

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5667750号
(P5667750)

(45) 発行日 平成27年2月12日 (2015. 2. 12)

(24) 登録日 平成26年12月19日 (2014. 12. 19)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 31/076 (2012. 01)

H O 1 L 31/06 5 1 O

H O 1 L 31/0352 (2006. 01)

H O 1 L 31/04 3 4 O

請求項の数 6 (全 55 頁)

(21) 出願番号 特願2009-125340 (P2009-125340)
 (22) 出願日 平成21年5月25日 (2009. 5. 25)
 (65) 公開番号 特開2010-10667 (P2010-10667A)
 (43) 公開日 平成22年1月14日 (2010. 1. 14)
 審査請求日 平成24年5月17日 (2012. 5. 17)
 (31) 優先権主張番号 特願2008-143277 (P2008-143277)
 (32) 優先日 平成20年5月30日 (2008. 5. 30)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2008-143301 (P2008-143301)
 (32) 優先日 平成20年5月30日 (2008. 5. 30)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000153878
 株式会社半導体エネルギー研究所
 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地
 (72) 発明者 山崎 舜平
 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社
 半導体エネルギー研究所内
 審査官 森江 健蔵

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電変換装置および光電変換装置の作製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

絶縁表面を有する基板上に第 1 電極と、
 前記第 1 電極上に、単結晶半導体層を有する第 1 ユニットセルと、
 前記第 1 ユニットセル上に第 2 ユニットセルと、
 前記第 2 ユニットセル上に第 2 電極と、を有し、
 前記第 2 ユニットセルは、
 一導電型を付与する不純物元素を含む第 1 の半導体層と、
 前記一導電型とは逆の導電型を付与する不純物元素を含む第 2 の半導体層と、
 前記第 1 の半導体層と前記第 2 の半導体層との間に第 3 の半導体層と、を有し、
前記第 1 の半導体層及び前記第 2 の半導体層は、微結晶を有し、
 前記第 3 の半導体層は、非晶質半導体層と、前記非晶質半導体層中に前記第 1 の半導体
 層と前記第 2 の半導体層との間を貫通する結晶と、を有し、
 前記結晶は、針状の結晶を有し、
 前記針状の結晶は、円錐形状、円柱形状、多角錐形状、または多角柱状であることを特
 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 の半導体層は、n 型微結晶半導体層であり、
 前記第 2 の半導体層は、p 型微結晶半導体層であり、

前記結晶は、前記第 1 の半導体層上から上狭まりに成長していることを特徴とする光電変換装置。

【請求項 3】

単結晶半導体基板の一表面から所定の深さの領域に脆化層を形成し、

前記一表面側に一導電型を付与する第 1 の不純物元素を導入して、前記単結晶半導体層の前記脆化層上に第 1 の半導体層を形成し、

前記一表面上に第 1 電極を形成し、

前記第 1 電極上に絶縁層を形成し、

前記絶縁層と、絶縁表面を有する基板と、を対向させて貼り合わせ、

前記脆化層を境として前記単結晶半導体基板を分割することによって、前記絶縁表面を有する基板上に、前記絶縁層と、前記第 1 電極と、前記第 1 の半導体層を間に介して単結晶半導体層からなる第 2 の半導体層と、を配置し、

前記第 2 の半導体層上に、前記第 1 の不純物元素とは逆の導電型を付与する第 2 の不純物元素を含む第 3 の半導体層を形成し、

前記第 3 の半導体層上に、前記第 2 の不純物元素とは逆の導電型を付与する第 3 の不純物元素を含む第 4 の半導体層を形成し、

前記第 4 の半導体層上に、半導体材料ガスに対して希釈ガスの流量比を 1 倍以上 6 倍以下とした反応ガスを反応室内に導入しプラズマを生成することによって第 5 の半導体層を形成し、

前記第 5 の半導体層上に、前記第 3 の不純物元素とは逆の導電型を付与する第 4 の不純物元素を含む第 6 の半導体層を形成し、

前記第 6 の半導体層上に第 2 電極を形成し、

前記第 4 の半導体層及び前記第 6 の半導体層は、微結晶を有し、

前記第 5 の半導体層は、非晶質半導体層と、前記非晶質半導体層中に前記第 4 の半導体層から前記第 6 の半導体層に向かって成長した結晶と、を有し、

前記結晶は、前記第 4 の半導体層と前記第 6 の半導体層との間を貫通しており、

前記結晶は、針状の結晶を有し、

前記針状の結晶は、円錐形状、円柱形状、多角錐形状、または多角柱状であることを特徴とする光電変換装置の作製方法。

【請求項 4】

請求項 3 において、

前記結晶は、前記第 4 の半導体層上から上狭まりに成長していることを特徴とする光電変換装置の作製方法。

【請求項 5】

請求項 3 又は 4 において、

前記絶縁層と前記絶縁表面を有する基板との接合面の平均面粗さを 0.5 nm 以下とすることを特徴とする光電変換装置の作製方法。

【請求項 6】

請求項 3 乃至 5 のいずれかにおいて、

前記半導体材料ガスは水素化シリコン、フッ化シリコン、または塩化シリコンを含み、前記希釈ガスとしては水素を含むことを特徴とする光電変換装置の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体接合を有する光電変換装置および光電変換装置の作製方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年の地球環境問題に対処するため、住宅用の太陽光発電システムなど太陽電池に代表される光電変換装置市場が拡大している。既に、光電変換効率の高い単結晶シリコン又は多結晶シリコンを用いたバルク型光電変換装置が実用化されている。単結晶シリコン又は

10

20

30

40

50

多結晶シリコンを用いる光電変換装置は、大型のシリコンインゴットから切り出されて作製されている。しかし、大型のシリコンインゴットは作製するのに長時間を要するため生産性が悪く、シリコン原材料の供給量自体が限られているため市場の拡大に対処できず供給不足の状態となっている。

【 0 0 0 3 】

上述のようにシリコン原材料不足が顕在化してきたなかで、シリコン薄膜を用いた薄膜型光電変換装置が注目されている。薄膜型光電変換装置は、化学的或いは物理的な各種の成長法を利用して支持基板上にシリコン薄膜を形成するため、バルク型光電変換装置と比較して省資源化、低コスト化が可能であると言われている。

【 0 0 0 4 】

以前からアモルファスシリコン薄膜を用いた光電変換装置の開発が行われており、近年では微結晶シリコン薄膜を用いた光電変換装置の開発も進められている。例えば、高周波プラズマCVD法の高周波電力のパルス変調を制御し、結晶性シリコンとして微結晶シリコンを形成するシリコン薄膜太陽電池の製造方法が提案されている（例えば、特許文献1参照）。また、低温プラズマCVD法により、反応室内の圧力を制御して結晶質を含むシリコン系薄膜光電変換層を形成することで、従来に比べて成膜速度を向上させる方法が提案されている（例えば、特許文献2参照）。

【 0 0 0 5 】

また、結晶半導体に水素イオンを注入し、熱処理により、結晶半導体を切断して結晶半導体層を得る太陽電池の製造方法が提案されている（例えば、特許文献3参照）。所定の元素を層状にイオン注入した結晶半導体を、絶縁層を形成した基板上に塗布した電極形成用ペーストの表面に貼り付けた後、300～500で熱処理を行い、結晶半導体を電極に接着する。次に、500～700の熱処理により結晶半導体に注入された所定の元素の領域に層状に分布する空隙を形成し、さらに熱歪みにより結晶半導体を空隙で分断し、電極上に結晶半導体層を得る。さらに、その上層に非晶質シリコン層を形成することでタンデム型太陽電池を製造する。この方法では、第1の発電層となる単結晶シリコン太陽電池セルを形成するとされている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 5 - 5 0 9 0 5 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 0 - 1 2 4 4 8 9 号 公 報

【 特許文献 3 】 特開平 1 0 - 3 3 5 6 8 3 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

非晶質シリコン薄膜を用いる光電変換装置は、製造プロセスが簡便で低コスト化が可能とされているが、バルク型光電変換装置と比較して光電変換効率が低いことや、ステブラー・ロンスキー効果と呼ばれる光劣化の問題が解決出来ず普及していない。

【 0 0 0 8 】

また、非晶質シリコンに代えて微結晶シリコンを用いることで光劣化を抑制できるが、微結晶シリコンはシランに代表される半導体材料ガスを多量の水素ガスで希釈して成膜するため、成膜速度が遅いという問題があった。さらに、微結晶シリコンの光吸収係数は非晶質シリコンよりも小さいため、光電変換を行う層に適用する場合、非晶質シリコンよりも厚い層としなければならなかった。そのため、微結晶シリコンを用いた光電変換装置は、非晶質シリコンを用いた光電変換装置よりも生産性に劣る問題があった。

【 0 0 0 9 】

上記特許文献1では、高周波プラズマCVD法のパルス変調を制御することで結晶性や膜質の均一な結晶性シリコン（例示されているものは微結晶シリコン）が形成されるが、非晶質シリコンの作製と比較して成膜速度が遅く実用的でなかった。また、上記特許文献

10

20

30

40

50

2では、成膜速度の向上は図っているが、非晶質シリコンと比較して数桁厚いシリコン層が必要のままであり、生産性の問題が解決できていなかった。したがって、高効率化などの特性向上と生産性向上が両立できず、シリコン薄膜を用いた光電変換装置の普及率はバルク型光電変換装置に及んでいないのが現状であった。

【0010】

また、上記特許文献3のように電極形成用ペーストを接着剤として単結晶シリコン基板と別基板とを貼り合わせる方法では、接着部の密着度や接着剤として機能する電極形成用ペーストの変質（接着強度の低下）が問題となり、完成する太陽電池の信頼性に懸念が残っていた。

【0011】

10

上述の問題を鑑み、本発明の一態様は、光電変換装置の高効率化と生産性向上の両立を図ることを目的の一とする。また、本発明の一態様は、簡便な製造プロセスで、高効率な光電変換装置を製造する方法を提供することを目的の一とする。また、本発明の一態様は、光劣化などによる特性変動を防止した光電変換装置を提供することを目的の一とする。

【0012】

また、本発明の一態様は、半導体材料を有効利用する省資源型の光電変換装置を提供することを目的の一とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明の一態様は、半導体接合を有するセルを含む光電変換装置であって、一導電型の不純物元素が添加された不純物半導体層と、一導電型とは逆の導電型の不純物元素が添加された不純物半導体層と、それらの不純物半導体層の間を貫通する結晶を非晶質構造の中に含む半導体層を有する。

20

【0014】

微結晶半導体で形成された一導電型の不純物半導体層上に、半導体材料ガス（代表的にはシラン）に対して希釈ガス（代表的には水素ガス）の流量比を1倍以上10倍未満、好ましくは1倍以上6倍以下として反応空間に導入してプラズマを生成し、半導体層を成膜する。このようにすることで、微結晶半導体で形成された不純物半導体層が種結晶として機能し、不純物半導体層から被膜の成膜方向に向かって成長した結晶が非晶質構造の中に存在する被膜が成膜される。半導体材料ガスの希釈量を制御することで、一導電型の不純物半導体層と一導電型とは逆の導電型の不純物半導体層との間を貫通するように、結晶を成長させることができる。そして、結晶を含む半導体層上に、前述の一導電型の不純物半導体層とは逆導電型の不純物半導体層を形成する。逆導電型の不純物半導体層との界面となる半導体層表面まで結晶を成長させておくことで、結晶で一对の不純物半導体層間を貫通する構成とすることができる。

30

【0015】

本発明の一態様は、半導体接合を有するセルを備え、当該セルは、一導電型を付与する不純物元素を含む第1不純物半導体層と、一導電型とは逆導電型を付与する不純物元素を含む第2不純物半導体層と、第1不純物半導体層と第2不純物半導体層との間を貫通する結晶を非晶質構造の中に含む半導体層と、を有する光電変換装置である。

40

【0016】

本発明の一態様は、半導体接合を有するセルが複数積層され、少なくとも一つのセルは、一導電型を付与する不純物元素を含む第1不純物半導体層と、一導電型とは逆導電型を付与する不純物元素を含む第2不純物半導体層と、第1不純物半導体層と第2不純物半導体層との間を貫通する結晶を非晶質構造の中に含む半導体層と、を有する光電変換装置である。

【0017】

本発明の一態様は、半導体接合を有するセルが複数積層され、前記セルは、それぞれ、一導電型を付与する不純物元素を含む第1不純物半導体層と、一導電型とは逆導電型を付与する不純物元素を含む第2不純物半導体層と、第1不純物半導体層と第2不純物半導体

50

層との間を貫通する結晶を非晶質構造の中に含む半導体層と、を有している光電変換装置である。当該光電変換装置は、光入射側から、半導体層の結晶が占める割合が小さい順に、つまり大きくなっていくように、セルが配置されている。

【0018】

上記構成において、光入射側から、結晶を含む半導体層の膜厚が薄い順に、つまり厚くなっていくように、セルが配置されていることが好ましい。

【0019】

また、結晶は、針状であることが好ましい。針状は、円錐形状、円柱形状、多角錐形状、または多角柱状を範疇に含むことが好ましい。本明細書では、このような形態の結晶を、針状結晶とも呼ぶ。また一導電型の不純物元素が添加された不純物半導体層と、一導電型とは逆の導電型の不純物元素が添加された不純物半導体層との間に連続的に存在する結晶を、貫通した針状結晶 (Penetrating Needle-like Crystal: PNC) とも呼ぶ。

【0020】

また、上記構成において、第1不純物半導体層はn型微結晶半導体であり、第2不純物半導体層はp型微結晶半導体であり、結晶は、第1不純物半導体層との界面から上狭まりに成長していることが好ましい。

【0021】

また、本発明の一態様は、一導電型を付与する不純物元素を含む微結晶半導体で形成される第1不純物半導体層を形成し、該第1不純物半導体層上に、半導体材料ガスに対して希釈ガスの流量比を1倍以上6倍以下とした反応ガスを反応室内に導入しプラズマを生成して被膜の成膜を行うことで、第1不純物半導体層から前記被膜の成膜方向に向かって上狭まりに成長する結晶を非晶質構造の中に含む半導体層を形成し、上狭まりに成長する結晶を含む半導体層上に、前記一導電型とは逆導電型を付与する不純物元素を含む第2不純物半導体層を形成する光電変換装置の作製方法である。上狭まりに成長する結晶は、第1不純物半導体層と第2不純物半導体層との間を貫通して形成される。

【0022】

結晶を含む半導体層は、非晶質構造の中に、貫通する結晶が成長している。また、結晶は、第1不純物半導体層との界面から上狭まりに成長し、第2不純物半導体層に到達する。

【0023】

また、本発明の一態様は、透光性を有する基板上に、透光性を有する第1電極を形成し、第1電極上に、一導電型を付与する不純物元素を含む微結晶半導体で形成される第1不純物半導体層を形成し、第1不純物半導体層上に、半導体材料ガスに対して希釈ガスの流量比を1倍以上6倍以下とした反応ガスを反応室内に導入しプラズマを生成して被膜の成膜を行うことで、第1不純物半導体層から被膜の成膜方向に向かって上狭まりに成長する結晶を非晶質構造の中に含む第1半導体層を形成し、第1半導体層上に、第1不純物半導体層とは逆導電型を付与する不純物元素を含む第2不純物半導体層を形成し、第2不純物半導体層上に、第2不純物半導体層とは逆導電型を付与する不純物元素を含む微結晶半導体で形成される第3不純物半導体層を形成し、第3不純物半導体層上に、第3不純物半導体層から被膜の成膜方向に向かって上狭まりに成長する結晶を非晶質構造の中に含み、且つ第1半導体層よりも結晶の占める割合が大きい第2半導体層を形成し、第2半導体層上に、第3不純物半導体層とは逆導電型を付与する不純物元素を含む第4不純物半導体層を形成し、第4不純物半導体層上に、第4不純物半導体層とは逆導電型を付与する不純物元素を含む第5不純物半導体層を形成し、第5不純物半導体層上に、第5不純物半導体層から被膜の成膜方向に向かって上狭まりに成長する結晶を非晶質構造の中に含み、且つ第2半導体層よりも結晶の占める割合が大きい第3半導体層を形成し、第3半導体層上に、第5不純物半導体層とは逆導電型を付与する不純物元素を含む第6不純物半導体層を形成し、第6不純物半導体層上に第2電極を形成する光電変換装置の作製方法である。

【0024】

上記構成において、第1半導体層、第2半導体層、および第3半導体層は、非晶質構造の中に、貫通する結晶を成長させる構成とする。また、第1半導体層に含まれる結晶は、第1不純物半導体層との界面から上狭まりに成長して第2不純物半導体層に到達するように成長させる。第2半導体層に含まれる結晶は、第3不純物半導体層との界面から上狭まりに成長して第4不純物半導体層に到達するように成長させる。第3半導体層に含まれる結晶は、第5不純物半導体層との界面から上狭まりに成長して第6不純物半導体層に到達するように成長させる。

【0025】

また、本発明の一態様は、半導体接合を有する光電変換装置であって、単結晶半導体基板を薄片化した単結晶半導体層を有するセルと、非晶質構造の中を貫通する結晶を含む半導体層を有するセルと、を備える。

10

【0026】

単結晶半導体基板、代表的には単結晶シリコン基板を薄片化し、表層の単結晶シリコン層を分離して基板上に固定して、光電変換を行う層とする。さらに、単結晶シリコン層の上層に、内部電界を形成するため接合された一対の不純物半導体層の間を貫通する結晶を非晶質構造の中に含む半導体層を有するセルを積層して、積層型の光電変換装置とする。単結晶半導体層を有するユニットセル上に、非単結晶半導体層を有するユニットセルが積層される。

【0027】

単結晶半導体基板の薄片化は、電圧で加速した所定の元素（代表的には水素イオン）を照射して局所的に脆化した後に熱処理などにより単結晶半導体基板を分割する方法、多光子吸収を生じさせるレーザビームを照射して局所的に脆化して単結晶半導体基板を分割する方法などを適用する。

20

【0028】

単結晶半導体層を有するユニットセル上に積層する非単結晶半導体層を有するユニットセルは、化学気相成長法、代表的にはプラズマCVD法により形成する。微結晶半導体層で形成された一導電型の不純物半導体層上に、半導体材料ガス（代表的にはシラン）に対して希釈ガス（代表的には水素ガス）の流量比を1倍以上10倍未満、好ましくは1倍以上6倍以下として反応空間に導入してプラズマを生成し、半導体層を成膜する。このようにすることで、微結晶半導体で形成された不純物半導体層が種結晶として機能し、不純物半導体層から被膜の成膜方向に向かって成長した結晶が非晶質構造の中に存在する被膜が成膜される。半導体材料ガスの希釈量を制御することで、一導電型の不純物半導体層と一導電型とは逆導電型の不純物半導体層との間を貫通するように、結晶を成長させることができる。そして、結晶を含む半導体層上に、前述の一導電型の不純物半導体層とは逆導電型の不純物半導体層を形成する。逆導電型の不純物半導体層との界面となる半導体層表面まで結晶を成長させておくことで、結晶で一対の不純物半導体層間を貫通する構成とすることができる。

30

【0029】

本発明の一態様は、絶縁表面を有する基板上に、絶縁層を間に介して設けられた第1電極と、第1電極上に設けられた、単結晶半導体層を有する第1ユニットセルと、第1ユニットセル上に設けられ、一導電型を付与する不純物元素を含む第1不純物半導体層と、一導電型とは逆導電型を付与する不純物元素を含む第2不純物半導体層と、第1不純物半導体層と第2不純物半導体層との間を貫通する結晶を非晶質構造の中に含む非単結晶半導体層を有する第2ユニットセルと、第2ユニットセル上に設けられた第2電極と、を有する光電変換装置である。

40

【0030】

上記構成において、結晶は、針状であることが好ましい。

【0031】

また、上記構成において、第1ユニットセルは、表面側に一導電型を付与する不純物元素を含む不純物半導体層を有する単結晶半導体層上に、前記一導電型とは逆導電型を付与

50

する不純物元素を含む不純物半導体層が積層された構造を有することが好ましい。

【0032】

また、本発明の一態様は、単結晶半導体基板の一表面から所定の深さの領域に脆化層を形成し、単結晶半導体基板の一表面側に一導電型を付与する不純物元素を導入して第1不純物半導体層を形成し、第1不純物半導体層が形成された単結晶半導体基板の一表面上に第1電極を形成し、第1電極上に絶縁層を形成し、単結晶半導体基板の一表面上に形成された絶縁層と、絶縁表面を有する基板と、を対向させ、重ね合わせて貼り合わせる。そして、脆化層を境として、単結晶半導体基板を分割し、絶縁表面を有する基板上に、絶縁層および第1電極を間に介して、第1不純物半導体層が形成された単結晶半導体層を形成し、単結晶半導体層の第1不純物半導体層が形成された側と反対側の面に、一導電型と逆導電型を付与する不純物元素を含む第2不純物半導体層を形成し、第2不純物半導体層上に、第2不純物半導体層とは逆導電型を付与する不純物元素を含む微結晶半導体で形成される第3不純物半導体層を形成し、第3不純物半導体層上に、半導体材料ガスに対して希釈ガスの流量比を1倍以上6倍以下とした反応ガスを反応室内に導入しプラズマを生成して被膜の成膜を行うことで、第3不純物半導体層から被膜の成膜方向に向かって上狭まりに成長する結晶を非晶質構造の中に含む非単結晶半導体層を形成し、非単結晶半導体層上に、第3不純物半導体層とは逆導電型を付与する不純物元素を含む第4不純物半導体層を形成し、第4不純物半導体層上に第2電極を形成する光電変換装置の作製方法である。上狭まりに成長する結晶は、第3不純物半導体層と第4不純物半導体層との間を貫通する。

【0033】

上記構成において、非単結晶半導体層に含まれる結晶は、第3不純物半導体層と第4不純物半導体層との間を連続的に存在して貫通しており、結晶は非晶質構造の中に成長している。また、非単結晶半導体層に含まれる結晶は、第3不純物半導体層との界面から上狭まりに成長することが好ましい。

【0034】

また、単結晶半導体基板上に、第1電極を間に介して形成される絶縁層は、絶縁表面を有する基板との接合面の平均面粗さを0.5nm以下とすることが好ましい。

【0035】

また、上記構成において、半導体材料ガスとしては水素化シリコン、フッ化シリコン、または塩化シリコンを用い、希釈ガスとしては水素を用いることが好ましい。

【0036】

なお、本明細書における「脆化層」とは、分割工程で、単結晶半導体基板が、薄板単結晶半導体層と単結晶半導体基板とに分割される領域及びその近傍のことを示す。「脆化層」を形成する手段によって「脆化層」の状態は異なるが、例えば、「脆化層」は、局所的に結晶構造が乱され、脆弱化された領域である。なお、場合によっては単結晶半導体基板の表面側から「脆化層」までの領域も多少脆弱化される場合があるが、本明細書の「脆化層」は後に分割される領域及びその付近を指すものとする。

【0037】

また、本明細書における「光電変換層」とは、光電効果（内部光電効果）を発現する半導体の層を含む他、内部電界を形成するために接合された不純物半導体層を含めたものをいう。すなわち、光電変換層とは、pn接合、pin接合などを代表例とする接合が形成された半導体層をいう。

【0038】

また、本明細書において「第1」、「第2」、「第3」、又は「第4」等の数詞の付く用語は、要素を区別するために便宜的に付与しているものであり、数的に限定するものではなく、また配置及び段階の順序を限定するものでもない。

【発明の効果】

【0039】

本発明の一態様によれば、光電変換を行う層として、一導電型の不純物半導体層と一導電型とは逆導電型の不純物半導体層との間を貫通した結晶を非晶質構造の中に含む半導体

10

20

30

40

50

層を形成することで、従来の非晶質シリコンを用いた光電変換装置よりも高効率化が実現できる。また、非晶質構造の中に、内部電界を形成するために接合された一对の不純物半導体層間を貫通する結晶を含む半導体層を形成することで、光劣化などを低減でき、従来の非晶質シリコンを用いた光電変換装置と比べ特性変動を抑制できる。また、光電変換層の厚さは、非晶質シリコンを用いた光電変換装置と同程度とすることが可能であり、従来の微結晶シリコンを用いた光電変換装置よりも生産性を向上できる。したがって、特性向上と生産性向上を両立させた光電変換装置を提供することができる。

【 0 0 4 0 】

また、一導電型の不純物半導体層と一導電型とは逆導電型の不純物半導体層との間を貫通した結晶を非晶質構造の中に有する半導体層を含むセルを複数積層し、該セルの含む半導体層に存在する結晶の占める割合を異ならせることで、吸収波長域を広げることが可能となり、さらなる高効率化を実現することができる。

10

【 0 0 4 1 】

また、本発明の一態様によれば、光電変換を行う層として単結晶半導体層を有するユニットセルと、その上層に非単結晶半導体層を有するユニットセルを形成することで、広範囲の波長帯域の光を吸収することができ、優れた光電変換特性を得ることができる。また、上層に形成されるユニットセルを、一導電型の不純物半導体層と一導電型とは逆導電型の不純物半導体層との間を貫通した結晶を非晶質構造の中に有する非単結晶半導体層を有する構成とすることで、従来の非晶質シリコンを用いた光電変換装置よりも高効率化が実現できる。また、非晶質構造の中に、内部電界を形成するために接合された一对の不純物半導体層間を貫通する結晶を含む半導体層を形成することで、光劣化などを低減でき、従来の非晶質シリコンを用いた光電変換装置と比べ特性変動を抑制できる。また、光電変換層の厚さは、非晶質シリコンを用いた光電変換装置と同程度とすることが可能であり、従来の微結晶シリコンを用いた光電変換装置よりも生産性を向上できる。したがって、特性向上と生産性向上を両立させた光電変換装置を提供することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 2 】

【図 1】本発明の一態様に係るセルを示す模式図。

【図 2】本発明の一態様に係る光電変換装置を示す模式図。

【図 3】本発明の一態様に係る光電変換装置の作製に適用できるプラズマ C V D 装置の図

30

。

【図 4】複数の反応室を備えたマルチ・チャンバー・プラズマ C V D 装置の構成を示す図

。

【図 5】本発明の一態様に係る光電変換装置の別態様を示す模式図。

【図 6】本発明の一態様に係る光電変換装置の別態様を示す模式図。

【図 7】集積型光電変換装置の製造工程を示す断面図。

【図 8】集積型光電変換装置の製造工程を示す断面図。

【図 9】集積型光電変換装置の製造工程を示す断面図。

【図 10】集積型光電変換装置の製造工程を示す断面図。

【図 11】本発明の一態様に係る光電変換層を適用した光センサ装置を示す図。

40

【図 12】本発明の一態様に係る光電変換装置を示す模式図。

【図 13】本発明の一態様に係る光電変換装置の作製方法を示す断面図。

【図 14】本発明の一態様に係る光電変換装置の作製方法を示す断面図。

【図 15】本発明の一態様に係る光電変換装置の作製方法を示す断面図。

【図 16】本発明の一態様に係る光電変換装置の作製方法を示す断面図。

【図 17】本発明の一態様に係る光電変換装置の別態様を示す模式図。

【図 18】集積型光電変換装置の製造工程を示す上面図。

【図 19】集積型光電変換装置の製造工程を示す上面図。

【図 20】集積型光電変換装置の製造工程を示す上面図。

【図 21】集積型光電変換装置の製造工程を示す断面図。

50

【図 2 2】集積型光電変換装置の製造工程を示す断面図。

【発明を実施するための形態】

【0043】

本発明の実施の形態について、図面を用いて以下に説明する。ただし、本発明は以下の説明に限定されず、本発明の趣旨およびその範囲から逸脱することなくその形態及び詳細をさまざまに変更しうることは当業者であれば容易に理解される。したがって、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。以下に説明する本発明の構成において、同じものを指す符号は異なる図面間で共通して用いる。

【0044】

(実施の形態 1)

本発明の一態様は、光電変換を発現する半導体層が、非晶質構造の中に結晶を含み、該結晶が内部電界を形成するために接合された一対の不純物半導体層の間を貫通していることを特徴の一つとする。本形態では、ユニットセルが複数積層した光電変換装置を示す。タンデム型またはスタック型などの積層型光電変換装置に本発明の一態様を適用する場合、少なくとも一つのユニットセルの有する光電変換を発現する層として、内部電界を形成するために接合された一対の不純物半導体層の間を貫通する結晶を非晶質構造の中に含む半導体層を適用する。

【0045】

図 1 は、本発明の一態様に係るユニットセルの模式図を示している。本発明の一態様に係るユニットセルは、一導電型の不純物半導体層 1 p と、前記一導電型と逆の導電型の不純物半導体層 1 n と、の間に連続的に存在して貫通する結晶 5 を非晶質構造 7 の中に含む半導体層 3 i が設けられた構成を有する。

【0046】

図 1 に示すユニットセル 9 の半導体層 3 i には結晶 5 が離散的に存在している。結晶 5 は、不純物半導体層 1 p から半導体層 3 i の成膜方向に向かって成長し、不純物半導体層 1 n に到達した結晶である。上記結晶 5 は、微結晶、多結晶、単結晶などの結晶質半導体を含み、代表的には結晶質シリコンを含む。上記非晶質構造 7 は非晶質半導体で構成され、代表的には非晶質シリコンで構成される。非晶質シリコンに代表される非晶質半導体は、直接遷移型であり、光吸収係数が高い。そのため、非晶質構造 7 の中に結晶 5 が存在する半導体層 3 i において、非晶質構造 7 は結晶 5 よりも光生成キャリアを発生しやすい。また、非晶質シリコンで構成される非晶質構造のバンドギャップは 1.6 eV 乃至 1.8 eV であるのに対し、結晶質シリコンで構成される結晶のバンドギャップは 1.1 eV 乃至 1.4 eV 程度である。この関係から、非晶質構造 7 の中に結晶 5 を含む半導体層 3 i で発生した光生成キャリアは、拡散により或いはドリフトにより結晶に移動する。結晶 5 は、光生成キャリアの導通路（キャリアパス）として機能する。このような構成によれば、光誘起欠陥が生成されたとしても光生成キャリアは結晶 5 に、より流れやすいため、半導体層 3 i の欠陥準位に光生成キャリアがトラップされる確率が減る。また、結晶 5 は、一導電型の不純物半導体層 1 p と、前記一導電型と逆導電型の不純物半導体層 1 n と、の間を貫通するように形成することで、光生成キャリアである電子および正孔とも、欠陥準位にトラップされる確率が減り流れやすくなる。以上のことから、従来から問題となっている光劣化による特性変動を低減することができ、高い光電変換特性を維持することができる。

【0047】

また、非晶質構造 7 の中に結晶 5 が存在する半導体層 3 i とすることで、主に光生成キャリアを発生させ光電変換を行う領域、主に発生した光生成キャリアの導通路となる領域、というように機能の分離を行うことができる。従来の光電変換層を形成する半導体層では、光電変換とキャリアの導通路の機能が分離されことなく行われており、一方の機能を優先させると他方の機能が低下することがあった。しかし、上述のように機能の分離を図ることで、両方の機能の向上が可能となり、光電変換特性を向上させることができる。

【0048】

また、非晶質構造 7 の中に結晶 5 を含む半導体層 3 i とすることで、非晶質構造 7 で光吸収係数を維持できる。そのため、非晶質シリコン薄膜を用いた光電変換層と同程度の厚さとすることができ、微結晶シリコン薄膜を用いた光電変換装置よりも生産性を向上させることができる。

【0049】

上記半導体層 3 i の非晶質構造 7 の中に存在する結晶 5 は、針状であることが好ましい。具体的には、内部電界を形成するため接合する一対の不純物半導体層の一方（図 1 では 1 p）から他方（図 1 では 1 n）へ向かって幅が狭まるように上狭まりに成長した針状結晶であることが好ましい。ここで、「針状」とは、円錐、角錐や柱状のものを含む。柱状としては、円柱または角柱などが挙げられる。角錐としては、三角錐、四角錐、六角錐などが挙げられ、角柱としては、三角柱、四角柱、六角柱などが挙げられる。もちろん、その他の多角錐形状または多角柱状のものでもよい。また、円錐状や角錐状で先端が平坦なもの、円柱状や角柱状で先端が尖っているものも含む。多角錐または多角柱の場合、多角形の各辺は等しくともよいし、異なる長さでもよい。

【0050】

一導電型の不純物半導体層 1 p と、前記一導電型と逆導電型の不純物半導体層 1 n は、一方が p 型半導体層であり、他方が n 型半導体層である。また、結晶 5 を含む半導体層 3 i の非晶質構造 7 は、i 型半導体層である。ユニットセル 9 は、一導電型の不純物半導体層 1 p、非晶質構造 7 の中に結晶 5 を含む半導体層 3 i、および逆導電型の不純物半導体層 1 n の積層構造により、p i n 接合を形成している。

【0051】

次に、ユニットセル 9 の作製方法について説明する。非晶質構造 7 の中に結晶 5 が存在する半導体層 3 i は、微結晶半導体で形成された不純物半導体層 1 p 上に形成する。半導体層 3 i は、半導体材料ガスに対して希釈ガスの流量比を 1 倍以上 10 倍未満、好ましくは 1 倍以上 6 倍以下として反応空間に導入し、プラズマを生成して成膜する。半導体材料ガスの希釈率および下層（不純物半導体層 1 p）の結晶構造を制御することで、不純物半導体層 1 p が種結晶として機能し、非晶質構造 7 の中に不純物半導体層 1 p から結晶 5 が成長した半導体層 3 i を得ることができる。本発明の一態様は、結晶 5 が半導体層 3 i を貫通するように成長させるため、成膜初期から成膜終了まで、半導体材料ガスと希釈ガスとの流量比を複雑に調節する必要がなく、作製が容易である。また、非晶質半導体の成膜条件と同様の成膜条件であるため、成膜速度が極端に遅くなることはなく生産性が大幅に低下することはない。もちろん、通常の微結晶半導体を成膜する場合と比べると成膜速度が高く、生産性も向上する。

【0052】

半導体層 3 i を成膜するための反応ガスを反応空間内に導入し、所定の圧力を維持して、プラズマ、代表的にはグロー放電プラズマを生成する。これにより、反応空間内に置かれた被処理体上（不純物半導体層 1 p 上）に被膜（半導体層 3 i）が成膜される。半導体層 3 i の成膜初期の反応ガスを、半導体材料ガスに対して希釈ガスの流量比を 1 倍以上 10 倍未満、好ましくは 1 倍以上 6 倍以下とすることで、微結晶半導体である不純物半導体層 1 p が種結晶となり、被膜の成膜される方向に向かって結晶成長が進行する。半導体層 3 i は、成膜初期から成膜終了まで、半導体材料ガスに対して希釈ガスの流量比を 1 倍以上 10 倍未満、好ましくは 1 倍以上 6 倍以下とした成膜条件を特に調節することなく成膜を行うことで、被膜表面まで貫通する結晶 5 が非晶質構造 7 の中に存在する構造を形成することができる。

【0053】

半導体層 3 i は、シランに代表される半導体材料ガスを、水素に代表される希釈ガスで希釈した反応ガスを用い、プラズマ CVD 装置を用いて形成することができる。半導体材料ガスとしては、シラン、ジシランに代表される水素化シリコンを用いることができる。また、水素化シリコンの代わりに、 SiH_2Cl_2 、 SiHCl_3 、 SiCl_4 等の塩化シリコン又は SiF_4 等のフッ化シリコンを用いることができる。水素は希釈ガスの代表

例であり、水素化シリコン及び水素に加え、ヘリウム、アルゴン、クリプトン及びネオンから選ばれた一種または複数種の希ガス元素で希釈し、半導体層 3 i を形成することでもできる。希釈は、少なくとも成膜初期段階では、水素化シリコンに対して水素の流量比を 1 倍以上 10 倍未満、好ましくは 1 倍以上 6 倍以下とする。

【0054】

また、半導体層 3 i は、i 型半導体で形成する。なお、本明細書における i 型半導体とは、半導体に含まれる p 型若しくは n 型を付与する不純物元素が $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 以下の濃度であり、酸素及び窒素が $9 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 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である。この i 型半導体には、硼素が 1 ppm ~ 1000 ppm 添加されていてもよい。すなわち、i 型半導体は、価電子制御を目的とした不純物元素を意図的に添加しないときに弱い n 型の電気伝導性を示すことがあるので、半導体層 3 i に適用する場合には、p 型を付与する不純物元素を成膜と同時に、或いは成膜後に添加すると良い。p 型を付与する不純物元素としては、代表的には硼素であり、 B_2H_6 、 BF_3 などの不純物気体を 1 ppm ~ 1000 ppm の割合で半導体材料ガスに混入させると良い。そして硼素の濃度を、例えば $1 \times 10^{14} / \text{cm}^3 \sim 6 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ とすると良い。

10

【0055】

半導体層 3 i を上層に形成する不純物半導体層 1 p は、一導電型を付与する不純物元素を含む半導体層であり、微結晶半導体で形成する。一導電型を付与する不純物元素は、n 型を付与する不純物元素（代表的には周期表第 15 族元素であるリン、砒素、またはアンチモン）、または、p 型を付与する不純物元素（代表的には周期表第 13 族元素である硼素、またはアルミニウム）が用いられる。不純物半導体層 1 p を形成する微結晶半導体は、微結晶シリコン、微結晶シリコンゲルマニウム、または微結晶ゲルマニウムなどで形成される。ここでは、n 型を付与する不純物元素であるリンを含む微結晶シリコンで不純物半導体層 1 p を形成する。

20

【0056】

本形態に示す微結晶半導体とは、非晶質と結晶質（単結晶、多結晶を含む）の中間的な構造の半導体を含む層である。微結晶半導体は、自由エネルギー的に安定な第 3 の状態を有する半導体である。例示的には、結晶粒径が 2 nm 以上 200 nm 以下、好ましくは 10 nm 以上 80 nm 以下、より好ましくは 20 nm 以上 50 nm 以下である半導体を含む層である。微結晶半導体の代表例である微結晶シリコンのラマンスペクトルは、単結晶シリコンを示す $520 / \text{cm}$ よりも低波数側にシフトしている。即ち、単結晶シリコンを示す $520 / \text{cm}$ と非晶質シリコンを示す $480 / \text{cm}$ の間に微結晶シリコンのラマンスペクトルのピークがある。また、未結合手（ダングリングボンド）を終端するため水素またはハロゲンを少なくとも 1 原子%またはそれ以上含ませている。さらに、ヘリウム、アルゴン、クリプトン、またはネオンなどの希ガス元素を含ませて格子歪みをさらに助長させることで、安定性が増し良好な微結晶半導体が得られる。このような微結晶半導体は格子歪みを有し、該格子歪みにより光学特性が、単結晶シリコンの間接遷移型から直接遷移型に変化する。少なくとも 10 % の格子歪みがあれば、光学特性が直接遷移型に変化する。なお、歪みが局部的に存在することにより、直接遷移と間接遷移の混在した光学特性を呈することもできる。上記した微結晶半導体に関する記述は、例えば、米国特許 4,409,134 号で開示されている。尤も、本発明の一態様において、微結晶半導体の概念は前記した結晶粒径のみに固定されるものではない。また、同等の物性値を有するものであれば他の半導体材料に置換することもできる。

30

40

【0057】

また、微結晶半導体は、微結晶半導体の生成が可能な混合比である半導体材料ガスと希釈ガスを反応ガスとして用いて、プラズマ CVD 法により形成することができる。具体的には、シランに代表される半導体材料ガスを水素などで希釈した反応ガスを反応空間内に導入し、所定の圧力を維持してプラズマ、代表的にはグロー放電プラズマを生成し、反応空間内に置かれた被処理体上に微結晶半導体層を成膜することができる。半導体材料ガス

50

および希釈ガスは、シラン、ジシランに代表される水素化シリコン、フッ化シリコンまたは塩化シリコンに、水素に代表される希釈ガス、さらに半導体材料ガスおよび水素に加え、ヘリウム、アルゴン、クリプトン及びネオンから選ばれた一種または複数種の希ガス元素を用いることができる。希釈は、半導体材料ガス（例えば水素化シリコン）に対して希釈ガス（例えば水素）の流量比を10倍以上200倍以下、好ましくは50倍以上150倍以下、更に好ましくは100倍とする。例えば、微結晶半導体は、プラズマCVD装置の反応室内において、シランに代表される半導体材料ガスを水素などで希釈し、グロー放電プラズマにより形成することができる。グロー放電プラズマの生成は、1MHzから20MHz、代表的には13.56MHzの高周波電力、または30MHzより大きく300MHz程度までのVHF帯の高周波電力、代表的には27.12MHz又は60MHzを印加することで行われる。また、周波数が1GHz以上の高周波電力を印加しても良い。また、半導体材料ガス中に、 CH_4 、 C_2H_6 などの炭化水素気体、 GeH_4 、 GeF_4 などのゲルマニウム化合物気体を混入させて、バンドギャップを1.5eV~2.4eV、若しくは0.9eV~1.1eVに調節しても良い。

【0058】

半導体層3i上層に形成する不純物半導体層1nは、一導電型を付与する不純物元素を含む半導体層である。不純物半導体層1nは、不純物半導体層1pと逆の導電型を付与する不純物元素を含み、シリコン、シリコンゲルマニウムまたはゲルマニウムなどで構成される微結晶半導体または非晶質半導体で形成される。ここでは、p型を付与する不純物元素である硼素を含む微結晶シリコンで不純物半導体層1nを形成する。

【0059】

以上により、一对の不純物半導体層の間を貫通する結晶を非晶質構造の中に含む半導体層3iを有するユニットセル9を得ることができる。

【0060】

図1に示すユニットセルを少なくとも1層有する構成とすることで、光電変換特性が向上した光電変換装置を提供することができる。

【0061】

図2に、スタック型の光電変換装置を示す。図2に示す光電変換装置は、第1電極4が設けられた基板2側から、ユニットセル10、ユニットセル20、ユニットセル30、および第2電極6が順に配置された構成を有する。ここでは、基板2側を光入射面とする例について説明する。なお、便宜的に、ユニットセル10を第1ユニットセル、ユニットセル20を第2ユニットセル、ユニットセル30を第3ユニットセルと記す。

【0062】

図2に示す光電変換装置は、第1ユニットセル10、第2ユニットセル20、および第3ユニットセル30のうち、少なくとも一つのユニットセルが図1に示すユニットセル9の構成を有する。ここでは、第1ユニットセル10、第2ユニットセル20、および第3ユニットセル30がユニットセル9の構成を有する例について説明する。

【0063】

図2において、第1ユニットセル10は、p型の第1不純物半導体層11pと、n型の第2不純物半導体層11nと、の間に、第1半導体層13iが設けられている。第1半導体層13iは、非晶質構造17の中に結晶15を含むi型半導体層である。結晶15は、第1不純物半導体層11pと第2不純物半導体層11nとの間の第1半導体層13iを貫通して存在している。また、第1ユニットセル10は、第1不純物半導体層11p、第1半導体層13i、および第2不純物半導体層11nの積層構造により、pin接合を形成している。

【0064】

第2ユニットセル20は、p型の第3不純物半導体層21pと、n型の第4不純物半導体層21nと、の間に、第2半導体層23iが設けられている。第2半導体層23iは、非晶質構造27の中に結晶25を含むi型半導体層である。結晶25は、第3不純物半導体層21pと第4不純物半導体層21nとの間の第2半導体層23iを貫通して存在して

10

20

30

40

50

いる。第2ユニットセル20は、第3不純物半導体層21p、第2半導体層23i、および第4不純物半導体層21nの積層構造により、pin接合を形成している。

【0065】

第3ユニットセル30は、p型の第5不純物半導体層31pと、n型の第6不純物半導体層31nと、の間に、第3半導体層33iが設けられている。第3半導体層33iは、非晶質構造37の中に結晶35を含むi型半導体層である。結晶35は、第5不純物半導体層31pと第6不純物半導体層31nとの間の第3半導体層33iを貫通して存在している。第3ユニットセル30は、第5不純物半導体層31p、第3半導体層33i、および第6不純物半導体層31nの積層構造により、pin接合を形成している。

【0066】

なお、図2に示す第1半導体層13i、第2半導体層23i、および第3半導体層33iは、図1に示す半導体層3iが適用できる。第1不純物半導体層11p、第3不純物半導体層21p、および第5不純物半導体層31pは、不純物半導体層1pが適用できる。第2不純物半導体層11n、第4不純物半導体層21n、および第6不純物半導体層31nは、不純物半導体層1nが適用できる。

【0067】

本形態では、ユニットセルを3層積層し、全てのユニットセルが非晶質構造の中に結晶を含む半導体層を有する例を示している。このような構成とする場合、光入射側のユニットセルから順に、結晶の占める割合（半導体層の体積に占める結晶の体積の割合）が大きくなるのが好ましい。例えば、図2では、結晶の占める割合を比べて、第1半導体層13iの体積に占める結晶15の体積の割合<第2半導体層23iの体積に占める結晶25の体積の割合<第3半導体層33iの体積に占める結晶35の体積の割合となっていることが好ましい。これは、結晶の占める割合が小さいほど非晶質構造の割合が高くなるため短波長域光が吸収されやすく、結晶の割合が高くなるほど長波長域光が吸収されやすくなるためである。例えば、非晶質シリコンで構成される非晶質構造のバンドギャップは1.6eV乃至1.8eVであり、結晶質シリコンで構成される結晶のバンドギャップは1.1eV乃至1.4eV程度である。バンドギャップが相対的に広い非晶質構造では短波長域光が吸収されやすく、バンドギャップが相対的に狭い結晶では長波長域光が吸収されやすい。上述のようなバンドギャップを有する場合、結晶の占める割合が小さいほど非晶質構造の吸収が支配的になり青系の短波長域光が吸収され、結晶の占める割合が大きいほど結晶の吸収が支配的になり赤系の長波長域光が吸収される。複数のユニットセルを接合した積層型の光電変換装置とする場合、光入射側のユニットセルから順に短波長域光を利用して光電変換を行い、光入射側から遠いユニットセルで長波長域光を利用して光電変換を行う構成とすると、広範囲に渡る波長帯域の太陽光を有効利用して発電できるため好ましい。

【0068】

なお、結晶の割合が大きくなるほど光を吸収するために必要な膜厚が厚くなるため、光入射側のユニットセルから順に、結晶を含む半導体層の膜厚が厚いことが好ましい。

【0069】

また、結晶は、光生成キャリアの導通路を形成するとともに、長波長域の光を利用して光電変換を行う役割を果たすことができる。

【0070】

図2に示す光電変換装置は、基板2側を光入射面とする。第1ユニットセル10の第1半導体層13iに存在する結晶15の割合よりも、第2ユニットセル20の第2半導体層23iに存在する結晶25の割合が大きいことが好ましく、さらにこれらよりも第3ユニットセル30の第3半導体層33iに存在する結晶35の割合が大きいことが好ましい。ここで、第1ユニットセル10が有する第1半導体層13iの膜厚 t_1 、結晶15の割合 d_1 とする。第2ユニットセル20が有する第2半導体層23iの膜厚 t_2 、結晶25の割合 d_2 とする。第3ユニットセル30が有する第3半導体層33iの膜厚 t_3 、結晶35の割合 d_3 とする。図2に示す光電変換装置は、 $d_1 < d_2 < d_3$ を満たすことが好ま

10

20

30

40

50

しい。また、 $t_1 < t_2 < t_3$ を満たすことが好ましい。上記関係を満たすことで、効率良く光を吸収でき、高効率化を実現することができる。

【0071】

図2に示す光電変換装置において、基板2は青板ガラス、白板ガラス、鉛ガラス、強化ガラス、セラミックガラスなど市販されている様々なガラス板を用いることができる。また、アルミノシリケート酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラスなどの無アルカリガラス基板と呼ばれるもの、石英基板、ステンレスなどの金属基板を用いることができる。ここでは、基板2を光入射面とするため、基板2として透光性を有する基板を用いる。

【0072】

基板2を光入射面とする場合、第1電極4は酸化インジウム、酸化インジウム・スズ合金(ITO)、酸化亜鉛などの透明導電材料で形成して透光性を有する電極を形成し、第2電極6はアルミニウム、銀、チタン、タンタルなどの導電材料を用いて反射電極を形成する。第2電極6側を光入射面とする場合は、第1電極4はアルミニウム、銀、チタン、タンタルなどの導電材料を用いて反射電極を形成し、透明導電材料を用いて第2電極6を形成する。反射電極を形成する場合、光電変換層と接する側の界面に凹凸を付けると反射率が向上するため好ましい。

【0073】

なお、透明導電材料としては、酸化インジウムなどの酸化物金属に代えて、導電性高分子材料(導電性ポリマーともいう)を用いることができる。導電性高分子材料としては、電子共役系導電性高分子を用いることができる。例えば、ポリアニリン及び又はその誘導体、ポリピロール及び又はその誘導体、ポリチオフェン及び又はその誘導体、これらの2種以上の共重合体などがあげられる。

【0074】

第1電極4上に第1ユニットセル10を形成する。まず、第1電極4上にp型微結晶半導体で第1不純物半導体層11pを形成する。次に、半導体材料ガス(代表的にはシラン)に対して希釈ガス(代表的には水素)を流量比で1倍以上10倍未満、好ましくは1倍以上6倍以下とした反応ガスを用いてプラズマを生成し、第1不純物半導体層11p上に第1半導体層13iを形成する。半導体材料ガスの希釈率と下層の結晶構造を制御することで、非晶質構造17の中に結晶15が離散的に存在する第1半導体層13iを形成する。結晶15は、第1半導体層13iを貫通するように成長させる。そして、第1半導体層13i上にn型微結晶半導体(又はn型非晶質半導体)で第2不純物半導体層11nを形成することで、第1ユニットセル10を形成する。

【0075】

第1ユニットセル10上に第2ユニットセル20を形成する。n型の第2不純物半導体層11n上に、p型微結晶半導体で第3不純物半導体層21pを形成する。次に、シランに代表される半導体材料ガスに対して、水素に代表される希釈ガスを流量比で1倍以上10倍未満、好ましくは1倍以上6倍以下とした反応ガスを用いてプラズマを生成し、第3不純物半導体層21p上に第2半導体層23iを形成する。また、第2半導体層23iを貫通するように結晶25を成長させる。このとき、第1半導体層13iの結晶15と比較して第2半導体層23iの結晶25の割合が高くなるように半導体材料ガスの希釈率を制御することが好ましい。また、第1半導体層13iよりも第2半導体層23iの膜厚を厚く形成することが好ましい。そして、第2半導体層23i上にn型微結晶半導体(又はn型非晶質半導体)で第4不純物半導体層21nを形成することで、第2ユニットセル20を形成する。

【0076】

第2ユニットセル20上に第3ユニットセル30を形成する。n型の第4不純物半導体層21n上に、p型微結晶半導体で第5不純物半導体層31pを形成する。次に、シランに代表される半導体材料ガスに対して、水素に代表される希釈ガスを流量比で1倍以上10倍未満、好ましくは1倍以上6倍以下とした反応ガスを用いてプラズマを生成し、第5不純物半導体層31p上に第3半導体層33iを形成する。また、第3半導体層33iを

貫通するように結晶 3 5 を成長させる。このとき、第 2 半導体層 2 3 i の結晶 2 5 と比較して第 3 半導体層 3 3 i の結晶 3 5 の割合が大きくなるように半導体材料ガスの希釈率を制御することが好ましい。また、第 2 半導体層 2 3 i よりも第 3 半導体層 3 3 i の膜厚を厚く形成することが好ましい。そして、第 3 半導体層 3 3 i 上に n 型微結晶半導体（又は n 型非晶質半導体）で第 6 不純物半導体層 3 1 n を形成することで、第 3 ユニットセル 3 0 を形成する。

【 0 0 7 7 】

第 3 ユニットセル 3 0 上に、第 2 電極 6 を形成する。第 2 電極 6 は、上述の通り、反射電極を形成する導電材料または透明導電材料を用いて形成する。ここでは、基板 2 側を光入射面とするため、第 2 電極 6 はアルミニウム、銀、チタン、タンタルなどを用いて形成する。以上により、図 2 に示す積層型の光電変換装置を形成することができる。

10

【 0 0 7 8 】

なお、第 1 不純物半導体層 1 1 p、第 3 不純物半導体層 2 1 p および第 5 不純物半導体層 3 1 p を p 型半導体層とし、第 2 不純物半導体層 1 1 n、第 4 不純物半導体層 2 1 n および第 6 不純物半導体層 3 1 n を n 型半導体層とする例を示したが、もちろん n 型半導体層と p 型半導体層は入れ替えて形成することができる。また、基板 2 側を光入射面とする例を示したが、第 2 電極 6 側を光入射面とすることができる。基板 2 側を光入射面としない場合は、基板 2 は金属基板など透光性を有しない基板を用いることが可能である。

【 0 0 7 9 】

また、本形態では第 1 ユニットセル 1 0 の第 1 半導体層 1 3 i、第 2 ユニットセル 2 0 の第 2 半導体層 2 3 i、および第 3 ユニットセル 3 0 の第 3 半導体層 3 3 i に結晶が存在する例を示したが、いずれか一層または二層に結晶が存在する構成としてもよい。

20

【 0 0 8 0 】

また、本形態では、積層するユニットセル間（例えば第 1 ユニットセル 1 0 の第 2 不純物半導体層 1 1 n と第 2 ユニットセル 2 0 の第 3 不純物半導体層 2 1 p）で p n 接合を形成する例を示したが、ユニットセル間に中間層を設ける構成としてもよい。例えば、第 1 ユニットセル 1 0 の第 2 不純物半導体層 1 1 n と、第 2 ユニットセル 2 0 の第 3 不純物半導体層 2 1 p と、の間に中間層を設ける構成とする。また、第 2 ユニットセル 2 0 の第 4 不純物半導体層 2 1 n と、第 3 ユニットセル 3 0 の第 5 不純物半導体層 3 1 p と、の間にも中間層を設ける構成としてもよい。中間層としては、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化マグネシウム亜鉛、酸化カドミウム亜鉛、酸化カドミウム、 $\text{InGaO}_3\text{ZnO}_5$ 及び In-Ga-Zn-O 系のアモルファス酸化物半導体などを設けることが好ましい。

30

【 0 0 8 1 】

次に、本形態に係る光電変換装置を構成する半導体層の成膜に使用可能なプラズマ C V D 装置の一例を図 3 に示す。

【 0 0 8 2 】

図 3 に示すプラズマ C V D 装置 6 2 1 は、ガス供給手段 6 1 0 及び排気手段 6 1 1 に接続されている。

【 0 0 8 3 】

図 3 に示すプラズマ C V D 装置 6 2 1 は、反応室 6 0 1 と、ステージ 6 0 2 と、ガス供給部 6 0 3 と、シャワープレート 6 0 4 と、排気口 6 0 5 と、上部電極 6 0 6 と、下部電極 6 0 7 と、交流電源 6 0 8 と、温度制御部 6 0 9 と、を具備する。

40

【 0 0 8 4 】

反応室 6 0 1 は剛性のある素材で形成され、内部を真空排気できるように構成されている。反応室 6 0 1 には、上部電極 6 0 6 と下部電極 6 0 7 が備えられている。なお、図 3 では、容量結合型（平行平板型）の構成を示しているが、反応室 6 0 1 の内部にプラズマを生成できるものであれば、誘導結合型など他の構成を適用してもよい。

【 0 0 8 5 】

図 3 に示すプラズマ C V D 装置により処理を行う際には、所定のガスをガス供給部 6 0 3 から供給する。供給されたガスは、シャワープレート 6 0 4 を通って、反応室 6 0 1 に

50

導入される。上部電極 606 と下部電極 607 に接続された交流電源 608 により、高周波電力が印加されて反応室 601 内のガスが励起され、プラズマが生成される。また、真空ポンプに接続された排気口 605 によって、反応室 601 内のガスが排気されている。また、温度制御部 609 によって、被処理物を加熱しながらプラズマ処理することができる。

【0086】

ガス供給手段 610 は、反応ガスが充填されるシリンダ 612、圧力調整弁 613、ストップバルブ 614、マスフローコントローラ 615 などで構成されている。反応室 601 内において、上部電極 606 と下部電極 607 との間には板状に加工され、複数の細孔が設けられたシャワープレート 604 を有する。上部電極 606 に供給される反応ガスは、内部の中空構造を経て、この細孔から反応室 601 内に供給される。

10

【0087】

反応室 601 に接続される排気手段 611 は、真空排気と、反応ガスを流す場合において反応室 601 内を所定の圧力に保持するように制御する機能が含まれている。排気手段 611 の構成としては、バタフライバルブ 616、コンダクタンスバルブ 617、ターボ分子ポンプ 618、ドライポンプ 619 などが含まれる。バタフライバルブ 616 とコンダクタンスバルブ 617 を並列に配置する場合には、バタフライバルブ 616 を閉じてコンダクタンスバルブ 617 を動作させることで、反応ガスの排気速度を制御して反応室 601 の圧力を所定の範囲に保つことができる。また、コンダクタンスの大きいバタフライバルブ 616 を開くことで高真空排気が可能となる。

20

【0088】

なお、反応室 601 を 10^{-5} Pa よりも低い圧力まで超高真空排気する場合には、クライオポンプ 620 を併用することが好ましい。その他、到達真空度として超高真空まで排気する場合には、反応室 601 の内壁を鏡面加工し、内壁からのガス放出を低減するためにベーキング用のヒータを設けても良い。

【0089】

なお、図 3 に示す反応室 601 内壁の全体を覆って膜が形成されるようにプリコート処理を行うと、反応室（チャンバー）内壁に付着した不純物元素、または反応室（チャンバー）内壁を構成する不純物元素が被膜などに混入することを防止することができる。

【0090】

また、図 3 に示すプラズマ CVD 装置は、図 4 に示すようなマルチ・チャンバー構成とすることができる。図 4 に示す装置は、共通室 407 の周りに、ロード室 401、アンロード室 402、反応室（1）403a、反応室（2）403b、反応室（3）403c、予備室 405 を備えた構成となっている。例えば、反応室（1）403a は n 型半導体層を成膜し、反応室（2）403b は i 型半導体層を成膜し、反応室（3）403c は p 型半導体層を成膜する反応室とすることができる。被処理体は共通室 407 を介して各反応室に搬出入される。共通室 407 と各室の間にはゲートバルブ 408 が備えられ、各反応室で行われる処理が、相互に干渉しないように構成されている。基板はロード室 401、アンロード室 402 のカセット 400 に装填され、共通室 407 の搬送手段 409 により反応室（1）403a、反応室（2）403b、反応室（3）403c へ運ばれる。この装置では、成膜する膜種毎に反応室をあてがうことが可能であり、複数の異なる被膜を大気に触れさせることなく連続して形成することができる。

30

40

【0091】

図 3、図 4 に示すような構成のプラズマ CVD 装置の反応室（反応空間）内に、反応ガスを導入しプラズマを生成して、第 1 不純物半導体層 11p ~ 第 6 不純物半導体層 31n を形成することができる。

【0092】

p-i-n 接合を有する光電変換装置を形成する場合は、p 層、i 層、および n 層の各半導体層の成膜に対応した反応室をプラズマ CVD 装置に設けることが好ましい。

【0093】

50

まず、被処理体として第1電極4が形成された基板2が搬入された反応室(1)に第1の反応ガスを導入しプラズマを生成して、基板2上に形成された第1電極4上に第1不純物半導体層11p(p型不純物半導体層)を形成する。次いで、第1不純物半導体層11pが形成された基板2を大気に曝すことなく反応室(1)から搬出し、該基板2を反応室(2)へ移動させ、該反応室(2)に第2の反応ガスを導入しプラズマを生成し、第1不純物半導体層11p上に第1半導体層13i(i型半導体層)を形成する。そして、第1半導体層13iが形成された基板2を大気に曝すことなく反応室(2)から搬出し、該基板2を反応室(3)へ移動させ、該反応室(3)に第3の反応ガスを導入してプラズマを生成し、第1半導体層13i上に第2不純物半導体層11n(n型不純物半導体層)を形成する。以上で、基板2上に第1ユニットセル10が形成される。

10

【0094】

第1ユニットセル10の形成と同様に、反応室(1)で第3不純物半導体層21p、反応室(2)で第2半導体層23i、および反応室(3)で第4不純物半導体層21nを形成して、第2ユニットセル20を形成する。さらに、反応室(1)で第5不純物半導体層31p、反応室(2)で第3半導体層33i、および反応室(3)で第6不純物半導体層31nを形成して第3ユニットセル30を形成する。なお、第2半導体層23i、第3半導体層33iを形成するための反応ガスの混合比などを制御することで、半導体層中の結晶が占める割合などを変化させることが可能である。

【0095】

図4では、積層する膜種の数(p型不純物半導体層、i型半導体層、およびn型不純物半導体層)に応じて、反応室の数を3室とした場合を例示している。

20

【0096】

例えば、光電変換層としてpi接合、pn接合、またはni接合などを形成する場合には、半導体層の成膜を行う反応室は2室あれば良い。また、pp⁻n接合、p⁺pp⁻n接合のように一導電型の不純物濃度を異ならせた層を積層する構造を適用する場合は反応室を4室としても良いが、反応室に導入する不純物元素を含むガスの濃度を制御すれば良いので、反応室が2室でも対応できる場合がある。

【0097】

なお、本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせることができる。

【0098】

30

(実施の形態2)

本実施の形態では、上記実施の形態と異なる構成の光電変換装置を示す。具体的には、図2の光電変換装置と積層されるユニットセルの数が異なる例を示す。

【0099】

図5(A)はユニットセルが1つのシングル接合型光電変換装置を示す。この光電変換装置は、第1電極4が形成された基板2上に、p型半導体である不純物半導体層41p、i型半導体である半導体層43i、およびn型半導体である不純物半導体層41nの積層でなるユニットセル40と、該ユニットセル40上に形成された第2電極6とで構成され、少なくとも一つの半導体接合を含んでいる。半導体層43iは、非晶質構造47の中に結晶45が離散的に存在している。また、結晶45は、不純物半導体層41pから不純物半導体層41nの間の半導体層43iを貫通している。結晶45の割合などは、半導体層43iを形成するための反応ガスにおける半導体材料ガスの希釈ガスによる希釈率で制御することができる。なお、ユニットセル40としては上記実施の形態1のユニットセル9を適用することができ、不純物半導体層41pは不純物半導体層1p、半導体層43iは半導体層3i、不純物半導体層41nは不純物半導体層1nに相当する。このように、一対の電極間にユニットセルを1つ有する構成としても、光電変換装置として機能できる。ユニットセルとして、本発明の一態様に係る、内部電界を形成するために接合された一対の不純物半導体層の間を貫通する結晶を非晶質構造の中に有する半導体層を有することで、高効率化と生産性の両立を図ることができる。

40

【0100】

50

図5(B)は、ユニットセルが2つ積層された、タンデム型の光電変換装置を示す。この光電変換装置は、第1電極4が形成された基板2上にユニットセル40が形成され、該ユニットセル40上に、p型半導体である不純物半導体層51p、i型半導体である半導体層53i、およびn型半導体である不純物半導体層51nの積層でなるユニットセル50と、該ユニットセル50上に形成された第2電極6とで構成される。なお、タンデム型光電変換装置に本発明の一態様を適用する場合、積層されるユニットセルの少なくとも一つに、内部電界を形成するために接合された一对の不純物半導体層の間を貫通する結晶を含む半導体層を有していればよい。ここでは、ユニットセルの2つともに、内部電界を形成するために接合された一对の不純物半導体層の間を貫通する結晶を含む半導体層を有する例を示している。ユニットセル40の半導体層43iは、非晶質構造47の中に結晶45が離散的に存在し、不純物半導体層41pから不純物半導体層41nの間を結晶45が貫通している。ユニットセル50の半導体層53iは、非晶質構造57の中に結晶55が離散的に存在し、不純物半導体層51pから不純物半導体層51nの間を結晶55が貫通している。好ましくは、光入射側のユニットセルから順に、半導体層の結晶が占める割合が大きくなるよう、また結晶を含む半導体層の膜厚が厚くなるように形成することが好ましい。このように、本発明の一態様は、一对の電極間にユニットセルを2つ有する光電変換装置にも適用できる。ユニットセルとして、本発明の一態様に係る、内部電界を形成するために接合された一对の不純物半導体層の間を貫通する結晶を非晶質構造の中に有する半導体層を有することで、高効率化と生産性の両立を図ることができる。

【0101】

なお、本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせることができる。

【0102】

(実施の形態3)

本実施の形態では、上記実施の形態と異なる構成の光電変換装置を示す。具体的には、一導電型の不純物半導体層と真性半導体層との接合部に、前記一導電型の不純物半導体層と同導電型で低濃度の不純物半導体層を形成する例を示す。

【0103】

図6(A)~(C)は、ユニットセルが3つ形成されたスタック型光電変換装置を示している。図6(A)では、第1電極4が形成された基板2側から、第1不純物半導体層11p、第1低濃度不純物半導体層12p-、第1半導体層13iおよび第2不純物半導体層11nが積層された第1ユニットセル10と、第3不純物半導体層21p、第3低濃度不純物半導体層22p-、第2半導体層23iおよび第4不純物半導体層21nが積層された第2ユニットセル20と、第5不純物半導体層31p、第5低濃度不純物半導体層32p-、第3半導体層33iおよび第6不純物半導体層31nが積層された第3ユニットセル30と、第2電極6と、が配置している。

【0104】

第1ユニットセル10を構成する第1不純物半導体層11pと第1半導体層13iとの間に、第1低濃度不純物半導体層12p-を設ける。第1低濃度不純物半導体層12p-は、第1不純物半導体層11pと同じ導電型を付与する不純物元素を含み、且つ第1不純物半導体層11pよりも不純物濃度が低い半導体層とする。同様に、第2ユニットセル20を構成する第3不純物半導体層21pと第2半導体層23iとの間に、第3低濃度不純物半導体層22p-を設ける。第3ユニットセル30を構成する第5不純物半導体層31pと第3半導体層33iとの間に、第5低濃度不純物半導体層32p-を設ける。第3低濃度不純物半導体層22p-は、第3不純物半導体層21pと同じ導電型で低濃度の半導体層とする。また、第5低濃度不純物半導体層32p-は、第5不純物半導体層31pと同じ導電型で低濃度の半導体層とする。

【0105】

一導電型の不純物半導体層とi型半導体層との接合部に、前記一導電型の不純物半導体層と同導電型で低濃度の不純物半導体層が存在することにより、半導体接合界面におけるキャリア輸送性が改善される。例えば、図6(A)において、第1電極4側から、pp-

i n p p - i n p p - i n と配置する。各ユニットセルにおいて、p - が存在することで、キャリア輸送性が改善され、高効率化に寄与させることができる。また、低濃度の不純物半導体層における不純物濃度を、一導電型の不純物半導体層から i 型半導体層にかけて階段状に減少する分布とする又は連続的に減少する分布とすることで、キャリア輸送性はさらに改善する。また、低濃度不純物半導体層を設けることにより、界面準位密度が低減し拡散電位が向上することで、光電変換装置の開放電圧が高くなる。なお、低濃度不純物半導体層は、微結晶半導体、代表的には微結晶シリコンで形成すればよい。

【0106】

図6(B)では、第1電極4が形成された基板2側から、第1不純物半導体層11p、第1半導体層13i、第2低濃度不純物半導体層12n-、および第2不純物半導体層11nが積層された第1ユニットセル10と、第3不純物半導体層21p、第2半導体層23i、第4低濃度不純物半導体層22n- および第4不純物半導体層21nが積層された第2ユニットセル20と、第5不純物半導体層31p、第3半導体層33i、第6低濃度不純物半導体層32n- および第6不純物半導体層31nが積層された第3ユニットセル30と、第2電極6と、が配置している例を示す。第2低濃度不純物半導体層12n- は、第2不純物半導体層11nと同じ導電型を付与する不純物元素を含み、且つ第2不純物半導体層11nよりも不純物濃度が低い半導体層とする。同様に、第4低濃度不純物半導体層22n- は、第4不純物半導体層21nと同じ導電型で低濃度の半導体層とする。また、第6低濃度不純物半導体層32n- は、第6不純物半導体層31nと同じ導電型で低濃度の半導体層とする。例えば、図6(B)は、第1電極4側から p i n - n p i n - n p i n - n と配置する。各ユニットセルにおいて、n - が存在することで、キャリア輸送性が改善される。

【0107】

また、図6(C)では、第1電極4が形成された基板2側から、第1不純物半導体層11p、第1低濃度不純物半導体層12p-、第1半導体層13i、第2低濃度不純物半導体層12n-、および第2不純物半導体層11nが積層された第1ユニットセル10と、第3不純物半導体層21p、第3低濃度不純物半導体層22p-、第2半導体層23i、第4低濃度不純物半導体層22n- および第4不純物半導体層21nが積層された第2ユニットセル20と、第5不純物半導体層31p、第5低濃度不純物半導体層32p-、第3半導体層33i、第6低濃度不純物半導体層32n- および第6不純物半導体層31nが積層された第3ユニットセル30と、第2電極6と、が配置している例を示す。例えば、図6(C)は、第1電極4側から、p p - i n - n p p - i n - n p p - i n - n と配置する。各ユニットセルにおいて、p - 及び n - が存在することで、キャリア輸送性が改善される。

【0108】

なお、図6(A)~(C)において、各ユニットセルにそれぞれ低濃度不純物半導体層を設ける例を説明したが、適宜必要なユニットセルに低濃度不純物半導体層を設ければよい。また、p型不純物半導体層とn型不純物半導体層の配置を入れ替えることもできるし、第2電極6側を光入射面としてもよい。

【0109】

また、第1半導体層13i、第2半導体層23i、および第3半導体層33iのうち、少なくとも一層は、非晶質構造の中に結晶を有する半導体層である。結晶は、内部電界を形成する一対の不純物半導体層の間の半導体層(非晶質構造)を貫通する。結晶を含む半導体層と一方の不純物半導体層との間に低濃度不純物半導体層が存在する場合は、該低濃度不純物半導体層と他方の不純物半導体層(或いは他方の低濃度不純物半導体層)との間を結晶が貫通すればよい。

【0110】

また、本形態ではスタック型の光電変換装置について説明したが、上記実施の形態で示したシングル接合型光電変換装置や、タンデム型の光電変換装置にも適用できる。

【0111】

なお、本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせることができる。

【0112】

(実施の形態4)

本形態では、同一基板上に複数の光電変換セルを形成し、複数の光電変換セルを直列接続して光電変換装置を集積化する、集積型光電変換装置の例を説明する。また、本形態では、縦方向にユニットセルが3つ積層された積層型光電変換装置を集積化する例を説明する。以下、集積型光電変換装置の作製工程および構成の概略について説明する。

【0113】

図7(A)において、基板702上に第1電極層704を設ける。或いは第1電極層704を備えた基板702を用意する。第1電極層704は酸化インジウム、酸化インジウム・スズ合金、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化インジウム・スズ - 酸化亜鉛合金などの透明導電材料を用いて、40nm~200nm(好適には50nm~100nm)の厚さで形成する。第1電極層704のシート抵抗は20 / ~200 / 程度とすれば良い。

10

【0114】

また、第1電極層704は、導電性高分子材料を用いて形成することができる。第1電極層704として、導電性高分子材料を用いて薄膜を形成する場合は、薄膜におけるシート抵抗が10000 / 以下、波長550nmにおける透光率が70%以上であることが好ましい。また、第1電極層704に含まれる導電性高分子の抵抗率が0.1・cm以下であることが好ましい。導電性高分子としては、いわゆる電子共役系導電性高分子が用いることができる。例えば、ポリアニリン及びまたはその誘導体、ポリピロール及びまたはその誘導体、ポリチオフェン及びまたはその誘導体、これらの2種以上の共重合体などがあげられる。

20

【0115】

共役系導電性高分子の具体例としては、ポリピロール、ポリ(3-メチルピロール)、ポリ(3-ブチルピロール)、ポリ(3-オクチルピロール)、ポリ(3-デシルピロール)、ポリ(3,4-ジメチルピロール)、ポリ(3,4-ジブチルピロール)、ポリ(3-ヒドロキシピロール)、ポリ(3-メチル-4-ヒドロキシピロール)、ポリ(3-メトキシピロール)、ポリ(3-エトキシピロール)、ポリ(3-オクトキシピロール)、ポリ(3-カルボキシピロール)、ポリ(3-メチル-4-カルボキシピロール)、ポリN-メチルピロール、ポリチオフェン、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリ(3-ブチルチオフェン)、ポリ(3-オクチルチオフェン)、ポリ(3-デシルチオフェン)、ポリ(3-ドデシルチオフェン)、ポリ(3-メトキシチオフェン)、ポリ(3-エトキシチオフェン)、ポリ(3-オクトキシチオフェン)、ポリ(3-カルボキシチオフェン)、ポリ(3-メチル-4-カルボキシチオフェン)、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)、ポリアニリン、ポリ(2-メチルアニリン)、ポリ(2-オクチルアニリン)、ポリ(2-イソブチルアニリン)、ポリ(3-イソブチルアニリン)、ポリ(2-アニリンスルホン酸)、ポリ(3-アニリンスルホン酸)等が挙げられる。

30

【0116】

上記導電性高分子を、単独で導電性高分子材料として第1電極層704に使用してもよい。また、導電性高分子材料の性質を調整するために有機樹脂を添加して使用することができる。

40

【0117】

上記導電性高分子材料の性質を調整する有機樹脂としては、導電性高分子と相溶可能または混合分散可能であれば熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、または光硬化性樹脂のいずれであってもよい。例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリイミド、ポリアミド-イミド等のポリイミド系樹脂、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド12、ポリアミド11等のポリアミド樹脂、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、エチレン-テトラフルオロエチレンコポリマ-、ポリクロロトリフルオロエチレン等のフッ素樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、ポリビニルブチラール、

50

ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル等のビニル樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、アラムド樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリウレア系樹脂、メラミン樹脂、フェノール系樹脂、ポリエーテル、アクリル系樹脂及びこれらの共重合体等が挙げられる。

【0118】

さらに、第1電極層704の電気伝導度を調整するために、導電性高分子材料にアクセプタとなる不純物またはドナーとなる不純物を添加することにより、共役系導電性高分子の共役電子の酸化還元電位を変化させてもよい。

【0119】

アクセプタとなる不純物としては、ハロゲン化合物、ルイス酸、プロトン酸、有機シアノ化合物、有機金属化合物等を使用することができる。ハロゲン化合物としては、塩素、臭素、ヨウ素、塩化ヨウ素、臭化ヨウ素、フッ化ヨウ素等が挙げられる。ルイス酸としては五フッ化燐、五フッ化ヒ素、五フッ化アンチモン、三フッ化硼素、三塩化硼素、三臭化硼素等が挙げられる。プロトン酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホウフッ化水素酸、フッ化水素酸、過塩素酸等の無機酸と、有機カルボン酸、有機スルホン酸等の有機酸を挙げることができる。有機カルボン酸及び有機スルホン酸としては、前記カルボン酸化合物及びスルホン酸化合物を使用することができる。有機シアノ化合物としては、共役結合に二つ以上のシアノ基を含む化合物が使用できる。例えば、テトラシアノエチレン、テトラシアノエチレンオキサイド、テトラシアノベンゼン、テトラシアノキノジメタン、テトラシアノアザナフタレン等を挙げられる。

【0120】

ドナーとなる不純物としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、3級アミン化合物等を挙げることができる。

【0121】

導電性高分子を、水または有機溶剤（アルコール系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、炭化水素系溶剤、芳香族系溶剤など）に溶解させて、湿式法により第1電極層704となる薄膜を形成することができる。導電性高分子を溶解する溶媒としては、特に限定することなく、上記した導電性高分子及び有機樹脂などの高分子樹脂化合物を溶解するものを用いればよい。例えば、水、メタノール、エタノール、プロピレンカーボネート、Nメチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、シクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、或いはトルエンなどの単独溶剤または混合溶剤を溶媒として溶解すればよい。

【0122】

導電性高分子材料を用いた成膜は、上述のように溶媒に溶解した後、塗布法、コーティング法、液滴吐出法（インクジェット法ともいう）、又は印刷法等の湿式法により行うことができる。導電性高分子材料を溶解する溶媒の乾燥は、熱処理を行ってもよいし、減圧下で熱処理を行ってもよい。また、導電性高分子材料に添加された有機樹脂が熱硬化性の場合にはさらに加熱処理を行えばよく、光硬化性の場合には光照射処理を行えばよい。

【0123】

また、第1電極層704は、有機化合物と、該有機化合物に対し電子受容性を示す無機化合物とを含む複合材料である透明導電材料を用いて形成することができる。複合材料は、第1の有機化合物と、該第1の有機化合物に対し電子受容性を示す第2の無機化合物とを複合化させることで、抵抗率を $1 \times 10^{-6} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 以下とすることができる。なお「複合」とは、単に複数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。

【0124】

複合材料に用いる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）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であることが好ましい。具体的には、 $10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 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

10

20

30

40

50

であれば、これら以外のものを用いてもよい。

【0125】

具体的には、複合材料に用いることのできる有機化合物としては、以下に例示するものを適用することができる。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 : N P B)、4, 4' - ビス [N - (3 - メチルフェニル) - N - フェニルアミノ] ビフェニル (略称 : T P D)、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 : T D A T A)、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 : M T D A T A) などを挙げることができる。

【0126】

また、有機化合物として、以下に示す有機化合物を用いることにより、450 nm ~ 800 nm の波長領域において、吸収ピークを有しない複合材料を得ることができる。また、抵抗率を $1 \times 10^{-6} \cdot \text{cm}$ 以下、代表的には $5 \times 10^{-4} \cdot \text{cm} \sim 1 \times 10^{-6} \cdot \text{cm}$ とすることができる。

【0127】

450 nm ~ 800 nm の波長領域において、吸収ピークを有しない複合材料としては、N, N' - ジ (p - トリル) - 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)、4, 4' - ビス (N - { 4 - [N - (3 - メチルフェニル) - N - 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 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) 等の芳香族アミン化合物を挙げることができる。

【0128】

また、450 nm ~ 800 nm の波長領域において、吸収ピークを有しない複合材料としては、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) 等のカルバゾール誘導体を挙げることができる。また、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)、2, 3, 5, 6 - トリフェニル - 1, 4 - ビス [4 - (N - カルバゾリル) フェニル] ベンゼン等のカルバゾール誘導体を用いることができる。

【0129】

また、450 nm ~ 800 nm の波長領域において、吸収ピークを有しない複合材料としては、例えば、9, 10 - ジ (ナフタレン - 2 - イル) - 2 - t e r t - ブチルアントラセン (略称 : t - B u D N A)、9, 10 - ジ (ナフタレン - 1 - イル) - 2 - t e r t - ブチルアントラセン、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)、9, 10 - ジ (4 - フェニルフェニル) - 2 - t e r t - ブチルアントラセン (略称 : t - B u D B A)、9, 10 - ジ (ナフタレン - 2 - イル) 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 - t e r t - ブチルアントラセン (略称 : t - B u A n t h)、9, 10 - ジ (4 - メチルナフタレン - 1 - イル) アントラセン (略称 : D M N A)、2 - t e r t - ブチル - 9, 10 - ビス [2 - (ナフタレン - 1 - イル) フェニル] アントラセン、9, 10 - ビス [2 - (ナフタレン - 1 - イル) フェニル] アントラセン、2, 3, 6, 7 - テトラメチル - 9, 10 - ジ (ナフタレン - 1 - イル) アントラセン、2, 3, 6, 7 - テトラメチル - 9, 10 - ジ (ナフタレン - 2 - イル) アントラセン、9, 9' - ピアントリル、1

10

20

30

40

50

0, 10'-ジフェニル-9, 9'-ピアントリル、10, 10'-ジ(2-フェニルフェニル)-9, 9'-ピアントリル、10, 10'-ビス[(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフェニル)フェニル]-9, 9'-ピアントリル、アントラセン、テトラセン、ルブレ、ペリレン、2, 5, 8, 11-テトラ(tert-ブチル)ペリレン等の芳香族炭化水素が挙げられる。この他、ペンタセン、コロネン等も用いることができる。なお、 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{V sec}$ 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。

【0130】

また、450nm~800nmの波長領域において、吸収ピークを有しない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。ビニル骨格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)ピフェニル(略称: DPVBi)、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: DPVPA)等が挙げられる。

【0131】

また、ポリ{4-[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-フェニル]アミノスチレン}(略称: PStDPA)、ポリ{4-[N-(9-カルバゾール-3-イル)-N-フェニルアミノ]スチレン}(略称: PStPCA)、ポリ(N-ビニルカルバゾール)(略称: PVK)やポリ(4-ビニルトリフェニルアミン)(略称: PVTPA)等の高分子化合物を用いることもできる。

【0132】

また、複合材料に用いる無機化合物としては、遷移金属酸化物が好ましい。また元素周期表における第4族、第5族、第6族、第7族および第8族に属する金属元素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、酸化レニウムは電子受容性が高いため好ましい。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、扱いやすく好ましい。

【0133】

なお、複合材料を用いた第1電極層704の作製方法は、湿式法、乾式法を問わず、どのような手法を用いても良い。例えば、複合材料を用いた第1電極層704は、上述した有機化合物と無機化合物との共蒸着で作製することができる。なお、酸化モリブデンを用いて第1電極層704を形成する場合、酸化モリブデンは真空中で蒸発しやすいため、蒸着法を用いることが作製プロセスの面からも好ましい。また、上述した有機化合物と金属アルコキシドを含む溶液を塗布し、焼成することによって第1電極層704を作製することもできる。塗布する方法としては、インクジェット法、スピンコート法等を用いることができる。

【0134】

第1電極層704に用いる複合材料が含む有機化合物の種類を選択することにより、450nm~800nmの波長領域において、吸収ピークを有しない複合材料を得ることができる。よって、太陽光などの光を吸収することなく効率良く透過し、光収集効率を向上させることができる。また、複合材料を用いて第1電極層704を形成すると、曲げに強くできる。したがって、可撓性を有する基板を用いて光電変換装置を作製する場合は、複合材料を用いて第1電極層704を形成することは効果を奏する。

【0135】

第1電極層704の低抵抗化という観点からはITOを用いることが適している。この際、ITOの劣化を防ぐために、ITO上に SnO_2 膜や ZnO 膜を形成することは有効である。また、ガリウムを1wt%~10wt%含む ZnO ($\text{ZnO}:\text{Ga}$)膜は透過率が高くITO膜上に積層させるには好適な材料である。組み合わせの一例として、ITO膜を50nm~60nmの厚さに形成し、その上に $\text{ZnO}:\text{Ga}$ 膜を25nm形成して第1電極層704を形成すると、良好な光透過特性を得ることができる。上記ITO膜と $\text{ZnO}:\text{Ga}$ 膜との積層膜においてシート抵抗は120~150 Ω/\square が得られる。

【0136】

第1電極層704上には、第1ユニットセル711、第2ユニットセル712、および第3ユニットセル713が順に積層形成される。第1ユニットセル711、第2ユニットセル712、第3ユニットセル713を構成する光電変換層はプラズマCVD法で作製される半導体で構成され、微結晶半導体および非晶質半導体で構成される。微結晶半導体の代表例としては、 SiH_4 ガスを水素ガスで希釈した反応ガスを用いて作製される微結晶シリコンであり、その他に微結晶シリコンゲルマニウム、微結晶シリコンカーバイドが適用される。また、非晶質半導体の代表例としては、 SiH_4 ガスを反応ガスとして用いて作製される非晶質シリコンであり、その他に非晶質シリコンカーバイド、非晶質ゲルマニウムが適用される。第1ユニットセル711～第3ユニットセル713はp-i-n接合、p-i接合、i-n接合、p-n接合のいずれかによる半導体接合を含む。

10

【0137】

本形態で示す光電変換装置において、第1ユニットセル711は、図2に示す第1不純物半導体層11p、第1半導体層13i、第2不純物半導体層11nが積層された構成とする。同様に、第2ユニットセル712は、第3不純物半導体層21p、第2半導体層23i、第4不純物半導体層21nが積層された構成とする。さらに、第3ユニットセル713は、第5不純物半導体層31p、第3半導体層33i、第6不純物半導体層31nが積層された構成とする。第1ユニットセル711、第2ユニットセル712、および第3ユニットセル713の厚さは、それぞれ $0.5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $1\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ とする。また、好ましくは第1ユニットセル711<第2ユニットセル712<第3ユ

20

【0138】

第1ユニットセル711の光電変換を発現する主要部は、非晶質構造の中に結晶が存在する半導体層で構成される。また、前記結晶は、内部電界を形成するため接合される一対の不純物半導体層の間を貫通している。非晶質構造の中に結晶が存在する半導体層は、半導体材料ガスに対して希釈ガスの流量比を1倍以上10倍未満、好ましくは1倍以上6倍以下として反応空間に導入し、微結晶半導体で形成された第1不純物半導体層11p上に被膜を成膜することで形成することができる。このように希釈量を制御して半導体層を成膜することで、第1不純物半導体層11pとの界面から第1半導体層13iの成膜方向に向かって成長し、後に形成される第2不純物半導体層11nに到達する結晶を成長させる

30

【0139】

同様に、第2ユニットセル712の光電変換を発現する主要部は、非晶質構造の中に結晶が存在し、且つ結晶が内部電界を形成するため接合する一対の不純物半導体層間を貫通している半導体層である。結晶を含む半導体層は、半導体材料ガスに対して希釈ガスの流量比を1倍以上10倍未満、好ましくは1倍以上6倍以下として反応空間に導入し、微結晶半導体で形成された第3不純物半導体層21p上に被膜を成膜することで形成する。また、第3ユニットセル713の光電変換を発現する主要部は、非晶質構造の中に結晶が存在し、且つ結晶が内部電界を形成するため接合する一対の不純物半導体層間を貫通している。結晶を含む半導体層は、半導体材料ガスに対して希釈ガスの流量比を1倍以上10倍

40

【0140】

なお、ここでは、第1ユニットセル711～第3ユニットセル713の各セルが、非晶質構造の中に結晶が存在する半導体層を有する例を説明したが、少なくとも一のセルが非晶質構造の中に結晶が存在する半導体層を有していればよい。

【0141】

50

図7(B)に示すように、同一基板上に複数の光電変換セルを形成するために、レーザ加工法により第1ユニットセル711~第3ユニットセル713の積層体と第1電極層704とを貫通する開口 $C_0 \sim C_n$ を形成する。開口 C_0 、 C_2 、 C_4 、 \dots 、 C_{n-2} 、 C_n は絶縁分離用の開口であり、素子分離された複数の光電変換セルを形成するために設ける。また、開口 C_1 、 C_3 、 C_5 、 \dots 、 C_{n-1} は分離された第1電極と第1ユニットセル711~第3ユニットセル713の積層体上に後に形成される第2電極との接続を形成するために設ける。開口 $C_0 \sim C_n$ の形成により、第1電極層704は第1電極 $T_1 \sim T_m$ に、第1ユニットセル711~第3ユニットセル713の積層体は多重接合セル $K_1 \sim K_m$ に分割される。なお、開口を形成するためのレーザ加工法に用いるレーザの種類は限定されるものではないが、Nd-YAGレーザやエキシマレーザなどを用いることが好ましい。いずれにしても、第1電極層704と第1ユニットセル711~第3ユニットセル713が積層された状態でレーザ加工を行うことにより、加工時に第1電極層704が基板702から剥離することを防ぐことができる。

【0142】

図7(C)に示すように、開口 C_0 、 C_2 、 C_4 、 \dots 、 C_{n-2} 、 C_n を充填し、且つ開口 C_0 、 C_2 、 C_4 、 \dots 、 C_{n-2} 、 C_n の上端部を覆う絶縁樹脂層 $Z_0 \sim Z_m$ を形成する。絶縁樹脂層 $Z_0 \sim Z_m$ はスクリーン印刷法により、アクリル系、フェノール系、エポキシ系、ポリイミド系などの絶縁性のある樹脂材料を用いて形成すれば良い。例えば、フェノキシ樹脂にシクロヘキサン、イソホロン、高抵抗カーボンブラック、アエロジル、分散剤、消泡剤、レベリング剤を混合させた樹脂組成物を用い、スクリーン印刷法により開口 C_0 、 C_2 、 C_4 、 \dots 、 C_{n-2} 、 C_n を充填するように絶縁樹脂パターンを形成する。絶縁樹脂パターンを形成した後、160℃に設定したオーブン中にて20分間熱硬化させ、絶縁樹脂層 $Z_0 \sim Z_m$ を得る。

【0143】

次に、図8で示す第2電極 $E_0 \sim E_m$ を形成する。第2電極 $E_0 \sim E_m$ は導電材料で形成する。第2電極 $E_0 \sim E_m$ は、アルミニウム、銀、モリブデン、チタン、クロムなどを用いた導電層をスパッタリング法や真空蒸着法で形成しても良いが、吐出形成できる導電材料を用いて形成することもできる。吐出形成できる導電材料を用いて第2電極 $E_0 \sim E_m$ を形成する場合は、スクリーン印刷法、インクジェット法、ディスペンス法などにより所定のパターンを直接形成する。例えば、Ag、Au、Cu、W、Al等の金属の導電性粒子を主成分とした導電材料を用いて、第2電極 $E_0 \sim E_m$ を形成することができる。大面積基板を用いて光電変換装置を製造する場合には、第2電極 $E_0 \sim E_m$ を低抵抗化することが好ましい。したがって、金属の粒子として抵抗率の低い金、銀、銅のいずれかの粒子、好適には低抵抗な銀或いは銅を溶媒に溶解又は分散させた導電材料を用いるとよい。また、レーザ加工された開口 C_1 、 C_3 、 C_5 、 \dots 、 C_{n-1} に導電材料を十分に充填するには、導電性粒子の平均粒径が5nm~10nmであるナノペーストを用いるとよい。

【0144】

その他に、導電材料の周囲を他の導電材料で覆った導電性粒子を含む導電材料を吐出形成して、第2電極 $E_0 \sim E_m$ を形成しても良い。例えば、Cuの周りをAgで覆った導電性粒子において、CuとAgの間にNi又はNiB(ニッケル硼素)からなるバッファ層を設けた導電性粒子を用いても良い。溶媒は、酢酸ブチル等のエステル類、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトン等の有機溶剤等が用いられる。吐出形成する導電材料の表面張力と粘度は、溶液の濃度を調整し、界面活性剤等を加えて適宜調整する。

【0145】

インクジェット法におけるノズルの径は、0.02 μ m~100 μ m(好適には30 μ m以下)に設定し、該ノズルから吐出される導電材料の吐出量は0.001pL~100pL(好適には10pL以下)に設定することが好ましい。インクジェット法には、オンデマンド型とコンティニュアス型の2つの方式があるが、どちらの方式を用いてもよい。さらにインクジェット法において用いるノズルには、圧電体の電圧印加により変形する性

10

20

30

40

50

質を利用した圧電方式、ノズル内に設けられたヒータにより吐出物（ここでは導電材料）を沸騰させ該吐出物を吐出する加熱方式があるが、そのどちらの方式を用いてもよい。被処理体とノズルの吐出口との距離は、所望の箇所に液滴を滴下するために、できる限り近づけておくことが好ましく、好適には $0.1\text{ mm} \sim 3\text{ mm}$ （より好適には 1 mm 以下）程度に設定する。ノズルと被処理体は、相対的な距離を保ちながらノズル及び被処理体のうち一方が移動することで、所望のパターンを描画することが可能である。

【0146】

導電材料を吐出する工程は、減圧下で行っても良い。これは、減圧下で導電材料の吐出工程を行うことで、導電材料を吐出して被処理体に着弾するまでの間に該導電材料に含まれる溶媒が揮発し、後の乾燥と焼成の工程を省略又は短くすることができるためである。また、導電材料を含む組成物の焼成工程において、分圧比で $10\% \sim 30\%$ の酸素を混合させたガスを積極的に用いることにより、第2電極 $E_0 \sim E_m$ を形成する導電層の抵抗率を下げ、かつ、該導電層の薄膜化、平滑化を図ることができる。

10

【0147】

第2電極 $E_0 \sim E_m$ を形成する組成物の吐出後は、常圧下又は減圧下で、レーザービームの照射や瞬間熱アニール（RTA）、加熱炉等により、乾燥と焼成の一方又は両方の工程を行う。乾燥と焼成の工程は、両工程とも加熱処理の工程であるが、例えば、乾燥は 100 で3分間、焼成は $200 \sim 350$ で15分間～120分間で行う。本工程により、組成物中の溶媒を揮発する、又は組成物中の分散剤を化学的に除去して、周囲の樹脂を硬化収縮させることで融合と融着を加速する。乾燥と焼成を行う雰囲気は、酸素雰囲気、窒素雰囲気又は大気雰囲気で行う。但し、導電性粒子を溶解又は分散させている溶媒が除去されやすい酸素雰囲気下で行うことが好適である。

20

【0148】

ナノペーストは、粒径が $5\text{ nm} \sim 10\text{ nm}$ の導電性粒子、代表的にはナノ粒子を有機溶剤に分散又は溶解させたものであるが、他にも分散剤や、バインダーと呼ばれる熱硬化性樹脂が含まれている。バインダーは、焼成時にクラックや不均一な焼きムラが発生するのを防止する働きを持つ。そして、乾燥又は焼成工程により、有機溶剤の蒸発、分散剤の分解除去及びバインダーによる硬化収縮が同時に進行することにより、ナノ粒子同士が融合及び/又は融着して硬化する。乾燥又は焼成工程により、ナノ粒子は、数十 nm ～百数十 nm まで成長する。近接するナノ粒子の成長粒子同士で融合及び/又は融着して互いに連鎖することにより、金属連鎖体を形成する。一方、残った有機成分の殆ど（約 $80\% \sim 90\%$ ）は、金属連鎖体の外部に押し出され、結果として、金属連鎖体を含む導電層と、その外側を覆う有機成分からなる膜が形成される。そして、有機成分からなる膜は、ナノペーストを窒素及び酸素を含む雰囲気下で焼成する際に、気体中に含まれる酸素と、有機成分からなる膜中に含まれる炭素や水素などが反応することにより、除去することができる。また、焼成雰囲気に酸素が含まれていない場合には、別途、酸素プラズマ処理等によって有機成分からなる膜を除去することができる。ナノペーストを窒素及び酸素を含む雰囲気下で、焼成または乾燥後、酸素プラズマで処理することによって、有機成分からなる膜は除去される。そのため、残存した金属連鎖体を含む導電層の平滑化、薄膜化、低抵抗化を図ることができる。なお、導電材料を含む組成物を減圧下で吐出することにより組成物中の溶媒が揮発するため、後の加熱処理（乾燥又は焼成）時間を短縮することもできる。

30

40

【0149】

第2電極 $E_0 \sim E_m$ は、多重接合セル $K_1 \sim K_m$ の最上層である第3ユニットセル713の第6不純物半導体層31nと接触する。第2電極 $E_0 \sim E_m$ と第6不純物半導体層31nの接触をオーム接触とすることで接触抵抗を下げるができる。また、第6不純物半導体層31nを微結晶半導体で形成し、該第6不純物半導体層31nの厚さを $30\text{ nm} \sim 80\text{ nm}$ にすることで、さらに接触抵抗の低減を図ることができる。

【0150】

第2電極 $E_0 \sim E_{m-1}$ のそれぞれは、開口 C_1 、 C_3 、 C_5 、 \dots 、 C_{n-1} におい

50

て、第1電極 $T_1 \sim T_m$ のそれぞれと接続するように形成する。すなわち開口 C_1 、 C_3 、 C_5 、 \dots 、 C_{n-1} に、第2電極 $E_0 \sim E_m$ と同一材料を充填する。このようにして、例えば第2電極 E_1 は第1電極 T_2 と電氣的な接続を得て、第2電極 E_{m-1} は、第1電極 T_m との電氣的な接続を得ることができる。すなわち、第2電極は、隣接する第1電極との電氣的な接続を得ることができ、各多重接合セル $K_1 \sim K_m$ は直列に電氣的な接続を得る。

【0151】

封止樹脂層708は、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂を用いて形成する。第2電極 E_0 と第2電極 E_m 上の封止樹脂層708に開口部709、開口部710を形成し、該開口部709、開口部710で外部配線と接続できるようにする。

10

【0152】

以上のようにして、基板702上に、第1電極 T_1 と多重接合セル K_1 と第2電極 E_1 からなる光電変換セル S_1 、 \dots 第1電極 T_m と多重接合セル K_m と第2電極 E_m からなる光電変換セル S_m が形成される。第1電極 T_m は隣接する第2電極 E_{m-1} と開口 C_{n-1} で接続しており、 m 個の光電変換セルが直列に電氣的に接続された光電変換装置を作製することができる。なお、第2電極 E_0 は、光電変換セル S_1 における第1電極 T_1 の取り出し電極となる。

【0153】

また、図9と図10に本形態に係る光電変換装置の他の態様を示す。図9(A)において、基板702、第1電極層704、第1ユニットセル711～第3ユニットセル713は上記と同様にして作製する。そして、第1ユニットセル711～第3ユニットセル713上に印刷法により第2電極 $E_1 \sim E_q$ を形成する。

20

【0154】

図9(B)に示すようにレーザ加工法により第1ユニットセル711～第3ユニットセル713と第1電極層704とを貫通する開口 $C_0 \sim C_n$ を形成する。開口 C_0 、 C_2 、 C_4 、 \dots 、 C_{n-2} 、 C_n は光電変換セルを形成するための絶縁分離用の開口であり、開口 C_1 、 C_3 、 C_5 、 \dots 、 C_{n-1} は第1ユニットセル711～第3ユニットセル713を挟む第1電極 $T_1 \sim T_m$ と第2電極 $E_1 \sim E_q$ との接続を形成するためのものである。開口 $C_0 \sim C_n$ の形成により、第1電極層704は第1電極 $T_1 \sim T_m$ に、第1ユニットセル711～第3ユニットセル713は多重接合セル $K_1 \sim K_m$ に分割される。レーザ加工時においては開口の周辺に残渣が残る場合がある。残渣は被加工物の飛沫であり、レーザビームにより高温に加熱された飛沫は第1ユニットセル711～第3ユニットセル713の表面に付着することにより膜にダメージを与えるので本来好ましくない。飛沫の付着等を防ぐため、開口のパターンに合わせて第2電極を形成し、その後レーザ加工することにより、少なくとも第1ユニットセル711～第3ユニットセル713の積層体へのダメージを防ぐことができる。

30

【0155】

図9(C)に示すように、開口 C_0 、 C_2 、 C_4 、 \dots 、 C_{n-2} 、 C_n を充填し、且つ開口 C_0 、 C_2 、 C_4 、 \dots 、 C_{n-2} 、 C_n の上端部を覆う絶縁樹脂層 $Z_0 \sim Z_m$ を印刷法、例えばスクリーン印刷法により形成する。

40

【0156】

次に、図10に示すように開口 C_1 、 C_3 、 C_5 、 \dots 、 C_{n-1} を充填して、第1電極 $T_1 \sim T_m$ に接続する配線 $B_0 \sim B_m$ をスクリーン印刷法で形成する。配線 $B_0 \sim B_m$ は第2電極と同じ材料で形成するものであり熱硬化型のカーボンペーストを用いる。なお、配線 B_m は絶縁樹脂層 Z_m 上に形成されており、取り出し配線として機能させる。このようにして例えば第2電極 E_1 は第1電極 T_2 と電氣的な接続を得て、第2電極 E_{q-1} は、第1電極 T_m との電氣的な接続を得ることができる。すなわち、第2電極は、隣接する第1電極との電氣的な接続を得ることができ、各多重接合セル $K_1 \sim K_m$ は直列に電氣的な接続を得る。

【0157】

50

最後に封止樹脂層 708 を印刷法で形成する。封止樹脂層 708 は配線 B_0 と配線 B_m 上に開口部 709、開口部 710 がそれぞれ形成され、この部分で外部回路と接続をする。このようにして、基板 702 上に第 1 電極 T_1 と多重接合セル K_1 と第 2 電極 E_1 からなる光電変換セル S_1 、・・・第 1 電極 T_m と多重接合セル K_m と第 2 電極 E_{q-1} からなる光電変換セル S_m が形成される。そして、第 1 電極 T_m は隣接する第 2 電極 E_{q-2} と開口 C_{n-1} で接続しており、 m 個の光電変換セルが直列に電氣的に接続された光電変換装置を作製することができる。なお、配線 B_0 は光電変換セル S_1 の第 1 電極 T_1 の取り出し電極となる。

【0158】

本発明の一態様に係る集積型光電変換装置は、光電変換を行う主要な層として、非晶質構造の中に被膜の成膜方向に貫通する結晶を複数含む半導体層を有するため、光劣化による特性変動を防止でき、光電変換特性を向上させることができる。また、光電変換を行う主要な層を非晶質構造で形成するため、光吸収係数が維持でき、非晶質シリコン薄膜を用いた光電変換装置の光電変換層と同程度の厚さとすることができるため、生産性との両立を図ることもできる。

10

【0159】

また、ユニットセルが複数積層された積層型（タンデム型またはスタック型などの多重接合型）の光電変換装置とし、光入射側に近い方から順に、半導体層中の結晶が占める割合を大きくする、または光電変換層の膜厚を厚くすることで、光入射側に近い側で短波長域光を吸収しやすく、光入射側から遠い側で長波長域光を吸収しやすくできる。そのため

20

【0160】

（実施の形態 5）

本形態では、光電変換装置の他の態様として、光センサ装置の例を示す。

【0161】

図 11 に、本形態に係る光センサ装置の一例を示す。図 11 に示す光センサ装置は、受光部に光電変換層 225 を有し、その出力を薄膜トランジスタ 211 で構成された増幅回路で増幅して出力する機能を備えている。光電変換層 225 及び薄膜トランジスタ 211 は基板 201 上に設けられている。基板 201 としては、透光性を有する基板、例えば、ガラス基板、石英基板、セラミックス基板等のうちのいずれかを用いることが可能である

30

【0162】

基板 201 上には、スパッタリング法又はプラズマ CVD 法により、酸化シリコン、窒化酸化シリコン、窒化シリコン、酸化窒化シリコンから選ばれた単層又は複数の層から成る絶縁層 202 が設けられている。絶縁層 202 は膜応力緩和と不純物汚染を防ぐために設けられている。絶縁層 202 上には薄膜トランジスタ 211 を構成する結晶性半導体層 203 が設けられている。結晶性半導体層 203 上にはゲート絶縁層 205、ゲート電極 206 が設けられ薄膜トランジスタ 211 を構成している。

【0163】

薄膜トランジスタ 211 上には層間絶縁層 207 が設けられている。層間絶縁層 207 は、単層の絶縁層で形成されていてもよいし、異なる材料の絶縁層の積層膜であってもよい。層間絶縁層 207 上には、薄膜トランジスタ 211 のソース領域及びドレイン領域に電氣的に接続する配線が形成される。さらに層間絶縁層 207 上には、この配線と同じ材料及び同じ工程で形成された、電極 221、電極 222、電極 223 が形成されている。電極 221～電極 223 は、金属膜、例えば低抵抗金属膜を用いて形成される。このような低抵抗金属膜として、アルミニウム合金または純アルミニウムなどを用いることができる。また、このような低抵抗金属膜と高融点金属膜との積層構造として、チタン層とアルミニウム層とチタン層とを順に積み重ねた三層構造としても良い。高融点金属膜と低抵抗金属膜との積層構造の代わりに、単層の導電層により形成することもできる。このような単層の導電層として、チタン、タングステン、タンタル、モリブデン、ネオジム、コバル

40

50

ト、ジルコニウム、亜鉛、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金から選ばれた元素、または前記元素を主成分とする合金材料若しくは化合物材料からなる単層膜、或いは、これらの窒化物、例えば、窒化チタン、窒化タングステン、窒化タンタル、窒化モリブデンからなる単層膜を用いることができる。

【0164】

層間絶縁層207、ゲート絶縁層205、及び、絶縁層202は端部がテーパ状になるようにエッチング加工が施されている。層間絶縁層207、ゲート絶縁層205、及び絶縁層202の端部がテーパ状に加工されていることにより、これらの膜の上に形成される保護層227の被覆率がよくなり、水分や不純物等が入りにくくなるという効果を奏する。

10

【0165】

層間絶縁層207上には、光電変換層225を形成する。光電変換層225としては、図1に示す不純物半導体層1pと、半導体層3i、不純物半導体層1nが積層された構成を適用することができる。なお、不純物半導体層1pは、少なくとも一部が電極222と接するように設ける。不純物半導体層1pは微結晶半導体で形成され、該不純物半導体層1p上に、非晶質構造の中に結晶が存在する半導体層3iを形成する。半導体層3i上に不純物半導体層1nを形成する。

【0166】

半導体層3iは、半導体材料ガス（代表的にはシラン）に対して希釈ガス（代表的には水素ガス）の流量比を1倍以上10倍未満、好ましくは1倍以上6倍以下として被膜の成膜を行い、不純物半導体層1pとの界面から被膜の成膜方向に向かって、次に上層に形成する不純物半導体層1nに到達するように結晶を成長させる。このように結晶を成長させることで、該結晶がキャリアパスとして機能し、光電流特性を向上させることができる。

20

【0167】

保護層227は、例えば、窒化シリコンで形成され、光電変換層225上に形成される。保護層227により、薄膜トランジスタ211や光電変換層225に、水分や有機物等の不純物が混入するのを防ぐことができる。保護層227上には、ポリイミド、アクリルなどの有機樹脂材料で形成される層間絶縁層228が設けられている。層間絶縁層228上には電極221に電氣的に接続される電極231、層間絶縁層228及び保護層227中に形成されたコンタクトホールを介して光電変換層225の上層（不純物半導体層1n）及び電極223と電氣的に接続される電極232が形成されている。電極231および電極232としては、タングステン、チタン、タンタル、銀等を用いることが可能である。

30

【0168】

層間絶縁層228上に、スクリーン印刷法あるいはインクジェット法にて、エポキシ樹脂、ポリイミド、アクリル、フェノール樹脂などの有機樹脂材料を用いて層間絶縁層235が設けられている。層間絶縁層235は電極231及び電極232上に開口部が設けられている。層間絶縁層235上には、例えば、ニッケルペーストを用いて印刷法により、電極231に電氣的に接続される電極241、及び電極232に電氣的に接続される電極242が設けられている。

40

【0169】

図11に示す光センサ装置として機能する光電変換装置は、光電変換層の主要部を構成する層を、被膜の成膜方向に貫通する結晶が非晶質構造の中に存在する構成とするため、従来の非晶質シリコン薄膜と同程度の厚さで、従来の非晶質シリコン薄膜を用いた光電変換装置よりも優れた光電変換特性を得ることができる。なお、図11では、受光部に光電変換層225を有し、その出力を薄膜トランジスタ211で構成された増幅回路で増幅して出力する光センサ装置について示したが、増幅回路に係る構成を省略すれば光センサとすることができる。

【0170】

（実施の形態6）

50

本発明の他の一態様は、光電変換を発現する層として単結晶半導体層を有するセルと、光電変換を発現する層として非晶質構造の中に結晶が成膜方向に連続的に存在することで貫通する半導体層を有するセルと、を備えた光電変換装置である。本形態では、単結晶半導体層を有するセルと、成膜方向に貫通する結晶を含む半導体層を有するセルと、が積層されたタンデム型光電変換装置の例を説明する。

【0171】

図12に示す光電変換装置は、第1電極104が設けられた基板100側から、第1ユニットセル110、第2ユニットセル130、および第2電極142が順に配置された構成を有する。第1ユニットセル110および第2ユニットセル130は、第1電極104と第2電極142とでなる一对の電極間に挟持されている。また、第2電極142上には、補助電極144が設けられている。ここでは、第2電極142側を光入射面とする例について説明する。

10

【0172】

第1ユニットセル110は、一導電型の第1不純物半導体層111n⁺を含む単結晶半導体層113nと、一導電型とは逆の導電型の第2不純物半導体層115pと、の積層構造で構成する。第1ユニットセル110を構成する単結晶半導体層113nの厚さは、1μm以上10μm以下、好ましくは2μm以上8μm以下とする。

【0173】

単結晶半導体層113nは、単結晶半導体基板を薄片化した単結晶半導体層である。代表的には、単結晶シリコン基板を薄片化した単結晶シリコン層で単結晶半導体層113nを形成する。また、単結晶半導体基板に代えて多結晶半導体基板（代表的には多結晶シリコン基板）を用いることもできる。この場合、単結晶半導体層113nは多結晶半導体層（代表的には多結晶シリコン層）で形成される。

20

【0174】

単結晶シリコンに代表される単結晶半導体は結晶粒界がないため、多結晶半導体、微結晶半導体または非晶質半導体に比べ、変換効率が高い。そのため、優れた光電変換特性を得ることができる。

【0175】

第2ユニットセル130は、一導電型の第3不純物半導体層131nと、非晶質構造137の中に結晶139を含む非単結晶半導体層133iと、一導電型とは逆の導電型の第4不純物半導体層135pと、の積層構造で構成する。第2ユニットセル130の非単結晶半導体層133iの厚さは、0.1μm以上0.5μm以下、好ましくは0.2μm以上0.3μm以下とする。

30

【0176】

なお、第1ユニットセル110と第2ユニットセル130の接合部では、一導電型の第2不純物半導体層115pと、該第2不純物半導体層115pとは逆の導電型の第3不純物半導体層131nが接することでpn接合が形成される。

【0177】

非単結晶半導体層133iは、非晶質構造137の中に結晶139が離散的に存在している。結晶139は、内部電界を形成するために接合された一对の不純物半導体層間に連続的に存在して貫通するように成長しており、具体的には第3不純物半導体層131nから非単結晶半導体層133iの成膜方向に向かって成長し、第4不純物半導体層135pに到達した結晶である。結晶139の形状は、針状であることが好ましい。ここでの「針状」とは、上記実施の形態1で説明したものと同様である。

40

【0178】

結晶139は、微結晶、多結晶、単結晶などの結晶質半導体を含み、代表的には結晶質シリコンを含む。非晶質構造137は非晶質半導体で構成され、代表的には非晶質シリコンで構成される。非晶質シリコンに代表される非晶質半導体は、直接遷移型であり、光吸収係数が高い。そのため、非晶質構造137の中に結晶139が存在する非単結晶半導体層133iにおいて、非晶質構造137は結晶139よりも光生成キャリアを発生しやす

50

い。また、非晶質シリコンで構成される非晶質構造のバンドギャップは1.6 eV乃至1.8 eVであるのに対し、結晶質シリコンで構成される結晶のバンドギャップは1.1 eV乃至1.4 eV程度である。この関係から、非晶質構造137の中に結晶139を含む非単結晶半導体層133iで発生した光生成キャリアは、拡散により或いはドリフトにより結晶139に移動する。結晶139は、光生成キャリアの導通路（キャリアパス）として機能する。このような構成によれば、光誘起欠陥が生成されたとしても光生成キャリアは結晶139に、より流れやすいため、非単結晶半導体層133iの欠陥準位に光生成キャリアがトラップされる確率が減る。また、結晶139は、第3不純物半導体層131nと、第4不純物半導体層135pと、の間を貫通するように形成することで、光生成キャリアである電子および正孔とも、欠陥準位にトラップされる確率が減り流れやすくなる。以上のことから、従来から問題となっている光劣化による特性変動を低減することができる。

10

【0179】

また、非晶質構造137の中に結晶139が存在する非単結晶半導体層133iとすることで、主に光生成キャリアを発生させ光電変換を行う領域、主に発生した光生成キャリアの導通路となる領域、というように機能の分離を行うことができる。従来の光電変換層を形成する非晶質半導体層や微結晶半導体層では、光電変換とキャリアの導通路の機能が分離されることなく行われており、一方の機能を優先させると他方の機能が低下することがあった。しかし、上述のように機能の分離を図ることで、両方の機能の向上が可能となり、光電変換特性を向上させることができる。

20

【0180】

また、非晶質構造137の中に結晶139を含む非単結晶半導体層133iとすることで、非晶質構造137で光吸収係数を維持できる。そのため、非晶質シリコン薄膜を用いた光電変換層と同程度の厚さとすることができ、微結晶シリコン薄膜を用いた光電変換装置よりも生産性を向上させることができる。

【0181】

第1ユニットセル110を構成する単結晶半導体層113nとして代表的には単結晶シリコンが適用され、そのバンドギャップは1.1 eVである。また、第2ユニットセル130を構成する非単結晶半導体層133iは非晶質構造（代表的には非晶質シリコン）の中に結晶（代表的には結晶質シリコン）が存在しており、非晶質構造（代表的には非晶質シリコン）のバンドギャップは1.6 eV乃至1.8 eVの範囲にあり、結晶（代表的には結晶質シリコン）のバンドギャップは1.1 eV乃至1.4 eV程度の範囲にある。第2ユニットセル130は、単結晶半導体層113nよりもバンドギャップが広い領域を有している。そのため、第1ユニットセル110により長波長域光を利用して発電することができ、第2ユニットセル130により短波長域光を利用して発電することができる。太陽光は広範囲の波長帯域を有するため、本発明の一態様の構成にすることで、効率よく発電を行うことができる。つまり、トップセルは光劣化などにより特性変動することを防止した構成を有しており、さらにボトムセルを単結晶半導体層で構成することで、優れた光電変換特性を実現できる。また、波長の感度帯域の異なるユニットセルを積層し、光入射側に短波長域の感度が良いユニットセルを配置するため、発電効率を向上させることができる。

30

40

【0182】

第1ユニットセル110において、一導電型の第1不純物半導体層111n⁺と、前記一導電型とは逆の導電型の第2不純物半導体層115pは、一方がn型半導体であり、他方がp型半導体である。単結晶半導体層113nは、n型半導体、p型半導体、n型半導体とi型半導体、またはp型半導体とi型半導体の積層などで構成される。本形態では、第1不純物半導体層111n⁺を含む単結晶半導体層113nをn型半導体で形成し、第2不純物半導体層115pをp型半導体で形成することで、pn接合を形成している。また、第2ユニットセル130において、一導電型の第3不純物半導体層131nと、前記一導電型とは逆の導電型の第4不純物半導体層135pは、一方がn型半導体であり、他

50

方が p 型半導体である。また、非単結晶半導体層 1 3 3 i の非晶質構造は、i 型半導体である。本形態では、第 3 不純物半導体層 1 3 1 n を n 型半導体で形成し、第 4 不純物半導体層 1 3 5 p を p 型半導体で形成することで、p i n 接合を形成している。

【 0 1 8 3 】

また、第 1 ユニットセル 1 1 0 と第 2 ユニットセル 1 3 0 は、p 型の第 2 不純物半導体層 1 1 5 p と n 型の第 3 不純物半導体層 1 3 1 n が接合することで接合界面に再結合中心が形成され、再結合電流が流れる。

【 0 1 8 4 】

第 1 ユニットセル 1 1 0 は、単結晶半導体基板を薄片化し、表層を分離して支持基板上に固定した単結晶半導体層 1 1 3 n を形成し、該単結晶半導体層 1 1 3 n 上に第 2 不純物半導体層 1 1 5 p を形成する。また、単結晶半導体層 1 1 3 n の第 2 不純物半導体層 1 1 5 p と逆の面側には第 1 不純物半導体層 1 1 1 n + を形成する。

10

【 0 1 8 5 】

単結晶半導体層 1 1 3 n は、代表的には単結晶シリコンが適用され、その場合単結晶シリコン層となる。例えば、単結晶半導体層 1 1 3 n は、イオン注入法又はイオンドーピング法を利用して単結晶半導体基板に電圧で加速したイオンを照射し、その後熱処理を行うことにより単結晶半導体基板の一部を分離することで得ることができる。また、多光子吸収を生じるレーザビームを単結晶半導体基板に照射して、その後単結晶半導体基板の一部を分離する方法を適用してもよい。

【 0 1 8 6 】

20

なお、本明細書では、「イオン注入」は原料ガスから生成されるイオンを質量分離して対象物に照射して該イオンを構成する元素を添加する方式を指す。また、「イオンドーピング」とは原料ガスから生成されるイオンを質量分離せず対象物に照射して該イオンを構成する元素を添加する方式を指す。

【 0 1 8 7 】

第 1 不純物半導体層 1 1 1 n + は、一導電型を付与する不純物元素を含む半導体層であり、単結晶半導体層 1 1 3 n または薄片化する前の単結晶半導体基板に、一導電型を付与する不純物元素を導入して形成する。一導電型を付与する不純物元素としては、n 型を付与する不純物元素または p 型を付与する不純物元素を用いる。n 型を付与する不純物元素としては、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。p 型を付与する不純物元素としては、代表的には周期表第 13 族元素であるボロンまたはアルミニウムなどが挙げられる。本形態では、n 型を付与する不純物元素であるリンを導入して、n 型の第 1 不純物半導体層 1 1 1 n + を形成する。

30

【 0 1 8 8 】

単結晶半導体層 1 1 3 n 上に形成する第 2 不純物半導体層 1 1 5 p は、第 1 不純物半導体層 1 1 1 n + と逆の導電型を付与する不純物元素を含む半導体層である。第 2 不純物半導体層 1 1 5 p は、C V D 法などにより、一導電型を付与する不純物元素を含む微結晶半導体層または非晶質半導体層を形成する。または、単結晶半導体層 1 1 3 n の第 1 不純物半導体層 1 1 1 n + と逆の表面側に、一導電型を付与する不純物元素を導入して形成する。

40

【 0 1 8 9 】

第 2 ユニットセル 1 3 0 は、微結晶半導体で形成された第 3 不純物半導体層 1 3 1 n 上に、非晶質構造 1 3 7 の中に結晶 1 3 9 が存在する非単結晶半導体層 1 3 3 i を形成し、該非単結晶半導体層 1 3 3 i 上に第 4 不純物半導体層 1 3 5 p を形成する。

【 0 1 9 0 】

非単結晶半導体層 1 3 3 i は、半導体材料ガスに対して希釈ガスの流量比を 1 倍以上 10 倍未満、好ましくは 1 倍以上 6 倍以下として反応空間に導入し、所定の圧力を維持して、プラズマ、代表的にはグロー放電プラズマを生成して成膜する。これにより、反応空間内に置かれた被処理体上（第 3 不純物半導体層 1 3 1 n 上）に被膜（非単結晶半導体層 1 3 3 i）が成膜される。半導体材料ガスの希釈率および下層（第 3 不純物半導体層 1 3 1

50

n) の結晶構造を制御することで、第3不純物半導体層131nが種結晶として機能し、被膜の成膜される方向に向かって結晶成長が進行する。そして、非晶質構造137の中に第3不純物半導体層131nから結晶139が成長した非単結晶半導体層133iを得ることができる。本発明の一態様は、結晶139が非単結晶半導体層133iを貫通するように成長させるため、成膜初期から成膜終了まで、半導体材料ガスと希釈ガスとの流量比を複雑に調節する必要がなく、作製が容易である。また、非晶質半導体の成膜条件と同様の成膜条件であるため、成膜速度が極端に遅くなることはなく生産性が大幅に低下することはない。もちろん、通常の微結晶半導体を成膜する場合と比べると成膜速度が高く、生産性も向上する。

【0191】

10

非単結晶半導体層133iは、半導体材料ガスを、希釈ガスで希釈した反応ガスを用い、プラズマCVD装置を用いて形成することができる。半導体材料ガスとしては、シラン、ジシランに代表される水素化シリコンを用いることができる。また、水素化シリコンの代わりに、 SiH_2Cl_2 、 SiHCl_3 、 SiCl_4 等の塩化シリコン、又は SiF_4 等のフッ化シリコンを用いることができる。希釈ガスの代表例は水素であり、その他水素に加え、ヘリウム、アルゴン、クリプトン及びネオンから選ばれた一種または複数種の希ガス元素を希釈ガスとして、例えば水素化シリコンを希釈し、非単結晶半導体層133iを形成することができる。希釈は、半導体材料ガス(例えばシラン)に対して希釈ガス(例えば水素)の流量比を1倍以上10倍未満、好ましくは1倍以上6倍以下とする。

【0192】

20

また、非単結晶半導体層133iは、i型半導体で形成する。なお、i型半導体に関する説明は、上記実施の形態1と同様である。

【0193】

非単結晶半導体層133iを上層に形成する第3不純物半導体層131nは、一導電型を付与する不純物元素を含む半導体層であり、微結晶半導体、具体的には微結晶シリコン、微結晶ゲルマニウム、または微結晶シリコンカーバイトなどで形成する。また、第3不純物半導体層131nは、第1ユニットセル110の第2不純物半導体層115pと逆の導電型を示す。本形態では、n型を付与する不純物元素であるリンを含む微結晶シリコンで第3不純物半導体層131nを形成する。なお、本実施の形態6に係る微結晶半導体に関する説明は、上記実施の形態1と同様である。

30

【0194】

非単結晶半導体層133i上に形成する第4不純物半導体層135pは、第3不純物半導体層131nと逆の導電型を付与する不純物元素を含む半導体層であり、微結晶半導体(例えば微結晶シリコン、微結晶ゲルマニウム、微結晶シリコンカーバイトなど)または非晶質半導体(非晶質シリコン、非晶質ゲルマニウム、非晶質シリコンカーバイトなど)で形成する。本形態では、p型を付与する不純物元素であるボロンを含む微結晶シリコンで第4不純物半導体層135pを形成する。

【0195】

以上により、単結晶半導体層113nを有する第1ユニットセル110と、一对の不純物半導体層の間を貫通する結晶を非晶質構造の中に含む非単結晶半導体層133iを有する第2ユニットセル130を得ることができる。

40

【0196】

第1電極104は、基板100上に設けられる。また、基板100と第1電極104との間に絶縁層102が設けられている。第2電極142は最上層のユニットセル上に設けられ、ここでは第2ユニットセル130の第4不純物半導体層135p上に設けられる。また、補助電極144が第2電極142上に設けられている。なお、本形態では第2電極142側を光入射面とする。そのため、補助電極144は、上面から見て櫛状、櫛歯状、または格子状に設けられる。

【0197】

次に、図12に示す光電変換装置の作製方法について、図13～図16を参照して説明

50

する。なお、本発明の一態様に係る光電変換装置の作製方法について、単結晶半導体基板の薄片化は、所望の厚さの単結晶半導体層を得られる手段を適用すればよい。本形態では、単結晶半導体基板の所定の深さに、局所的に脆弱化された領域である脆化層を形成し、該脆化層を境として単結晶半導体基板を分割して薄片化する手段を適用する。

【0198】

単結晶半導体基板 112n を準備する（図 13（A）参照）。

【0199】

単結晶半導体基板 112n としては、代表的には単結晶シリコン基板を適用する。その他、公知の単結晶半導体基板を適用することもでき、例えば単結晶ゲルマニウム基板、単結晶シリコンゲルマニウム基板などを適用することができる。また、単結晶半導体基板 112n の代わりに多結晶半導体基板を適用することもでき、代表的には多結晶シリコン基板を適用することができる。よって、単結晶半導体基板の代わりに多結晶半導体基板を適用した場合、以下の説明における「単結晶半導体」は「多結晶半導体」に置き換えることが可能である。

【0200】

単結晶半導体基板 112n のサイズ（面積、平面形状、及び厚さなど）は、光電変換装置を製造する工程で使用する装置の仕様等に合わせればよい。例えば、単結晶半導体基板 112n の平面形状は、一般に流通している円形状の基板や、所望の形状に加工した基板を適用することができる。また、単結晶半導体基板 112n の厚さは、一般に流通している SEMI 規格に準じた厚さとしてもよいし、インゴットから切り出す際に適宜調整した厚さとしてもよい。インゴットから切り出す際、切り出す単結晶半導体基板の厚さを厚くすることで、切り代として無駄になる材料を低減することができる。

【0201】

また、単結晶半導体基板 112n として、大面積の基板を用いることが好ましい。単結晶シリコン基板としては、直径 100mm（4 インチ）、直径 150mm（6 インチ）、直径 200mm（8 インチ）、直径 300mm（12 インチ）などが一般に流通しており、近年では直径 400mm（16 インチ）という大面積の基板も流通され始めている。また、今後 16 インチ以上の大口径化も期待され、既に次世代の基板として直径 450mm（18 インチ）の大口径化が見込まれている。単結晶半導体基板 112n としては、直径 300mm 以上の基板を適用することが好ましく、例えば直径 400mm 或いは直径 450mm の基板を適用することが好ましい。単結晶半導体基板 112n の大口径化或いは大面積化を図ることで、生産性を向上させることができる。また、太陽光発電モジュールを製造する際、複数のユニットセルを配列させることにより生じる隙間（非発電領域）の面積を縮小することができる。

【0202】

本形態では、単結晶半導体基板 112n として、n 型単結晶シリコン基板を用いる例を示す。

【0203】

単結晶半導体基板 112n の一表面から所定の深さの領域に脆化層 114 を形成する（図 13（B）参照）。

【0204】

脆化層 114 は、後述する分割工程で、単結晶半導体基板 112n が、単結晶半導体層と単結晶半導体基板とに分割される境界及びその近傍である。脆化層 114 を形成する深さは、後に分割する単結晶半導体層の厚さを考慮して決定する。

【0205】

脆化層 114 を形成する手段としては、電圧で加速したイオン（代表的には水素イオン）を照射する方法であるイオン注入法或いはイオンドーピング法、又は多光子吸収を利用する方法などを適用する。

【0206】

図 13（B）では、単結晶半導体基板 112n の一表面側から電圧で加速したイオンを

照射して、単結晶半導体基板 1 1 2 n の所定の深さの領域に脆化層 1 1 4 を形成する例を示している。脆化層 1 1 4 は、単結晶半導体基板 1 1 2 n に電圧で加速したイオン（代表的には水素イオン）を照射し、該イオン又はイオンを構成する元素（水素イオンであれば水素）を単結晶半導体基板 1 1 2 n 中に導入することで、単結晶半導体基板 1 1 2 n の局所的な領域の結晶構造を乱し、脆弱化して形成する。

【 0 2 0 7 】

なお、脆化層 1 1 4 は、質量分離を伴うイオン注入装置又は質量分離を伴わないイオンドーピング装置を用いて形成することができる。

【 0 2 0 8 】

脆化層 1 1 4 は、照射するイオンの加速電圧及び / 又はチルト角（基板の傾斜角度）などを制御することによって、単結晶半導体基板 1 1 2 n に形成する深さ（ここでは、単結晶半導体基板 1 1 2 n の照射面側から脆化層 1 1 4 までの膜厚方向の深さ）を決定する。したがって、薄片化して得る単結晶半導体層の所望の厚さを考慮して、イオンを加速する電圧及び / 又はチルト角を決定する。

【 0 2 0 9 】

上記照射するイオンとしては、水素を含む原料ガスにより生成される水素イオンを用いることが好ましい。単結晶半導体基板 1 1 2 n に水素イオンを照射することで水素が導入され、単結晶半導体基板 1 1 2 n の所定の深さの領域に脆化層 1 1 4 が形成される。例えば、水素を含む原料ガスにより水素プラズマを生成し、該水素プラズマ中に生成されるイオンを電圧によって加速し照射することで、脆化層 1 1 4 を形成することができる。また水素の代わりに、又は水素に加えて、ヘリウムに代表される希ガスを含む原料ガスにより生成されるイオンを用いて、脆化層 1 1 4 を形成することもできる。なお、特定のイオンを照射することで、単結晶半導体基板 1 1 2 n 中の同じ深さの領域を集中して脆弱化させやすいため、好ましい。

【 0 2 1 0 】

例えば、単結晶半導体基板 1 1 2 n に水素により生成されたイオンを照射して、脆化層 1 1 4 を形成する。照射するイオンの加速電圧、チルト角、およびドーズ量を調整することで、単結晶半導体基板 1 1 2 n の所定の深さに、高濃度の水素ドーピング領域である脆化層 1 1 4 を形成することができる。脆化層 1 1 4 の水素ドーピング濃度は、イオンの加速電圧、チルト角、およびドーズ量などで制御される。水素により生成されるイオンを用いる場合、水素原子換算でピーク値が $1 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以上の水素を脆化層 1 1 4 に含ませることが好ましい。局所的な水素の高濃度ドーピング領域である脆化層 1 1 4 は、結晶構造が失われ微小な空洞が形成された多孔質構造となる。このような脆化層 1 1 4 は、比較的低温（およそ 700 以下）の熱処理によって微小な空洞の体積変化が起こり、脆化層 1 1 4 または当該脆化層 1 1 4 近傍に沿って単結晶半導体基板 1 1 2 n を分割することができる。

【 0 2 1 1 】

なお、単結晶半導体基板 1 1 2 n が損傷するのを防ぐため、単結晶半導体基板 1 1 2 n のイオンを照射する面上に保護層を形成することが好ましい。図 1 3 (B) では、単結晶半導体基板 1 1 2 n の少なくとも一表面上に保護層として機能できる絶縁層 1 0 1 を形成し、該絶縁層 1 0 1 が形成された面側から電圧で加速されたイオンを照射する例を示している。絶縁層 1 0 1 にイオンを照射し、絶縁層 1 0 1 を通過させたイオン又はイオンを構成する元素を単結晶半導体基板 1 1 2 n 中に導入させて、単結晶半導体基板 1 1 2 n の所定の深さの領域に脆化層 1 1 4 を形成する。

【 0 2 1 2 】

絶縁層 1 0 1 は、酸化シリコン層、窒化シリコン層、窒化酸化シリコン層、又は酸化窒化シリコン層などの絶縁層を形成すればよい。例えば、オゾン水、過酸化水素水、又はオゾン雰囲気曝して酸化処理することで、単結晶半導体基板 1 1 2 n 表面に厚さ 2 nm 乃至 5 nm 程度のケミカルオキサイドを形成し、絶縁層 1 0 1 とすることができる。熱酸法、酸素ラジカル処理または窒素ラジカル処理により、単結晶半導体基板 1 1 2 n 表面に

10

20

30

40

50

厚さ2 nm乃至10 nm程度の絶縁層101を形成してもよい。また、プラズマCVD法により厚さ2 nm乃至50 nm程度の絶縁層101を形成してもよい。

【0213】

なお、酸化窒化シリコン層とは、組成として、窒素よりも酸素の含有量が多いものであって、ラザフォード後方散乱法(RBS: Rutherford Backscattering Spectrometry)及び水素前方散乱法(HFS: Hydrogen Forward Scattering)を用いて測定した場合に、濃度範囲として酸素が50原子%以上70原子%以下、窒素が0.5原子%以上15原子%以下、シリコンが25原子%以上35原子%以下、水素が0.1原子%以上10原子%以下の範囲で含まれるものをいう。また、窒化酸化シリコン層とは、その組成として、酸素よりも窒素の含有量が多いものであって、RBS及びHFSを用いて測定した場合に、濃度範囲として酸素が5原子%以上30原子%以下、窒素が20原子%以上55原子%以下、シリコンが25原子%以上35原子%以下、水素が10原子%以上30原子%以下の範囲で含まれるものをいう。但し、酸化窒化シリコン又は窒化酸化シリコンを構成する原子の合計を100原子%としたとき、窒素、酸素、シリコン及び水素の含有比率が上記の範囲内に含まれるものとする。

【0214】

一導電型を付与する不純物元素を単結晶半導体基板112nに導入し、単結晶半導体基板112nの一表面側に第1不純物半導体層111n+を形成する(図13(C)参照)。

【0215】

第1不純物半導体層111n+は、イオンドーピング法、イオン注入法、熱拡散法又はレーザドーピング法により、一導電型を付与する不純物元素を導入して形成する。また、第1不純物半導体層111n+は、後に単結晶半導体基板112nを分割し、単結晶半導体層となる表面側(単結晶半導体層の分割面と反対側の表面側)に形成する。

【0216】

本形態では、n型を付与する不純物元素(例えばリン)を導入して、n型の第1不純物半導体層111n+を形成する例を示す。例えば、生成されたイオンを質量分離せずに電圧で加速してイオン流を基板に照射するイオンドーピング装置を用い、フォスフィン(PH₃)を原料ガスとしてリンを導入する。このとき、リンなどの一導電型を付与する不純物元素を含む原料ガスに、水素又はヘリウムを加えてもよい。イオンドーピング装置を用いれば、イオンビームの照射面積を大きくすることができ、単結晶半導体基板112nの面積が対角300 mmを超えるような大きさであっても効率良く処理することができる。例えば、長辺の長さが300 mmを超える線状イオンビームを形成し、該線状イオンビームが、単結晶半導体基板112nの一端から他端まで照射されるように処理すれば、均一な深さで第1不純物半導体層111n+を形成することができる。

【0217】

絶縁層101が形成された面側から単結晶半導体基板112nにn型の不純物元素(例えばリン)を導入し、単結晶半導体基板112nの一表面側にn型の第1不純物半導体層111n+を形成する。n型の不純物元素は、絶縁層101を通過して単結晶半導体基板112nに導入されて、絶縁層101と接する表面側に第1不純物半導体層111n+が形成される。第1不純物半導体層111n+形成の後、不要となる絶縁層101は除去する。第1不純物半導体層111n+を熱拡散法などで形成する場合は、脆化層114を形成した後、絶縁層101を除去すればよい。

【0218】

なお、n型の単結晶半導体基板112nを用いる場合は、n型の不純物元素を導入することで、単結晶半導体基板112nに対して高濃度n型領域である第1不純物半導体層111n+が形成される。高濃度n型領域は、n型およびn領域などの表記と区別するため、n+型およびn+領域とも表記する。同様に、単結晶半導体基板112nとしてp型半導体基板を用い、p型の不純物元素を導入して第1不純物半導体層111n+を形成する

場合は、第1不純物半導体層111n+をp+型およびp+領域とも表記する。

【0219】

単結晶半導体基板112nの第1不純物半導体層111n+が形成された表面上に、第1電極104を形成する(図14(A)参照)。

【0220】

第1電極104としては、例えば、銅、アルミニウム、チタン、モリブデン、タングステン、タンタル、クロム又はニッケルなどの金属材料を用いる。このような金属材料を用いて、蒸着法やスパッタリング法により、膜厚100nm以上の第1電極104を形成する。なお、第1不純物半導体層111n+が形成された単結晶半導体基板112nの表面上に自然酸化層などが形成されている場合は、除去してから第1電極104を形成する。また、本形態で後述するように、熱処理を利用して単結晶半導体基板112nを薄片化する場合、その熱処理に耐えうる耐熱性を有する材料を用いて第1電極104を形成する。例えば、後に固定する基板100の歪み点温度程度の耐熱性が必要である。

10

【0221】

第1電極104は、金属材料と、金属材料の窒化物と、の積層構造とすることもできる。例えば、第1電極104として、窒化タンタル層と銅層、窒化タンタル層とアルミニウム層、窒化タンタル層とタングステン層、窒化チタン層とチタン層、または窒化タングステン層とタングステン層などの積層構造を形成する。なお、単結晶半導体基板112n(第1不純物半導体層111n+)と接する面側から窒化物層および金属材料層を積層して第1電極104を形成することが好ましい。窒化物層を形成することで、金属材料層と単結晶半導体基板112nとの密着性が向上し、結果的に第1電極104と単結晶半導体基板112nとの密着性が良好になる。

20

【0222】

第1電極104表面は、平均面粗さ(Ra値)を0.5nm以下、好ましくは0.3nm以下とするとよい。もちろん、Ra値を小さくするほど好ましい。第1電極104表面の平滑性を良好にすることで、後に基板100と良好に貼り合わせることができる。なお、本明細書における平均面粗さ(Ra値)とは、JIS B0601で定義されている中心線平均粗さを面に対して適用できるよう3次元に拡張したものである。

【0223】

第1電極104上に絶縁層102を形成する(図14(B)参照)。

30

【0224】

絶縁層102は単層構造または2層以上の積層構造を形成することができるが、後に基板100と貼り合わせて接合を形成する面(接合面)の平滑性が良好なことが好ましく、親水性を有するとより好ましい。具体的には、接合面の平均面粗さ(Ra値)が0.5nm以下、好ましくは0.3nm以下となるような絶縁層102を形成することで、基板100との貼り合わせを良好に行うことができる。もちろん、平均面粗さ(Ra値)は小さくなるほど好ましいのはいうまでもない。

【0225】

例えば、絶縁層102の接合面を形成する層として、酸化シリコン層、窒化シリコン層、酸化窒化シリコン層又は窒化酸化シリコン層などを、プラズマCVD法、光CVD法、又は熱CVD法(減圧CVD法又は常圧CVD法も含む)などのCVD法により形成する。プラズマCVD法により絶縁層102を形成することで、好適な平滑性を有する層が形成できるため好ましい。

40

【0226】

具体的に、平滑性を有し親水性表面を形成できる層としては、有機シランガスを用いてプラズマCVD法により形成される酸化シリコン層が好ましい。このような酸化シリコン層を用いることによって、基板との接合を強固にすることができる。有機シランガスとしては、テトラエトキシシラン(TEOS:化学式 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)、テトラメチルシラン(TMS:化学式 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$)、テトラメチルシクロテトラシロキサン(TMCTS)、オクタメチルシクロテトラシロキサン(OMCTS)、ヘキサメチルジシラ

50

ザン (HMD S)、トリエトキシシラン ($\text{SiH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$)、トリスジメチルアミノシラン ($\text{SiH}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$) 等のシリコン含有化合物を用いることができる。

【0227】

その他、平滑性を有し親水性表面を形成できる層として、シラン、ジシラン、又はトリシラン等のシランガスを用いてプラズマCVD法により形成される酸化シリコン、酸化窒化シリコン、窒化シリコン、窒化酸化シリコンを用いることができる。例えば、絶縁層102の接合面を形成する層として、シランとアンモニアを原料ガスに用いてプラズマCVD法により形成する窒化シリコン層を適用することができる。なお、前記シランとアンモニアの原料ガスに水素を加えてもよく、原料ガスに亜酸化窒素を加えて窒化酸化シリコン層を形成してもよい。

10

【0228】

いずれにしても、接合面が平滑性を有し、具体的には接合面の平均面粗さ (Ra値) 0.5 nm以下、好ましくは0.3 nm以下の平滑性を有する絶縁層であれば、シリコンを含む絶縁層に限らず適用することができる。なお、絶縁層102を積層構造とする場合は、接合面を形成する層以外はこの限りではない。また、本形態の場合、絶縁層102の成膜温度は単結晶半導体基板112nに形成した脆化層114が変化しない温度とする必要があり、350 以下の成膜温度とすることが好ましい。

【0229】

絶縁層102の一例としては、第1電極104側から膜厚50 nmの酸化窒化シリコン層、膜厚50 nmの窒化酸化シリコン層、及び膜厚50 nmの酸化シリコン層の積層構造を形成する。絶縁層102を形成する積層構造は、プラズマCVD法により形成することができる。上記の場合に接合面となる酸化シリコン層は、成膜後の表面のRa値0.4 nm以下、さらに0.3 nm以下とすることが好ましく、例えば原料ガスにTEOSを用いてプラズマCVD法により形成する。また、絶縁層102に窒素を含むシリコン絶縁層、具体的には窒化シリコン層や窒化酸化シリコン層を含むことで、後に貼り合わせる基板100からの不純物拡散を防ぐこともできる。

20

【0230】

単結晶半導体基板112nの一表面側と、基板100の一表面側と、を対向させ、重ね合わせて貼り合わせる (図14 (C) 参照)。

30

【0231】

基板100は、本発明の一態様に係る光電変換装置の作製プロセスに耐えうるものであれば特に限定されず、例えば、絶縁表面を有する基板若しくは絶縁基板が用いられる。具体的には、アルミノシリケートガラス、アルミノホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラスのような電子工業用に使われる各種ガラス基板、石英基板、セラミック基板、又はサファイヤ基板などが挙げられる。大面積化が可能で、安価なガラス基板を用いると、低コスト化や生産性向上が可能となり好ましい。

【0232】

単結晶半導体基板112nと基板100を貼り合わせる前に、単結晶半導体基板112n側および基板100側の接合面は十分に清浄化しておくことが好ましい。接合面に微小なゴミなどのパーティクルが存在することで、貼り合わせ不良が生じることを防ぐためである。例えば、周波数100 kHz乃至2 MHzの超音波と純水を用いた超音波洗浄、メガソニック洗浄、または窒素と乾燥空気と純水を用いた2流体洗浄などにより接合面を洗浄して清浄化することが好ましい。なお、洗浄に用いる純水に二酸化炭素などを添加して、抵抗率を5 MΩ・cm以下に下げ静電気の発生を防ぐようにしてもよい。

40

【0233】

単結晶半導体基板112n側の接合面と、基板100側の接合面と、を接触させ、ファン・デル・ワールス力や水素結合を作用させて接合を形成する。図14 (C) では、単結晶半導体基板112n上に形成された絶縁層102の表面と、基板100の一表面と、を接触させて接合する。例えば、重ね合わせた単結晶半導体基板112nと基板100の一

50

箇所を押圧することで、接合面全域にファン・デル・ワールス力や水素結合を広げることができる。接合面の一方または双方が親水表面を有する場合は、水酸基や水分子が接着剤として働き、後に熱処理を行うことで水分子が拡散し、残留成分がシラノール基 ($\text{Si}-\text{OH}$) を形成して水素結合により接合を形成する。さらにこの接合部は、水素が抜けることでシロキサン結合 ($\text{O}-\text{Si}-\text{O}$) を形成して共有結合となり、より強固な接合となる。

【0234】

接合面は、単結晶半導体基板 112 n 側の接合面と、基板 100 側の接合面と、が、それぞれ、平均面粗さ (Ra 値) 0.5 nm 以下、さらに 0.3 nm 以下であることが好ましい。また、単結晶半導体基板 112 n 側の接合面および基板 100 側の接合面の平均面粗さ (Ra 値) 合計が 0.7 nm 以下、好ましくは 0.6 nm 以下、より好ましくは 0.4 nm 以下であるとよい。また、単結晶半導体基板 112 n 側の接合面と、基板 100 側の接合面と、が、それぞれ、純水に対する接触角が 20° 以下、好ましくは 10° 以下、より好ましくは 5° 以下であるとよい。さらに、単結晶半導体基板 112 n 側の接合面および基板 100 側の接合面の純水に対する接触角合計が 30° 以下、好ましくは 20° 以下、より好ましくは 10° 以下であるとよい。接合面がこれらの条件を満たすと、貼り合わせを良好に行うことができ、強固な接合を形成できる。

【0235】

なお、接合面に原子ビーム若しくはイオンビームを照射する、または接合面をプラズマ処理若しくはラジカル処理した後に、貼り合わせを行ってもよい。上述のような処理を行うことで、接合面を活性化することができ、貼り合わせを良好に行うことができる。例えば、アルゴンなどの不活性ガス中性原子ビーム若しくは不活性ガスイオンビームを照射して接合面を活性化することもできるし、接合面に酸素プラズマや窒化プラズマ若しくは酸素ラジカルや窒素ラジカルを曝すことで活性化することもできる。接合面の活性化を図ることで、絶縁層とガラス基板などのように異なる材料を主成分とする基体同士であっても、低温 (例えば 400° 以下) 処理で接合を形成することができる。また、オゾン添加水、酸素添加水、水素添加水、又は純水などで接合面を処理することにより、接合面を親水性にして該接合面の水酸基を増大させることで、強固な接合を形成することもできる。

【0236】

単結晶半導体基板 112 n と基板 100 とを重ね合わせた後は、熱処理及び / 又は加圧処理を行うことが好ましい。熱処理及び / 又は加圧処理を行うことで接合強度を高めることができる。熱処理を行う際は、温度範囲は基板 100 の歪み点温度以下で、且つ単結晶半導体基板 112 n に形成した脆化層 114 で体積変化が起きない温度とし、好ましくは 200° 以上 410° 未満とする。この熱処理は、貼り合わせを行った装置或いは場所でそのまま連続して行うことが好ましい。加圧処理する場合は、基板 100 及び単結晶半導体基板 112 n の耐圧性を考慮し、接合面に垂直な方向に圧力が加わるように行う。また、接合強度を高める熱処理と連続して、後述する脆化層 114 を境界として単結晶半導体基板 112 n を分割する熱処理を行ってもよい。

【0237】

また、基板 100 側に酸化シリコン層、窒化シリコン層、酸化窒化シリコン層、または窒化酸化シリコン層などの絶縁層を形成し、該絶縁層を間に介して単結晶半導体基板 112 n と貼り合わせてもよい。例えば、基板 100 側に形成した絶縁層と、単結晶半導体基板 112 n 側に形成した絶縁層 102 と、を接合面として貼り合わせることも可能である。

【0238】

単結晶半導体基板 112 n を薄片化し、表層を分離して、基板 100 上に固定された単結晶半導体層 113 n を形成する (図 15 (A) 参照)。

【0239】

本形態のように脆化層 114 を形成した場合、単結晶半導体基板 112 n は熱処理により分割することができる。熱処理は、加熱炉または高周波発生装置を用いたマイクロ波な

10

20

30

40

50

どの高周波による誘電加熱などにより行う。単結晶半導体基板 1 1 2 n を分割するための好適な熱処理温度は、4 1 0 以上単結晶半導体基板 1 1 2 n の歪み点温度未満および基板 1 0 0 の歪み点温度未満とする。4 1 0 以上の熱処理を行うことで、脆化層 1 1 4 に形成された微小な空洞の体積変化が起こり、脆化層 1 1 4 又は脆化層 1 1 4 近傍を境として単結晶半導体基板 1 1 2 n を分割することができる。

【0240】

また、熱処理は、レーザビームの照射又はランプの照射などに代表される、急速加熱 (RTA; Rapid Thermal Annealing) により行うこともできる。急速加熱処理は、単結晶半導体基板 1 1 2 n の歪み点および基板 1 0 0 の歪み点よりも若干高い温度まで加熱することができる。

10

【0241】

なお、分離された単結晶半導体層 1 1 3 n には、第 1 電極 1 0 4 と接する表面側に第 1 不純物半導体層 1 1 1 n + が形成されている。上記分割の際の熱処理で、第 1 不純物半導体層 1 1 1 n + に含まれる不純物元素を活性化することができる。

【0242】

脆化層 1 1 4 を境として単結晶半導体基板 1 1 2 n を分割することで、該単結晶半導体基板 1 1 2 n から単結晶半導体層 1 1 3 n を分離できる。このとき、単結晶半導体基板 1 1 2 n から単結晶半導体層 1 1 3 n が分離された単結晶半導体基板 1 1 7 が得られる。分離された単結晶半導体基板 1 1 7 は、再生処理を行った後、繰り返し利用することができる。単結晶半導体基板 1 1 7 は、光電変換装置を製造する単結晶半導体基板として利用しても良いし、その他の用途に流用してもよい。単結晶半導体層 1 1 3 n を分離する単結晶半導体基板として単結晶半導体基板 1 1 7 を利用するサイクルを繰り返すことで、1 枚の原料となる単結晶半導体基板から複数個の光電変換装置を作製することも可能となる。

20

【0243】

また、脆化層 1 1 4 を境として単結晶半導体基板 1 1 2 n を分割することで、薄片化された単結晶半導体層 1 1 3 n の分割面 (分離面) に凹凸が生じる場合がある。分割面の凹凸は、単結晶半導体層 1 1 3 n 上に積層されていく層にも反映することができ、完成する光電変換装置の光入射面を凹凸構造とすることができる。光入射面側に形成された凹凸は表面テクスチャとして機能でき、光の吸収率を向上させることができる。上述のように、電圧で加速したイオンを照射し、熱処理により分割することで、化学エッチングなどを行うことなく表面テクスチャ構造を形成することが可能である。そのため、コスト削減及び工程短縮を図りながら、光電変換効率の向上を実現できる。

30

【0244】

また、基板 1 0 0 上に固定した単結晶半導体層 1 1 3 n を形成した後、熱処理やレーザ処理を行うことで、単結晶半導体層 1 1 3 n の結晶性回復やダメージ回復を図ってもよい。熱処理は加熱炉、RTA などにより、上記分割のための熱処理よりも高温または長時間行うことが好ましい。もちろん、基板 1 0 0 の歪み点は超えない程度の温度で行う。また、レーザ処理は、光源 (レーザ発振器) として、YAG レーザおよび YVO₄ レーザに代表される固体レーザの第 2 高調波 (532 nm)、第 3 高調波 (355 nm)、または第 4 高調波 (266 nm) や、エキシマレーザ (XeCl (308 nm)、KrF (248 nm)、ArF (193 nm)) を用いる。例えば、YAG レーザの第 2 高調波である波長 532 nm のレーザビームを単結晶半導体層 1 1 3 n に対して照射することで、単結晶半導体層 1 1 3 n の結晶性を回復する。単結晶半導体層 1 1 3 n に対して熱処理やレーザ処理を行うことで、脆化層 1 1 4 の形成や単結晶半導体基板 1 1 2 n の分割によって損なわれた結晶性回復やダメージ回復を図ることができる。

40

【0245】

また、単結晶半導体基板を薄片化した後、固相成長 (固相エピタキシャル成長) や気相成長 (気相エピタキシャル成長) などのエピタキシャル成長技術を利用して、単結晶半導体層 1 1 3 n の厚膜化を図ってもよい。エピタキシャル成長技術を利用することで、薄片化して形成する単結晶半導体層の厚さを薄くすることができる。その結果、単結晶半導体

50

層が分離された単結晶半導体基板を厚く残すことができ、繰り返し利用する回数を増やすこともできる。よって、半導体基板を有効利用でき、省資源化に寄与することができる。

【0246】

例えば、薄片化して形成した単結晶半導体層上に非単結晶半導体層を成膜した後、熱処理により固相成長させて単結晶半導体層113nを厚膜化することができる。また、薄片化して形成した単結晶半導体層上に、半導体材料ガスを水素などの希釈ガスによって希釈した反応ガスを用いて、プラズマCVD法により半導体層を成膜することで、該半導体層の成膜と同時に気相成長させて単結晶半導体層113nを厚膜化することができる。その他、薄片化して形成した単結晶半導体層上に結晶性の高い第1の半導体層（例えば、微結晶半導体の成膜条件で形成した半導体層）を薄く形成し、該第1の半導体層よりも結晶性の低い第2の半導体層（例えば、第1の半導体層よりも成膜速度の速い半導体層）を厚く形成した後、熱処理を行うことによって固相成長させて単結晶半導体層113nを厚膜化することができる。なお、上記結晶性の高い第1の半導体層は、薄片化して形成した単結晶半導体層の結晶性の影響を大きく受けることになり、気相成長することもある。しかし、その結晶性は単結晶であることに限定されず、後に形成される結晶性の低い第2の半導体層との関係において、結晶性が高ければよい。

10

【0247】

なお、薄片化して形成した単結晶半導体層上にエピタキシャル成長を利用して厚膜化した領域は、厚膜化する際の反応ガスに一導電型を付与する不純物元素を添加しなければ、種結晶となった領域が示す導電型の影響を受けないことが多い。この場合、図15(A)の単結晶半導体層113nは、n型の単結晶半導体領域上にi型の単結晶半導体領域が積層された構成となる。また、一導電型を付与する不純物元素を添加した反応ガスを用いることで、エピタキシャル成長した領域をn型半導体またはp型半導体とすることができる。例えば、図15(A)の単結晶半導体層113nが、n型の単結晶半導体領域上にp型の単結晶半導体領域が積層された構成となる。

20

【0248】

単結晶半導体層113n上に、第2不純物半導体層115pを形成する（図15(B)参照）。

【0249】

第2不純物半導体層115pは、CVD法などにより、前記第1不純物半導体層111n+と逆の導電型を付与する不純物元素を含む半導体層を形成する。または、イオンドーピング法、イオン注入法またはレーザドーピング法により、単結晶半導体層113nの表面側（単結晶半導体層113nの分割面側）に一導電型を付与する不純物元素（第1不純物半導体層111n+と逆の導電型を付与する不純物元素）を導入して第2不純物半導体層115pを形成することもできる。

30

【0250】

本形態では、n型の第1不純物半導体層111n+を形成するため、プラズマCVD法によりp型を付与する不純物元素（例えばボロン）を含む半導体層を形成し、p型の第2不純物半導体層115pを形成する。例えば、半導体材料ガス（例えばシラン）や希釈ガス（例えば水素）を含む反応ガスに、ここではp型を付与する不純物元素を含むガスであるドーピングガス（例えばジボラン）を加えて、第2不純物半導体層115pを形成する。

40

【0251】

プラズマCVD装置の反応室内において、シランや水素を含む反応ガスに、ボロンを含むドーピングガス（例えばジボラン）を加え、グロー放電プラズマにより第2不純物半導体層115pを形成する。グロー放電プラズマの生成は、1MHz以上20MHz以下、代表的には13.56MHzの高周波電力、又は30MHzより大きく300MHz程度までのVHF帯の高周波電力、代表的には27.12MHz、60MHzを印加することで行われる。基板の加熱温度は100 以上300 以下、好ましくは120 以上220 以下で行う。各種ガスの流量、印加する電力などの成膜条件を変えることで、微結晶

50

半導体又は非晶質半導体を形成することができる。また、上記ボロンを含むドーピングガスに代えて、n型を付与する不純物元素を含むドーピングガスを用いれば、n型の半導体層を形成することができる。

【0252】

なお、第2不純物半導体層115pを成膜する前に、単結晶半導体層113n上に形成された自然酸化層などの半導体と異なる材料層は除去する。自然酸化層は、フッ酸を用いたウェットエッチング、又はドライエッチングにより除去することができる。また、第2不純物半導体層115pを成膜する際、半導体材料ガスを導入する前に、水素と希ガスの混合ガス、例えば水素とヘリウムの混合ガス或いは水素とヘリウムとアルゴンの混合ガスを用いてプラズマ処理することで、自然酸化層や大気雰囲気元素（酸素、窒素又は炭素）を除去することができる。

10

【0253】

以上により、第1ユニットセル110が形成される。第1ユニットセル110の光電変換を行う主要部は単結晶半導体層で形成される。

【0254】

第2不純物半導体層115p上に、第3不純物半導体層131n、非単結晶半導体層133i、および第4不純物半導体層135pを形成する（図15（C）参照）。

【0255】

第3不純物半導体層131nは、CVD法などにより、前記第2不純物半導体層115pと逆の導電型を付与する不純物元素を含む半導体層を形成する。本形態では、プラズマCVD法により、n型を付与する不純物元素（例えばリン）を含む微結晶半導体層を形成し、n型の第3不純物半導体層131nを形成する。

20

【0256】

非単結晶半導体層133iは、上述の通り、半導体材料ガスに対して希釈ガスの流量比を1倍以上10倍未満、好ましくは1倍以上6倍以下として反応空間に導入し、所定の圧力を維持して、プラズマ、代表的にはグロー放電プラズマを生成して、第3不純物半導体層131n上に成膜する。半導体材料ガスの希釈量を制御して被膜の成膜を行うことで、非晶質構造137の中に第3不純物半導体層131nから結晶139が成長した非単結晶半導体層133iを形成することができる。

【0257】

30

第4不純物半導体層135pは、CVD法などにより、前記第3不純物半導体層131nと逆の導電型を付与する不純物元素を含む半導体層を形成する。本形態では、プラズマCVD法により、p型を付与する不純物元素（例えばボロン）を含む微結晶半導体層を形成し、p型の第4不純物半導体層135pを形成する。

【0258】

以上により、第2ユニットセル130が形成される。第2ユニットセル130の光電変換を行う主要部は、膜厚方向に連続的に存在して貫通する結晶を非晶質構造の中を含む非単結晶半導体層で形成される。

【0259】

第4不純物半導体層135p上に第2電極142を形成する（図16（A）参照）。

40

【0260】

本形態では、第2電極142側を光入射面とするため、第2電極142は透明導電材料を用いて、スパッタリング法または真空蒸着法で形成する。透明導電材料としては、酸化インジウム・スズ合金、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化インジウム・酸化亜鉛合金などの酸化物金属を用いる。また、酸化物金属などの透明導電材料に代えて、導電性高分子材料を用いることもできる。導電性高分子材料としては、電子共役系導電性高分子を用いることができる。例えば、ポリアニリン及びまたはその誘導体、ポリピロール及びまたはその誘導体、ポリチオフェン及びまたはその誘導体、これらの2種以上の共重合体などがあげられる。導電性高分子材料を用いる場合、導電性高分子を溶媒に溶解させて、塗布法、コーティング法、液滴吐出法、または印刷法などの湿式法により、第2電極142を形成する

50

ことができる。

【0261】

なお、第1電極104の一部を露出させるエッチング用マスクとして利用できるように、シャドーマスクなどを用いて第2電極142を選択的に形成することが好ましい。

【0262】

第1電極104上に設けられた第1ユニットセル110および第2ユニットセル130を選択的にエッチングして、第1電極104を一部露出させる。そして、第2電極142と接続する補助電極144を形成する(図16(B)参照)。

【0263】

本形態では、第2電極142をマスクとして、第1ユニットセル110および第2ユニットセル130をエッチングし、第1電極104の一部を露出させる。上記エッチングは、第1電極104と、該第1電極104上に積層された層(単結晶半導体層113n、第2不純物半導体層115p、第3不純物半導体層131n、非単結晶半導体層133i、および第4不純物半導体層135p)とのエッチング選択比が十分高く取れる条件で行えばよい。例えば、 NF_3 、 SF_6 などのフッ素系ガスを用いたドライエッチングにより、第1ユニットセル110および第2ユニットセル130をエッチングすることができる。なお、本形態では第2電極142をマスクとして用いる例を示すため、エッチング用のマスクを新たに設ける必要がない。もちろん、レジストや絶縁層を用いてマスクを形成することも可能である。

【0264】

第2電極142側を光入射面とするため、選択的に補助電極144を形成して、第2電極142側から光を取り込めるようにする。なお、補助電極144の形状は限定されないが光入射面を覆う面積をできるだけ小さくすることが好ましく、例えば、上面から見て格子状、櫛状、または櫛歯状となるように形成するのが好ましい。補助電極144は、ニッケル、アルミニウム、銀、鉛錫(半田)などを用い、印刷法などにより形成する。例えば、ニッケルペーストや銀ペーストを用いて、スクリーン印刷法により、補助電極144を形成する。

【0265】

導電性ペーストを用いてスクリーン印刷法により電極を形成する場合、その厚さは数 μm ~数100 μm 程度となりうる。ただし、図16(B)および図12は模式図であり、必ずしも実際の寸法を図示しているものではない。

【0266】

以上により、図12に示す積層型の光電変換装置を形成することができる。

【0267】

なお、補助電極144を形成する工程で、第1電極104と接する補助電極を形成することもできる。第2電極142と接続する補助電極144や第1電極104と接続する補助電極の有無や形状は、適宜実施者が決定することができる。また、補助電極を形成することで、電極を接続する自由度が高まり、直列接続させた集積型光電変換装置モジュールなどを作製しやすくなる。

【0268】

また、第2電極142上に、反射防止層として機能するパッシベーション層を形成してもよい。例えば、窒化シリコン層、窒化酸化シリコン層、またはフッ化マグネシウム層などを形成すればよい。反射防止層として機能するパッシベーション層を形成することで、光入射面での反射を低減することができる。

【0269】

また、本形態では、第1不純物半導体層111n+、単結晶半導体層113n、および第3不純物半導体層131nをn型半導体とし、第2不純物半導体層115p、および第4不純物半導体層135pをp型半導体とする例を示したが、もちろんn型半導体とp型半導体は入れ替えて形成することができる。

【0270】

また、本形態では、第1ユニットセル110上に、被膜の膜厚方向に貫通する結晶が非晶質構造の中に存在する非単結晶半導体層を有する第2ユニットセル130を形成する例を示したが、さらに第2ユニットセル130上に非単結晶半導体層を有するユニットセルを積層してもよい。その場合、光入射側に近いほど半導体層中の結晶が占める割合が小さくなるようにすることが好ましい。これは、結晶の割合が小さいほど非晶質構造が支配的となり、短波長域光の吸収に適するからである。

【0271】

なお、本形態に係る半導体層の成膜は、上記実施の形態1における図3、図4に示すプラズマCVD装置を使用することができる。具体的な説明は、上記実施の形態1と同様である。本形態では、図3、図4に示すような構成のプラズマCVD装置の反応室（反応空間）内に、反応ガスを導入しプラズマを生成して、第2不純物半導体層115p～第4不純物半導体層135pを形成することができる。

10

【0272】

第2不純物半導体層115p～第4不純物半導体層135pを形成する一例を示す。まず、被処理体として単結晶半導体層113nまでが形成された基板100が搬入された反応室（1）に第1の反応ガスを導入しプラズマを生成して、単結晶半導体層113n上に第2不純物半導体層115p（p型半導体層）を形成する。次いで、基板100を大気に曝すことなく反応室（1）から搬出し、該基板100を反応室（2）へ移動させ、該反応室（2）に第2の反応ガスを導入してプラズマを生成し、第2不純物半導体層115p上に第3不純物半導体層131n（n型半導体層）を形成する。次いで、基板100を大気に曝すことなく反応室（2）から搬出し、該基板100を反応室（3）へ移動させ、該反応室（3）に第3の反応ガスを導入してプラズマを生成し、第3不純物半導体層131n上に非単結晶半導体層133i（i型半導体層）を形成する。そして、基板100を大気に曝すことなく反応室（3）から搬出し、該基板100を反応室（1）へ移動させ、該反応室（1）に第4の反応ガスを導入してプラズマを生成し、非単結晶半導体層133i上に第4不純物半導体層135p（p型半導体層）を形成する。

20

【0273】

なお、本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせることができる。

【0274】

（実施の形態7）

30

本形態では、上記実施の形態と異なる光電変換装置の作製方法について説明する。

【0275】

上記実施の形態6では、図13（B）～図14（B）を参照して、（1）単結晶半導体基板112nの一表面上に絶縁層101を形成し、単結晶半導体基板112nの所定の深さの領域に脆化層114を形成し、さらに絶縁層101が形成された面側から一導電型を付与する不純物元素を導入して第1不純物半導体層111n+を形成した後、絶縁層101を除去して第1電極104、絶縁層102を積層形成する例を説明した。

【0276】

ここで、脆化層114、第1不純物半導体層111n+、第1電極104および絶縁層102の形成順序や形成方法は一通りでなく、少なくとも以下に示す（2）～（4）が挙げられる。

40

【0277】

（2）単結晶半導体基板の一表面上に絶縁層を形成し、該絶縁層が形成された面側から一導電型を付与する不純物元素を導入して第1不純物半導体層111n+を形成し、単結晶半導体基板の所定の深さの領域に脆化層を形成する。単結晶半導体基板上の絶縁層を除去した表面上に第1電極と絶縁層を形成する。

【0278】

（3）単結晶半導体基板の一表面上に第1電極を形成し、単結晶半導体基板の所定の深さの領域に脆化層を形成する。第1電極が形成された面側から一導電型を付与する不純物元素を導入して第1不純物半導体層を形成し、第1電極上に絶縁層を形成する。

50

【0279】

(4) 単結晶半導体基板の一表面上に第1電極を形成し、該第1電極が形成された面側から一導電型を付与する不純物元素を導入して第1不純物半導体層を形成し、単結晶半導体基板の所定の深さの領域に脆化層を形成する。第1電極上に絶縁層を形成する。

【0280】

以上のように、本発明の一態様に係る光電変換装置の作製順序は一通りに限定されるものではなく、適宜実施者が決定することができる。

【0281】

なお、本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせることができる。

【0282】

10

(実施の形態8)

本実施の形態では、上記実施の形態と異なる構成の光電変換装置を示す。具体的には、一導電型の不純物半導体層と非単結晶半導体層との接合部に、前記一導電型の不純物半導体層と同導電型で低濃度の不純物半導体層を形成する例を示す。

【0283】

図17(A)~(C)は、ユニットセルが2層積層されたタンデム型の光電変換装置を示している。図17(A)では、絶縁層102を間に介して第1電極104が形成された基板100側から、第1ユニットセル110と、第2ユニットセル130と、第2電極142が配置している。第1ユニットセル110は、第1電極104と接する側から、第1不純物半導体層111n+が形成された単結晶半導体層113n、および第2不純物半導体層115pが配置している。第2ユニットセル130は、第1ユニットセル110の第2不純物半導体層115pと接する側から、第3不純物半導体層131n、低濃度不純物半導体層132n-、被膜の成膜方向に貫通する結晶が存在する非単結晶半導体層133i、および第4不純物半導体層135pが配置している。なお、補助電極144は、ここでは図示していない。

20

【0284】

第2ユニットセル130を構成する第3不純物半導体層131nと非単結晶半導体層133iとの間に、低濃度不純物半導体層132n-を設ける。低濃度不純物半導体層132n-は、第3不純物半導体層131nと同じ導電型を付与する不純物元素を含み、且つ第3不純物半導体層131nよりも不純物濃度が低い半導体層とする。

30

【0285】

一導電型の不純物半導体層とi型半導体層との接合部に、前記一導電型の不純物半導体層と同導電型で低濃度の不純物半導体層が存在することにより、半導体接合界面におけるキャリア輸送性が改善される。例えば、図17(A)において、第1電極104側から、n+npnn-ip(またはn+ni p n n - i p)と配置する。非単結晶半導体層で光電変換を行う主要部を構成する第2ユニットセル130において、n-が存在することで、キャリア輸送性が改善され、高効率化に寄与させることができる。また、低濃度の不純物半導体層における不純物濃度を、一導電型の不純物半導体層からi型半導体層にかけて階段状に減少する分布とする、又は連続的に減少する分布とすることで、キャリア輸送性はさらに改善する。また、低濃度不純物半導体層を設けることにより、界面準位密度が低減し拡散電位が向上することで、光電変換装置の開放電圧が高くなる。なお、低濃度不純物半導体層は、微結晶半導体、代表的には微結晶シリコンで形成すればよい。

40

【0286】

図17(B)では、絶縁層102を間に介して第1電極104が形成された基板100側から、第1不純物半導体層111n+が形成された単結晶半導体層113n、および第2不純物半導体層115pが積層された第1ユニットセル110と、第3不純物半導体層131n、非単結晶半導体層133i、低濃度不純物半導体層134p-、および第4不純物半導体層135pが積層された第2ユニットセル130と、第2電極142と、が配置している例を示す。なお、補助電極144は、ここでは図示していない。

【0287】

50

低濃度不純物半導体層 134 p - は、第 4 不純物半導体層 135 p と同じ導電型を付与する不純物元素を含み、且つ第 4 不純物半導体層 135 p よりも不純物濃度が低い半導体層とする。例えば、図 17 (B) は、第 1 電極 104 側から $n + n p n i p - p$ (または $n + n i p n i p - p$) と配置する。第 2 ユニットセル 130 において、p - が存在することで、キャリア輸送性が改善される。

【 0 2 8 8 】

また、図 17 (C) では、絶縁層 102 を間に介して第 1 電極 104 が形成された基板 100 側から、第 1 不純物半導体層 111 n + が形成された単結晶半導体層 113 n、および第 2 不純物半導体層 115 p が積層された第 1 ユニットセル 110 と、第 3 不純物半導体層 131 n、低濃度不純物半導体層 132 n -、非単結晶半導体層 133 i、低濃度不純物半導体層 134 p -、および第 4 不純物半導体層 135 p が積層された第 2 ユニットセル 130 と、第 2 電極 142 と、が配置している例を示す。例えば、図 17 (C) は、第 1 電極 104 側から、 $n + n p n n - i p - p$ ($n + n i p n n - i p - p$) と配置する。第 2 ユニットセル 130 において、n - 及び p - が存在することで、キャリア輸送性が改善される。

10

【 0 2 8 9 】

なお、本形態ではタンデム型の光電変換装置について説明したが、第 2 ユニットセル 130 上に、光電変換を行う主要部のエネルギーギャップが第 2 ユニットセル 130 より狭いセルを積層したスタック型の光電変換装置にも適用できる。

【 0 2 9 0 】

20

なお、本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせることができる。

【 0 2 9 1 】

(実施の形態 9)

本形態では、同一基板上に複数の光電変換セルを形成し、該複数の光電変換セルを直列接続して光電変換装置を集積化した、集積型光電変換装置の例を説明する。以下、上面図および断面図を参照して説明する。

【 0 2 9 2 】

図 18 に示す上面図において、同一の基板 1000 上に、素子分離された複数のボトムセル $B_1 \cdots B_n$ が設けられている。ボトムセル $B_1 \cdots B_n$ は、単結晶半導体基板を薄片化して基板に固定した単結晶半導体層を有するセルである。

30

【 0 2 9 3 】

図 18 では、短冊状のボトムセルが、ストライプ状に複数設けられている例の上面図を示している。このようなボトムセル $B_1 \cdots B_n$ は、予め所望の形状および個数に分離できるように加工した単結晶半導体基板を薄片化し、基板 1000 上に単結晶半導体層を固定して形成することができる。ボトムセル $B_1 \cdots B_n$ と基板 1000 との間には、電極が設けられる。

【 0 2 9 4 】

素子分離された複数のボトムセルを形成する一例の断面図を図 21 に示す。図 21 は、図 18 の破線 X Y で切断した断面に対応する。ここでは、基板 1000 上に設けられた複数のボトムセル $B_1 \cdots B_n$ のうち、隣接するボトムセル B_2 およびボトムセル B_3 を用いて説明する。

40

【 0 2 9 5 】

単結晶半導体基板 1100 上に第 1 電極層 1004 および絶縁層 1002 を積層形成するとともに、単結晶半導体基板 1100 の所定の深さに脆化層 1014 を形成する (図 21 (A) 参照)。第 1 電極層 1004 上に設けられる絶縁層 1002 は、接合面の平滑性を良好にして基板と貼り合わせやすくするために設けられる。なお、図示しないが、単結晶半導体基板 1100 の第 1 電極層 1004 と接する側に一導電型の第 1 不純物半導体層を形成する。

【 0 2 9 6 】

単結晶半導体基板 1100 を、第 1 電極層 1004 および絶縁層 1002 が積層形成さ

50

れた側から選択的にエッチングし、所望の形状に加工する（図21（B）参照）。単結晶半導体基板1100をエッチングすることで溝を形成し、所望の形状および面積を有する凸部を形成する。ここでは、図18に示す短冊状の形状に、凸部を形成する。以下、被処理体を選択的にエッチングし溝を形成することを「溝加工」ともいう。

【0297】

溝加工は、残存させたい領域を選択的にマスクで覆ってエッチングする。また、絶縁層1002側から脆化層1014が形成された深さよりも深くなるようにエッチングすることが好ましい。脆化層1014よりも深くエッチングして溝加工することで、凸部を薄片化して、複数に分割された単結晶半導体層を、容易に基板1000に貼り付けることができる。

10

【0298】

溝加工は、フォトリソグラフィ法およびエッチング法により行えばよい。フォトリソグラフィ法によりレジストマスクを形成し、ドライエッチングやウェットエッチングにより、レジストマスク下方の単結晶半導体基板1100をエッチングする。また、溝加工によりレジストマスク下の絶縁層1002および第1電極層1004がエッチングされ、分離した絶縁層 $I_1 \sim I_n$ （図21に示すのは絶縁層 I_2 、 I_3 ）と、分離した第1電極 $E_1 \sim E_n$ （図21に示すのは第1電極 E_2 、 E_3 ）が形成される。

【0299】

単結晶半導体基板1100の絶縁層 I_2 、 I_3 が形成された側と、基板1000と、を、対向させ、重ね合わせて貼り合わせる（図21（C）参照）。単結晶半導体基板1100は溝加工されており、絶縁層および第1電極が形成された凸部が基板1000に貼り付けられた状態となる。

20

【0300】

単結晶半導体基板1100を薄片化し、絶縁層 $I_1 \sim I_n$ および第1電極 $E_1 \sim E_n$ が形成された表層を分離して、基板1000上に単結晶半導体層 $S_1 \sim S_n$ を形成する。ここで、基板1000上には、溝加工により形成された凸部が貼り付けられる。その結果、複数に分割された単結晶半導体層 $S_1 \sim S_n$ 、第1電極 $E_1 \sim E_n$ 、および絶縁層 $I_1 \sim I_n$ の積層体が基板1000上に形成される。図21（D）には、単結晶半導体基板1100の第1電極 E_2 および絶縁層 I_2 が形成された凸部、並びに第1電極 E_3 および絶縁層 I_3 が形成された凸部が基板1000に貼り付けられ、薄片化されて、単結晶半導体層 S_2 、第1電極 E_2 および絶縁層 I_2 の積層体と、単結晶半導体層 S_3 、第1電極 E_3 および絶縁層 I_3 の積層体と、が基板1000上に設けられたのが示されている。なお、単結晶半導体層が所望の厚さに足りない場合は、エピタキシャル成長技術を利用し、厚膜化すればよい。

30

【0301】

上述のようにして基板1000上に形成された単結晶半導体層の表面側に、第1不純物半導体層とは逆導電型の不純物元素を導入して第2不純物半導体層を形成することで、図18に示すように、素子分離された複数のボトムセル $B_1 \cdots B_n$ を形成することができる。図22（A）は、基板1000上に、隣接するボトムセル B_2 およびボトムセル B_3 が設けられているのを示している。

40

【0302】

図22（A）において、ボトムセル B_2 およびボトムセル B_3 は、図12に示す第1ユニットセル110に相当し、一導電型の第1不純物半導体層を含む単結晶半導体層上に、前記第1不純物半導体層と逆導電型の第2不純物半導体層が積層された構成を有している。単結晶半導体層は、単結晶半導体基板を薄片化して形成される。単結晶半導体層上に形成する第2不純物半導体層は単結晶半導体層の表面側に一導電型を付与する不純物元素を導入して形成することもできるし、プラズマCVD法により成膜することもできる。ボトムセルを構成する単結晶半導体層の厚さは、 $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $2\mu\text{m}$ 以上 $8\mu\text{m}$ 以下とする。単結晶半導体基板を薄片化して形成した単結晶半導体層の厚さが薄い場合は、エピタキシャル成長技術を利用して厚膜することが好ましい。

50

【0303】

ボトムセル B_2 の下方に接して第1電極 E_2 が設けられ、ボトムセル B_3 の下方に接して第1電極 E_3 が設けられている。また、第1電極 E_2 と基板1000との間には絶縁層 I_2 が設けられ、第1電極 E_3 と基板1000との間には絶縁層 I_3 が設けられている。

【0304】

図22(B)において、プラズマCVD法により、複数のボトムセル $B_1 \sim B_n$ （図示しているのはボトムセル B_2 、 B_3 ）上を覆うように、基板1000上全面にトップセルを形成する半導体層1030を成膜する。トップセルは、図12に示す第2ユニットセル130に相当し、一導電型の第3不純物半導体層と、非単結晶半導体層と、第3不純物半導体層と逆導電型の第4不純物半導体層とが積層された構成を有している。第3不純物半導体層、非単結晶半導体層および第4不純物半導体層の積層構造でn i p接合（またはp i n接合）が形成される。非単結晶半導体層は、非晶質構造の中に複数の結晶が離散して存在している。一对の不純物半導体層（第3不純物半導体層及び第4不純物半導体層）は、内部電界を形成するため非単結晶半導体層に接合されており、結晶は非単結晶半導体層を貫通している。トップセルを構成する非単結晶半導体層の厚さは、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.5 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $0.3 \mu\text{m}$ 以下とする。

10

【0305】

図19、図22(C)に示すように、レーザ加工法により、トップセルを形成する半導体層を貫通する開口 $C_1 \sim C_n$ を形成し、素子分離された複数のトップセル $T_1 \cdots T_n$ を形成する。レーザ加工法により、隣接するボトムセル同士の間（例えばボトムセル B_2 とボトムセル B_3 との間）を貫通するように開口 $C_1 \sim C_n$ （例えば開口 C_3 ）を形成し、素子分離されたトップセル $T_1 \cdots T_n$ （例えばトップセル T_2 およびトップセル T_3 ）を形成する。このように、隣接するボトムセル間を貫通するように開口 $C_1 \sim C_n$ を形成して素子分離されたトップセル $T_1 \cdots T_n$ を形成することで、素子分離された光電変換セル $P_1 \sim P_n$ が形成される。また、素子分離されているボトムセル $B_1 \sim B_n$ の一端部が露出するように開口 $C_1 \sim C_n$ を形成する。ボトムセル $B_1 \sim B_n$ の一端部を露出させることで、ボトムセル $B_1 \sim B_n$ 下の第1電極 $E_1 \sim E_n$ を露出させる。

20

【0306】

トップセルとして形成された半導体層は数100nm程度と薄いため、レーザ加工により容易に貫通して開口を形成することができる。また、ボトムセルを形成する半導体層は数 μm 程度と厚いため、レーザ加工されにくい。そのため、トップセルを形成する半導体層が除去されボトムセルの端部が残存して露出する。

30

【0307】

図22(D)において、複数のトップセル $T_1 \sim T_n$ 上および開口 $C_1 \sim C_n$ を覆うように、基板1000上全面に透明電極層1042を形成する。透明電極層1042は開口 $C_1 \sim C_n$ を充填するように形成されるため、開口 $C_1 \sim C_n$ で露出しているボトムセル $B_1 \sim B_n$ の端部と接する。透明電極層1042は、図12に示す第2電極142を形成する材料を適用することができ、透明導電材料を用いて、スパッタリング法や真空蒸着法で形成する。また、導電性高分子材料を用いて、透明電極層1042を形成してもよい。

【0308】

40

図20、図22(E)に示すように、レーザ加工法により、透明電極層1042を貫通する開口 $H_1 \sim H_n$ 、開口 $H_1 \cdots H_m$ を形成し、素子分離された第2電極 $D_1 \sim D_n$ を形成する。開口 $H_1 \sim H_n$ は、開口 $C_1 \sim C_n$ とずれた位置に形成することで、隣接するボトムセル同士を電氣的に接続することができる。図22(E)であれば、光電変換セル P_2 と光電変換セル P_3 は、第2電極 D_2 によって電氣的に接続されている。第2電極 D_2 は、光電変換セル P_2 上に形成され、且つ開口 C_3 で露出している光電変換セル P_3 下の第1電極 E_3 と接しており、光電変換セル P_2 と光電変換セル P_3 は、直列に接続される。本形態では、開口 C_{q+1} において、第2電極 D_q と第1電極 E_{q+1} が電氣的に接続される構成となる。

【0309】

50

なお、開口 $H_1 \sim H_n$ を形成する際、図 22 (E) に示すように下方のトップセルまで除去されることもあるが、少なくとも、透明電極層 1042 が選択的に除去され、素子分離された第 2 電極が形成されればよい。

【0310】

以上により、同一基板上に、複数の光電変換セル $P_1 \sim P_n$ を直列接続した集積型光電変換装置を得ることができる。

【0311】

本形態に係る光電変換装置は、複数の光電変換セルが直列に接続された集積型光電変換装置である。本形態のように、光電変換セルを複数に分離し、該光電変換セルを直列に接続することで、所望の電圧が得られる集積型光電変換装置を提供することができる。また、本形態に係る光電変換装置を構成する個々の光電変換セルは、ボトムセル上にトップセルが積層された構造を有する。ボトムセルは主要部が単結晶半導体層で形成され、トップセルは非晶質構造の中に複数の結晶が存在する非単結晶半導体層で形成される。そのため、広範囲の吸収波長帯域を有し、光劣化による特性低下もほとんどないため、光電変換特性が向上した集積型光電変換装置を得ることができる。

【0312】

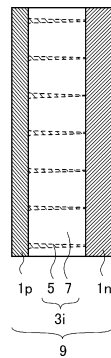
なお、本実施の形態は、他の実施の形態と自由に組み合わせることができる。

【符号の説明】

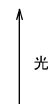
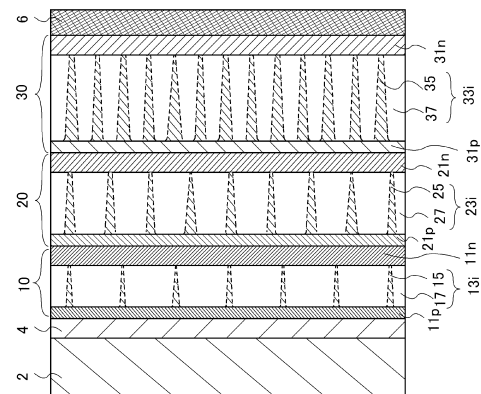
【0313】

- 1 n 不純物半導体層
- 1 p 不純物半導体層
- 3 i 半導体層
- 5 結晶
- 7 非晶質構造
- 9 ユニットセル

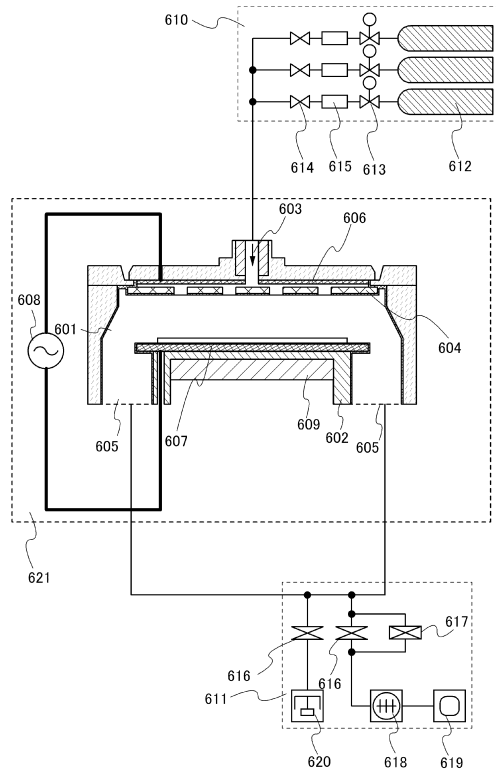
【図 1】



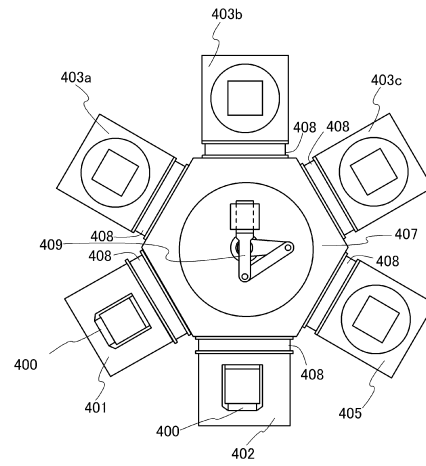
【図 2】



【図 3】

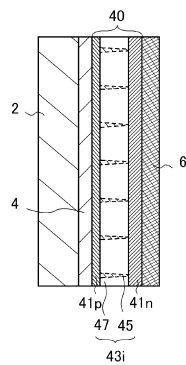


【図 4】

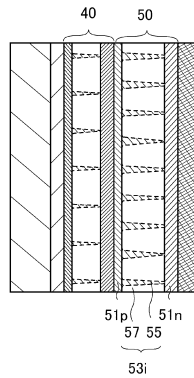


【図 5】

(A)

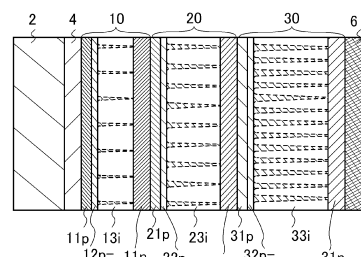


(B)

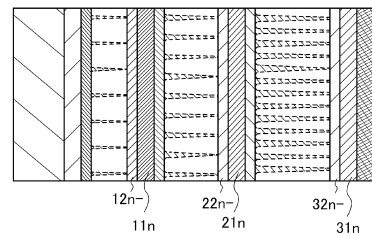


【図 6】

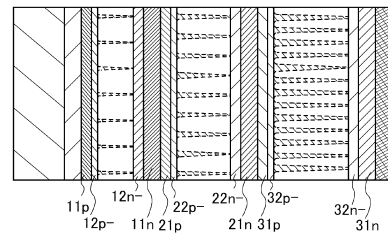
(A)



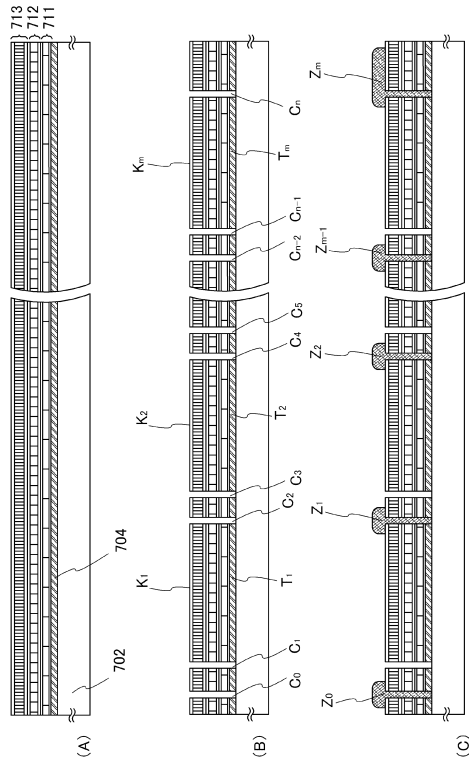
(B)



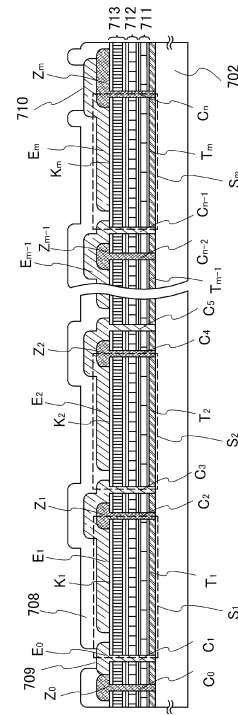
(C)



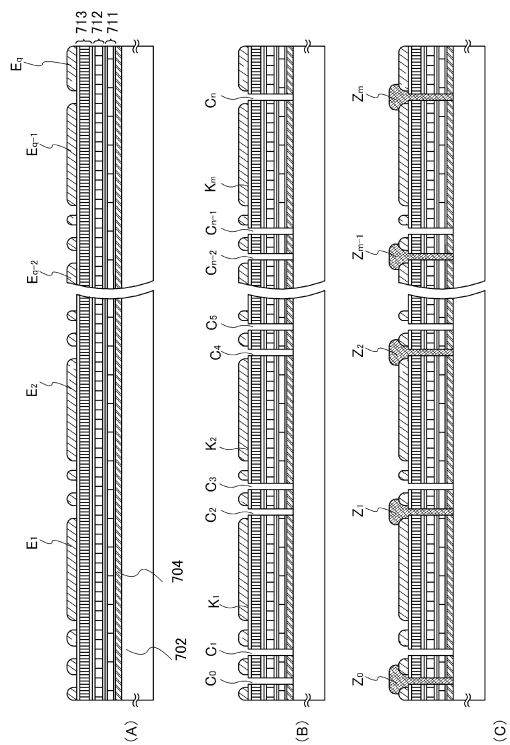
【図 7】



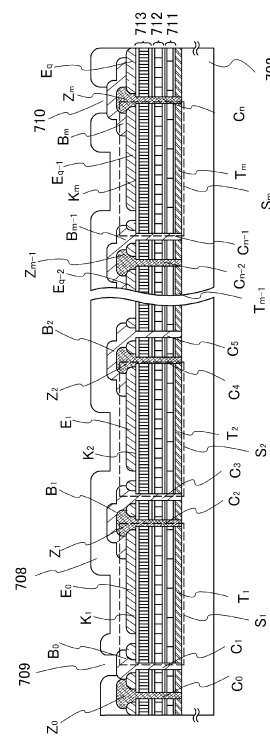
【図 8】



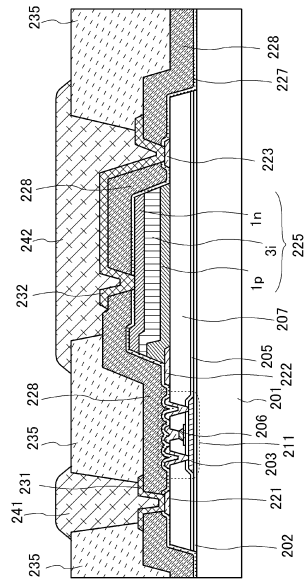
【図 9】



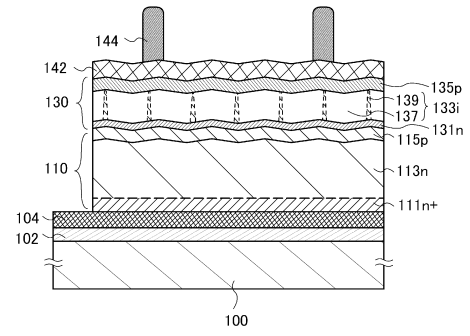
【図 10】



【図 1 1】

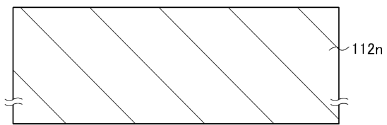


【図 1 2】

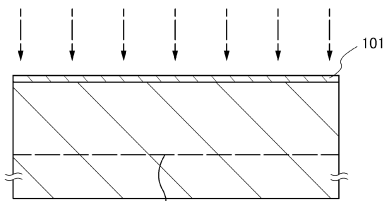


【図 1 3】

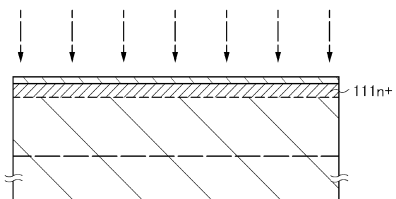
(A)



(B)

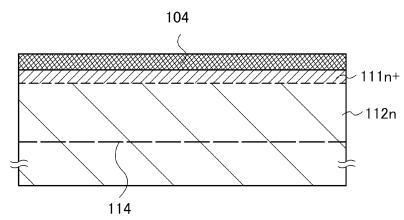


(C)

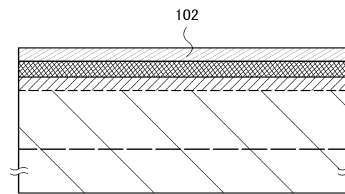


【図 1 4】

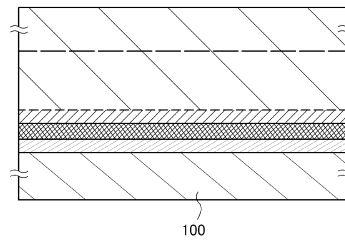
(A)



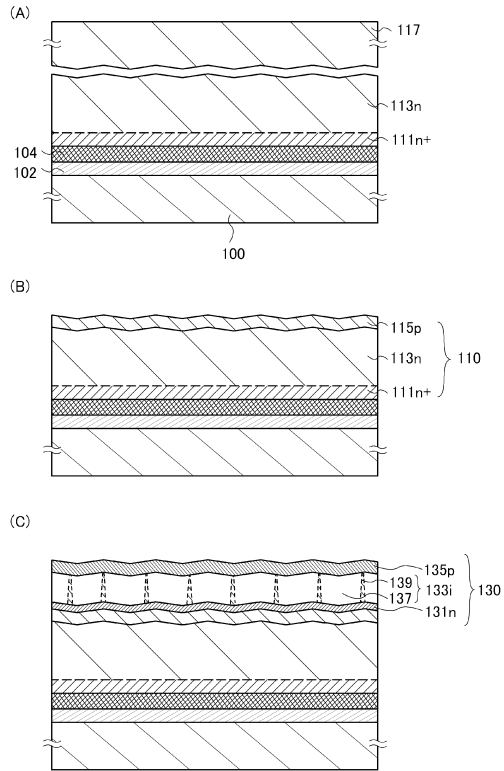
(B)



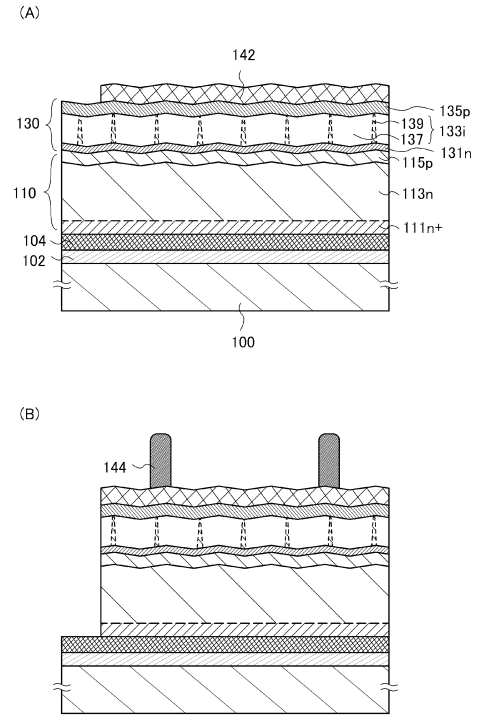
(C)



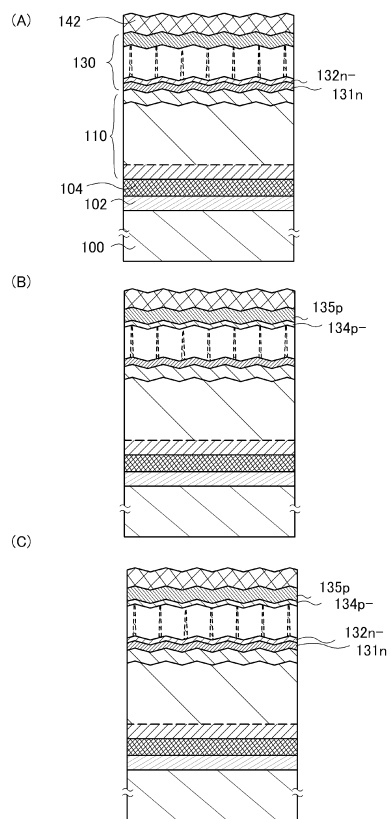
【図 15】



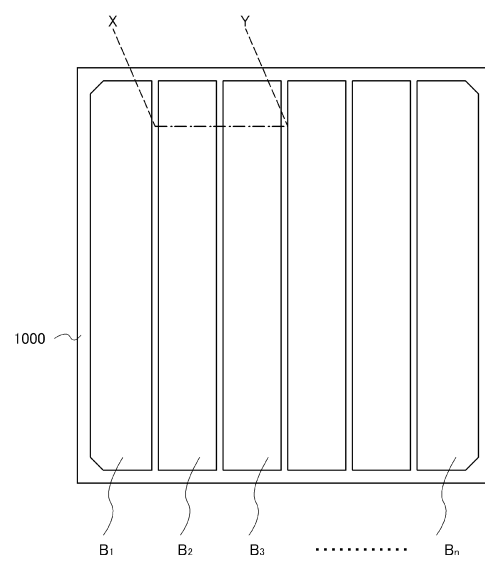
【図 16】



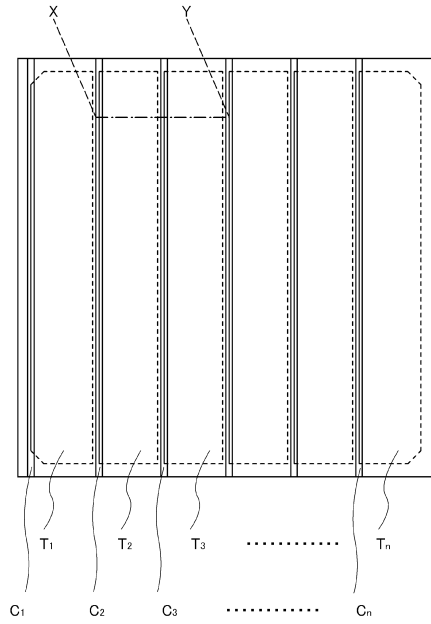
【図 17】



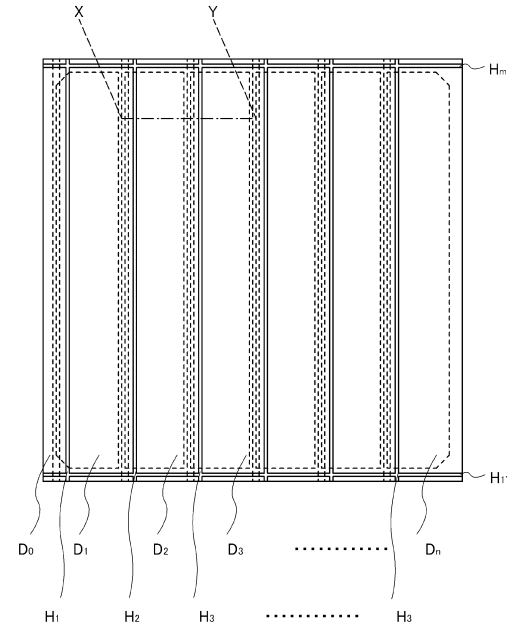
【図 18】



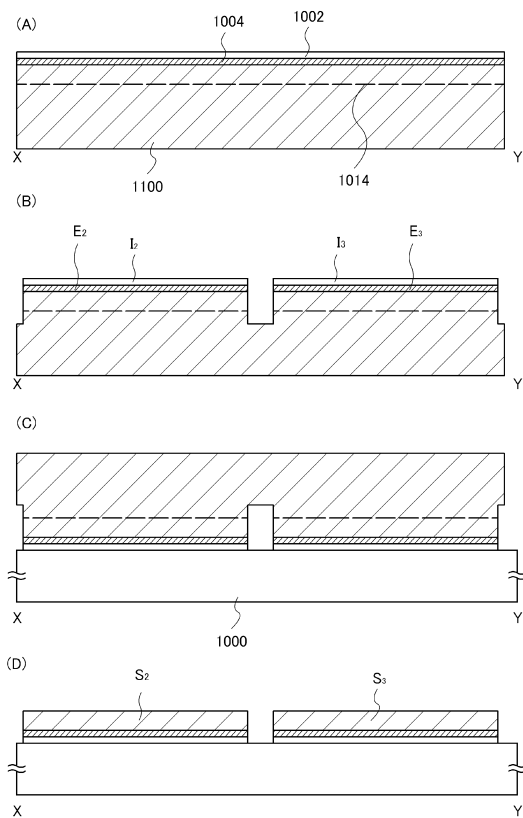
【図 19】



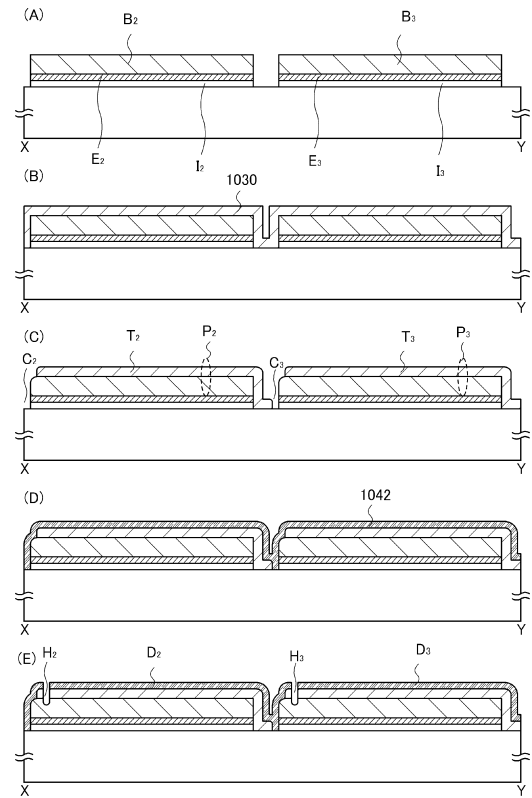
【図 20】



【図 21】



【図 22】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平06-291345(JP,A)
特開2001-028453(JP,A)
特開平10-093122(JP,A)
特開平11-040832(JP,A)
特開平10-335683(JP,A)
特開2002-348198(JP,A)
特開2008-112847(JP,A)
特開平10-150209(JP,A)
特開昭61-231771(JP,A)
特開平07-297428(JP,A)
特公平04-058193(JP,B2)
特開平11-317538(JP,A)
特開平11-087742(JP,A)
特開2004-095881(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 31/076
H01L 31/0352