



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102891257 B

(45)授权公告日 2016.12.21

(21)申请号 201210252771.0

(22)申请日 2012.07.20

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 102891257 A

(43)申请公布日 2013.01.23

(30)优先权数据

2011-159797 2011.07.21 JP

(73)专利权人 株式会社半导体能源研究所

地址 日本神奈川县厚木市

(72)发明人 山崎舜平

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 何欣亭 李浩

(51)Int.Cl.

H01L 51/42(2006.01)

H01L 51/44(2006.01)

(56)对比文件

KR 100990864 B1, 2010.10.29,

CN 101567397 A, 2009.10.28,

CN 1703801 A, 2005.11.30,

审查员 王丽

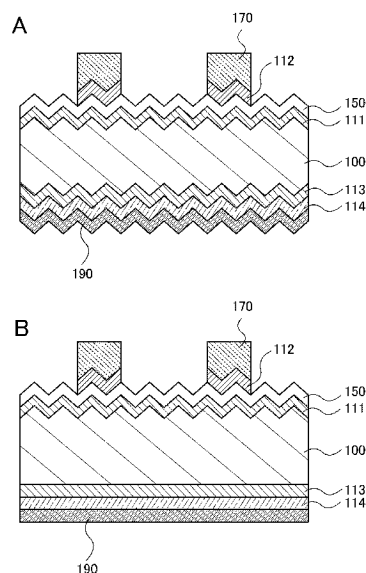
权利要求书1页 说明书10页 附图7页

(54)发明名称

光电转换装置

(57)摘要

本发明提供一种窗层中的光吸收损失少且转换效率高的光电转换装置。一种光电转换装置,其中在结晶硅衬底的一个表面上包括第一硅半导体衬底、透光半导体层以及部分性地形成在上述透光半导体层上的第二硅半导体层及第一电极,而在该结晶硅衬底的另一个表面上包括第三硅半导体层、第四硅半导体层及第二电极。该透光半导体层由有机化合物和无机化合物构成。



1. 一种光电转换装置,包括:

结晶硅衬底;

所述结晶硅衬底的一个表面上的第一硅半导体层,所述第一硅半导体层部分地覆盖所述结晶硅衬底的表面;

所述第一硅半导体层上的第二硅半导体层;

所述第二硅半导体层上的第一电极;以及

覆盖所述结晶硅衬底、所述第一硅半导体层、所述第二硅半导体层及所述第一电极的透光半导体层,

其中,所述透光半导体层包括有机化合物和无机化合物,并且所述透光半导体层与所述结晶硅衬底直接接触。

2. 一种光电转换装置,包括:

结晶硅衬底;

所述结晶硅衬底的一个表面上的第一硅半导体层;

所述第一硅半导体层上的第二硅半导体层,所述第二硅半导体层部分地覆盖所述第一硅半导体层;

所述第二硅半导体层上的第一电极;以及

覆盖所述结晶硅衬底、所述第一硅半导体层、所述第二硅半导体层及所述第一电极的透光半导体层,

其中,所述透光半导体层包括有机化合物和无机化合物,并且所述透光半导体层与所述第一硅半导体层直接接触。

3. 根据权利要求1或2所述的光电转换装置,还包括:

所述结晶硅衬底的另一个表面上的第三硅半导体层;

所述第三硅半导体层上的第四硅半导体层;以及

所述第四硅半导体层上的第二电极。

4. 根据权利要求1或2所述的光电转换装置,其中所述无机化合物选自过渡金属氧化物。

5. 根据权利要求1或2所述的光电转换装置,其中所述无机化合物选自元素周期表中的第4族至第8族的金属的金属氧化物。

6. 根据权利要求1或2所述的光电转换装置,其中所述无机化合物为氧化钼。

7. 根据权利要求1或2所述的光电转换装置,其中以所述无机化合物和所述有机化合物之间发生电荷移动的方式选择所述无机化合物和所述有机化合物。

8. 根据权利要求1或2所述的光电转换装置,其中所述结晶硅衬底的所述表面具有多个凸起。

9. 根据权利要求8所述的光电转换装置,其中所述相邻凸起之间的距离小于或等于 $1\mu\text{m}$ 。

光电转换装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有包含有机化合物及无机化合物的窗层的光电转换装置。

背景技术

[0002] 近年来,作为地球变暖对策,发电时不排出二氧化碳的光电转换装置备受瞩目。作为上述光电转换装置的典型例子,已知使用单晶硅、多晶硅等结晶硅衬底的太阳能电池。

[0003] 在使用结晶硅衬底的太阳能电池中,广泛地使用具有所谓同质结(homo junction)的结构,其中在该结晶硅衬底的一个表面一侧通过扩散杂质来形成其导电型与该结晶硅衬底的导电型不同的层。

[0004] 另外,也已知如下结构,其中在结晶硅衬底的一个表面上使其光学带隙及导电型与该结晶硅衬底不同的非晶硅成膜来形成异质结(hetero junction)(参照专利文献1、2)。

[0005] [专利文献1] 日本专利申请公开平4-130671号公报

[0006] [专利文献2] 日本专利申请公开平10-135497号公报。

[0007] 在上述光电转换装置的结构中,因为作为窗层使用结晶硅或非晶硅,所以在该窗层中发生光吸收损失。

[0008] 虽然在窗层中也产生光载流子,但是在窗层内少数载流子易重新结合,能够作为电流取出的光载流子的大部分产生在与p-n结相比位于背面电极一侧的结晶硅衬底内。即,因为实质上不利用在窗层中被吸收的光,所以窗层优选使用在结晶硅具有光敏度的波长范围内具有透光性的材料形成。

发明内容

[0009] 因此,本发明的一个方式的目的在于,提供一种窗层中的光吸收损失少的光电转换装置。

[0010] 本说明书所公开的本发明的一个方式涉及一种光电转换装置,该光电转换装置包括作为窗层的由有机化合物及无机化合物形成的p型透光半导体层以及栅电极下的p+型的硅半导体层。

[0011] 本说明书所公开的本发明的一个方式是一种光电转换装置,该光电转换装置的特征在于,包括:结晶硅衬底;形成在结晶硅衬底的一个表面上的第一硅半导体层;形成在第一硅半导体层上的透光半导体层;部分性地形成在透光半导体层上的第二硅半导体层;形成在第二硅半导体层上的第一电极;形成在结晶硅衬底的另一个表面上的第三硅半导体层;形成在第三硅半导体层上的第四硅半导体层;以及形成在第四硅半导体层上的第二电极。

[0012] 另外,本说明书等中的“第一”、“第二”等序数词是为了避免构成要素的混淆而附记的,而不是用于在顺序或数目方面上进行限制。

[0013] 另外,本说明书所公开的本发明的另一个方式是一种光电转换装置,该光电转换装置的特征在于,包括:结晶硅衬底;部分性地形成在结晶硅衬底的一个表面上的第一硅半

导体层;形成在第一硅半导体层上的第二硅半导体层;形成在第二硅半导体层上的第一电极;覆盖结晶硅衬底的一个表面以及形成在该表面上的层叠体的透光半导体层;形成在结晶硅衬底的另一个表面上的第三硅半导体层;形成在第三硅半导体层上的第四硅半导体层;以及形成在第四硅半导体层上的第二电极。

[0014] 另外,本说明书所公开的本发明的另一个方式是一种光电转换装置,该光电转换装置的特征在于,包括:结晶硅衬底;形成在结晶硅衬底的一个表面上的第一硅半导体层;部分性地形成在第一硅半导体层上的第二硅半导体层;形成在第二硅半导体层上的第一电极;覆盖第一硅半导体层以及形成在该硅半导体层上的层叠体的透光半导体层;形成在结晶硅衬底的另一个表面上的第三硅半导体层;形成在第三硅半导体层上的第四硅半导体层;以及形成在第四硅半导体层上的第二电极。

[0015] 上述第一硅半导体层及第三硅半导体层可以使用i型导电型的硅半导体层。

[0016] 另外,优选上述结晶硅衬底的导电型为n型,第二硅半导体层的导电型为p型。另外,优选第四硅半导体层的导电型为n型且其载流子浓度高于结晶硅衬底的载流子浓度。另外,透光半导体层优选为p型。

[0017] 上述透光半导体层可以使用由有机化合物及无机化合物形成的层。

[0018] 上述无机化合物优选为属于元素周期表中第4族至第8族的金属的氧化物。具体而言,可以使用氧化钒、氧化铌、氧化钽、氧化铬、氧化钼、氧化钨、氧化锰或氧化铈等。

[0019] 另外,作为上述有机化合物,可以使用芳香胺化合物、唑啉衍生物、芳香烃、包含二苯并呋喃骨架或二苯并噻吩骨架的杂环化合物中的任一种。另外,上述有机化合物也可以为高分子化合物。

[0020] 另外,也可以形成接触于上述透光半导体层的透光导电膜。

[0021] 另外,优选第二硅半导体层的载流子浓度高于上述透光半导体层的载流子浓度。

[0022] 另外,还可以构成为用透光导电膜代替第四硅半导体层。

[0023] 通过使用本发明的一个方式,可以减少窗层中的光吸收损失,从而可以提供转换效率高的光电转换装置。

附图说明

[0024] 图1为说明本发明的一个方式的光电转换装置的截面图;

[0025] 图2为说明本发明的一个方式的光电转换装置的截面图;

[0026] 图3为说明本发明的一个方式的光电转换装置的截面图;

[0027] 图4为说明本发明的一个方式的光电转换装置的截面图;

[0028] 图5为说明本发明的一个方式的光电转换装置的截面图;

[0029] 图6为说明本发明的一个方式的光电转换装置的制造方法的工序截面图;

[0030] 图7为说明本发明的一个方式的光电转换装置的制造方法的工序截面图;

[0031] 图8为说明形成于样品表面的凹凸的SEM照片;

[0032] 图9为说明样品的反射率的图。

[0033] 附图标号说明

[0034] 100 结晶硅衬底;111 第一硅半导体层;112 第二硅半导体层;113 第三硅半导体层;114 第四硅半导体层;150 透光半导体层;160 透光导电膜;170 第一电极;190 第二电

极。

具体实施方式

[0035] 以下使用附图详细地说明本发明的实施方式。但是,本发明不局限于以下的说明,只要是本领域的技术人员就容易理解一个事实就是其形态和细节可以作各种各样的变换。另外,本发明不应该被解释为仅限于以下所示的实施方式的记载内容。此外,在用于说明实施方式的所有附图中,使用相同的标号来表示相同的部分或具有相同功能的部分,而省略其重复说明。

[0036] 实施方式1

[0037] 在本实施方式中,对本发明的一个方式中的光电转换装置及其制造方法进行说明。

[0038] 图1A为本发明的一个方式中的光电转换装置的截面图。该光电转换装置构成为包括:结晶硅衬底100;形成在该结晶硅衬底的一个表面上的第一硅半导体层111、透光半导体层150、第二硅半导体层112及第一电极170;以及形成在该结晶硅衬底的另一个表面上的第三硅半导体层113、第四硅半导体层114及第二电极190。另外,第一电极170为栅电极(grid electrode)并且第一电极170一侧成为受光面。另外,也可以设第二电极190为栅电极,采用双面都为受光面的结构。

[0039] 另外,图1A示出对结晶硅衬底的表面及背面进行了凹凸加工的例子。入射光在进行了凹凸加工的表面上多重反射,且光倾斜地进行到光电转换区内,因此光路长度增大。另外,也可以产生背面反射光在表面全反射的所谓陷光效果(light trapping effect)。

[0040] 另外,也可以如图1B所示那样采用只对表面和背面中的任一方进行凹凸加工的结构。经过凹凸加工结晶硅衬底的表面积增大,可获得上述光学效果,另一方面会导致表面缺陷的绝对量增大。因此,实施者应考虑光学效果与表面缺陷量的平衡以能够获得更好的电特性的方式决定结构。

[0041] 另外,还可以构成为在上述凹凸表面上设置更细小的凹凸(周期为 $1\mu\text{m}$ 以下)。图8A是具有上述凹凸的样品A的SEM照片,图8B是在该凹凸表面上形成细小的凹凸的样品B的SEM照片。另外,图8A和图8B的SEM照片是将各样品倾斜30度拍摄的照片。

[0042] 图9示出上述样品A及样品B的表面反射率的测量结果。样品A在300nm至1200nm的波长区域中,在短波长侧及长波长侧呈现高反射率,该波长区域中的最小值为10%左右。另一方面,样品B在整个该波长区域中反射率下降,尤其在300nm至1000nm的波长区域中反射率变为3%左右。因此,通过将样品B的结构用于光电转换装置,表面反射率降低,由此可以提高该光电转换装置的电特性。

[0043] 另外,虽然在本实施方式中说明了这样的例子,其中通过组合样品B的结构与形成在该结构上的电场形成用透光半导体层,使表面的光反射及吸收降低来提高光电转换装置的电特性,但是样品B的结构不局限于与透光半导体层的组合,通过与电场形成用硅半导体层组合也可以起到降低反射率的优良作用效果。

[0044] 为了将硅表面形成为上述周期为 $1\mu\text{m}$ 以下的凹凸,例如可以对硅表面照射波长为1030nm的脉冲激光。此时,以激光的照射间距成为 $1\mu\text{m}$ 以下的方式对激光的扫描速度和振荡频率进行调整。例如,可以使用脉冲宽度为1psec且波长为1030nm的YAG激光器,以振荡频率

10kHz、扫描速度10mm/sec对硅表面进行加工。另外,当照射间距低于 $0.1\mu\text{m}$ 时凹凸的高低差过小而导致反射率上升。因此,优选凹凸的周期为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $1\mu\text{m}$ 以下。另外,为了进一步降低反射率,优选凹凸的高低差也为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $1\mu\text{m}$ 以下。

[0045] 由于第一硅半导体层111及第三硅半导体层113为包含氢的缺陷少的i型半导体层,可以填补结晶硅衬底100表面的缺陷。另外,在本说明书中,在本说明书中,i型半导体不仅是指费米能级位于带隙的中间的所谓本征半导体,还指半导体中包含的赋予p型的杂质和赋予n型的杂质的浓度各为 $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 以下且与暗电导率相比光电导率较高的半导体。该i型硅半导体也可以包含周期表第13族或第15族的元素作为杂质。

[0046] 结晶硅衬底100具有一导电型,透光半导体层150是具有与结晶硅衬底100的导电型相反的导电型的半导体层。因此,结晶硅衬底100与透光半导体层150之间隔着第一硅半导体层111形成有p-n结。在此,因为本发明的一个方式中的透光半导体层150具有p型导电型,所以作为结晶硅衬底100使用具有n型导电型的结晶硅衬底。

[0047] 另外,设置在背面侧的第四硅半导体层114比n型结晶硅衬底100的载流子浓度高并具有 n^+ 型导电型。因此,在结晶硅衬底100与第四硅半导体层114之间隔着第三硅半导体层113形成有 $n-n^+$ 结。即,第四硅半导体层114用作BSF(Back Surface Field:背表面场)层。利用由该 $n-n^+$ 结形成的电场,少数载流子被反弹到p-n结一侧,因此可以防止在第二电极190近旁载流子重新结合。

[0048] 另外,也可以使用n型的透光导电膜代替第四硅半导体层114。作为该透光导电膜,例如可以使用铟锡氧化物、包含硅的铟锡氧化物、包含锌的氧化铟、氧化锌、包含镓的氧化锌、包含铝的氧化锌、氧化锡、包含氟的氧化锡、包含锑的氧化锡或石墨烯等。另外,该透光导电膜不局限于单层,而也可以为不同膜的叠层。该透光导电膜不仅用作电场形成层还能够增强到达第二电极190的光的反射。

[0049] 本发明的一个方式中的透光半导体层150为无机化合物和有机化合物的复合材料。作为该无机化合物可以使用过渡金属氧化物,尤其是优选使用属于元素周期表中的第4族至第8族的金属的氧化物。具体而言,可以使用氧化钒、氧化铌、氧化钽、氧化铬、氧化钼、氧化钨、氧化锰、氧化镨等。其中,特别是氧化钼在大气中也稳定,吸湿性低,容易处理,所以是优选的。

[0050] 另外,作为上述有机化合物,可以使用各种化合物,诸如芳香胺化合物、唑啉衍生物、芳香烃、包含二苯并呋喃骨架或二苯并噻吩骨架的杂环化合物等。上述有机化合物也可以为高分子化合物(包括低聚物、树枝状聚合物)。另外,作为用于复合材料的有机化合物,使用空穴传输性高的有机化合物。具体而言,优选使用具有 $10^{-6} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上的空穴迁移率的物质。但是,只要是其空穴传输性高于电子传输性的物质,就可以使用上述以外的物质。

[0051] 上述过渡金属氧化物具有电子接受性,并且其与空穴传输性高的有机化合物的复合材料的载流子密度高且呈现p型半导体特性。另外,该复合材料具有其透射率在从可见光区到红外区的广泛波长范围内高的特性。另外,由于该复合材料的折射率与ITO等透光导电膜相近,通过适当地调节膜厚度可以将其用作防反射膜。

[0052] 另外,因为该复合材料稳定,不会在结晶硅衬底100与透光半导体层150的界面产生氧化硅,由此可以降低界面缺陷,从而可以提高载流子的寿命。

[0053] 通过试验确认到如下事实,即在使该复合材料在n型单晶硅衬底的双面上成膜且

用作钝化膜时,在将4-苯基-4'-(9-苯基芴-9-基)三苯胺(简称:BPAFLP)用作有机化合物并将氧化钼(VI)用作无机化合物的情况下,载流子的寿命为700 μ sec以上,而在将4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(简称:NPB)用作有机化合物并将氧化钼(VI)用作无机化合物的情况下,载流子的寿命为400 μ sec以上。另外,在不形成有钝化膜的n型单晶硅衬底的寿命为大约40 μ sec,而通过溅射法在该单晶硅衬底的双面上使铟锡氧化物(ITO)成膜时的寿命为大约30 μ sec。

[0054] 在现有的光电转换装置中,因为将形成在结晶硅衬底的表层上的杂质层用作窗层,所以窗层具有与光吸收区大致相等的光吸收特性,该光吸收区与p-n接合面相比位于背面电极一侧。虽然在该窗层中也产生光载流子,但是少数载流子的寿命短,不能作为电流取出,因此窗层中的光吸收为大损失。

[0055] 在本发明的一个方式中,通过将该具有透光性的该复合材料用于将n型结晶硅衬底用作光吸收层的光电转换装置的窗层,可以降低窗层中的光吸收损失,从而可以在光吸收区中高效地进行光电转换。另外,如上所述,该复合材料钝化硅表面的效果非常高。因此,可以提高光电转换装置的转换效率。

[0056] 另外,在本发明的一个方式中,优选第二硅半导体层112的导电型为比透光半导体层150的载流子浓度高的p⁺型。通过使第二硅半导体层112的导电型为p⁺型,可以降低第一电极170与透光半导体层150之间的接触电阻。另外,由于第二硅半导体层112仅在形成于受光面一侧的栅电极的第一电极170下方部分性地形成在结晶硅衬底100上,因此可以不考虑因第二硅半导体层112引起的光吸收的损失。

[0057] 另外,也可以如图2所示那样,在结晶硅衬底100上形成由第一硅半导体层111、第二硅半导体层112及第一电极170构成的叠层,并以覆盖受光面一侧(即,结晶硅衬底100、第一硅半导体层111、第二硅半导体层112及第一电极170)的方式形成透光半导体层150。通过采用该结构,可以提高形成于接合部的内部电场,由此可以提高填充因子及开路电压。

[0058] 另外,也可以如图3所示那样,在结晶硅衬底100上形成第一硅半导体层111,在第一硅半导体层111上形成由第二硅半导体层112及第一电极170构成的叠层,并以覆盖受光面一侧(即,结晶硅衬底100、第一硅半导体层111、第二硅半导体层112及第一电极170)的方式形成透光半导体层150。通过采用该结构,可以综合地产生提高内部电场的效果以及降低结晶硅衬底的表面缺陷的效果,由此可以提高开路电压。

[0059] 另外,也可以如图4所示那样,以接触于透光半导体层150的方式设置透光导电膜160。通过设置透光导电膜160,可以降低透光半导体层150中的电阻损失。另外,图4的结构仅为一个例子,也可以采用透光导电膜160不与第一电极170接触的结构。另外,也可以在透光半导体层150与第二硅半导体层112之间设置透光导电膜160。

[0060] 另外,也可以如图5所示那样,在第四硅半导体层114与第二电极190之间设置透光导电膜160。通过设置该透光导电膜160,在该透光导电膜与第二电极190之间产生双折射率大的界面,由此可以提高反射率。因此,可以提高结晶硅衬底内的实际的光路长度,由此可以提高短路电流。

[0061] 另外,可以任意综合图1A、图1B、图2、图3、图4及图5所示的各结构。

[0062] 接着,使用图6及图7说明图1A所示的光电转换装置的制造方法。

[0063] 作为能够用于本发明的一个方式的结晶硅衬底100,可以使用具有n型导电型的单

晶硅衬底或多晶硅衬底。对这些结晶硅衬底的制造方法没有特别的限制。在本实施方式中，使用通过MCZ(Magnetic Czochralski:磁场直拉)法制造的在表面具有(100)面的单晶硅衬底。

[0064] 接着，对结晶硅衬底100的表面和背面进行凹凸加工(参照图6A)。另外，这里以上面所述的使用在表面具有(100)面的单晶硅衬底的情况为例，对凹凸的加工方法进行说明。当作为结晶硅衬底100使用多晶硅衬底时，可以使用干法蚀刻等进行凹凸加工。

[0065] 当初期的单晶硅衬底为仅经过切割加工的衬底时，通过湿法蚀刻工序从单晶硅衬底的表面去除残留的10至20 μm 的损伤层。作为蚀刻液可以使用较高浓度的碱溶液，例如，10至50%的氢氧化钠水溶液或相同浓度的氢氧化钾水溶液。或者，还可以使用氢氟酸与硝酸的混合酸或对它们混合了醋酸的混合酸。

[0066] 接着，通过酸清洗去除附着于去除了损伤层之后的单晶硅衬底表面的杂质。作为酸，例如可以使用0.5%氢氟酸与1%过氧化氢的混合液(FPM)等。或者也可以进行RCA清洗等。另外，也可以省略该酸清洗工序。

[0067] 在利用结晶硅的碱溶液的蚀刻中，利用相对于面方位的蚀刻速度的不同来形成凹凸。作为蚀刻液可以使用较低浓度的碱溶液，例如1至5%的氢氧化钠水溶液或相同浓度的氢氧化钾水溶液，优选添加有几%的异丙醇。将蚀刻液的温度设定为70℃至90℃，将单晶硅衬底浸渍于蚀刻液中30至60分钟。通过该处理，可以在单晶硅衬底表面形成由微细的大致为四角锥形的多个凸部及由相邻的凸部间形成的凹部构成的凹凸。

[0068] 接着，在上述形成凹凸的蚀刻工序中在硅的表层形成有不均匀的氧化层，所以去除氧化层。另外，由于该氧化物层中容易残存有碱溶液的成分，去除残存的碱溶液成分也是目的之一。当碱金属例如Na离子、K离子侵入到硅中时硅的寿命发生劣化，导致光电转换装置的电特性明显下降。另外，可以使用1%至5%的稀氢氟酸去除该氧化层。

[0069] 接着，优选使用混合了氢氟酸和硝酸的混合酸或对它们混合了醋酸的混合酸对单晶硅衬底的表面进行蚀刻，来去除金属成分等杂质。通过混合醋酸，可以得到维持硝酸的氧化力且使蚀刻工序稳定的效果以及调节蚀刻速度的效果。例如，可以将各酸的体积比率设定为氢氟酸(大约50%):硝酸(60%以上):醋酸(90%以上)=1:(1.5至3):(2至4)。另外，在本说明书中，将氢氟酸、硝酸及醋酸的混合酸液称为氢氟硝酸醋酸(HF-nitric-acetic acid)。另外，在使用该氢氟硝酸醋酸的蚀刻工序中，使凸部的顶点的截面中的角度朝变大的方向变化，而表面积减小，由此可以降低表面缺陷的绝对量。另外，当进行使用该氢氟硝酸醋酸的蚀刻时，可以省略上述使用稀氢氟酸去除氧化层的工序。根据上述工序可以在单晶硅衬底表面形成凹凸。

[0070] 接着，在经过适当的清洗后，利用等离子体CVD法在结晶硅衬底100的与受光面相反一侧的表面上形成第三硅半导体层113。第三硅半导体层113的厚度优选为3nm以上且50nm以下。在本实施方式中，第三硅半导体层为i型的非晶硅，膜厚度为5nm。另外，作为第三硅半导体层也可以使用i型的微晶硅。

[0071] 作为第三硅半导体层113的成膜条件，可举出以下的一个例子：对反应室引入流量为5sccm以上且200sccm以下的甲硅烷，将反应室内的压力设定为100Pa以上且200Pa以下，将电极间隔设定为10mm以上且40mm以下，并将以阴极的面积为基准的电力密度设定为8mW/cm²以上且120mW/cm²以下。

[0072] 接着,在第三硅半导体层113上形成第四硅半导体层114(参照图6B)。优选将第四硅半导体层114的厚度设定为3nm以上且50nm以下。在本实施方式中,第四硅半导体层114为n型微晶硅或非晶硅,膜厚度为10nm。

[0073] 作为第四硅半导体层114的成膜条件,例如可以举出以下的例子:将甲硅烷与氢基磷化氢(0.5%)以1:(1至50)的流量比引入反应室,将反应室内的压力设定为100Pa以上且200Pa以下,将电极间隔设定为10mm以上且40mm以下,将以阴极的面积为基准的电力密度设定为8mW/cm²以上且120mW/cm²以下,并将衬底温度设定为150℃以上且300℃以下。

[0074] 接着,利用等离子体CVD法在结晶硅衬底100的成为受光面一侧的表面上形成第一硅半导体层111。优选将第一硅半导体层111的厚度设定为3nm以上且50nm以下,在本实施方式中,第一硅半导体层111为i型的非晶硅,膜厚度为5nm。另外,作为第一硅半导体层111,也可以使用i型的微晶硅。第一硅半导体层111可以在与第三硅半导体层113相同的成膜条件下形成。

[0075] 接着,在第一硅半导体层111上形成透光半导体层150。透光半导体层150通过上述无机化合物及有机化合物的共蒸镀法形成。共蒸镀法是一种蒸镀法,其中在一个处理室内从多个蒸发源同时进行蒸镀。优选在减压气氛下进行成膜。减压气氛可以通过利用真空排气单元以使真空度在 5×10^{-3} Pa以下,优选为 10^{-4} Pa至 10^{-6} Pa左右的范围内的方式对成膜室内进行真空排气而获得。

[0076] 在本实施方式中,通过共蒸镀BPAFLP及氧化钼(VI)形成透光半导体层150。将其厚度设定为50nm,并且调节BPAFLP和氧化钼的比例使得重量比为2:1(= BPAFLP:氧化钼)。

[0077] 接着,在透光半导体层150上形成第二硅半导体层112(参照图6C)。优选将第二硅半导体层112的厚度设定为3nm以上且50nm以下。在本实施方式中,第二硅半导体层112为p型的微晶硅或非晶硅,膜厚度为10nm。

[0078] 作为第二硅半导体层112的成膜条件,例如可以举出以下的例子:将甲硅烷与氢基二硼烷(0.1%)以1:(2至50)的流量比引入反应室,将反应室内的压力设定为100Pa以上且200Pa以下,将电极间隔设定为8mm以上且40mm以下,将以阴极的面积为基准的电力密度设定为8mW/cm²以上且50mW/cm²以下,并将衬底温度设定为150℃以上且300℃以下。

[0079] 另外,虽然在本实施方式中作为第一硅半导体层111、第二硅半导体层112、第三硅半导体层113及第四硅半导体层114的成膜所使用的电源,使用频率为13.56MHz的RF电源,但是也可以使用27.12MHz、60MHz或100MHz的RF电源。此外,除了通过连续放电,还可以通过脉冲放电进行成膜。通过进行脉冲放电,可以提高膜质量并减少气相中产生的粒子。

[0080] 此外,设置于结晶硅衬底100的表面和背面上的膜的形成顺序不限于上述方法,只要能形成图6C所示的结构即可。例如,也可以形成第三硅半导体层113,并在形成第四硅半导体层114之前形成第一硅半导体层111。

[0081] 接着,在第四硅半导体层114上形成第二电极190(参照图7A)。第二电极190可以使用银、铝、铜等低电阻金属且可通过溅射法或真空蒸镀法等来形成。或者,也可以使用丝网印刷法且利用银膏、铜膏等包含导电材料的树脂(以下,导电树脂)来形成。

[0082] 接着,在第二硅半导体层112上形成第一电极170(参照图7B)。第一电极170为栅电极,优选使用银膏、铜膏、镍膏、钼膏等导电树脂且利用丝网印刷法形成。另外,第二电极190也可以为层叠银膏和铜膏等来形成的不同材料的叠层。

[0083] 接着,以第一电极170为掩模对第二硅半导体层112进行蚀刻,来形成仅在第一电极170的下部残留有第二硅半导体层112的结构(参照图7C)。可以使用公知的方法进行该蚀刻。由于第二硅半导体层112与透光半导体层150的组成为大不相同的材料,由此可以进行选择比高的蚀刻。

[0084] 另外,可以通过在结晶硅衬底100上形成第一硅半导体层111、第二硅半导体层112及第一电极170之后利用公知的方法对第一硅半导体层111及第二硅半导体层112进行蚀刻,然后以覆盖受光面的方式形成透光半导体层150,来形成图2的结构的光电转换装置。

[0085] 另外,可以通过在结晶硅衬底100上形成第一硅半导体层111、第二硅半导体层112及第一电极170之后使用公知的方法仅对第二硅半导体层112进行蚀刻,然后以覆盖受光面的方式形成透光半导体层150,来形成图3的结构的光电转换装置。

[0086] 另外,为了形成图4的结构的光电转换装置,在图1A的结构中以覆盖受光面的方式形成透光导电膜,即可。作为该透光导电膜,例如可以使用铟锡氧化物、包含硅的铟锡氧化物、包含锌的氧化铟、氧化锌、包含镓的氧化锌、包含铝的氧化锌、氧化锡、包含氟的氧化锡、包含锑的氧化锡或石墨烯等。另外,该透光导电膜不局限于单层,而也可以为不同膜的叠层。例如,可以使用:铟锡氧化物和包含铝的氧化锌的叠层;或铟锡氧化物和包含氟的氧化锡的叠层等。膜厚的总厚度为10nm以上且1000nm以下。

[0087] 另外,为了形成图5的结构的光电转换装置,在图6B所示的第四硅半导体层114上形成上述材料的透光导电膜,即可。

[0088] 通过上述步骤,可以制造作为本发明的一个方式的将透光半导体层用于窗层的光电转换装置。

[0089] 本实施方式可以与其他实施方式自由地组合。

[0090] 实施方式2

[0091] 在本实施方式中,说明实施方式1所示的透光半导体层。

[0092] 作为实施方式1所示的光电转换装置中的透光半导体层150,可以使用过渡金属氧化物和有机化合物的复合材料。另外,在本说明书中,“复合”不仅是指混合两个材料,而且是指通过混合多个材料来使其处于在材料之间可以授受电荷的状态。

[0093] 作为上述过渡金属氧化物,可以使用具有电子接受性的过渡金属氧化物。具体而言,优选使用过渡金属氧化物中的属于元素周期表的第4族至第8族的金属的氧化物。尤其是,优选使用氧化钒、氧化铌、氧化钽、氧化铬、氧化钼、氧化钨、氧化锰或氧化镱,因为它们的电子接受性高。尤其是,氧化钼在大气中也稳定,吸湿性低,容易处理,所以是优选的。

[0094] 另外,作为上述有机化合物,可以使用各种化合物,诸如芳香胺化合物、咪唑衍生物、芳香烃、包含二苯并呋喃骨架或二苯并噻吩骨架的杂环化合物等。上述有机化合物也可以为高分子化合物(包括低聚物、树枝状聚合物)。另外,作为用于复合材料的有机化合物,使用空穴传输性高的有机化合物。具体而言,优选使用具有 $10^{-6}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上的空穴迁移率的物质。但是,只要是其空穴传输性高于电子传输性的物质,就可以使用上述以外的物质。

[0095] 在包含上述过渡金属氧化物和上述有机化合物的复合材料中,通过位于有机化合物的最高占据分子轨道能级(HOMO能级)的电子迁移到过渡金属氧化物的传导带,在过渡金属氧化物和有机化合物之间产生相互作用。因该相互作用,包含过渡金属氧化物和有机化合物的复合材料具有高载流子浓度且呈现p型半导体特性。

[0096] 以下,具体地举出能够用于复合材料的有机化合物。

[0097] 例如,作为能够用于复合材料的芳香胺化合物,例如可以使用NPB、N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺(简称:TPD)、4,4',4''-三(N,N-二苯基氨基)三苯胺(简称:TDATA)、4,4',4''-三[N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基]三苯胺(简称:MTDATA)、N,N'-双(螺-9,9'-二芴-2-基)-N,N'-二苯基联苯胺(简称:BSPB)等。另外,可以举出N,N'-双(4-甲基苯基)-N,N'-二苯基-对苯二胺(简称:DTDPPA)、4,4'-双[N-(4-二苯氨基苯基)-N-苯基氨基]联苯(简称:DPAB)、N,N'-双{4-[双(3-甲基苯基)氨基]苯基}-N,N'-二苯基-(1,1'-联苯)-4,4'-二胺(简称:DNTPD)、1,3,5-三[N-(4-二苯氨基苯基)-N-苯基氨基]苯(简称:DPA3B)、BPAFLP、4,4'-双[N-(9,9-二甲基芴-2-基)-N-苯基氨基]联苯(简称:DFLDPBi)等。

[0098] 作为能够用于复合材料的咔唑衍生物,具体地可以举出3-[N-(9-苯基咔唑-3-基)-N-苯基氨基]-9-苯基咔唑(简称:PCzPCA1)、3,6-双[N-(9-苯基咔唑-3-基)-N-苯基氨基]-9-苯基咔唑(简称:PCzPCA2)、3-[N-(1-萘基)-N-(9-苯基咔唑-3-基)氨基]-9-苯基咔唑(简称:PCzPCN1)等。

[0099] 另外,作为其他的能够用于复合材料的咔唑衍生物,可以使用4,4'-二(N-咔唑基)联苯(简称:CBP)、1,3,5-三[4-(N-咔唑基)苯基]苯(简称:TCPB)、9-[4-(N-咔唑基)苯基]-10-苯基蒽(简称:CzPA)、1,4-双[4-(N-咔唑基)苯基]-2,3,5,6-四苯基苯等。

[0100] 作为能够用于复合材料的芳香烃,例如可以举出2-叔丁基-9,10-二(2-萘基)蒽(简称:t-BuDNA)、2-叔丁基-9,10-二(1-萘基)蒽、9,10-双(3,5-二苯基苯基)蒽(简称:DPPA)、2-叔丁基-9,10-双(4-苯基苯基)蒽(简称:t-BuDBA)、9,10-二(2-萘基)蒽(简称:DNA)、9,10-二苯基蒽(简称:DPAnth)、2-叔丁基蒽(简称:t-BuAnth)、9,10-双(4-甲基-1-萘基)蒽(简称:DMNA)、9,10-双[2-(1-萘基)苯基]-2-叔丁基蒽、9,10-双[2-(1-萘基)苯基]蒽、2,3,6,7-四甲基-9,10-二(1-萘基)蒽、2,3,6,7-四甲基-9,10-二(2-萘基)蒽、9,9'-联二蒽、10,10'-二苯基-9,9'-联二蒽、10,10'-双(2-苯基苯基)-9,9'-联二蒽、10,10'-双[(2,3,4,5,6-五苯基)苯基]-9,9'-联二蒽、蒽、并四苯、红荧烯、二萘嵌苯、2,5,8,11-四(叔丁基)二萘嵌苯等。另外,也可以使用并五苯、晕苯等。像这样,更优选使用其空穴迁移率为 $1 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上且其碳数为14至42的芳香烃。

[0101] 能够用于复合材料的芳香烃也可以具有乙烯基骨架。作为具有乙烯基的芳香烃,例如可以举出4,4'-双(2,2-二苯基乙烯基)联苯(简称:DPVBi)、9,10-双[4-(2,2-二苯基乙烯基)苯基]蒽(简称:DPVPA)等。

[0102] 另外,能够用于复合材料的有机化合物也可以为包含二苯并呋喃骨架或二苯并噻吩骨架的杂环化合物。

[0103] 另外,能够用于复合材料的有机化合物也可以为高分子化合物,例如也可以使用聚(N-乙烯基咔唑)(简称:PVK)、聚(4-乙烯基三苯胺)(简称:PVTPA)、聚[N-(4-{N'-[4-(4-二苯基氨基)苯基]苯基-N'-苯基氨基}苯基)甲基丙烯酰胺](简称:PTPDMA)、聚[N,N'-双(4-丁基苯基)-N,N'-双(苯基)联苯胺](简称:Poly-TPD)等。

[0104] 因为本实施方式所示的透光半导体层在结晶硅呈现光吸收的波长范围中具有优异的透光性,所以与将硅半导体层用于窗层时相比可以形成得较厚并使其低电阻化,由此可以降低电阻损失。

[0105] 作为透光半导体层的形成方法,无论干法还是湿法都无妨,而可以使用多种方法。作为干法,例如可以举出从多个蒸发源将多个蒸镀材料汽化来进行成膜的共蒸镀法等。另外,作为湿法,可以使用溶胶-凝胶法等调制包含复合材料的组成物,并使用喷墨法或旋涂法等涂敷该组成物来进行透光半导体层的成膜。

[0106] 通过将以上所说明的透光半导体层用于光电转换装置的窗层,窗层中的光吸收损失减少,从而可以提高光电转换装置的电特性。

[0107] 本实施方式可以与其他实施方式自由地组合。

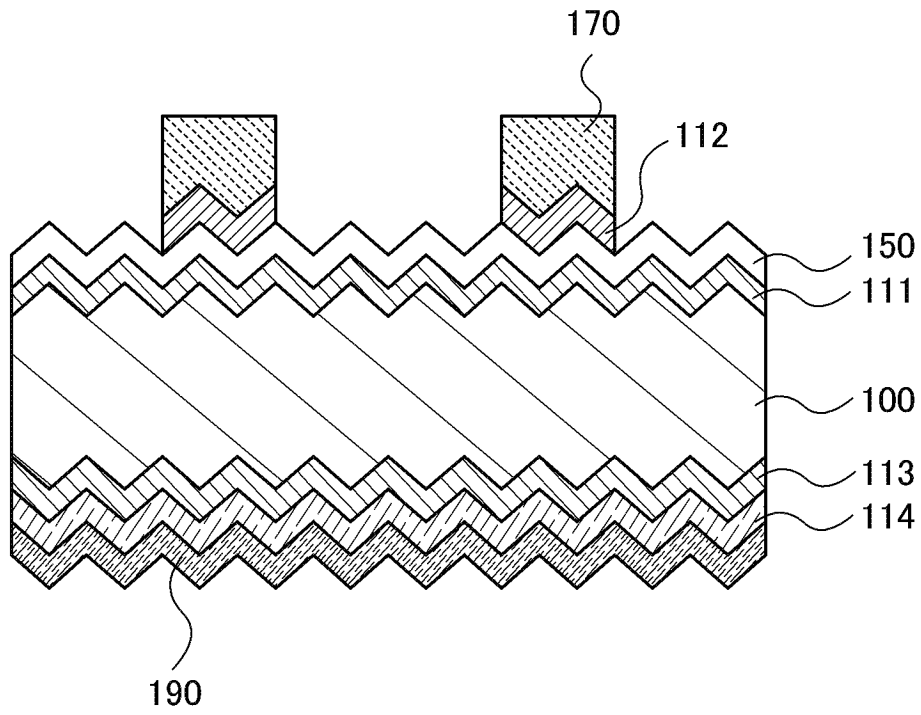


图 1A

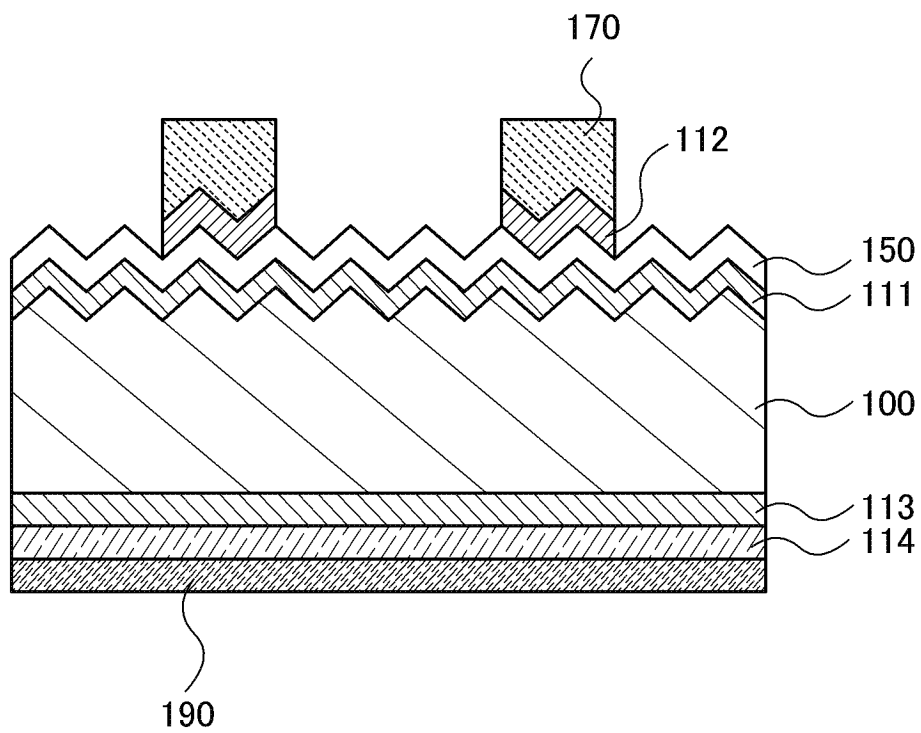


图 1B

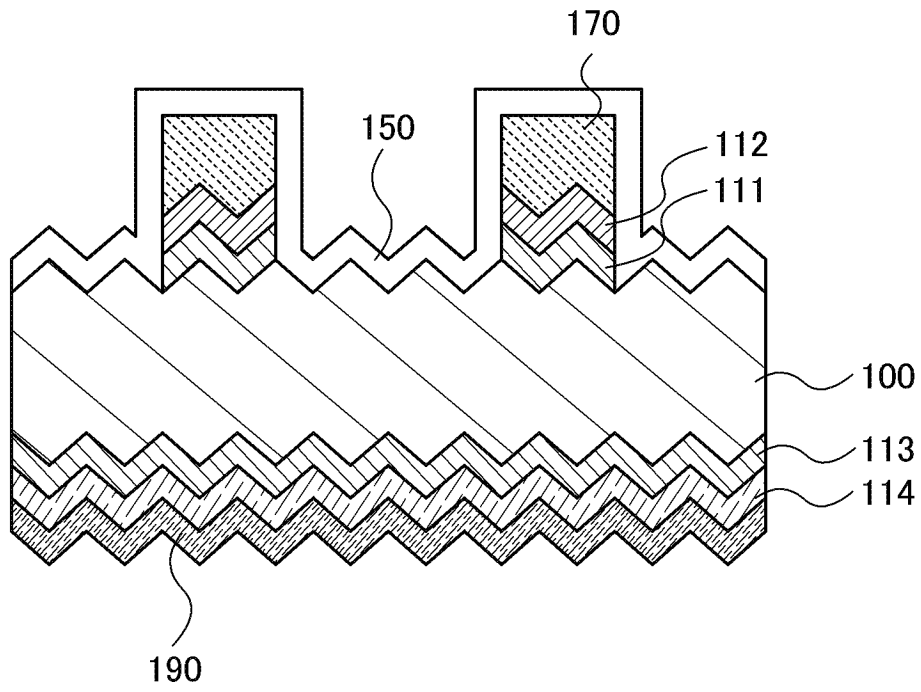


图 2

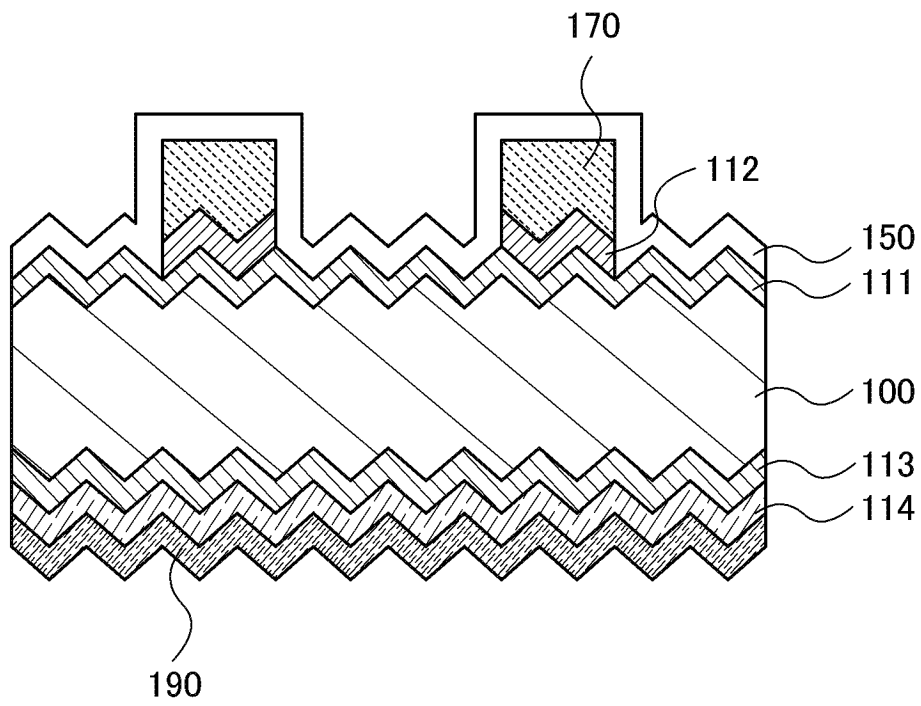


图 3

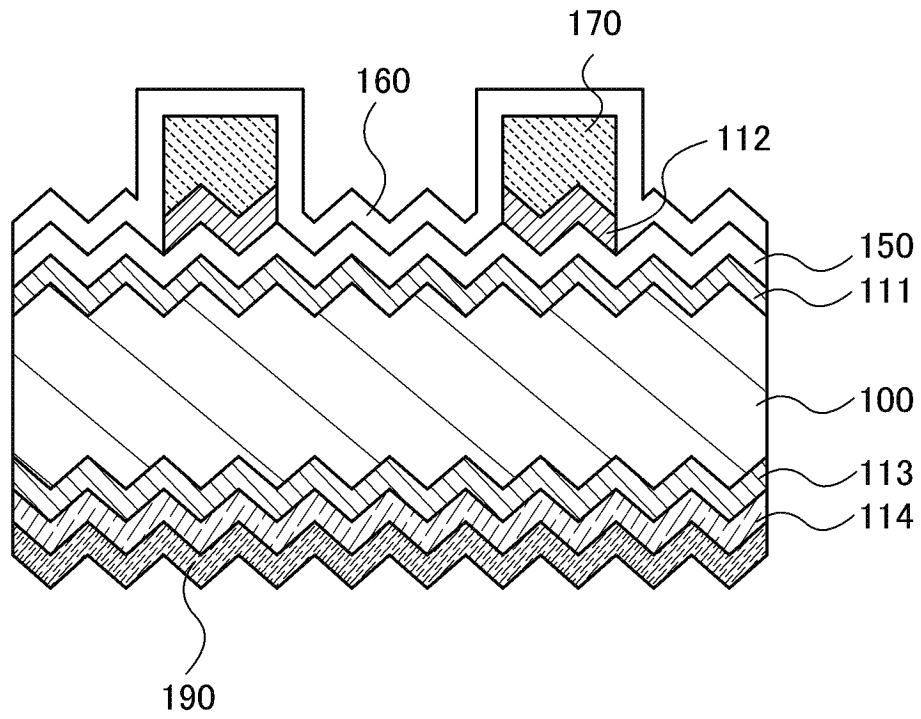


图 4

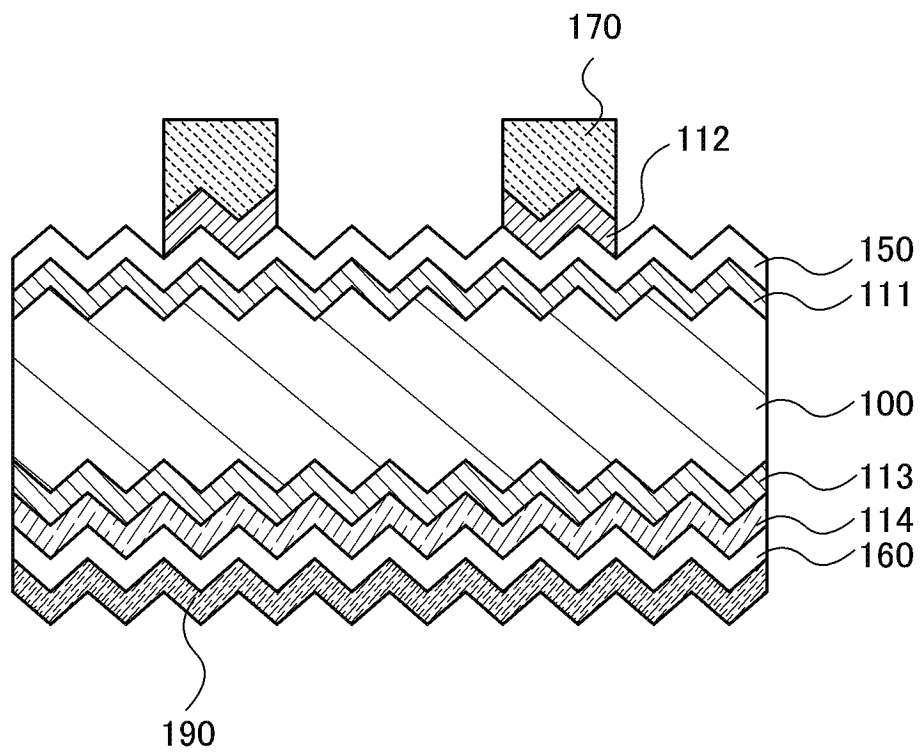


图 5

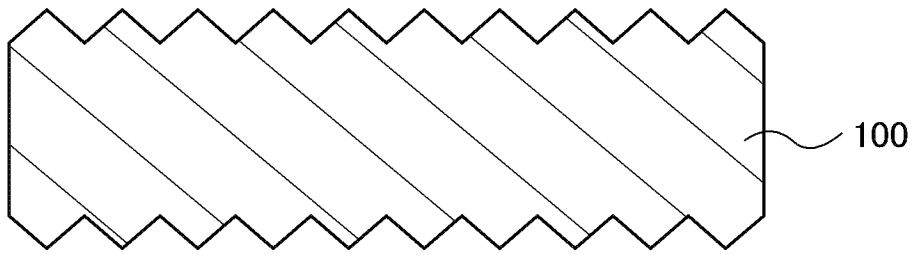


图 6A

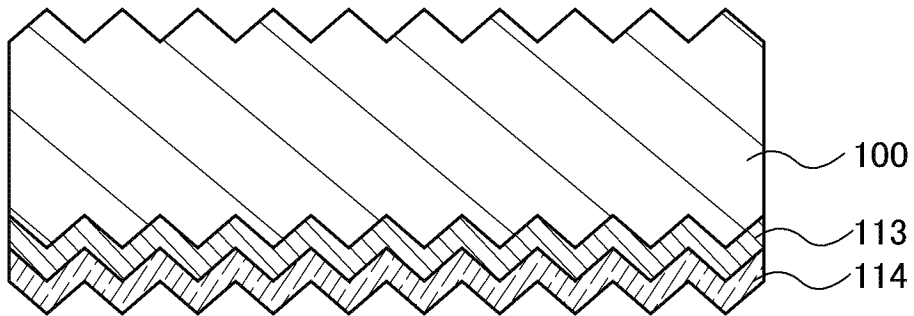


图 6B

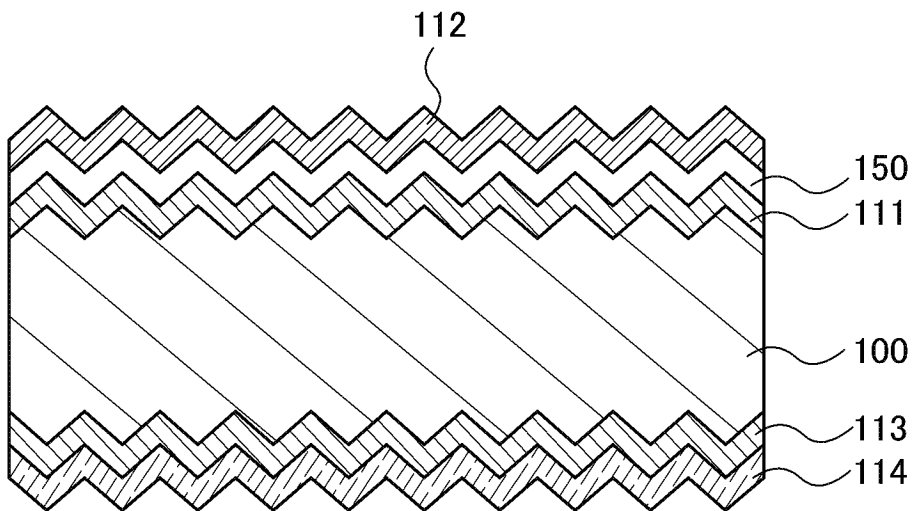


图 6C

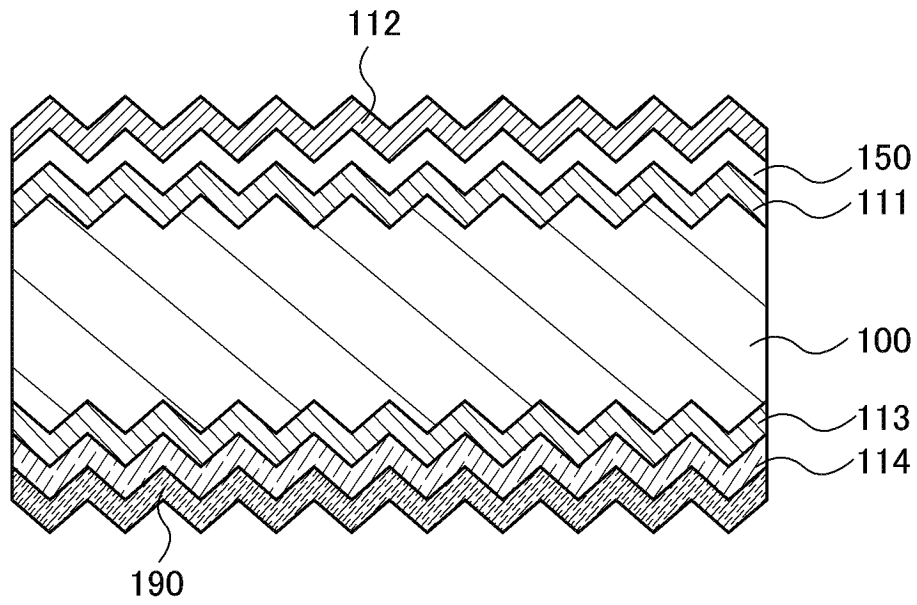


图 7A

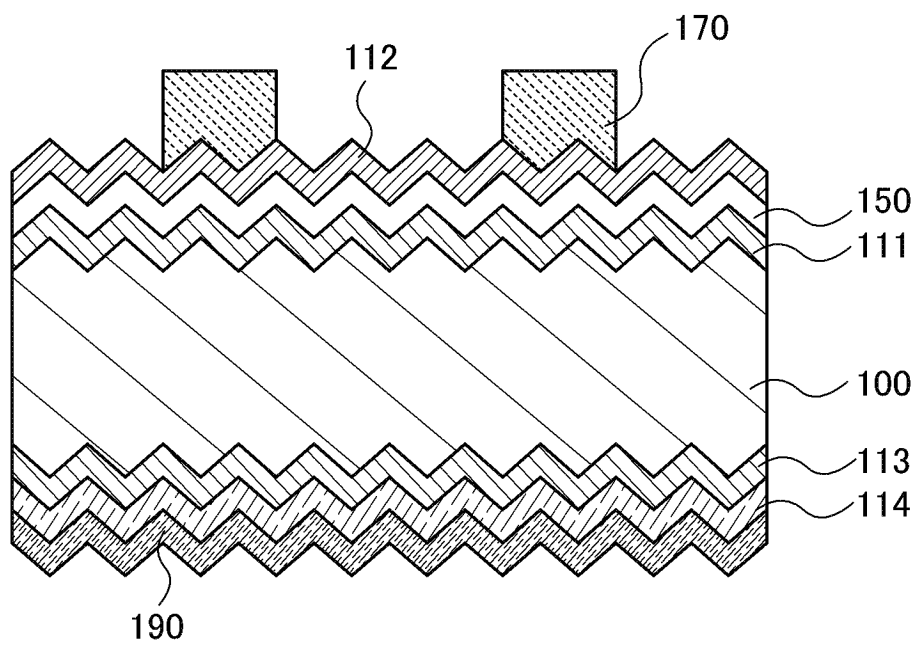


图 7B

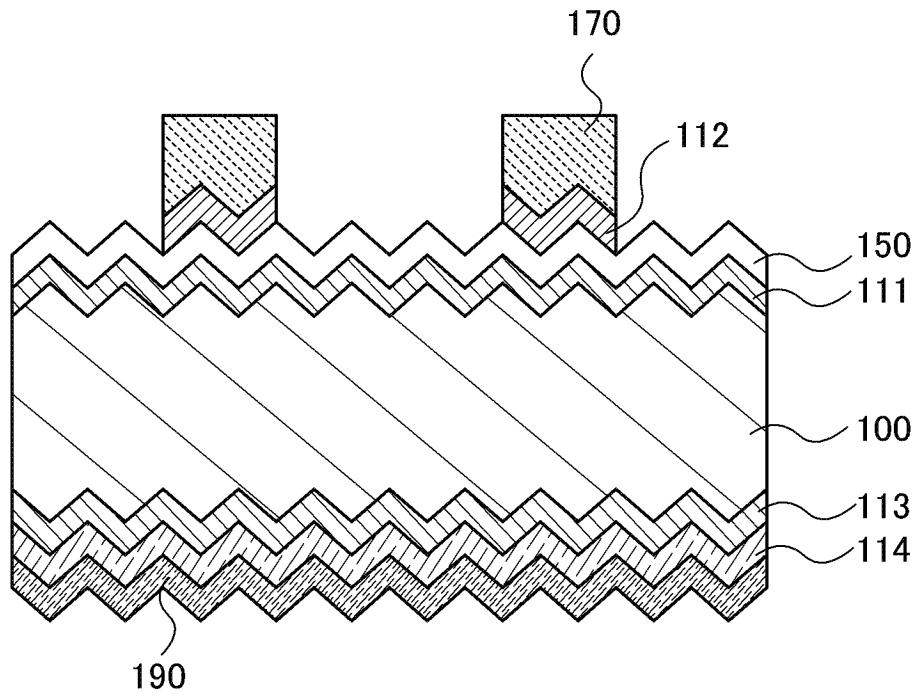


图 7C

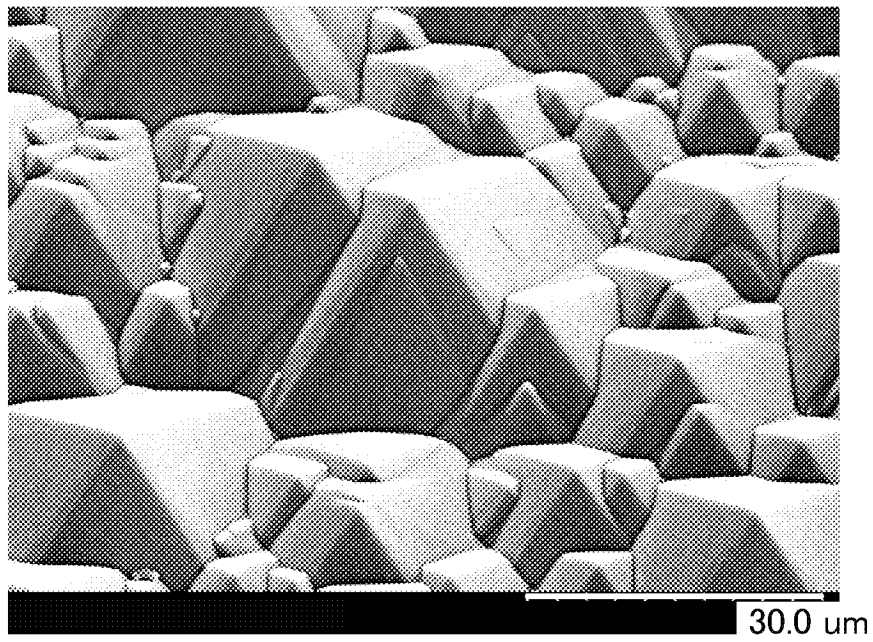


图 8A

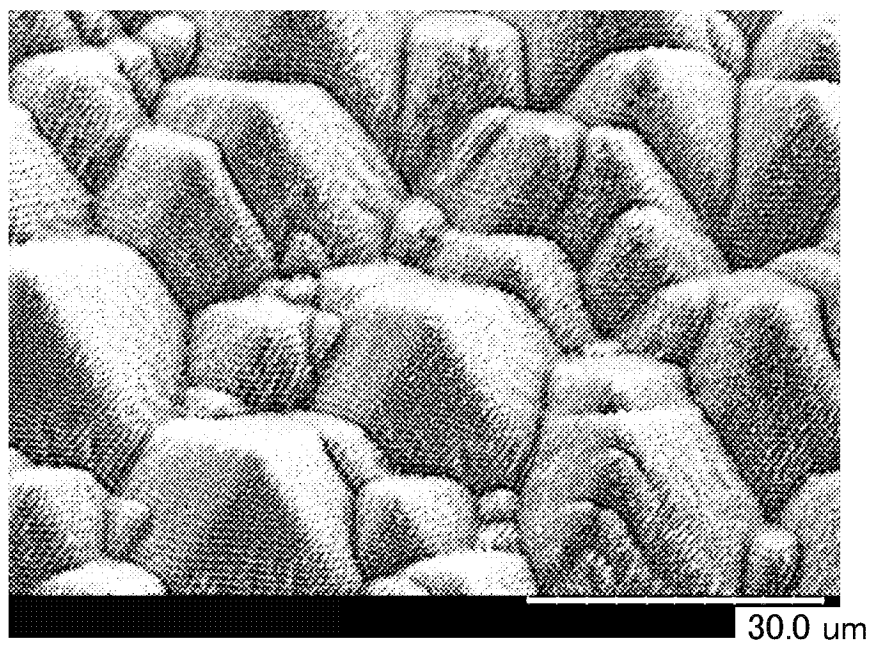


图 8B

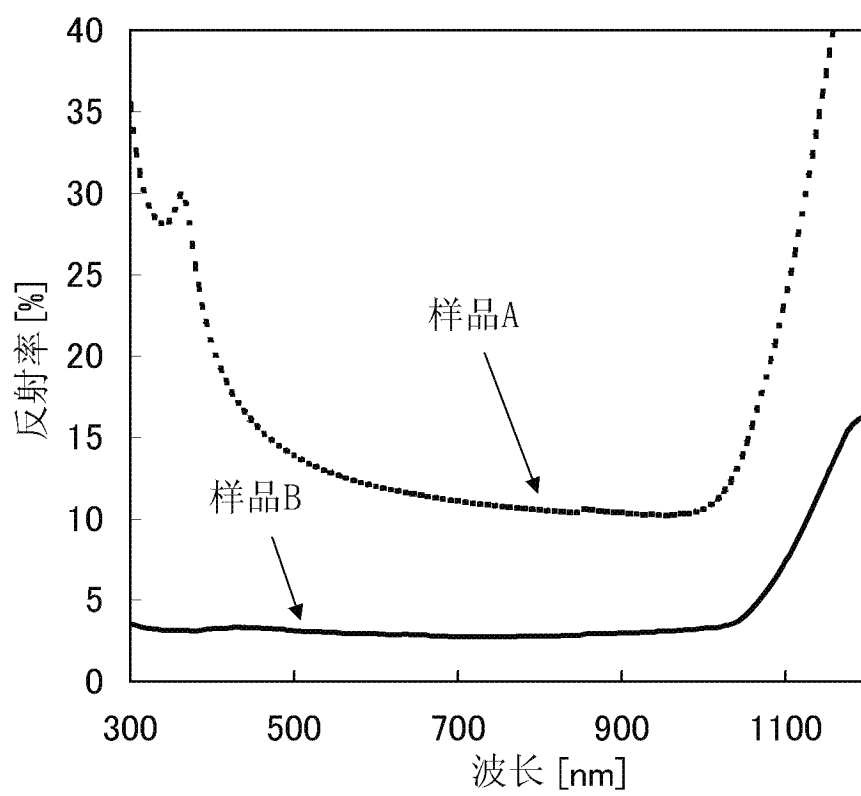


图 9