

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97126958

※申請日期：97年07月16日

※IPC分類：H01L31/18(2006.01)

一、發明名稱：

(中) 光電轉換裝置的製造方法

(英) Method for manufacturing photoelectric conversion device

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 半導體能源研究所股份有限公司

(英) SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD.

代表人：(中) 1. 山崎舜平

(英) 1. YAMAZAKI, SHUNPEI

地 址：(中) 日本國神奈川縣厚木市長谷三九八番地

(英) 398, Hase, Atsugi-shi, Kanagawa-ken 243-0036, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 荒井康行

(英) ARAI, YASUYUKI

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 山崎舜平

(英) YAMAZAKI, SHUNPEI

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2007/07/27 ; 2007-195641 ☒ 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明之名稱：光電轉換裝置的製造方法

本發明的目的在於提供具有高品質的微晶半導體層，其能夠在不降低沉積速度下於大型基板上以高生產率的方式而直接被形成於等於或低於 500℃。除此之外，提供一將該微晶半導體層用作光電轉換層的光電轉換裝置。對由多個並列設置的波導管以及一壁所包圍住的處理室供應含有氦的反應氣體，將該處理室內的壓力保持在大氣壓力或次大氣壓力，對夾在並列設置的波導管之間的空間供應微波以產生電漿，且在置於處理室內的基板之上沉積微晶半導體的光電轉換層。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

METHOD FOR MANUFACTURING PHOTOELECTRIC
CONVERSION DEVICE

To form a microcrystalline semiconductor with high quality which can be directly formed at equal to or less than 500 °C over a large substrate with high productivity without decreasing a deposition rate. In addition, to provide a photoelectric conversion device which employs the microcrystalline semiconductor as a photoelectric conversion layer. A reactive gas containing helium is supplied to a treatment chamber which is surrounded by a plurality of juxtaposed waveguides and a wall, the pressure in the treatment chamber is maintained at an atmospheric pressure or a subatmospheric pressure, microwave is supplied to a space sandwiched between the juxtaposed waveguides to generate plasma, and a photoelectric conversion layer of a microcrystalline semiconductor is deposited over a substrate which is placed in the treatment chamber.

七、指定代表圖

(一)、本案指定代表圖為：第 (4) 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

310：排氣機構，311：切換閥，
 312：氣體供應機構，313：汽缸，
 314：閥，315：流量控制器，
 316：處理容器，317：蓋部，
 318：承載器，319：加熱器，
 320：加熱器電源，321：波導管，
 322：微波電源，323：槽縫，
 324：電介質板，325：氣體噴嘴，
 326：氣體噴嘴，327：電漿產生器，
 328：微波電源，329：功率放大器，
 330：控制電路。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關使用微晶半導體作為光電轉換層的光電轉換裝置的製造方法。

【先前技術】

以諸如住宅用太陽光能發電系統之光電轉換裝置作為對付近年來的地球環境問題的對策，其市場不斷擴大。作為光電轉換裝置，轉換效率高之利用單晶或多晶矽晶圓的裝置已經實用化。利用單晶矽或多晶矽來製造光電轉換裝置，而單晶矽或多晶矽係從大型矽錠所切割出。然而，製造大型矽錠需要花很長的時間，其生產率不高，並且，由於矽原材料的供應受到限制，所以矽錠的供應不足，而且不能應付市場的擴大。

利用非晶矽的光電轉換裝置已被開發，並且似乎可能隨之降低成本。然而，尚未克服光退化的問題，因而尚未普遍使用利用非晶矽的光電轉換裝置。此外，雖然製造非晶矽的高頻電漿 CVD 法能夠於低溫時形成膜於大面積之上，其可以使利用非晶矽作為光電轉換層的光電轉換裝置的轉換效率等於或大於 10%，但是不能克服被稱為斯特博勒-朗斯基效應 (Staebler-Wronski Effect) 的光退化。因此，正在進行光電轉換裝置的開發，其中，為結晶矽且其膜可以藉由電漿 CVD 法來予以製造的微晶矽被使用作為光電轉換層（例如，參照專利檔 1）。

至於藉由電漿 CVD 法所製造的結晶矽膜以及利用該結晶矽膜的光電轉換裝置，本案發明人揭露了利用諸如不同於非晶半導體及結晶半導體的半非晶體或半結晶半導體的微晶半導體的光電轉換裝置（例如，參照專利文件 2、3）。

[專利檔 1] 日本專利申請公開第 2000-277439 號公報

[專利檔 2]

日本專利公告公報（Publication of Examined Applications）平 2-53941 號公報

[專利檔 3]

日本專利公告公報（Publication of Examined Applications）昭 62-62073 號公報

【發明內容】

爲了利用微晶矽作爲光電轉換層，需要微晶矽的厚度等於或大於 $1\mu\text{m}$ ，較佳爲約 $10\mu\text{m}$ ；然而，藉由高頻電漿 CVD 法的微晶矽膜的沉積速度即使在最佳的膜形成條件下係等於或低於 0.1 nm/秒 ，且不合乎實用。換言之，當利用微晶矽膜作爲光電轉換層時，會有如下問題：諸如生產率不高，並且其成本競爭力弱於使用其他類型之結晶矽之光電轉換裝置的成本競爭力。

於是，本發明之目的在於解決上述問題，且提供一種在不降低沉積速度的情況下製造微晶半導體膜的方法、以及利用微晶半導體作爲光電轉換層的光電轉換裝置的製造

方法。本發明的目的還在於提供一種製造光電轉換裝置的製造裝置。

在設置有諸如對由並列設置的多個波導管以及一壁所包圍的處理室供應含有氮氣的反應氣體之機構的機構的製造裝置中，供應含有氮氣的反應氣體，並且在將處理室內的壓力保持在大氣壓或次大氣壓力的同時，對夾在並列設置的波導管之間的空間供應微波以產生電漿，且在置於處理室內的基板之上沉積微晶半導體的光電轉換層。在並列設置的多個波導管的相對表面上設置有槽縫，藉由經由該槽縫對處理室內供應微波來產生電漿，可以提高電漿的密度。在產生電漿時之處理室的壓力為大氣壓力或次大氣壓力，典型上其等於或大於 1×10^2 Pa 且等於或小於 1×10^5 Pa（等於或大於 1 Torr 且等於或小於 760 Torr）。

光電轉換層在添加有一種導電類型的雜質的雜質半導體層和添加有與一種導電類型相反的導電類型的雜質的雜質半導體層之間具有本徵半導體層。在本發明中，光電轉換層至少包含由微晶半導體所形成的本徵半導體層。此外，因為並列設置多個波導管，並且在夾在這些波導管之間的空間中可以產生高密度的電漿，所以即使在大約等於或大於 1×10^2 Pa 且等於或小於 1×10^5 Pa 的壓力下也可以穩定地形成本發明的半導體層。

在此，本徵半導體是指如下半導體：其中，賦予一種導電類型的雜質（賦予 p 型或 n 型導電性的雜質）的濃度為等於或小於 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ，且氧及氮的濃度為等於或小於

$9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ，並且光導電率為暗導電率的 100 倍以上。此本徵半導體可含有賦予 p 型或 n 型導電性的雜質，亦即屬於元素週期表的第 13 族或第 15 族的雜質。這是因為：由於微晶半導體即使當故意不添加用來控制價電子的雜質時也具有弱的 n 型導電性，所以在微晶半導體之本徵半導體層中當膜形成時或膜形成之後故意或非有意地添加賦予 p 型導電性的雜質。將此半導體層稱為實質本徵半導體層，且其係包括在本發明的本徵半導體層中，將這些層總稱為本徵半導體層（以下也稱為“i 型半導體層”）。

依據本發明的微晶半導體膜是晶粒係分散在非晶半導體膜中的半導體膜。這種微晶半導體膜不同於多晶半導體膜，其可以在半導體膜中包括微小的結晶結構或晶粒的狀態下，在基板之上直接形成。明確地說，在對 SiH_4 使用稀釋氣體以流量比為 2 倍至 1000 倍、較佳為 10 倍至 100 倍進行稀釋，並且供應微波頻帶的電磁能量以將該氣體激勵成電漿狀態，而在引起自由基反應的同時微晶半導體被沉積在基板之上。作為其稀釋氣體，可以使用氫、稀有氣體（諸如氦、氬、氖、或氬）、或者鹵素氣體（諸如氟或氯）中的任何一種，或者這些的組合。再者，還可以組合使用為稀有氣體的氫、氬、氖、氬中的多個。這樣所製造的微晶半導體含有在非晶體半導體中具有 0.5 nm 至 20 nm 之直徑的晶粒。在本發明中，可以將這種半導體至少使用於光電轉換層。注意，對光電轉換層來說，不需要在其膜厚度方向上都是由微晶半導體或者與此微晶半導體類似的

半導體所構成的，而只要將這種微晶半導體至少包括在其膜厚度方向上的一部分，即可。

依據本發明，藉由將形成微晶半導體膜時的壓力設定於大氣壓力或次大氣壓力，且產生微波電漿；因此，與習知技術相比，微晶半導體可以以 50 倍左右的沉積速度來予以形成，且可以得到高品質的微晶半導體。藉由利用這種微晶半導體形成光電轉換層，由於光退化所引起的特性被降低成為習知技術的 $1/5$ 至 $1/10$ ，因而可以得到實際上幾乎沒有問題的光電轉換裝置。此外，因為該光電轉換裝置可以具有其膜厚度為 $0.5\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 的光電轉換層，所以，與利用單晶或多晶矽片的光電轉換裝置相比，可以節省資源。

【實施方式】

下面，將參照附圖來說明本發明的實施例模式。但是，本發明不局限於如下的說明，所屬技術領域的普通技術人員可以很容易地理解一個事實就是其模式和詳細內容在不脫離本發明的宗旨及其範圍下可以被變換為各種各樣的形式。因此，本發明不應該被解釋為僅限定在以下所示的實施例模式所記載的內容中。在以下說明的本發明的結構中，在不同附圖中共同使用表示相同部分的附圖標記。

圖 1A 例舉依據本實施例模式的光電轉換裝置的結構。該光電轉換裝置由設置 i 型半導體層 16 在 p 型半導體層 14 和 n 型半導體層 18 之間，而包括至少一個半導體接

面。在本實施例模式中，這些半導體層都是藉由使用微晶半導體層所構成的。

作為基板 10，可以使用在市場上出售的各種各樣的玻璃板諸如鈉鈣玻璃、鉛玻璃、強化玻璃、或陶瓷玻璃。此外，還可以使用：諸如鋁矽酸鹽玻璃、鋇硼矽酸鹽玻璃等的無鹼玻璃基板；石英基板；或諸如不銹鋼基板的金屬基板。在光自基板 10 進入的情況下，利用諸如氧化銦、氧化銦錫、或氧化鋅的透明導電膜材料形成第一電極 12。另一方面，在第一電極 12 為反射電極的情況下，利用諸如鋁、銀、鈦、或鉭的金屬材料來形成第一電極 12。在第一電極 12 為反射電極的情況下，藉由在電極的表面上形成凹凸，可以將光關在裏面，其可以提高光電轉換裝置的轉換效率，因此是較佳的。

p 型半導體層 14 係由包含硼作為一種導電類型之雜質的微晶半導體所形成的。為了降低光吸收損失，p 型半導體層 14 也可以含有碳來擴大光學帶隙（optical gap）。

i 型半導體層 16 是本微半導體，並且它是由微晶半導體（典型地說微晶矽）所形成的。注意，i 型半導體是指如下半導體：其中，賦予 p 型或 n 型導電性的雜質的濃度為等於或小於 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ，且氧及氮的濃度為等於或小於 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ，並且光導電率為暗導電率的 100 倍以上。尤其是，氧的濃度可等於或小於 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、較佳可等於或小於 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。這是因為在微晶半導體中氧做為施體的緣故。該 i 型半導體層 16 的膜厚度為 $0.1 \mu\text{m}$ 至 $10 \mu\text{m}$ 、較

佳為 $0.5\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$ 、更佳為 $1\mu\text{m}$ 至 $3\mu\text{m}$ 。

i 型半導體層 16 也可以添加有 1 ppm 至 1000 ppm 的賦予 p 型導電性的雜質。換言之，因為微晶半導體當故意不添加用以控制價電子的雜質元素時具有弱的 n 型導電性，所以在該微晶半導體被使用做為 i 型半導體層 16 的情況中，較佳在膜形成的同時或膜形成之後添加賦予 p 型導電性的雜質元素。作為賦予 p 型導電性的雜質元素，典型地有硼，並且佳以 1 ppm 至 1000 ppm 的比例將 B_2H_6 、 BF_3 等雜質氣體混入在半導體材料氣體中。並且，硼的濃度較佳為例如 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 至 $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。

微晶半導體包括具有非晶體和晶體結構（包括單晶、多晶）的中間結構的半導體。該半導體是具有從自由能的觀點來看為穩定的第三狀態的半導體，且它是具有短程有序以及晶格畸變的晶質，並且可以將其粒徑設定為 0.5 nm 至 20 nm 而被分散在非單晶半導體中。此外，包含至少 1 原子% 或 1 原子% 以上的氫或鹵素用以終止懸空鍵。再者，藉由包含氦、氬、氪、或氙之稀有氣體來進一步促進晶格畸變，可以增加穩定性且獲得到更有利的微晶體。這種微晶矽具有晶格畸變，且其使光學特性從單晶矽的間接躍遷型變成直接躍遷型。當至少有 10% 的晶格畸變時，光學特性變成直接躍遷型。注意，當畸變局部存在時，可以獲得到直接躍遷和間接躍遷係混合在一起的光學特性。

微晶半導體係藉由利用微波頻帶的電磁能量使以矽烷為代表的半導體材料氣體激勵成電漿，且沉積反應生成物

來予以形成。作為典型的半導體材料氣體，可以使用 SiH_4 。除此以外，還可以使用 Si_2H_6 、 SiH_2Cl_2 、 SiHCl_3 、 SiCl_4 、 SiF_4 等。可以在大氣壓力或次大氣壓力（等於或大於 $1 \times 10^2 \text{ Pa}$ 且等於或小於 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ ）下產生電漿。當在這種壓力下產生電漿時，在氣相中進行自由基反應，自由基反應與膜之表面上的反應改善膜形成速度。在此情況下，當藉由以 1 kHz 至 100 kHz 的脈衝來放電微波，控制氣相反應，藉此，可以抑制在氣相中產生粒子等的異常生長。藉由以稀釋氣體來稀釋該半導體材料氣體，可以使在大氣壓力或次大氣壓力下所產生的電漿處於穩定狀態，其可以幫助形成微晶體。作為稀釋氣體，可以使用氫、稀有氣體（諸如氦、氬、氖、或氙）、以及鹵素氣體（諸如氟或氯）中的任何一種，或者這些的組合。還可以組合氫、氬、氖、及氙中的多個。較佳在稀釋率為 10 倍至 2000 倍的範圍內稀釋半導體材料氣體。藉由使用包含這種半導體材料氣體和稀釋氣體的反應氣體，來形成微晶半導體。

為了產生電漿，可供應 1 GHz 至 5 GHz 、典型為 2.45 GHz 的電磁波。基板加熱溫度較佳為 500°C 以下、更佳為 100°C 至 400°C 。此外，也可以將 CH_4 、 C_2H_6 等碳的氫化物、 GeH_4 、 GeF_4 等氫化銻、氟化銻混入在半導體材料氣體中，並且將能帶調整為 1.5 eV 至 2.4 eV 、或者 0.9 eV 至 1.1 eV 。

n 型半導體層 18 係由有含磷作為一種導電類型之雜質的微晶半導體所形成。n 型半導體層 18 也可以由非晶半導

體代替微晶半導體所形成。藉由利用鋁、銀、鈦、鉬、或鉻之金屬材料形成 n 型半導體層 18 之上的第二電極 20。此外，在使光從第二電極 20 一側進入的情況下，利用透明導電膜材料形成第二電極 20。

雖然圖 1A 舉例說明包括 p 型半導體層 14、i 型半導體層 16、n 型半導體層 18 的光電轉換層的結構例，但是，作為構成光電轉換層的半導體接面，除了該 pin 接面以外，還可以應用其他結構。

圖 1B 例舉在 p 型半導體層 14 和 i 型半導體層 16 之間設置 p^- 型半導體層 15 的結構。 p^- 型半導體層 15 中之賦予 p 型的雜質濃度低於 p 型半導體層 14 的雜質濃度。藉由在 p 型半導體層 14 和 i 型半導體層 16 之間設置 p^- 型半導體層 15，改善半導體接面之介面處的載子傳輸性。當 p^- 型半導體層 15 中的 p 型雜質被分佈而使其濃度以階梯的方式或者以連續的方式從 p 型半導體層 14 減少到 i 型半導體層 16 時，進一步改善載子傳輸性。此外，因為使介面位準密度降低且擴散電位隨此結構而改善，所以增高光電轉換裝置的開路電壓。

圖 2A 例舉在 i 型半導體層 16 和 n 型半導體層 18 之間設置由非晶半導體所構成的 i' 型半導體層 17 的結構。 i' 型半導體層 17 與 i 型半導體層 16 不同之處在於 i' 型半導體層 17 沒有結晶性。 i' 型半導體層 17 吸收並未被 i 型半導體層 16 所吸收的光（在外光從基板 10 一側進入的情況中）。i 型半導體層 16 的光學帶隙大約為 1.4 eV，而 i' 型

半導體層 17 的光學帶隙為 1.6 eV 至 1.8 eV。換言之，i'型半導體層 17 具有更高的可見光吸收係數。因此，i'型半導體層 17 可以吸收並未被 i 型半導體層 16 所吸收的光。i'型半導體層 17 的膜厚度為 i 型半導體層 16 的膜厚度的十分之一至二分之一。在 i'型半導體層 17 的光產生載子中，的電洞流向 p 型半導體層 14。然而，因為電洞穿過載子傳輸性高的 i 型半導體層 16，所以可以降低再結合損失。換言之，有了上述結構，可以增加光電流。

圖 2B 例舉在 p 型半導體層 14 和 i 型半導體層 16 之間設置 p'-型半導體層 15 且在 i 型半導體層 16 和 n 型半導體層 18 之間設置由非晶半導體所構成的 i'型半導體層 17 的結構。因為使介面位準密度降低且擴散電位隨此結構而改善，所以提高光電轉換裝置的開路電壓，且可以增加光電流。

在這種光電轉換裝置中，較佳連續形成半導體層，而不使它們的介面暴露於空氣。此外，為了控制價電子，對各半導體層添加微量的雜質元素，因此較佳使用設有多個處理室的多室結構的微波電漿 CVD 設備。特別是，在微波電漿 CVD 法中較佳使用電子密度為等於或大於 $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 且等於或小於 $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ，且電子溫度約為等於或大於 0.2 eV 且等於或小於 2.0 eV（更佳為等於或大於 0.5 eV 且等於或小於 1.5 eV）的電漿。當利用電子密度高且電子溫度低的電漿時，電漿損傷較少且缺陷也較少，因此可以形成具有高品質的微晶半導體膜。以下示出適於形成

微晶半導體膜的設備的一個例子。

圖 3 例舉設有多個處理室的多室微波電漿 CVD 設備的一個例子。該設備係設有如下結構：在公共室 306 周圍具有裝載/卸載室 301、第一處理室 302、第二處理室 303、以及第三處理室 304。第一處理室 302 至第三處理室 304 具有如下結構：多個波導管係置於上表面處，並且側面及底面係由壁所構成。p 型半導體層係形成於第一處理室 302 中，i 型半導體層係形成於第二處理室 303 中，且 n 型半導體層係形成於第三處理室 304 中。

待處理基板係經由公共室 306 而被轉移至處理室。在公共室 306 和各室之間設置有閘閥 307，以免在各處理室中進行的處理會彼此干擾。基板被置於裝載/卸載室 301 中的盒子 308 中，並且藉由公共室 306 中的轉移機構 309 而被轉移到第一處理室 302、第二處理室 303、或第三處理室 304。

氣體供應機構 312 和排氣機構 310 係連接到各處理室，且各處理室內之空氣能夠以惰性氣體或氮氣來取代，且使處理用氣體能夠流動於大約等於或大於 1×10^2 Pa 且等於或小於 1×10^5 Pa 的壓力下。因為以此設備的膜形成係實施於上述壓力下，所以排氣機構 310 較佳具有高的吸氣排氣能力。在排氣機構 310 和各處理室之間設置有切換閥 311，以控制排氣速度。

氣體供應機構 312 包含汽缸 (cylinder) 313、閥 314、流量控制器 315 等。汽缸 313 係填充有諸如半導體材料

氣體或稀有氣體等使用於過程中的氣體。當使用氮作為稀有氣體時，可以穩定地產生電漿。氣體供應機構 312p 係連接到第一處理室 302，且供應 p 型半導體層用氣體。氣體供應機構 312i 係連接到第二處理室 303，且供應 i 型半導體層用氣體。氣體供應機構 312n 係連接到第三處理室 304，且供應 n 型半導體層用氣體。氣體供應機構 312h 供應氫，而氣體供應機構 312f 供應係使用來清洗處理室之內部的蝕刻氣體，並且氣體供應機構 312h 和氣體供應機構 312h 係由處理室所共線分享的。

各處理室具有電漿產生機構 305。電漿產生機構 305 包括在處理室內產生電漿的振盪器。例如由微波電源、微波放大器和將微波載運至處理室的波導管等構成電漿產生機構 305。各處理室具有一個或多個電漿產生機構 305。可以依據基板即將被處理以使形成於該基板之上的膜能夠是均勻的，而決定電漿產生裝置 305 的數目。

圖 4 是舉例說明處理室的一個例子的截面圖。處理室包含處理容器 316 和蓋部 317。處理容器 316 具有一壁，蓋部 317 具有被並列設置成梳形的多個波導管 321。處理容器 316 和蓋部 317 具有密封結構，以使將壓力保持在大約等於或大於 1×10^2 Pa 且等於或小於 1×10^5 Pa。處理容器 316 例如係由諸如不銹鋼、鋁之金屬所形成。

其中之密封空間係由處理容器 316 和蓋部 317 所形成的處理室係設置有氣體供應機構 312，以使可以使用惰性氣體或氮氣來取代處理室內的空氣。連接到該處理室的排

氣機構 310 使供應到處理室的氣體排出。爲了更可靠地實施處理室內的空氣之取代，排氣機構 310 也可以由真空泵所構成。

在處理容器 316 的內部設置有承載器 (susceptor) 318，該承載器 318 是用來裝載諸如基板等之待處理物體。承載器 318 係由諸如氮化鋁、氮化矽、或碳化矽之陶瓷材料所構成。在承載器 318 的內部設置有加熱器 319。加熱器 319 與加熱器電源 320 相連接。加熱器 319 係嵌入在承載器 318 中，並且它藉由利用加熱器電源 320 所供應的電力而發熱，以使裝載在承載器 318 上的基板保持在預定的溫度。

蓋部 317 係設置做爲處理容器 316 的上表面以密封該處理容器 316。在處理室內，蓋部 317 中所包含的多個波導管 321 被並列設置而具有小的間隔於其間，以使其突出成梳形。波導管係以等於或大於 2 mm 且等於或小於 10 mm 的間隔而被並列設置。針對一個處理基板而並列設置有多個波導管 321。這種波導管 321 係各自連結到微波電源 322。在波導管 321 中設置有槽縫 323，以便洩漏微波。洩漏是指如下狀態：槽縫 323 係覆蓋以透射微波的電介質板 324，並且藉由電介質板 324 供應微波。電介質板 324 係由石英等所形成，使得處理用氣體不會流入波導管 321 中。電介質板 324 爲了均勻地產生電漿而被配置在波導管 321 的側壁的中央上。槽縫 323 係位於並列設置的波導管之面向另一波導管的各個側壁上。換言之，槽縫 323

彼此相對。

氣體供應機構 312 包含填充有處理用氣體的汽缸 313、閥 314、流量控制器 315 等等。其流量率係由流量控制器 315 來予以調整的處理用氣體被供應入處理容器 316 中。在汽缸 313 中填充有用於微晶半導體的膜形成所需的處理用氣體。為膜形成所需的處理用氣體包含諸如矽烷或乙矽烷之半導體材料氣體、稀釋氣體（氫、氟、或諸如氮或氬之稀有氣體的任一者）等。處理容器 316 具有氣體噴嘴 325 及氣體噴嘴 326，且處理用氣體經由該等氣體噴嘴而流入處理容器 316 內。例如，對氣體噴嘴 325 供應氫、氟、或諸如氮或氬之稀有氣體的任一者，然後在供應以微波的電介質板 324 附近產生高密度自由基；因此，在待處理基板之其上形成有微晶半導體的表面上促發表面反應。對氣體噴嘴 326 供應諸如矽烷或乙矽烷的半導體材料氣體。如此，藉由分開氣體供應通路，可以抑制在電介質板 324 上之膜的沉積。在膜形成期間，可以經由氣體噴嘴 325 繼續供應氫、氟、或者諸如氮或氬之稀有氣體的任一者。

微波經由電介質板 324 而被供應到處理室內。藉由並列設置波導管 321 且將槽縫 323 設置在波導管 321 之面對另一波導管的各側上，可以在夾在波導管 321 之間的空間中產生高密度的電漿。例如，當利用傳播在電介質板 324 的表面的表面波來形成表面波電漿時，可以利用無電磁場微波放電來形成高密度且均勻的電漿。在此情況下，因為電漿係形成在夾在波導管 321 之間的狹小的空間中

，換言之，在狹小的間隙中，所以即使在大約等於或大於 1×10^2 Pa 且等於或小於 1×10^5 Pa 的壓力下，也可以穩定地形成電漿。波導管之間的間隙係在等於或大於 2 mm 且等於或小於 10 mm 的範圍內，當壓力變得更高時，該間隙可以更窄，並且當壓力變得更低時，該間隙可以更寬。

在被波導管 321 所夾住的空間中設置有電漿產生器 327，該電漿產生器 327 係配置成電漿產生器 327 之間の間隔比並列設置的波導管 321 之間の間隔更寬這樣方式。在被波導管 321 所夾住的空間中，沿著波導管 321 而設置有多個電漿產生器 327。電漿產生器 327 係連接到微波電源 328，該微波電源 328 與連接到波導管 321 的微波電源不同。在微波電源 328 和電漿產生器 327 之間設置有電力放大器 329。電漿產生器 327 係操作於當對波導管 321 施加微波電力而開始放電以觸發電漿時。

電漿產生器 327 具有檢查電漿的狀態的電漿監視功能，並且其輸出值被輸入到電力放大器 329。至於檢查電漿的狀態的方法，例如使用朗繆爾探針（Langmuir probe），並且檢查電子密度、電子溫度等等。對控制電路 330 輸入以設置在處理室中的多個電漿產生器 327 所檢查的電漿的測量值，依據該值，爲了使處理室內的電漿具有均勻的密度，將用以改變放大率的個別控制信號分別輸出到各功率放大器 329 其對於抑制被稱爲電漿的跳躍現象之現象係有效的，其中，電漿的高密度區域在放電空間內移動。

上述微波電漿 CVD 設備具有被並列設置的多個波導

管；因此，即使在基板尺寸增加的情況下也可以產生均勻的電漿。具有各種尺寸的基板可以被彈性地處理，其係以液晶顯示器用的玻璃基板做為代表，具有被稱為第一代的 300 mm × 400 mm、被稱為第三代的 550 mm × 650 mm、被稱為第四代的 730 mm × 920 mm、被稱為第五代的 1000 mm × 1200 mm、被稱為第六代的 2450 mm × 1850 mm、被稱為第七代的 1870 mm × 2200 mm、及被稱為第八代的 2000 mm × 2400 mm 等等的尺寸。

圖 5 是例舉在上述處理室中的蓋部 317 和波導管 321 的結構的立體圖。因為波導管被並列設置，所以形成被波導管所夾住的窄溝狀 (narrow groove-shaped) 的空間。在並列設置的波導管 321 的相對表面上設置有覆蓋槽縫 323 的電介質板 324，並且微波從該槽縫 323 中洩漏出而產生電漿。沿著夾在並列設置的波導管 321 之間的窄溝狀空間而設置有多個電漿產生器 327。

圖 6 是例舉蓋部 317 的結構的平面圖。多個波導管 321 係並列設置且彼此平行地延伸。波導管 321 具有槽縫 323，使得微波從該槽縫 323 洩漏出。槽縫 323 係位於並列設置的波導管 321 之面對另一波導管的各側上。為了防止處理用氣體流入波導管 321 中，槽縫 323 係覆蓋有透射微波的電介質板 324。即使在待處理基板的面積大的情況下，也可以藉由並列設置多個波導管 321，並且由這些波導管 321 所夾住的空間中產生微波放電，以使電漿密度均勻。再者，藉由在波導管 321 之間的該空間中設置電力係

從微波電源 328 而被供應至其的多個電漿產生器 327，並且藉由利用功率放大器 329 及控制電路 330 來控制電漿產生器 327 以使電漿穩定，可以使電漿密度均勻。有了這種結構，可以對例如具有 730 mm x 920 mm 之尺寸的玻璃基板、或者具有一邊長超過 1 m 的玻璃基板進行處理。

圖 7 例舉電漿產生器 327 的結構。由石英等構成的氣體噴嘴 331 連接到氣體供應機構 312。在氣體噴嘴 331 的外側上設置有微波電力被供應到那裡的放電電極 332。對氣體噴嘴 331 供應諸如氬之不被沉積且具有低崩潰電壓氣體，並且對放電電極 332 供應電力，以進行無電極放電。在氣體噴嘴 331 中所產生的電漿係擴散到噴嘴的外面。藉由將該電漿產生器 327 設置在處理室中，在此所產生的電漿觸發放電。準備探針 333 來檢查電漿，且例如使用朗繆爾探針。該監視值 (monitored value) 係經由功率放大器 329 而被輸入到控制電路 330。

圖 8 例舉設有多個處理室的串列型的多室微波電漿 CVD 設備的一個例子。該設備具有第一處理室 302、第二處理室 303 及第三處理室 304 係串聯連接於其中的結構，第一處理室 302 和第三處理室 304 各自具有裝載/卸載室 301。各處理室之間被閘閥 307 所分開。p 型半導體層係形成於第一處理室 302 中，i 型半導體層係形成於第二處理室 303 中，且 n 型半導體層係形成於第三處理室 304 中。

氣體供應機構 312 和排氣機構 310 連接到各處理室，使得各處理室內的空氣能夠用惰性氣體或氮氣來予以取代

，並且處理用氣體能夠流動於大約等於或大於 1×10^2 Pa 且等於或小於 1×10^5 Pa 的壓力下。因為利用此設備的膜形成係實施於上述壓力下，所以排氣機構 310 較佳具有高的吸氣及排氣能力。在排氣機構 310 和各處理室之間設置有切換閥 311，並且也可以利用切換閥 311 來控制排氣速度。

氣體供應機構 312 包含汽缸 313、閥 314、流量控制器 315 等等，汽缸 313 係填充有諸如半導體材料氣體或稀釋氣體的處理用氣體。氣體供應機構 312p 連接到第一處理室 302，且供應 p 型半導體層用氣體。氣體供應機構 312i 連接到第二處理室 303，且供應 i 型半導體層用氣體。氣體供應機構 312n 連接到第三處理室 304，且供應 n 型半導體層用氣體。氣體供應機構 312h 供應氫，且氣體供應機構 312f 供應被用來清洗處理室之內部的蝕刻氣體，並且氣體供應機構 312h 和氣體供應機構 312f 係由處理室所共線分享的。

各處理室中具有電漿產生機構 305。電漿產生機構 305 包括在處理室內產生電漿的振盪器。例如電漿產生機構 305 包含微波電源、微波放大器和將微波載入於處理室的波導管等。各處理室具有一個或多個電漿產生機構 305。為了使形成於基板之上的膜可以均勻，可依據待處理基板而決定電漿產生機構 305 的數目。

有了圖 8 的串列型多室微波電漿 CVD 設備，可以連續處理多個待處理基板。

在具有這種結構的電漿 CVD 設備中，將處理用氣體

（反應氣體）供應至其中裝載有基板的處理室內，並且經由波導管之與基板相對的槽縫而將微波供應入處理室內。然後，產生電漿，以便在基板之上形成微晶半導體的半導體層。

在利用具有上述結構的電漿 CVD 設備形成微晶半導體的膜的情況下，較佳的是當在處理室內產生電漿時係使用氮。換言之，較佳在供應用來產生電漿的電力之前先供應氮。雖然氮具有為在所有的氣體中最高之電離能的 24.5 eV 的電離能，但是在比該電離能之位準還低一點兒的大約 20 eV 的位準中具有次穩定狀態。因此，對於放電期間的電離，需要僅約 4 eV，其係在電離能與次穩定狀態間之位準的差值，藉以保持穩定的放電。此外，氮的崩潰電壓在所有的氣體中係最低的。依據這種特性，在大氣壓力或次大氣壓力下，氮可以穩定性地維持電漿。此外，因為可以產生均勻的電漿，所以即使在沉積微晶半導體層於其之上的基板的面積增大時，也可以沉積均勻的膜。

在形成 PIN 接面作為由半導體層所構成的光電轉換層的結構的情況下，較佳在微波電漿 CVD 設備中具有用於個別之微晶半導體層的處理室。在此情況下，首先，將第一處理用氣體（反應氣體）供應入待處理基板（其變形成有第一電極於其之上的基板）被裝載於其中的第一處理室 302 內，並且經由設置在與基板相對的波導管中的槽縫而將微波供應入第一處理室 302 內。然後，產生電漿，且在基板之上形成第一微晶半導體層（p 型半導體層）。接

著，將該基板以不暴露於空氣的方式從第一處理室 302 轉移到第二處理室 303，將第二處理用氣體（反應氣體）供應入該基板被裝載於其中的第二處理室 303 內，且同樣地供應微波來產生電漿，使得在第一微晶半導體層之上形成第二微晶半導體層（i 型半導體層）。然後，將該基板以不暴露於空氣的方式從第二處理室 303 轉移到第三處理室 304，將第三處理用氣體（反應氣體）供應入該基板被裝載於其中的第三處理室 304 內，且同樣地供應微波來產生電漿，而在第二微晶半導體層之上形成第三微晶半導體層（n 型半導體層）。

或者，也可以在處理室內連續形成 p 型半導體層、i 型半導體層以及 n 型半導體層。在該情況下，爲了減少 i 型半導體層所含有的 p 型雜質的量，也可以在 p 型半導體層和 i 型半導體層的形成之間停止放電，且可使諸如矽烷之高度反應的氣體流動而取代處理室內的大氣。爲了除去處理室內的殘留物，較佳在進行各半導體層的形成之後清洗處理室的內部。較佳以下面的電漿清洗法來清洗處理室的內部。在電漿清洗之後，可以使諸如矽烷的高度反應氣體流動來去除處理室內的殘留雜質。

對用來形成半導體層的處理室供應蝕刻氣體而進行電漿清洗。作爲蝕刻氣體，可以使用三氟化氮（ NF_3 ）、六氟化硫（ SF_6 ）等。在蝕刻之後，較佳利用矽膜來覆蓋處理室之內壁，以便降低留在處理室內之諸如氟等殘留成分的影響。藉由將矽烷供應於處理室內以產生電漿，而形成

該矽膜。注意，對用來形成具有雜質的半導體層的處理室來說，也可以利用具有雜質的半導體膜來覆蓋處理室之內壁。例如，對形成 p 型半導體層於其中的處理室之內壁，可以利用 p 型半導體薄膜來進行覆蓋。因此，在電漿清洗之後，藉由利用矽等的膜來覆蓋處理室之內壁，可以減少氣體從處理室之壁面中釋放出去。除此之外，藉由供應矽烷來產生電漿，留在處理室內的氧、水分等與矽烷起反應而被排空於處理室之外，因此可以提高處理室內的清潔程度。以類似的方式，在形成各半導體層之前，藉由使矽烷流入處理室內，可以提高處理室內的清潔程度。

注意，可以依據層疊的層的數量來設定處理室的數量。例如，如圖 1B 所示，在 p 型半導體層 14 與 i 型半導體層 16 之間設置 p⁻型半導體層 15 的情況中，可以額外地設置處理室。在形成 p⁻型半導體層 15 的情況中，作為處理用氣體，與矽烷一起被供應的乙硼烷的濃度可以被控制為大約低於 1 ppm，或者，可以利用自摻雜（self-doping）法作為替換方法。自摻雜係指如下方法：藉由利用具有 p 型雜質的半導體來覆蓋處理室之內壁，因而在膜形成期間中引入微量的 p 型雜質（諸如硼），使得可以形成 p⁻型半導體層 15。

藉由將矽烷（在將雜質添加於微晶半導體層的情況中，額外使用摻雜氣體）和為稀釋氣體的氫及/或稀有氣體混在一起，且利用高密度電漿，以形成微晶半導體層。因為矽烷以氫及/或稀有氣體而被稀釋為 10 倍至 2000 倍所

以需要大量的氫及/或稀有氣體。因此，在微晶半導體膜的膜形成期間所供應的氣體可以被收集而被再次利用。圖9顯示應用於電漿 CVD 設備的氣體淨化循環器 334 的一個例子。

氣體淨化循環器 334 收集且淨化諸如矽烷之半導體材料或諸如氫之稀有氣體。第二處理室 303 中的處理用氣體係藉由由循環器所構成的排空機構 310 來予以抽吸，並且從排空機構 310 中被排出作為使用過的氣體。在以過濾器 335 自其中去除細微粒子之後，使用過的氣體被儲存在收集氣體容器 336 中。在使用過的氣體被儲存在收集氣體容器 336 中之後，氣體藉由升壓器 337 來予以升壓，並且在該氣體中，僅僅諸如氫之稀有氣體係以分離器 338 來予以分離。作為分離器 338 的系統，能夠應用膜分離、吸附分離、吸收分離、低溫分離（cryogenic separation）等等。被分離和淨化的氣體被儲存在填充容器 339 中。儲存在填充容器 339 中的氣體之壓力係以壓力調整器 340 而被調整為預定的壓力，而後被供應到氣體供應機構 312 的流量控制器 315 的上流側。以這樣的方式再次利用處理用氣體可以使減少微晶半導體所需要的處理用氣體的消耗成為可能。換言之，藉由再次利用諸如氫之稀有氣體，可以減少製造光電轉換裝置之能量的消耗，且可以減少二氧化碳的排放。

藉由利用這種設備所形成的微晶半導體膜可以在大面積基板上均勻性地沉積，並且可以構成在該基板之上使多

個單位單元串聯連接的集成型光電轉換裝置。以下概略地說明該程序。

圖 10A 和 10B 以及圖 11A 和 11B 顯示光電轉換裝置的製造步驟，其中，在具有絕緣表面的基板之上設置多個光電轉換單位單元，並且在基板之上使各光電轉換單位單元串聯連接。在基板 10 之上形成第一電極 12。第一電極 12 藉由開口 M_0 至 M_n 而被分成多個絕緣的區域（圖 10A）。藉由在基板 10 的整個表面之上形成導電膜，而後依據開口圖案來蝕刻該導電膜，或者利用諸如雷射光之能量射束來直接處理該導電膜，以形成開口 M_0 至 M_n 。在藉由雷射處理來處理在基板 10 之上所形成的導電膜、半導體膜以及絕緣膜的情況中，較佳藉由利用細微處理用之光學系統來集中雷射光以進行該處理。如上所述，為了有效率地處理大面積基板，藉由將雷射光集中成線形形狀及以脈衝雷射光一次或多次地實施照射來形成加長的開口圖案。

在第一電極 12 中形成開口 M_0 至 M_n 之後，形成用做為光電轉換層的半導體層。圖 10A 例示從第一電極 12 側按照該順序而形成 p 型半導體層 14、i 型半導體層 16、n 型半導體層 18 的情況。至於光電轉換層的結構，可以替換地使用圖 1A 和 1B 以及圖 2A 和 2B 所例示的結構。較佳藉由利用圖 3 所例示之設有多個處理室的多室微波電漿 CVD 設備來形成光電轉換層。有了具有該結構的電漿 CVD 設備，可以以不暴露於大氣的方式連續地形成光電轉換層。

在光電轉換層中形成開口 C_1 至 C_n (圖 10B)。開口 C_1 至 C_n 貫穿 p 型半導體層 14、i 型半導體層 16、及 n 型半導體層 18，並且被形成而使得第一電極 12 的頂面或者側面暴露出。開口 C_1 至 C_n 係形成有預定間隔於其間且分別與開口 M_0 至 M_n 相鄰接。也可以藉由利用雷射處理來進行該步驟。

第二電極 20 係藉由開口 S_1 至 S_n 而被分離，並且經由開口 C_1 至 C_n 而與第一電極 12 電連接 (圖 11A)。開口 S_1 至 S_n 係形成有預定間隔於其間且分別與開口 C_1 至 C_n 相鄰接。也可以藉由利用雷射處理來進行該步驟。在進行雷射處理的情況下，當對第二電極 20 使用具有昇華特性的鉻時，選擇性處理變得容易。

據此，能夠形成多個在第一電極 12 和第二電極 20 之間具有光電轉換層的單位單元，而且可以獲得各單位單元與其分別相鄰的單位單元串聯連接的集成型結構。

例示出如下結構：在第二電極 20 之上設置取出電極 22，且由保護膜 24 所覆蓋，並且設置保護膜 25 於其上 (圖 11B)。保護膜 25 具有三層的結構，並且乙烯-醋酸乙烯酯 (EVA) 層 26 為當被加熱時會熔解的黏合劑層。鋁箔 27 是用來阻擋濕氣的層，其用來防止水蒸氣從外部進入。外層表面膜 28 係使用聚對苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 等來予以形成。如上所述，可以獲得到其中多個單位單元在基板 10 之上互相連接的光電轉換裝置。

下面，參照圖 12A 至 12C 以及圖 13 來說明其中藉由

印刷法以形成絕緣圖案或導電圖案的光電轉換裝置的製造步驟。在基板 101 之上設置透光電極層 102。或者，準備設有透光電極層 102 的基板（圖 12A）。透光電極層 102 係由氧化銦錫合金（ITO）、氧化鋅（ZnO）、氧化錫（ SnO_2 ）、ITO-ZnO 合金等所構成而具有 40 nm 至 200 nm（較佳為 50 nm 至 100 nm）之厚度。透光電極層 102 的薄片電阻（sheet resistance）可以為約 $20 \Omega/\square$ 至 $200 \Omega/\square$ 。

或者，作為透光電極層 102，也可以使用含有導電高分子（也稱為導電聚合物）的導電組成物。當形成導電組成物之薄膜作為透光電極層 102 時，此薄膜較佳具有等於或小於 $10000 \Omega/\square$ 之薄片電阻，以及相對於波長為 550 nm 之光具有等於或大於 70% 的透光率，導電組成物所含有的導電高分子的電阻較佳等於或小於 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 。作為導電高分子，可以使用所謂的 π 電子共軛高分子。例如，可以使用聚苯胺及/或其衍生物、聚吡咯及/或其衍生物、聚噻吩及/或其衍生物、以及由這些中的兩種以上所構成的共聚物等。

作為共軛類導電高分子的具體例子，可以使用聚吡咯、聚（3-甲基吡咯）、聚（3-丁基吡咯）、聚（3-辛基吡咯）、聚（3-癸基吡咯）、聚（3,4-二甲基吡咯）、聚（3,4-二丁基吡咯）、聚（3-羥基吡咯）、聚（3-甲基-4-羥基吡咯）、聚（3-甲氧基吡咯）、聚（3-乙氧基吡咯）、聚（3-辛氧基吡咯）、聚（3-羧基吡咯）、聚（3-甲基-4-羧基吡咯）、聚（N-甲基吡咯）、聚噻吩、聚（3-甲基噻

吩)、聚(3-丁基噻吩)、聚(3-辛基噻吩)、聚(3-癸基噻吩)、聚(3-十二烷基噻吩)、聚(3-甲氧基噻吩)、聚(3-乙氧基噻吩)、聚(3-辛氧基噻吩)、聚(3-羧基噻吩)、聚(3-甲基-4-羧基噻吩)、聚(3,4-乙烯二氧噻吩)、聚苯胺、聚(2-甲苯胺)、聚(2-辛基苯胺)、聚(2-異丁基苯胺)、聚(3-異丁基苯胺)、聚(2-苯胺磺酸)、聚(3-苯胺磺酸)等。

可以將上述導電高分子的任一者單獨地使用作為用於透光電極層之導電組成物，或者，可以使用添加有機樹脂於其中之上述導電高分子的任一者，以便調整導電組成物的特性。

作為有機樹脂，只要該樹脂能夠與導電高分子共處或者混合及分散於導電高分子中，就可以使用熱固性樹脂、熱塑性樹脂、可光硬化樹脂。例如，可以使用：聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚對苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等聚酯類樹脂；聚醯亞胺、聚醯胺-醯亞胺等聚醯亞胺類樹脂；聚醯胺 6、聚醯胺 66、聚醯胺 12、聚醯胺 11 等聚醯胺樹脂；聚偏二氟乙烯、聚氟化乙烯、聚四氟乙烯、乙烯-四氟乙烯共聚物、聚含氯三氟乙烯等氟樹脂；聚乙烯醇、聚乙烯醚、聚乙烯醇縮丁醛、聚乙酸乙烯酯、聚氯乙烯等乙烯樹脂；環氧樹脂；二甲苯樹脂；芳族聚醯胺樹脂；聚氨酯類樹脂；聚脲類樹脂；蜜胺樹脂；酚醛類樹脂；聚醚；丙烯酸類樹脂；或其共聚物等。

此外，可以對導電組成物摻雜受體摻雜劑或施體摻雜

劑，使得共軛導電高分子中的共軛電子的氧化還原電位可以被改變，以便調整導電組成物的導電率。

作為受體摻雜劑，可以使用鹵素化合物、路易士酸（Lewis acid）、質子酸（protonic acid）、有機氰化合物、有機金屬化合物等。作為鹵素化合物，可以舉出氯、溴、碘、氯化碘、溴化碘、氟化碘等例子。作為路易士酸，可以舉出五氟化磷、五氟化砷、五氟化銻、三氟化硼、三氯化硼、三溴化硼等例子。作為質子酸，可以舉出：鹽酸、硫酸、硝酸、磷酸、硼氟化氫酸、氟化氫酸、過氯酸等無機酸；以及有機羧酸、有機磺酸等有機酸。作為有機羧酸以及有機磺酸，可以使用所述羧酸化合物以及磺酸化合物。作為有機氰化合物，可以使用在共軛鍵中包括兩個以上的氰基的化合物。例如，可以應用四氰基乙烯、四氰基乙烯氧化物、四氰基苯、四氰基對醌二甲烷、四氰基氮雜萘等。

作為施體摻雜劑，可以使用鹼金屬、鹼土金屬、三級胺化合物等。

可以藉由使導電組成物溶解於水或有機溶劑（例如，醇類溶劑、酮類溶劑、酯類溶劑、碳化氫類溶劑、芳香類溶劑等）並且利用濕式程序來形成用做為透光電極層的薄膜。對溶解導電組成物的溶劑沒有特別的限制，可使用使上述導電高分子及有機樹脂等高分子樹脂化合物溶解的溶劑。例如，可使導電組成物溶解於水、甲醇、乙醇、碳酸丙烯酯、N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺

、環己酮、丙酮、甲乙酮、甲異丁酮、甲苯等中或者由這些構成的混合溶劑中。

可以在如上述那樣使導電組成物溶解於溶劑中之後，利用塗佈法、塗敷法、液滴噴射法（也稱為噴墨法）、印刷法等濕式程序，以形成其膜。當要使溶劑乾燥時，可以進行熱處理，或者可以在減壓下進行。在有機樹脂是熱固性樹脂的情況下，還可以進行加熱處理，在有機樹脂是可光硬化樹脂的情況下時，可進行光照射處理。

此外，透光電極層 102 可以藉由利用複合透光導電材料來予以形成，該複合透光導電材料含有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現電子接收性質的金屬氧化物。在此複合透光導電材料中，使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現電子接收性質的金屬氧化物複合化，可以使電阻率等於或小於 $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 。注意，“複合”並非僅意味著將兩種材料混合在一起之狀態，而且也意味著藉由混合多個材料，電荷可以被傳輸於該多個材料之間的狀態。

複合透光導電材料係藉由複合第一有機化合物和無機化合物而被獲得到的。作為使用於複合透光導電材料的第一有機化合物，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、高分子化合物（低聚物、樹狀聚合物、聚合物等）等。注意，作為使用於該複合材料的第一有機化合物，較佳使用電洞傳輸性高的有機化合物。明確地說，較佳使用具有大於或等於 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ 之電

洞遷移率的物質。但是，只要是具有電洞傳輸性高於電子傳輸性的物質，就可以使用這些物質。

作為可以使用於複合材料的第一有機化合物，可以使用以下例示的有機化合物。作為芳香胺化合物，可以使用 4, 4'-雙[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]聯苯（縮寫：NPB）、4, 4'-雙[N-(3-甲基苯)-N-苯基氨基]聯苯（縮寫：TPD）、4, 4', 4''-三(N,N-二苯基氨基)三苯胺（縮寫：TDATA）、4, 4', 4''-三[N-(3-甲基苯)-N-苯基氨基]三苯胺（縮寫：MTDATA）等。

此外，藉由使用下面所示的有機化合物，可以獲得在 450 nm 至 800 nm 的波長區域中沒有吸收峰值的複合材料。另外，同時可以使電阻率等於或小於 $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ ，典型上為 $5 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 至 $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

作為包含於在 450 nm 至 800 nm 的波長區域中沒有吸收峰值的複合材料中的芳香胺，可以使用 N,N'-二(對-甲苯基)-N,N'-二苯基-對-苯二胺（縮寫：DTDPPA）、4,4'-雙[N-(4-二苯基氨基苯基)-N-苯基氨基]聯苯（縮寫：DPAB）、4,4'-雙(N-{4-[N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基]苯基}-N-苯基氨基)聯苯（縮寫：DNTPD）、1,3,5-三[N-(4-二苯基氨基苯基)-N-苯基氨基]苯（縮寫：DPA3B）等。

此外，作為可以使用於在 450 nm 至 800 nm 的波長區域中沒有吸收峰值的複合材料的噁唑衍生物，明確地說，可以使用 3-[N-(9-苯基噁唑-3-基)-N-苯基氨基]-9-苯基

吩嗪（縮寫：PCzPCA1）、3,6-雙[N-（9-苯基吩嗪-3-基）-N-苯基氨基]-9-苯基吩嗪（縮寫：PCzPCA2）、3-[N-（1-萘基）-N-（9-苯基吩嗪-3-基）氨基]-9-苯基吩嗪（縮寫：PCzPCN1）等。

此外，還可以使用4,4'-二（N-吩嗪基）聯苯（縮寫：CBP）、1,3,5-三[4-（N-吩嗪基）苯基]苯（縮寫：TCPB）、9-[4-（N-吩嗪基）]苯基-10-苯基蒽（縮寫：CzPA）、2,3,5,6-三苯基-1,4-雙[4-（N-吩嗪基）苯基]苯等。

此外，作為可以使用於在450 nm至800 nm的波長區域中沒有吸收峰值的複合材料的芳香烴，例如可以舉出9,10-二（萘-2-基）-2-叔-丁基蒽（縮寫：t-BuDNA）、9,10-二（萘-1-基）-2-叔-丁基蒽、9,10-雙（3,5-二苯基苯基）蒽（縮寫：DPPA）、9,10-二（4-苯基苯基）-2-叔-丁基蒽（縮寫：t-BuDBA）、9,10-二（萘-2-基）蒽（縮寫：DNA）、9,10-二苯基蒽（縮寫：DPAnth）、2-叔-丁基蒽（縮寫：t-BuAnth）、9,10-二（4-甲基萘-1-基）蒽（縮寫：DMNA）、2-叔-丁基-9,10-雙[2-（萘-1-基）苯基]蒽、9,10-雙[2-（萘-1-基）苯基]蒽、2,3,6,7-四甲基-9,10-二（萘-1-基）蒽、2,3,6,7-四甲基-9,10-二（萘-2-基）蒽、9,9'-二蒽基、10,10'-二苯基-9,9'-二蒽基、10,10'-二（2-苯基苯基）-9,9'-二蒽基、10,10'-雙[(2,3,4,5,6-戊苯)苯基]-9,9'-二蒽基、蒽、並四苯、紅熒烯、二萘嵌苯、2,5,8,11-四（叔-丁基）二萘嵌苯等例子。此外，還可以使

用並五苯、暈苯等。特別是，較佳使用具有等於或大於 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ 之電洞遷移率且具有碳原子為 14 至 42 的芳香烴。

注意，可以使用於在 450 nm 至 800 nm 的波長區域中沒有吸收峰值的複合材料的芳香烴還可以具有乙烯基骨架 (skeleton)。作為具有乙烯基骨架的芳香烴，例如可以應用 4,4'-雙(2,2-二苯基乙烯基)聯苯(縮寫：DPVBi)、9,10-雙[4-(2,2-二苯基乙烯基)苯基]蒽(縮寫：DPVPA)等。

此外，還可以使用高分子化合物，諸如聚{4-[N-(4-二苯氨基苯)-N-苯基]氨基苯乙烯}(縮寫：PStDPA)、聚{4-[N-(9-噁唑-3-基)-N-苯基氨基]苯乙烯}(縮寫：PStPCA)、聚(N-乙烯基噁唑)(縮寫：PVK)、聚(4-乙烯基三苯胺)(縮寫：PVTPA)等。

此外，作為用於複合材料的無機化合物，較佳使用過渡金屬氧化物。而且，較佳使用屬於元素週期表中的第 4 族至第 8 族的金屬的氧化物。明確地說，較佳使用氧化鈮、氧化鋱、氧化鉭、氧化鉻、氧化鉬、氧化鎢、氧化錳以及氧化銻，因為它們具有高電子接收性質。其中，較佳特別使用氧化鉬，因為它在大氣中也穩定且其吸濕性低，且其容易處理。

注意，含有複合材料之層的製造方法並不局限於濕式程序或乾式程序，而是可以使用任何方法。例如，可以藉由上述有機化合物和無機化合物的共同蒸鍍，來製造含有

複合材料的層。注意，在利用蒸鍍法製造含有複合材料的層的情況下，從製造過程的方面來看，較佳使用氧化鋁，因為氧化鋁在真空中容易蒸發。此外，還可以藉由塗敷含有上述有機化合物和金屬醇鹽的溶液並進行焙烤，以製造含有複合材料的層。作為塗施該溶液之方法，可以採用噴墨法、旋塗法等。

藉由選擇包含於複合材料中的有機化合物的種類，可以獲得到在 450 nm 至 800 nm 的波長區域中沒有吸收峰值的複合材料。因此，在用於自發光型發光裝置的情況下，可以不吸收來自發光區域的發光且有效地透過光，而提高外部取光效率。此外，也可以不吸收來自背光燈的光且有效地透過光，所以可以提高外部取光效率。此外，含有複合材料的層耐彎曲性能好。也就是說，在使用可撓性基板來製造光電轉換裝置的情況下，可以適宜地使用含有該複合材料的層。

雖然 ITO 膜適合用作為透光電極層 102，但是，ITO 膜容易受到電漿的損傷。然而，在此實施例模式中的微波電漿 CVD 方法中，因為電子溫度低，所以可以抑制電極材料的退化。不用說，為了避免 ITO 膜的退化，在 ITO 膜之上形成 SnO_2 膜或 ZnO 膜是很有趣的。含有 1 wt% 至 10 wt% 的鎵 (Ga) 的 ZnO ($\text{ZnO}:\text{Ga}$) 膜具有高的光透射率，而且適合形成在 ITO 膜之上。作為其組合的一個實例，當將 ITO 膜形成為 50 nm 至 60 nm 的厚度，並且在其上形成厚度為 25 nm 的 $\text{ZnO}:\text{Ga}$ 膜時，可以防止光透射性的

劣化，而且可以獲得令人滿意的光透射性。在此疊層膜中，可以獲得 $120 \text{ } \Omega / \square$ 至 $150 \text{ } \Omega / \square$ 的薄片電阻。

光電轉換層 103 係使用藉由上述微波電漿 CVD 法所製造的微晶半導體來予以構成。作為微晶半導體的典型例子，除了微晶矽鍺半導體或微晶碳化矽之外，還有使用 SiH_4 氣體做為原料所製造的微晶矽半導體。光電轉換層 103 包括半導體接面。在此實施例模式中的微波電漿 CVD 法中，因為電子溫度低，所以可抑制各接面介面處的損傷，而且可以形成具有令人滿意的半導體接面的光電轉換層。

圖 12A 例示光電轉換層 103 中從透光電極層 102 側層疊有 p 型半導體層 103a、i 型半導體層 103b、n 型半導體層 103c 的狀態的一個例子。各半導體層的厚度可以被設定如下：p 型半導體層 103a 的厚度為 10 nm 至 20 nm ；i 型半導體層 103b 的厚度為 $0.1 \mu\text{m}$ 至 $10 \mu\text{m}$ 、較佳為 $0.5 \mu\text{m}$ 至 $5 \mu\text{m}$ 、更佳為 $1 \mu\text{m}$ 至 $3 \mu\text{m}$ ；及 n 型半導體層 103c 的厚度為 20 nm 至 60 nm 。

也可以在層疊有 p 型半導體層 103a、i 型半導體層 103b、n 型半導體層 103c 的狀態下、或者在層疊有 p 型半導體層 103a、i 型半導體層 103b 的狀態下，進行藉由對這些微晶半導體層照射雷射光以提高結晶性的處理。作為對微晶半導體層照射的雷射光，可以使用紫外光、可見光、或者紅外光。作為能夠發射紫外光、可見光、或者紅外光的雷射振盪器，可以使用 KrF、ArF、XeCl、Xe 等準分

子雷射振盪器；He、He-Cd、Ar、He-Ne、HF 等氣體雷射振盪器；利用在 YAG、GdVO₄、YVO₄、YLF、YAlO₃ 等結晶中摻雜有 Cr、Nd、Er、Ho、Ce、Co、Ti 或 Tm 的結晶的固體雷射振盪器；GaN、GaAs、GaAlAs、InGaAsP 等半導體雷射振盪器；二極體雷射器等。典型上，使用具有波長等於或小於 400 nm 的準分子雷射光、YAG 雷射的二次諧波或三次諧波。例如，利用具有重複率為約 10 Hz 至 1000 Hz 的脈衝雷射光，且利用光學系統而將該雷射光束集中為 100 mJ/cm² 至 500 mJ/cm²，並且以 90% 至 95% 的重疊率來進行傳遞，而對半導體層表面進行掃描。另外，較佳使用能夠連續振盪的固體雷射器，並且應用基波的二次諧波至四次諧波。典型地，可以應用 Nd:YVO₄ 雷射器（基波為 1064 nm）的二次諧波（532 nm）或三次諧波（355 nm）。在利用連續振盪的雷射器之情況下，利用非線性光學元件將從輸出功率為 10 W 的連續振盪的 YVO₄ 雷射器中發射出的雷射光轉換為諧波。可以藉由將 YVO₄ 晶體和非線形光學元件設置於共振器中，以發射諧波。然後，較佳藉由光學系統來形成在照射面具有矩形形狀或橢圓形形狀的雷射光，而且以此雷射光來照射物體。此時，需要約 0.01 MW/cm² 至 100 MW/cm²（較佳為 0.1 MW/cm² 至 10 MW/cm²）的能量密度。然後，半導體膜可以以相對於雷射光約 10 cm/s 至 2000 cm/s 的速度移動而且被照射。

當利用這種微晶半導體材料來形成 PIN 接面時，可以獲得到約 0.4 V 至 1 V 的開路電壓。當藉由使用該 PIN 接

面做為光電轉換層的一個單位來層疊多個光電轉換層於其中的疊層結構（也被稱為串聯結構（tandem structure））時，可以增加開路電壓。

為了在一個基板之上形成多個單元元件，藉由利用雷射處理法來形成貫穿光電轉換層 103 和透光電極層 102 的開口 C_0 至 C_n （圖 12B）。開口 C_0 、 C_2 、 C_4 、 $\dots$ 、 C_{n-2} 、 C_n 為供絕緣用的開口，且被設置用來形成單位單元，而同時開口 C_1 、 C_3 、 C_5 、 $\dots$ 、 C_{n-1} 為供透光電極和背面電極之間的連接用的開口。藉由在層疊透光電極層 102 和光電轉換層 103 於其中的狀態下進行雷射處理，可以避免在處理時透光電極層和基板分離。

將透光電極層 102 分成透光電極 T_1 至 T_n ，而將光電轉換層 103 分成 K_1 至 K_n ，填充開口 C_0 、 C_2 、 C_4 、 $\dots$ 、 C_{n-2} 、 C_n ，並且形成覆蓋該等開口 C_0 、 C_2 、 C_4 、 $\dots$ 、 C_{n-2} 、 C_n 的上端部分的絕緣樹脂層 Z_0 至 Z_n （圖 12C）。絕緣樹脂層 Z_0 至 Z_n 藉由絲網印刷法，利用絕緣樹脂材料，諸如丙烯酸類、酚醛類、環氧類、聚醯亞胺類等來予以形成。例如，藉由絲網印刷法來形成絕緣樹脂圖案，使得以樹脂組成物來填充開口 C_0 、 C_2 、 C_4 、 $\dots$ 、 C_{n-2} 、 C_n ，在該樹脂組成物中環己烷、異佛樂酮(isophorone)、高電阻碳黑、氧相二氧化矽、分散劑、消泡劑、以及均染劑與苯氧基樹脂相混合。在形成印刷圖案之後，在 160°C 的烤箱中進行二十分鐘熱硬化，而獲得絕緣樹脂層 Z_0 至 Z_n 。

接著，形成背面電極 E_0 至 E_n 。背面電極 E_0 至 E_n 係

由導電材料所形成（圖 13）。在此情況下，背面電極 E_0 至 E_n 可以是藉由濺射法或真空蒸鍍法之由鋁、銀、鉬、鈦、鉻等所構成的層，或者背面電極 E_0 至 E_n 可以利用導電樹脂材料來予以形成。在利用導電樹脂材料來形成背面電極 E_0 至 E_n 的情況下，可以藉由絲網印刷法、噴墨法（液滴噴射法）、分配器方法等而直接形成預定的圖案。作為導電組成物，可以使用以 Ag （銀）、 Au （金）、 Cu （銅）、 W （鎢）、 Al （鋁）等金屬粒子為主要成分的組成物。在利用大面積基板來製造光電轉換裝置的情況下，較佳使背面電極 E_0 至 E_n 的電阻降低。因此，較佳使用一組成物，在此組成物中，具有低電阻之金、銀、或銅中的任何一導電粒子被溶解或分散於溶劑中做為主要材料。更佳的是，可以使用低電阻的銀或銅。此外，為了比導電材料充分地填充到被雷射處理的開口 C_1 、 C_3 、 C_5 、 $\dots$ 、 C_{n-1} ，較佳使用具有導電粒子之具有 5 nm 到 10 nm 的平均粒徑的奈米膏。

或者，也可以藉由噴射含有由導電材料所形成且被另一導電材料所覆蓋的粒子的組成物，而形成背面電極 E_0 至 E_n 。例如，可以使用如下導電粒子，其係由被 Ag 所覆蓋之 Cu 所構成，且係設有由 Ni 或 NiB （硼化鎳）所構成在 Cu 和 Ag 之間的緩衝層。至於溶劑，使用諸如像是醋酸丁酯之酯類、異丙醇之醇類、丙酮等的有機溶劑。藉由控制溶液的濃度，並且藉由加入表面活性劑等，以適當地調整表面張力和黏度。

使用於噴墨法中的噴嘴的直徑較佳為 $0.02\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ （更佳為等於或小於 $30\mu\text{m}$ ），並且從該噴嘴所噴射出的組成物的噴射量較佳為 0.001 pl 至 100 pl （更佳為等於或小於 10 pl ）。有兩種液滴噴射法，隨選（on-demand）型和連續型，且可以使用其中的任何一種。此外，至於在噴墨法中所使用的噴嘴，有壓電型和加熱型，壓電型利用壓電體之藉由電壓施加而改變物質的形狀之特性，而在加熱型中，藉由設置在即將被噴射之噴嘴中的加熱器來使組成物沸騰，可以使用它們的任何一種。為了將液滴滴落在所想要的地方上，使待處理物和噴嘴的噴射開口之間的距離為盡可能短，該距離較佳為約 0.1 mm 至 3 mm （更佳為等於或小於 1 mm ）。噴嘴和待處理物的其中之一移動，而同時保持其間的距離，使得所想要的圖案被繪出。

可以在減壓下進行噴射導電組成物的步驟，這是因為在噴射組成物到達待處理物之前，該組成物的溶劑被揮發，因而可以省略或縮短後續的乾燥和焙烤步驟。此外，藉由在含有導電材料的組成物的焙烤步驟中，積極地使用其中氧具有 10% 至 30% 的分壓之氣體，可以降低形成背面電極 E_0 至 E_n 的導電膜的電阻率，並且可以使該導電膜薄化及平坦化。

在噴射組成物之後，藉由雷射光照射、快速熱退火、使用加熱爐的加熱等，在常壓或減壓下進行乾燥步驟和焙烤步驟中的其中一個或兩個。儘管乾燥和焙烤步驟都是熱處理，但是，例如，乾燥是在 100°C 的溫度下進行 3 分鐘

，焙烤是在 200℃ 至 350℃ 的溫度下進行 15 分鐘至 120 分鐘。經由此步驟，使組成物中的溶劑揮發或者化學性地去除分散劑，藉由使周圍的樹脂硬化及收縮，使得加速導電粒子的熔合和熔接。在氧氛圍、氮氛圍、或者大氣的氛圍下進行此步驟。但是，較佳在氧氛圍下進行該步驟，這是因為分解或分散金屬元素於其中的溶劑很容易被去除之故。

奈米膏具有分散或溶解在有機溶劑中的導電粒子，該等導電粒子具有 5 nm 至 10 nm 的粒徑，還包括分散劑及被稱為黏合劑的熱硬化樹脂。黏合劑具有避免在焙烤期間發生裂縫或不均勻焙烤的功能。藉由乾燥步驟或者焙烤步驟，同時進行有機溶劑的蒸發、分散劑的分解和除去、以及藉由使用黏合劑的硬化收縮，據此，使奈米粒子彼此熔合及/或熔接而硬化。那時，奈米粒子生長到幾十奈米至一百幾十奈米。使鄰近的生長粒子彼此熔合及/或熔接而互相鏈結，以形成金屬鏈（metal chain）。另一方面，剩下的有機成分（大約 80% 至 90%）的大部分被擠出到該金屬鏈的外部，因此，形成含有該金屬鏈的導電膜、以及含有覆蓋導電膜之外側表面之有機成分的膜。在含有氮和氧的氛圍下焙烤奈米膏時，由於在空氣中所含的氧與在含有有機成分的膜中所含的碳、氫等起反應，所以可以去除含有有機成分的膜。此外，在焙烤氛圍中並不含氧的情況中，可以另行利用氧電漿處理等來去除含有有機成分的膜。如上所述，藉由在含有氮和氧的氛圍下焙烤奈米膏或者

在乾燥之後進行氧電漿處理，以去除含有有機成分的膜；因此，導電膜的平坦化、薄化以及降低電阻係可能的。注意，由於藉由在減壓下噴射含有導電材料的組成物以使組成物中的溶劑揮發，所以可以縮短後續的熱處理（乾燥或焙烤）的時間期間。

這樣的背面電極與光電轉換層的 n 型半導體層 103c 相接觸，此接觸為歐姆接觸。為了進一步降低接觸電阻， n 型半導體層 103c 可以是由微晶半導體所形成， n 型半導體層 103c 的厚度可以為 30 nm 至 80 nm。

形成背面電極 E_0 至 E_n 為分別經由開口 C_1 、 C_3 、 C_5 、 $\dots$ 、 C_{n-1} 而被連接至透光電極 T_1 至 T_n 。也就是說，以與背面電極相同的材料來填充開口 C_1 、 C_3 、 C_5 、 $\dots$ 、 C_{n-1} 。以此方式，例如可以使背面電極 E_1 與透光電極 T_2 電連接，而且可以使背面電極 E_{n-1} 與透光電極 T_n 電連接。換言之，可以使背面電極與相鄰的透光電極電連接，而且藉此，可以使光電轉換層 K_1 至 K_n 串聯電連接。

密封樹脂層 104 係使用環氧樹脂、丙烯酸樹脂、或矽酮樹脂來予以形成。在密封樹脂層 104 中，開口 105 及 106 係形成於背面電極 E_0 和 E_n 之上，且背面電極 E_0 和 E_n 能夠在開口 105 及 106 中被連接至外部佈線。

據此，在基板 101 之上形成包含透光電極 T_n 、光電轉換層 K_n 、以及背面電極 E_n 的單位單元 U_n 。並且，透光電極 T_n 在開口 C_{n-1} 中與鄰接於透光電極 T_n 的背面電極 E_{n-1} 連接。因此，可以製造設有 n 個係串聯電連接之單位單元

的光電轉換裝置。背面電極 E_0 用做為單位擔元 U_1 中之透光電極 T_1 的取出電極。

圖 14A 至 14C 以及圖 15 例示光電轉換裝置的另一個模式。如上所述，形成基板 101、透光電極層 102、及光電轉換層 103（圖 14A）。然後，藉由印刷法而在光電轉換層 103 之上形成背面電極 E_1 至 E_n 。

然後，藉由雷射處理法來形成貫穿光電轉換層 103 和透光電極層 102 的開口 C_0 至 C_n （圖 14B）。開口 C_0 、 C_2 、 C_4 、 $\dots$ 、 C_{n-2} 、 C_n 是供絕緣且提供用來形成單位單元的開口，而開口 C_1 、 C_3 、 C_5 、 $\dots$ 、 C_{n-1} 是用於透光電極和背面電極間之連接的開口。在雷射處理中，殘留物可能會留在開口的周邊。此殘留物是受到處理之材料的飛沫，且因為飛沫因雷射光而被加熱至高溫，並附著到光電轉換層 103 的表面而使膜受到損傷，所以此殘留物係並不想要的。為了避免此，按照開口圖案而形成背面電極，然後進行雷射處理，據此，可以避免至少對光電轉換層 103 的損傷。

透光電極層 102 被分成透光電極 T_1 至 T_n ，且光電轉換層 103 被分成 K_1 至 K_n ；之後，填充開口 C_0 、 C_2 、 C_4 、 $\dots$ 、 C_{n-2} 、 C_n 。然後，藉由印刷法（諸如，絲網印刷法）來形成覆蓋該等開口 C_0 、 C_2 、 C_4 、 $\dots$ 、 C_{n-2} 、 C_n 的上端部分的絕緣樹脂層 Z_0 至 Z_n （圖 14C）。

接着，如圖 15 所例示，填充開口 C_1 、 C_3 、 C_5 、 $\dots$ 、 C_{n-1} ，且藉由利用絲網印刷法而形成連接到透光電極 T_1

至 T_n 的佈線 B_0 至 B_{n-1} 。佈線 B_0 至 B_{n-1} 係由與背面電極相同的材料所形成的，而且在此使用熱固性碳膏。注意，佈線 B_n 係形成在絕緣樹脂層 Z_n 之上，而且用作為取出佈線。以此方式，例如可以使背面電極 E_0 與透光電極 T_2 電連接，而且可以使背面電極 E_{n-2} 與透光電極 T_n 電連接。換言之，可以使背面電極之各者與相鄰的透光電極電連接，而且可以使光電轉換層 K_1 至 K_n 串聯電連接。

然後，藉由印刷法來形成密封樹脂層 104。在密封樹脂層 104 中，開口 105 及 106 係分別形成於佈線 B_0 和 B_n 之上，並且在這些開口中與外部佈線相連接。據此，在基板 101 之上形成包含透光電極 T_n 、光電轉換層 K_n 、以及背面電極 E_{n-1} 的單位單元 U_n 。並且，透光電極 T_n 係經由開口 C_{n-1} 而和與其相鄰的背面電極 E_{n-2} 連接，藉此，可以製造設有 n 個串聯電連接之單位單元的光電轉換裝置。注意，佈線 B_0 用做為單位單元 U_1 中的透光電極 T_1 的取出電極。

在依據本發明的光電轉換裝置中，諸光電轉換層的至少一光電轉換層係由微晶半導體所形成。因此，可以獲得到幾乎沒有由於光退化所引起的特性降低的光電轉換裝置。

圖 16 例示作為光電轉換裝置的另一個模式的光感測裝置。此光感測裝置在光接收部分中具有光電轉換層 225，並且具有藉由包含薄膜電晶體 211 的放大電路而放大來自光電轉換層 225 之輸出且輸出該輸出的功能。在基板

201 之上設置光電轉換層 225 以及薄膜電晶體 211。作為基板 201，可以使用透光性基板，例如，玻璃基板、石英基板的任何一者，或者可以使用陶瓷基板。

在基板 201 之上藉由濺射法或電漿 CVD 法而形成絕緣層 202，該絕緣層 202 包含氧化矽層、氮氧化矽層、氮化矽層、或氧氮化矽層的一層或多層。設置絕緣層 202，用以緩和壓力並避免雜質污染。在絕緣層 202 之上設置包含在薄膜電晶體 211 中的結晶半導體層 203。在結晶半導體層 203 之上設置有閘極絕緣層 205 和閘極電極 206，且閘極絕緣層 205 和閘極電極 206 構成薄膜電晶體 211。

在薄膜電晶體 211 之上設置有層間絕緣層 207。層間絕緣層 207 既可以是由單層絕緣膜所形成，又可以由不同材料之絕緣層的層疊膜所形成。在層間絕緣層 207 之上形成電連接到薄膜電晶體 211 的源區區域以及汲極區域的佈線。在層間絕緣層 207 之上還形成有電極 221、電極 222 以及電極 223，該電極 221、電極 222 以及電極 223 係由與上述佈線相同的材料及相同的步驟來予以形成。電極 221 至 223 係使用金屬膜(例如，低電阻金屬膜)來予以形成。作為這種低電阻金屬膜，可以使用鋁合金、或者鋁等。或者，電極 221 至 223 可以具有這種低電阻金屬膜和高熔點金屬膜的疊層結構，例如，可以採用依次層疊鈦膜、鋁膜、鈦膜而形成的三層結構。電極 221 至 223 可以由單層導電膜來予以形成，以代替高熔點金屬膜和低電阻金屬膜的疊層結構。作為這種單層導電膜，可以使用如下單層

膜：由選自鈦、鎢、鉭、鉬、釹、鈷、鎳、鋅、鈮、銻、鈹、鐵、鈮、鉑中的元素、或者以上述元素為主要成分的合金材料或化合物材料構成的單層膜；或者由這些的氮化物（例如，氮化鈦、氮化鎢、氮化鉭、氮化鉬）構成的單層膜。

蝕刻層間絕緣層 207、閘極電極層 205、以及絕緣層 202，以使它們具有錐形的端部。藉由將層間絕緣層 207、閘極絕緣層 205、以及絕緣層 202 的端部加工成為錐形形狀，改善形成在這些絕緣層之上的保護層 227 的覆蓋率；因此，水分、雜質等幾乎不能夠進入絕緣層。

在層間絕緣層 207 之上形成 p 型半導體層 103a、i 型半導體層 103b、及 n 型半導體層 103c。注意，p 型半導體層 103a 係至少部分與電極 222 相接觸。p 型半導體層 103a、i 型半導體層 103b、及 n 型半導體層 103c 係類似於參照圖 12A 至 12C、圖 13、圖 14A 至 14C 及圖 15 所說明的。保護層 227 係例如由氮化矽所形成，並且被形成在光電轉換層 225 之上。藉由利用保護層 227，可以避免水分及諸如有機物質之雜質被混入到薄膜電晶體 211 和光電轉換層 225 中。在保護層 227 之上設置由諸如聚醯亞胺、丙烯酸基之有機樹脂材料所形成的層間絕緣層 228。在層間絕緣層 228 之上設有電極 231 和電極 232，電極 231 係電連接到電極 221，電極 232 係經由形成在層間絕緣層 228 以及保護層 227 中的接觸孔而被電連接到光電轉換層 225 的上層（n 型半導體層 103c）以及電極 223。作為電極

231 及 232，可以使用鎢、鈦、鉭、銀等。

在層間絕緣層 228 之上藉由絲網印刷法或噴墨法，利用諸如環氧樹脂、聚醯亞胺、丙烯醯基、酚醛樹脂之有機樹脂材料而設置有層間絕緣層 235。在電極 231 以及電極 232 之上，層間絕緣層 235 具有開口。在層間絕緣層 235 之上，藉由例如印刷法，利用銀膏而設置有電連接到電極 231 的電極 241、以及電連接到電極 232 的電極 242。

這種用作為光感測器的光電轉換裝置具有由微晶半導體所形成之光電轉換層。因此，可以獲得到幾乎沒有由於光退化所引起的特性降低的光電轉換裝置。注意，雖然圖 16 例示一光感測裝置，其中，在光接收部分中具有光電轉換層 225，並且來自光電轉換層 225 的輸出係藉由包含薄膜電晶體 211 的放大電路來予以放大和輸出。注意，如果省略放大電路的結構，則該裝置可以被用作為光感測器。

本申請案係根據 2007 年 7 月 27 日在日本專利局受理的日本專利申請編號 2007-195641 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 1A 和 1B 例示利用微晶半導體作為光電轉換層的光電轉換裝置；

圖 2A 和 2B 例示利用微晶半導體作為光電轉換層的光電轉換裝置；

圖 3 例示設有多個處理室的多室微波電漿 CVD 設備的結構；

圖 4 例示設有多個處理室的多室微波電漿 CVD 設備中的處理室的結構；

圖 5 例示設有多個處理室的多室微波電漿 CVD 設備中的處理室的蓋部的詳細結構；

圖 6 是例示設有多個處理室的多室微波電漿 CVD 設備中的處理室的結構的平面視圖；

圖 7 例示電漿產生器 327 的結構；

圖 8 例示串列型的多室微波電漿 CVD 設備的一個例子；

圖 9 例示電漿 CVD 設備中的氣體淨化循環器的結構；

圖 10A 和 10B 是例示利用微晶半導體作為光電轉換層的光電轉換裝置的製造步驟的剖面視圖；

圖 11A 和 11B 是例示利用微晶半導體作為光電轉換層的光電轉換裝置的製造步驟的剖面視圖；

圖 12A 至 12C 是例示利用微晶半導體作為光電轉換層的光電轉換裝置的製造步驟的剖面視圖；

圖 13 是例示利用微晶半導體作為光電轉換層的光電轉換裝置的製造步驟的剖面視圖；

圖 14A 至 14C 是例示利用微晶半導體作為光電轉換層的光電轉換裝置的製造步驟的剖面視圖；

圖 15 是例示利用微晶半導體作為光電轉換層的光電

轉換裝置的製造步驟的剖面視圖；

圖 16 例示利用微晶半導體作為光電轉換層的光感測裝置。

本發明的選擇圖為圖 4。

【主要元件符號說明】

10：基板

12：電極

14：p 型半導體層

15：p⁻ 型半導體層

16：i 型半導體層

17：i' 型半導體層

18：n 型半導體層

20：電極

22：取出電極

24：保護膜

25：保護膜

26：EVA（乙烯-醋酸乙烯酯）

27：鋁箔

28：外層表面膜

101：基板

102：透光電極層

103：光電轉換層

104：密封樹脂層

105：開口

106：開口

201：基板

202：絕緣層

203：結晶半導體層

205：閘極絕緣層

206：閘極電極

207：層間絕緣層

211：薄膜電晶體

221：電極

222：電極

223：電極

225：光電轉換層

227：保護層

228：層間絕緣層

231：電極

232：電極

235：層間絕緣層

241：電極

242：電極

301：裝載/卸載室

302：處理室

303：處理室

304：處理室

305：電漿產生機構

306：公共室

307：閘閥

308：盒子

309：轉移機構

310：排氣機構

311：切換閥

312：氣體供應機構

313：汽缸

314：閥

315：流量控制器

316：處理容器

317：蓋部

318：承載器

319：加熱器

320：加熱器電源

321：波導管

322：微波電源

323：槽縫

324：電介質板

325：氣體噴嘴

326：氣體噴嘴

327：電漿產生器

328：微波電源

329：功率放大器

330：控制電路

331：氣體噴嘴

332：放電電極

333：探針

334：氣體淨化循環器

335：過濾器

336：收集氣體容器

337：升壓器

338：分離器

339：填充容器

340：壓力調整器

103a：p型半導體層

103b：i型半導體層

103c：n型半導體層

312f：氣體供應機構

312h：氣體供應機構

312i：氣體供應機構

312n：氣體供應機構

312p：氣體供應機構

T1：透光電極

E1：背面電極

第 097126958 號專利申請案中文申請專利範圍修正本

民國 100 年 7 月 1 日修正

十、申請專利範圍

1. 一種光電轉換裝置的製造方法，包括如下步驟：

對具有係並列設置以便被突出而成為梳形的多個波導管的處理室供應反應氣體；以及

藉由對夾置在該多個波導管之間的空間供應微波以產生電漿，以便在置於該處理室內的基板之上形成微晶半導體的光電轉換層。

2. 如申請專利範圍第 1 項之光電轉換裝置的製造方法，

其中，該電漿具有等於或大於 $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 且等於或小於 $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 的電子密度，及等於或大於 0.2 eV 且等於或小於 2.0 eV 的電子溫度。

3. 如申請專利範圍第 1 項之光電轉換裝置的製造方法，

其中，針對一個基板而並列設置該多個波導管，

其中，槽縫係設置在該多個波導管的每一個波導管之面向另一個波導管的一側上，

其中，經由該槽縫而供應該微波，並且

其中，藉由該微波以產生該電漿。

4. 如申請專利範圍第 1 項之光電轉換裝置的製造方法，

其中，該反應氣體含有稀有氣體和半導體材料氣體，

其中，在該處理室內設置多個噴嘴，並且

其中，使該稀有氣體從該多個噴嘴的其中一個噴嘴流出，且使該半導體材料氣體從該多個噴嘴的另一個噴嘴流出。

5. 如申請專利範圍第 1 項之光電轉換裝置的製造方法，其中，該處理室內的壓力係保持在等於或大於 1×10^2 Pa 且等於或小於 1×10^5 Pa。

6. 如申請專利範圍第 1 項之光電轉換裝置的製造方法，其中，該電漿係藉由提供給介於該多個波導管間之空間的每一個空間之電漿產生器來予以產生的。

7. 一種光電轉換裝置的製造方法，包括如下步驟：

對具有係並列設置以便被突出而成為梳形的第一多個波導管的第一處理室供應第一反應氣體；

藉由對夾置在該第一多個波導管之間的空間供應第一微波以產生第一電漿，以便在置於該第一處理室內的基板之上形成微晶半導體的第一光電轉換層；

將該基板以不使該基板暴露於空氣的方式從該第一處理室轉移到具有係並列設置以便被突出而成為梳形的第二多個波導管的第二處理室內；

對該第二處理室供應第二反應氣體；

藉由對夾置在該第二多個波導管之間的空間供應第二微波以產生第二電漿，以便在置於該第二處理室內的該第一光電轉換層之上形成微晶半導體的第二光電轉換層；

將該基板以不使該基板暴露於空氣的方式從該第二處

理室轉移到具有係並列設置以便被突出而成為梳形的第三多個波導管的第三處理室內；

對該第三處理室供應第三反應氣體；

藉由對夾置在該第三多個波導管之間的空間供應第三微波以產生第三電漿，以便在置於該第三處理室內的該第二光電轉換層之上形成微晶半導體的第三光電轉換層。

8. 如申請專利範圍第 7 項之光電轉換裝置的製造方法，

其中，該第一電漿、該第二電漿、及該第三電漿各自具有等於或大於 $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 且等於或小於 $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 的電子密度，及等於或大於 0.2 eV 且等於或小於 2.0 eV 的電子溫度。

9. 如申請專利範圍第 7 項之光電轉換裝置的製造方法，

其中，針對一個基板而並列設置該第一多個波導管，

其中，針對一個基板而並列設置該第二多個波導管，

其中，針對一個基板而並列設置該第三多個波導管，

其中，第一槽縫係設置在該第一多個波導管彼此互相面對於其上的各側上，

其中，第二槽縫係設置在該第二多個波導管彼此互相面對於其上的各側上，

其中，第三槽縫係設置在該第三多個波導管彼此互相面對於其上的各側上，

其中，經由該第一槽縫而供應該第一微波，

其中，經由該第二槽縫而供應該第二微波，

其中，經由該第三槽縫而供應該第三微波，

其中，藉由該第一微波以產生該第一電漿，

其中，藉由該第二微波以產生該第二電漿，並且

其中，藉由該第三微波以產生該第三電漿。

10. 如申請專利範圍第 7 項之光電轉換裝置的製造方法，

其中，該第一反應氣體、該第二反應氣體、及該第三反應氣體各自含有稀有氣體和半導體材料氣體，

其中，在該第一處理室、該第二處理室、及該第三處理室的每一個處理室中設置多個噴嘴，並且

其中，在該第一處理室、該第二處理室、及該第三處理室的每一個處理室中，使該稀有氣體從該多個噴嘴的其中一個噴嘴流出，且使該半導體材料氣體從該多個噴嘴的另一個噴嘴流出。

11. 如申請專利範圍第 7 項之光電轉換裝置的製造方法，其中，該第一處理室、該第二處理室、及該第三處理室的每一個處理室內的壓力係保持在等於或大於 1×10^2 Pa 且等於或小於 1×10^5 Pa。

12. 如申請專利範圍第 7 項之光電轉換裝置的製造方法，

其中，該第一電漿係藉由提供給介於該第一多個波導管間之空間的每一個空間之第一電漿產生器來予以產生的

其中，該第二電漿係藉由提供給介於該第二多個波導管間之空間的每一個空間之第二電漿產生器來予以產生的，並且

其中，該第三電漿係藉由提供給介於該第三多個波導管間之空間的每一個空間之第三電漿產生器來予以產生的。

13. 如申請專利範圍第 1 或 7 項之光電轉換裝置的製造方法，其中，該光電轉換裝置是太陽光能發電系統。

14. 如申請專利範圍第 4 或 10 項之光電轉換裝置的製造方法，其中，該稀有氣體為選自由氦、氬、氪及氙所組成之群組中的氣體。

15. 一種半導體裝置的製造方法，包括如下步驟：

對具有係並列設置以便被突出而成為梳形的多個波導管的處理室供應反應氣體；

藉由對夾置在該多個波導管之間的空間供應微波以產生電漿，以便在置於該處理室內的基板之上形成微晶半導體的半導體層。

16. 如申請專利範圍第 15 項之半導體裝置的製造方法，其中，該電漿具有等於或大於 $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 且等於或小於 $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 的電子密度，及等於或大於 0.2 eV 且等於或小於 2.0 eV 的電子溫度。

17. 如申請專利範圍第 15 項之半導體裝置的製造方法，

其中，針對一個基板而並列設置該多個波導管，

其中，槽縫係設置在該多個波導管的每一個波導管之面向另一個波導管的一側上，

其中，經由該槽縫而供應該微波，並且

其中，藉由該微波以產生該電漿。

18. 如申請專利範圍第 15 項之半導體裝置的製造方法，

其中，該反應氣體含有稀有氣體和半導體材料氣體，

其中，在該處理室內設置多個噴嘴，並且

其中，使該稀有氣體從該多個噴嘴的其中一個噴嘴流出，且使該半導體材料氣體從該多個噴嘴的另一個噴嘴流出。

19. 如申請專利範圍第 15 項之半導體裝置的製造方法，其中，該處理室內的壓力係保持在等於或大於 1×10^2 Pa 且等於或小於 1×10^5 Pa。

20. 如申請專利範圍第 15 項之半導體裝置的製造方法，其中，該電漿係藉由提供給介於該多個波導管間之空間的每一個空間之電漿產生器來予以產生的。

21. 一種半導體裝置的製造方法，包括如下步驟：

對具有係並列設置以便被突出而成為梳形的第一多個波導管的第一處理室供應第一反應氣體；

藉由對夾置在該第一多個波導管之間的空間供應第一微波以產生第一電漿，以便在置於該第一處理室內的基板之上形成微晶半導體的第一半導體層；

將該基板以不使該基板暴露於空氣的方式從該第一處

理室轉移到具有係並列設置以便被突出而成為梳形的第二多個波導管的第二處理室；

對該第二處理室供應第二反應氣體；

藉由對夾置在該第二多個波導管之間的空間供應第二微波以產生第二電漿，以便在置於該第二處理室內的該第一半導體層之上形成微晶半導體的第二半導體層；

將該基板以不使該基板暴露於空氣的方式從該第二處理室轉移到具有係並列設置以便被突出而成為梳形的第三多個波導管的第三處理室；

對該第三處理室供應第三反應氣體；

藉由對夾置在該第三多個波導管之間的空間供應第三微波以產生第三電漿，以便在置於該第三處理室內的該第二半導體層之上形成微晶半導體的第三半導體層。

22. 如申請專利範圍第 21 項之半導體裝置的製造方法，其中，該第一電漿、該第二電漿、及該第三電漿各自具有等於或大於 $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 且等於或小於 $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 的電子密度，及等於或大於 0.2 eV 且等於或小於 2.0 eV 的電子溫度。

23. 如申請專利範圍第 21 項之半導體裝置的製造方法，

其中，針對一個基板而並列設置該第一多個波導管，

其中，針對一個基板而並列設置該第二多個波導管，

其中，針對一個基板而並列設置該第三多個波導管，

其中，第一槽縫係設置在該多個波導管彼此互相面對

於其上的各側上，

其中，第二槽縫係設置在該第二多個波導管彼此互相面對於其上的各側上，

其中，第三槽縫係設置在該第三多個波導管彼此互相面對於其上的各側上，

其中，經由該第一槽縫而供應該第一微波，

其中，經由該第二槽縫而供應該第二微波，

其中，經由該第三槽縫而供應該第三微波，

其中，藉由該第一微波以產生該第一電漿，

其中，藉由該第二微波以產生該第二電漿，並且

其中，藉由該第三微波以產生該第三電漿。

24. 如申請專利範圍第 21 項之半導體裝置的製造方法，

其中，該第一反應氣體、該第二反應氣體、及該第三反應氣體各自含有稀有氣體和半導體材料氣體，

其中，在該第一處理室、該第二處理室、及該第三處理室的每一個處理室中設置多個噴嘴，並且

其中，在該第一處理室、該第二處理室、及該第三處理室的每一個處理室中，使該稀有氣體從該多個噴嘴的其中一個噴嘴流出，且使該半導體材料氣體從該多個噴嘴的另一個噴嘴流出。

25. 如申請專利範圍第 21 項之半導體裝置的製造方法，其中，該第一處理室、該第二處理室、及該第三處理室的每一個處理室內的壓力係保持在等於或大於 1×10^2 Pa

且等於或小於 1×10^5 Pa。

26. 如申請專利範圍第 21 項之光電轉換裝置的製造方法，

其中，該第一電漿係藉由提供給介於該第一多個波導管間之空間的每一個空間之第一電漿產生器來予以產生的，

其中，該第二電漿係藉由提供給介於該第二多個波導管間之空間的每一個空間之第二電漿產生器來予以產生的，並且

其中，該第三電漿係藉由提供給介於該第三多個波導管間之空間的每一個空間之第三電漿產生器來予以產生的。

27. 如申請專利範圍第 15 或 21 項之半導體裝置的製造方法，其中，該半導體裝置為太陽光能發電系統。

28. 如申請專利範圍第 18 或 24 項之半導體裝置的製造方法，其中，該稀有氣體為選自由氦、氬、氪及氙所組成之群組中的氣體。

圖 1A

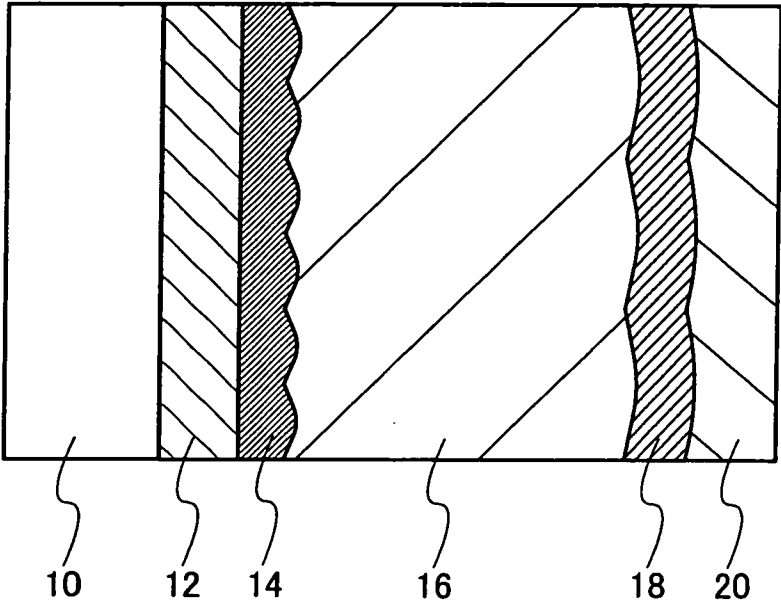


圖 1B

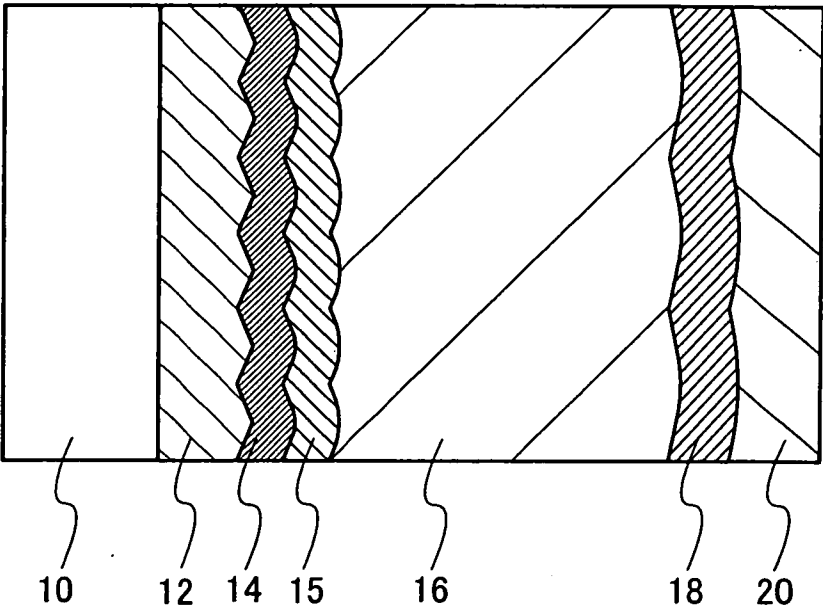


圖 2A

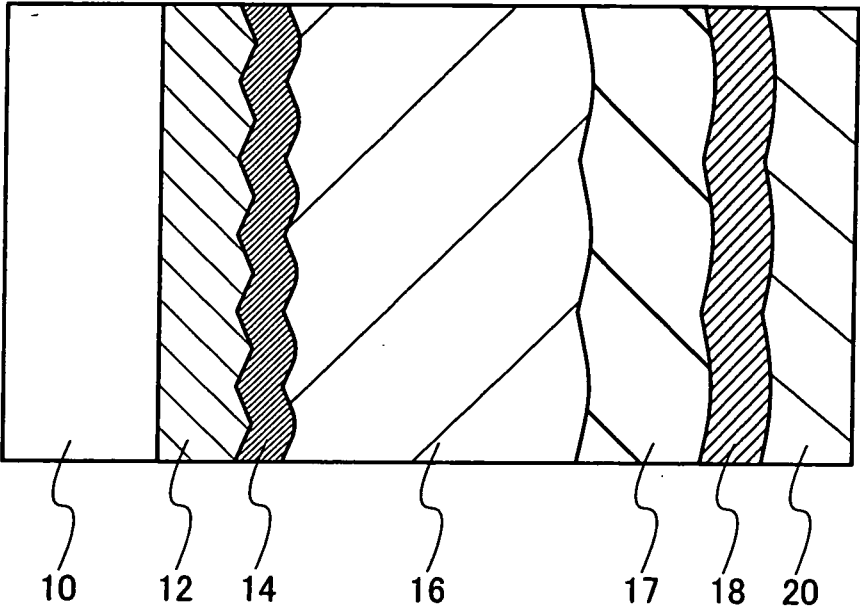


圖 2B

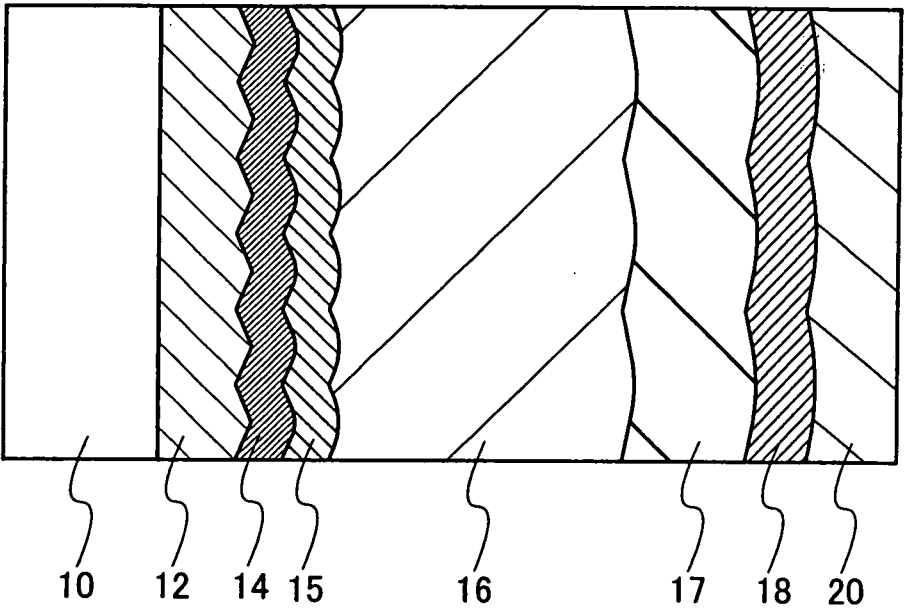


圖3

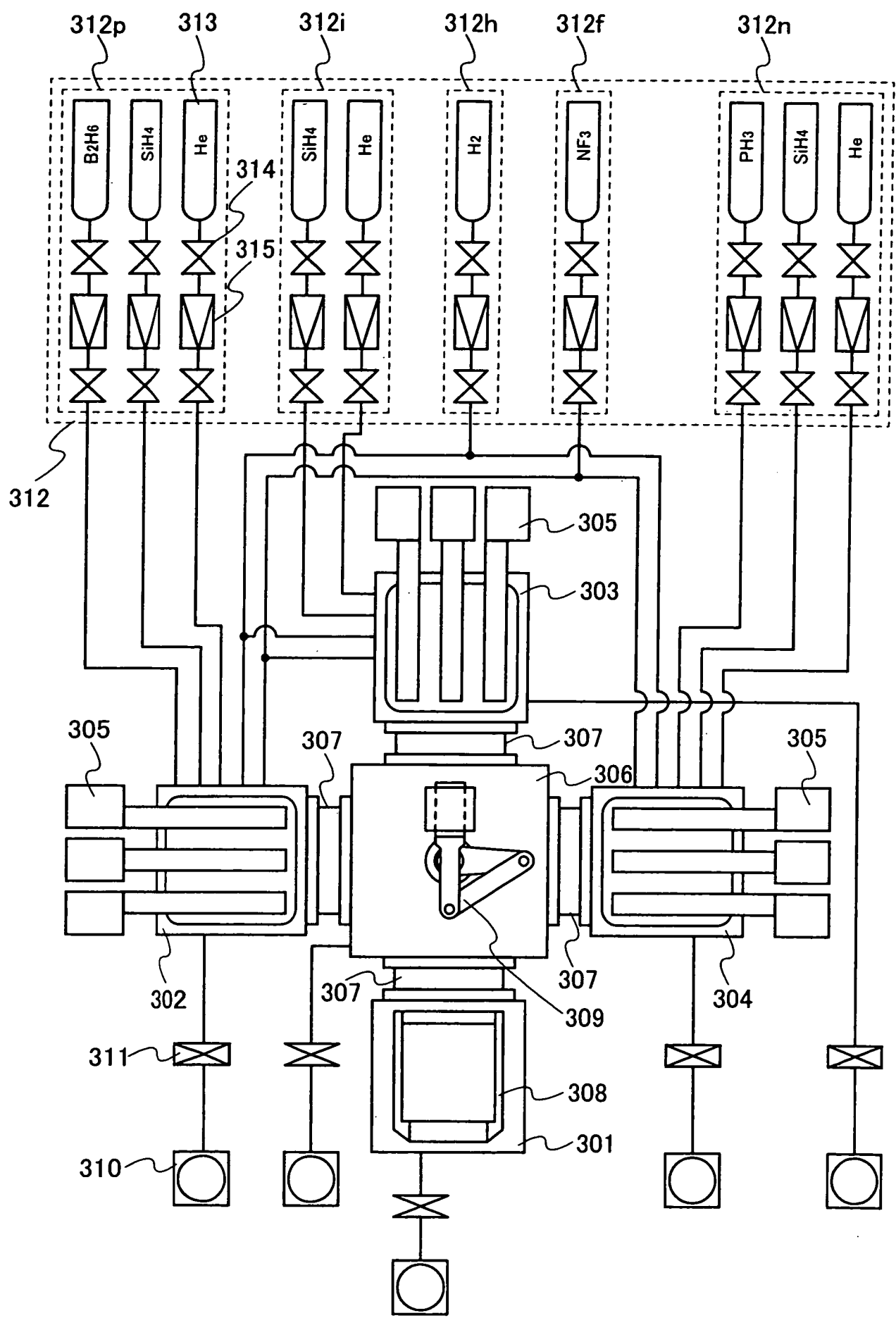


圖 4

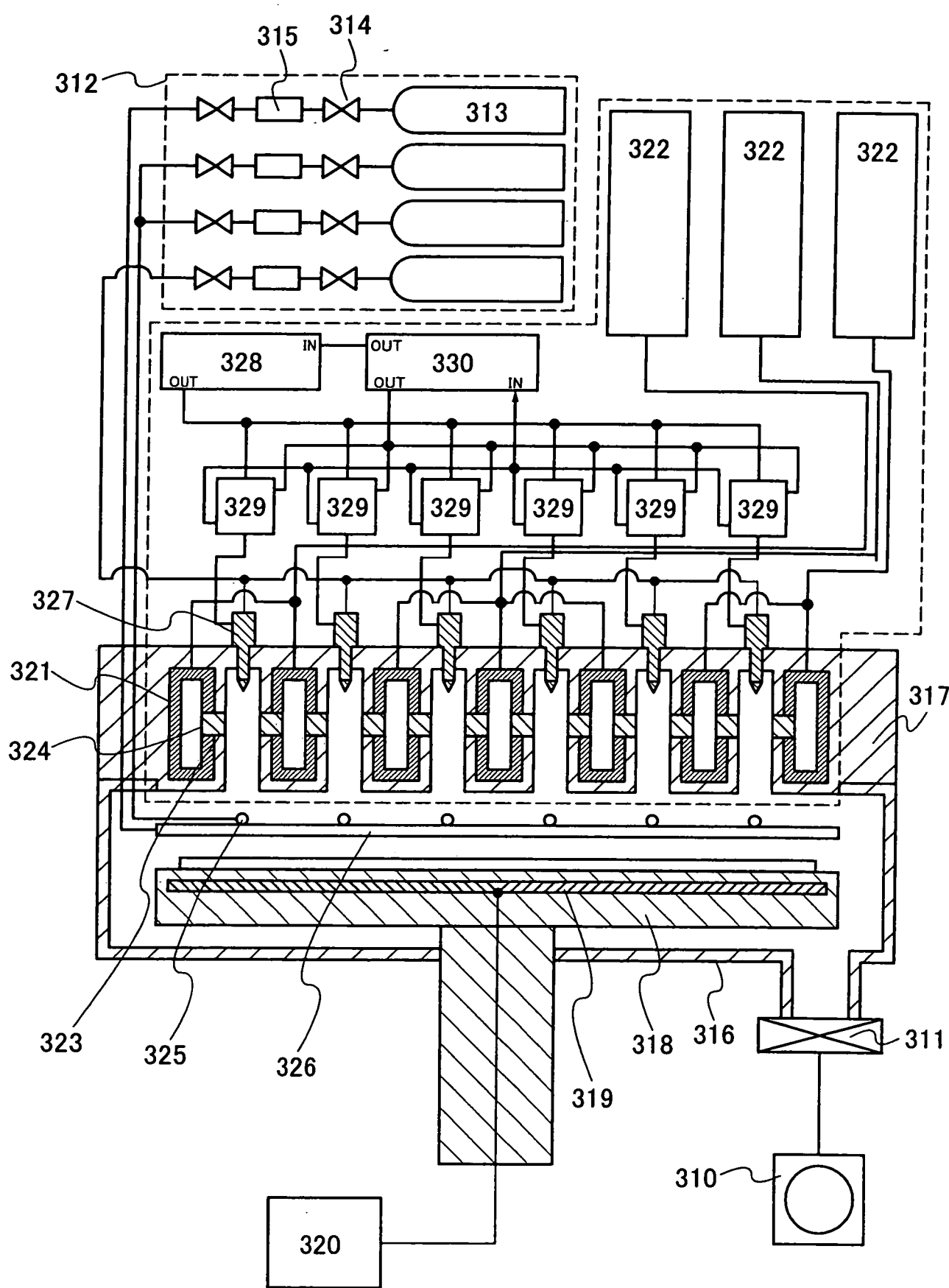


圖5

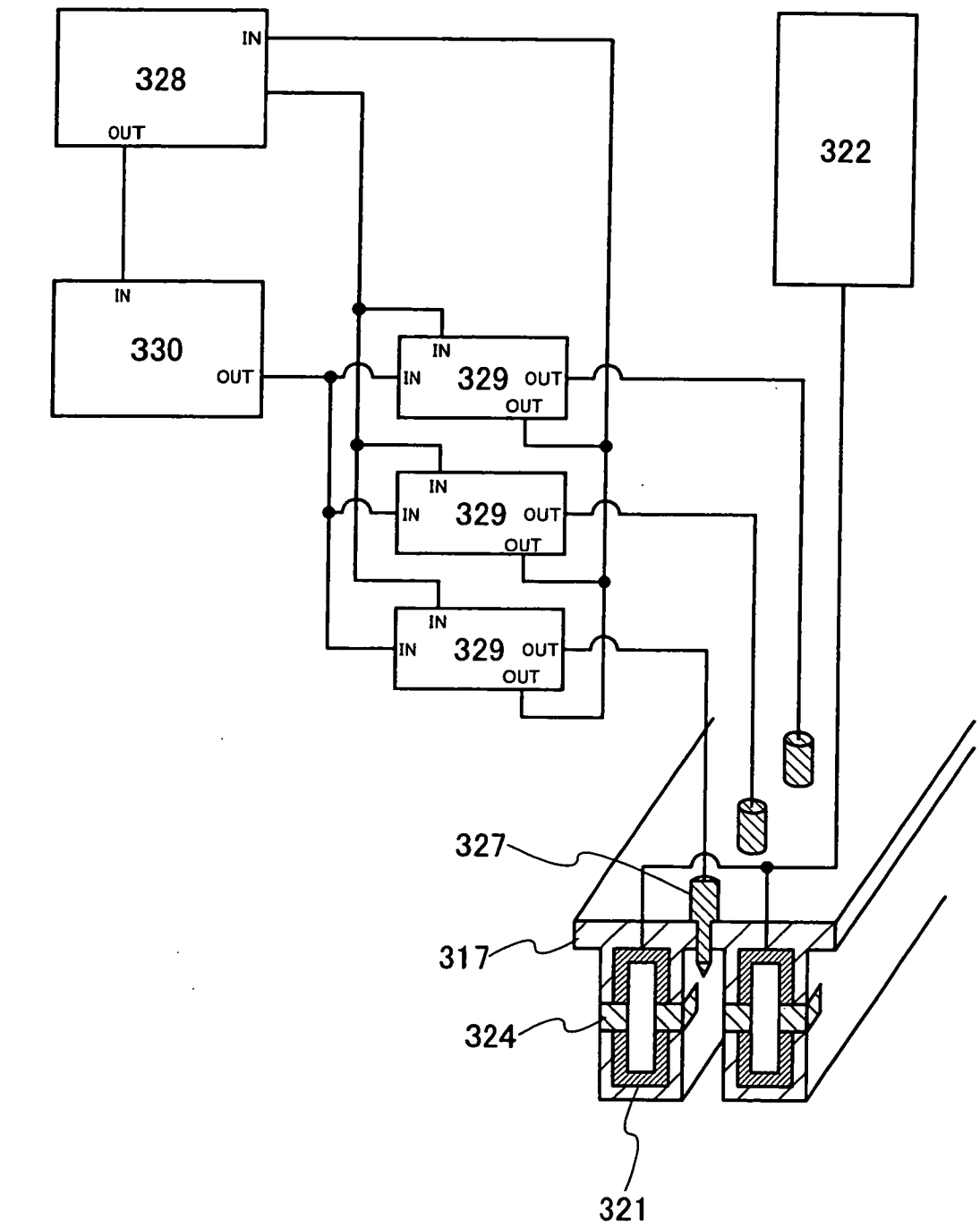


圖 6

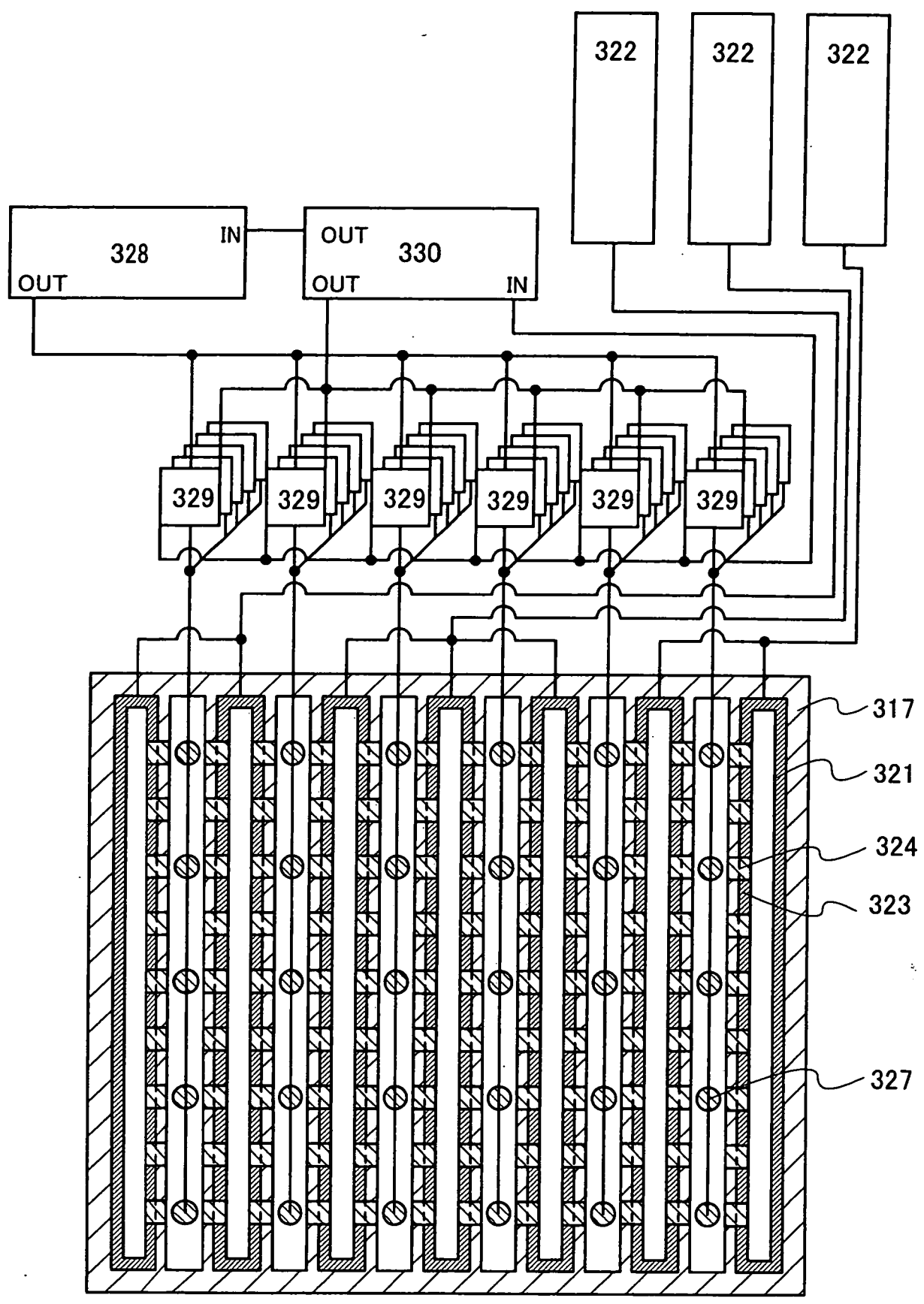


圖 7

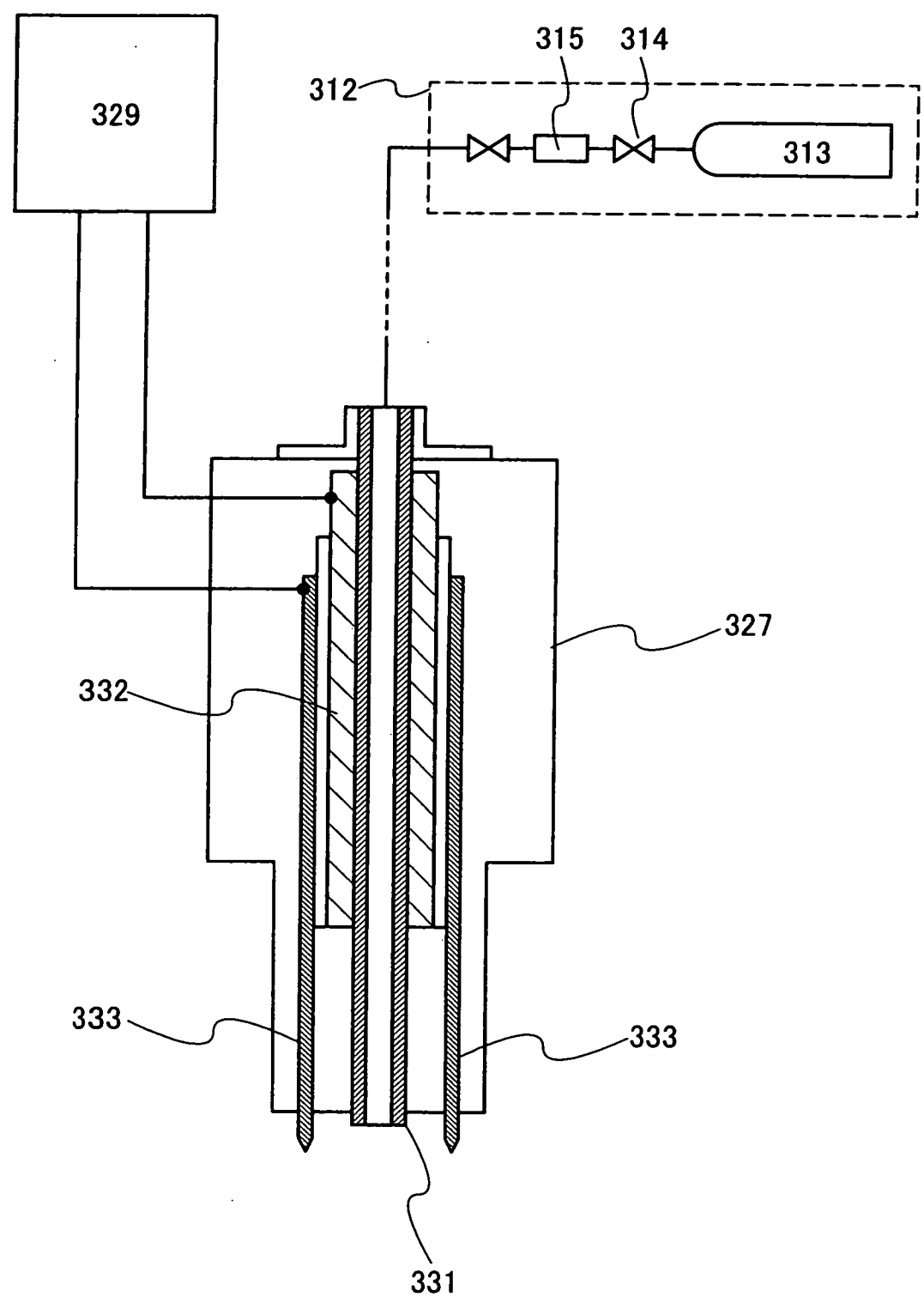


圖 8

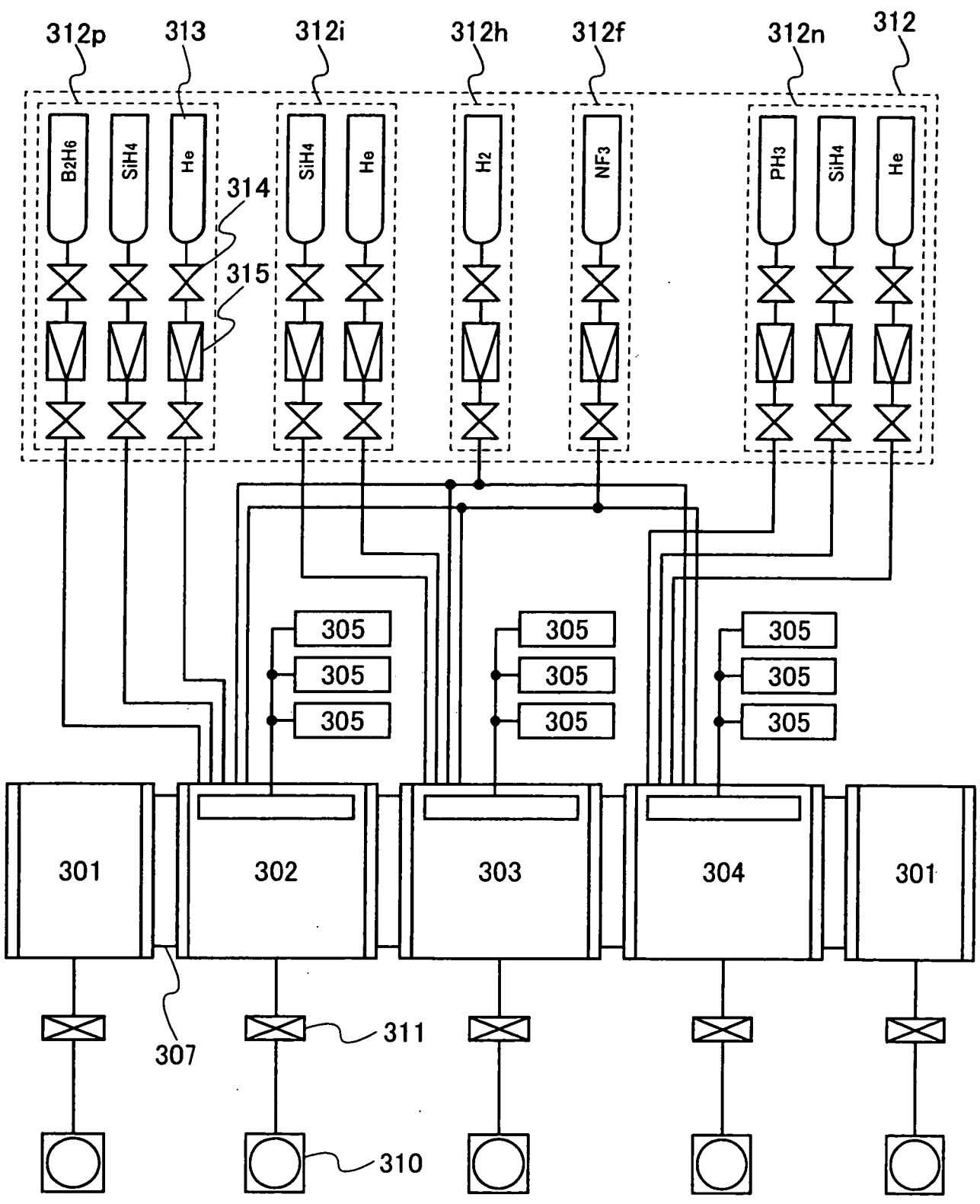


圖 9

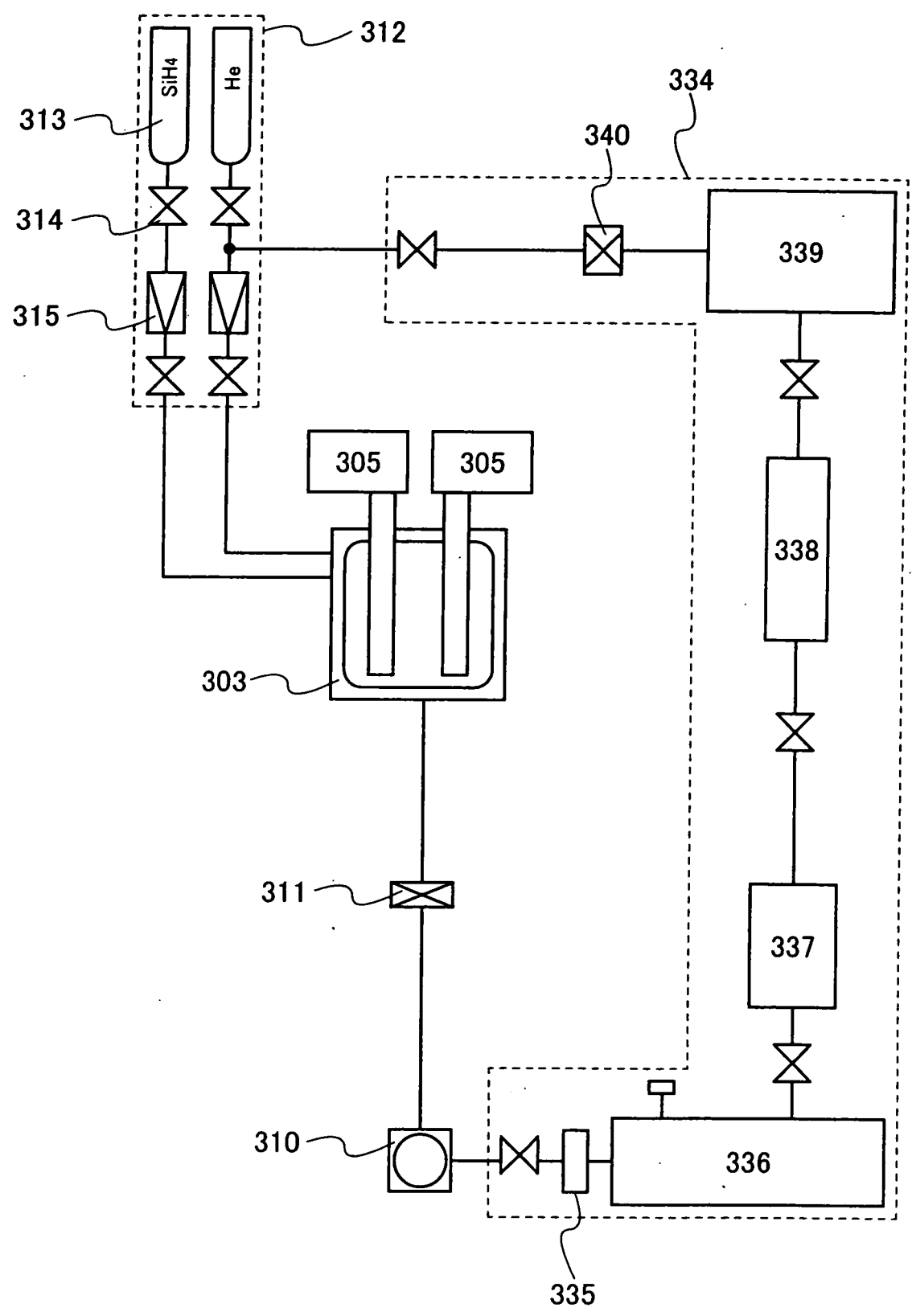


圖10A

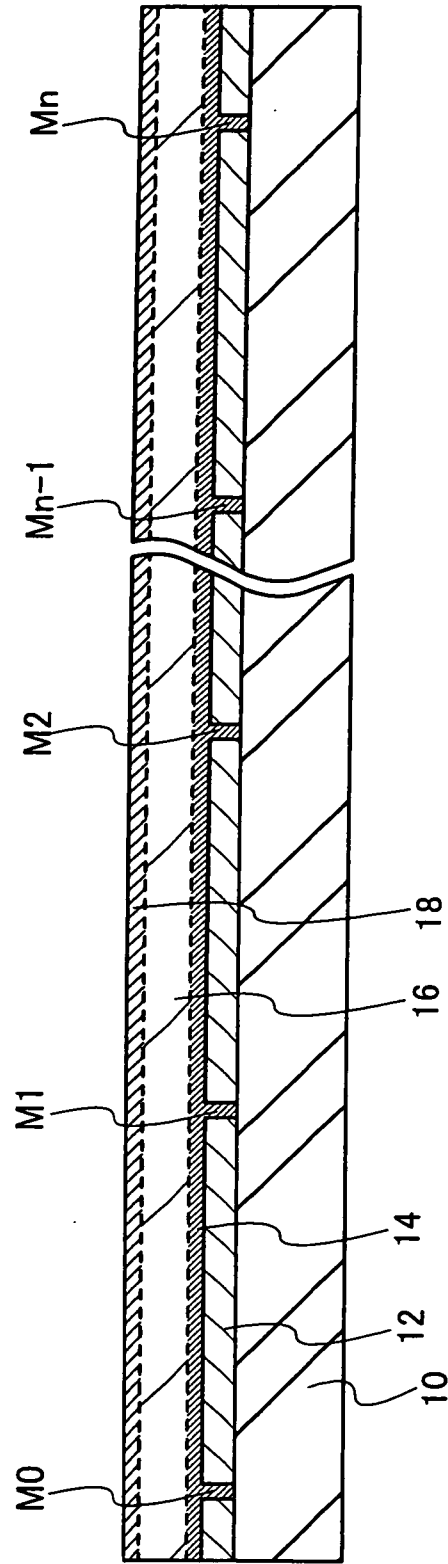


圖10B

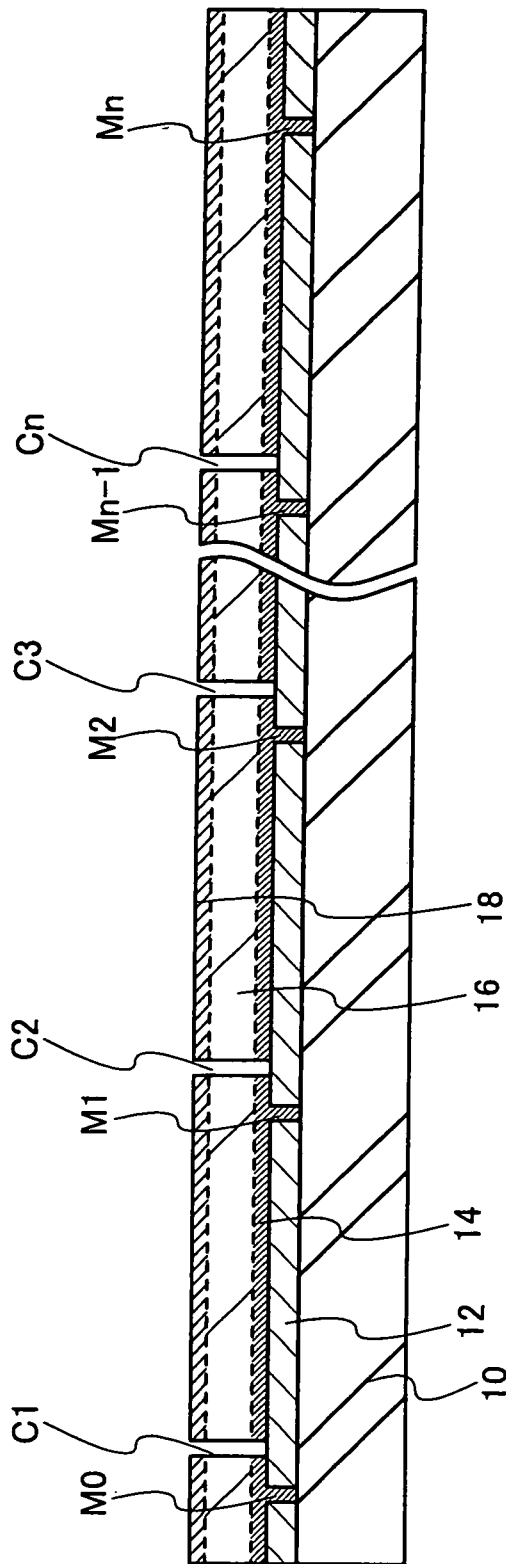


圖11A

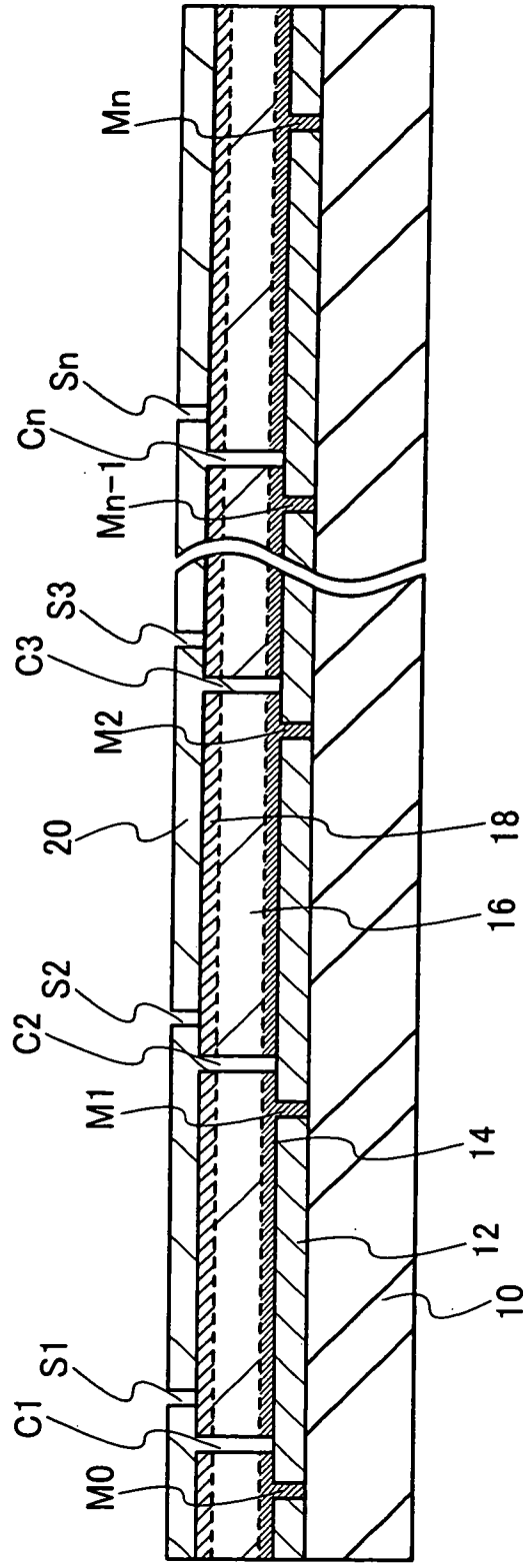


圖11B

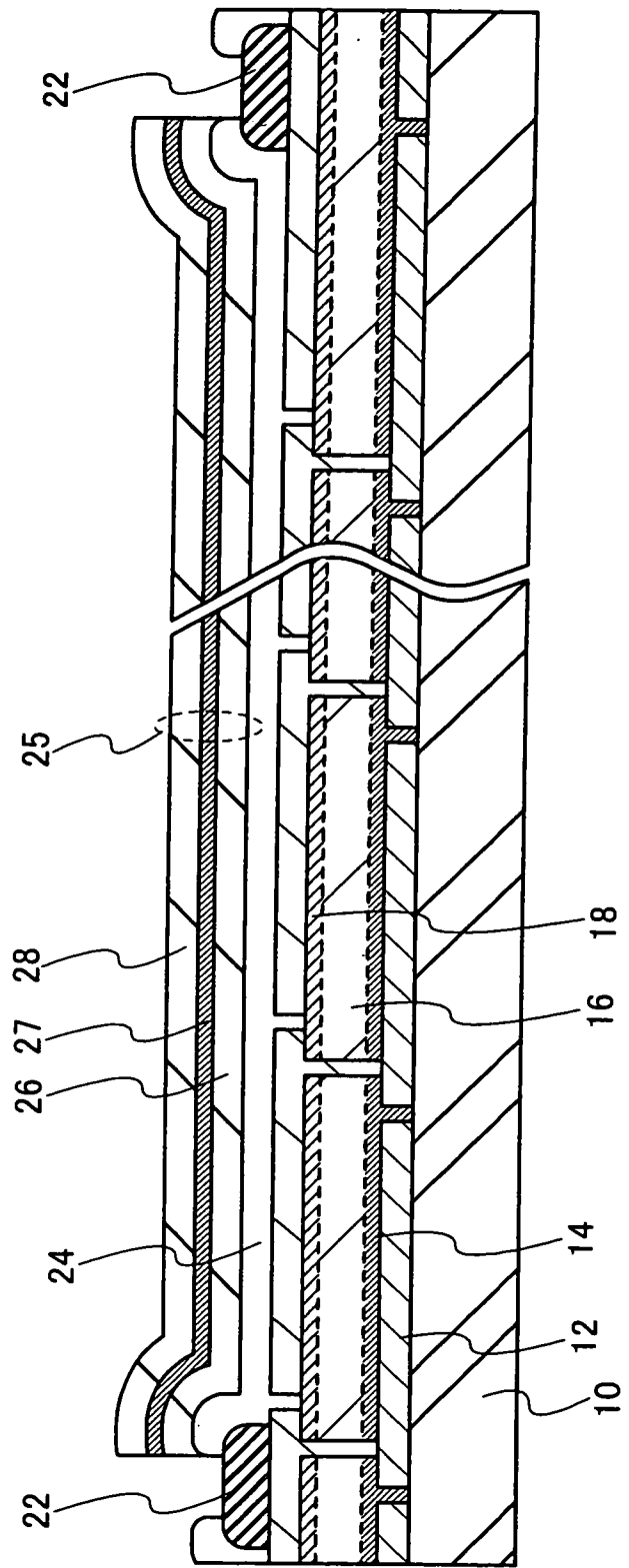


圖12A

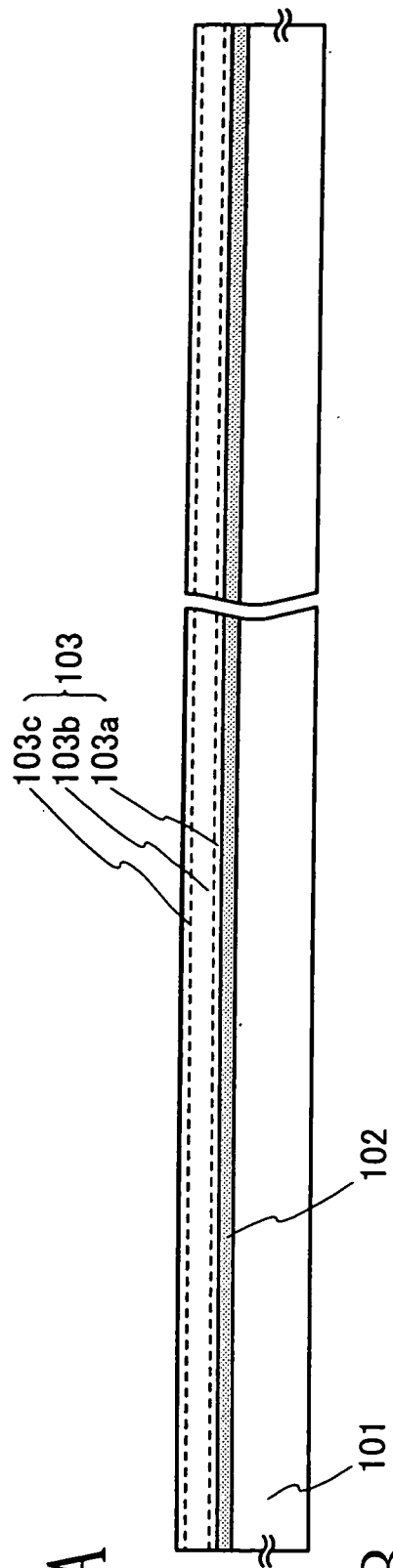


圖12B

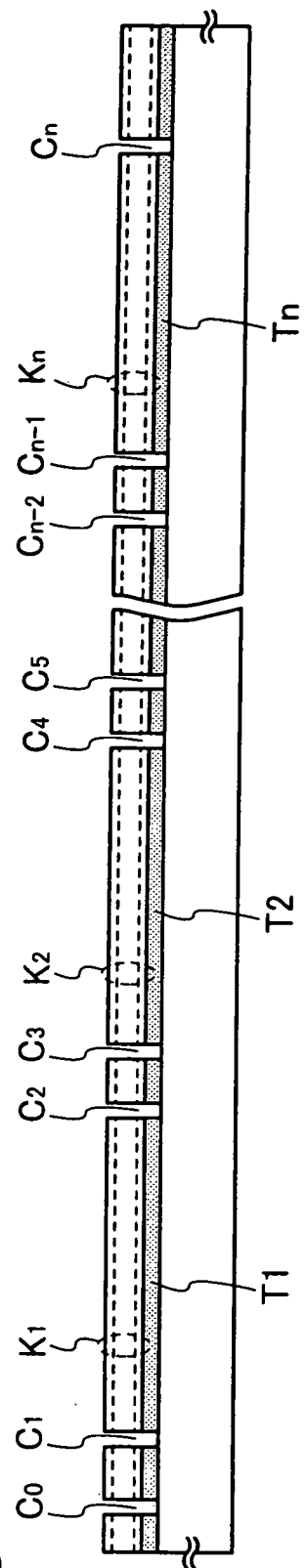


圖12C

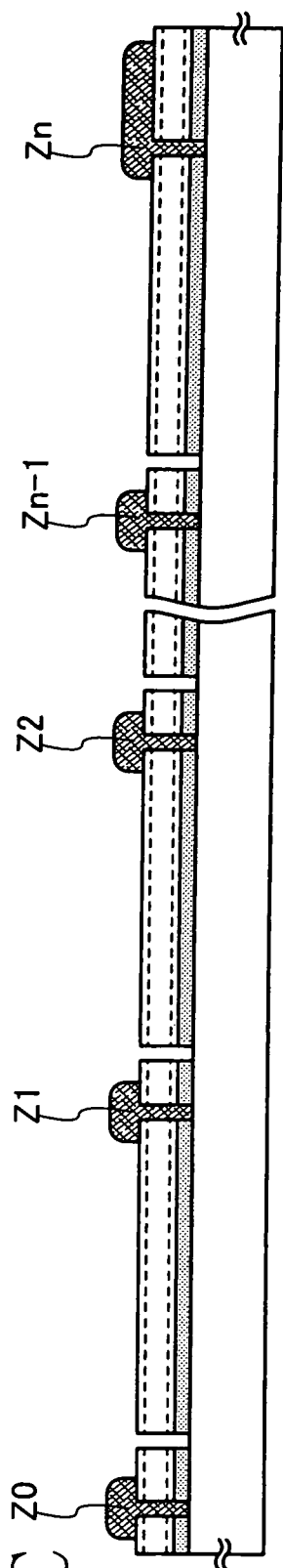


圖13

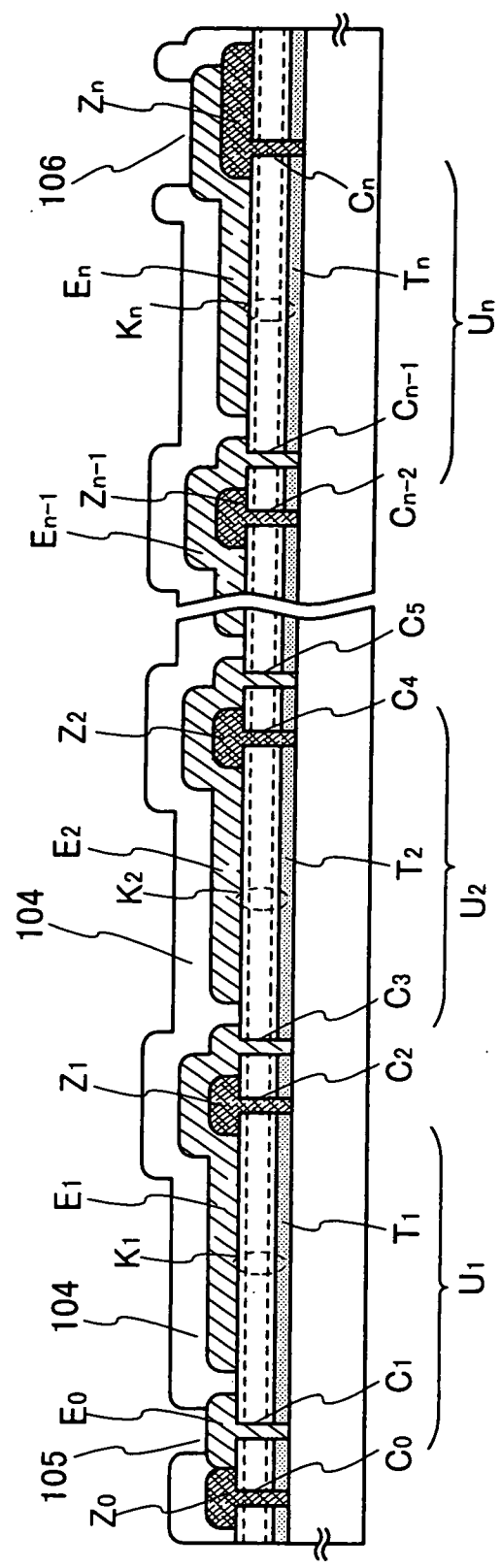


圖14A

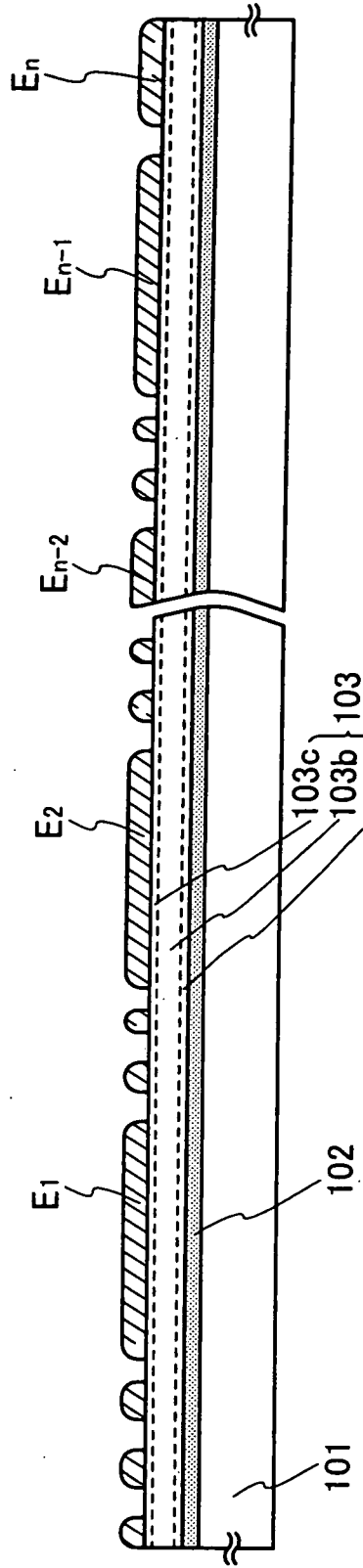


圖14B

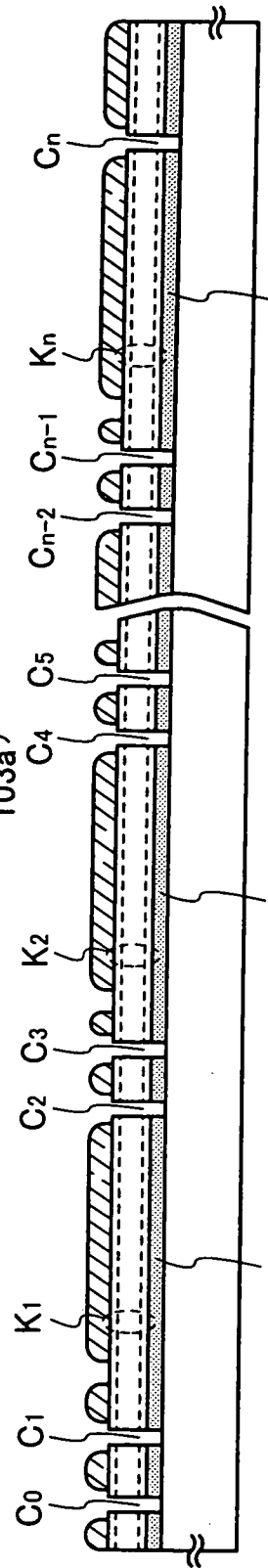


圖14C

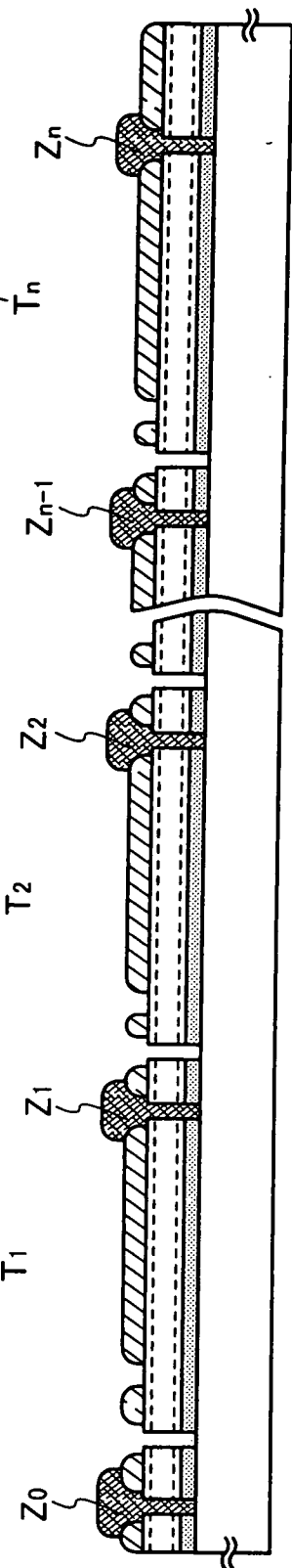


圖 15

