

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6000566号
(P6000566)

(45) 発行日 平成28年9月28日(2016.9.28)

(24) 登録日 平成28年9月9日(2016.9.9)

| | |
|--------------------------|----------------------|
| (51) Int.Cl. | F I |
| HO 1 L 31/0463 (2014.01) | HO 1 L 31/04 5 3 2 A |
| HO 1 L 31/075 (2012.01) | HO 1 L 31/06 5 0 0 |
| HO 1 L 31/0256 (2006.01) | HO 1 L 31/04 3 2 0 |

請求項の数 7 (全 14 頁)

| | | | |
|--------------|-------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2012-34645 (P2012-34645) | (73) 特許権者 | 000153878 |
| (22) 出願日 | 平成24年2月21日(2012.2.21) | | 株式会社半導体エネルギー研究所 |
| (65) 公開番号 | 特開2012-191188 (P2012-191188A) | | 神奈川県厚木市長谷398番地 |
| (43) 公開日 | 平成24年10月4日(2012.10.4) | (72) 発明者 | 山崎 舜平 |
| 審査請求日 | 平成27年2月10日(2015.2.10) | | 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2011-34642 (P2011-34642) | | 半導体エネルギー研究所内 |
| (32) 優先日 | 平成23年2月21日(2011.2.21) | (72) 発明者 | 井坂 史人 |
| (33) 優先権主張国 | 日本国(JP) | | 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社 |
| 前置審査 | | | 半導体エネルギー研究所内 |
| | | (72) 発明者 | 西田 治朗 |
| | | | 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社 |
| | | | 半導体エネルギー研究所内 |
| | | 審査官 | 濱田 聖司 |
| | | | 最終頁に続く |

(54) 【発明の名称】 光電変換装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上の第1の電極と、

前記第1の電極上に接する領域を有する透光性半導体層と、

前記透光性半導体層上に接する領域を有する第1のシリコン半導体層と、

前記第1のシリコン半導体層上に接する領域を有する第2のシリコン半導体層と、

前記第2のシリコン半導体層上に接する領域を有する第2の電極と、を有し、

前記透光性半導体層は、有機化合物及び無機化合物を有し、

前記透光性半導体層の導電型はp型であり、

前記第1のシリコン半導体層の導電型はi型であり、

前記第2のシリコン半導体層の導電型はn型であり、

前記有機化合物は、ジベンゾフラン骨格もしくはジベンゾチオフエン骨格を含む複素環化合物のいずれかを有することを特徴とする光電変換装置。

【請求項2】

請求項1において、

前記第1のシリコン半導体層は、非単結晶、非晶質、微結晶または多結晶であることを特徴とする光電変換装置。

【請求項3】

基板上の第1の電極と、

前記第1の電極上に接する領域を有する第1の透光性半導体層と、

10

20

前記第 1 の透光性半導体層上に接する領域を有する第 1 のシリコン半導体層と、
前記第 1 のシリコン半導体層上に接する領域を有する第 2 のシリコン半導体層と、
前記第 2 のシリコン半導体層上に接する領域を有する第 2 の透光性半導体層と、
前記第 2 の透光性半導体層上に接する領域を有する第 3 のシリコン半導体層と、
前記第 3 のシリコン半導体層上に接する領域を有する第 4 のシリコン半導体層と、
前記第 4 のシリコン半導体層上に接する領域を有する第 2 の電極と、を有し、
前記第 1 の透光性半導体層及び前記第 2 の透光性半導体層の各々は、有機化合物及び無機化合物を有し、

前記第 1 及び第 2 の透光性半導体層の導電型は p 型であり、
前記第 1 及び第 3 のシリコン半導体層の導電型は i 型であり、
前記第 2 及び第 4 のシリコン半導体層の導電型は n 型であり、
前記有機化合物は、ジベンゾフラン骨格もしくはジベンゾチオフェン骨格を含む複素環化合物のいずれかを有することを特徴とする光電変換装置。

10

【請求項 4】

請求項 3 において、
前記第 1 のシリコン半導体層は非晶質であり、
前記第 3 のシリコン半導体層は微結晶または多結晶であることを特徴とする光電変換装置。

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 のいずれか一項において、
前記無機化合物は、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化クロム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化マンガ、酸化レニウムを有することを特徴とする光電変換装置。

20

【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 のいずれか一項において、
前記有機化合物と前記無機化合物との重量比は 2 : 1 であることを特徴とする光電変換装置。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 のいずれか一項において、
前記基板には凹凸はなく、前記第 1 の電極には凹凸があることを特徴とする光電変換装置。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機化合物及び無機化合物で形成された窓層を有する光電変換装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、地球温暖化対策として、発電時に二酸化炭素の排出の無い光電変換装置が注目されている。その代表例としては、単結晶シリコン、多結晶シリコンなどの結晶性シリコン基板を用いたバルク型太陽電池や、非晶質シリコン、微結晶シリコンなどの薄膜を用いた薄膜型太陽電池が知られている。

40

【0003】

薄膜型太陽電池は、プラズマ CVD 法などによりシリコン薄膜を必要量形成して構成することができ、バルク型太陽電池よりも省資源で作製することができる。また、レーザ加工法やスクリーン印刷法などによる集積化が容易であり、大面積化しやすいことから、製造コスト削減を可能とする。しかしながら、薄膜型太陽電池は、バルク型太陽電池に比べて変換効率が低いことが欠点となっている。

【0004】

薄膜太陽電池の変換効率を向上させるため、窓層となる p 層にシリコンに替えて酸化シリコンを用いる方法が開示されている（例えば、特許文献 1）。薄膜で形成される非単結晶

50

シリコン系の p 層は、光吸収層である i 層とほぼ同じ光吸収特性を有するため、光吸収損失を起こしていた。特許文献 1 で開示されている技術は、p 層にシリコンよりも光学バンドギャップの広い酸化シリコンを用いることで、窓層での光吸収を抑えようとするものである。

【0005】

また、電界効果によって誘起された反転層を窓層側の p 層もしくは n 層に置き換えることが提案されている。n - i または p - i 構造上に透光性のある誘電体及び導電体を形成し、電界をかけることで n - i - p または p - i - n の接合を形成するものである。窓層における光吸収損失を極力低減し、i 層での光吸収効率を高めようとするものである。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開平 07 - 130661 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

窓層となる p 層に酸化シリコンを用いた太陽電池では、窓層の光吸収による損失が減り、光吸収層への光の到達率は向上する。しかしながら、シリコンよりバンドギャップの大きい酸化シリコンは、低抵抗化が十分になされないため、抵抗による電流損失が更なる特性向上への課題となっている。

20

【0008】

また、電界効果型の光電変換装置では、i 層への光の到達率は向上するが、反転層の形成に比較的高い電圧を要するなど、技術的に困難な要素が多く、実用化には至っていない。

【0009】

上述の問題を鑑み、本発明の一態様は、窓層における光吸収損失の少ない光電変換装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本明細書で開示する本発明の一態様は、有機化合物及び無機化合物で形成され、シリコン表面のパッシベーション効果の高い窓層を有する光電変換装置に関する。

30

【0011】

本明細書で開示する本発明の一態様は、一对の電極間に、透光性半導体層と、透光性半導体層と接する第 1 のシリコン半導体層と、第 1 のシリコン半導体層と接する第 2 のシリコン半導体層と、を有し、透光性半導体層は、有機化合物及び無機化合物で形成されていることを特徴とする光電変換装置である。

【0012】

なお、本明細書等における「第 1」、「第 2」などの序数詞は、構成要素の混同を避けるために付すものであり、順序や数を限定するものではないことを付記する。

【0013】

上記透光性半導体層の導電型は p 型であり、第 1 のシリコン半導体層の導電型は i 型であり、第 2 のシリコン半導体層の導電型は n 型で構成されることが好ましい。

40

【0014】

上記第 1 のシリコン半導体層は、非単結晶、非晶質、微結晶または多結晶であることが好ましい。

【0015】

本明細書に開示する本発明の他の一態様は、一对の電極間に、第 1 の透光性半導体層と、第 1 の透光性半導体層と接する第 1 のシリコン半導体層と、第 1 のシリコン半導体層と接する第 2 のシリコン半導体層と、第 2 のシリコン半導体層と接する第 2 の透光性半導体層と、第 2 の透光性半導体層と接する第 3 のシリコン半導体層と、第 3 のシリコン半導体層と接する第 4 のシリコン半導体層と、を有し、第 1 及び第 2 の透光性半導体層は、有機化

50

合物及び無機化合物で形成されていることを特徴とする光電変換装置である。

【 0 0 1 6 】

上記第 1 及び第 2 の透光性半導体層の導電型は p 型であり、第 1 及び第 3 のシリコン半導体層の導電型は i 型であり、第 2 及び第 4 のシリコン半導体層の導電型は n 型で構成されることが好ましい。

【 0 0 1 7 】

上記第 1 のシリコン半導体層は非晶質であり、第 3 のシリコン半導体層は微結晶または多結晶であることが好ましい。

【 0 0 1 8 】

また、上述の本発明の一態様において、無機化合物には、元素周期表における第 4 族乃至第 8 族に属する金属の酸化物を用いることができる。具体的には酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化クロム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化マンガ、または酸化レニウムなどがある。

【 0 0 1 9 】

また、有機化合物には、芳香族アミン化合物、カルバゾール誘導体、芳香族炭化水素、高分子化合物、ジベンゾフラン骨格もしくはジベンゾチオフェン骨格を含む複素環化合物のいずれかを用いることができる。

【発明の効果】

【 0 0 2 0 】

本発明の一態様を用いることにより、窓層における光吸収損失を少なくすることができ、変換効率の高い光電変換装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 1 】

【図 1】本発明の一態様である光電変換装置を説明する断面図。

【図 2】本発明の一態様である光電変換装置を説明する断面図。

【図 3】本発明の一態様である光電変換装置を説明する断面図。

【図 4】本発明の一態様である光電変換装置の作製方法を説明する工程断面図。

【図 5】透光性半導体層及び非晶質シリコン層の分光透過率、並びに非晶質シリコン光電変換装置の分光感度特性。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 2 】

以下では、本発明の実施の形態について図面を用いて詳細に説明する。ただし、本発明は以下の説明に限定されず、その形態および詳細を様々に変更し得ることは、当業者であれば容易に理解される。また、本発明は以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。なお、実施の形態を説明するための全図において、同一部分又は同様な機能を有する部分には同一の符号を付し、その繰り返しの説明は省略することがある。

【 0 0 2 3 】

(実施の形態 1)

本実施の形態では、本発明の一態様における光電変換装置、及びその作製方法について説明する。

【 0 0 2 4 】

図 1 は、本発明の一態様における光電変換装置の断面図であり、基板 100 上に第 1 の電極 110、透光性半導体層 130、第 1 のシリコン半導体層 140、第 2 のシリコン半導体層 150、第 2 の電極 120 が順に積層されている。なお、図 1 の構成の光電変換装置は、基板 100 側が受光面となるが、基板 100 上に形成する積層の順序を上記とは逆にして、基板 100 とは逆側を受光面としても良い。

【 0 0 2 5 】

基板 100 には、例えば、青板ガラス、白板ガラス、鉛ガラス、または結晶化ガラスなどのガラス基板を用いることができる。また、アルミノシリケートガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、またはアルミノホウケイ酸ガラスなどの無アルカリガラス基板や石英基板を

10

20

30

40

50

用いることができる。本実施の形態では、基板 100 にガラス基板を用いる。

【0026】

また、基板 100 には、樹脂基板を用いることもできる。例えば、ポリエーテルスルホン (PES)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリカーボネート (PC)、ポリアミド系合成繊維、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリスルホン (PSF)、ポリエーテルイミド (PEI)、ポリアリレート (PAR)、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリイミド、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂などが挙げられる。

【0027】

第 1 の電極 110 には、例えば、インジウム錫酸化物、珪素を含むインジウム錫酸化物 (、亜鉛を含む酸化インジウム、酸化亜鉛、ガリウムを含む酸化亜鉛、アルミニウムを含む酸化亜鉛、酸化錫、フッ素を含む酸化錫、またはアンチモンを含む酸化錫等の透光性導電膜を用いることができる。上記透光性導電膜は単層に限らず、異なる膜の積層でも良い。例えば、インジウム錫酸化物とアルミニウムを含む酸化亜鉛の積層や、インジウム錫酸化物とフッ素を含む酸化錫の積層などを用いることができる。膜厚は総厚で 10 nm 以上 1000 nm 以下とする。

【0028】

また、図 2 (A) に示すように、第 1 の電極 110 の表面に凹凸を設けた構成としても良い。第 1 の電極 110 の表面に凹凸を設けることで、その上に積層する各層の界面にも凹凸が形成することができる。該凹凸により、基板表面での多重反射、光電変換層内での光路長の増大、及び裏面反射光の表面での全反射効果 (光閉じ込め効果) が付与され、光電変換装置の電気特性を向上させることができる。

【0029】

また、第 2 の電極 120 には、アルミニウム、チタン、ニッケル、銀、モリブデン、タンタル、タングステン、クロム、銅またはステンレス等の金属膜を用いることができる。金属膜は単層に限らず、異なる膜の積層でも良い。例えば、ステンレスとアルミニウムの積層や、銀とアルミニウムの積層などを用いることができる。膜厚は総厚で 100 nm 以上 600 nm 以下、好ましくは 100 nm 以上 300 nm 以下とする。

【0030】

なお、図 2 (B) に示すように、第 2 の電極 120 と第 2 のシリコン半導体層 150 との間に、上述した材料の透光性導電膜 190 を形成した構成であっても良い。該透光性導電膜 190 を設けることで光が反射する界面を増やすことができ、光電変換装置の電気特性を向上させることができる。このとき、該透光性導電膜 190 の膜厚は、10 nm 以上 100 nm 以下とすることが好ましい。例えば、半導体層側からインジウム錫酸化物、銀、アルミニウムの順で形成した積層を用いることができる。なお、図 2 (B) では、第 1 の電極 110 に凹凸を形成した構成を例示しているが、該凹凸の無い構成であっても良い。

【0031】

透光性半導体層 130 は、無機化合物と有機化合物の複合材料である。該無機化合物としては、遷移金属酸化物を用いることができ、特に元素周期表における第 4 族乃至第 8 族に属する金属の酸化物であることが好ましい。具体的には酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化クロム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化マンガン、酸化レニウムなどを用いることができる。中でも特に、酸化モリブデンは大気中でも安定であり、吸湿性が低く、扱いやすいため好ましい。

【0032】

また、上記有機化合物としては、芳香族アミン化合物、カルバゾール誘導体、芳香族炭化水素、高分子化合物 (オリゴマー、デンドリマー、ポリマー等)、ジベンゾフラン骨格もしくはジベンゾチオフェン骨格を含む複素環化合物など、種々の化合物を用いることができる。なお、複合材料に用いる有機化合物としては、正孔輸送性の高い有機化合物を用いる。具体的には、 $10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上の正孔移動度を有する物質であることが好ま

10

20

30

40

50

しい。但し、電子よりも正孔の輸送性の高い物質であれば、これら以外のものを用いてもよい。

【0033】

上述の遷移金属酸化物は電子受容性を有し、正孔輸送性の高い有機化合物との複合材料はキャリア密度が高く、p型の半導体特性を示す。また、該複合材料は、可視光域から赤外域の広い波長範囲に渡って透過率が高い特性を有している。

【0034】

また、該複合材料は安定であり、シリコン層との界面に酸化シリコンを生じさせないことから界面の欠陥を低減させることができ、キャリアのライフタイムを向上させることができる。

10

【0035】

該複合材料をn型の単結晶シリコン基板の両面に成膜し、パッシベーション膜としたときのキャリアのライフタイムは、有機化合物に4-フェニル-4'-(9-フェニルフルオレン-9-イル)トリフェニルアミン(略称:BPAPLP)、無機化合物に酸化モリブデン(VI)を用いた場合で、700 μ s以上、有機化合物に4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(略称:NPB)、無機化合物に酸化モリブデン(VI)を用いた場合で、400 μ s以上であることが実験で確かめられている。なお、パッシベーション膜を形成しないn型の単結晶シリコン基板のライフタイムは、約40 μ s、該単結晶シリコン基板の両面にスパッタ法でインジウム錫酸化物(ITO)を成膜した場合のライフタイムは、約30 μ sである。

20

【0036】

第1のシリコン半導体層140には、i型のシリコン半導体を用いる。なお、本明細書において、i型の半導体とは、フェルミ準位がバンドギャップの中央に位置する所謂真性半導体の他、半導体に含まれるp型を付与する不純物及びn型を付与する不純物が共に $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下の濃度であり、暗伝導度に対して光伝導度が100倍以上である半導体を指す。このi型のシリコン半導体には、周期表第13族または第15族の元素が不純物として含まれるものであっても良い。

【0037】

第1のシリコン半導体層140に用いるi型のシリコン半導体には、非単結晶シリコン、非晶質シリコン、微結晶シリコン、または多結晶シリコンを用いることが好ましい。非晶質シリコンは、可視光領域に分光感度のピークを有しており、蛍光灯下のような低照度の環境で高い光電変換能力を示す光電変換装置を形成することができる。また、微結晶シリコン及び多結晶シリコンは、可視光領域よりも長波長側の波長領域に分光感度のピークを有しており、太陽光を光源とする屋外で高い光電変換能力を示す光電変換装置を形成することができる。なお、第1のシリコン半導体層140に非晶質シリコンを用いる場合の膜厚は、100nm以上600nm以下とすることが好ましく、微結晶シリコンまたは多結晶シリコンを用いる場合の膜厚は、1 μ m以上100 μ m以下とすることが好ましい。

30

【0038】

第2のシリコン半導体層150にはn型のシリコン半導体膜を用いる。なお、第2のシリコン半導体層150の膜厚は、3nm以上50nm以下とすることが好ましい。また、第2のシリコン半導体層150には非晶質シリコンを用いることもできるが、より低抵抗の微結晶シリコンまたは多結晶シリコンを用いることが好ましい。

40

【0039】

以上説明した、p型の透光性半導体層130、i型の第1のシリコン半導体層140、n型の第2のシリコン半導体層150の積層によりp-i-n型の接合を形成することができる。

【0040】

また、図3に示すように、基板200上に、第1の電極210、第1の透光性半導体層230、第1のシリコン半導体層240、第2のシリコン半導体層250、第2の透光性半導体層260、第3のシリコン半導体層270、第4のシリコン半導体層280、第2の

50

電極 220 を設けた構成としても良い。該構成の光電変換装置は、第 1 のシリコン半導体層 240 を光吸収層とするトップセルと、第 3 のシリコン半導体層 270 を光吸収層とするボトムセルを直列に接続した、所謂タンデム型の光電変換装置である。

【0041】

図 3 の光電変換装置では、第 1 のシリコン半導体層 240 に非晶質シリコンを用い、第 3 のシリコン半導体層 270 に微結晶シリコンまたは多結晶シリコンを用いる。また、第 1 の透光性半導体層 230 及び第 2 の透光性半導体層 260 には、前述した透光性半導体層 130 と同様の材料を用いることができ、第 2 のシリコン半導体層 250 及び第 4 のシリコン半導体層 280 には、前述した第 2 のシリコン半導体層 150 と同様の材料を用いることができる。

10

【0042】

基板 200 側から第 1 の電極 210 を透過してトップセルに侵入した光のうち、主に可視光から短波長側の光は、第 1 のシリコン半導体層 240 において光電変換され、トップセルを透過する主に可視光よりも長波長側の光は、第 3 のシリコン半導体層 270 で光電変換される。従って、広い波長範囲の光を有効に利用することができ、光電変換装置の変換効率を向上させることができる。

【0043】

従来の光電変換装置では、不純物の添加により低抵抗化させた非晶質シリコンまたは微結晶シリコン等を窓層としていたため、窓層は光吸収層とほぼ同じ光吸収特性を有していた。この窓層においても光キャリアは発生するが、少数キャリアの寿命が短く、電流として取り出すことができないため、窓層における光吸収は大きな損失となっていた。

20

【0044】

本発明の一態様では、無機化合物と有機化合物の複合材料からなる p 型の透光性半導体層を窓層として用いることにより、窓層での光吸収損失が低減し、i 型の光吸収層において効率良く光電変換を行うことができるようになる。また、前述したように、該複合材料は、シリコン表面のパッシベーション効果が非常に高い。従って、光電変換装置の変換効率を向上させることができる。

【0045】

次に、本発明の一態様における光電変換装置の作製方法について図 4 を用いて説明する。以下に示す光電変換装置の作製方法は、図 1 の光電変換装置を直列に複数接続した集積型光電変換装置の作製方法であり、完成した構造は、図 4 (D) に示されている。

30

【0046】

まず、基板 100 上に第 1 の電極 110 となる透光性導電膜を形成する。ここでは、スパッタ法を用い、膜厚 100 nm のインジウム錫酸化物 (ITO) を形成する。なお、図 2 に示すような透光性導電膜の凹凸は、例えば酸化亜鉛系の透光性導電膜を塩酸などの強酸でエッチングすることで容易に形成することができる。

【0047】

本実施の形態では基板 100 にガラス基板を用いるが、例えば 100 μ m 前後の樹脂基板を用いれば、Roll-to-Roll プロセスを行うことができる。

【0048】

Roll-to-Roll プロセスには、スパッタ法やプラズマ CVD 法などの成膜工程だけでなく、スクリーン印刷法やレーザ加工法などの工程も含まれる。従って、光電変換装置のほぼ全ての製造工程を Roll-to-Roll プロセスで行うこともできる。また、途中までの工程を Roll-to-Roll プロセスで行い、シート状に分断して、その後の工程をシート単位で行っても良い。例えば、分断したシートをセラミックや金属、またはそれらの複合体等で形成された枠に貼付けることで、ガラス基板等と同様に扱うことができる。

40

【0049】

次に、該透光性導電膜を複数に分離する第 1 の分離溝 310 を形成する (図 4 (A) 参照)。該分離溝は、レーザ加工等で形成することができる。このレーザ加工に用いられるレ

50

ーザは、可視光領域または赤外光領域の連続発振またはパルス発振レーザを用いることが好ましい。例えば、Nd-YAGレーザの基本波（波長1064nm）や第二高調波（波長532nm）を用いることができる。なお、ここで該分離溝の一部が基板100に達しても良い。また、この段階で透光性導電膜が分離加工されることにより第1の電極110が形成される。

【0050】

次に、第1の電極110及び第1の分離溝310上に、透光性半導体層130を形成する。透光性半導体層130は、前述した無機化合物及び有機化合物の共蒸着法により形成する。共蒸着法とは、一つの成膜室内で複数の蒸発源から同時に蒸着を行う蒸着法である。成膜は高真空中で行われることが好ましい。高真空は、成膜室内を真空排気手段により真空度が 5×10^{-3} Pa以下、好ましくは 10^{-4} Pa乃至 10^{-6} Pa程度の範囲なるように真空排気することで得られる。

10

【0051】

本実施の形態では、透光性半導体層130は、4-フェニル-4'-(9-フェニルフルオレン-9-イル)トリフェニルアミン（略称：BPAPLP）及び酸化モリブデン（VI）を共蒸着することにより形成する。その膜厚は、50nmとし、BPAPLPと酸化モリブデンの比率は、重量比で2：1（＝BPAPLP：酸化モリブデン）となるように調節する。

【0052】

次に、プラズマCVD法を用いて、第1のシリコン半導体層140として膜厚600nmのi型の非晶質シリコンを成膜する。原料ガスには、シランまたはジシランを用いることができ、水素を添加しても良い。このとき、膜中に含まれる大気成分がドナーとなる場合があるため、導電型がよりi型に近づくように、原料ガス中にホウ素（B）を添加しても良い。この場合、i型の非晶質シリコン中のホウ素濃度が0.001at.%以上0.1at.%以下となる様にする。

20

【0053】

次に、第2のシリコン半導体層150として、膜厚30nmのn型の微結晶シリコンを成膜する（図4（B）参照）。本実施の形態では、プラズマCVD法を用い、n型を付与する不純物を含むドーピングガスを原料ガスに混合してn型の微結晶シリコンを形成する。n型を付与する不純物としては、代表的には周期表第15族元素であるリン、ヒ素、またはアンチモンなどが挙げられる。例えば、ホスフィンなどのドーピングガスをシラン等の原料ガスに混合することで、n型の微結晶シリコンを形成することができる。なお、第2のシリコン半導体層150は、非晶質シリコンで形成しても良いが、より低抵抗な微結晶シリコンで形成することが好ましい。

30

【0054】

次に、透光性半導体層130、第1のシリコン半導体層140及び第2のシリコン半導体層150の積層を複数に分離する第2の分離溝320を形成する（図4（C）参照）。該分離溝は、レーザ加工等で形成することができる。このレーザ加工に用いられるレーザは、可視光領域の連続発振またはパルス発振レーザを用いることが好ましい。例えば、Nd-YAGレーザの第二高調波（波長532nm）などを用いることができる。なお、図2（B）に示すような透光性導電膜を設ける場合は、第2の分離溝320を形成する前に第2のシリコン半導体層150上に透光性導電膜を形成しておけば良い。

40

【0055】

次に、第2の分離溝320を充填し、かつ第2のシリコン半導体層150を覆う様に導電膜を形成する。ここでは、スパッタ法を用い、膜厚5nmの銀と膜厚300nmのアルミニウムを順に積層する。

【0056】

そして、該導電膜を複数に分離する第3の分離溝330を形成する（図4（D）参照）。該分離溝は、レーザ加工等で形成することができる。このレーザ加工に用いられるレーザは、赤外光領域の連続発振またはパルス発振レーザを用いることが好ましい。例えば、N

50

d - Y A G レーザの基本波（波長 1 0 6 4 n m）などを用いることができる。また、この段階で導電膜が分離加工されることにより第 2 の電極 1 2 0、第 1 の端子 4 1 0 及び第 2 の端子 4 2 0 が形成される。ここで、第 1 の端子 4 1 0 及び第 2 の端子 4 2 0 は取り出し電極となる。

【 0 0 5 7 】

以上により、本発明の一態様の光電変換装置を作製することができる。なお、本実施の形態では、図 1 に例示した光電変換装置を集積化した構成の作製方法を説明したが、図 2（A）、図 2（B）、及び図 3 の構成の光電変換装置を同様の方法で集積化することもできる。

【 0 0 5 8 】

本実施の形態は、他の実施の形態に記載した構成と適宜組み合わせることで実施することが可能である。

【 0 0 5 9 】

（実施の形態 2）

本実施の形態では、実施の形態 1 で示した透光性半導体層について説明する。

【 0 0 6 0 】

実施の形態 1 で示した光電変換装置における透光性半導体層 1 3 0、2 3 0、2 6 0 には、遷移金属酸化物と有機化合物とを複合した材料を用いることができる。なお、本明細書中において、複合とは、単に 2 つの材料を混合させるだけでなく、複数の材料を混合することによって材料間での電荷の授受が行われ得る状態になることを言う。

【 0 0 6 1 】

上記遷移金属酸化物としては、電子受容性を有する遷移金属酸化物を用いることができる。具体的には、遷移金属酸化物の中でも、元素周期表における第 4 族乃至第 8 族に属する金属の酸化物であることが好ましい。特に、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化クロム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化マンガン、酸化レニウムは電子受容性が高いため好ましい。中でも特に、酸化モリブデンは大気中でも安定であり、吸湿性が低く、扱いやすいため好ましい。

【 0 0 6 2 】

また、上記有機化合物としては、芳香族アミン化合物、カルバゾール誘導体、芳香族炭化水素、高分子化合物（オリゴマー、 dendrimer、ポリマー等）、ジベンゾフラン骨格もしくはジベンゾチオフェン骨格を含む複素環化合物など、種々の化合物を用いることができる。なお、複合材料に用いる有機化合物としては、正孔輸送性の高い有機化合物を用いる。具体的には、 $10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上の正孔移動度を有する物質であることが好ましい。但し、電子よりも正孔の輸送性の高い物質であれば、これら以外のものを用いてもよい。

【 0 0 6 3 】

上記遷移金属酸化物と上記有機化合物とを含む複合材料では、有機化合物の最高被占有軌道準位（HOMO 準位）にある電子が、遷移金属酸化物の伝導帯に移動することにより、遷移金属酸化物と有機化合物との間に相互作用が生じる。この相互作用により、遷移金属酸化物と有機化合物とを含む複合材料は、キャリア密度が高く、p 型の半導体特性を示す。

【 0 0 6 4 】

以下では、複合材料に用いることのできる有機化合物を具体的に列挙する。

【 0 0 6 5 】

例えば、複合材料に用いることのできる芳香族アミン化合物としては、例えば、4, 4' - ビス [N - (1 - ナフチル) - N - フェニルアミノ] ビフェニル（略称：NPB）、N, N' - ビス (3 - メチルフェニル) - N, N' - ジフェニル - [1, 1' - ビフェニル] - 4, 4' - ジアミン（略称：TPD）、4, 4', 4'' - トリス (N, N - ジフェニルアミノ) トリフェニルアミン（略称：TDATA）、4, 4', 4'' - トリス [N - (3 - メチルフェニル) - N - フェニルアミノ] トリフェニルアミン（略称：MTDA

10

20

30

40

50

TA)、N, N' - ビス(スピロ - 9, 9' - ビフルオレン - 2 - イル) - N, N' - ジフェニルベンジジン(略称: B S P B)等を用いることができる。また、N, N' - ビス(4 - メチルフェニル) - N, N' - ジフェニル - p - フェニレンジアミン(略称: D T D P P A)、4, 4' - ビス[N - (4 - ジフェニルアミノフェニル) - N - フェニルアミノ]ビフェニル(略称: D P A B)、N, N' - ビス[4 - [ビス(3 - メチルフェニル)アミノ]フェニル] - N, N' - ジフェニル - [1, 1' - ビフェニル] - 4, 4' - ジアミン(略称: D N T P D)、1, 3, 5 - トリス[N - (4 - ジフェニルアミノフェニル) - N - フェニルアミノ]ベンゼン(略称: D P A 3 B)、4 - フェニル - 4' - (9 - フェニルフルオレン - 9 - イル)トリフェニルアミン(略称: B P A F L P)、4, 4' - ビス[N - (9, 9 - ジメチルフルオレン - 2 - イル) - N - フェニルアミノ]ビフェニル(略称: D F L D P B i)等を挙げることができる。

10

【0066】

複合材料に用いることのできるカルバゾール誘導体としては、具体的には、3 - [N - (9 - フェニルカルバゾール - 3 - イル) - N - フェニルアミノ] - 9 - フェニルカルバゾール(略称: P C z P C A 1)、3, 6 - ビス[N - (9 - フェニルカルバゾール - 3 - イル) - N - フェニルアミノ] - 9 - フェニルカルバゾール(略称: P C z P C A 2)、3 - [N - (1 - ナフチル) - N - (9 - フェニルカルバゾール - 3 - イル)アミノ] - 9 - フェニルカルバゾール(略称: P C z P C N 1)等を挙げることができる。

【0067】

複合材料に用いることのできるカルバゾール誘導体としては、4, 4' - ジ(N - カルバゾリル)ビフェニル(略称: C B P)、1, 3, 5 - トリス[4 - (N - カルバゾリル)フェニル]ベンゼン(略称: T C P B)、9 - [4 - (N - カルバゾリル)フェニル] - 10 - フェニルアントラセン(略称: C z P A)、1, 4 - ビス[4 - (N - カルバゾリル)フェニル] - 2, 3, 5, 6 - テトラフェニルベンゼン等を用いることができる。

20

【0068】

複合材料に用いることのできる芳香族炭化水素としては、例えば、2 - tert - ブチル - 9, 10 - ジ(2 - ナフチル)アントラセン(略称: t - B u D N A)、2 - tert - ブチル - 9, 10 - ジ(1 - ナフチル)アントラセン、9, 10 - ビス(3, 5 - ジフェニルフェニル)アントラセン(略称: D P P A)、2 - tert - ブチル - 9, 10 - ビス(4 - フェニルフェニル)アントラセン(略称: t - B u D B A)、9, 10 - ジ(2 - ナフチル)アントラセン(略称: D N A)、9, 10 - ジフェニルアントラセン(略称: D P A n t h)、2 - tert - ブチルアントラセン(略称: t - B u A n t h)、9, 10 - ビス(4 - メチル - 1 - ナフチル)アントラセン(略称: D M N A)、9, 10 - ビス[2 - (1 - ナフチル)フェニル] - 2 - tert - ブチルアントラセン、9, 10 - ビス[2 - (1 - ナフチル)フェニル]アントラセン、2, 3, 6, 7 - テトラメチル - 9, 10 - ジ(1 - ナフチル)アントラセン、2, 3, 6, 7 - テトラメチル - 9, 10 - ジ(2 - ナフチル)アントラセン、9, 9' - ビアントリル、10, 10' - ジフェニル - 9, 9' - ビアントリル、10, 10' - ビス(2 - フェニルフェニル) - 9, 9' - ビアントリル、10, 10' - ビス[(2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフェニル)フェニル] - 9, 9' - ビアントリル、アントラセン、テトラセン、ルブレン、ペリレン、2, 5, 8, 11 - テトラ(tert - ブチル)ペリレン等が挙げられる。また、この他、ペンタセン、コロネン等も用いることができる。このように、 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上の正孔移動度を有し、炭素数14 ~ 42である芳香族炭化水素を用いることがより好ましい。

30

40

【0069】

複合材料に用いることのできる芳香族炭化水素は、ビニル骨格を有していてもよい。ビニル基を有している芳香族炭化水素としては、例えば、4, 4' - ビス(2, 2 - ジフェニルビニル)ビフェニル(略称: D P V B i)、9, 10 - ビス[4 - (2, 2 - ジフェニルビニル)フェニル]アントラセン(略称: D P V P A)等が挙げられる。

【0070】

50

また、複合材料に用いることのできる有機化合物は、ジベンゾフラン骨格もしくはジベンゾチオフェン骨格を含む複素環化合物であっても良い。

【0071】

また、複合材料に用いることのできる有機化合物は、高分子化合物であってもよく、例えば、ポリ(N-ビニルカルバゾール)(略称: PVK)、ポリ(4-ビニルトリフェニルアミン)(略称: PVTPA)、ポリ[N-(4-{N'-[4-(4-ジフェニルアミノ)フェニル]フェニル-N'-フェニルアミノ}フェニル)メタクリルアミド](略称: PTPDMA)ポリ[N,N'-ビス(4-ブチルフェニル)-N,N'-ビス(フェニル)ベンジジン](略称: Poly-TPD)などを用いても良い。

【0072】

本実施の形態で示す透光性半導体層は、非晶質シリコン、微結晶シリコンまたは多結晶シリコンが光吸収を示す波長範囲において透光性に優れているため、シリコン半導体層を窓層に用いるよりも厚く形成することができ、抵抗損失を低減させることができる。

【0073】

図5は、4-フェニル-4'-(9-フェニルフルオレン-9-イル)トリフェニルアミン(略称: BPAFLP)及び酸化モリブデン(VI)を共蒸着することにより得られる透光性半導体層(膜厚57nm)及び非晶質シリコン層(膜厚10nm)の分光透過率、並びに一般的な非晶質シリコン光電変換装置の分光感度特性を示したものである。図5に示すように、本実施の形態における透光性半導体層は広い波長範囲で高い透光性を有しているのに対し、非晶質シリコン層は可視光より短波長側での吸収が大きいことがわかる。例えば、非晶質シリコン膜を窓層に用いた従来の光電変換装置を想定すると、この可視光より短波長側での吸収が損失となる。一方で、透光性半導体層を窓層に用いれば非晶質シリコン膜の吸収がある波長範囲の光も有効に光電変換に用いることができる。

【0074】

上述の透光性半導体層の形成方法としては、乾式法、湿式法を問わず、種々の方法を用いることができる。乾式法としては、例えば、複数の蒸着源から複数の蒸着材料を気化させて成膜する共蒸着法などが挙げられる。また、湿式法としては、ゾル-ゲル法などを用いて複合材料を含む組成物を調整し、インクジェット法またはスピンコート法などを用いて成膜することができる。

【0075】

以上説明した透光性半導体層を光電変換装置の窓層に用いれば、窓層における光吸収損失が低減し、光電変換装置の電気特性を向上させることができる。

【0076】

本実施の形態は、他の実施の形態に記載した構成と適宜組み合わせることで実施することが可能である。

【符号の説明】

【0077】

- 100 基板
- 110 第1の電極
- 120 第2の電極
- 130 透光性半導体層
- 140 第1のシリコン半導体層
- 150 第2のシリコン半導体層
- 190 透光性導電膜
- 200 基板
- 210 第1の電極
- 220 第2の電極
- 230 第1の透光性半導体層
- 240 第1のシリコン半導体層
- 250 第2のシリコン半導体層

10

20

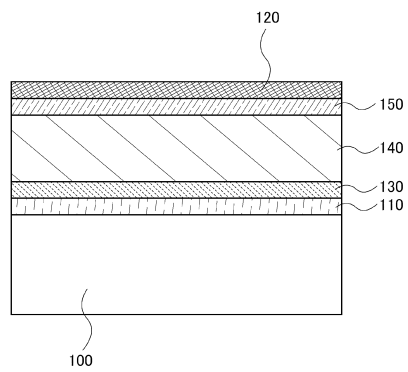
30

40

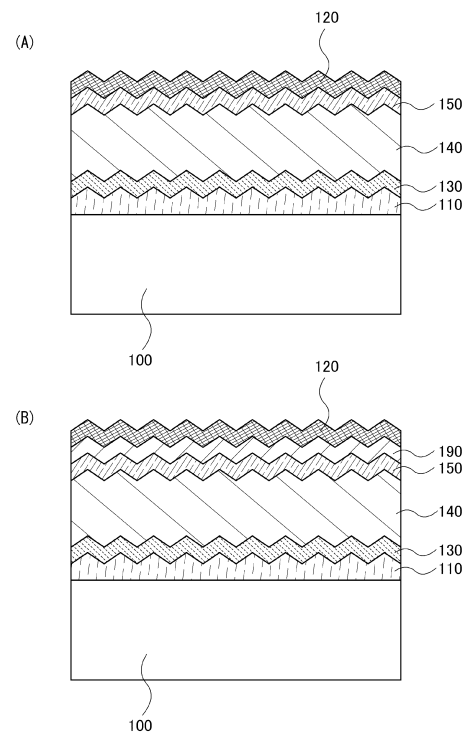
50

| | |
|-------|---------------|
| 2 6 0 | 第 2 の透光性半導体層 |
| 2 7 0 | 第 3 のシリコン半導体層 |
| 2 8 0 | 第 4 のシリコン半導体層 |
| 3 1 0 | 第 1 の分離溝 |
| 3 2 0 | 第 2 の分離溝 |
| 3 3 0 | 第 3 の分離溝 |
| 4 1 0 | 第 1 の端子 |
| 4 2 0 | 第 2 の端子 |

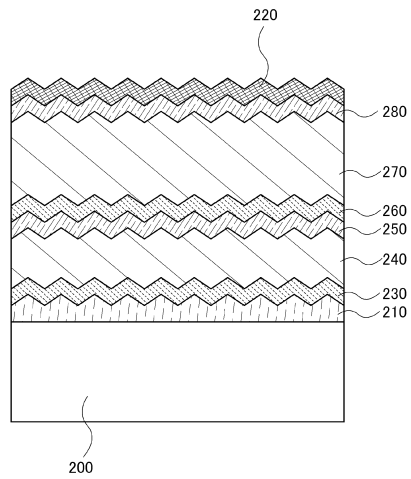
【図 1】



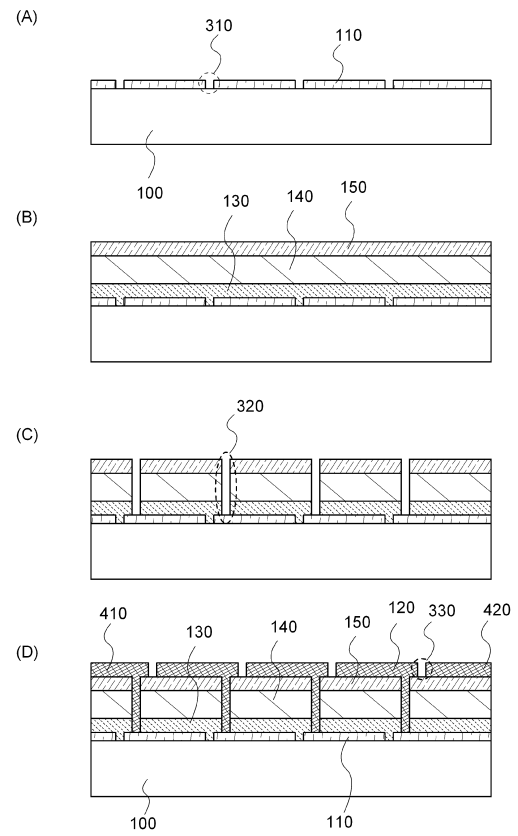
【図 2】



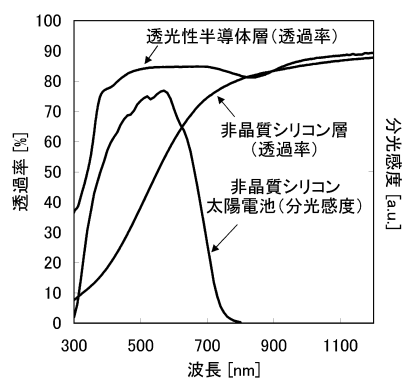
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2009-177158(JP,A)
特開2010-103506(JP,A)
特開2006-190994(JP,A)
特開2009-152577(JP,A)
特開昭60-240167(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 31/00 - 31/20