

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2012-191189  
(P2012-191189A)

(43) 公開日 平成24年10月4日 (2012.10.4)

(51) Int.Cl.  
H O 1 L 31/04 (2006.01)

F I  
H O 1 L 31/04  
H O 1 L 31/04

テーマコード (参考)  
5 F 1 5 1  
B  
A

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2012-34646 (P2012-34646)	(71) 出願人	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
(31) 優先権主張番号	特願2011-34576 (P2011-34576)		神奈川県厚木市長谷398番地
(32) 優先日	平成23年2月21日 (2011.2.21)	(72) 発明者	山崎 舜平
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
		(72) 発明者	井坂 史人
			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
		(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
		Fターム (参考)	5F151 AA03 AA04 AA05 FA23 HA20

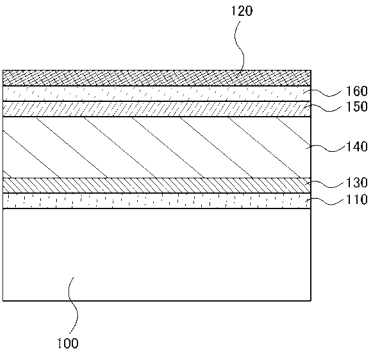
(54) 【発明の名称】 光電変換装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 光吸収層内での光電変換を効率的に行うことのできる光電変換装置を提供する。

【解決手段】 裏面電極120と内部電界形成用の一方の半導体層150との間に、シリコン表面の欠陥をパッシベーションする効果が高く、裏面電極120側の反射率を向上させる透光性導電膜160を設けた光電変換装置を作製する。透光性導電膜160は、有機化合物及び無機化合物からなり、該有機化合物には正孔輸送性の高い材料が用いられ、該無機化合物には、電子受容性を有する遷移金属酸化物が用いられる。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

一対の電極間に、

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と接する第 2 のシリコン半導体層と、

前記第 2 のシリコン半導体層と接する第 3 のシリコン半導体層と、

前記第 3 のシリコン半導体層と接する透光性導電膜と、

を有し、

前記透光性導電膜は、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。

10

**【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の導電型は p 型であり、前記第 2 のシリコン半導体層の導電型は i 型であり、前記第 3 のシリコン半導体層の導電型は n 型であることを特徴とする光電変換装置。

**【請求項 3】**

請求項 1 または 2 において、前記第 2 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 4】**

請求項 1 乃至 3 のいずれか一項において、前記透光性導電膜の膜厚は、0 nm より厚く、140 nm 以下であることを特徴とする光電変換装置。

20

**【請求項 5】**

一対の電極間に、

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と接する第 2 のシリコン半導体層と、

前記第 2 のシリコン半導体層と接する第 3 のシリコン半導体層と、

前記第 3 のシリコン半導体層と接する第 1 の透光性導電膜と、

前記第 1 の透光性導電膜と接する第 4 のシリコン半導体層と、

前記第 4 のシリコン半導体層と接する第 5 のシリコン半導体層と、

前記第 5 のシリコン半導体層と接する第 6 のシリコン半導体層と、

前記第 6 のシリコン半導体層と接する第 2 の透光性導電膜と、

を有し、

前記第 2 の透光性導電膜は、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。

30

**【請求項 6】**

請求項 4 において、前記第 1 及び第 4 のシリコン半導体層の導電型は p 型であり、前記第 2 及び第 5 のシリコン半導体層の導電型は i 型であり、前記第 3 及び第 6 のシリコン半導体層の導電型は n 型であることを特徴とする光電変換装置。

**【請求項 7】**

請求項 4 または 5 において、前記第 2 のシリコン半導体層は非晶質であり、前記第 4 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。

40

**【請求項 8】**

請求項 5 乃至 7 のいずれか一項において、前記第 2 の透光性導電膜の膜厚は、0 nm より厚く、140 nm 以下であることを特徴とする光電変換装置。

**【請求項 9】**

請求項 1 乃至 8 のいずれか一項において、前記無機化合物は、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であることを特徴とする光電変換装置。

**【請求項 10】**

請求項 1 乃至 9 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、酸化マンガン、酸化レニウムのいずれかであることを特徴とする光電変換装置。

50

## 【請求項 11】

請求項 1 乃至 10 のいずれか一項において、前記有機化合物は、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であることを特徴とする光電変換装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、裏面電極側の反射率を向上させる透光性導電膜を有する光電変換装置に関する。

## 【背景技術】

10

## 【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。

## 【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。

20

## 【0004】

薄膜型太陽電池（以下、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。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

30

## 【0005】

【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】

## 【0006】

しかしながら、窓層における光吸収損失が全く無い場合であっても、光吸収層で効率的に光吸収が行われなければ、薄膜太陽電池の電気特性を向上させることはできない。

## 【0007】

薄膜太陽電池において、光吸収層における光吸収特性を向上させる方法としては、光吸収層の膜厚を厚くし、光路長を長くする方法がある。例えば、非晶質シリコン薄膜で形成する p - i - n 型薄膜太陽電池の場合は、i 型の非晶質シリコン層の膜厚を厚くすれば良い。

40

## 【0008】

しかしながら、光吸収層の膜厚の厚くし過ぎると、該光吸収層にかかる内部電界が弱まり、かつ光吸収層内の欠陥の絶対量が増大するため、光吸収層内でキャリアが再結合しやすくなり、曲線因子が低下してしまう。つまり、光吸収層には適切な膜厚範囲があるため、該膜厚範囲において光電変換が効率的に行える方法が望まれる。

## 【0009】

したがって、本発明の一態様は、光吸収層における光路長を長くことができ、かつ光電変換が効率的に行える光電変換装置を提供することを目的とする。

50

## 【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、裏面電極側の反射率を向上させる透光性導電膜を有する光電変換装置に関する。

## 【0011】

本明細書で開示する本発明の一態様は、一対の電極間に、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透光性導電膜と、を有し、透光性導電膜は、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。

10

## 【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】

上記第1のシリコン半導体層の導電型はp型であり、第2のシリコン半導体層の導電型はi型であり、第3のシリコン半導体層の導電型はn型で構成される。

## 【0014】

上記第2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。

20

## 【0015】

また、本明細書に開示する本発明の他の一態様は、一対の電極間に、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1の透光性導電膜と、第1の透光性導電膜と接する第4のシリコン半導体層と、第4のシリコン半導体層と接する第5のシリコン半導体層と、第5のシリコン半導体層と接する第6のシリコン半導体層と、第6のシリコン半導体層と接する第2の透光性導電膜と、を有し、第2の透光性導電膜は、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。

## 【0016】

上記第1及び第4のシリコン半導体層の導電型はp型であり、第2及び第5のシリコン半導体層の導電型はi型であり、第3及び第6のシリコン半導体層の導電型はn型で構成される。

30

## 【0017】

上記第2のシリコン半導体層は非晶質であり、第4のシリコン半導体層は微結晶または多結晶で構成されることが好ましい。

## 【0018】

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、酸化マンガン、または酸化レニウムなどがある。

40

## 【0019】

また、有機化合物には、芳香族アミン化合物、カルbazol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エ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】

## 【0020】

本発明の一態様を用いることにより、光吸収層内における実質的な光路長を長くすることができ、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】

## 【0021】

50

【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】反射率の計算モデルを説明する図。

【図 6】反射率の計算結果を説明する図。

【図 7】反射率の計算結果を説明する図。

【図 8】透光性導電膜の分光透過率、及び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】

【0022】

10

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。

【0023】

(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。

【0024】

20

本発明の一態様の光電変換装置では、内部電界形成用の一方の半導体層と裏面電極との間に透光性の高い無機化合物及び有機化合物の複合材料で形成された透光性導電膜を設けている。該透光性導電膜を設けることにより、該透光性導電膜と裏面電極の間に複屈折率の大きい界面が生じるため反射率を向上させることができる。したがって、光電変換装置の光吸収層内での実質的な光路長を長くすることができる。

【0025】

また、該透光性導電膜はパッシベーション効果が高いため、半導体層との界面に生ずる欠陥が少なく、光誘起キャリアの再結合を防止することができる。これらの効果により、変換効率の高い光電変換装置を形成することができる。

【0026】

30

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、第 1 のシリコン半導体層 130、第 2 のシリコン半導体層 140、第 3 のシリコン半導体層 150、透光性導電膜 160、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。

【0027】

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。

40

【0028】

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。

【0029】

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、

50

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10nm以上1000nm以下とする。

#### 【0030】

また、図2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、及び裏面電極による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。

10

#### 【0031】

第1のシリコン半導体層130にはp型のシリコン半導体膜を用いる。なお、第1のシリコン半導体層130の膜厚は、1nm以上50nm以下とすることが好ましい。また、第1のシリコン半導体層130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。

#### 【0032】

第2のシリコン半導体層140には、i型のシリコン半導体膜を用いる。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型若しくはn型を付与する不純物が $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 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。

20

#### 【0033】

第2のシリコン半導体層140に用いるi型のシリコン半導体膜には、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、蛍光灯下の様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2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、1μm以上100μm以下とすることが好ましい。

30

#### 【0034】

第3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3のシリコン半導体層150の膜厚は、1nm以上50nm以下とすることが好ましい。また、第3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。

#### 【0035】

以上説明した、p型の第1のシリコン半導体層130、i型の第2のシリコン半導体層140、n型の第3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。

40

#### 【0036】

透光性導電膜160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。

50

## 【0037】

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。

## 【0038】

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、導電性を示す。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。

10

## 【0039】

また、該複合材料は安定であり、シリコン膜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。

## 【0040】

該複合材料をパッシベーション膜としてn型の単結晶シリコン基板上に形成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、 $700 \mu\text{s}$ 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、 $400 \mu\text{s}$ 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 $40 \mu\text{s}$ 、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 $30 \mu\text{s}$ である。

20

## 【0041】

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 $100 \text{ nm}$ 以上 $600 \text{ nm}$ 以下、好ましくは $100 \text{ nm}$ 以上 $300 \text{ nm}$ 以下とする。

30

## 【0042】

次に、裏面電極（図1の構成では、第2の電極120）近傍における反射率の計算結果を説明する。図5は、計算のモデルであり、裏面電極である銀、透光性導電膜（BPAPLPと酸化モリブデンの複合材料）、及び単結晶シリコン基板を積層したものである。光は裏面電極に対して垂直に照射されるものとし、単結晶シリコン基板の表面を光源面、及び反射光の受光面とする。

## 【0043】

このとき、単結晶シリコン基板の板厚は極薄いものと仮定し、その光吸収は考慮されないものとする。したがって、非晶質シリコン、微結晶シリコンまたは多結晶シリコンのいずれを用いた場合でも計算結果は同等となる。また、透光性導電膜の構成材料に一例としてBPAPLPを用いているが、他の有機材料であっても、屈折率（ $n$ ）及び消衰係数（ $k$ ）がBPAPLPと近似していれば、計算結果は同等となる。

40

## 【0044】

計算には、光学シミュレーションソフトの「DiffRACTMOD」（RSofT社製）を用い、透光性導電膜の膜厚を0から $140 \text{ nm}$ まで $10 \text{ nm}$ 毎に変化させたときの波長範囲 $500 \text{ nm}$ から $1200 \text{ nm}$ の反射率を算出した。なお、 $500 \text{ nm}$ より短波長側の波長の光は、シリコン薄膜の吸収が大きく、裏面への到達は無視できるものとして計算から除外している。表1には、本計算に用いた各材料の屈折率（ $n$ ）及び消衰係数（ $k$ ）

50

の代表的な波長における数値である。なお、実際の計算は、20 nm 毎に波長を変化させて行っている。

【0045】

【表1】

波長 /nm	単結晶シリコン		透光性導電膜(BPAFLPと酸化モリブデンの複合材料)		裏面電極(銀)	
	n	k	n	k	n	k
500	4.31E+00	7.26E-02	1.75E+00	5.00E-03	1.30E-01	2.91E+00
600	3.95E+00	2.69E-02	1.70E+00	1.80E-02	1.24E-01	3.72E+00
700	3.79E+00	1.27E-02	1.68E+00	3.00E-02	1.42E-01	4.51E+00
800	3.69E+00	6.48E-03	1.70E+00	5.90E-02	1.44E-01	5.28E+00
900	3.63E+00	2.62E-03	1.74E+00	5.10E-02	1.68E-01	6.02E+00
1000	3.58E+00	6.98E-04	1.71E+00	2.80E-02	2.13E-01	6.65E+00
1100	3.55E+00	1.41E-04	1.70E+00	2.10E-02	2.42E-01	7.16E+00
1200	3.52E+00	0.00E+00	1.70E+00	1.40E-02	3.02E-01	7.64E+00

10

【0046】

図6は、上記条件における反射率の計算結果である。なお、図を明確にするために、透光性導電膜の膜厚を0 nm、20 nm、40 nm、60 nm、80 nmの計算結果のみ図示している。図7には、計算結果から算出した透光性導電膜の膜厚毎の平均の反射率を示す。図中の白丸は、波長500 nmから1200 nmまでの反射率を平均した結果であり、黒丸は、波長500 nmから800 nmまでの反射率を平均した結果である。光吸収層(図1の構成では、第2のシリコン半導体層140)の材質によって分光感度が異なるため、光吸収層に微結晶シリコンまたは多結晶シリコンを用いる場合は、波長500 nmから1200 nmまでの平均の反射率、光吸収層に非晶質シリコンを用いる場合は、波長500 nmから800 nmまでの平均の反射率を考慮すると良い。

20

【0047】

この結果より、裏面側での反射率を向上させる透光性導電膜の膜厚の適切な範囲は、0 nmより厚く、80 nmより薄い範囲であるといえ、好ましくは、20 nm以上60 nm以下、更に好ましくは20 nm以上50 nm以下である。

【0048】

なお、本発明の一態様における光電変換装置は、図3に示すように、基板200上に、第1の電極210、第1のシリコン半導体層230、第2のシリコン半導体層240、第3のシリコン半導体層250、第1の透光性導電膜310、第4のシリコン半導体層260、第5のシリコン半導体層270、第6のシリコン半導体層280、第2の透光性導電膜320、及び第2の電極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2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5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。

30

【0049】

図3の光電変換装置では、第2のシリコン半導体層240に非晶質シリコンを用い、第5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。第1のシリコン半導体層230及び第4のシリコン半導体層260には、前述した第1のシリコン半導体層130と同じ材料を用いることができ、第3のシリコン半導体層250及び第6のシリコン半導体層280には、前述した第3のシリコン半導体層150と同じ材料を用いることができる。第1の電極210及び第1の透光性導電膜310には、前述した第1の電極110と同じ材料を用いることができ、第2の透光性導電膜には、前述した透光性導電膜160と同じ材料を用いることができる。また、第2の電極220には、前述した第2の電極120と同じ材料を用いることができる。

40

【0050】

基板100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、主に可視光よりも短波長側の光は、第2のシリコン半導体層240において光電変換され、トップ

50



セルを透過する主に可視光よりも長波長側の光は、第5のシリコン半導体層270で光電変換される。したがって、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。

#### 【0051】

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。

#### 【0052】

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100nm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。

#### 【0053】

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100μm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。

#### 【0054】

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。したがって、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。

#### 【0055】

次に、該透光性導電膜を複数に分離する第1の分離溝410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。

#### 【0056】

次に、プラズマCVD法を用いて、第1のシリコン半導体層130として膜厚30nmのp型の微結晶シリコンを成膜する。本実施の形態では、プラズマCVD法を用い、p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p型の微結晶シリコンを形成する。p型を付与する不純物としては、代表的には周期表第13族元素であるホウ素やアルミニウムなどが挙げられる。例えば、ジボラ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、p型の微結晶シリコンを形成することができる。なお、第1のシリコン半導体層130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。

#### 【0057】

次に、第2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。

#### 【0058】

次に、第3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

10

20

30

40

50

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3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。

#### 【0059】

次に、第1のシリコン半導体層130、第2のシリコン半導体層140及び第3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420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。

10

#### 【0060】

次に、第2の分離溝420、及び第3のシリコン半導体層150を覆う様に透光性導電膜160を形成する。透光性導電膜160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、一つの処理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。成膜は高真空下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 $5 \times 10^{-3}$  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。

#### 【0061】

20

本実施の形態では、透光性導電膜160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した。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)となるように調節した。

#### 【0062】

次に、透光性導電膜160上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。

#### 【0063】

そして、該導電膜を複数に分離する第3の分離溝430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、Nd-YAGレーザの基本波(波長1064nm)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120、第1の端子510及び第2の端子520が形成される。ここで、第1の端子510及び第2の端子520は取り出し電極となる。

30

#### 【0064】

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、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。

40

#### 【0065】

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て実施することが可能である。

#### 【0066】

(実施の形態2)

本実施の形態では、実施の形態1で示した透光性導電膜について説明する。

#### 【0067】

実施の形態1で示した光電変換装置の反射層として用いられる透光性導電膜には、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

50

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。

【0068】

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。

【0069】

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、 dendromer、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。

【0070】

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、導電性を示す。

【0071】

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。

【0072】

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：MTDATA）、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：BSPB）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：DTPPA）、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：DPAB）、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：DNTPD）、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：DPA3B）、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）、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：DFLDPBi）、4, 4'-ビス[N-(スピロ-9, 9'-ビフルオレン-2-イル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル（略称：BSPB）等を挙げる  
ことができる。

【0073】

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：PCzPCA1）、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：PCzPCA2）、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：PCzPCN1）等を挙げる  
ことができる。

## 【0074】

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。

## 【0075】

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 - t e r t - 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 - t e r t - 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 - t e r t - 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 - t e r t - 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 - t e r t - 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、ルブレネ、ペリレン、2, 5, 8, 11 - テトラ ( t e r t - 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。

## 【0076】

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。

## 【0077】

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。

## 【0078】

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 : P V K )、ポリ ( 4 - ビニルトリフェニルアミン ) ( 略称 : P V T P A )、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 : P T P D M A )、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 : P o l y - T P D ) などを用いても良い。

## 【0079】

図 8 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 : B P A F L P ) 及び酸化モリブデン ( V I ) を共蒸着することにより得られる透光性導電膜 ( 膜厚 57 nm ) 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 8 に示すように、本実施の形態で示す透光性導電膜は、結晶性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、裏面電極で反射され、結晶性シリコン内に戻された光は効率良く光電変換に利用される。

## 【0080】

上述の透光性導電膜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

10

20

30

40

50

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。

【0081】

以上説明した透光性導電膜を光電変換装置の反射層として用いれば、裏面電極側の反射率が向上し、光電変換装置の電気特性を向上させることができる。

【0082】

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】

10

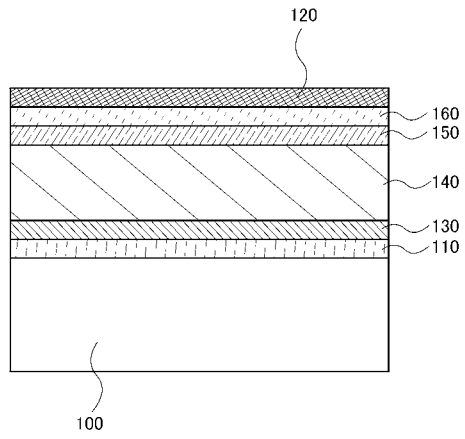
【0083】

- 100 基板
- 110 第1の電極
- 120 第2の電極
- 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3のシリコン半導体層
- 160 透光性導電膜
- 200 基板
- 210 第1の電極
- 220 第2の電極
- 230 第1のシリコン半導体層
- 240 第2のシリコン半導体層
- 250 第3のシリコン半導体層
- 260 第4のシリコン半導体層
- 270 第5のシリコン半導体層
- 280 第6のシリコン半導体層
- 310 第1の透光性導電膜
- 320 第2の透光性導電膜
- 410 第1の分離溝
- 420 第2の分離溝
- 430 第3の分離溝
- 510 第1の端子
- 520 第2の端子

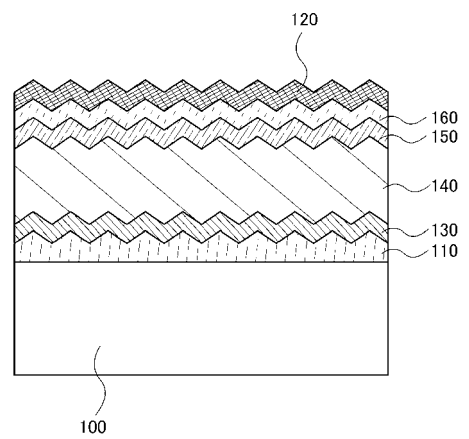
20

30

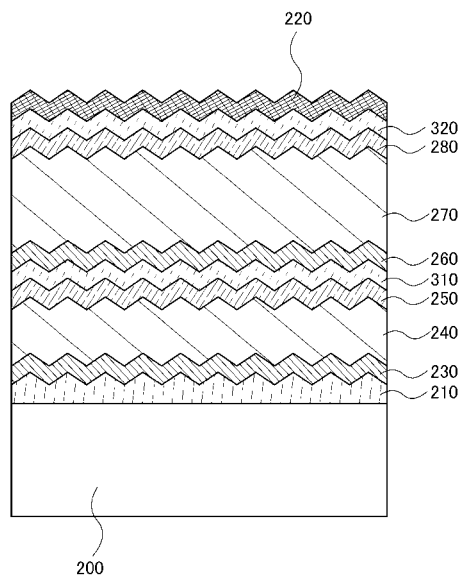
【図 1】



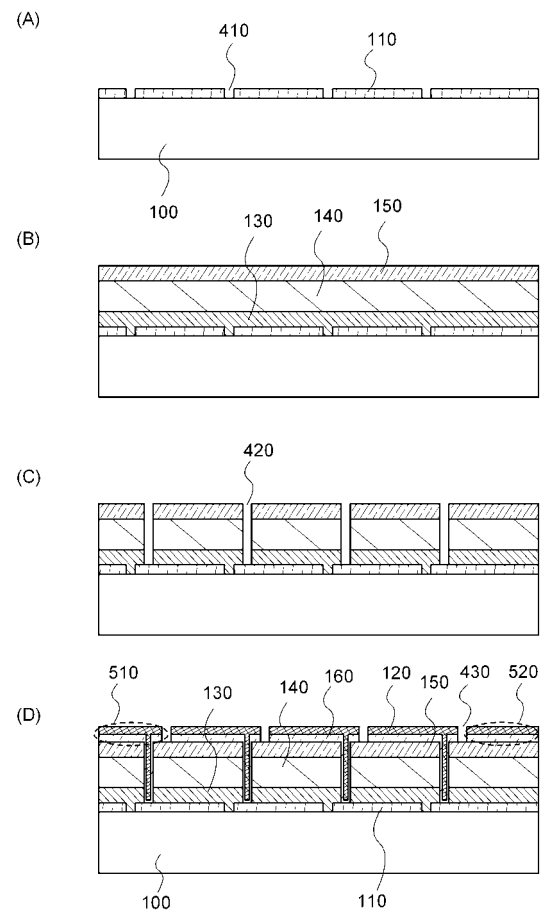
【図 2】



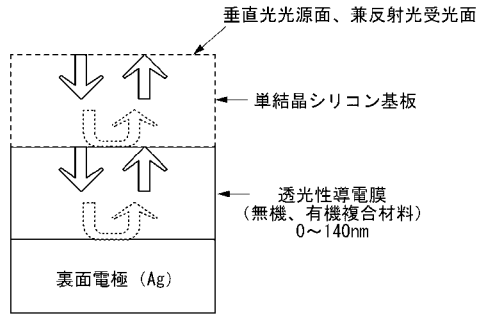
【図 3】



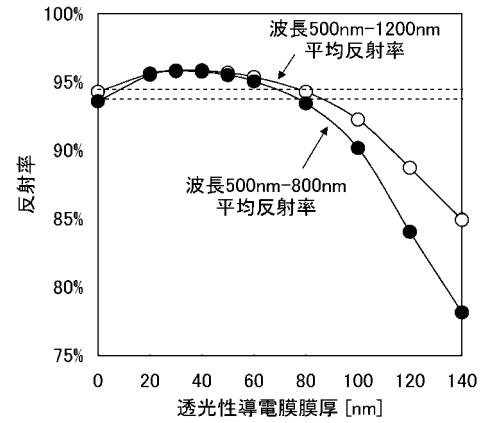
【図 4】



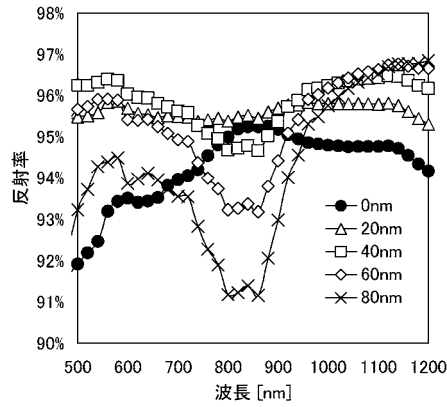
【図 5】



【図 7】



【図 6】



【図 8】

