[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
**H01L 31/04**
H01L 31/08
H01L 31/18

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00128618.8

[45] 授权公告日 2005 年 11 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1229874C

[22] 申请日 2000.7.14 [21] 申请号 00128618.8

[30] 优先权

[32] 1999. 7.14 [33] JP [31] 199846/1999

[71] 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 塩崎笃志 佐野雅史 狩谷俊光
近藤隆治 东川诚

审查员 赵立杰

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

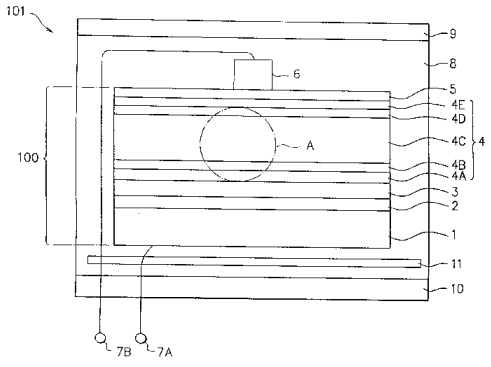
代理人 王以平

权利要求书 2 页 说明书 32 页 附图 5 页

[54] 发明名称 光电元件、其制造方法、及使用其的建筑材料和发电装置

[57] 摘要

提供一种光电元件、其制造方法、及使用其的建筑材料和发电装置，该光电元件具有层叠结构，包括按顺序叠置的不含结晶相的第一半导体层、含近球形微晶相的第二半导体层和含柱形微晶相的第三半导体层，其中，所说第三半导体层侧上的所说第二半导体层的所说近球形微晶相的平均尺寸大于所说第一半导体层侧上所说第二半导体层的所说近球形微晶相的平均尺寸。




ISSN1008-4274

1、一种光电元件，具有层叠结构，包括按顺序叠置的不含结晶相的第一半导体层、含近球形微晶相的第二半导体层和含柱形微晶相的第三半导体层，其中：所说第三半导体层一侧的所说第二半导体层的所说近球形微晶相的平均尺寸大于所说第一半导体层一侧的所说第二半导体层的所说近球形微晶相的平均尺寸。

2、根据权利要求1的光电元件，其中：所说第一半导体层、所说第二半导体层和所说第三半导体层中的每一层都以含氢的硅材料、含氢的硅锗材料、含氢的碳化硅材料或这些材料的混合材料作为主要成分。

3、根据权利要求1的光电元件，其中：在所说第二半导体层的附近，所说第三半导体层具有包含与柱形微晶相混合在一起的近球形微晶相的层区。

4、根据权利要求3的光电元件，其中所说第一半导体层、所说第二半导体层和所说第三半导体层中的每一层都以含氢的硅材料、含氢的硅锗材料、含氢的碳化硅材料或这些材料的混合材料作为主要成分。

5、一种制造光电元件的方法，包括以下步骤：

（a）在基片上形成不含结晶相但含有要求量的掺杂元素的第一半导体层，

（b）在所说第一半导体层上形成不含结晶相、也不含掺杂元素或含有微量掺杂元素的第二半导体层，以得到层状产品，

（c）利用具有 100－250mJ/cm$^2$ 的强度的激光束进行照射，从所说第二半导体层一侧对所说层状产品激光退火，只使所说第二半导体层微晶化，使之含近球形微晶相，从而使位于激光照射侧的所说近球形微晶相的平均尺寸大于位于所说第一半导体层一侧的所说近球形微晶相的平均尺寸，以及

（d）在所说被微晶化的第二半导体层上，形成含柱形微晶相的第三半导体层。

6、根据权利要求5的制造光电元件的方法，其中所说第二半导体层以30－200秒的淀积时间形成。

7、一种制造光电元件的方法，包括以下步骤：

（a）在基片上形成不含结晶相的第一半导体层；

（b）在所说第一半导体层上形成含近球形微晶相的第二半导体层；以及

（c）在所说第二半导体层上，形成含柱形微晶相的第三半导体层，

其中在所说步骤（b）形成所说第二半导体层的过程中，提高由氢气稀释的膜形成原材料的稀释比，以把包含于所说第二半导体层中的所说近球形微晶相形成为，使位于所说第三半导体层一侧的所说近球形微晶相的平均尺寸大于所说第一半导体层一侧的所说近球形微晶相的平均尺寸。

8、一种制造光电元件的方法，包括以下步骤：

（a）在基片上形成不含结晶相的第一半导体层，

（b）在所说第一半导体层上形成含近球形微晶相的第二半导体层；以及

（c）在所说第二半导体层上，形成含柱形微晶相的第三半导体层，

其中在所说步骤（b）形成所说第二半导体层的过程中，提高所说第二半导体层的形成温度，以把包含于所说第二半导体层中的所说近球形微晶相形成为，使位于所说第三半导体层一侧的所说近球形微晶相的平均尺寸大于所说第一半导体层一侧的所说近球形微晶相的平均尺寸。

9、一种建筑材料，其特征在于，具有光电元件，且所说光电元件和背面加强部件被一体密封，

所说光电元件包括按顺序叠置的不含结晶相的第一半导体层、含近球形微晶相的第二半导体层和含柱形微晶相的第三半导体层，其中：所说第三半导体层一侧的所说第二半导体层的所说近球形微晶相的平均尺寸大于所说第一半导体层一侧的所说第二半导体层的所说近球形微晶相的平均尺寸。

10、一种发电装置，包括光电元件和用于将所说光电元件产生的功率转换成预定功率的功率转换器，

所说光电元件包括按顺序叠置的不含结晶相的第一半导体层、含近球形微晶相的第二半导体层和含柱形微晶相的第三半导体层，其中：所说第三半导体层一侧的所说第二半导体层的所说近球形微晶相的平均尺寸大于所说第一半导体层一侧的所说第二半导体层的所说近球形微晶相的平均尺寸。

# 光电元件、其制造方法、及使用其的建筑材料和发电装置

## 技术领域

本发明涉及微晶系列光电元件，该光电元件具有高光电转换效率，能够用其制造例如高性能太阳能电池、高性能光敏器件等高性能半导体器件，特别是所说太阳能电池甚至在长时间连续用于户外时也能稳定地呈现太阳能电池特性不退化。本发明还涉及制造所说光电元件的方法。本发明还涉及使用所说光电元件的建筑材料，和使用所说光电元件的太阳光发电装置。

## 背景技术

各种光电元件不仅已用作电设备的独立电源，而且还已用作日常电源系统的替代能源。然而，就用作日常电源系统的替代能源的光电元件而言，在产生单位数量的电力所花的成本方面，它们仍不能令人满意。关于这一点，为了开发出先进的光电元件，人们进行了各种研究。例如，特别关于在光电转换中担当重要角色的材料，已进行了结晶型光电元件、薄膜型光电元件等的技术研究和开发。结晶型光电元件是指具有包括单晶硅半导体材料或多晶硅半导体材料的光电转换部件的光电元件。薄膜型光电元件是指具有包括例如非晶硅半导体材料和非晶硅－锗半导体材料等含非晶硅半导体材料、例如微晶硅半导体材料和微晶硅－锗半导体材料等含微晶硅的半导体材料、非晶或微晶碳化硅半导体材料、或化合物半导体材料的光电转换部件的光电元件。关于这种含微晶硅的半导体材料，尽管已进行了各种研究，但与结晶或非晶半导体材料的情况一样，向实际应用的转化仍没有进展。

近来，已注意到 J.Meier 等人的报道，该报道中记载了使用微晶硅（μc-Si）半导体材料的光电元件具有良好的光电转换效率，并且没有光诱发的退化[见 J.Meier 等人，Mat. Res. Soc. Symp. Proc, 第 420 卷，第 3－14 页，1996（此后称为文献 1）]。文献 1 中，介绍了利用高频等离子 CVD 工艺制备所说光电元件（太阳能电池），其中在由用大量氢气（$H_2$）稀释的硅烷气构成的气氛中，通过供应频率为 70MHz 的 VHF（甚高频）功率，产生辉光放电，并且光电元件构成为具有 p-i-n 结，其中 i 型半导体层包括μc-Si 半导体材料。文献 1 介绍了

所说光电元件具有 7.7％的光电转换效率，并且没有观察到光诱发的退化。文献 1 还介绍了发现通过叠置一种μc-Si 半导体材料和另一种μc-Si 半导体材料制备的层叠型光电元件（太阳能电池），具有 13.1％的初始光电转换效率，和 12.4％的相对光诱发退化。

除此之外，在 K.Yamamoto 等人在 Jpn. J. Appl. Phys. 第 33 卷（1994）第 L1751－L1754 页，第 2 部分，第 12B，1994 年 12 月 15 日（此后称之为文献 2）中，介绍了一种光电元件（太阳能电池），该元件具有通过对重掺杂硼的 a-Si（非晶硅）p 型层进行准分子激光退火形成的多晶层，和通过在所说多晶层上等离子 CVD 形成的柱形μc-Si 结构。

然而，文献 1 和 2 所公开的光电元件具有下述缺点。

具体说，参考文献 1 的介绍，可以看出，没有观察到这里所公开的微晶光电元件的光诱生退化。然而，对于该没有观察到光诱生退化的光电元件，可以看出，μc-Si 有源层厚 3.6 微米，相当厚，光电元件的短路电流为 25.4mA/cm$^2$，其光电转换效很低，为 7.7％，不能令人满意。并且，还可以看出，在形成具有这种 3.6 微米大厚度的μc-Si 有源层时，由于淀积速度为 1.2 埃/秒，很慢，所以完成其形成过程要花约 8 小时。此外，对于文献 1 中所公开的层叠型微晶光电元件来说，尽管初始光电转换效率为令人满意的 13.1%，但重复使用后，光电元件不可避免地会遭受光退化，最终将导致初始光电转换效率下降。另外，显然制备这种层叠型微晶光电元件要花很长时间。

参考文献 2 的介绍，可以看出，光电元件的μc-Si 有源层厚 2 微米，光电元件的短路电流为 14.3mA/cm$^2$，其光电转换效率为 2.5%，极小。

报道文献 2 的四个人联合起来开发出了公开于文献 2 中的技术，并报道了利用等离子 CVD 形成的薄膜多晶光电元件（太阳能电池），其中有源层厚 3.5 微米，短路电流 26.12mA/cm$^2$，光电转换效率为 9.8％（见，Kenji Yamamoto 等人，第十四届欧洲光电太阳能会议，Barcelona, Spain, 1997 年 6 月 30 日至 7 月 4 日，第 1018－1021 页）。然而，所报道的该光电元件尤其在光电转换效率和生产性方面仍不够好。

发明内容

本发明的目的是消除现有技术的上述缺点，提供一种改进的微晶系列光电元件，该元件能够产生大量电流，具有高光电转换效率，还提供一种有效生产

所说光电元件的方法。

本发明再一目的是提供一种改进的微晶系列光电元件及其制造方法，所说元件甚至在半导体层较薄时，也具有令人满意的光电转换效率，并可以以高淀积速率形成半导体层，而且可以在低温下以合理的生产成本有效地制造。

本发明又一目的是提供一种改进的微晶系列光电元件、所说光电元件的制造方法、使用所说光电元件的建筑材料和使用所说光电元件的太阳发电装置，甚至在严酷环境条件下长时间连续使用时，所说光电元件也具有优异的光电特性。

本发明还有一目的是提供象上述光电元件一样的微晶系列光电元件，所说元件具有层叠结构，该结构包括按顺序叠置的不含结晶相的第一半导体层、含有近球形微晶相的第二半导体层、和含有柱形微晶相的第三半导体层，其中第三半导体层侧上的第二半导体层的近球形微晶相的平均尺寸大于第一半导体层侧上的第二半导体层的近球形微晶相的平均尺寸，如果需要，在第二半导体附近，第三半导体层可以具有含混合态的近球形微晶相和柱形微晶相的层区。

本发明中，术语“微晶相”是指微晶颗粒。术语“近球形微晶相”是指形状大致为球形包括多面球形等的微晶颗粒。“近球形微晶相的尺寸”是指所说近球形微晶颗粒的直径。术语“柱形微晶相”是指形状为柱形的微晶颗粒。

本发明的代表性方案可概括如下：

（1）一种光电元件，具有层叠结构，包括按顺序叠置的不含结晶相的第一半导体层、含近球形微晶相的第二半导体层和含柱形微晶相的第三半导体层，其中：所说第三半导体层一侧的所说第二半导体层的所说近球形微晶相的平均尺寸大于所说第一半导体层一侧的所说第二半导体层的所说近球形微晶相的平均尺寸。

（2）根据（1）的光电元件，其中：所说第一半导体层、所说第二半导体层和所说第三半导体层中的每一层都以含氢的硅材料、含氢的硅锗材料、含氢的碳化硅材料或这些材料的混合材料作为主要成分。

（3）根据（1）的光电元件，其中：在所说第二半导体层的附近，所说第三半导体层具有包含与柱形微晶相混合在一起的近球形微晶相的层区。

（4）根据（3）的光电元件，其中所说第一半导体层、所说第二半导体层和所说第三半导体层中的每一层都以含氢的硅材料、含氢的硅锗材料、含氢的

碳化硅材料或这些材料的混合材料作为主要成分。

（5）一种制造光电元件的方法，包括以下步骤：（a）在基片上形成不含结晶相但含有要求量的掺杂元素的第一半导体层，（b）在所说第一半导体层上形成不含结晶相、也不含掺杂元素或含有微量掺杂元素的第二半导体层，以得到层状产品，（c）利用具有 100－250mJ/cm$^2$ 的强度的激光束进行照射，从所说第二半导体层一侧对所说层状产品激光退火，只使所说第二半导体层微晶化，使之含近球形微晶相，从而使位于激光照射侧的所说近球形微晶相的平均尺寸大于位于所说第一半导体层一侧的所说近球形微晶相的平均尺寸，以及（d）在所说被微晶化的第二半导体层上，形成含柱形微晶相的第三半导体层。

（6）根据（5）的制造光电元件的方法，其中所说第二半导体层以 30－200 秒的淀积时间形成。

（7）一种制造光电元件的方法，包括以下步骤：（a）在基片上形成不含结晶相的第一半导体层；（b）在所说第一半导体层上形成含近球形微晶相的第二半导体层；以及（c）在所说第二半导体层上，形成含柱形微晶相的第三半导体层，其中在所说步骤（b）形成所说第二半导体层的过程中，提高由氢气稀释的膜形成原材料的稀释比，以把包含于所说第二半导体层中的所说近球形微晶相形成为，使位于所说第三半导体层一侧的所说近球形微晶相的平均尺寸大于所说第一半导体层一侧的所说近球形微晶相的平均尺寸。

（8）一种制造光电元件的方法，包括以下步骤：（a）在基片上形成不含结晶相的第一半导体层，（b）在所说第一半导体层上形成含近球形微晶相的第二半导体层；以及（c）在所说第二半导体层上，形成含柱形微晶相的第三半导体层，其中在所说步骤（b）形成所说第二半导体层的过程中，提高所说第二半导体层的形成温度，以把包含于所说第二半导体层中的所说近球形微晶相形成为，使位于所说第三半导体层一侧的所说近球形微晶相的平均尺寸大于所说第一半导体层一侧的所说近球形微晶相的平均尺寸。

（9）一种建筑材料，其特征在于，具有光电元件，且所说光电元件和背面加强部件被一体密封，所说光电元件包括按顺序叠置的不含结晶相的第一半导体层、含近球形微晶相的第二半导体层和含柱形微晶相的第三半导体层，其中：所说第三半导体层一侧的所说第二半导体层的所说近球形微晶相的平均尺寸大于所说第一半导体层一侧的所说第二半导体层的所说近球形微晶相的平均

尺寸。

（10）一种发电装置，包括如上述（1）所述的光电元件和用于将所说光电元件产生的功率转换成预定功率的功率转换器。

附图说明

图 1 是展示本发明光电元件的一个实例的示意剖面图。

图 2 是图 1 中部分 A 的示意放大图。

图 3 是图 2 中部分 B 的示意放大图。

图 4 是展示本发明的太阳光发电装置的一个实例的示意框图。

图 5 是展示本发明中适于形成半导体层的膜形成设备的一个例子的示意图。

具体实施方式

本发明消除了现有技术中发生的上述缺点，达到了上述目的。

如上所述，本发明的第一方面是提供一种微晶系列光电元件，甚至在严酷环境条件下长时间连续使用时，所说光电元件也稳定地具有优异的光电特性。

根据本发明提供的光电元件一般具有层叠结构，包括按顺序叠置的不含结晶相的第一半导体层、含近球形微晶相的第二半导体层和含柱形微晶相的第三半导体层，所说第三半导体层侧上的所说第二半导体层的所说近球形微晶相的平均尺寸大于所说第一半导体层侧上所说第二层的所说近球形微晶相的平均尺寸。如果需要，在第二半导体层的附近，第三半导体层可以具有含混合态的近球形微晶相和柱形微晶相的层区。

不含结晶相的半导体层和含微晶相的半导体层中任何一层可以主要包括含氢硅（Si）材料。含氢硅锗（Si－Ge）材料、含氢碳化硅（SiC）材料或这些材料的混合材料。

本发明的第二方面是提供一种制造所说光电元件的方法。该方法一般包括以下步骤：（a）在基片上形成不含结晶相但含要求量的掺杂元素的第一半导体层，（b）在所说第一半导体层上形成不含结晶相，也不含掺杂元素或含有少量掺杂元素的第二半导体层，以得到层状产品，（c）利用激光束照射激光退火所说层状产品，只微晶化第二半导体层，以便得到近球形的微晶相，从而使位于激光照射侧的所说球形微晶相的平均尺寸大于位于所说第一半导体层

侧上的所说近球形微晶相的平均尺寸，（d）在所说微晶化的第二半导体层上形成含柱形微晶相的第三半导体层。

在上述方法中，利用激光退火法形成微晶化第二半导体层的方法可用以下方法代替，其中利用给定的原材料气，同时用氢气（$H_2$）稀释所说原材料气，利用等离子 CVD 形成第二半导体层，在形成第二半导体层的过程中，提高用氢气稀释原材料气的稀释比，因而第二半导体层形成为含有近球形微晶相，使位于第三半导体层上的所说近球形微晶相的平均尺寸大于位于所说第一半导体层侧上的所说球形微晶相的平均尺寸。

除此之外，利用激光退火形成微晶化第二半导体层的方法可由以下方法代替，其中利用给定的原材料气，同时用氢气（$H_2$）稀释所说原材料气，利用等离子 CVD 形成第二半导体层，在形成第二半导体层的过程中，提高基片温度，因而第二半导体层形成为含有近球形微晶相，使位于第三半导体层上的所说近球形微晶相的平均尺寸大于位于所说第一半导体层侧上的所说近球形微晶相的平均尺寸。

本发明的第三方面是提供一种包括由密封材料整体密封的上述光电元件的建筑材料，所述密封材料包括背面加强材料。

本发明的第四方面是提供一种包括上述光电元件和将所说光电元件产生的电能转换成预定功率的功率转换装置的太阳光发电装置。

下面将结合附图更具体介绍本发明。

图 1 是展示本发明的光电元件的一个例子的示意剖面图。图 2 是基于利用透射电子显微镜得到的剖面图像得到的图 1 中部分 A 的示意放大图。图 3 是基于利用透射电子显微镜得到的剖面图像得到的图 2 中部分 B 的示意放大图。图 4 是展示本发明的太阳光发电装置的一个例子的示意框图。图 5 是展示适于形成本发明中的半导体层的膜形成设备的一个例子的示意图。

图 1 中，示出了光电元件 100（或太阳能电池），它被密封成光电元件组件 101（或太阳能电池组件），以便能够例如用作电力发生源。应理解，在本发明的光电元件实际用作电力发生源时，这种组件只是一个实施例，并非限制性的。根据应用目的，本发明的光电元件可以组装成其它合适的形式。为了简化的目的，图 1 中只示出了一个光电元件。图 1 中的光电元件 100 可以包括具有与光电元件 100 相同结构的希望数量的光电元件，所说各光电元件彼此串联或

并联电连接以便得到预定电压和电流。

首先结合图 1－3 介绍光电元件 100。

光电元件 100 包括依次叠置于基片 1 上的背面反射层 2、透明导电层 3、和具有半导体结的半导体层 4（此后该层称为“半导体结层”），基片、背面反射层 2 和透明导电层 3 的组合用作下电极。

标号 5 表示形成于半导体结层 4 上的透明上电极层，标号 6 表示形成于上电极层 5 上的集电极（或栅极）。

下面介绍光电元件 100 的各构件。

<基片>

关于基片 1，可以用金属部件、合金部件、这些部件的复合件、碳片、合成树脂膜。可以卷滚轴形式使用这些部件，因此，适用连续制造光电元件。除这些部件外，根据所制造的光电元件的用途，可以使用例如硅晶片等结晶基片、由玻璃构成的基片和由陶瓷构成的基片。

在用例如玻璃板等透明部件作基片 1 时，光可以从基片 1 侧入射。

在用例如由如 SUS430 等不锈钢构成的部件等磁性部件作基片 1 时，例如，在形成半导体层时，可以在利用配备有磁体的卷轴精确控制基片的位置的同时传输基片 1。

可以使用包括上述部件中的任一种的基片 1。然而，可以研磨其上将形成膜的基片的表面。

具体说，可以用具有凹凸不平表面的部件例如通过利用轧辊辊压得到的毛面不锈钢部件作基片 1。还可以用其表面凹凸不平的钢部件作基片 1，所说凹凸不平是利用镍或铝对铁钢进行表面处理得到的。

在基片 1 导电时，可以使基片作为从半导体结输出电能的电极之一。

<背面反射层>

背面反射层 2 用于反射通过半导体结层 4 的光，使之回到半导体结层。

在基片 1 的表面具有高反射率时，可以省略背面反射层 2。

在基片 1 绝缘时，可以使背面反射层 2 还用作电极层。

在基片 1 包括不锈钢部件或碳部件时，优选利用溅射等在这些部件的表面上形成 Al、Ag、或 Cu－Mg 合金等金属膜作背面反射层 2。这种情况下，可以使所说金属膜作为具有凹凸不平表面的背面反射层 2，所说凹凸不平表面是通

过在较高膜形成温度（较高基片温度）和较低淀积速率的膜形成条件下，以较大厚度形成所说金属膜得到的。或者，作为背面反射层2的所说金属膜可以溅射形成，然后，对金属膜进行表面腐蚀处理，在金属膜的表面形成凹凸不平。

具体说，在从基片1侧入射光的情况下，优选背面反射层2设置在半导体结层4的表面侧（即，这种情况下的非光接收侧）。

<透明导电层>

透明导电层3用于将背面反射层2反射的光透射到半导体层4中。由于存在透明导电层3，半导体结层4的光吸收率提高。然而，并不总是需要提供透明导电层3。

透明导电层3可以利用例如溅射、真空蒸发、CVD（化学汽相淀积）、离子镀、离子束淀积或离子束溅射等常规膜形成方法形成。除此之外，可利用含硝酸根、乙酸根或铵基和金属离子的水溶液的电淀积法，或浸渍法形成透明导电层3。

由于透明导电层3用于透射通过半导体结层4的光直到背面反射层2，所以希望它具有高透明度。此外，希望透明导电层3具有合适的电阻，以便限制流过半导体结层4的缺陷的电流。另外，希望透明导电层3具有防止背面反射层2的构成元素分散到半导体结层4的作用。

希望透明导电层3由例如氧化锌（ZnO）、氧化铟（$In_2O_3$）、氧化锡（$SnO_2$）ITO（$In_2O_3-SnO_2$）、氧化钛（$TiO_2$）或它们的混合物构成。

通过控制形成透明导电层的条件，透明导电层3可以形成为具有谷顶到谷底平均高度为约100nm的凹凸不平表面。

或者，具有这种不平表面的透明导电层可利用以下方法形成，其中形成具有平坦表面的给定透明导电层，并利用乙酸等水溶液，利用湿法腐蚀对该层进行表面处理。

在溅射法形成给定透明导电层作透明导电层3的情况下，通过在较高基片温度和较低淀积速率的膜形成条件下，以较大厚度形成所说层，可以使所说层具有较大的谷顶到谷底平均高度的凹凸不平表面。在利用如上所述水溶液，利用电淀积法形成用作透明导电层3的给定透明导电层时，通过在提高水溶液的金属离子浓度和增大所形成层厚度的条件下形成所说层，可以使所说层具有较大的谷顶到谷底平均高度的凹凸不平表面。

<半导体结层>

半导体结层4用于将入射的光转换成电。

关于层状微晶系列半导体结结构，通过实验研究，本发明人得到以下发现，在入射光的基础上产生载流子的有源半导体层的特性受其与底层半导体层的适应性的影响。为了克服这个缺点，本发明人进行了实验研究。结果发现，在用A不含结晶相的半导体层作底层半导体层时，在用B含柱形微晶相的半导体层作有源半导体层时，所说半导体层B叠置于所说半导体层A上，两半导体层A和B间的边界区域构成为包括含近球形微晶相的半导体材料时，所说近球形微晶相具有变化的平均尺寸分布，使所说半导体层B侧上的所说球形微晶相的平均尺寸大于半导体层A侧上的所说球形微晶相的平均尺寸，可以得到没有如上所述缺点且具有提高的特性的希望层叠半导体结，本发明是在这种发现的基础上完成的。

关于本发明半导体结层4的优选实施例，介绍了一种包括按顺序叠置的第一半导体层4A、第二半导体层4B、第三半导体层4C、第四半导体层4D和第五半导体层4E的半导体结结构，如图1－3所示。

本发明的半导体结层4可以例如利用等离子CVD设备，利用等离子CVD法形成，可以使用从13.56MHz的射频到2GHz的微波的高频功率。除此之外，半导体结层4可以结合利用等离子CVD法、ECR等离子CVD法、或溅射法和利用活性氢气的膜形成方式形成。

具体说，半导体层4A－4E可以分别在膜形成设备的不同膜形成室中形成，如图5所示。或者，通过在形成每个半导体层时改变膜形成条件，可以在共同的膜形成室中形成这些半导体层。

这些半导体层也可以利用卷轴到卷轴膜形成设备连续形成。

在任一情况下，在半导体结层4的形成期间，希望在不将这些半导体层暴露于大气的条件下形成其各半导体层。

在利用等离子CVD法形成半导体结层4时，可以选用$SiH_4$、$SiF_4$、$Si_2H_6$、$GeH_4$、$CH_4$、$C_2H_6$等作原材料气。可以用合适的稀释气稀释这些原材料气。可以选择用$H_2$气、He气、Ar气等作这种稀释气。为了形成n型或p型半导体层，与给定的原材料气一起使用能够产生给定掺杂元素的合适气体掺杂材料。这种气体掺杂材料例如可以包括$PH_3$、$BH_3$、$BF_3$等。

半导体结层4的结结构一般可以是n-i-p结构或p-i-n结构。

所说结结构不限于这些半导体结结构，可以取其它半导体结结构。具体说，所说结结构可以是$n^+$-$n^-$-$p^+$结构、$n^+$-$p^-$-$p^+$结构、$p^+$-$p^-$-$n^+$结构、或$p^+$-$n^-$-$n^+$结构。

除此之外，所说结结构还可以构成为导电型在厚度方向上渐变。

在形成n或p型半导体层时，优选供应预定量能够产生相对于作为半导体层的主要成分的硅（Si）原子、锗（Ge）原子或碳（C）原子的原子量其量为0.1-10原子%的给定掺杂元素的气体掺杂材料。在轻掺杂基本本征的半导体层时，优选供应预定量能够产生其量为0.1-10ppm的给定掺杂元素的气体掺杂材料。自然，在形成本征半导体层时不必采用任何气体掺杂材料。

半导体结层4可以含有1－20原子%的氢原子。顺便提及，甚至在半导体结层4应含有微量选自氧原子、氮原子和氟原子中的一种或几种原子时，也不会妨碍本发明的主要原理。

本发明中，光电元件中可以存在具有与半导体结层4相同结构的两个以上半导体结层。

第一半导体层4A包括不含结晶相的半导体材料。第一半导体层4A优选含一种掺杂元素。关于第一半导体层4A的厚度，优选为0.5-50nm。

利用透射电子显微镜观察，观察到第一半导体层4A具有均匀的结构，没有任何约5nm以上的颗粒结构。

第二半导体层4B包括含近球形微晶相的半导体材料。可以利用以下方法形成第二半导体层4B，即，利用等离子CVD法形成不含结晶相的给定半导体层，然后利用激光退火等微晶化所说半导体层。在以此方式，利用激光退火形成第二半导体层4B的情况下，从使之可以按要求只微晶化变成第二半导体层4B的半导体层的角度出发，将要激光退火的所说半导体层优选为基本上不含掺杂元素。这种情况下，用于激光退火的激光束的强度特别强或特别弱时，都不会发生半导体层希望的微晶化。

在所说激光束的强度为100－250mJ/ $cm^2$时，可以得到适WGK用作第二半导体层4B的令人满意的微晶化半导体层。

或者，第二半导体层4B可利用以下方法形成，其中在利用等离子CVD法形成用作第二半导体层4B的给定半导体层时，周期性改变包括膜形成室内压、所供应的高频瓦数、引入的原材料气的流量、引入的气体掺杂材料的流量、基

片温度和用氢气稀释所说原材料气的稀释比等相关膜形成条件，从而所说半导体层形成为含近球形微晶相，所说微晶相在厚度方面具有变化的平均尺寸分布。这种情况下，特别是通过周期性改变基片温度和用氢气稀释原材料气的稀释比，可以形成在厚度方向具有变化的平均尺寸分布的近球形微晶相。

关于第二半导体层 4B 的厚度，优选为 5－60nm。

利用透射电子显微镜观察，观察到在第一半导体层 4A 侧上，第二半导体层 4B 具有平均尺寸为约 1－约 10nm 的近球形微晶相，在第三半导体层 4C 侧上，具有平均尺寸为约 5－约 20nm 的近球形微晶相。两侧上的近球形微晶相的大小不必均匀。

如上所述，术语“微晶相”是指微晶颗粒。术语“近球形微晶相”是指成形为近球形包括多面球形等的微晶颗料。“近球形微晶相的尺寸”是指所说近球形微晶颗粒的直径。

第三半导体层 4C 包括含柱形微晶相的半导体材料。关于第三半导体层 4C 的厚度，优选为 500－5000nm。

利用电子显微镜观察时，观察到第三半导体层 4C 具有混合态的 A 在厚度方向上具有较长长度的柱形微晶相和 B 在厚度方向上具有较短长度的柱形微晶相。柱形微晶相 A 的长度几乎与第三半导体层 4C 的厚度相同，在垂直于厚度方向的方向上，宽度小于 500nm。

在第二半导体层 4B 附近，第三半导体层 4C 具有另外含有掺入的平均尺寸为约 10－约 50nm 的近球形微晶相的区域。这种情况下，所掺入的球形微晶相的量在平行于第二层 4B 的平面内为约 10－80％。

第四半导体层 4D 包括用于提供第三半导体层 3C 和第五半导体层 4E 间的改进结合态的缓冲层。不总是要求提供第四半导体层 4D。作为第四半导体层 4D 的缓冲层优选为包括不含结晶相和没有掺杂元素的半导体材料。关于其厚度，优选为 0.5-50nm。

第五半导体层 4E 优选为包括含预定掺杂元素和能够提供提高透光度效果的结晶相的半导体材料。关于第五半导体层 4E 的厚度，优选为 0.1-20nm。

第四半导体层 4D 和第五半导体层 4E 每个都优选为在基片温度低于形成第一－第三半导体层 4A－4C 时的基片温度的条件下形成。在第四和第五半导体层 4D 和 4E 分别在较高基片温度下形成时，它们不具有要求的特性。认为原因

简单可以归结为发生了掺杂剂的扩散和在半导体层中发生补偿不饱和键的氢原子释放。

如上所述，半导体结层 4 具有包括按顺序叠置的不含结晶相的第一半导体层 4A、含有如上所述的近球形微晶相的第二半导体层 4B、含有如上所述的柱形微晶相的第三半导体层 4C。如图 3 所示，第二半导体层 4B 中含有近球形微晶相，所以位于第三半导体层 4C 侧上的部分具有大于位于第一半导体层 4A 侧上的部分的平均尺寸。在第二半导体层 4B 附近，第三半导体层 4C 可以具有含与柱形微晶相一起引入的近球形微晶相的区域。

在这种构成的半导体结层 4 中，认为第二半导体层 4B 的具有较小平均尺寸的近球形微晶相用于在第二半导体层 4B 和不含有结晶相的第一半导体层 4A 间建立改进的结，第三半导体层 4C 中的柱形微晶相由第二半导体层 4B 的具有较大平均尺寸的近球形微晶相生长，以便在第二半导体层 4B 和第三半导体层 4C 间建立改进的结。认为半导体结层 4 的该状态提供了如下所述的效果。即，将在结界面处被激发的基于入射光产生的载流子的比例降低，将输出到外部的电流比例增加。此外，释放了由于结构差异造成的应力和形变。

根据上述结构的半导体结层 4，甚至在第三半导体层 4C 以较高的淀积速率形成得较薄时，也可以在半导体结层 4 中产生大量电流。

<透明上电极层>

透明上电极层 5 形成于半导体结层 4 上。电极层 5 用于取出半导体结层 4 中产生的电能。电极层 5 定位成与基片 1 侧相对，半导体结层中产生的电能也通过基片 1 侧输出。

希望电极层 5 由低阻材料构成。这种材料例如可以包括氧化锌（ZnO）、氧化铟（$In_2O_3$）、氧化锡（$SnO_2$）、ITO（$In_2O_3-SnO_2$）、氧化钛（$TiO_2$）或这些材料的混合材料。

电极层 5 可利用电阻加热蒸发、离子束淀积、真空蒸发、溅射、CVD（化学汽相淀积）、喷涂和浸渍法形成。

在光从电极层 5 侧入射的情况下，为了使电极层 5 提供良好的防入射光反射的效果，优选为电极层 5 制成为其厚度对应于将主要想防止反射的光的波长除以相当于电极层 5 折射率的 4 倍的值得到的值。具体说，例如，假定电极层 5 的折射率是 2，最想通过电极层的光波长是 500nm，由式 500/（2×4）计算

得到的约63nm的值便为电极层5的优选厚度。电极层5是包括具有不同折射率的多层材料的层状材料。

以上介绍了具有包括下电极、半导体结层4和上电极层5的集成结构的光电元件作为本发明的光电元件的一个实施例。本发明不限于这种结构。

<集电极>

可以在上电极层5上提供栅形的集电极6,以有效地收集上电极层5上光电动势产生的电流。

集电极6可以利用掩模图形通过溅射、电阻加热蒸发或CVD法形成。除此之外，集电极6还可以通过以下各方法形成：首先在上电极层5的整个表面上形成金属膜，然后通过腐蚀去掉不必要的部分来对金属膜构图，从而在表面上形成栅极图形；利用光CVD直接在上电极层5上形成栅极图形；首先在上电极5的表面上形成具有栅极图形的负构图掩模，然后在其上进行涂敷；丝网印刷导电浆料，在上电极5的表面上形成栅极图形；或利用热压键合，在上电极5的表面上，键合其上涂有碳浆料的铜丝，从而形成栅极。

如果需要，为了输出电动势，可以在基片1上连接电输出端子7A，在集电极6上电连接电输出端子7B，如图1所示。

下面将介绍光电元件组件101。

光电元件组件101具体包括：主体，包括由密封材料8密封的上述结构的光电元件100；叠于所说主体的光接收侧上的表面保护膜9；和叠于所说主体的非光接收侧上的背面加强部件10。标号11表示设置在光电元件100的基片1和背面加强部件10间的绝缘部件。

下面将介绍除上面已介绍过的光电元件外的构件外的每种构件。

<密封材料>

密封材料8用于密封光电元件100，从而保护光电元件不受例如温度变化、湿汽、外部冲击等周围环境的影响。密封材料8还用于保证包括包封光电元件100的密封材料8的主体与表面保护膜9的粘附性，以及所说主体与背面加强部件10的粘附性。

希望密封材料8包括具有粘附性和填充性、并且尤其在耐气候、耐热、耐冷和耐冲击等方面优异的树脂。这种树脂的较好具体例子有聚烯烃系列树脂、尿烷树脂、硅酮树脂和氟树脂。

密封材料 8 可以含有包括有机过氧化物的交联剂。这种情况下，在光电元件组件制造的真空层压处理中，可以在密封材料交联的同时进行密封材料的热压粘合。除此之外，密封材料 8 还可以含有选自交联助剂、UV 吸收剂、光稳定剂、抗氧化剂、硅烷耦合剂和有机钛酸酯化合物中的一种或几种材料，以改善密封材料性能。

任何情况下，都需要密封材料 8 透明，以便尽可能防止到达光电元件 100 的半导体结层4的入射光量减少。由此看来，希望密封材料8相对于400－800nm的可见光具有优选为高于80％以上、更优选为高于90％以下的透光率。

另外，希望密封材料825℃时的折射率优选为 1.1-2.0 以上、更优选为 1.1-1.6，以便有助于光从大气中入射。

<表面保护膜>

表面保护膜 9 定位在光电元件组件 101 的最外表面，因此，要求它具有优异有透明度、耐气候性、防水性能、耐热性、耐污染性、和物理强度。希望表面保护膜 9 是满足这些要求的树脂。这种树脂的较好具体例子有氟树脂和丙烯酸树脂膜。

希望利用电晕处理、等离子处理、臭氧处理、UV 照射处理、电子束照射处理或火焰处理对与密封材料 8 接触的表面保护膜 9 的表面进行表面处理，以改善表面保护膜 9 与密封材料 8 的粘附性。

不仅表面保护膜 9 而且密封材料 8 的表面都可以是凹凸不平的。这种凹凸不平可以在制造光电元件组件的真空层压处理期间形成，或可以在真空层压处理后利用加压加工形成。

<背面加强部件>

背面加强部件 10 设置在光电元件组件 101 的背面，用于改善光电元件组件的机械强度和防止光电元件组件因环境温度变化而变形或翘曲。

背面加强部件 10 可以包括尼龙片、PET（聚对苯二甲酸乙二酯）片、钢片、塑料板或纤维玻璃加强塑料板（或所谓的 FRP 板）。

在背面加强部件 10 包括具有大机械强度的部件时，光电元件组件 101 可用作例如屋顶材料等建筑材料。这种情况下，光电元件组件可以设计成建筑材料一体型光电元件组件（或建筑材料一体型太阳能电池组件）。

<绝缘部件>

在背面加强部件10导电的情况下，为保证光电元件100的基片1与背面加强部件10间的电绝缘，在基片1和背面加强部件10间设置绝缘部件11。绝缘部件可以是例如尼龙膜等绝缘膜。

下面将结合图4介绍本发明发电装置的实施例。

图4所示的发电装置20用于为负载27供电，它配有光电元件21、功率转换器22、电压探测器23、电流探测器24、输出功率设定机构25和控制机构26。

发电装置20中，光电元件21产生的D.C.功率输入到功率转换器22，在此D.C.功率被转换成合适的功率，然后供给负载27。

光电元件21的输出电压和输出电流分别由电压探测器23和电流探测器24探测，这些探测器23和24探测到的信号输入到输出功率设定机构25，在此所说信号被处理，控制机构根据从输出功率设定机构25传输至此的信号控制功率转换器22。

关于光电元件21，可以使用上述光电元件组件101。这种情况下，希望光电元件组件101的光电元件100包括多个光电元件，每个按与光电元件100相同的方式构成，它们彼此电连接以得到希望的电压和电流。

功率转换器22可以是利用例如功率晶体管、功率FET（场发射晶体管）、或IGBT（绝缘栅双极晶体管）等的自关闭型开关元件的DC/DC转换器或自整流DC/DC转换器。功率转换器22根据ON/OFF负载比（所谓的传导比）和从控制机构26传输的门脉冲频率，控制功率潮流、输入和输出电压、输出频率等。

关于负载27，可以是包括电加热负载、电机负载等的各种负载。

在所供应的功率是A.C.功率时，负载27可以是市售的A.C.功率供应系统。在所供应的功率是D.C.功率时，负载27可以是充电电池。这种情况下，希望极大地增大充电电池的容量，并对充电态下的充电电池进行监控。在所供应的功率是D.C.功率时，功率转换器22是上述DC/DC转换器。

例如在电压探测器23中，光电元件21的输出电压被电阻器分割，然后被A/D转换成数字值，传输到输出功率设定机构25。这种情况下，为了避免噪声的损害，希望光电元件21的功率输出电路（未示出）和电压探测器探测的信号的传输电路（未示出）通过能够实现输入和输出间完全绝缘的光耦合器等绝缘。

在电流探测器 24 中，例如，光电元件 21 的输出电流利用霍尔元件或标准电阻器转换成电压，然后按与电压探测器 23 相同的方式，变成数字值，并被传输到输出功率设定机构 25。

在电压探测器 23 和电流探测器 24 中的每一个中，希望使用相当高速率和高精度的 A/D 转换器。具体说，希望使用分辨率大于 10 比特、取样速度高于 50kHz 的 A/D 转换器。根据这种 A/D 转换器，可以建立其误差低于 0.1%、并提供小于 1 秒的响应的控制系统。

输出功率设定机构 25 根据从电压探测器 23 和电流探测器 24 传输的探测信号进行计算，以决定输出电压的设定值，从而控制门电路的传导比等，使光电元件 21 具有其输出电压设定值。输出功率设定机构 25 具体是一种控制微机，配有 CPU、RAM、ROM、输入－输出端口、数字计算单元等。

控制机构 26 包括通过比较瞬时电流值、比较正弦波/三角波方程等产生门脉冲的所谓门驱动电路。根据控制机构 26 产生的门脉冲，控制功率转换器 22，以使光电元件 21 的输出电压与输出功率设定机构 25 的输出一致。控制机构 26 可以包括模拟电路或数字电路。除此之外，控制机构 26 可以包括配有 CPU 或 DSP（数字信号处理器）作为高速 CPU 的数字化机构。这种情况下，控制机构 26 的构成与输出功率设定机构 25 类似。从这一点看来，可以使用合适的电路充当输出功率设定机构 25 和控制机构 26。

以下将结合例子进行更具体地介绍。应当认为，这些例子仅仅是为了例示，并非试图对本发明的范围进行限制。

例 1

该实例中，制备具有图 1－3 所示光电元件 100 结构的多个光电元件，同时根据需要进行评价，并利用这些光电元件制备具有图 1 所示光电元件组件 101 结构的多个光电元件组件。

1、制备光电元件:

按以下方式制备每个光电元件。

作为基片 1，提供多个具有不平表面且大小为 45mm × 45mm、方形毛面厚度为 0.15mm 不锈钢 SUS 430 板。对作为基片 1 的这些不锈钢板进行碱清洗、热水清洗和空气干燥。把这样得到的不锈钢板设置在 D.C.磁控溅射设备的淀积室内，抽空淀积室内部，直到内压变得低于 2 毫乇。然后，以 30sccm 的流量

向溅射设备的淀积室内引入 Ar 气，淀积室的内部压力保持在 2 毫乇。然后，把每个基片 1(即，不锈钢板)加热到并保持在 400℃，在直径为 6 英寸(15.24cm)的 Ag 靶上加 1Kw 的 D.C.功率 90 秒，在每个基片 1 的不平表面上形成约 600nm 厚的 Ag 层作为背面反射层 2。此时，从溅射设备中取出每个都具有形成于其上的 Ag 层作为背面反射层 2 的一个基片 1，利用扫描电子显微镜观察其表面态。结果，发现具有不平表面，其上具有谷顶到谷底平均高度约为 100nm 的凹凸不平。然后，将与 Ag 靶的电连接转到直径为 6 英寸（15.24cm）的 ZnO 靶，将留在溅射设备的淀积室中的每个基片加热到并保持在 450℃，在 ZnO 靶上加 1Kw 的 D.C.功率 180 秒，在每个基片的背面反射层 2 上形成约 1000nm 厚的 ZnO 层作为透明导电层 3。然后，从溅射设备中取出每个都具有按此顺序形成的背面反射层 2 和透明导电层 3 的所有基片。利用扫描电子显微镜观察这些基片中的一个的表面态。结果，发生基片的透明导电层 3 的表面具有谷顶到谷底平均高度约为 200nm 的凹凸不平，该高度大于背面反射层 2 的所说高度。

在具有按此顺序形成于其上的背面反射层 2 和透明导电层 3 的每个基片的透明导电层 3 上，如以下将介绍的，利用图 5 所示的膜形成设备，形成半导体结层 4。

把具有按此顺序形成于其上的背面反射层 2 和透明导电层 3 的基片间按一定间隔设于图 5 所示膜形成设备的装载和卸载室 31 中的传输夹具 32 上。传输夹具 32 包括构成为可以在其上支撑工件（基片）使之面向下的基片支架（未示出），传输夹具 32 可以上下移动。并且基片支架配有开口，支撑于其上的工件通过该开口暴露于膜形成室的膜形成空间，可以利用膜形成室，在工件上形成希望的膜。

膜形成设备构成为传输夹具 32 可以借助于其中的传送装置 32’移动。

形成半导体层 4A:

利用与排气管（未示出）相连的真空泵（未示出），把装载和卸载室 31 中抽空直到 $10^{-4}$ 乇，所说排气管与装载和卸载室 31 相通，门阀 33 打开，具有带基片 1(每个都具有按此顺序形成于其上的背面反射层 2 和透明导电层 3)的支架的传输夹具 32 移到第一膜形成室 34 的 n 型层形成空间 34－1 之上的位置，位于基片温度控制装置 35 之下。门阀 33 关闭，利用基片温度控制装置 35 将基片支架压下来，使每个基片和位于 n 型层形成空间 34－1 下侧上的对电极 44

间的距离为30mm，基片温度控制装置35把每个基片的表面温度控制为250℃。这种情况下，定位成通过膜形成室34与门阀33相对的门阀38也关闭。然后，在利用与通到膜形成室34内、并配有节流阀（未示出）的排气管（未示出）相连的真空泵I（未示出），充分抽空了包括n型层形成空间34－1的膜形成室34后，通过从原材料气供应系统延伸出的气体输送管49，分别以1sccm、0.5sccm、和48sccm的流量，向n型层形成空间34－1引入$Si_2H_6$气、$PH_3/H_2$（用$H_2$稀释到2％的$PH_3$）和$H_2$气，所说原材料气体供应系统包括容纳有$Si_2H_6$气的气体容器49－1、容纳有$PH_3/H_2$（用$H_2$稀释到2％的$PH_3$）气的气体容器49－2、和容纳有$H_2$气的气体容器49－3。然后，设置在与膜形成室34相连的排气管上的节流阀打开，调节到保持n型层形成空间34－1的内压为1毛，从具有13.56MHz振荡频率的高频电源（未示出），在对电极44上加1.8W的高频功率（13.56MHz），在n型层形成空间34－1内产生辉光放电3分钟。由此，在每个基片1的透明导电层3上，形成厚约20nm的n型半导体结层4A作为第一半导体结层，该层不含结晶相。

形成半导体结层4B:

在形成了半导体层4A后，终止基片温度控制装置35的工作，停止引入原材料气，并停止加高频功率。并提升基片温度控制装置35，利用真空泵充分抽空膜形成室34。然后，包括带有其上形成了第一半导体层4A的基片1的基片支架的传输夹具32移到第一膜形成室34的i型层形成空间34－2的正上方的位置，位于基片温度控制装置36之下。基片温度控制装置36把基片支架压下来，以便每个基片和位于i型层形成空间34－2下侧上的对电极45间的距离为30mm，基片温度控制装置36把每个基片表面的温度控制在270℃。然后，利用真空泵充分抽空包括i型层形成空间34－2的膜形成室34后，通过从原材料气供应系统延伸出的气体输送管50，分别以4sccm和100sccm的流量，向i型层形成空间34－2引入$Si_2H_6$气和$H_2$气，所说原材料气体供应系统包括容纳有$Si_2H_6$气的气体容器50－1、和容纳有$H_2$气的气体容器50－2。然后，设置在与膜形成室34相连的排气管上的节流阀打开，调节到保持i型层形成空间34－2的内压为0.5毛，从具有13.56MHz振荡频率的高频电源（未示出），在对电极45上加2W的高频功率（13.56MHz），在i型层形成空间34－2内产生辉光放电80秒。由此，在每个基片1的第一半导体层4A上，形成厚约25nm的i

型半导体结层作为第二半导体结层4B，该层不含结晶相。

在每个基片上形成了i型半导体层后，终止基片温度控制装置36的工作，停止引入原材料气，并停止加高频功率。并提升基片温度控制装置36，利用真空泵充分抽空膜形成室34。然后，打开门阀38和门阀41，包括带有其上形成有i型半导体层的基片1的基片支架的传输夹具32移到激光处理室42，同时穿过第二膜形成室39，在此基片支架定位于构成为可以在基片支架传输的方向上移动的基片温度控制装置43正下方。门阀41关闭后，基片温度控制装置43把基片支架压下来直到预定位置，基片温度控制装置43把基片支架上每个基片表面（即每个基片的i型半导体层表面）的温度控制在200℃。然后，利用与排气管（未示出）相连的真空泵（未示出）充分抽空激光处理室42，所说排气管与激光处理室42相通，并配有节流阀（未示出），然后，通过与原材料气供应系统相连的气体输送管53，以500sccm的流量，向激光处理室42引入$H_2$气，所说原材料气体供应系统包括容纳有$H_2$气的气体容器53－1。然后，通过调节设置在与激光处理室42相连的排气管上的节流阀打开，使激光处理室42的内压为约10毛。然后，利用常规氖－氯型准分子激光器56，用波长约为308nm、脉冲宽度为13nsec和每秒30个脉冲的激光束，通过对其表面进行了非反射处理的石英玻璃窗54，从激光处理室42的下侧进行照射，同时控制能量密度为150mJ/$cm^2$。具体说，通过调节光学系统，使每个脉冲在每个基片表面的照射区变为约3mm（长度）×3mm（宽度）大，并在垂直于带有基片的基片支架的传输方向的方向上移动反射镜55，使激光束以9mm/秒的扫描速度照射到基片支架上每个基片的表面（即，每个基片的i型半导体层表面），照射位置一点一点移动，以便90％的给定照射区与连续照射区重叠。这种情况下，利用步进电机，使每次扫描时反射镜55在前述方向上移动2.2mm。通过进行20次激光束照射扫描，可以激光处理每个基片的基本上整个表面。

上述过程中，可以用个人电脑控制激光照射的开始和结束、反射镜的扫描及带有基片的基片支架的运输。

通过上述方式，基本上只微晶化了每个基片的i型半导体层，使之具有含近球形微晶相的结构，这种结构具有变化的平均尺寸分布，使所说激光照射侧上的所说球形微晶相具有大于第一半导体层4A侧上的球形微晶相的平均尺寸，从而在每个基片的第一半导体层4A上形成第二半导体层4B。

为了证实，从膜形成装置中取出一个进行激光处理前的基片和另一个激光处理后的基片。利用常规的氢激光拉曼光谱超微分析仪分析每一个基片。结果，发现激光处理前的 i 型半导体层是具有中心在约 480/cm 的扩展拉曼谱的非晶层。另一方面，发现进行了激光处理后的层具有带有约 520/cm 的尖峰的拉曼谱。根据这种结果，可以证实，激光处理 i 型半导体层后得到的层被微晶化。

形成第三半导体层 4C

对于位于基片支架上具有形成于其上的第二半导体层 4B 的其余基片，如下所述，在每个基片的第二半导体层 4B 上形成第三半导体层 4C。

在形成了半导体层 4B 后，终止基片温度控制装置 43 的工作，终止准分子激光器 56 的工作，停止引入 $H_2$ 气。并提升基片温度控制装置 43，利用真空泵充分抽空激光处理室 42。然后，打开门阀 41。然后，包括带有其上形成有第二半导体层 4B 的基片的基片支架的传输夹具 32 移到第二膜形成室 39，在此基片支架定位于基片温度控制装置 40 的正下方。然后，关闭门阀 38 和 41，基片温度控制装置 40 把基片支架压下直到预定位置。然后，基片温度控制装置 40 把每个基片表面（即每个基片的第二半导体层 4B 的表面）的温度控制在 350℃。然后，利用与排气管（未示出）相连的真空泵（未示出）充分抽空膜形成室 39，所说排气管与膜形成室 39 内部相通，并配有节流阀（未示出），然后，通过从原材料气供应系统延伸出的气体输送管 52，分别以 80sccm 和 240sccm 的流量，向膜形成室 39 引入 $SiF_4$ 气和 $H_2$ 气，所说原材料气体供应系统包括容纳有 $SiF_4$ 气的气体容器 52－1、和容纳有 $H_2$ 气的气体容器 52－2。然后，设置在与膜形成室 39 相连的排气管上的节流阀打开，调节到保持膜形成室 39 的内压为 0.1 乇，通过波导 48，通过与 2.45GHz 的微波电源（未示出）电连接的施加器 47，向膜形成室 39 引入 200W 的微波功率，在膜形成室 39 内产生辉光放电 20 秒。由此，在每个基片的第二半导体层 4B 上，形成厚约 1000nm 的含有柱形微晶相的 i 型半导体结层作为第三半导体结层 4C。

在每个基片的第二半导体层 4B 上形成了作为第三半导体层 4C 的所说 i 型半导体层后，停止基片温度控制装置 40 的工作，停止引入原材料气，停止引入微波功率。

为了证实，从膜形成设备中取出位于基片支架上的一个基片，对形成其上作为第三半导体层 4C 的 i 型半导体层进行 X 射线衍射分析。结果，观察到在

对应于Si的（220）面的约47.5度的区域有峰。类似的，利用上述拉曼光谱超微仪进行分析。结果，观察到在约516/cm的区域有峰。这些结果表明该i型半导体层含有微晶相。

另外，利用透射电子显微镜检测基片的层状结构的剖面。结果，得到以下结果。即，发现第一半导体层4A包括不含结晶相的半导体材料，其中根本未观察到任何大小为5nm以上的微晶相。关于第二半导体层4B，发现在第一半导体层4A侧上的近球形微晶相具有约5nm的平均尺寸，在第三半导体层4C侧上的近球形微晶相具有约10nm的平均尺寸。关于第三半导体层4C的柱形微晶相，发现它们中较长的具有接近该层厚度的长度，宽度约为50nm。另外，发现靠近第二半导体层4B的第三半导体层4C的层区也含有与柱形微晶相一起引入的、平均尺寸约为50nm的近球形微晶相。

形成第四半导体层4D:

对于位于基片支架上具有形成于其上的第三半导体层4C的其余基片，如下所述，在每个基片的第三半导体层4C上形成第四半导体层4D。

提升基片温度控制装置40，并利用真空泵充分抽空第二膜形成室39后，打开门阀38。然后，包括带有其上形成有第三半导体层4C的基片的基片支架的传输夹具32移回第一膜形成室34的i型层空间34－2正上方的位置，在此定位于基片温度控制装置36的正下方。然后，关闭门阀38。基片温度控制装置36把基片支架压下，使每个基片与位于i型层形成空间34－2下侧上的对电极45间的距离为30mm，基片温度控制装置36把每个基片表面（即每个基片的第三半导体层4C的表面）的温度控制在270℃。然后，利用真空泵充分抽空包括i型层形成空间34－2的膜形成室34，然后，通过气体输送管50，分别以4sccm和100sccm的流量，向i型层形成空间34－2引入$Si_2H_6$气和$H_2$气。然后，设置在与膜形成室34相连的排气管上的节流阀打开，调节到保持i型层形成空间34－2的内压为0.5乇，从具有13.56MHz振荡频率的高频电源（未示出），在对电极45上加2W的高频功率（13.56MHz），在i型层形成空间34－2内产生辉光放电2分钟。由此，在每个基片的第三半导体层4C上，形成厚约40nm的i型半导体结层作为第四半导体结层4D。

在每个基片的第三半导体层4C上形成了作为第四半导体层4D的所说i型半导体层后，停止基片温度控制装置36的工作，停止引入原材料气，停止供

应高频功率。

形成第五半导体层4E:

提升基片温度控制装置36，并利用真空泵充分抽空膜形成室34。然后，包括带有其上形成有第四半导体层4D的基片的基片支架的传输夹具32移到第一膜形成室34的p型层空间34－3正上方的位置，在此定位于基片温度控制装置37的下方。基片温度控制装置37把基片支架压下，使每个基片与位于p型层形成空间34－3下侧上的对电极46间的距离为30mm，基片温度控制装置37把每个基片表面（即每个基片的第四半导体层4D的表面）的温度控制在165℃。然后，利用真空泵充分抽空包括p型层形成空间34－3的膜形成室34，然后，通过从原材料气体供应系统延伸出的气体输送管51，以85sccm的流量，向p型层形成空间34－3引入$H_2$气，所说原材料气体供应系统包括含有$SiH_4$气/$H_2$（用$H_2$稀释到10％的$SiH_4$）的气体容器51－1、容纳有$BF_3$/$H_2$（用$H_2$稀释到2％的BF3）气的气体容器51－2、和容纳有$H_2$气的气体容器51－3。然后，设置在与膜形成室34相连的排气管上的节流阀打开，调节到保持p型层成空间34－3的内压为2毛。在p型层形成空间34－3的内压稳定在该真空值时，从具有13.56MHz振荡频率的高频电源（未示出），在对电极46上加33W的高频功率（13.56MHz），在p型层形成空间34－3内产生辉光放电30秒，由此，等离子处理每个基片的第四半导体层4D。中止供应高频功率，分别以0.25sccm、1sccm、和35sccm的流量，通过气体输送管51，向p型层形成空间34－3引入$SiH_4$/$H_2$（用$H_2$稀释到10％的$SiH_4$）、$BF_3$（用$H_2$稀释到2％的$BF_3$）和$H_2$。然后，设置在与膜形成室34相连的排气管上的节流阀打开，调节到保持p型层成空间34－3的内压为2毛。在p型层形成空间34－3的内压稳定在该真空值时，从具有13.56MHz振荡频率的高频电源（未示出），在对电极46上加44W的高频功率（13.56MHz），在p型层形成空间34－3内产生辉光放电150秒，由此，每个基片的第四半导体层4D上，形成厚约10nm的含结晶材料的p型半导体结层作为第五半导体结层4E。于是在基处上形成半导体结层4。

在每个基片上形成了第五半导体层4E后，停止基片温度控制装置37的工作，停止引入原材料气，停止供应高频功率。

利用以下方式得到每个组成层的厚度，其中对于其各组成层分别在预定条

件下形成的层状产品，利用针式膜厚测量装置测量去掉每个组成层的一部分形成的台阶，并相对其形成时间转化测量结果。

在每个基片上形成了第五半导体层 4E 后，提升基片温度控制装置 37，并打开门阀 33。然后，包括带有基片的基片支架的传输夹具 32 移到装载卸载室 31，其中基片上有按顺序形成于其上的背面反射层 2、透明导电层 3 和半导体结层 4，在此基片从传输夹具 32 上卸下，并从膜形成室人取出。

于是得到多个层状产品，每个都包括按顺序叠置于基片 1 上的背面反射层 2、透明导电层 3 和半导体结层 4（包括第一至第五半导体层 4A－4E）。

形成上电极层:

如下所述，在如上所述地得到的每个层状产品的第五半导体层 4E 上，利用 DC 磁控溅射设备形成上电极层 5。

每个层状产品固定在 DC 磁控溅射设备的阳极表面上，层状产品的周围由不锈钢屏屏蔽，使第五半导体层 4E 的表面的中心区域露出，并在基片温度为 170℃、包括氩的惰性气体的流量为 50sccm、氧气的流量为 0.5sccm、淀积室的内压为 3 毫乇、每单位靶所加电功率为 0.2W/ $cm^2$、淀积时间为 100 秒的条件下，用 ITO（包括 10wt％的 $SnO_2$，90wt％的 $In_2O_3$）形成膜，从而在第五半导体层 4E 表面的所说暴露中心区上，淀积厚约 70nm 的 ITO 膜作为上电极层 5。要形成的该厚度 ITO 膜的条件以先前建立的校准曲线为基础。

于是得到多个具有如光电元件 100 所示（见图 1－3）结构的光电元件。

对于所得的每个光电元件来说，通过在上电极层 5 的表面上设置涂有碳浆料的铜丝，然后进行热压粘合，在其上电极层 5 上形成集电极 6（栅极）。

然后，用锡箔带作正功率输入端子 7B，利用导电粘合剂将之固定于集电极 6 上。并用铜片作负极输出端子 7A 固定于基片 1 上。

这里，关于这样制备的每个光电元件，为了便于在以后介绍的制备光电元件组件时功率输出布线，正功率输出端子 7B 通过绝缘部件延伸到光电元件的背面侧，从而可以与负功率输出端子 7A 一起通过形成于以后将介绍的背面加强部件 10 中的开口延伸到外部。

2、制备光电元件组件:

利用上述得到的每个光电元件，制备多个具有如图 1 所示结构的光电元件组件。

如下所述制备每个光电元件组件。

在光电元件的光接收面上，按顺序层压厚为460微米的EVA片（商品名：PHOTOCAP，Spring Born Laboratories Company制造）作为密封材料8和具有电晕放电表面、厚50微米的非取向ETFE膜（商品名：TEFZEL，Du Pont Company制造）作为表面保护膜9，然后，按顺序在光电元件的非光接收面上层压厚460微米的EVA片（商品名：PHOTOCAP，Spring Born Laboratories Company制造）作为密封材料8、厚63.5微米的尼龙膜（商品名：DArTEK Du Pont Company 制造）作绝缘部件11、厚0.27mm的镀锌钢板（镀Zn钢板）（具有开口，光电元件组件的制造完成后，光电元件的一对功率输出端子可以通过其中延伸到外部）作为背面加强部件10，从而得到包括ETFE膜/EVA片/光电元件/EVA 片/尼龙膜/镀锌钢板的叠置体。这种情况下，在作为表面保护膜的ETFE膜上，通过50微米厚的特氟隆膜（商品名：Teflon PFA 膜，Du Pont Company制造），设置16×18目的铝网部件（线直径：0.11英寸（0.27mm）），以便于在随后的真空层压处理时从EVA的突起部分上去掉铝网部件。

在150℃下，利用真空层压机，热压粘合叠置体30分钟，然后，冷却。然后，与特氟隆一起去掉铝网部件。光电元件的功率输出端子对通过背面加强部件的开口延伸到外部。由此，得到具有以铝网部件为基础的凹凸不平的正表面的光电元件组件。以此方式，制备多个光电元件组件。

上述EVA片是一种已广泛用作太阳能电池（光电元件）的密封材料的材料。EVA片是包括EVA树脂的EVA片（乙酸乙酯含量33％），所说EVA树脂中引入了相对于100份EVA树脂按重量计1.5份交联剂、0.3份UV紫外吸收剂、0.1份光稳定剂、0.2份抗氧化剂、0.25份硅烷耦合剂。

评价

对于所得光电元件组件，在AM 1.5（100mW/ $cm^2$）的假太阳光的照射下测量它们的I－V特性。根据所测量的I－V特性，得到每个光电元件组件的开路电压（Voc）、短路电流（Jsc）、占空因子（F.F.）及光电转换效率（η）。对于所有光电元件组件来说，得到它们的平均开路电压（Voc）、平均短路电流（Jsc）、平均占空因子（F.F.）和平均光电转效率（η）。它们的平均开路电压（Voc）、平均短路电流（Jsc）、平均占空因子（F.F.）和平均光电转效率（η）分别为0.96、1.16、0.99和1.11，这些值都是分别设定以后将介绍的比

较例 1A 中得到的光电元件组件的这些值为 1.00 的归一化值。

具体说，在 AM 1.5（100mW/ $cm^2$）的假太阳光下照射了 1000 小时后，它们的平均开路电压（Voc）、平均短路电流（Jsc）、平均占空因子（F.F.）和平均光电转效率（η）分别为 0.96、1.15、0.99 和 1.16。

所得的评价结果集中列于表 1。

根据上述结果，可以理解，甚至在长时间暴露于光照射下，该例的任何光电元件组件的特性也基本上不退化。

这里，应理解，该例中得到的光电元件组件的短路电流和占空因子提高，开路电压令人满意，它们的光退化很小，它们的特性优异。

另外，利用温度为 85℃、湿度为 85％的环境试验盒，对该例的光电元件组件进行 1000 小时环境试验。结果，它们的光电转换效率仅降低 0.02%，实际应用没有问题。

例 2

除形成第二半导体层 4B 时的激光束的能量密度变为 200mJ/ $cm^2$ 外，重复例 1 的程序，得到多个光电元件组件。

在形成半导体结层 4 过程中，与例 1 的情况一样，利用透射电子显微镜观察剖面。结果，发现所得结果与例 1 中的基本相同。即，在第一半导体层 4A 中没有观察到结晶相。关于第二半导体层 4B，发现在第三半导体层 4C 侧上具有近球形微晶相，其平均尺寸大于位于第一半导体层 4A 侧上的近球形微晶相的平均尺寸。关于第三半导体层 4C，发现具有柱形微晶结构。

按与例 1 相同的方式，就其特性评价该例中得到的光电元件组件。结果，根据在 AM1.5（100mW/ $cm^2$）的假太阳光照射下的 I－V 特性，它们的平均开路电压（Voc）、平均短路电流（Jsc）、平均占空因子（F.F.）和平均光电转效率（η）分别为 0.95、1.13、1.00 和 1.08，这些值是在分别将以后将介绍的比较例 1A 的光电元件的平均开路电压（Voc）、平均短路电流（Jsc）、平均占空因子（F.F.）和平均光电转效率（η）设定为 1.00 的归一化值。

甚至在用 AM1.5（100mW/ $cm^2$）的假太阳光照射这些光电元件组件 1000 小时后，该例的这些光电元件组件的特性基本上没有改变。

评价的结果集中列于表 1 中。

另外，利用温度为 85℃、湿度为 85％的环境试验盒，对该例的光电元件组

件进行1000小时环境试验。结果，它们的光电转换效率仅降低0.01%，实际应用没有问题。

比较例1A

除在形成第二半导体层4B时，不对i型半导体层进行激光退火处理外，重复例1的程序，得到多个光电元件组件。

在形成半导体结层4的过程中，在形成第二半导体层4B的阶段，取出一个基片，利用X射线衍射分析法检测形成于其上的第二半导体层4B。结果，没有观察到对应于硅结晶相的任何峰值。另外，利用拉曼光谱分析法检查的结果是，在480/cm区仅观察到平滑的峰。基于此，发现第二半导体层4B没有结晶相。此外，取出一个形成到第五半导体层4E的基片，用透射电子显微镜观察其剖面。结果，在第三半导体导4C中观察到存在柱形微晶相，而没有观察到第二半导体层4B有结晶相。自然，没有观察到第二半导体层4B具有球形微晶相。

按与例1相同的方式，就其特性评价该比较例中得到的光电元件组件。结果，根据在AM1.5（100mW/cm$^2$）的假太阳光照射下的I－V特性，它们的平均开路电压（Voc）、平均短路电流（Jsc）、平均占空因子（F.F.）和平均光电转效率（η）分别为1.00、1.00、1.00和1.00。评价的结果集中列于表1中。

在用AM1.5(100mW/cm$^2$)的假太阳光照射这些光电元件组件1000小时后，它们的平均开路电压（Voc）、平均短路电流（Jsc）、平均占空因子（F.F.）和平均光电转效率（η）分别为1.00、1.02、0.94和0.95。

比较例1B

除在形成第二半导体层4B时激光束的能量密度变为300mJ/cm$^2$外，重复例1的程序，得到多个光电元件组件。

在制备光电元件期间，取出一个形成到第五半导体层4E的基片，用透射电子显微镜观察其剖面。结果，没有观察到第一和第二半导体层4A和4B的明显分界线，观察到在第一和第二半导体层4A和4B中都存在大小超过约20nm的大结晶颗粒。认为这种情况是由于在形成第二半导体层4B时过度退火i型半导体层造成的已退化的两半导体层之间匹配的结果。

按与例1相同的方式，就其特性评价该比较例中得到的光电元件组件。结果，根据在AM1.5（100mW/cm$^2$）的假太阳光照射下的I－V特性，它们的平

均开路电压（Voc）、平均短路电流（Jsc）、平均占空因子（F.F.）和平均光电转效率（η）分别为 0.99、1.05、1.01 和 1.05，这些值是在分别将比较例 1A 的光电元件的平均开路电压（Voc）、平均短路电流（Jsc）、平均占空因子（F.F.）和平均光电转效率（η）设定为 1.00 的归一化值。

在用 AM1.5（100mW/cm$^2$）的假太阳光照射这些光电元件组件 1000 小时后，它们的平均开路电压（Voc）、平均短路电流（Jsc）、平均占空因子（F.F.）和平均光电转效率（η）分别为 0.85、0.96、0.80 和 0.65，明显比初始特性差。

评价的结果集中列于表 1 中。

例 3

除通过把形成第二半导体层 4B 时 i 型半导体层的淀积时间（例 1 中为 80 秒）变为 32 秒、145 秒和 180 秒外，重复例 1 的程序，得到多个光电元件组件。

按与例 1 相同的方式，就其特性评价该例中得到的光电元件组件。评价的结果集中列于表 2 中。

比较例 2A

除不形成用于第二半导体层 4B 的 i 型半导体层外，按与例 1 中形成第二半导体层 4B 相同方式激光退火第一半导体层 4A 外，重复例 1 的程序，得到多个光电元件组件。

按与例 1 相同的方式，就其特性评价该比较例中得到的光电元件组件。评价的结果集中列于表 2 中。

比较例 2B

除通过把形成第二半导体层 4B 时 i 型半导体层的淀积时间（例 1 中为 80 秒）变为 215 秒外，重复例 1 的程序，得到多个光电元件组件。

按与例 1 相同的方式，就其特性评价该比较例中得到的光电元件组件。评价的结果集中列于表 2 中。

例 4

除按以下方式形成第二半导体层 4B 外，重复例 1 的程序，得到多个光电元件组件。

在例 1 中，在利用 n 型层形成空间 34－1，在每个基片的透明导电层 3 上形成了 20nm 厚、不含结晶相的 n 型半导体层作为第一半导体层 4A 后，停止基片温度控制装置 35 的操作，停止引入原材料气，停止加高频功率。然后，利

用真空泵充分抽空膜形成室34。利用基片温度控制装置35，将基片支架上每个基片表面（即第一半导体层4A的表面）的温度控制在310℃。然后，在利用真空泵充分抽空包括n型层形成空间34－1的膜形成室34后，通过从原材料气供应系统延伸出的气体输送管49，分别以4sccm、0.5sccm、和50sccm的流量，向n型层形成空间34－1引入$SiH_4/H_2$气（用$H_2$稀释到10%的$SiH_4$）、$PH_3/H_2$（用$H_2$稀释到2%的$PH_3$）和$H_2$气，所说原材料气体供应系统包括容纳有$SiH_4/H_2$气（用$H_2$稀释到10%的$SiH_4$）的气体容器49－1、容纳有$PH_3/H_2$（用$H_2$稀释到2%的$PH_3$）气的气体容器49－2、和容纳有$H_2$气的气体容器49－3。然后，设置在与膜形成室34相连的排气管上的节流阀打开，调节到保持n型层形成空间34－1的内压为1毛，从具有13.56MHz振荡频率的高频电源（未示出），在对电极44上加15W的高频功率（13.56MHz），在n型层形成空间34－1内产生辉光放电80秒。由此，在每个基片的第一半导体层4A上，形成含小近球形微晶相、厚约13nm的n型半导体结层。

然后，中止引入原材料气和加高频功率，利用真空泵充分抽空包括n型层形成空间34－1的膜形成室34。然后，分别以4sccm、0.5sccm和100sccm的流量，通过气输送管49，向n型层形成空间34－1引入$SiH_4/H_2$气（用$H_2$稀释到10%的$SiH_4$）、$PH_3/H_2$（用$H_2$稀释到2%的$PH_3$）和$H_2$气。然后，打开设置在与膜形成室34相连的排气管上的节流阀，调节到保持n型层形成空间34－1的内压为1毛，从具有13.56MHz振荡频率的高频电源（未示出），在对电极44上加15W的高频功率（13.56MHz），在n型层形成空间34－1内产生辉光放电120秒。由此，在每个基片的先前形成的n型半导体层上，形成含大近球形微晶相、厚约13nm的n型半导体结层。

不对包括上述两层n型半导体层的所得两层半导体层进行如例1所示的激光退火。

于是在每个基片的第一半导体层4A上形成了包括上述两n型半导体层的第二半导体层4B。

该例中，在形成第二半导体层4B的过程中，通过增大氢稀释比，使作为第二半导体层4B的两层结构微晶层制成为，构成它的这两个组成微晶层的微晶相的平均尺寸彼此不同。

为证实的目的，从膜形成设备中取出形成到第二半导体层4B的一个基片，

利用常规氩激光拉曼光谱超微分析仪进行分析。结果发现第二半导体层 4B 具有约 520/cm 的尖峰。根据该结果，可以证实第二半导体层 4B 含有微晶相。

在每个基片上形成了第二半导体层 4B 后，包括带有留下来的基片的基片支架的传输夹具 32 移到第二膜形成室 39，所说基片形成到第二半导体层 4B，在此，以与例 1 相同的方式，在每个基片的第二半导体层 4B 上形成第三半导体层 4C。

为了证实，从膜形成设备中取出一个位于基片支架上的基片，X 射线衍射分析第三半导体层 4C。结果，在对应于 Si 的（220）面的约 47.5 度区域观察到峰。类似地，利用上述拉曼光谱超微分析仪进行分析。结果，在约 516/cm 区域观察到峰。这些结果表明，第三半导体层 4C 含有微晶相。

另外，利用透射电子显微镜检查基片层状结构的剖面。结果，得到以下结果。即，发现第一半导体层 4A 包括没有结晶相的半导体材料，其中根本没观察到任何尺寸为 5nm 以上的微晶相。关于第二半导体层 4B，发现位于第一半导体层 4A 侧上的近球形微晶相的平均尺寸为约 5nm，第三半导体层 4C 侧上的近球形微晶相的平均尺寸为约 10nm。关于第三半导体层 4C 的柱形微晶相，发现其较长那些具有接近该层厚度的长度，和约 50nm 的宽度。另外，发现靠近第二半导体层 4B 的第三半导体层 4C 的层区也含有与柱形微晶相一起引入的近球形微晶相，其平均尺寸约为 50nm。

按与例 1 相同的方式，就其特性评价该例得到光电元件。结果，根据在 AM1.5（100mW/cm$^2$）的假太阳光照射下的 I－V 特性，它们的平均开路电压（Voc）、平均短路电流（Jsc）、平均占空因子（F.F.）和平均光电转效率（η）分别为 0.97、1.11、0.99 和 1.08，这些值是在分别将比较例 1A 的光电元件的平均开路电压（Voc）、平均短路电流（Jsc）、平均占空因子（F.F.）和平均光电转效率（η）设定为 1.00 的归一化值。

在用 AM1.5（100mW/cm$^2$）的假太阳光照射这些光电元件组件 1000 小时后，它们的平均开路电压（Voc）、平均短路电流（Jsc）、平均占空因子（F.F.）和平均光电转效率（η）分别为 0.97、1.10、0.99 和 1.10，几乎与它们的初始值相同。

另外，利用温度为 85℃、湿度为 85％的环境试验盒，对该例的光电元件组件进行 1000 小时环境试验。结果，它们的光电转换效率仅降低 0.02%，实际应

用没有问题。

例5

除按以下方式形成第二半导体层4B外，重复例1的程序，得到多个光电元件组件。

在例1中，在利用n型层形成空间34－1，在每个基片的透明导电层3上形成了20nm厚、不含结晶相的n型半导体层作为第一半导体层4A后，停止基片温度控制装置35的操作，停止引入原材料气，停止加高频功率。然后，利用真空泵充分抽空膜形成室34。利用基片温度控制装置35，将基片支架上每个基片表面（即第一半导体层4A的表面）的温度控制在270℃。然后，在利用真空泵充分抽空包括n型层形成空间34－1的膜形成室34后，通过从原材料气供应系统延伸出的气体输送管49，分别以4sccm、0.5sccm、和100sccm的流量，向n型层形成空间34－1引入$SiH_4/H_2$气（用$H_2$稀释到10%的$SiH_4$）、$PH_3/H_2$（用$H_2$稀释到2%的$PH_3$）和$H_2$气，所说原材料气体供应系统包括容纳有$SiH_4/H_2$气（用$H_2$稀释到10%的$SiH_4$）的气体容器49－1、容纳有$PH_3/H_2$（用$H_2$稀释到2%的$PH_3$）气的气体容器49－2、和容纳有$H_2$气的气体容器49－3。然后，设置在与膜形成室34相连的排气管上的节流阀打开，调节到保持n型层形成空间34－1的内压为1毛，从具有13.56MHz振荡频率的高频电源（未示出），在对电极44上加15W的高频功率（13.56MHz），在n型层形成空间34－1内产生辉光放电80秒。由此，在每个基片的第一半导体层4A上，形成含小近球形微晶相、厚约13nm的n型半导体结层。

然后，利用基片温度控制装置35，将基片支架上每个基片表面（即每个基片先前形成的n型半导体层的表面）的温度控制为350℃，同时除中止加高频功率外，保持上述膜形成条件。然后，从具有13.56MHz振荡频率的高频电源（未示出），在对电极44上加15W的高频功率（13.56MHz），在n型层形成空间34－1内产生辉光放电120秒。由此，在每个基片的先前形成的n型半导体层上，形成含大尺寸近球形微晶相、厚约13nm的n型半导体结层。

不对包括上述两层n型半导体层的所得两层半导体层进行如例1所示的激光退火。

于是在每个基片的第一半导体层4A上形成了包括上述两n型半导体层的第二半导体层4B。

该例中，在形成第二半导体层 4B 的过程中，通过增大氢稀释比，使作为第二半导体层 4B 的两层结构的微晶层制成为，构成它的这两个微晶层的微晶相的平均尺寸彼此不同。

为了证实，从膜形成设备中取出形成到第二半导体层 4B 的一个基片，利用常规氩激光拉曼光谱超微分析仪进行分析。结果发现第二半导体层 4B 具有约 520/cm 的尖峰。根据该结果，可以证实第二半导体层 4B 含有微晶相。

在每个基片上形成了第二半导体层 4B 后，包括带有留下来的基片的基片支架的传输夹具 32 移到第二膜形成室 39，所说基片形成到第二半导体层 4B，在此，以与例 1 相同的方式，在每个基片的第二半导体层 4A 上形成第三半导体层 4C。

为了证实，从膜形成设备中取出一个位于基片支架上的基片，X 射线衍射分析第三半导体层 4C。结果，在对应于 Si 的（220）面的约 47.5 度区域观察到峰。类似地，利用上述拉曼光谱超微分析仪进行分析。结果，在 516/cm 区域观察到峰。这些结果表明，第三半导体层 4C 含有微晶相。

另外，利用透射电子显微镜检查基片层状结构的剖面。结果，得到以下结果。即，发现第一半导体层 4A 包括没有结晶相的半导体材料，其中根本没观察到任何尺寸为 5nm 以上的微晶相。关于第二半导体层 4B，发现位于第一半导体层 4A 侧上的近球形微晶相的平均尺寸为约 5nm，第三半导体层 4C 侧上的近球形微晶相的平均尺寸为约 10nm。关于第三半导体层 4C 的柱形微晶相，发现其较长那些具有接近该层厚度的长度，和约 50nm 的宽度。另外，发现靠近第二半导体层 4B 的第三半导体层 4C 的层区也含有与柱形微晶相一起引入的近球形微晶相，其平均尺寸约为 50nm。

按与例 1 相同的方式，就其特性评价该例得到光电元件组件。结果，根据在 AM1.5（100mW/cm$^2$）的假太阳光照射下的 I－V 特性，它们的平均开路电压（Voc）、平均短路电流（Jsc）、平均占空因子（F.F.）和平均光电转效率（η）分别为 0.98、1.10、0.99 和 1.07，这些值是在分别将以后将介绍的比较例 1A 的光电元件的平均开路电压（Voc）、平均短路电流（Jsc）、平均占空因子（F.F.）和平均光电转效率（η）设定为 1.00 的归一化值。

在用 AM1.5(100mW/cm$^2$)的假太阳光照射这些光电元件组件 1000 小时后，它们的平均开路电压（Voc）、平均短路电流（Jsc）、平均占空因子（F.F.）

和平均光电转效率（η）分别为0.98、1.09、0.99和1.06，几乎与它们的初始值相同。

另外，利用温度为85℃、湿度为85％的环境试验盒，对该例的光电元件组件进行1000小时环境试验。结果，它们的光电转换效率仅降低0.02%，实际应用没有问题。

从上述介绍中应理解，根据本发明，可以得到高性能的光电元件（太阳能电池），其中甚至在其半导体结层较薄时也能产生大量电流，并具有提高的光电转换效率，长时间后光电转换效率的改变率很小。使用这种光电元件（太阳能电池）可以制造具有长时间后光电转换效率的改变率很小的特性的希望建筑材料和希望太阳光发电装置。

另外，由于甚至在半导体结层较薄时，也能得到希望的光电元件（太阳能电池），所以在制造光电元件（太阳能电池）时，形成半导体结层所需要的时间减少，可以以合理的制造成本制造希望的光电元件（太阳能电池）。

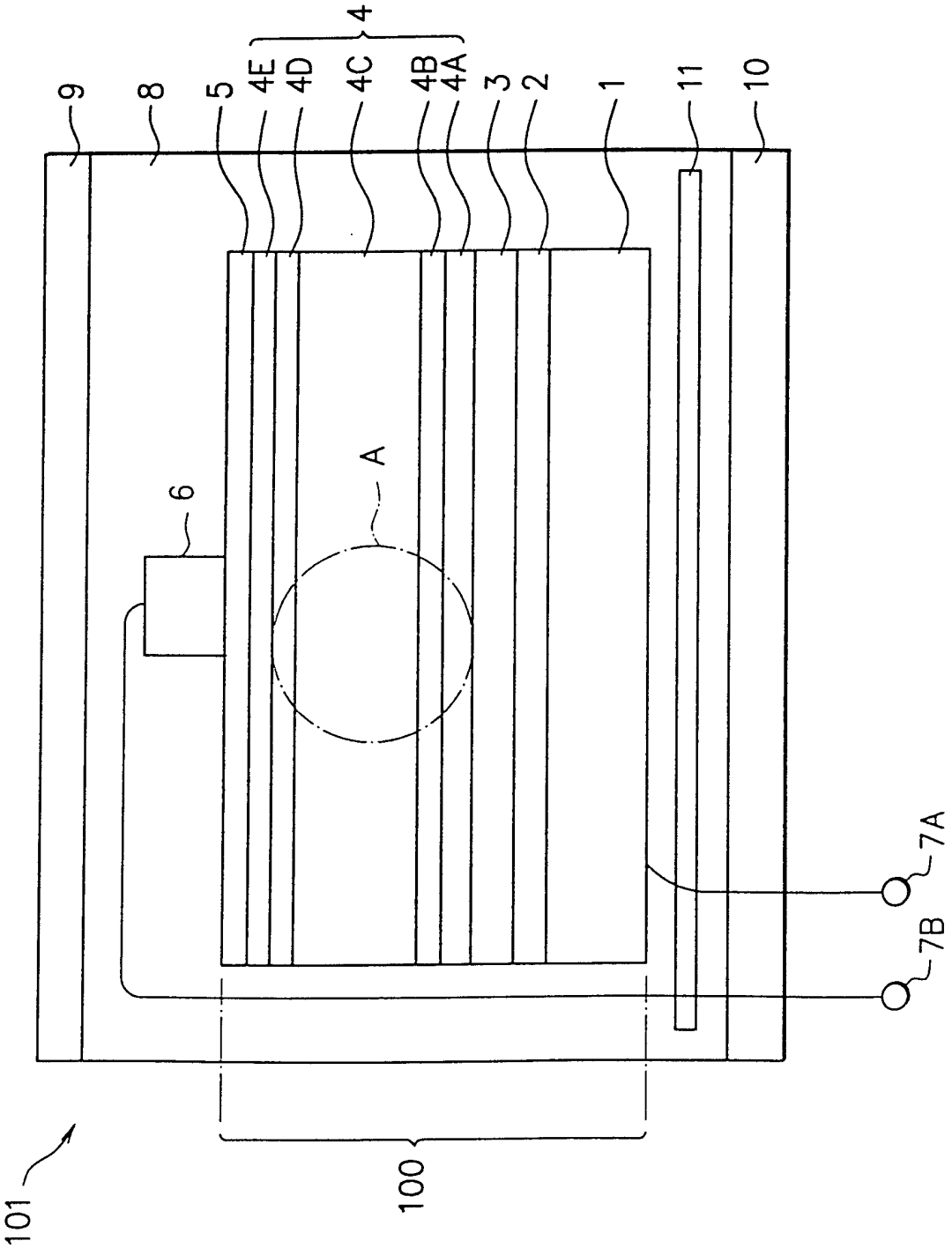
表1

| | 激光功率（$mJ/cm^2$） | 开路电压 | 短路电流 | 占空因子 | 光电转换效率 |
|---|---|---|---|---|---|
| 比较例1A | 0 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| 例1 | 150 | 0.96 | 1.16 | 0.99 | 1.11 |
| 例2 | 200 | 0.95 | 1.13 | 1.00 | 1.08 |
| 比较例1B | 300 | 0.85 | 0.96 | 0.80 | 0.65 |

表2

| | 第二半导体层的淀积时间（秒） | 开路电压 | 短路电流 | 占空因子 | 光电转换效率 |
|---|---|---|---|---|---|
| 比较例2A | 0 | 0.99 | 1.01 | 0.99 | 1.00 |
| 例3 | 32 | 0.97 | 1.10 | 1.00 | 1.08 |
| 例4 | 145 | 0.95 | 1.13 | 1.00 | 1.08 |
| 例5 | 180 | 0.94 | 1.11 | 0.98 | 1.03 |
| 比较例2B | 215 | 0.91 | 1.08 | 0.98 | 0.97 |

图 1



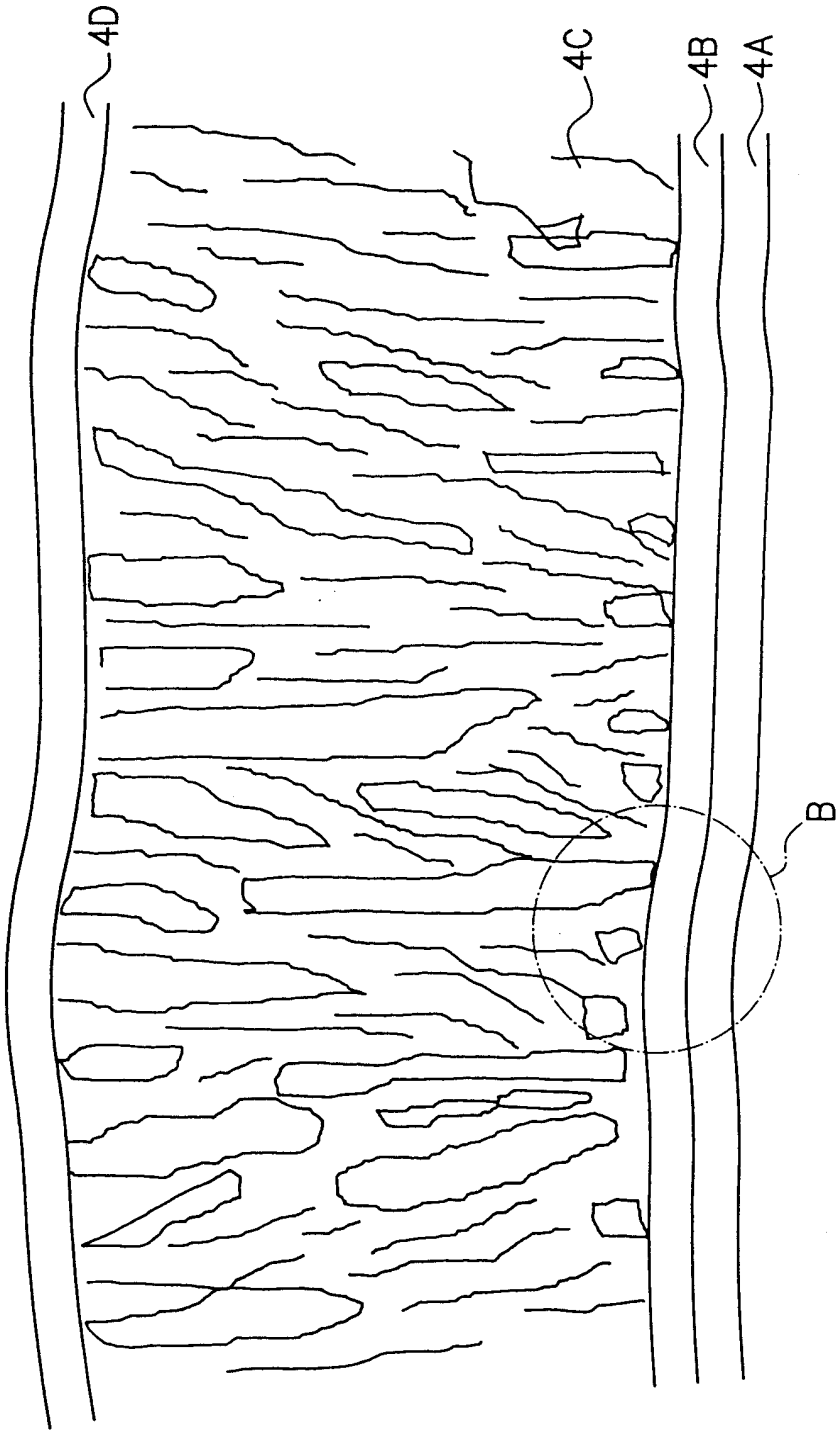



图 2

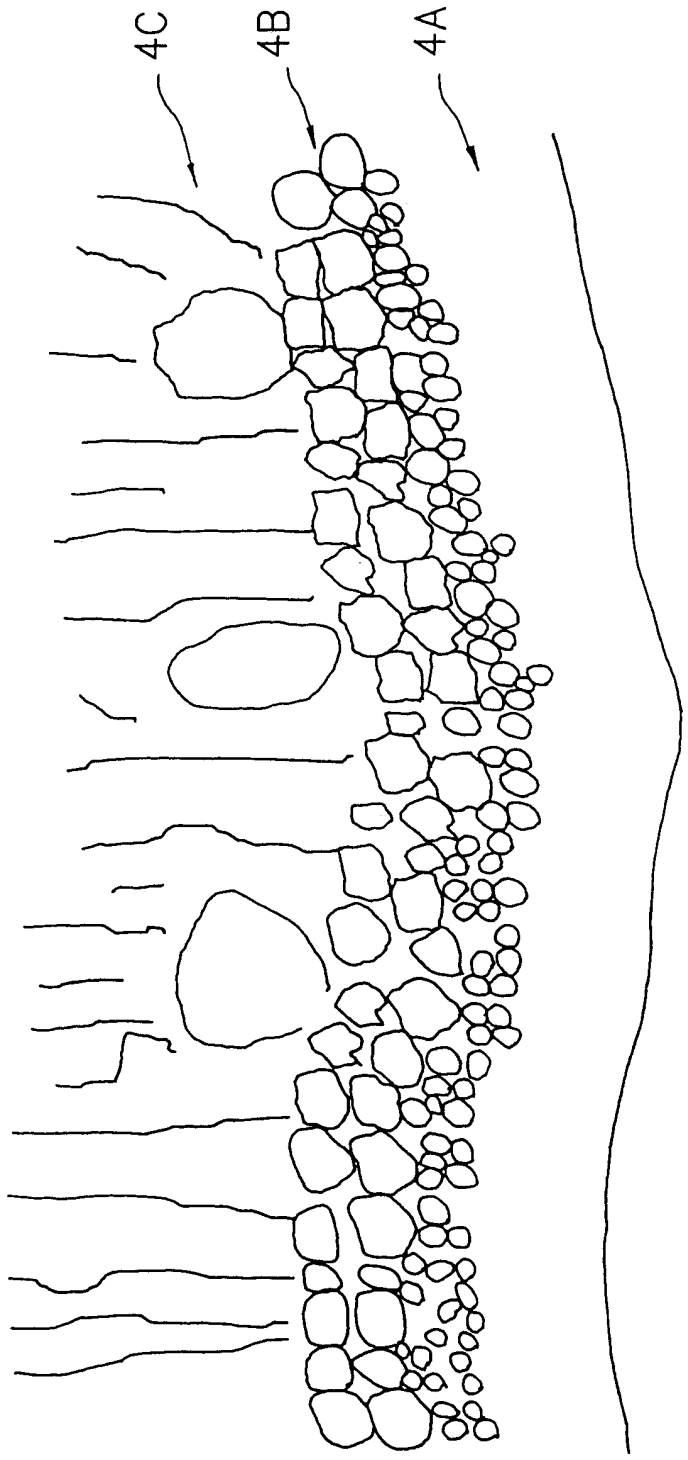



图 3

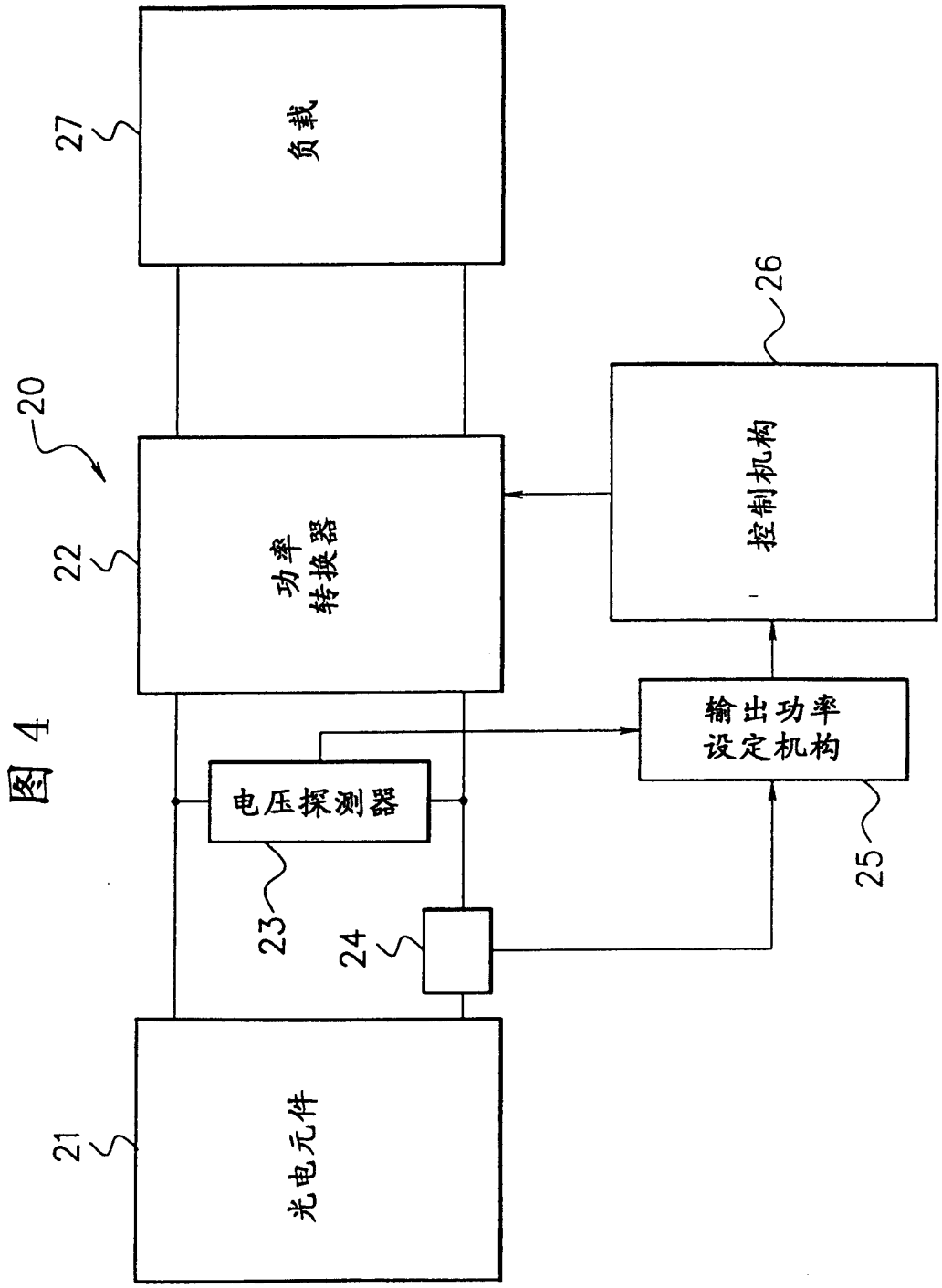
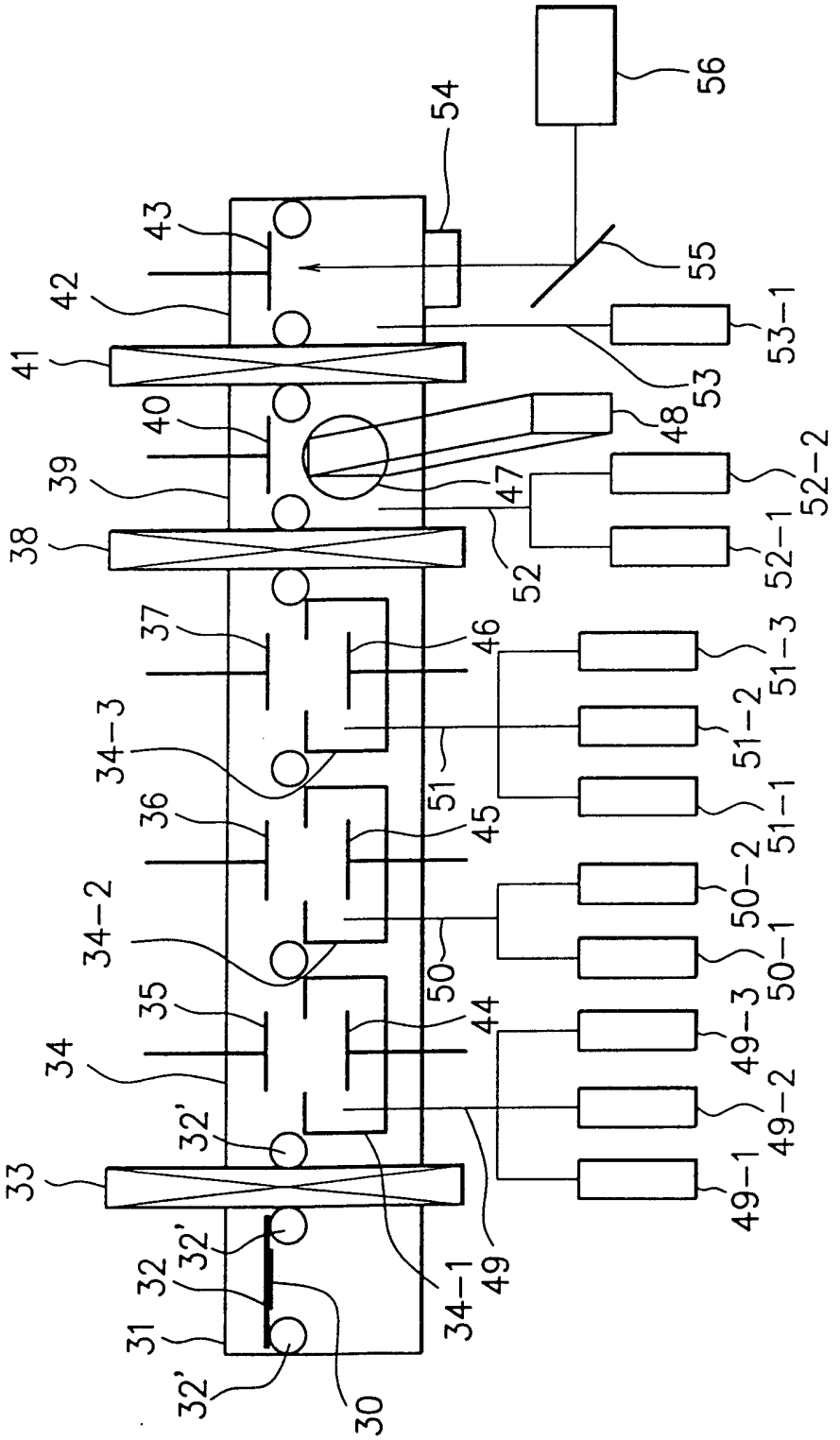



图 4

图 5


56
54
55
43
42
41
40
39
38
37
36
35
34
33
32'
32
31
30
34-3
34-2
34-1
53-1
53
48
47
52-2
52-1
52
46
45
44
51-3
51-2
51-1
51
50-2
50-1
50
49-3
49-2
49-1
49