇからなる０．２μｍの第２電極を形成して、積層型光起電力素子を製造した。このような積層型光起電力素子は、単セルが１ｃｍ角の３段集積セルである集積構造を有するものとした。具体的には、図５に示すように、第１の分離溝１５／コンタクトライン１６／第２の分離溝１７構造の集積したものである。

[0162] 作製した積層型光起電力素子からセル幅２０ｍｍ、集積ピッチ１１ｍｍの３段集積モジュールを切り出し、素子の特性を評価した。

[0163] （変換効率の評価）

上記実施例１～７および比較例１において製造された各積層型光起電力素子を用いて変換効率を評価した。評価条件としては、ソーラーシミュレータによりＡＭ１．５、１００ｍＷ／ｃｍ^{2}の光強度で照射し、測定温度を２５℃とした。結果を図６および表１に示す。

[0164] [表1]

		O_2/Ar 流量比 (%)	O/Zn 比 (%)	EFF	導電率 (S/cm)
比較例１		0.9	95.2	1.0	2.5×10^{-4}
実施例	1	1.0	95.6	1.12	1.01×10^{-6}
	2	1.3	96.4	1.27	7.12×10^{-8}
	3	2.0	96.6	1.32	9.58×10^{-9}
	4	2.5	96.8	1.36	3.00×10^{-10}
	5	5.0	97.1	1.39	1.77×10^{-10}
	6	7.5	97.4	1.36	1.65×10^{-10}
	7	10.0	97.6	1.14	1.59×10^{-10}

[0165] 表１は、中間層の酸素原子濃度／亜鉛原子濃度比率（Ｏ／Ｚｎ）に対する変換効率の代表的な測定結果であり、図６は、中間層の酸素原子濃度／亜鉛原子濃度比率（Ｏ／Ｚｎ）に対する変換効率の変化を示すグラフである。なお、「光電変換効率」を「ＥＦＦ」で示す。

[0166] 表１において、酸素原子濃度／亜鉛原子濃度比率が本発明の範囲を満たす

９５．６%以上９７．６%以下（すなわち、０．９５６以上０．９７６以下）の場合は、このような範囲を満たさない比較例１よりも変換効率が向上し、１．１倍以上に向上していた。また、比率が０．９６４以上０．９７４以下の場合は、変換効率が１．２倍以上に向上し、さらには１．４倍程度に向上する場合があることが示された。

[0167] なお、中間層の成分（Ｏ／Ｚｎ）については、ＩＣＰ－ＭＳ測定により確認した。シリコンウェーハ上に中間層と同様のＺｎＯからなる単膜を１２０ｎｍ堆積させ、この単膜をＥＬグレードのシュウ酸１０ｍｌ中に浸漬して溶出させた。単膜が溶出した溶液をそれぞれ１倍、１０倍、１００倍、１０００倍、１００００倍の濃度に希釈して試料溶液として、ＩＣＰ－ＭＳにて測定を行った。なお、中間層のドーパント成分の主元素Ｚｎ濃度１００%に対しての濃度は、Ｍｇが６２．２ｐｐｍ、Ａｌが４３ｐｐｍ、Ｋが３５．３ｐｐｍ、Ｃｕが２．８ｐｐｍであった。これらより、原料である金属酸化物に対するドーパント成分の混入が原子比で０．０１%以下であることが示された。

[0168] （電気特性測定）

電気特性測定用の各サンプルを用いて、単膜の電気特性を測定した。具体的な方法は以下のとおりである。

[0169] すなわち、コーニング社製の＃１３７３（商品番号）からなるガラス基板上に、中間層の形成と同様の条件で酸化亜鉛からなる単膜を堆積した。これを電気特性測定用のサンプルとし、各単膜に平行平板電極を付けて電圧ー電流特性を測定し、この結果から導電率を求めた。具体的には、ギャップ間隔２５０μｍ、電極幅５ｍｍのギャップ電極を真空蒸着によりＡｇを膜厚１００ｎｍ堆積させて平行平板電極とした。ＨＰ社製の4140B Source Measurement Unitを用いて平行平板電極（ギャップ電極）間に電圧を印加して電流を観測し電圧電流特性の測定を行ない、導電率を決定した。結果を表１に示す。

[0170] ＜検討２＞

（実施例８～１０）：トリプルセル構造、水素濃度

中間層の酸素原子濃度／亜鉛原子濃度比率を９７．４％とし、中間層上に形成する第２の光起電力素子部のｐ層を微結晶Ｓｉにより形成し、該ｐ層形成の際の条件を表２に示す各条件とした以外は、実施例１と同様にして積層型光起電力素子を製造した。

[0171] 得られた積層型光起電力素子における中間層の水素濃度（水素含有率）は、CAMECA社製の IMS 7fを用いて、Cs^+イオンを用いた二次イオン質量分析（ＳＩＭＳ）の測定結果より求めた。二次イオン質量分析（ＳＩＭＳ）の測定条件は、３ｋｅＶ、１０ｎＡとし、深さ方向分析を行なった。酸化亜鉛膜の特定は、酸素濃度が1×10^{22}原子／cm^3以上存在するところから、ＺｎＯ層と特定し、ＺｎＯ層と特定した層中で最も水素濃度の低い濃度をＺｎＯ層中の水素濃度とした。なお、実施例１～７における中間層の水素濃度は、いずれも8.9×10^{20}原子／cm^3であった。

[0172] 各水素濃度における変換効率を図７および表２に示す。変換効率は、中間層上に形成する第２の光起電力素子のｐ層を非晶質Ｓｉ（表中ａ－Ｓｉ）とした場合の値を１とし、これに対する相対値を示す。同時にＩ－Ｖ特性から求めたシリーズ抵抗R_sを示す。

[0173] [表2]

	a-Si	実施例 8	実施例 9	実施例 10
水素希釈率(倍)	100	200	259	304
水素濃度 (atm/cm^3)	9.8×10^{19}	2.5×10^{20}	8.9×10^{20}	4.9×10^{21}
ｼﾘｰｽﾞ抵抗 R_S ($\Omega\cdot cm^2$)	76	29	28	28
変換効率	1.0	1.10	1.10	1.06

[0174] 表２および図７の結果から、中間層の水素濃度が本発明の範囲、すなわち２．５×１０^{20}原子／cm^3以上４．９×１０^{21}原子／cm^3を満たす場合は、光電変換効率が良好であることがわかった。また、第２の光起電力素子部のｐ層を形成する際の原料ガスに対する水素ガスの流量比（H_2ガス流量／SiH_4

ガス流量＝水素希釈率）が２００倍以上の場合において光電変換効率（ＥＦＦ）が良好な結果となった。なお、中間層の酸素原子濃度／亜鉛原子濃度比率を９５．６％以上９７．６％以下の範囲で変更しても、同様に良好な結果が得られた。

[0175] ＜検討３＞

（実施例１１～１６および比較例２）：タンデム構造、導電率およびシート抵抗

本実施例１１～１６および比較例２では、図１に示すタンデム構造の積層型光起電力素子を作製した。

[0176] 具体的には、第１の光起電力素子部としてｉ層が厚み２５０ｎｍの真性非晶質の水素化Ｓｉ、ｐ層およびｎ層が微結晶Ｓｉからなるｐｉｎ型光起電力素子を作製した。第２の光起電力素子部としてｉ層が厚み１．６μｍの真性微結晶の水素化Ｓｉ、ｐ層およびｎ層が微結晶Ｓｉからなるｐｉｎ型光起電力素子を作製した。また、中間層としてドーパント含有量が０．０１％以下である酸化亜鉛（ＺｎＯ）を備えた積層型光起電力素子を作製した。なお、中間層の導電特性が本発明を満たさない以外は、実施例１１～１６と同様の方法により比較例２の積層型光起電力素子を作製した。

[0177] （第１電極を形成する工程）

基板として、１１５ｍｍ×１１５ｍｍのコーニング社製の＃１３７３（商品番号）からなるガラス基板を用いた。このガラス基板上に第１電極として、SnO_2からなる７００ｎｍの透明導電膜をスパッタ法により形成した。

[0178] （第１の光起電力素子部を積層する工程）

第１電極を形成した基板上に、マルチチャンバ方式のプラズマＣＶＤ装置を用いて第１の光起電力素子部を形成した。

[0179] 具体的には、まず、微結晶Ｓｉからなるｐ層を形成した。シランガスに対する水素ガスの流量を１００倍とし、カソード電極の単位面積あたりの電力密度を０．２５Ｗ／cm^3とした以外は、実施例１の第１のｐｉｎ構造体のｐ層の形成方法と同様の方法によって、ｐ層を形成した。ｐ層が２５ｎｍの厚

みになったところで電力の投入を停止した。その後、第１成膜室内を真空排気した。

[0180] 次に、非晶質の水素化Ｓｉからなるｉ層を形成した。第２成膜室を用いること、成膜室内に導入する混合ガスとして、シランガスおよび水素ガスの混合ガスを使用すること、シランガスに対する水素ガスの流量を１０倍とすること以外は、ｐ層と同様の方法によりｉ層を形成した。ｉ層の厚みが２５０ｎｍとなったところで電力の供給を停止し、第２成膜室内を排気した。

[0181] 次に、微結晶Ｓｉからなるｎ層形成した。第３成膜室を用いること、成膜室内に導入する混合ガスとして、シランガス、水素ガスおよびホスフィンガスを含む混合ガスを使用すること、シランガスに対する水素ガスの流量を１００倍とすること以外は、上記ｐ層と同様の方法によりｎ層を形成した。ｎ層の厚みが２５ｎｍとなったところで、電力の供給を停止し、その後成膜室内を排気した。

[0182] 以上の工程により、光電変換層である非晶質水素化Ｓｉからなるｉ層を備えるｐｉｎ型の第１の光起電力素子部を形成した。

[0183] （中間層を積層する工程）

第１の光起電力素子部を形成した基板を、ＤＣマグネトロンスパッタ装置の基板ホルダー上に設置し、ＤＣマグネトロンスパッタ装置の反応室内の圧力が10^{-4}Ｐａ以下になるまで排気した。基板温度が１５０℃となるように、２０分間基板を加熱した後、アルゴンガスを１００ｓｃｃｍで供給し、同時にアルゴンガスに対する酸素ガスを後述の表４に従う流量比でＤＣマグネトロンスパッタ装置に設けられたガス導入部から供給した。

[0184] ドーパント成分を含まない純度４Ｎのノンドープ酸化亜鉛（ＺｎＯ）のターゲットにＤＣスッパタ電源により２８０Ｗの直流電力を印加した。各酸素ガスの流量において形成される中間層がそれぞれ同じ膜厚になるように基板の搬送速度を調節しながらスパッタリングを行ない、膜厚約４５ｎｍの酸化亜鉛（ＺｎＯ）の中間層を堆積した。この中間層はいずれも透明であった。

[0185] この中間層の形成において、上記反応室内に同時に１１５ｍｍ×１１５ｍ

ｍのコーニング社製＃１３７３（商品番号）からなるガラス基板を基板ホルダー上に設置し、中間層と同じ酸化亜鉛（ＺｎＯ）からなる膜（膜厚４５ｎｍ）を堆積させて、電気特性測定用のサンプルを作成した。中間層の形成条件を表３に示す。なお、電気特性測定用のサンプルは、実施例１１～１６および比較例２の中間層作成時に同時に作成したもの以外にも、下記表３の条件を満たす条件で作成した。

[0186] [表3]

中間層形成条件１	
基板加熱温度	150℃
基板加熱時間	20分間
ｱﾙｺﾞﾝｶﾞｽ流量	100sccm
酸素ｶﾞｽ流量	0-14sccm
DC電力	280W
成膜圧力	0.6Pa

[0187] （水素を含むプラズマにさらす工程）

水素を含むプラズマにさらす工程の条件は、ＺｎＯからなる中間層を堆積した後に形成する、後述の第２の光起電力素子部のｐ層形成条件から、SiH_4を抜いたガス条件で処理した。

[0188] （第２の光起電力素子部を積層する工程）

水素を含むプラズマにさらした後の中間層上に第２の光起電力素子部を積層した。第２の光起電力素子部の形成条件は、微結晶条件とした。すなわち、中間層上に、第１の光起電力素子部におけるｐ層と同様の形成方法によってｐ層を形成し、次いで、微結晶の水素化Ｓｉからなるｉ層を形成し、次いで、第１の光起電力素子部におけるｎ層と同様の形成方法によってｎ層を形成した。

[0189] （第２電極を形成する工程）

第２の光起電力素子部上に、Ａｇからなる０．２μｍの第２電極を形成して、積層型光起電力素子を製造した。このような積層型光起電力素子は、単セルが１ｃｍ角の３段集積セルである集積構造を有するものとした。具体的

には、図５に示すように、第１の分離溝１５／コンタクトライン１６／第２の分離溝１７構造の集積したものである。

[0190] 作製した積層型光起電力素子からセル幅２０ｍｍ、集積ピッチ１１ｍｍの３段集積モジュールを切り出し、素子の特性を評価した。

[0191] （電気特性測定）

積層型光起電力素子における中間層の電気特性を知るために、上記電気特性測定用の各サンプルを用いて、単膜の電気特性を測定し、この結果から中間層の導電率を求めた。具体的な測定方法は、実施例１と同様である。中間層単膜での面内方向における導電率とアルゴンガスに対する酸素流量比との関係を図８および表４に示す。

[0192]

[表4]

		比較例 2	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16
中間層 ZnO 厚み (nm)		45	45	45	45	45	45	45
O_2/Ar		0.6	1	2	3	5	8	10
O_2 分圧 (Pa)		0.004	0.006	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
導電率 (S/cm)	プラズマ処理前	3×10^{-3}	8.37×10^{-9}	6.7×10^{-11}	1.41×10^{-11}	5.59×10^{-12}	2.59×10^{-12}	1.18×10^{-12}
	プラズマ処理後	7.17	1.48	6.54×10^{-1}	1.03×10^{-1}	3.75×10^{-2}	8.78×10^{-3}	4.43×10^{-3}
シート抵抗 (kΩ/□)	プラズマ処理前	7.41×10^{4}	2.65×10^{10}	3.32×10^{12}	1.58×10^{13}	3.98×10^{13}	8.58×10^{13}	1.88×10^{14}
	プラズマ処理後	31	150	340	2157	5920	25310	50210
変換効率		1.00	1.20	1.29	1.29	1.27	1.24	1.14

[0193] 図８の結果から、ドーパント成分を含まない純度４Ｎのノンドープ酸化亜

鉛（ＺｎＯ）のターゲットを用いてＤＣスパッタリングを行ない、酸素ガスのアルゴンガスに対する流量比を表３に示す範囲内で変更することによって、単膜の導電率を１０Ｓ／ｃｍから１×１０$^{-12}$Ｓ／ｃｍまで変化させることができることが分かった。また、このような検量線を求めておけば、上記ターゲットを用いて酸素ガスのアルゴンガスに対する流量比を変化させることによって、所望の導電率を達成できることがわかった。

[0194] また、表４の結果から、酸素ガスのアルゴンガスに対する流量比を１%以上１０%以下とすることによって、製造された積層型光起電力素子の変換効率が向上することが分かった。

[0195] また、上記電気特性測定用サンプルのうち、実施例１１～１６および比較例２と同様のO_2／Ａｒ流量比で堆積した各サンプルについて、シート抵抗を測定した。また、各サンプルに対して、実施例１１～１６および比較例１と同様の方法で水素を含むプラズマにさらす工程を行なった後、各サンプルの電気特性（シート抵抗）を測定した。シート抵抗は、三菱化学社製のハイレスタUP　MCP-HT450型を用いて行なった。プラズマ処理後の中間層単膜のシート抵抗とアルゴンガスに対する酸素ガスの流量比との関係の図９に示す。また、プラズマ処理前後における中間層の導電率およびシート抵抗を表４に示す。

[0196] 図９に示されるように、ＺｎＯからなる中間層の形成時のアルゴンガスに対する酸素ガスの流量比（または酸素分圧）によって、中間層のシート抵抗が変化することがわかった。このような結果から、水素を含むプラズマにさらす工程を含むことで、水素ラジカルがＺｎＯ中に浸透して、ＺｎＯからなる中間層を低抵抗化したものと考えられた。

[0197] 表５に、後に形成されるｐ層形成条件に対応するようにプラズマ条件を変えて、シリコン系膜が堆積しない条件で水素を含むプラズマにさらす工程を行なった後のＺｎＯからなる中間層のシート抵抗値の測定結果を示す。

[0198] 具体的には、コーニング社製の＃１３７３（商品番号）からなるガラス基板上にＺｎＯからなる４５ｎｍの中間層を堆積した後、微結晶のｐ層の形成

条件からSiH_4を除いた条件下で水素を含むプラズマにさらす工程を行なったサンプルを準備した。また、上記ガラス基板上にＺｎＯからなる４５ｎｍの中間層を堆積した後、アモルファスのｐ層の形成条件からSiH_4を除いた条件下で水素を含むプラズマにさらす工程を行なったサンプルとを準備した。そして、各サンプルのシート抵抗値を測定した。

[0199] [表5]

条件	シート抵抗（kΩ/□）
微結晶条件	38.5
アモルファス条件	109
アモルファス層 10nm＋微結晶条件	6470

[0200] 表５の結果から、第２の光起電力素子部におけるｐ層の形成条件を、微結晶を形成する条件からアモルファスを形成する条件に変更することによって、中間層の低抵抗化が緩和されることが分かった。したがって、水素のＺｎＯ中への浸透によって、ＺｎＯが低抵抗化していることが分かった。

[0201] また、表５に、中間層上にアモルファス層を１０ｎｍ堆積した後に微結晶を形成する条件からSiH_4を除いた条件で、水素を含むプラズマにさらす工程を行なったサンプルのシート抵抗を示す。この結果により、ＺｎＯ界面にアモルファスシリコンを堆積することによって、水素によるプラズマを照射しても、アモルファスを形成する条件により処理したときよりも高抵抗になることがわかった。このことより、ＺｎＯ界面でのシリコン膜が堆積する初期にＺｎＯへのプラズマ照射によりＺｎＯの抵抗が変化するものと考えられた。

[0202] なお、実施例１１～１６および比較例２について、中間層の成分（Ｏ／Ｚｎ）については、ＩＣＰ－ＭＳ測定により確認した。具体的な測定方法は、実施例１と同様である。主元素Ｚｎ濃度１００％に対しての濃度は、Ｍｇが６２．２ｐｐｍ、Ａｌが４３ｐｐｍ、Ｋが３５．３ｐｐｍ、Ｃｕが２．８ｐｐｍであった。これらより、本発明の中間層においては、原料である金属酸化物に対するドーパント成分の混入が原子比で０．０１％以下であることが

示された。

[0203] （変換効率の評価）

上記実施例１１～１６および比較例２において製造された各積層型光起電力素子を用いて変換効率を評価した。評価条件は実施例１と同様とした。結果を図１０および表４に示す。なお、図１０～１２において、表４における比較例２の変換効率を１としてプロットした。

[0204] 図１０～１２および表４に示されるように、たとえば上記特許文献１に開示された発明のように、スパッタ後、すなわちプラズマ処理後の単膜のシート抵抗が１００ｋΩ／□より低い範囲の場合は、変換効率は向上せず、低下することが分かった。これは、光起電力素子の製造プロセスや製造後の素子の使用状態においてシャントリークが発生するためであることが分かった。また、シート抵抗が１００ＭΩ／□以上の場合も、シリーズ抵抗により変換効率が下がることがわかった。

[0205] 一方、本発明の積層型光起電力素子は、所定の特性を有する中間層に水素を含むプラズマにさらす工程を行ない、得られた中間層の特性を特定の範囲とする。このため、図１０および表４に示すように、変換効率がより向上したものとなり、たとえば比較例２の光電変換効率に比べ、変換効率が１．１倍以上、さらには１．２９倍まで向上した素子が得られる。本発明は極めて容易な製造方法により素子の効率を向上させることができることが示された。

[0206] また、プラズマ処理前の導電率に対する変換効率を図１１に示し、図１２にプラズマ処理前のシート抵抗に対する変換効率を示す。変換効率は、図１０と同様に比較例２における変換効率を１としてプロットした。これらの図１０～図１２の結果から、中間層が本発明の所定の特性を有する場合は、光電効率を従来に比べて向上させることができることが示された。

[0207] なお、本発明の中間層の導電率はアズデポ状態、すなわち中間層成膜直後であって水素プラズマ処理前の単膜シート抵抗に換算すると１０^{13}～２×１０^{17}Ω／□に相当する。

[0208] ＜検討４＞

（実施例１７）：タンデム構造、ｎ層アモルファスシリコン

本実施例１７は、中間層と接する第１の光起電力素子部のｎ層をアモルファスシリコンとした以外は上記実施例１１と同様の方法により積層型光起電力素子を製造した。

[0209] 第１の光起電力素子部におけるｎ層をアモルファスシリコンにより形成する条件は以下の通りである。第１成膜室内の内圧を４００Ｐａとした。第１成膜室内に導入する混合ガスとして、シランガス、水素ガスおよびジボランガスを含む混合ガスを用いた。上記混合ガスにおいて、シランガスに対する水素ガスの流量は１０倍とした。

[0210] 上記混合ガスを導入して第１成膜室内の圧力が安定した後、カソード電極に１３．５６ＭＨｚの交流電力を投入して、カソード電極とアノード電極との間にプラズマを発生させた。このプラズマによってｎ層を形成した。カソード電極の単位あたりの電力密度は、０．０５Ｗ／ｃｍ^{2}とした。ｎ層の膜厚は、２５ｎｍとした。

[0211] 実施例１７の積層型光起電力素子について、光電変換効率を測定した。また、実施例１１の電気特性測定用のサンプルの作製と同様の方法により第１の光起電力素子部に形成されるｎ層と同様の単膜を上記ガラス基板上に１５０ｎｍの厚みで形成して、この単膜の電気特性を評価した。さらに、この単膜の水素含有量、結晶化率を測定した。この単膜のｎ層アモルファスシリコンの導電率は１．２６×１０$^{-2}$Ｓ／ｃｍであり、水素含有量は１２％、結晶化率は０．５２であった。

[0212] 光電変換効率、導電率、水素含有率（水素濃度）は、実施例１１と同様の方法により測定した。結晶化率は、ラマン散乱スペクトルを利用して算出した。本明細書において、結晶化率は、半導体層単層のラマン散乱スペクトルにおいて、４８０ｃｍ$^{-1}$のアモルファスシリコンのピーク高さＩａに対する、シリコンーシリコン結合に帰属される５２０ｃｍ$^{-1}$の結晶シリコンのピーク高さＩｃの比、すなわちＩｃ／Ｉａである。

[0213] なお、実施例１１の第１の光起電力素子部における単膜のｎ層微結晶の導電率は１．７５×１０$^{-1}$Ｓ／ｃｍであり、水素含有量は４％、結晶化率は３．４であった。

[0214] [表6]

	実施例11 (n層結晶条件)	実施例17 (n層アモルファス条件)
変換効率	1.78	1.00

[0215] 表６に示されるように、第１の光起電力素子部の中間層と接するｎ層がアモルファスシリコンからなる場合でも、従来の素子に比べると変換効率を向上させることができた。また、実施例１１のように第１の光起電力素子部の中間層と接するｎ層が微結晶シリコンからなる場合に比べると、中間層ＺｎＯ界面が比較的高抵抗となり、コンタクトが悪くなるために、特性が低下する結果となった。すなわち、実施例１１のように中間層と接するｎ層が微結晶シリコンである場合が好ましいといえる。

[0216] ＜検討５＞

（実施例１８）：トリプルセル構造

実施例１８では、トリプルセル構造の積層型光起電力素子を作製した。この構成は、実施の形態２で説明した積層型光起電力素子３００と同様の構成であった。積層型光起電力素子をトリプル構造とした以外は、中間層を積層する工程および水素を含むプラズマにさらす工程は実施例１１と同様の方法により製造した。

[0217] 具体的には、第１のｐｉｎ構造体としてｉ層が真性非晶質水素化Ｓｉのｐｉｎ型光起電力素子を作成した。また、第２のｐｉｎ構造体としてｉ層が真性非晶質水素化Ｓｉのｐｉｎ型光起電力素子を作製した。また、第２の光起電力素子部として、ｉ層が真性微結晶Ｓｉのｐｉｎ型光起電力素子を作製した。

[0218] （第１電極を形成する工程）

１０００ｍｍ×６００ｍｍサイズの大型基板を用いて、実施例１１と同様

にSnO_2からなる７００ｎｍの第１電極を形成した。

[0219] （第１の光起電力素子部を積層する工程）

第１電極を形成した基板上に、第１のｐｉｎ構造体と第２のｐｉｎ構造体とからなる第１の光起電力素子部を製造した。

[0220] 第１のｐｉｎ構造体は、実施の形態１の第１の光起電力素子部を構成するｐｉｎ型光起電力素子の形成方法と同様の方法により製造した。具体的には、非晶質水素化Ｓｉからなるｐ層、真性の非晶質水素化Ｓｉからなるｉ層、非晶質水素化Ｓｉからなるｎ層を形成した。

[0221] 第２のｐｉｎ構造体は、実施例１１の第１の光起電力素子部の形成方法と同様の方法により製造した。具体的には、微結晶Ｓｉからなるｐ層、真性の非晶質水素化Ｓｉからなるｉ層、微結晶Ｓｉからなるｎ層を形成した。ｉ層の厚みは、０．５μｍとした。以上により第１の光起電力素子部を製造した。

[0222] （中間層を積層する工程）

第１の光起電力素子部を形成した上記ガラス基板を、ＤＣマグネトロンスパッタ装置の基板ホルダー上に設置し、ＤＣマグネトロンスパッタ装置の反応室内の圧力が10^{-4}Ｐａ以下になるまで排気した。基板温度が１５０℃となるように、基板を搬送しながら加熱した後、アルゴンガスを１５０ｓｃｃｍ、および酸素ガスを表７のアルゴンガスに対する酸素ガスの流量比を満たす流量で、ガス導入部から供給した。また、中間層の成膜時の圧力も表７に示す範囲で調整した。

[0223] ドーパント成分を含まない純度４Ｎのノンドープ酸化亜鉛（ＺｎＯ）のターゲットにＤＣスパッタ電源により１１．７ｋＷの直流電力を印加した。それぞれのガス流量比条件において成膜される膜厚が同じ膜厚になるように搬送速度を調節しながらスパッタリングを行ない、膜厚約７５ｎｍの酸化亜鉛（ＺｎＯ）の中間層をそれぞれ形成した。

[0224] この中間層の形成において、上記反応室内に同時に１１５ｍｍ×１１５ｍｍのコーニング社製の＃１３７３（商品番号）からなるガラス基板を基板ホ

ルダー上に設置し、中間層と同じ酸化亜鉛（ＺｎＯ）からなる膜（膜厚７５ｎｍ）を堆積させて、電気特性測定用のサンプルを作成した。中間層の形成条件（中間層形成条件２）を表７に示す。

[0225] [表7]

中間層形成条件２	
基板加熱温度	150℃
基板加熱時間	20分間
ｱﾙｺﾞﾝｶﾞｽ流量	400sccm
酸素ｶﾞｽ流量	0-100sccm
DC電力	11.7W
成膜圧力	0.05-0.52Pa

[0226] （水素を含むプラズマにさらす工程を兼ねた第２の光起電力素子を積層する工程）

次に、公知の成膜装置を用いて、透明中間層が形成された基板上に、第２の光起電力素子部として、ｐ層、ｉ層、ｎ層が微結晶水素化Ｓｉからなるｐｉｎ型の光起電力素子を作製した。

[0227] その後、第２電極を形成して、トリプルセル構造の積層型光起電力素子を作製した。作製した積層型光起電力素子の１０００ｍｍ×６００ｍｍサイズからセル幅２０ｍｍ、集積ピッチ１１ｍｍの３段集積モジュールを切り出し、素子の特性を評価した。

[0228] 電気特性測定用のサンプルにおいて、プラズマ処理前の単膜の導電率を測定した。図１３にO_2／Ａｒ流量比に対するプラズマ処理前の導電率の変化を示す。図１３において、単膜の成膜圧力毎に異なるプロット形状で表した。各プロット形状に対応する成膜圧力を図１３のグラフ中右上に示す。

[0229] 図１３に示すように、成膜圧力にかかわらず、酸素ガスとアルゴンガスの流量比（O_2／Ａｒ流量比）が高くなるにしたがって、導電率が低くなる傾向がある。また酸素ガスのアルゴンガスに対する流量比が２％以上で導電率の低下が緩やかになり、酸素ガスのアルゴンガスに対する流量比が２％以上１

０％以下の範囲で１×１０$^{-8}$から２×１０$^{-12}$Ｓ／ｃｍ程度の導電率が得られることが分かった。

[0230] また、本実施例において得られたトリプルセル構造の積層型光起電力素子のO_2／Ａｒ流量比に対する変換効率の変化を図１４に示す。なお、図１４は、本実施例において、成膜圧力０．２１Ｐａで成膜された中間層を備える積層型光起電力素子の変換効率を示している。図１４に示されるように、トリプルセル構造においても、本発明の中間層を含むことによって、良好な変換効率が得られることがわかった。

[0231] ＜検討６＞

（実施例１８）：トリプルセル構造、中間層膜厚

１０００ｍｍ×６００ｍｍサイズの大型基板を用いて、トリプルセル構造の積層型光起電力素子を作製した。中間層の膜厚をＤＣパワー（表８中のＤＣ電力）を変えることによって、０ｎｍ～２００ｎｍの範囲で調整した。中間層の形成条件（中間層形成条件３）を表８に示す。それ以外の条件は実施例１７と同様である。

[0232] [表8]

中間層形成条件3	
基板加熱温度	150℃
基板加熱時間	20分間
ｱﾙｺﾞﾝｶﾞｽ流量	400sccm
酸素ｶﾞｽ流量	10sccm
DC電力	3kW-20kW
成膜圧力	0.21Pa

[0233] 中間層の厚みの異なるそれぞれの積層型光起電力素子について、電気特性を評価した。結果を図１５および図１６に示す。

[0234] 図１５は、中間層の膜厚と光起電力素子の電流との関係を示すグラフである。図１５に示されるように、トリプルセルの第２のｐｉｎ構造体からなる光起電力素子の電流であるミドル電流（図１５中のＭｉｄ）が、中間層の膜

厚が大きくなるにつれて増加し、中間層が１５０ｎｍを超えると干渉効果によって、減少することがわかった。一方、第２の光起電力素子部の電流であるボトム電流（図１１中のＢｏｔ）も、中間層の膜厚が大きくなるにつれて減少することがわかった。また、第１のｐｉｎ構造体からなる光起電力素子の電流であるトップ電流（図１１中のＴｏｐ）は、入射光側の電流であり、中間層による影響は少ないものとなることがわかった。このような挙動からし、中間層の膜厚を大きくし過ぎると、積層型光起電力素子のトータルの電流が減少するといえる。なお、これらの各電流は、日本分光社製の分光感度測定装置により測定した。

[0235] また、図１６は、中間層の膜厚に対するシリーズ抵抗の変化を示すグラフである。シリーズ抵抗（Ωｃｍ^2）は、各膜厚の中間層を有する積層型光起電力素子において、Ｉ－Ｖ特性を測定することによって求めた。

[0236] 図１６に示されるように、２００ｎｍより大きい膜厚の増加によって、シリーズ抵抗の増加が見られた。このような抵抗の増加が見られる理由の詳細は不明であるが、ＺｎＯ層中の水素の浸透深さにより、ＺｎＯ層が低抵抗化する過程において、深さ方向において導電率が分布することによって、シリーズ抵抗が上昇したものと考えられる。図１６からは、中間層の膜厚として２０ｎｍ以上２００ｎｍ以下が望ましいことが分かる。

[0237] ＜検討７＞

（参考例１）

参考例１として、中間層を有さない以外は実施例１４と同様にタンデム構造の積層型光起電力素子を製造し、その変換効率を求めた。

[0238] （比較例３）

比較例３として、１００ｎｍの厚みの中間層であって、ノンドープＺｎＯの代わりに、３％ＡｌドープのＺｎＯ（導電率：１×１０$^{-2}$Ｓ／ｃｍ）を用いて、実施例１４と同様にして積層型光起電力素子を製造した。なお、中間層が横に流れることを防ぐため、中間層堆積後にレーザにより中間層にスクライブ（分離溝）を設けて、特開２００２－２６１３０８号公報の図２に開示

された構造とした。また、４８段のセルを直列接続した集積構造とした。

[0239] 実施例１４、参考例１、比較例３における各積層型光起電力素子の光電変換効率を表９に示す。

[0240] [表9]

	変換効率
参考例1(中間層なし)	1.00
比較例3(中間層 ZnO:Al)	0.99
実施例14	1.10

[0241] 実施例１４、参考例１および比較例３について、参考例１における変換効率を１とすると、実施例１４では電流が向上し、変換効率が向上した。一方、比較例３の低抵抗ＺｎＯを中間層に用いたものは、スクライブを入れたにもかかわらず、変換効率が低下する場合があることがわかった。これは、大面積基板を用いた素子では、ポイントリークが比較的多いために、中間層を挟んだトップ側セルとボトム側セルのそれぞれのポイントリークが中間層を介して（膜面方向に流れて）、導通するために起こると考えられる。

[0242] 他方、本発明の所定の特性を有する中間層を適用した積層型光起電力素子では、中間層が従来に比べて高抵抗となるため、ポイントリークを介したリーク電流が抑えられるので、高効率が得られるといえる。したがって、特に、集積構造を採用した大型サイズのセルにおいて、本発明は最適であることがわかった。

[0243] ＜検討８＞

（実施例１９）トリプルセル構造、２層構造の中間層

中間層を積層する工程が異なる以外は、実施例５と同様の方法で、トリプルセル構造の積層型光起電力素子を作製した。本実施例における中間層の積層方法は以下のとおりである。

[0244] 第１の光起電力素子部まで作製したガラス基板をＤＣマグネトロンスパッタ装置の基板ホルダー上に設置し、ＤＣマグネトロンスパッタ装置の反応室内の圧力が10^{-4}Ｐａ以下になるまで排気した。基板温度が１５０℃となるよ

うに、基板を搬送しながら加熱した後、アルゴンガスを４００ｓｃｃｍとし、アルゴンガスに対する酸素ガスの流量比が１％となるように調整して、ガス導入部から供給した。これにより、第１の光起電力素子部上に第１中間層を積層した。第１中間層の膜厚は１２５ｎｍとした。次に、アルゴンガスに対する酸素ガスの流量比が５％となるように調整して、第１中間層上に第２中間層を積層した。第２中間層の膜厚は１２５ｎｍとした。以上の操作により、膜厚２５０ｎｍの２層構造の中間層を形成した。また、比較例３として、中間層の膜厚を２５０ｎｍとした以外は、実施例５と同様の方法で積層型光起電力素子を作製した。

[0245] 実施例１９および比較例３の中間層の形成において、上記反応室内に同時に１１５ｍｍ×１１５ｍｍのコーニング社製の＃１３７３（商品番号）からなるガラス基板を基板ホルダー上に設置し、中間層と同じ膜を堆積させて、電気特性測定用のサンプルを作成した。このサンプルの表面に平行電極を形成し、その平行電極間に電圧を印加した際の電流を測定して、電圧－電流特性を算出した。この結果を図１７に示す。

[0246] 図１７において、点線が比較例３の電圧－電流特性を、実線が実施例１９の電圧－電流特性を示す。比較例３の結果から、１層構造の中間層の膜厚を厚くしていくと、シリーズ抵抗が増加していき、電圧－電流特性が不良となることが分かった。これに対し、実施例１９のように、中間層を２層構造、より具体的には、基板側から低抵抗の第１中間層、高抵抗の第２中間層が形成された構造にすることによって、電圧－電流特性の不良化を解消できることがわかった。また、各サンプルについて、シート抵抗を測定したところ、同等のシート抵抗値を有することがわかった。また、実施例１９の場合には、シャント抵抗が増加することもわかった。

[0247] 以上のように本発明の実施の形態および実施例について説明を行なったが、上述の各実施の形態および実施例の構成を適宜組み合わせることも当初から予定している。

[0248] 今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限

的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

符号の説明

[0249] １　基板、２　第１電極、３　第１の光起電力素子部、３ａ　ｐ層、３ｂ　ｉ層、３ｃ　ｎ層、５　第２の光起電力素子部、５ａ　ｐ層、５ｂ　ｉ層、５ｃ　ｎ層、６　第２電極、６ａ　透明導電膜、６ｂ　金属膜、７　中間層、７ａ　第１中間層、７ｂ　第２中間層、１００，３００　積層型光起電力素子。

請求の範囲

[請求項1] 基板（１）側から順に第１の光起電力素子部（３）と第２の光起電力素子部（５）とを積層した積層型光起電力素子（１００）であって、

前記第１の光起電力素子部（３）と前記第２の光起電力素子部（５）との間に中間層（７）を少なくとも１層備え、

前記中間層（７）は、酸素原子濃度／金属原子濃度比率が０．９５６以上０．９７６以下の金属酸化物膜であることを特徴とする積層型光起電力素子（１００）。

[請求項2] 基板（１）側から順に第１の光起電力素子部（３）と第２の光起電力素子部（５）とを積層した積層型光起電力素子（１００）であって、

前記第１の光起電力素子部（３）と前記第２の光起電力素子部（５）との間に中間層（７）を少なくとも１層備え、

前記中間層（７）は、水素原子濃度が２．５×10^{20}原子／ｃm^3以上４．９×10^{21}原子／ｃm^3以下の金属酸化物膜であることを特徴とする積層型光起電力素子（１００）。

[請求項3] 基板（１）側から順に第１の光起電力素子部（３）と第２の光起電力素子部（５）とを積層した積層型光起電力素子（１００）であって、

前記第１の光起電力素子部（３）と前記第２の光起電力素子部（５）との間に中間層（７）を少なくとも１層備え、

該中間層（７）は、酸素原子濃度／金属原子濃度比率が０．９５６以上０．９７６以下であり、かつ、水素原子濃度が２．５×10^{20}原子／ｃm^3以上４．９×10^{21}原子／ｃm^3以下の金属酸化物膜であることを特徴とする積層型光起電力素子（１００）。

[請求項4] 前記中間層（７）は、前記第１の光起電力素子部（３）上に配置される第１中間層（７ａ）と、前記第１中間層（７ａ）上に配置される

第２中間層（７ｂ）とを有し、前記第２中間層（７ｂ）の酸素原子濃度／金属原子濃度比率が前記第１中間層（７ａ）の酸素原子濃度／金属原子濃度比率より大きいことを特徴とする請求の範囲第１項から第３項のいずれかに記載の積層型光起電力素子（１００）。

[請求項5] 前記第２中間層（７ｂ）の水素原子濃度が前記第１中間層（７ａ）の水素原子濃度より小さいことを特徴とする請求の範囲第４項に記載の積層型光起電力素子（１００）。

[請求項6] 基板（１）側から順に第１の光起電力素子部（３）と第２の光起電力素子部（５）とを積層した積層型光起電力素子（１００）であって、

前記第１の光起電力素子部（３）と前記第２の光起電力素子部（５）との間に中間層（７）を少なくとも１層備え、

前記中間層（７）は、シート抵抗が１００ｋΩ／□以上２６ＭΩ／□以下の金属酸化物膜であることを特徴とする積層型光起電力素子（１００）。

[請求項7] 基板（１）側から順に第１の光起電力素子部（３）と第２の光起電力素子部（５）とを積層した積層型光起電力素子（１００）であって、

前記第１の光起電力素子部（３）と前記第２の光起電力素子部（５）との間に中間層（７）を少なくとも１層備え、

前記中間層（７）は、単膜での導電率が2×10^{-12}Ｓ／ｃｍ以上1×10^{-8}Ｓ／ｃｍ以下である金属酸化物であることを特徴とする積層型光起電力素子（１００）。

[請求項8] 前記第２の光起電力素子部（５）に含まれるｐ層（５ａ）は、原料ガスの水素ガスによる希釈率が２００倍以上である条件で形成されることを特徴とする請求の範囲第１項から第７項のいずれかに記載の積層型光起電力素子（１００）。

[請求項9] 集積構造である請求項の範囲第１項から第８項のいずれかに記載の

積層型光起電力素子（１００）。

[請求項10] 基板（１）上に少なくとも１つの光起電力素子を含む第１の光起電力素子部（３）を積層する工程と、

前記第１の光起電力素子部（３）上に、金属酸化物からなり、単膜の導電率が２×１０$^{-12}$Ｓ／ｃｍ以上１×１０$^{-8}$Ｓ／ｃｍ以下である中間層（７）を積層する工程と、

前記中間層（７）を水素を含むプラズマにさらす工程と、

前記水素を含むプラズマにさらした中間層（７）上に少なくとも１つの光起電力素子を含む第２の光起電力素子部（５）を積層する工程とを備えることを特徴とする、積層型光起電力素子（１００）の製造方法。

[請求項11] 前記中間層（７）を積層する工程は、単膜の導電率が１×１０$^{-10}$Ｓ／ｃｍ以上１×１０$^{-8}$Ｓ／ｃｍ以下である中間層を積層する工程であることを特徴とする、請求の範囲第１０項に記載の積層型光起電力素子（１００）の製造方法。

[請求項12] 基板（１）上に少なくとも１つの光起電力素子を含む第１の光起電力素子部（３）を積層する工程と、

前記第１の光起電力素子部（３）上に、金属酸化物からなり、単膜のシート抵抗が１００ＭΩ／□より大きい中間層（７）を積層する工程と、

前記中間層（７）を水素を含むプラズマにさらす工程と、

前記水素を含むプラズマにさらした中間層（７）上に少なくとも１つの光起電力素子を含む第２の光起電力素子部（５）を積層する工程とを備え、

前記水素を含むプラズマにさらした中間層（７）の単膜のシート抵抗が１００ｋΩ／□以上２６ＭΩ／□以下であることを特徴とする、積層型光起電力素子（１００）の製造方法。

[請求項13] 前記中間層（７）を積層する工程は、単膜のシート抵抗が１ＧΩ／

□より大きい中間層を積層する工程であり、

前記水素を含むプラズマにさらす工程を行なった後の中間層（７）の単膜のシート抵抗が３００ｋΩ／□以上２０ＭΩ／□以下であることを特徴とする、請求の範囲第１２項に記載の積層型光起電力素子（１００）の製造方法。

[請求項14] 基板（１）上に少なくとも１つの光起電力素子を含む第１の光起電力素子部（３）を積層する工程と、

前記第１の光起電力素子部（３）上に金属酸化物からなる中間層（７）を積層する工程と、

前記中間層（７）を水素を含むプラズマにさらす工程と、

プラズマにさらした前記中間層（７）上に少なくとも１つの光起電力素子を含む第２の光起電力素子部（５）を積層する工程と、を備え、

前記中間層（７）を積層する工程は、アルゴンに対する酸素の流量比O_2／Ａｒが１%以上１０%以下の条件下で、実質的にアンドープの金属酸化物を主成分とするターゲットを用いたスパッタリング法により行なわれることを特徴とする、積層型光起電力素子（１００）の製造方法。

[請求項15] 前記第２の光起電力素子部（５）は、前記中間層（７）上に形成される微結晶からなる半導体層（５ａ）を含み、

前記水素を含むプラズマにさらす工程は、前記半導体層（５ａ）を形成する工程を兼ねることを特徴とする、請求の範囲第１０項から第１４項のいずれかにのいずれかに記載の積層型光起電力素子（１００）の製造方法。

[請求項16] 前記中間層（７）を構成する金属酸化物は酸化亜鉛であることを特徴とする、請求の範囲第１０項から第１５項のいずれかに記載の積層型光起電力素子（１００）の製造方法。

[請求項17] 前記中間層（７）の膜厚は２０ｎｍ以上２００ｎｍ以下であること

を特徴とする、請求の範囲第１０項から第１６項のいずれかに記載の積層型光起電力素子（１００）の製造方法。

[請求項18] 前記中間層（７）が積層される前記第１の光起電力素子部（３）の最表面に形成された半導体層（３ｃ）は微結晶層からなることを特徴とする、請求の範囲第１０項から第１７項のいずれかに記載の積層型光起電力素子（１００）の製造方法。

[請求項19] 前記微結晶層は結晶化率が１．５以上１０以下の微結晶シリコン層であることを特徴とする、請求の範囲第１８項に記載の積層型光起電力素子（１００）の製造方法。

[請求項20] 前記微結晶層は水素含有量が３原子%以上２０原子%以下の微結晶シリコン層であることを特徴とする、請求の範囲第１８項に記載の積層型光起電力素子（１００）の製造方法。

[請求項21] 前記微結晶層は導電率が５×１０$^{-1}$Ｓ／ｃｍ以上の微結晶シリコン層であることを特徴とする、請求の範囲第１８項に記載の積層型光起電力素子（１００）の製造方法。

[請求項22] 前記微結晶層は膜厚が１ｎｍ以上２０ｎｍ以下の微結晶シリコン層であることを特徴とする、請求の範囲第１８項から第２１項のいずれかに記載の積層型光起電力素子（１００）の製造方法。

[請求項23] 前記第１の光起電力素子部（３）および前記第２の光起電力素子部（５）は、シリコン系半導体からなる光起電力素子により構成されることを特徴とする、請求の範囲第１０項から第２２項のいずれかに記載の積層型光起電力素子（１００）の製造方法。

[請求項24] 前記中間層（７）は実質的にアンドープの金属酸化物により構成されることを特徴とする、請求の範囲第１０項から第２３項のいずれかに記載の積層型光起電力素子（１００）の製造方法。

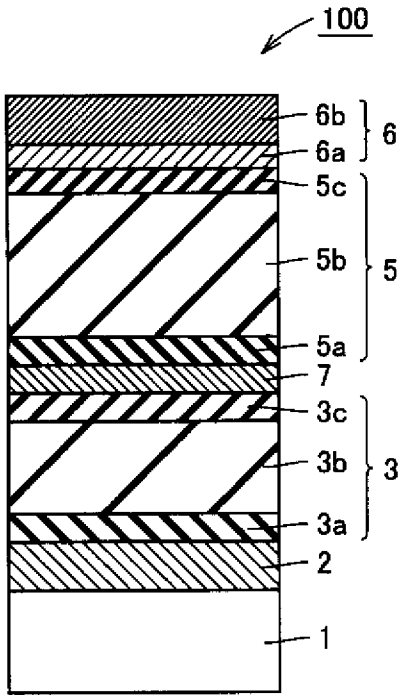
[請求項25] 集積構造であることを特徴とする、請求の範囲第１０項から第２４項のいずれかに記載の積層型光起電力素子（１００）の製造方法。

[請求項26] 前記第１の光起電力素子部（３）または前記第２の光起電力素子部

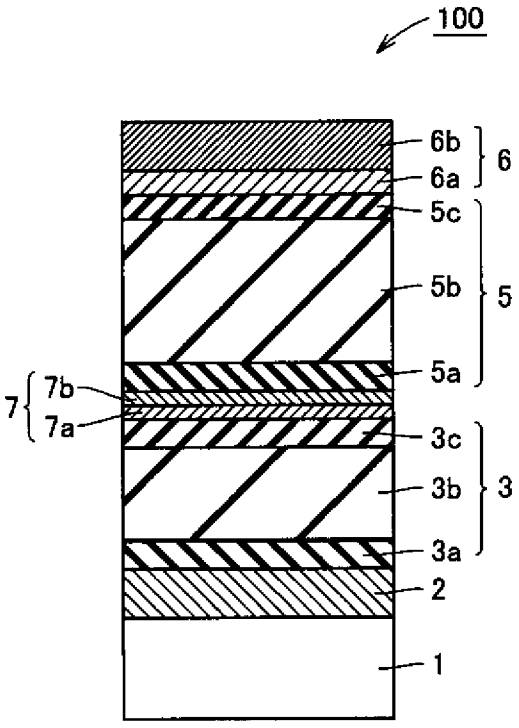
（５）に含まれる複数の光起電力素子のうち前記積層型光起電力素子の光入射側に位置する光起電力素子（３１）がｐｉｎ構造体を含み、該ｐｉｎ構造体を構成するｉ型層（３ｂ）が非晶質シリコン、非晶質シリコンカーバイドおよび非晶質シリコンモノオキシドのいずれかであることを特徴とする、請求の範囲第１０項から第２５項のいずれかに記載の積層型光起電力素子の製造方法。

[請求項27] 前記第１の光起電力素子部（３）または前記第２の光起電力素子部（５）に含まれる複数の光起電力素子のうち前記積層型光起電力素子の光入射側と反対側に位置する光起電力素子がｐｉｎ構造体を含み、該ｐｉｎ構造体を構成するｉ型層が結晶質を含むシリコンであることを特徴とする、請求の範囲第項１０項から第２６項のいずれかに記載の積層型光起電力素子の製造方法。

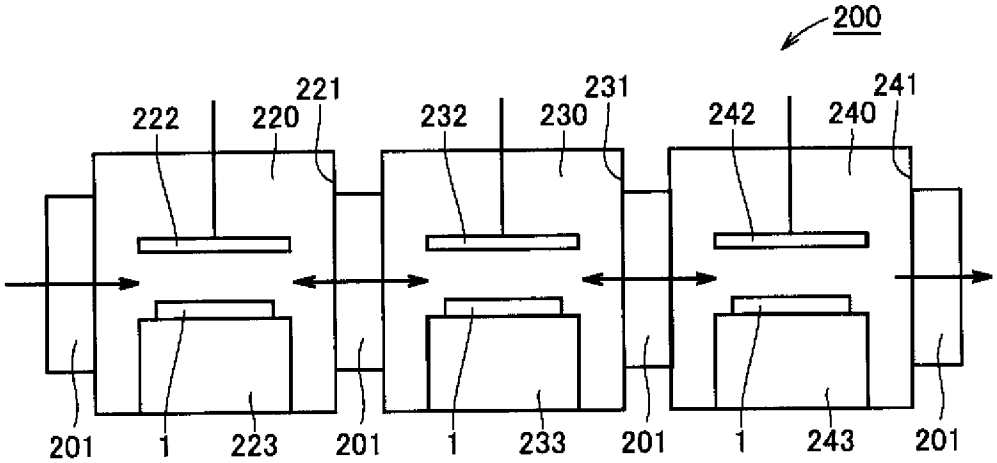
[図1]


100
6b
6a
6
5c
5b
5
5a
7
3c
3b
3
3a
2
1

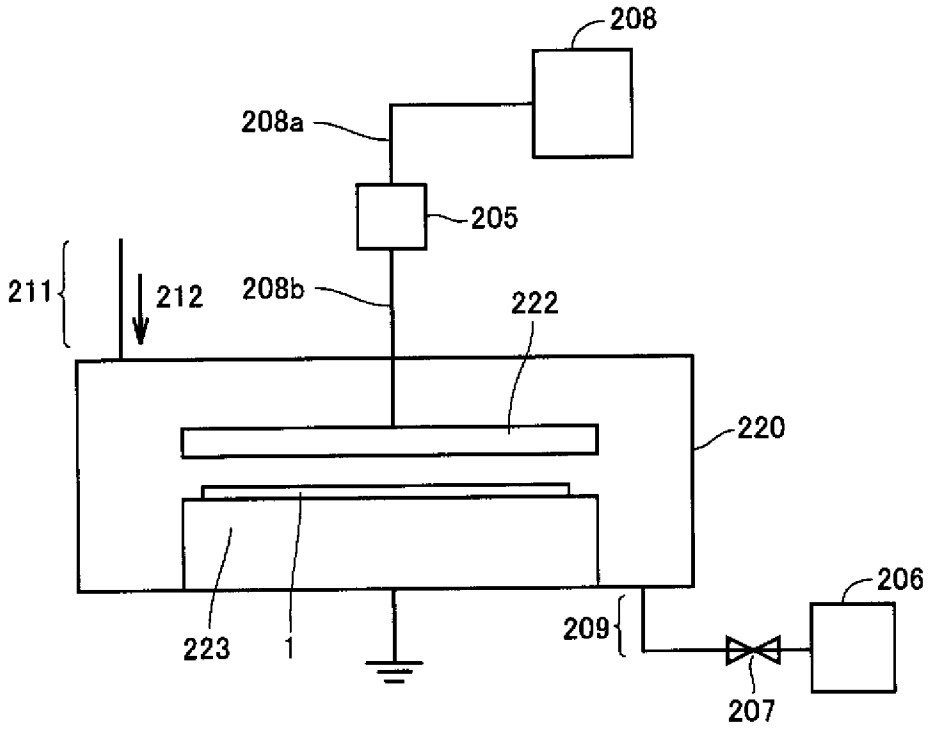
[図2]


100
6b
6a
6
5c
5b
5
5a
7
7b
7a
3c
3b
3
3a
2
1

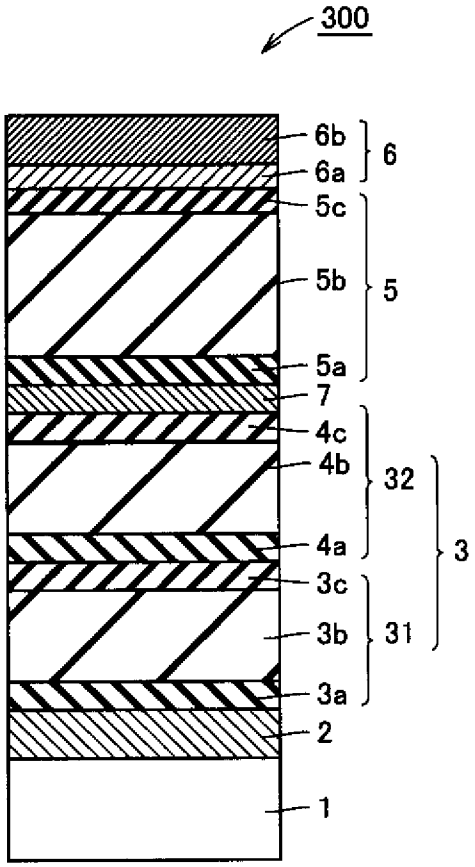
[図3A]


200
222
220
221
232
230
231
242
240
241
201
1
223
201
1
233
201
1
243
201

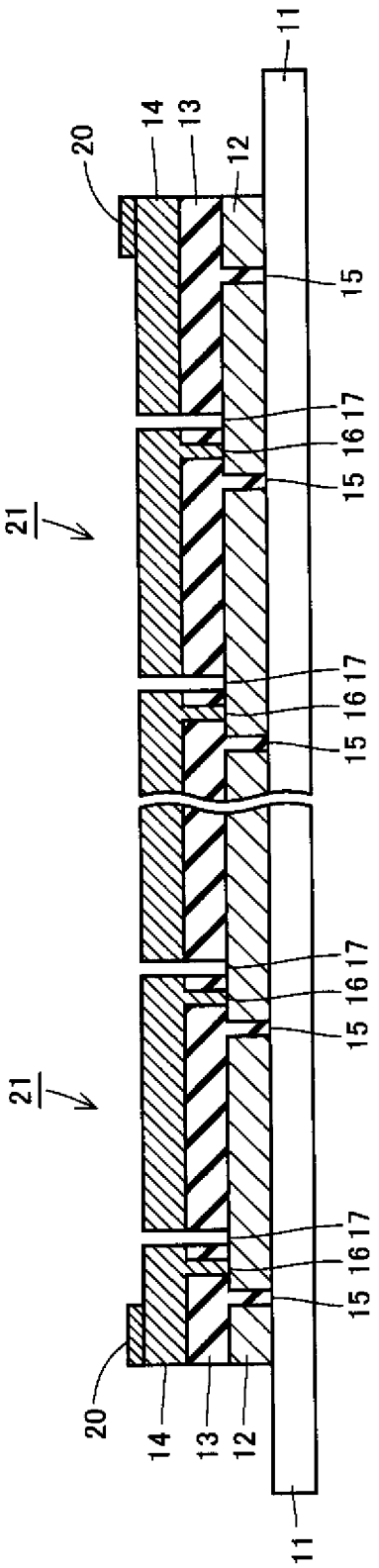
[図3B]


208
208a
205
211
212
208b
222
220
223
1
209
206
207

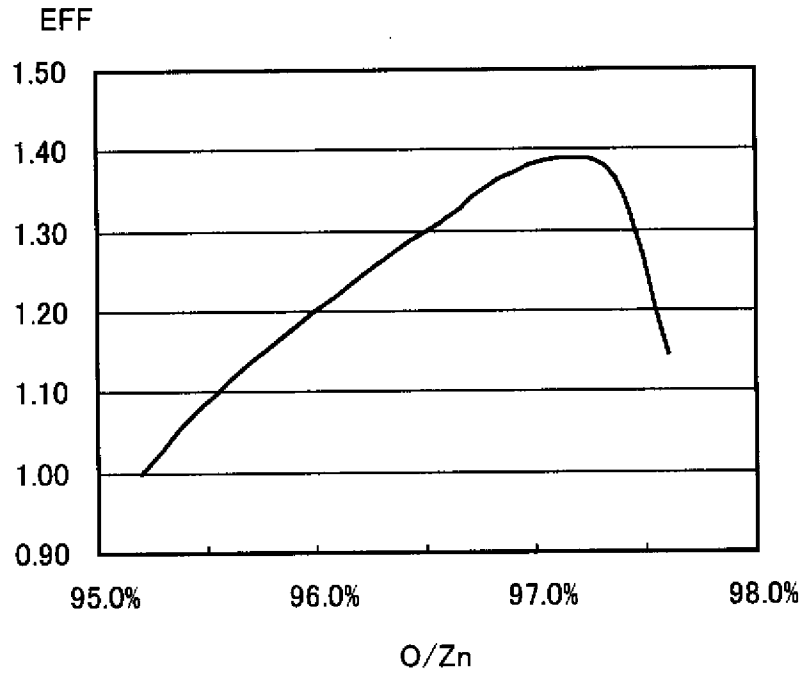
[図4]



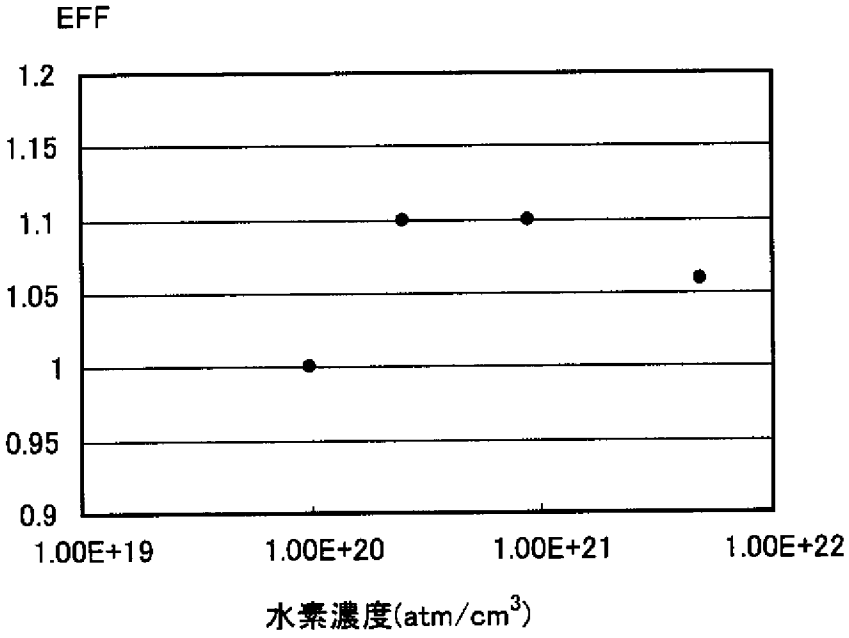
[図5]


11
14
13
12
20
15
17
16
15
17
16
15
21
17
16
15
21
17
16
15
20
14
13
12
11

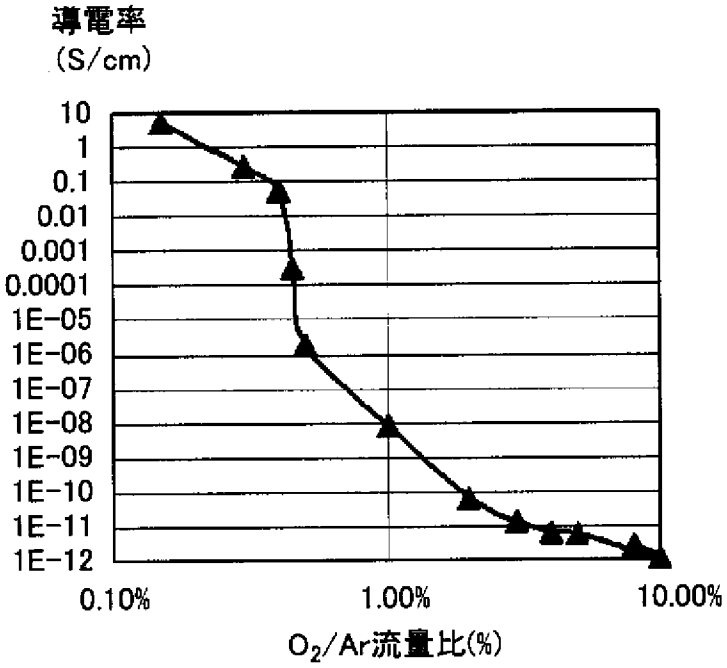
[図6]


EFF
1.50
1.40
1.30
1.20
1.10
1.00
0.90
95.0%
96.0%
97.0%
98.0%
O/Zn

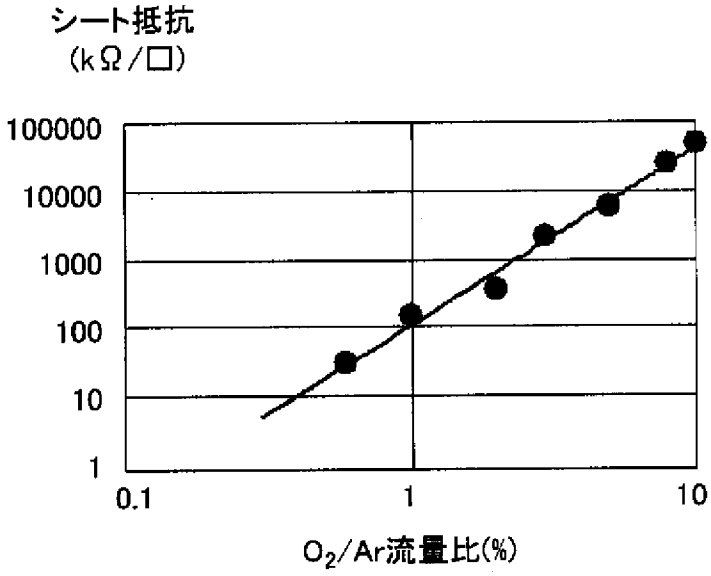
[図7]


EFF
1.2
1.15
1.1
1.05
1
0.95
0.9
1.00E+19
1.00E+20
1.00E+21
1.00E+22
水素濃度(atm/cm3)

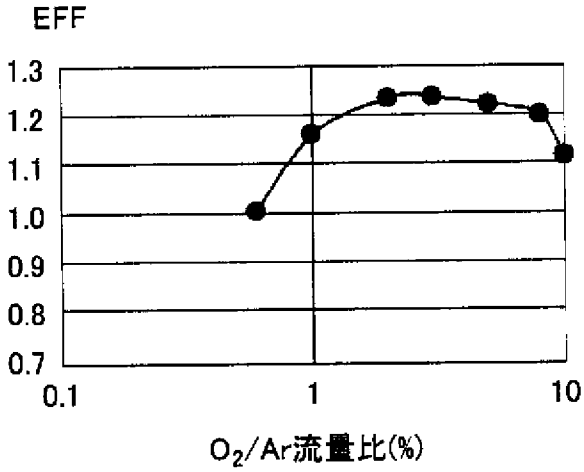
[図8]


導電率
(S/cm)
10
1
0.1
0.01
0.001
0.0001
1E-05
1E-06
1E-07
1E-08
1E-09
1E-10
1E-11
1E-12
0.10%
1.00%
10.00%
O2/Ar流量比(%)

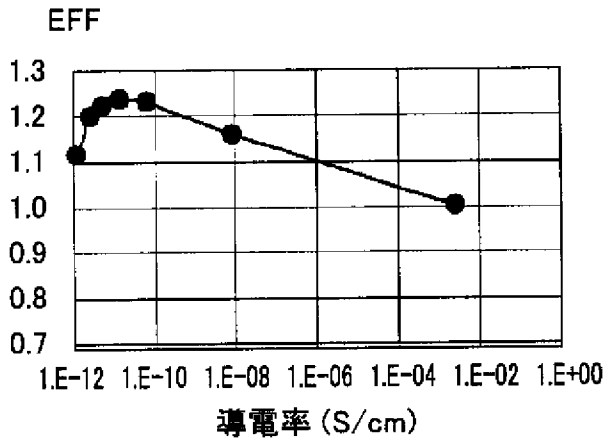
[図9]


シート抵抗
(kΩ/□)
100000
10000
1000
100
10
1
0.1
1
10
O2/Ar流量比(%)

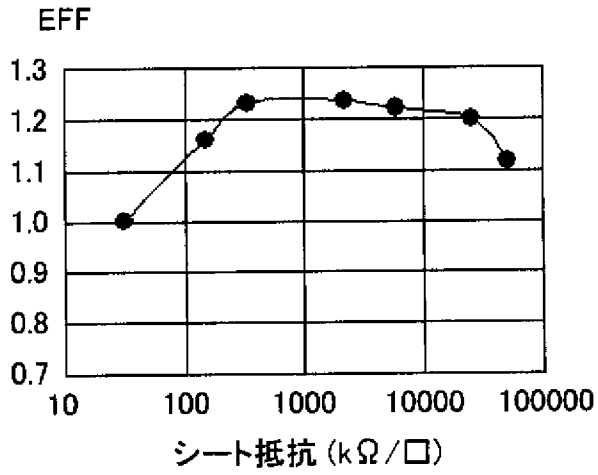
[図10]


EFF
1.3
1.2
1.1
1.0
0.9
0.8
0.7
0.1
1
10
O2/Ar流量比(%)

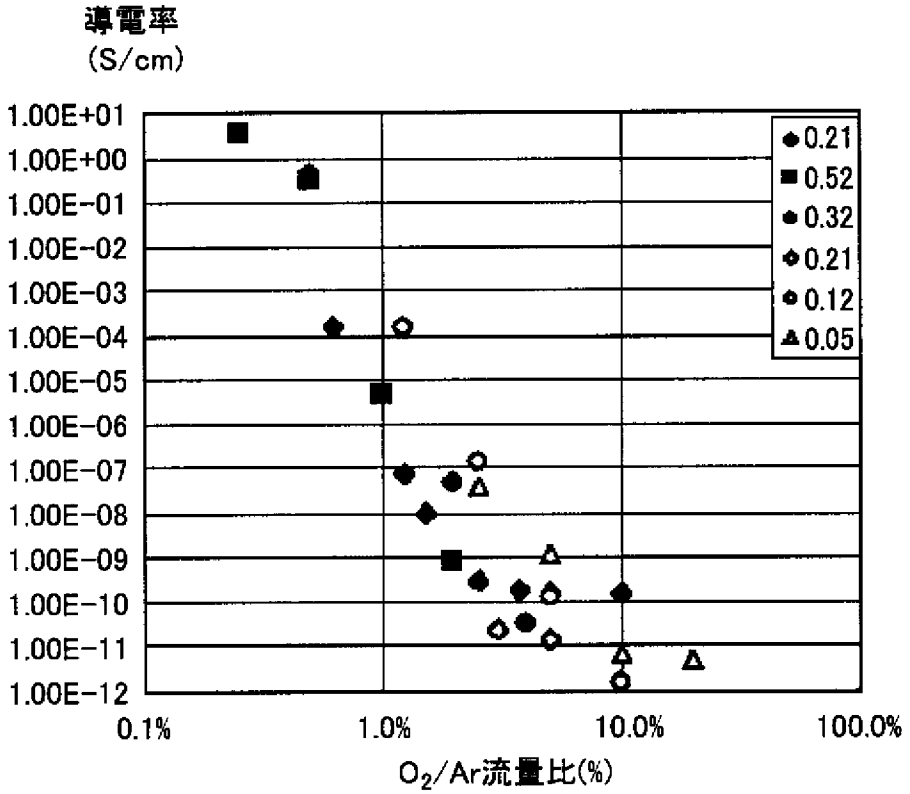
[図11]


EFF
1.3
1.2
1.1
1.0
0.9
0.8
0.7
1.E-12 1.E-10 1.E-08 1.E-06 1.E-04 1.E-02 1.E+00
導電率 (S/cm)

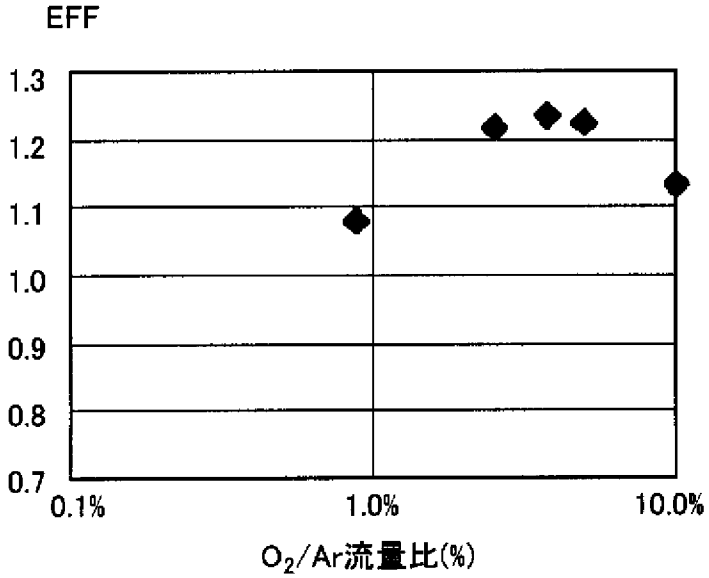
[図12]


EFF
1.3
1.2
1.1
1.0
0.9
0.8
0.7
10 100 1000 10000 100000
シート抵抗 (kΩ/□)

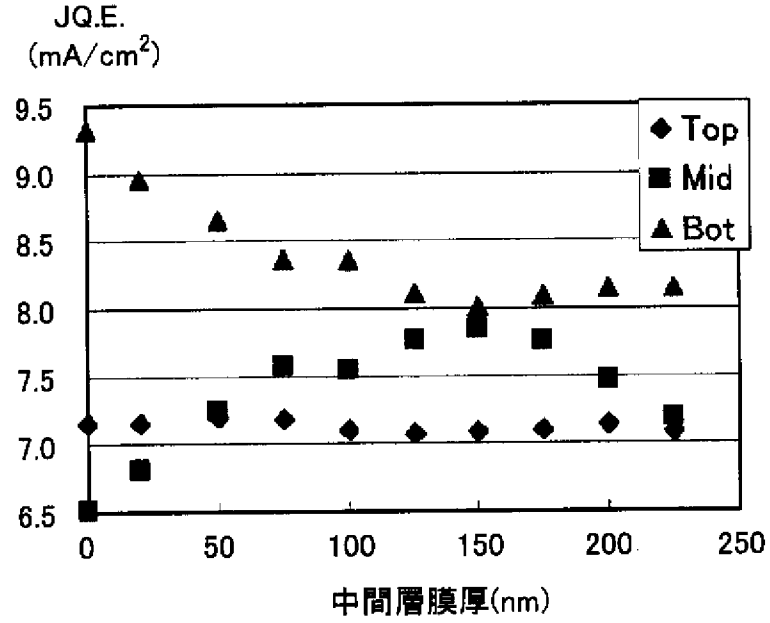
[図13]


導電率
(S/cm)
1.00E+01
1.00E+00
1.00E-01
1.00E-02
1.00E-03
1.00E-04
1.00E-05
1.00E-06
1.00E-07
1.00E-08
1.00E-09
1.00E-10
1.00E-11
1.00E-12
0.21
0.52
0.32
0.21
0.12
0.05
0.1%
1.0%
10.0%
100.0%
O2/Ar流量比(%)

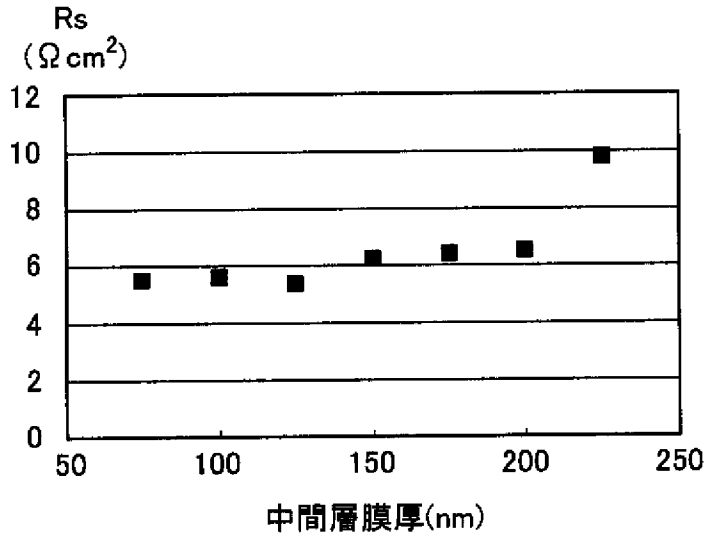
[図14]


EFF
1.3
1.2
1.1
1.0
0.9
0.8
0.7
0.1%
1.0%
10.0%
O2/Ar流量比(%)

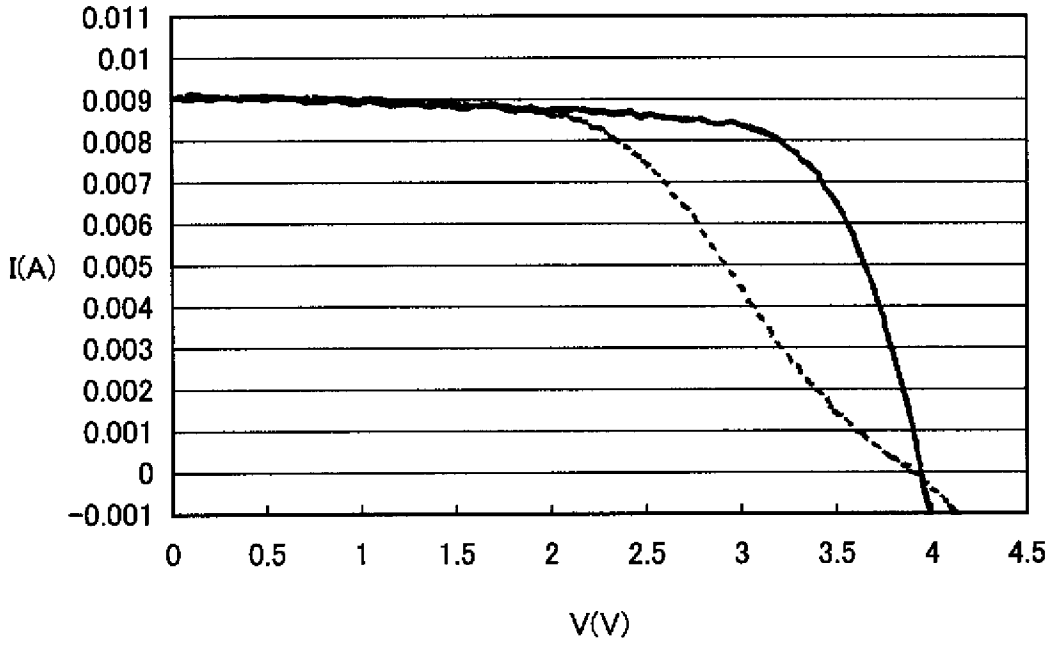
[図15]


JQ.E.
(mA/cm2)
9.5
9.0
8.5
8.0
7.5
7.0
6.5
0
50
100
150
200
250
Top
Mid
Bot
中間層膜厚(nm)

[図16]


Rs
(Ωcm2)
12
10
8
6
4
2
0
50
100
150
200
250
中間層膜厚(nm)

[図17]


0.011
0.01
0.009
0.008
0.007
0.006
I(A) 0.005
0.004
0.003
0.002
0.001
0
-0.001
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
4.5
V(V)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/064407

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L31/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L31/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-310348 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 09 November 2006 (09.11.2006), paragraphs [0020], [0041] to [0042]; fig. 3 & US 2006/0249197 A1 & EP 1717869 A2 & CN 1855553 A	1,3-5,8-9
A	JP 2002-363744 A (Sharp Corp.), 18 December 2002 (18.12.2002), entire text; all drawings (Family: none)	1,3-5,8-9
A	JP 08-064849 A (Canon Inc.), 08 March 1996 (08.03.1996), entire text; all drawings & US 5620530 A & EP 698929 A2 & DE 69532430 D & DE 69532430 T & KR 10-0237661 B & CN 1125357 A	1,3-5,8-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 08 November, 2010 (08.11.10)	Date of mailing of the international search report 16 November, 2010 (16.11.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/064407

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
Claims 1, 3-5 and 8-9.

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The inventions of claims 1, 2, 6 and 7 individually involve a common technical feature of "a laminated type photoelectromotive element having a first photoelectromotive force element section and a second photoelectromotive force element section laminated sequentially from the substrate side, wherein at least one intermediate layer of a metal oxide film is interposed between said first photoelectromotive force element section and said second photoelectromotive force element section". However, said technical feature cannot be said the special technical feature, since it belongs to the well-known feature without any presentation of documents and since it makes no contribution over the prior art. Among those inventions, moreover, there is no other same or corresponding special technical feature. Moreover, it is admitted that the invention of claims 10 and 12 is one invention especially applied to the manufacture of a laminated type photoelectromotive element in the invention of claims 7 and 6. On the contrary, however, it is not admitted that the invention of claim 14 is one invention especially applied to the manufacture of any of the laminated type photoelectromotive element of the invention of claims 1, 2, 6 and 7. Thus, the claims contain the following five inventions.

(Invention 1) Invention of claims 1 and 3, and invention of claims 4-5 and 8-9 and with the technical feature of the invention of claim 1. The following points are the special technical features.

"A laminated type photoelectromotive element having a first photoelectromotive force element section and a second photoelectromotive force element section laminated sequentially from the substrate side, wherein at least one intermediate layer is interposed between said first photoelectromotive force element section and said second photoelectromotive force element section, and wherein said intermediate layer is a metal oxide film having a ratio of oxygen-atom-concentration/metal-atom-concetration of 0.956 to 0.976".

(Invention 2) Invention of claim 2, and invention of claims 4-5 and 8-9 and with the technical feature of the invention of claim 2. The following points are the special technical features.

"A laminated type photoelectromotive element having a first photoelectromotive force element section and a second photoelectromotive force element section laminated sequentially from the substrate side, wherein at least one intermediate layer is interposed between said first photoelectromotive force element section and said second photoelectromotive force element section, and wherein said intermediate layer is a metal oxide film having a hydrogen atom concentration of 2.5×10^{20} atoms/cm^3 to 4.9×10^{21} atoms/cm^3.".

(Invention 3) Invention of claim 6, and invention of claims 8-9 and with the technical feature of the invention of claim 6, and the invention of claims 15-27 and with the technical feature of the invention of claim 12. The following points are the special technical features.

"A laminated type photoelectromotive element having a first photoelectromotive force element section and a second photoelectromotive force element section laminated sequentially from the substrate side, wherein at least one intermediate layer is interposed between said first photoelectromotive force element section and said second photoelectromotive force element section, and wherein said intermediate layer is a metal oxide film having a sheet resistance of 100 kΩ/□ to 26 MΩ/□". (continued to next extra sheet)

(Invention 4) Invention of claim 7, and invention of claims 8-9 and with the technical feature of the invention of claim 7, the invention of claims 10-11, and the invention of claims 15-27 and with the technical feature of the invention of claim 10. The following points are the special technical features.

"A laminated type photoelectromotive element having a first photoelectromotive force element section and a second photoelectromotive force element section laminated sequentially from the substrate side, wherein at least one intermediate layer is interposed between said first photoelectromotive force element section and said second photoelectromotive force element section, and wherein said intermediate layer is a metal oxide film having a conductivity of 2×10^{-12} S/cm to 1×10^{-8} S/cm as a single film".

(Invention 5) Invention of claim 14, and invention of claims 15-27 and with the technical feature of the invention of claim 14. The following points are the special technical features.

"comprising the step of laminating a first photoelectromotive force element section containing at least one photoelectromotive force element on a substrate, the step of laminating an intermediate layer made of a metal oxide on said first photoelectromotive force element section, the step of exposing said intermediate layer to a plasma containing hydrogen, and the step of laminating a second photoelectromotive force element section containing at least one photoelectromotive force element on said intermediate layer exposed to the plasma, wherein the step of laminating said intermediate layer is performed under the condition, in which the flow ratio O_2/Ar of oxygen to argon is 1 % to 10 %, by a sputtering method using a target having a substantially undoped metal oxide as a main component thereof".

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０６４４０７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L31/04(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L31/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１０年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ａ	JP 2006-310348 A（三洋電機株式会社）2006.11.09, 段落【００２０】,【００４１】－【００４２】,【図３】 & US 2006/0249197 A1 & EP 1717869 A2 & CN 1855553 A	１，３－５，８－９
Ａ	JP 2002-363744 A（シャープ株式会社）2002.12.18，全文，全図 (ファミリーなし)	１，３－５，８－９

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０８．１１．２０１０	国際調査報告の発送日 １６．１１．２０１０
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｋ　３３１３ 和田　将彦 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２５５

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ａ	JP 08-064849 A（キヤノン株式会社）1996.03.08，全文，全図 & US 5620530 A & EP 698929 A2 & DE 69532430 D & DE 69532430 T & KR 10-0237661 B & CN 1125357 A	１，３－５， ８－９

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０６４４０７

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照。

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☑ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

請求項１，３－５，８－９

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

請求項１，２，６，７に係る発明は、それぞれ「基板側から順に第１の光起電力素子部と第２の光起電力素子部とを積層した積層型光起電力素子であって、前記第１の光起電力素子部と前記第２の光起電力素子部との間に金属酸化物膜である中間層を少なくとも１層備え」という共通の技術的特徴を有しているが、当該技術的特徴は、文献を提示するまでもなく周知な特徴であり、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、ほかに同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。さらに、請求項１０，１２に係る発明は、それぞれ、請求項７，６に係る発明における積層型光起電力素子の製造のために特に適用した一の方法と認められるが、請求項１４に係る発明は、請求項１，２，６，７に係る発明の積層型光起電力素子のいずれに対しても、その製造のために特に適用した一の方法とは認められない。そうすると、請求の範囲には以下に示す５の発明が含まれる。

（発明１）請求項１，３に係る発明、請求項１に係る発明の技術的特徴を有する請求項４－５，８－９に係る発明。以下の点を特別な技術的特徴とする。
「基板側から順に第１の光起電力素子部と第２の光起電力素子部とを積層した積層型光起電力素子であって、前記第１の光起電力素子部と前記第２の光起電力素子部との間に中間層を少なくとも１層備え、前記中間層は、酸素原子濃度／金属原子濃度比率が０．９５６以上０．９７６以下の金属酸化物膜であること」

（発明２）請求項２に係る発明、請求項２に係る発明の技術的特徴を有する請求項４－５，８－９に係る発明。以下の点を特別な技術的特徴とする。
「基板側から順に第１の光起電力素子部と第２の光起電力素子部とを積層した積層型光起電力素子であって、前記第１の光起電力素子部と前記第２の光起電力素子部との間に中間層を少なくとも１層備え、前記中間層は、水素原子濃度が２．５×10^{20}原子／cm^3以上４．９×10^{21}原子／cm^3以下の金属酸化物膜であること」

（発明３）請求項６に係る発明、請求項６に係る発明の技術的特徴を有する請求項８－９に係る発明、請求項１２－１３に係る発明、請求項１２に係る発明の技術的特徴を有する請求項１５－２７に係る発明。以下の点を特別な技術的特徴とする。
「基板側から順に第１の光起電力素子部と第２の光起電力素子部とを積層した積層型光起電力素子であって、前記第１の光起電力素子部と前記第２の光起電力素子部との間に中間層を少なくとも１層備え、前記中間層は、シート抵抗が１００ｋΩ／□以上２６ＭΩ／□以下の金属酸化物膜であること」

（発明４）請求項７に係る発明、請求項７に係る発明の技術的特徴を有する請求項８－９に係る発明、請求項１０－１１に係る発明、請求項１０に係る発明の技術的特徴を有する請求項１５－２７に係る発明。以下の点を特別な技術的特徴とする。
「基板側から順に第１の光起電力素子部と第２の光起電力素子部とを積層した積層型光起電力素子であって、前記第１の光起電力素子部と前記第２の光起電力素子部との間に中間層を少なくとも１層備え、前記中間層は、単膜での導電率が２×10^{-12}Ｓ／ｃｍ以上１×10^{-8}Ｓ／ｃｍ以下である金属酸化物であること」

（発明５）請求項１４に係る発明、請求項１４に係る発明の技術的特徴を有する請求項１５－２７に係る発明。以下の点を特別な技術的特徴とする。
「基板上に少なくとも１つの光起電力素子を含む第１の光起電力素子部を積層する工程と、前記第１の光起電力素子部上に金属酸化物からなる中間層を積層する工程と、前記中間層を水素を含むプラズマにさらす工程と、プラズマにさらした前記中間層上に少なくとも１つの光起電力素子を含む第２の光起電力素子部を積層する工程と、を備え、前記中間層を積層する工程は、アルゴンに対する酸素の流量比O^2／Ａｒが１％以上１０％以下の条件下で、実質的にアンドープの金属酸化物を主成分とするターゲットを用いたスパッタリング法により行なわれること」