

(43) 国際公開日
2006年4月13日 (13.04.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/038453 A1(51) 国際特許分類:
H01L 31/075 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/017296

(22) 国際出願日: 2005年9月20日 (20.09.2005)

(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2004-291830 2004年10月4日 (04.10.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社力ネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目2-4 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 末崎 恭 (SUEZAKI, Takashi) [JP/JP]; 〒5240021 滋賀県守山市吉身3丁目18-5 2-4 05 Shiga (JP). 山本 憲治 (YAMAMOTO, Kenji) [JP/JP]; 〒6512277 兵庫県神戸市西区美賀多1丁目2-W 1 4 0 6 Hyogo (JP).

(74) 共通の代表者: 株式会社力ネカ (KANEKA CORPORATION); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目2-4 Osaka (JP).

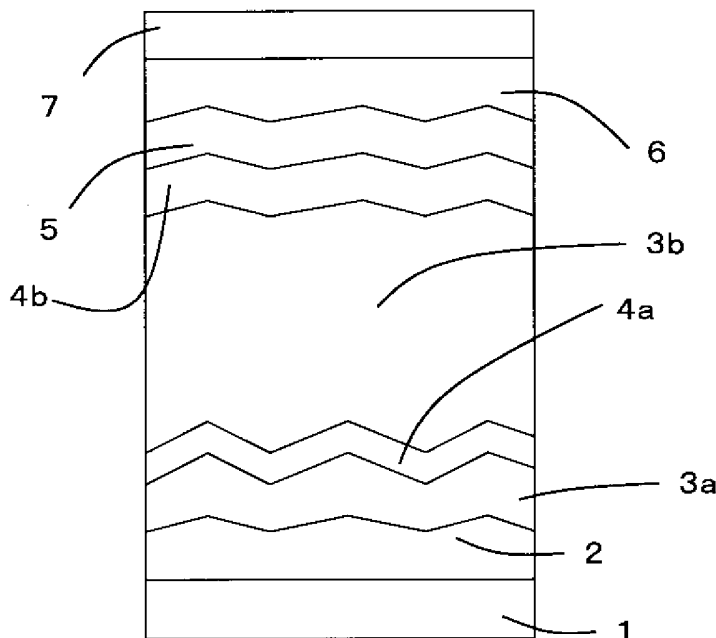
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERTER

(54) 発明の名称: 光電変換装置



(57) Abstract: A highly reliable photoelectric converter wherein deterioration of output characteristics of the photoelectric converter having a reflecting layer is suppressed under a constant temperature and constant humidity environment. The photoelectric converter is provided with one or more thin film silicon photoelectric conversion units, having a silicon thin film provided with at least one semiconductor junction as a main component; and a silicon alloy layer containing a conductivity determining impurity, oxygen, nitrogen and crystalline silicon, on an opposite side to a light entering side of the thin film silicon photoelectric conversion unit. The refraction index of the silicon alloy layer is 2.5 or less and a quantity of nitrogen contained in the silicon alloy layer is 1×10^{21} atom/cc or more by not more than 1×10^{22} atom/cc.

(57) 要約: 反射層を有する光電変換装置の恒温恒湿環境下での出力特性の低下を抑制し、信頼性の高い光電変換装置を提供する。本発明による光電変換装置は、少なくとも一つの半導体接合を備えるシリコン系薄膜を主体とした薄膜シリコン系光電変換ユニットを一つ以上有し、該薄膜シリコン系光電変換ユニットの光入射側と反対側に、導電型決定不純物、酸素、窒素及び結晶質シリコン含むシリコン合金層を有し、該シリコン合金層の屈折率が2.5以下で、かつ、窒素含有量が 1×10^{21} atom/cc 以上 1×10^{22} atom/cc 以下であることを特徴とする光電変換装置である。



添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

光電変換装置

技術分野

[0001] 本発明は、光電変換装置の信頼性の改善に関するものである。

背景技術

[0002] 今日、光電変換装置は多様化し単結晶や多結晶のシリコンを用いる結晶系光電変換装置の他に薄膜材料を用いる薄膜光電変換装置も開発されている。薄膜光電変換装置には、非晶質シリコン光電変換ユニットを含む非晶質シリコン光電変換装置や結晶質シリコン光電変換ユニットを含む結晶質シリコン光電変換装置などがあり(これらを総称して薄膜シリコン系光電変換ユニット及び薄膜シリコン系光電変換装置と呼ぶ)、これらのユニットを積層した多接合型薄膜シリコン系光電変換装置も実用化されている。なお、ここで使用する用語「結晶質」は、多結晶及び微結晶を包含する。また、用語「結晶質」及び「微結晶」は、部分的に非晶質を含むものをも意味するものとする。

[0003] 薄膜光電変換装置としては、ガラス板や樹脂フィルムなどからなる基体上に順に積層された透明電極膜、1以上の薄膜光電変換ユニット、および裏面電極膜からなるものが一般的である。そして、1つの薄膜光電変換ユニットは半導体同士の接合である半導体接合からなり、p型層とn型層でサンドイッチされたi型層を含んでいる。

[0004] 薄膜光電変換ユニットの厚さの大部分を占めるi型層は実質的に真性の半導体層であって、光電変換作用は主としてのこのi型層内で生じるので光電変換層と呼ばれる。このi型層は光吸収を大きくし光電流を大きくするためには厚い方が好ましい。

[0005] 他方、p型層やn型層は導電型層と呼ばれ、薄膜光電変換ユニット内に拡散電位を生じさせる役目を果たしており、この拡散電位の大きさによって薄膜光電変換装置の特性の1つである開放電圧(V_{oc})の値が左右される。しかし、これらの導電型層は光電変換に直接寄与しない不活性な層であり、導電型層にドーブされた不純物によって吸収される光は発電に寄与しない損失となる。さらに、導電型層の導電率が低いと直列抵抗が大きくなり薄膜光電変換装置の光電変換特性を低下させる。したがって

、p型層とn型層の導電型層は、十分な拡散電位を生じさせ得る範囲内であれば、できるだけ小さな厚さを有し、かつ導電率が高い事が好ましい。

[0006] このようなことから、薄膜光電変換ユニットまたは薄膜光電変換装置は、それに含まれる導電型層の材料が非晶質か結晶質かにかかわらず、その主要部を占めるi型層の材料が非晶質シリコンのものは非晶質シリコン光電変換ユニットまたは非晶質シリコン薄膜光電変換装置と称され、i型層の材料が結晶質シリコンのものは結晶質シリコン光電変換ユニットまたは結晶質シリコン光電変換装置と称される。

[0007] ところで、薄膜光電変換装置の一つである薄膜シリコン系光電変換装置の変換効率を向上させる方法として、薄膜シリコン系光電変換ユニットの光入射側と反対側に透光性の反射層を設けることにより、光電変換ユニット内での光閉じ込めを行い光電流を増大させる方法がある。多接合型薄膜シリコン系光電変換装置においては、光入射側から最も遠いところに配置された薄膜シリコン系光電変換ユニットの前記透光性反射層を特に裏面反射層、それ以外の薄膜シリコン系光電変換ユニットの前記透光性反射層を特に中間反射層と呼ぶ。

[0008] 特許文献1においては中間反射層、裏面反射層あるいはその両方を有し、これら反射層が酸化珪素を含むという記載がある。また、特許文献2では、中間反射層として低屈折率のシリコンオキサイド半導体層を用いることが開示されている。これら先行技術にあるように、シリコン酸化物(酸化珪素、シリコンオキไซด์を総称して)層は薄膜シリコン系光電変換装置の反射層として物性値及び製法の観点から有望な材料である。

[0009] ところで、電力用途の光電変換装置は屋外にて長期間曝露されるため、長期にわたる特性の安定性(以後信頼性と呼ぶ)が重要となる。信頼性を評価する手法として、恒温恒湿環境下における加速試験が広く行われている。先述したシリコン酸化物層を反射層として用いる薄膜シリコン系光電変換装置のJIS基準に基づいた恒温恒湿環境下における加速試験を行った結果、シリコン酸化物層を用いない薄膜シリコン系光電変換装置と比較して僅かながら信頼性が劣ることが判明した。具体的には加速試験での特性低下までの時間が短く、特に直列抵抗成分の増加によるフィルファクタ(F. F.)の低下が顕著に表れる事が判明した。これは恒温恒湿環境下における

シリコン酸化物層の抵抗増加が主な原因と思われる。

特許文献1:特開2003-298088

特許文献2:特開2003-258279

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0010] 上述のような状況に鑑み、本発明は、反射層を有する光電変換装置の信頼性を改善することを目的としている。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明による光電変換装置は、少なくとも一つの半導体接合を備えるシリコン系薄膜を主体とした薄膜シリコン系光電変換ユニットを一つ以上有し、該薄膜シリコン系光電変換ユニットの光入射側と反対側に、導電型決定不純物、酸素、窒素及び結晶質シリコン含むシリコン合金層を有することを特徴とする。また該シリコン合金層の屈折率が2.5以下であり、窒素含有量が $1 \times 10^{21} \text{ atom/cc}$ 以上 $1 \times 10^{22} \text{ atom/cc}$ 以下であることを特徴とする。
- [0012] この様な結晶質シリコンを含むシリコン酸化物に窒素を実質的に含むシリコン合金層からなる反射層を有することにより、窒素を実質的に含まない結晶質シリコンを含むシリコン酸化物からなるシリコン合金層を光電変換装置の反射層として用いる際に発生する、恒温恒湿環境下での抵抗増加を抑制することが可能となり、光電変換装置の信頼性を改善することができる。

発明の効果

- [0013] 本発明による光電変換装置は、少なくとも一つの半導体接合を備えるシリコン系薄膜を主体とした薄膜シリコン系光電変換ユニットを一つ以上有し、該薄膜シリコン系光電変換ユニットの光入射側と反対側に、導電型決定不純物、酸素、窒素及び結晶質シリコン含むシリコン合金層を有することを特徴とする。この様なシリコン合金層を有することにより、恒温恒湿環境下でのシリコン合金層の抵抗増加を抑制し、光電変換装置の信頼性を改善する。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]2接合型薄膜シリコン系光電変換装置を概略的に示す断面図。

[図2]実施例1と比較例1の恒温恒湿環境下での特性比較のグラフ。

[図3]実施例2と比較例2の恒温恒湿環境下での特性比較のグラフ。

[図4]実施例3と比較例3の恒温恒湿環境下での特性比較のグラフ。

符号の説明

- [0015]
- 1 基体
 - 2 透明電極膜
 - 3a 非晶質シリコン光電変換ユニット
 - 3b 結晶質シリコン光電変換ユニット
 - 4a 中間反射層
 - 4b 裏面反射層
 - 5 裏面電極膜
 - 6 封止樹脂層
 - 7 有機保護層

発明を実施するための最良の形態

[0016] 本発明の一つの実施形態による光電変換装置として図1に2接合型薄膜シリコン系光電変換装置の模式的な断面図を示す。以下、図1を用いて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0017] 本発明の2接合型薄膜シリコン系光電変換装置の各構成要素について説明する。

[0018] 基体1としては、例えば、ガラス板や透明樹脂フィルムなどを用いることができる。ガラス板としては、大面積な板が安価に入手可能で透明性、絶縁性が高い、 SiO_2 、 Na_2O 及び CaO を主成分とする両主面が平滑なソーダライム板ガラスを用いることができる。

[0019] 透明電極膜2は、ITO膜、 SnO_2 膜、或いは ZnO 膜のような透明導電性酸化物層等で構成することができる。透明電極膜2は単層構造でも多層構造であっても良い。透明電極膜2は、蒸着法、CVD法、或いはスパッタリング法等それ自体既知の気相堆積法を用いて形成することができる。透明電極膜2の表面には、微細な凹凸を含む表面テクスチャ構造を形成することが好ましい。この凹凸の深さは $0.05\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下である。

0 μ m以下である事が好ましく、更に一つの山と山の間隔は0. 05 μ m以上1. 0 μ m以下である事が好ましい。透明電極膜2の表面にこのようなテクスチャ構造を形成することにより、光閉じ込め効果を増大させる事が可能となる。

- [0020] 図1に示す本発明における2接合型薄膜シリコン系光電変換装置においては、薄膜シリコン系光電変換ユニット3は非晶質シリコン光電変換ユニット3a、結晶質シリコン光電変換ユニット3bを備えており、3aの後方及び3bの後方にそれぞれ中間反射層4a及び裏面反射層4bを有しており、4a及び4bは本発明の特徴となる導電型決定不純物、酸素、窒素及び結晶質シリコン含むシリコン合金層からなる。
- [0021] 非晶質シリコン光電変換ユニット3aは非晶質シリコン光電変換層を備えており、透明電極膜2側からp型層、非晶質シリコン光電変換層、及びn型層を順次積層した構造を有する。これらp型層、非晶質シリコン光電変換層、及びn型層はいずれもプラズマCVD法により形成することができる。
- [0022] 一方、結晶質シリコン光電変換ユニット3bは結晶質シリコン光電変換層を備えており、例えば、中間反射層4a側からp型層、結晶質シリコン光電変換層、及びn型層を順次積層した構造を有する。これらp型層、結晶質シリコン光電変換層、及びn型層はいずれもプラズマCVD法により形成することができる。
- [0023] これら薄膜シリコン系光電変換ユニット3a、3bを構成するp型層は、例えば、シリコン、シリコンカーバイド、シリコン酸化物またはシリコンゲルマニウム等のシリコン合金に、ボロンやアルミニウム等のp導電型決定不純物原子をドーピングすることにより形成することができる。また、非晶質シリコン光電変換層及び結晶質シリコン光電変換層は、非晶質シリコン系半導体材料及び結晶質シリコン系半導体材料でそれぞれ形成することができ、そのような材料としては、真性半導体のシリコン(水素化シリコン等)やシリコンカーバイド及びシリコンゲルマニウム等のシリコン合金等を挙げることができる。また、光電変換機能を十分に備えていれば、微量の導電型決定不純物を含む弱p型もしくは弱n型のシリコン系半導体材料も用いられ得る。さらに、n型層は、シリコン、シリコンカーバイド、シリコン酸化物またはシリコンゲルマニウム等のシリコン合金に、リンや窒素等のn導電型決定不純物原子をドーピングすることにより形成することができる。
- [0024] 以上のように構成される非晶質シリコン光電変換ユニット3aと結晶質シリコン光電変換

換ユニット3bとでは互いに吸収波長域が異なっている。非晶質シリコン光電変換ユニット3aの光電変換層は非晶質シリコンで構成され、結晶質シリコン光電変換ユニット3bの光電変換層は結晶質シリコンで構成されているので、前者に550nm程度の光成分を最も効率的に吸収させ、後者に800nm程度の光成分を最も効率的に吸収させることができる。

- [0025] 非晶質シリコン光電変換ユニット3aの厚さは、 $0.01\mu\text{m}$ ～ $0.5\mu\text{m}$ の範囲内にあることが好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ ～ $0.3\mu\text{m}$ の範囲内にあることがより好ましい。
- [0026] 一方、結晶質シリコン光電変換ユニット3bの厚さは、 $0.1\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ の範囲内にあることが好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ の範囲内にあることがより好ましい。
- [0027] 中間反射層4a及び裏面反射層4bは本発明の特徴となる導電型決定不純物、酸素、窒素及び結晶質シリコン含むシリコン合金層からなり、導電型決定不純物とはボロンやアルミ、リンなどである。結晶質シリコンの存在はラマン散乱分光法により波数 500cm^{-1} ～ 520cm^{-1} の範囲に結晶質シリコンTOフォノン由来のピークを観察することで確認することができる。また中間反射層4a及び裏面反射層4bは基体1の温度が 300°C 以下におけるプラズマCVD法により形成することができる。
- [0028] 中間反射層4a及び裏面反射層4bは600nmの波長の光に対して屈折率が2.5以下であり、望ましくは2.0以下である。屈折率が2.5より大きいと十分な反射が得られず、十分な光閉じ込め効果を得ることが出来ない。屈折率は以下のように測定される。ガラス基板のような透明でかつ絶縁性の基体上に中間反射層4aあるいは裏面反射層4bを形成するときと同条件で導電型決定不純物、酸素、窒素及び結晶質シリコン含むシリコン合金層を $0.1\sim 0.4\mu\text{m}$ 程度形成し、この形成層を分光エリプソメトリーにより測定することで屈折率を測定する。また同時に膜厚の決定を行うことも可能である。この際形成したシリコン合金層の導電率は $1.0\times 10^{-9}\text{S}/\text{cm}$ 以上であり、導電率の測定は以下のようにして行われる。 $0.1\sim 0.4\mu\text{m}$ 程度形成された該シリコン合金層上に真空蒸着法により $1\text{mm}\times 15\text{mm}$ のアルミ電極を1mmの間隔を空けて形成し、100Vの電圧をその2電極間に印加した時の電流値から算出される。この時の計算に用いられる該シリコン合金層の膜厚は分光エリプソメトリーにて得られた値を用いる。導電率が $1.0\times 10^{-9}\text{S}/\text{cm}$ より小さいと、直列抵抗が大きくなり変換効率が低

下する。

- [0029] さらに中間反射層4a及び裏面反射層4bは層内に窒素を 1×10^{21} atom/cc以上 1×10^{22} atom/cc以下含んでおり、窒素含有量は二次イオン質量分光法により値が決定される。窒素含有量が 1×10^{21} atom/ccより小さいと、十分な信頼性向上の効果が期待できず、また窒素含有量が 1×10^{22} atom/ccより大きいと導電率が下がり直列抵抗の増加により変換効率が低下する。
- [0030] 裏面電極膜5は電極としての機能を有するだけでなく、基体1から薄膜光電変換ユニット3に入射し裏面電極膜5に到着した光を反射して薄膜光電変換ユニット3内に再入射させる反射層としての機能も有している。裏面電極膜5は、銀やアルミニウム等を用いて、蒸着法やスパッタリング法等により、例えば200nm～400nm程度の厚さに形成することができる。
- [0031] なお、裏面電極膜5と薄膜光電変換ユニット3との間には、例えば両者の間の接着性を向上させるために、ZnOのような非金属材料からなる透明電導性薄膜(図示せず)を設けることができる。
- [0032] また恒温恒湿環境下での環境試験を実施するために光電変換装置の裏面側は封止樹脂層6を介して有機保護層7により封止されている。この封止樹脂層6は、有機保護層7を光電変換装置に接着することが可能な樹脂が用いられる。そのような樹脂としては、例えば、EVA(エチレン・ビニルアセテート共重合体)、PVB(ポリビニルブチラル)、PIB(ポリイソブチレン)、及びシリコーン樹脂等を用いることができる。また、有機保護層7としては、ポリフッ化ビニルフィルム(例えば、テドラーフィルム(登録商標名))のようなフッ素樹脂系フィルム或いはPETフィルムのような耐湿性や耐水性に優れた絶縁フィルムが用いられる。有機保護層7は、単層構造でもよく、これらを積層した積層構造であってもよい。さらに、有機保護層7は、アルミニウム等からなる金属箔がこれらのフィルムで挟持された構造を有してもよい。アルミニウム箔のような金属箔は耐湿性や耐水性を向上させる機能を有するので、有機保護層7をこのような構造とすることにより、光電変換装置を効果的に水分から保護することができる。これら封止樹脂層6/有機保護層7は、真空ラミネート法により光電変換装置の裏面側に同時に貼着することができる。

実施例

[0033] 以下、本発明を比較例とともにいくつかの実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はその趣旨を超えない限り以下の記載例に限定されるものではない。

[0034] (実施例1)

実施例1として、図1に示される非晶質シリコン光電変換ユニット3aと結晶質シリコン光電変換ユニット3bを有する2接合型薄膜シリコン系光電変換装置を作製した。

[0035] 厚み0.7mmのガラス基板1上に、透明電極膜2として厚さ1 μ mで凹凸を有するZnO膜2をCVD法にて形成した。この時の凹凸の深さは0.1 μ m以上0.5 μ m以下の範囲で、山と山の間隔は0.1 μ m以上0.5 μ m以下の範囲であった。この透明電極膜2の上に、反応ガスとしてシラン、水素、メタン及びジボランを導入しp型層15nm形成後、反応ガスとしてシランを導入し非晶質シリコン光電変換層を300nm形成し、その後反応ガスとしてシラン、水素及びホスフィンを導入しn型層を10nm形成することで非晶質シリコン光電変換ユニット3aを形成した。非晶質シリコン光電変換ユニット3a形成後、反応ガスとしてシラン、水素、ホスフィン、二酸化炭素及びアンモニアを導入し中間反射層4aを60nm形成した。その後反応ガスとしてシラン、水素及びジボランを導入しp型層10nm形成後、反応ガスとして水素とシランを導入し結晶質シリコン光電変換層を2.5 μ m形成し、その後反応ガスとしてシラン、水素及びホスフィンを導入しn型層を5nm形成することで結晶質シリコン光電変換ユニット3bを形成した。結晶質シリコン光電変換ユニット3b形成後、反応ガスとしてシラン、水素、ホスフィン、二酸化炭素及びアンモニアを導入し裏面反射層4bを60nm形成した。非晶質シリコン光電変換ユニット3a、結晶質シリコン光電変換ユニット3b、中間反射層4a及び裏面反射層4bはいずれもプラズマCVD法により形成した。

[0036] その後、裏面電極5との密着性向上のため、スパッタ法にてZnO膜を30nm形成後、同じくスパッタ法にて裏面電極5としてAg膜5を形成した。

[0037] その後、2接合型薄膜シリコン系光電変換装置の裏面側に封止樹脂層6としてEVAシートを、その上に、有機保護層7として黒色のフッ素樹脂系シート(商標名:テドラー)を載せ、真空ラミネート法によりラミネートを行い2接合型薄膜シリコン系光電変換装置の封止を行った。

[0038] なお、表1の条件Aにこの時の中間反射層4a及び裏面反射層4bのガス流量条件を示す。この条件Aにおける中間反射層4a及び裏面反射層4bの屈折率、導電率及び窒素含有量は以下のように測定した。ガラス基板1上に、表1の条件Aで形成したシリコン合金層を分光エリプソメトリーで測定を行い、600nmの波長の光に対して屈折率1.95、膜厚189nmという値を得た。その後このシリコン合金層上に真空蒸着法により1mm×15mmのアルミ電極を1mmの間隔を空けて形成し、100Vの電圧をその2電極間に印加し電流値を測定した。電流値が 2.44×10^{-5} Aであり、これらの値から導電率を算出すると 8.63×10^{-4} S/cmであった。また、このシリコン合金層を二次イオン質量分光法により窒素含有量を測定すると、深さ方向に目立った分布は無く、 2.7×10^{21} atom/cc以上 3.0×10^{21} atom/cc以下の範囲であった。更に該シリコン合金層をラマン散乱分光法で測定したところ、波数 511cm^{-1} にピークを観察したことから、該シリコン合金層は結晶質シリコンを含むことが分かった。

[0039] [表1]

単位は全てsccm

	水素	シラン	水素希釈ホスフィン(0.5%)	二酸化炭素	水素希釈アンモニア(10%)
条件A	2000	5	60	20	10
条件B	2000	5	60	20	0

[0040] 以上のようにして得られた2接合型薄膜シリコン系光電変換装置にAM1.5の光を $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の光量で照射して出力特性を測定したところ、表2の実施例1、0時間の欄に示すように、面積 1cm^2 あたりに換算した出力特性は、開放電圧(V_{oc})が1.38V、短絡電流密度(J_{sc})が $13.8\text{mA}/\text{cm}^2$ 、曲線因子(F.F.)が72.2%、そして変換効率(Eff)が13.8%であった。

[0041] [表2]

	0時間				3000時間			
	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	F.F.[%]	Eff[%]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	F.F.[%]	Eff[%]
実施例1	1.38	13.8	72.2	13.8	1.37	13.9	71.6	13.5
比較例1	1.37	13.6	73.2	13.7	1.36	13.7	66.8	12.5
実施例2	1.39	11.7	73.4	11.9	1.39	11.7	72.2	11.8
比較例2	1.40	11.6	74.3	12.0	1.39	11.7	68.3	11.1
実施例3	1.38	12.8	74.3	13.1	1.37	12.8	73.5	12.9
比較例3	1.38	12.9	74.4	13.2	1.38	12.9	70.2	12.6

[0042] 次にこの2接合型薄膜シリコン系光電変換装置の信頼性試験を実施するため、JIS

基準に基づき大気圧、空気雰囲気下、温度85℃、湿度85%RHで維持されたオープン内に開放状態で放置し、250時間放置後、先述した方法と同一方法で出力測定を行う事を繰り返した。その結果を図2の黒丸に示す。なお、図2の値は0時間の変換効率(Eff)を基準として規格化した値である。また3000時間経過時の出力特性は表2の実施例1、3000時間の欄に示すように開放電圧(Voc)が1.39V、短絡電流密度(Jsc)が13.9mA/cm²、曲線因子(F.F.)が71.6%、そして変換効率(Eff)が13.5%であった。

[0043] (比較例1)

実施例1の構造で、中間反射層4a及び裏面反射層4bを表1の条件Bに示す様に、反応ガスとしてシラン、水素、ホスフィン及び二酸化炭素を導入形成した。この条件Bにおける中間反射層4a及び裏面反射層4bの屈折率、導電率及び窒素含有量を実施例1と同一の方法で測定した結果、600nmの波長の光に対して屈折率1.99、導電率 2.37×10^{-4} S/cm、窒素含有量は 6.5×10^{19} atom/cc以上 3.0×10^{20} atom/cc以下の範囲であった。更に該シリコン合金層をラマン散乱分光法で測定したところ、波数514cm⁻¹にピークを観察したことから、該シリコン合金層は結晶質シリコンを含むことが分かった。実施例1と同様に出力特性を測定したところ、表2の比較例1、0時間の欄に示すように、開放電圧(Voc)が1.37V、短絡電流密度(Jsc)が13.6mA/cm²、曲線因子(F.F.)が73.2%、そして変換効率(Eff)が13.7%であった。信頼性は図2の白丸に実施例1と同一、同時に行った信頼性試験の結果で示す様に、変換効率(Eff)の低下が実施例1と比較して早く発生した。なお、黒丸と同様、白丸の値も0時間の変換効率(Eff)を基準として規格化した値である。また3000時間経過時の出力特性は表2の比較例1、3000時間の欄に示すように開放電圧(Voc)が1.36V、短絡電流密度(Jsc)が13.7mA/cm²、曲線因子(F.F.)が66.8%、そして変換効率(Eff)が12.5%であり、実施例1と比較して曲線因子(F.F.)の低下が顕著であった。

[0044] (実施例2)

実施例1の構造で、中間反射層4aを有さず、更に結晶質シリコン光電変換層の膜厚を1.5μmとして、他は同一条件、同一構造で2接合型薄膜光電変換装置を形成

し、実施例1と同様に出力特性の測定及び信頼性試験を行ったところ、出力特性は表2の実施例2、0時間の欄に示すように、開放電圧(V_{oc})が1.39V、短絡電流密度(J_{sc})が $11.7\text{mA}/\text{cm}^2$ 、曲線因子(F. F.)が73.4%、そして変換効率(Eff)が11.9%であった。信頼性試験は図3の黒丸に示す様な結果となり、3000時間経過時の出力特性は表2の実施例2、3000時間の欄に示すように開放電圧(V_{oc})が1.39V、短絡電流密度(J_{sc})が $11.7\text{mA}/\text{cm}^2$ 、曲線因子(F. F.)が72.2%、そして変換効率(Eff)が11.8%であった。なお、図3の値は0時間の変換効率(Eff)を基準として規格化した値である。

[0045] (比較例2)

実施例2の構造で、裏面反射層4bを表1の条件Bで形成し、他は同一条件、同一構造で2接合型薄膜光電変換装置を形成し、実施例2と同様に出力特性の測定を行い、実施例2と同時に信頼性試験を行った。出力特性は表2の比較例2、0時間の欄に示すように、開放電圧(V_{oc})が1.40V、短絡電流密度(J_{sc})が $11.6\text{mA}/\text{cm}^2$ 、曲線因子(F. F.)が74.3%、そして変換効率(Eff)が12.0%であった。信頼性試験は図3の白丸に示す様な結果となり、変換効率(Eff)の低下が実施例2と比較して早く発生した。なお、黒丸と同様、白丸の値も0時間の変換効率(Eff)を基準として規格化した値である。3000時間経過時の出力特性は表2の比較例2、3000時間の欄に示すように開放電圧(V_{oc})が1.39V、短絡電流密度(J_{sc})が $11.7\text{mA}/\text{cm}^2$ 、曲線因子(F. F.)が68.3%、そして変換効率(Eff)が11.1%であり、実施例2と比較して曲線因子(F. F.)の低下が顕著であった。

[0046] (実施例3)

実施例1の構造で、裏面反射層4bを有さず、他は同一条件、同一構造で2接合型薄膜光電変換装置を形成し、実施例1と同様に出力特性の測定及び信頼性試験を行ったところ、出力特性は表2の実施例3、0時間の欄に示すように、開放電圧(V_{oc})が1.38V、短絡電流密度(J_{sc})が $12.8\text{mA}/\text{cm}^2$ 、曲線因子(F. F.)が74.3%、そして変換効率(Eff)が13.1%であった。信頼性試験は図4の黒丸に示す様な結果となり、3000時間経過時の出力特性は表2の実施例3、3000時間の欄に示すように開放電圧(V_{oc})が1.37V、短絡電流密度(J_{sc})が $12.8\text{mA}/\text{cm}^2$ 、曲線因子(F

. F.) が 73. 5%、そして変換効率 (Eff) が 12. 9% であった。なお、図 4 の値は 0 時間の変換効率 (Eff) を基準として規格化した値である。

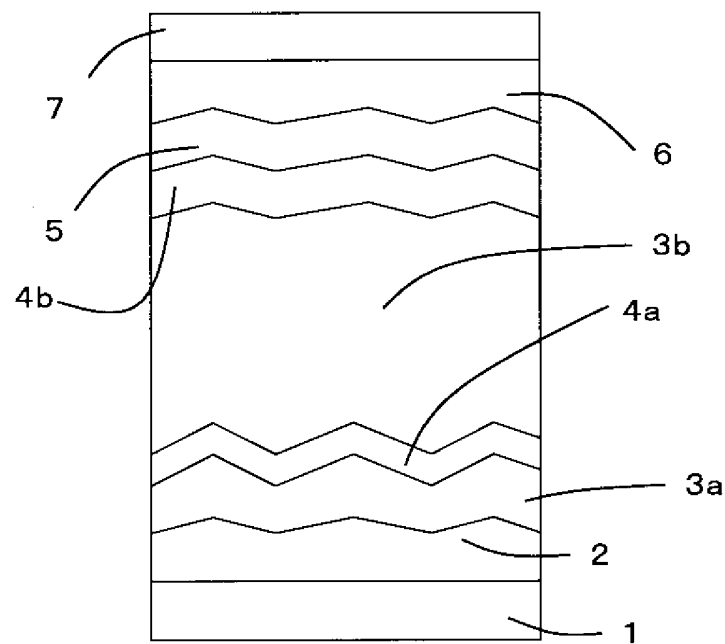
[0047] (比較例 3)

実施例 3 の構造で、中間反射層 4a を表 1 の条件 B で形成し、他は同一条件、同一構造で 2 接合型薄膜光電変換装置を形成し、実施例 2 と同様に出力特性の測定を行い、実施例 2 と同時に信頼性試験を行った。出力特性は表 2 の比較例 2、0 時間の欄に示すように、開放電圧 (Voc) が 1. 38V、短絡電流密度 (Jsc) が $12. 9\text{mA}/\text{cm}^2$ 、曲線因子 (F. F.) が 74. 4%、そして変換効率 (Eff) が 13. 2% であった。信頼性試験は図 4 の白丸に示す様な結果となり、変換効率 (Eff) の低下が実施例 3 と比較して早く発生した。なお、黒丸と同様、白丸の値も 0 時間の変換効率 (Eff) を基準として規格化した値である。3000 時間経過時の出力特性は表 2 の比較例 3、3000 時間の欄に示すように開放電圧 (Voc) が 1. 38V、短絡電流密度 (Jsc) が $12. 9\text{mA}/\text{cm}^2$ 、曲線因子 (F. F.) が 70. 2%、そして変換効率 (Eff) が 12. 6% であり、実施例 3 と比較して曲線因子 (F. F.) の低下が顕著であった。

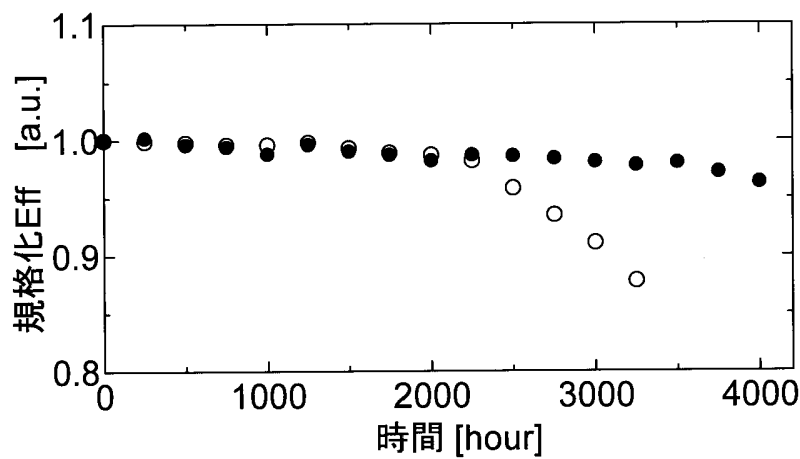
請求の範囲

- [1] 少なくとも一つの半導体接合を備えるシリコン系薄膜を主体とした薄膜シリコン系光電変換ユニットを一つ以上有し、該薄膜シリコン系光電変換ユニットの光入射側と反対側に、導電型決定不純物、酸素、窒素及び結晶質シリコンを含むシリコン合金層を有することを特徴とする光電変換装置であって、該シリコン合金層の屈折率が2.5以下で、かつ、窒素含有量が 1×10^{21} atom/cc以上 1×10^{22} atom/cc以下であることを特徴とする光電変換装置。

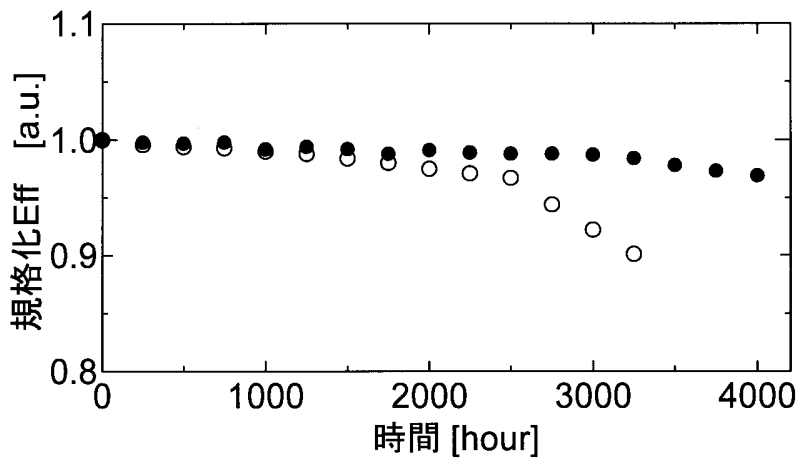
[図1]



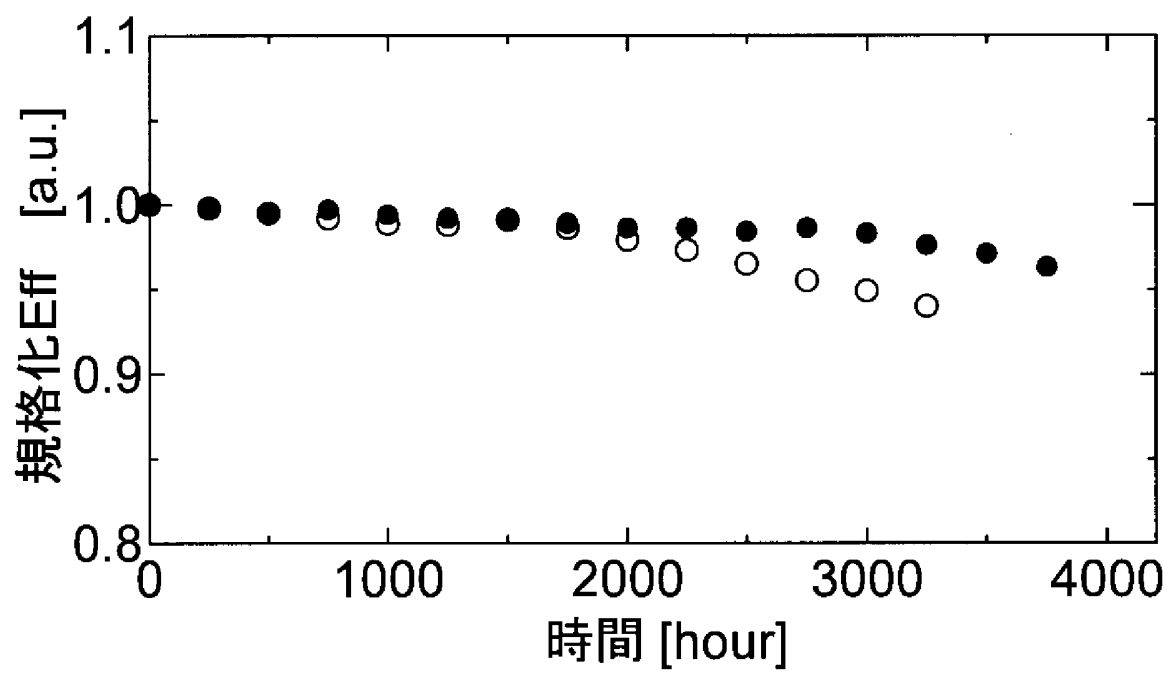
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017296

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/075 (2006.01)

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)

H01L31/04-31/075 (2006.01)

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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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.
Y	JP 2003-258279 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 12 September, 2003 (12.09.03), Par. Nos. [0024], [0041] to [0042]; Figs. 1, 6 (Family: none)	1
Y	JP 6-204540 A (Canon Inc.), 22 July, 1994 (22.07.94), Par. Nos. [0059] to [0061] (Family: none)	1
A	JP 2-237172 A (Mitsubishi Electric Corp.), 19 September, 1990 (19.09.90), Page 2, lower right column, line 20 to page 3, lower right column, line 7; Fig. 1 & US 5021100 A	1

☒ 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

24 October, 2005 (24.10.05)

Date of mailing of the international search report

01 November, 2005 (01.11.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017296

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-150939 A (Canon Inc.), 30 May, 2000 (30.05.00), Par. No. [0070]; Fig. 1 (Family: none)	1
A	JP 2003-282902 A (Kyocera Corp.), 03 October, 2003 (03.10.03), Par. No. [0057]; Fig. 1 (Family: none)	1
A	JP 7-94768 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 07 April, 1995 (07.04.95), Par. No. [0009] (Family: none)	1

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01L31/075 (2006.01)

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.⁷ H01L31/04 - 31/075 (2006.01)

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	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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 請求の範囲の番号
Y	J P 2003-258279 A (富士電機株式会社) 2003.09.12, 段落【0024】、【0041】-【0042】、図1、図6 (ファミリーなし)	1
Y	J P 6-204540 A (キヤノン株式会社) 1994.07.22, 段落【0059】-【0061】 (ファミリーなし)	1

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ 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

24.10.2005

国際調査報告の発送日

01.11.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

濱田 聖司

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

2K

3700

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 請求の範囲の番号
A	J P 2-237172 A (三菱電機株式会社) 1990. 09. 19, 第2頁右下欄第20行-第3頁右下欄第7行, 第1図 & US 5021100 A	1
A	J P 2000-150939 A (キヤノン株式会社) 2000. 05. 30, 段落【0070】, 図1 (ファミリーなし)	1
A	J P 2003-282902 A (京セラ株式会社) 2003. 10. 03, 段落【0057】, 図1 (ファミリーなし)	1
A	J P 7-94768 A (三洋電機株式会社) 1995. 04. 07, 段落【0009】 (ファミリーなし)	1