

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5577030号
(P5577030)

(45) 発行日 平成26年8月20日(2014.8.20)

(24) 登録日 平成26年7月11日(2014.7.11)

(51) Int.CI.

H01L 31/076 (2012.01)

F 1

H01L 31/06 510

請求項の数 6 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2008-301981 (P2008-301981)
 (22) 出願日 平成20年11月27日 (2008.11.27)
 (65) 公開番号 特開2009-152577 (P2009-152577A)
 (43) 公開日 平成21年7月9日 (2009.7.9)
 審査請求日 平成23年11月24日 (2011.11.24)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-308488 (P2007-308488)
 (32) 優先日 平成19年11月29日 (2007.11.29)
 (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398番地
 (72) 発明者 山崎 舜平
 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 池田 寿雄
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
 半導体エネルギー研究所内

審査官 真壁 隆一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】光電変換装置及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持基板と、

前記支持基板上の、酸化シリコン、酸化窒化シリコン、窒化酸化シリコン、又は窒化シリコンを有する第1の層と、

前記第1の層上の第1電極と、

前記第1の電極上の第1ユニットセルと、

前記第1ユニットセルの中間層と、

前記中間層上の第2ユニットセルと、

前記第2ユニットセル上の第2電極と、を有し、

前記第1ユニットセルは、

前記第1電極上に設けられた一導電型の第1不純物半導体層と、

前記第1不純物半導体層上に設けられた単結晶半導体層と、

前記単結晶半導体層上に設けられ、かつ、前記第1不純物半導体層の一導電型とは逆の導電型の第2不純物半導体層と、を有し、

前記第2ユニットセルは、

一導電型の第3不純物半導体層と、

前記第3不純物半導体層上に設けられた非単結晶半導体層と、

前記非単結晶半導体層上に設けられ、かつ、前記第3不純物半導体層の一導電型とは逆の導電型の第4純物半導体層と、を有し、

10

20

前記第1ユニットセルと前記第2ユニットセルは、前記中間層を介して直列接続され、
 前記中間層は、第2の層と第3の層とを有し、
 前記第2の層は前記第1ユニットセル側に設けられ、
 前記第3の層は前記第2のユニットセル側に設けられ、
 前記第2の層は、遷移金属酸化物と有機化合物とを含み、
 前記第3の層は、遷移金属酸化物を含む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、

前記遷移金属酸化物は、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、酸化タンゲステン、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。 10

【請求項3】

請求項1または請求項2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、または高分子化合物であることを特徴とする光電変換装置。

【請求項4】

単結晶半導体基板の一の面にイオンビームを注入して、前記一の面から所定の深さに損傷層を形成し、

前記一の面に第1の不純物元素を注入して、一導電型の第1不純物半導体層を形成し、
 前記第1不純物半導体層上に第1電極を形成し、 20

前記第1電極上に酸化シリコン、酸化窒化シリコン、窒化酸化シリコン、又は窒化シリコンを有する第1の層を形成し、

前記第1の層とガラス基板とを水素結合により接合させ、

前記単結晶半導体基板を前記損傷層から劈開して、前記ガラス基板上に前記第1の層及び前記第1の電極を介して単結晶半導体層を形成し、

前記単結晶半導体層の劈開面に第2の不純物元素を注入して、前記第1不純物半導体層の一導電型とは逆の導電型の第2不純物半導体層を形成し、

前記第2不純物半導体層上に中間層を形成し、

前記中間層上に、一導電型の第3不純物半導体層を形成し、

前記中間層上に非単結晶半導体層を形成し、 30

前記非単結晶半導体層上に、前記第3不純物半導体層の一導電型とは逆の導電型の第4不純物半導体層を形成し、

前記第4不純物半導体層上に第2電極を形成し、

前記中間層は、第2の層と第3の層とを有し、

前記第2の層は前記第1ユニットセル側に設けられ、

前記第3の層は前記第2のユニットセル側に設けられ、

前記第2の層は、遷移金属酸化物と有機化合物とを含み、

前記第3の層は、遷移金属酸化物を含むことを特徴とする光電変換装置の製造方法。

【請求項5】

請求項4において、 40

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、または高分子化合物であることを特徴とする光電変換装置の製造方法。

【請求項6】

請求項4または請求項5において、

前記遷移金属酸化物は、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、酸化タンゲステン、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の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、単結晶又は多結晶半導体を用いた光電変換装置に係り、複数の光電変換素子を積層した所謂タンデム型光電変換装置に関する。

【背景技術】

【0002】

地球温暖化防止対策として、世界各国で太陽光発電の普及が進んでいる。太陽光発電には、太陽熱を利用するものもあるが、多くは、半導体の光電特性を利用して光エネルギーを電気エネルギーに変換する光電変換装置（光起電力装置又は太陽電池とも呼ばれる）が適用されている。

【0003】

光電変換装置の生産は年々増加の傾向にある。例えば、2005年における太陽電池の全世界電力生産量は1759MWであり、前年度に比べて147%と大幅に増加している。世界的に普及が進んでいるのは結晶半導体を使った光電変換装置であり、単結晶シリコン基板又は多結晶シリコン基板を使ったものが、生産量の大部分を占めている。

10

【0004】

シリコンを材料とする結晶系光電変換装置は、太陽光を吸収するために $10\text{ }\mu\text{m}$ 程度の厚さがあれば十分であるが、製品として製造される単結晶シリコン基板又は多結晶シリコン基板は、 $200\text{ }\mu\text{m}$ から $300\text{ }\mu\text{m}$ 程度の厚さを有している。つまり、単結晶又は多結晶半導体基板を用いた光電変換装置は、光電変換に必要な厚さよりも10倍以上の厚さを有しており、単結晶シリコン基板又は多結晶シリコン基板の全体を有効利用しているとは言い難い状況にある。極端に言えば、単結晶シリコン基板又は多結晶シリコン基板の殆どは光電変換装置の形状を維持するための構造体としてしか機能していない。

20

【0005】

光電変換装置の生産量が年々増加するにつれ、シリコン基板の原料である多結晶シリコンの供給不足と、それによる価格の高騰が産業界の問題となっている。2007年の多結晶シリコンの生産量は約36000トンが見込まれているのに対し、半導体（LSI）向けに25000トン以上、太陽電池用に20000トン以上が必要とされ、約10000トンの供給不足になることが見込まれている。このような供給不足は今後も続くものと予想されている。

【0006】

ところで、光電変換装置の構造には様々なものがある。単結晶シリコン基板又は多結晶シリコン基板にn型又はp型の拡散層を形成した典型的な構成のものに加え、単結晶半導体で構成される単位セルと、アモルファス半導体で構成される単位セルを組み合わせた、異種単位セル同士を組み合わせた積層型の光電変換装置が知られている（例えば、特許文献1参照）。この光電変換装置は単結晶半導体基板又は多結晶半導体基板を使うことにはかわりはない。

30

【0007】

一方、結晶系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、プラズマCVD法で、27MHz以上のVHF周波数を用い、これをさらにパルス変調して結晶性シリコン膜を基板上に堆積するシリコン薄膜太陽電池の製造方法が開示されている（特許文献2参照）。また、テクスチャー電極と呼ばれる微細な凹凸構造を持った特殊な電極の上に、薄膜多結晶シリコン膜をプラズマCVD法で成膜するときに、結晶粒と結晶粒界へのドーパント濃度を最適化するために、プラズマ処理条件を制御する技術が開示されている（特許文献3参照）。しかしながら、結晶系薄膜シリコン太陽電池は単結晶シリコンに比べて結晶の質が悪く、光電変換特性が依然劣っている。また、結晶性シリコン膜を化学気相成長法によって、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の厚さで堆積する必要があり生産性が悪いといった問題がある。

40

【特許文献1】特公平6-044638号公報

【特許文献2】特開2005-50905号公報

【特許文献3】特開2004-14958号公報

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】**【0008】**

結局、従来の技術では、限られた資材を有効に利用して、需要を賄う量の光電変換装置を生産することが困難であった。このような状況に鑑み、シリコン半導体材料を有効に利用して光電変換特性の優れた光電変換装置とその製造方法を提供することを目的の一とする。

【0009】

また、特許文献1に記載されているように、積層型の光電変換装置は、特性を向上させる上で各単位セル間の接続が重要となってくる。よって、各単位セル間の接続が良好な積層型の光電変換装置とその製造方法を提供することを目的の一とする。

10

【課題を解決するための手段】**【0010】**

本発明は、光電変換装置において、厚さが $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の単結晶半導体層を光電変換層に含む第1ユニットセルと、該第1ユニットセル上に設けられた非単結晶半導体層を光電変換層に含む第2ユニットセルを有し、第1ユニットセルと第2ユニットセルとの間に、遷移金属酸化物を含む中間層を設けることを要旨とする。

【0011】

本発明の一は、単結晶半導体層の一方の面に第1電極と一導電型の第1不純物半導体層が設けられ、他方の面に一導電型とは逆の導電型の第2不純物半導体層が設けられた第1ユニットセルと、非単結晶半導体層の一方の面に一導電型の第3不純物半導体層が設けられ、他方の面に一導電型とは逆の導電型の第4純物半導体層と第2電極が設けられた第2ユニットセルとを有し、第1ユニットセルと第2ユニットセルは、中間層を介して直列接続され、中間層は遷移金属酸化物を含んでおり、第1電極の単結晶半導体層とは反対側の面上に絶縁層が設けられ、絶縁層が支持基板と接合している光電変換装置である。

20

【0012】

本発明の一は、単結晶半導体基板の一の面上に、該単結晶半導体基板の表面から $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の深さにクラスターイオンを打ち込んで損傷層を形成すると共に、該一面側に第1不純物半導体層、第1電極及び絶縁層を形成し、絶縁層を支持基板と接合させ、単結晶半導体基板を損傷層から劈開して、該支持基板上に単結晶半導体層を残存させ、該単結晶半導体層の劈開面側に第2不純物半導体層を形成し、第2不純物半導体層上に中間層を形成し、半導体材料ガスを含む反応性ガスを電磁エネルギーにより分解して、中間層上に、一導電型の第3不純物半導体層、非単結晶半導体層、一導電型とは逆の導電型の第4不純物半導体層を順次堆積し、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。

30

【0013】

ここで、単結晶とは、結晶面、結晶軸が揃っている結晶であり、それを構成している原子又は分子が空間的に規則正しい配列になっているものをいう。もっとも、単結晶は原子が規則正しく配列することによって構成されるものであるが、一部にこの配列の乱れがある格子欠陥を含むもの、意図的又は非意図的に格子歪みを有するものも含まれる。

【発明の効果】

40

【0014】

本発明によれば、単結晶半導体基板の表層部を薄層化して支持基板に接合させることにより、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の単結晶半導体層を光電変換層とするボトムセルと、その上に積層される非単結晶半導体層を光電変換層とするトップセルを有する光電変換装置を得ることができる。すなわち、耐熱温度が $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下の大面積ガラス基板に、単結晶半導体層を光電変換層とするボトムセルと、その上に積層される非単結晶半導体層を光電変換層とするトップセルを有する光電変換装置を製造することができる。単結晶半導体層は単結晶半導体基板の表層を剥離することにより得られるが、当該単結晶半導体基板は繰り返し利用することができるので資源を有効に利用することができる。

【0015】

50

また、本発明によれば、第1ユニットセルと第2のユニットセルとは、遷移金属酸化物を含む中間層を介して接続されているため、第1ユニットセルと第2のユニットセルとの間のキャリア再結合が効率よく行われる。よって、第1ユニットセルと第2ユニットセルとの間の内部起電力効果を低減することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

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。但し、本発明は以下の説明に限定されず、本発明の趣旨及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得ることは当業者であれば容易に理解される。従って、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。10

【0017】

(実施の形態1)

図1は、本形態に係る光電変換装置100の平面図を示す。この光電変換装置100は、支持基板101上に固定された第1ユニットセル104及び第2ユニットセル105が設けられている。第1ユニットセル104及び第2ユニットセル105は半導体接合を含有し、それにより光電変換を行うように構成されている。

【0018】

第1ユニットセル104の支持基板101側には第1電極103が設けられ、第2ユニットセル105の表面側には第2電極112が設けられている。第1電極103は第1補助電極113と接続するものであり、第2補助電極114は第2電極112上に設けられている。本形態の光電変換装置100は、絶縁表面を有する支持基板101に第1ユニットセル104及び第2ユニットセル105が積層される構成なので、正極とそれに対する負極の電極は、支持基板101の同じ面側に露出する構成が採用される。20

【0019】

図1のA-B切断線に対応する光電変換装置の断面構造を、図2に示す。図2は、支持基板101に第1ユニットセル104と第2ユニットセル105が積層された、所謂タンデム型光電変換装置を示す。支持基板101は絶縁表面を有する基板若しくは絶縁基板であり、例えば、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が適用される。30

【0020】

支持基板101と第1ユニットセル104との間には絶縁層102が設けられている。第1ユニットセル104と絶縁層102との間には第1電極103が設けられ、第2ユニットセル105上には第2電極112が設けられている。絶縁層102は支持基板101と接合しており、さらに第1電極103と密着していることにより、第1ユニットセル104と第2ユニットセル105を支持基板101上に固定している。絶縁層102は、支持基板101と接合するために、平滑面を有し親水性表面を有している絶縁膜で形成される。

【0021】

第1ユニットセル104の単結晶半導体層106は、代表的には単結晶シリコンが適用される。また、単結晶半導体層に代えて多結晶半導体層（代表的には多結晶シリコン）を適用することもできる。一導電型の第1不純物半導体層107と、一導電型とは逆の導電型の第2不純物半導体層108は、所定の不純物を単結晶半導体層106に添加することにより作製される。第1不純物半導体層107をp型とする場合、第2不純物半導体層108はn型であり、その逆の選択も可能である。p型不純物としては硼素などの元素周期表第13族の元素が適用され、n型不純物としてはリン、砒素など元素周期表第15族の元素が適用される。不純物元素の添加は、イオン注入若しくはイオンドーピングで行うことができる。本明細書では、イオン注入とはイオン化したガスを質量分離して半導体に注入する方式を指し、イオンドーピングとはイオン化したガスを質量分離せず半導体に注入させる方式をいう。40

【0022】

単結晶半導体層106は単結晶半導体基板を薄片化して形成される。例えば、単結晶半導体基板の所定の深さに水素イオンを高濃度に注入し、その後熱処理を行って表層の単結晶半導体層を剥離する水素イオン注入剥離法で形成する。また、ポーラスシリコン上に単結晶半導体をエピタキシャル成長させた後、ポーラスシリコン層をウォータージェットで劈開して剥離する方法を適用しても良い。単結晶半導体基板として、代表的には単結晶シリコンウエハが適用される。単結晶半導体層106の厚さは0.1μm以上、10μm以下、好ましくは1μm以上5μm以下とする。単結晶半導体層106として単結晶シリコン半導体を適用する場合には、エネルギーギャップが1.12eVであり、間接遷移型の半導体であることから、太陽光を吸収するためにはこのような厚さが要求される。

10

【0023】

また、単結晶半導体基板を薄片化した層上に、非晶質半導体層を形成し、レーザ照射または加熱処理によって非晶質半導体層を結晶化することで単結晶半導体層を形成し、単結晶半導体層106としてもよい。この方法により、単結晶半導体層106を容易に厚膜化することができる。

【0024】

第1ユニットセルと第2のユニットセルは、中間層を介して直列接続される。本発明に係る光電変換装置において、中間層141は遷移金属酸化物を含む。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、酸化タンゲステン、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。

20

【0025】

また、中間層は、透光性が高いことが好ましい。本形態の光電変換装置は、第2電極112側から光を入射する構成であるため、第2電極112側から入射した光は、第2ユニットセル105に吸収され、第2ユニットセル105で吸収されなかった光は、中間層141を通り、第1ユニットセル104に吸収される。よって、中間層141は、特に、第1ユニットセル104が吸収する波長の光に対して、透過率が高いことが好ましい。

【0026】

また、中間層141は、膜厚1nm以上、50nm以下であることが好ましい。

30

【0027】

上述の中間層の形成方法としては、乾式法、湿式法を問わず、種々の方法を用いることができる。また、各層ごとに異なる成膜方法を用いて形成しても構わない。乾式法としては、例えば、真空蒸着法やスパッタリング法などが挙げられる。また、湿式法としては、金属アルコキシドを用いたゾル・ゲル法などにより組成物を調整し、インクジェット法またはスピンドル法などを用いて成膜することができる。

【0028】

第2ユニットセル105の非単結晶半導体層109は、代表的には非晶質シリコンが適用される。また、非晶質半導体層に代えて微結晶半導体層（代表的には微結晶シリコン）を適用することも可能である。一導電型の第3不純物半導体層110と、一導電型とは逆の導電型の第4不純物半導体層111は、所定の不純物を含んで形成された非晶質半導体層又は微結晶半導体層で作製される。代表的には、非晶質シリコン又は微結晶シリコンであり、その他非晶質シリコンカーバイトが適用される。第3不純物半導体層110をp型とする場合、第4不純物半導体層111はn型であり、その逆の選択も可能である。

40

【0029】

非単結晶半導体層109は、半導体材料ガスを含む反応性ガスを電磁エネルギーにより分解して形成する。半導体材料ガスとしては、シラン若しくはジシランに代表される水素化シリコンガスであり、その他フッ化シリコン又は塩化シリコンを含むガスを用いる。このような半導体材料ガス、又は半導体材料ガスに水素又は不活性ガスを混合して反応性ガスとして用いる。非単結晶半導体層109は、この反応性ガスを用い、電磁エネルギーとし

50

て、10MHzから200MHzの高周波電力を印加して薄膜の形成を行うプラズマCVD装置により形成する。電磁エネルギーとしては、高周波電力に代えて1GHzから5GHz、代表的には2.45GHzのマイクロ波電力を印加しても良い。第3不純物半導体層110及び第4不純物半導体層111も同様にプラズマCVD装置で形成されるものであり、前記した反応性ガスに、p型化する場合には不純物としてジボランを、n型化する場合には不純物としてフォスフィンを添加して成膜を行う。非単結晶半導体層109として、代表的には非晶質シリコン層が適用される。非単結晶半導体層109の厚さは50nm以上、300nm以下、好ましくは100nm以上、200nm以下とする。非単結晶半導体層109として非晶質シリコン半導体を適用する場合には、エネルギーギャップが1.75eVであり、この厚さにすることで、600nmよりも短い波長領域の光を吸収して光電変換することができる。10

【0030】

第2ユニットセル105の非単結晶半導体層109において、微結晶半導体層（代表的には微結晶シリコン層）を適用することもできる。微結晶半導体層を形成するために用いられる代表的な半導体材料ガスは、SiH₄であり、その他にもSi₂H₆が適用される。また、SiH₄にSiH₂Cl₂、SiHCl₃、SiCl₄、SiF₄などを適宜混合して用いても良い。この半導体材料ガスを水素若しくはフッ素、水素若しくはフッ素とヘリウム、アルゴン、クリプトン、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て用いることで微結晶半導体層をプラズマCVD法で作製する。希釈率は10倍～3000倍の範囲で半導体材料ガスを希釈することが好ましい。成膜は、概略0.1Pa～133Paの減圧下で生成されるグロー放電プラズマで成膜が行われる。プラズマを形成するための電力は10MHzから200MHzのHF帯若しくはVHF帯の高周波電力又は、1GHzから5GHzのマイクロ波電力を印加する。また、半導体材料ガス中に、CH₄、C₂H₆などの炭化物気体、GeH₄、GeF₄などのゲルマニウム化気体を混入させて、エネルギーバンド幅を1.5～2.4eV、若しくは0.9～1.1eVに調節しても良い。微結晶半導体層は格子歪みを有し、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%の格子歪みにより、光学特性が直接遷移型に変化するが、局部的な歪みが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。微結晶シリコン層では、エネルギーギャップが概略1.45eVであり、単結晶シリコンよりもエネルギーギャップが広がるので、600nmよりも短い波長領域の光を吸収して光電変換することができる。20

【0031】

本形態の光電変換装置は、第2電極112側から光を入射する構成である。第2電極112は、酸化インジウムスズ、酸化スズ、酸化亜鉛などの透明電極材料を用いて形成する。第1電極103は、チタン、モリブデン、タングステン、タンタル、クロム、ニッケルから選択された金属材料で形成する。また、第1電極103は、チタン、モリブデン、タングステン、タンタルの窒化物層を有し、該窒化物層が第1不純物半導体層107と接触する構成とする。半導体層と金属層の間に窒化物金属を介在させることにより、密着性向上させることができる。30

【0032】

図3は、エネルギーギャップ1.12eVの単結晶半導体層106を有する第1ユニットセル104と、エネルギーギャップ1.75eVの非単結晶半導体層109を有する第2ユニットセル105を用いた場合のエネルギーバンド図を示す。光入射側にエネルギーギャップの広い非単結晶半導体層109を有する第2ユニットセル105が位置しており、その後方にエネルギーギャップの狭い単結晶半導体層106を有する第1ユニットセル104が配置している。なお、第1不純物半導体層107と第3不純物半導体層110はp型半導体、第2不純物半導体層108と第4不純物半導体層111はn型半導体の場合を示している。40

【0033】

図3のバンドモデル図で示すように光を吸収して励起された電子はn型半導体側に流れ、50

ホールは p 型半導体側に流れる。中間層 141 を設けない場合、第 1 ユニットセル 104 と第 2 ユニットセル 105 の接続部は p-n 接合が形成され、等価回路的には電流の流れる向きと逆方向にダイオードが挿入される形になる。つまり、内部起電力効果が生じる。本形態で示す中間層 141 は遷移金属酸化物からなる層であるため、電子を流す特性を有する。よって、図 3 に示すように、第 1 ユニットセル 104 から電子を効率良く、中間層 141 に注入することができる。そして、第 3 不純物半導体層 110 と中間層 141 との界面付近に存在する正孔との再結合を効率よく行うことができる。よって、この中間層 141 の作用により、第 1 ユニットセル 104 と第 2 ユニットセル 105 との間で再結合電流を流すことができる。すなわち、第 2 不純物半導体層 108 と第 3 不純物半導体層 110 が直接接合することで生じる内部起電力効果を無くすことができ、タンデム型の光電変換装置の変換効率を高めることができる。10

【0034】

図 2 のタンデム型の光電変換装置によれば、単結晶半導体層で形成される第 1 ユニットセル 104 をボトムセルとして用いることで、800 nm 以上の長波長光の吸収をして光電変換することが可能となり、光電変換効率の向上に寄与する。この場合、単結晶半導体層 106 が 10 μm 以下と薄層化されていることにより、光生成キャリアの再結合による損失を低減することができる。

【0035】

図 4 はユニットセルを 3 層積層した積層型光電変換装置（スタック型光電変換装置）の例を示している。支持基板 101 上に設けられる第 1 ユニットセル 104 は単結晶半導体層 106 を光電変換層とし、その上の第 2 ユニットセル 105 は非単結晶半導体層 109 を光電変換層とし、その上の第 3 ユニットセル 115 は非単結晶半導体層 116 を光電変換層とするものである。各ユニットセルは、中間層により直列接続されている。20

【0036】

この場合、単結晶半導体層 106 のエネルギーギャップが 1.12 eV であるので、第 1 ユニットセル 104 よりも光入射側に位置する第 2 ユニットセル 105 の非単結晶半導体層 109 のエネルギーギャップは 1.45 eV 乃至 1.65 eV、第 3 ユニットセル 115 の非単結晶半導体層 116 のエネルギーギャップは 1.7 eV 乃至 2.0 eV とすることが好ましい。それぞれのユニットセルで吸収する光の波長帯域を異ならせることにより、太陽光を効率良く吸収できるからである。30

【0037】

第 2 ユニットセル 105 の非単結晶半導体層 109 のエネルギーギャップを 1.45 eV 乃至 1.65 eV とするためには、非晶質シリコンゲルマニウム、若しくは微結晶シリコンを適用する。第 3 ユニットセル 115 の非単結晶半導体層 116 のエネルギーギャップを 1.7 eV 乃至 2.0 eV とするためには、非晶質シリコン（1.75 eV）、非晶質シリコンカーバイト（1.8 eV 乃至 2.0 eV）を適用する。

【0038】

なお、図 4 において、第 5 不純物半導体層 117 は第 3 不純物半導体層 110 と、第 6 不純物半導体層 118 は第 4 不純物半導体層 111 と同様であり、詳細な説明は省略する。

【0039】

（実施の形態 2）

本実施の形態では、実施の形態 1 で示した中間層とは異なる構成の中間層について説明する。

【0040】

図 2 における中間層 141 として、遷移金属酸化物と有機化合物とを複合した複合材料を用いることができる。なお、本明細書において、複合とは、単に 2 つの材料を混合させるだけでなく、複数の材料を混合することによって材料間での電荷の授受が行われ得る状態になることを言う。

【0041】

遷移金属酸化物と有機化合物とを含む複合材料は、キャリア密度が大きいため、再結合中50

心として好適に用いることができる。図5に、中間層141として、遷移金属酸化物と有機化合物との複合材料を用いた場合のエネルギー・バンド図を示す。本形態で示す中間層141において、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大きく、隣接する層とオーム接触することが可能である。よって、この複合材料を中間層に用いることにより、層の界面でのエネルギー障壁がなく、キャリアの再結合をスムーズに行うことができる。よって、内部起電力効果を低減し、高い光電変換効率を実現することができる。

【0042】

10

また、図5に示すように、本実施の形態で示す複合材料はバンドギャップの大きい有機化合物を用いているため、非単結晶半導体層109で生じた電子が、第1ユニットセル104に拡散することを抑制することができる。

【0043】

中間層141に用いることのできる遷移金属酸化物としては、実施の形態1で示した遷移金属酸化物が挙げられる。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、酸化タンクスチル、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。

20

【0044】

また、中間層141に用いることのでき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、 $10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 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。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。

【0045】

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)やN,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(略称:TPD)、4,4',4'''-トリス(N,N-ジフェニルアミノ)トリフェニルアミン(略称:TDATA)、4,4',4'''-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン(略称:MTDA-TA)、N,N'-ビス(スピロ-9,9'-ビフルオレン-2-イル)-N,N'-ジフェニルベンジン(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:DTPPPA)、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:DPAB3B)等を挙げることができる。

30

【0046】

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]-

40

50

9 - フェニルカルバゾール(略称: P C z P C N 1)等を挙げることができる。

【0047】

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 - ト里斯[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。

【0048】

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、ルブレン、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。

【0049】

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。

【0050】

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。

【0051】

中でも、光の透過率の点から、アミン骨格を有しない有機化合物(例えば、カルバゾール誘導体や芳香族炭化水素)を用いることが好ましい。アミン骨格を有しない有機化合物を用いた複合材料は、ボトムセルで用いる単結晶半導体が吸収する波長領域(800 nm 以上の波長領域)の光の透過率が高い。よって、アミン骨格を有しない有機化合物(例えば、カルバゾール誘導体や芳香族炭化水素)を用いることにより、より高い光電変換効率を実現することができる。

【0052】

また、上述の中間層は、膜厚 1 nm 以上、50 nm 以下であることが好ましい。本実施の形態で示す中間層は、キャリア密度が高く、透光性に優れているため、他の材料からなる中間層よりも比較的厚くすることができる。

10

20

30

40

50

【0053】

上述の中間層の形成方法としては、乾式法、湿式法を問わず、種々の方法を用いることができる。また、各層ごとに異なる成膜方法を用いて形成しても構わない。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ドルコート法などを用いて成膜することができる。

【0054】**(実施の形態3)**

本実施の形態では、実施の形態1で示した遷移金属酸化物からなる層と、遷移金属酸化物と有機化合物とを複合した複合材料を含む層を積層した構成の中間層について説明する。

10

【0055】

図6に、第1ユニットセル104上に、遷移金属酸化物と有機化合物とを複合した複合材料を含む層151と、遷移金属酸化物からなる層152とを積層した構成の中間層141のエネルギー・バンド図を示す。図6に示す構成とすることにより、第2ユニットセル105を形成する際に、複合材料を含む層151がダメージを受けることを防止することができる。

【0056】

また、上記構成に限らず、遷移金属酸化物からなる層および複合材料を含む層を複数層用いて、中間層を形成してもよい。その場合にも、第2ユニットセル105を形成する際に、複合材料を含む層がダメージを受けることを防止するように、複合材料を含む層上に、遷移金属酸化物からなる層を設けることが好ましい。図7には、第1ユニットセル104上に、遷移金属酸化物からなる層161、遷移金属酸化物と有機化合物とを複合した複合材料を含む層162、遷移金属酸化物からなる層163とを積層した構成の中間層141のエネルギー・バンド図を示す。図7に示すように、三層積層した構成の中間層であっても、再結合中心として機能する。よって、この中間層141の作用により、第1ユニットセル104と第2ユニットセル105との間で再結合電流を流すことができる。すなわち、第2不純物半導体層108と第3不純物半導体層110が直接接合することで生じる内部起電力効果を無くすことができ、タンデム型の光電変換装置の変換効率を高めることができる。

20

【0057】**(実施の形態4)**

本実施の形態では、図1のA-B切断線に対応する断面構造として、図2の場合を前提として光電変換装置100の製造方法について説明する。

図8(A)に示す半導体基板119は円形の単結晶半導体基板より略四辺形に切り出されたものである。勿論、半導体基板119の平面形状は特に限定されないが、単結晶半導体層を形成する支持基板が矩形の場合には、半導体基板119は略四辺形であることが好ましい。半導体基板119は、代表的には単結晶シリコンであって、表面が鏡面研磨されたものが好ましい。支持基板に接合用の絶縁層を介して密着させるためである。例えば、半導体基板119は、p型で1cm乃至10cm程度の単結晶シリコンウエハを用いる。半導体基板119の平面形状は、上記のように略四辺形とすることが好ましい。

40

【0058】

保護膜120は酸化シリコン又は窒化シリコンで形成することが好ましくプラズマCVD法に代表される化学的気相成長法により形成する。半導体基板119に損傷層や不純物半導体層を形成する際、表面にイオンが照射されて平坦性が損なわれてしまうため、保護膜120を設けることが好ましい。保護膜120は50nmから200nmの厚さで設けることが好ましい。

【0059】

そして、半導体基板119に一導電型の第1不純物半導体層107を形成する。例えば、一導電型の不純物として硼素を添加して、第1不純物半導体層107をp型に形成する。第1不純物半導体層107は、本形態の光電変換装置において、光入射側と反対側の面に

50

配置され、裏面電界（B S F : Back Surface Field）を形成する。硼素の添加は、 B_2H_6 、 BF_3 をソースガスとして、生成されたイオンを質量分離しないで電界で加速して、生成される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て行なうことが好ましい。半導体基板119の面積が、対角300mmを超えるような大きさであってもイオンビームの照射面積を大きくすることができます、効率良く処理できるからである。例えば、長辺の長さが300mm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、半導体基板119の一端から他端まで照射されるように処理すれば、半導体基板119の全面に第1不純物半導体層107を均一に形成することができます。

【0060】

図8(B)は、保護膜120を除去して、第1不純物半導体層107上に第1電極103を形成している。第1電極103は耐熱性金属で形成することが好ましい。耐熱性金属としては、チタン、モリブデン、タングステン、タンタル、クロム、ニッケルなどの金属材料が適用される。また、これらの金属材料の窒化物を第1不純物半導体層107に接して形成して、第1電極103を積層構造としても良い。窒化物金属を形成することで、第1電極103と第1不純物半導体層107との密着性を向上させることができます。第1電極103は真空蒸着法又はスパッタリング法で形成する。

10

【0061】

図8(C)は、第1電極103が形成された面から、水素イオンを含むイオンビーム122を半導体基板119に照射して、損傷層121を形成する段階を示している。水素イオンは、好ましくは H_3^+ に代表されるようなクラスターイオンを打ち込んで、表面から一定の深さの領域に損傷層121を形成する。損傷層121の深さは、イオンの加速エネルギーによって制御される。損傷層121の深さにより半導体基板119から剥離される単結晶半導体層の厚さが決まるので、クラスターイオンを加速する電界強度はそのことを考慮して決められる。損傷層121は、半導体基板119の表面から10μm未満の深さ、すなわち50nm以上10000nm未満、好ましくは100nmから5000nmの深さに損傷層が形成することが好ましい。第1電極103を通してクラスターイオンを半導体基板119に打ち込むことで、イオンの照射により表面が損傷を受けてしまうことを防止することができます。

20

【0062】

水素イオンであって H_3^+ に代表されるようなクラスターイオンは、水素プラズマを生成し、該プラズマ中に生成されるイオンを質量分離せず、そのまま電界で加速することにより注入するイオンドーピング装置を用いて行なうことができる。イオンドーピング装置を用いることにより、面積の大きい半導体基板119に対しても容易に行なうことができる。

30

【0063】

図13は、イオン源200において生成された複数種のイオンを、質量分離しないで半導体基板119に注入するイオンドーピング装置の構成を説明する概略図である。イオン源200にはガス供給部204から水素等の所定のガスが供給される。イオン源200にはフィラメント201が備えられている。フィラメント電源202はフィラメント201へアーク放電電圧を印加し、フィラメント201に流れる電流を調節する。ガス供給部204から供給されたガスは、排気系により排気される。

40

【0064】

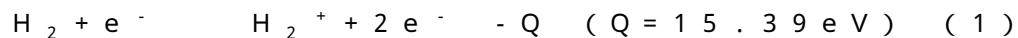
イオン源200で生成されたイオンは、引出し電極系205によって引き出され、イオンビーム122を形成する。イオンビーム122は載置台206に置かれた半導体基板119に照射される。イオンビーム122に含まれるイオン種の割合は載置台206の近傍に設けられた質量分析管207によって計量される。質量分析管207によって計数されたイオン密度は質量分析計208で信号変換され、その結果を電源制御部203にフィードバックさせるようにしても良い。電源制御部203はイオン密度の計数結果に従って、フィラメント電源202を制御することができる。

【0065】

ガス供給部204から供給された水素等のガスは、イオンドーピング装置のチャンバー内

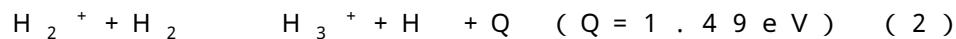
50

を流れ、排気系によって排出される構成となっている。イオン源 200 に供給された水素は、式(1)の反応によりイオン化する。



【0066】

イオンドーピング装置のチャンバー内の圧力は $1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ から $1 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ であり、電離度があまり高くないことから H_2^+ イオンより原料ガスである H_2 が多く存在している。従って、イオン源で生成された H_2^+ イオンは、引出し電極系 205 で引き出されるまでに H_2 と反応し、式(2)の反応が起こる。



【0067】

H_3^+ は、 H^+ 及び H_2^+ よりも安定な分子として存在するため、 H_2 と衝突する割合が高ければ H_3^+ が多量に生成されることになる。

【0068】

このことは、質量分析管 207 を用いて載置台 206 に流れ込んでくるイオンビーム 122 の質量分析結果を見れば明らかであり、イオン種 H^+ 、 H_2^+ 、 H_3^+ の総量に対して H_3^+ イオンの割合は 70% 以上となっている。それにより、クラスターイオンである H_3^+ を多量に発生させたイオンビームを基板に照射することで、 H^+ 、 H_2^+ を注入するよりも水素原子の注入効率が向上し、ドーザ量が少なくて水素を半導体基板 119 に高濃度に注入することができるという有意な効果を奏する。

【0069】

このように H_3^+ の割合を高めておくことで、損傷層 121 には $1 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ 以上の水素を含ませることが可能である。半導体基板 119 に形成される損傷層 121 は結晶構造が失われ微小な空孔が形成され、多孔質構造となっている。そのため、比較的低温(600 以下)の熱処理によって損傷層 121 に形成された微小な空洞の体積変化が起こり、損傷層 121 に沿って単結晶半導体層を劈開することができる。

【0070】

なお、略四辺形で形成される半導体基板 119 の一辺の長さよりも長い、線状イオンビームにより、該半導体基板 119 の表面を走査してクラスターイオンを打ち込めば、損傷層 121 の深さを均一なものとすることができます。

【0071】

図 8(D) は、第 1 電極 103 上に絶縁層 102 を形成する段階を示す。絶縁層 102 は、酸化シリコン、酸化窒化シリコン、窒化酸化シリコン、窒化シリコンなどの絶縁膜で形成する。絶縁層 102 は絶縁性の被膜であれば形成材料に限定するものはないが、平滑で親水性の表面を有するものであれば良い。絶縁層 102 の平滑性でいえば、平均面粗さ Ra 値が 1 nm 以下、好ましくは 0.5 nm 以下であることが好ましい。なお、ここでいう平均面粗さとは、JIS B 0601 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三次元に拡張したものである。

【0072】

なお、酸化窒化シリコン膜とは、その組成として、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、組成範囲として酸素が 50 ~ 70 原子%、窒素が 0.5 ~ 1.5 原子%、シリコンが 2.5 ~ 3.5 原子%、水素が 0.1 ~ 1.0 原子% の範囲で含まれるものという。また、窒化酸化シリコン膜とは、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、組成範囲として酸素が 5 ~ 30 原子%、窒素が 2.0 ~ 5.5 原子%、シリコンが 2.5 ~ 3.5 原子%、水素が 1.0 ~ 3.0 原子% の範囲で含まれるものという。但し、酸化窒化シリコン膜または窒化酸化シリコン膜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。

10

20

30

40

50

【0073】

水素を含有する酸化シリコンとしては、例えば有機シランを用いて化学気相成長法により作製される酸化シリコンが好ましい。有機シランを用いて形成された絶縁層102として、例えば酸化シリコン膜を用いることによって、支持基板と転置用導体層との接合を強固にすることができるためである。有機シランとしては、テトラエトキシシラン(TEOS:化学式Si(OCH₃)₄)、テトラメチルシラン(TMDS:化学式Si(CH₃)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ザン(HMDS)、トリエトキシシラン(SiH(OCH₃)₃)、トリスジメチルアミノシラン(SiH(N(CH₃)₂)₃)等のシリコン含有化合物を用いることができる。

10

【0074】

水素を含有する窒化シリコンは、シランガスとアンモニアガスを用いてプラズマCVD法により作製することができる。前記ガスに水素が加えられても良い。酸素と水素を含有する窒化シリコンは、シランガスとアンモニアガスと亜酸化窒素ガスを用いてプラズマCVD法で作製することができる。いずれにしても、プラズマCVD法、減圧CVD法、常圧CVD法等の化学気相成長法により、シランガス等を原料ガスとして用いて作製される酸化シリコン、酸化窒化シリコン、窒化酸化シリコンであって水素が含まれるものであれば適用することができる。絶縁層102の成膜温度は、単結晶半導体基板に形成した損傷層121から水素が脱離しない温度として、350℃以下の成膜温度が推奨される。

20

【0075】

図9(A)は支持基板101と半導体基板119とを接着する段階を示す。この接着は、平滑であり親水性表面を有する絶縁層102が支持基板101に密着することにより成される。この接合は、水素結合やファン・デル・ワールス力が作用している。水素結合は、基板表面が親水性である場合、水酸基や水分子が接着剤として働き、熱処理で水分子が拡散し、残留成分がシラノール基(Si-OH)を形成して水素結合で接合を形成する。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(O-Si-O)が形成されることで共有結合になり、半導体基板119と支持基板101の接合が強固なものとなる。なお、支持基板101の接着面にも、バリア層123として窒化シリコン膜、窒化酸化シリコン膜などを形成しておいても良い。バリア層123を形成することで、支持基板101からの不純物汚染を防止することができる。

30

【0076】

また、支持基板101と絶縁層102との接着を良好に行うために、接着面を活性化しておくことは好ましい。例えば、接着する面の一方又は双方に原子ビーム若しくはイオンビームを照射する。原子ビーム若しくはイオンビームを利用する場合には、アルゴン等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用いることができる。その他に、プラズマ照射若しくはラジカル処理を行うことで接合面を活性化することもできる。このような表面処理により、400℃以下の温度であっても異種材料間の接合を形成することが容易となる。

【0077】

図9(B)は、加熱処理により損傷層121を劈開面として半導体基板119を支持基板101から剥離する段階を示す。加熱処理の温度は絶縁層102の成膜温度以上、支持基板101の耐熱温度以下で行うことが好ましい。例えば400℃から670℃の加熱処理を行うことにより、損傷層121に形成された微小な空洞の堆積変化が起こり、その領域に沿って劈開する。絶縁層102は支持基板101と接着しているので、支持基板101には単結晶半導体層106と第1電極103が残存する。このとき、単結晶半導体層106の厚さは、損傷層の深さにほぼ対応し、50nm以上10000nm未満、好ましくは100nmから5000nmの厚さに形成する。

40

【0078】

以上の工程により、支持基板101上に絶縁層102により固定された単結晶半導体層106を設けることができる。

50

【0079】

図10(A)は、単結晶半導体層106に第1不純物半導体層107とは逆の導電型の不純物を添加して、第2不純物半導体層108を形成する。例えば、リン又は砒素を添加して第2不純物半導体層108をn型に形成する。なお、単結晶半導体層106の表面は損傷層121に最も近い領域、又は損傷層121の一部を含む領域であるので、エッティングにより除去しておくことが好ましい。エッティングはドライエッティング又はウェットエッティングにより行われる。

【0080】

次に、図10(B)で示すように、中間層141、第3不純物半導体層110、非単結晶半導体層109及び第4不純物半導体層111を形成する。それぞれの層の厚さは、中間層141を、膜厚1nm乃至50nm、第3不純物半導体層110を、p型の非晶質半導体層(例えば、p型の非晶質シリコン層)又はp型の微結晶半導体層(例えば、p型の微結晶シリコン層)で10nm乃至20nm、非単結晶半導体層109として非晶質シリコン層を100nm乃至300nm(好ましくは100nm以上200nm以下)、第4不純物半導体層111をn型の非晶質半導体層(例えば、n型の非晶質シリコン層)又はn型の微結晶半導体層(例えば、n型の微結晶シリコン層)で20nm乃至60nmで形成する。

【0081】

中間層141は、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。成膜は減圧雰囲気で行われることが好ましい。減圧雰囲気は、成膜室内を真空排気手段により真空度が 5×10^{-3} Pa以下、好ましくは 10^{-4} Pa乃至 10^{-6} Pa程度の範囲なるように真空排気することで得られる。

【0082】

第3不純物半導体層110、非単結晶半導体層109及び第4不純物半導体層111は、プラズマCVD法により形成する。プラズマを励起する電力周波数は、10MHzから200MHzのHF帯若しくはVHF帯の高周波電力、又は1GHzから5GHz、代表的には2.45GHzのマイクロ波電力を印加する。半導体材料ガスを含む反応性ガスには、シラン若しくはジシランに代表されるシリコンの水素化物、その他シリコンのフッ化物又はシリコンの塩化物によるガスを用い、適宜、水素又は不活性ガスを混合して用いる。p型への価電子制御はジボラン(B_2H_6)を添加し、n型への価電子制御は(PH_3)を用いる。なお、非単結晶半導体層109は不純物が低減されていることが好ましく、酸素及び窒素が $1 \times 10^{19} / cm^3$ 以下、好ましくは $5 \times 10^{18} / cm^3$ 以下とすることが好ましい。

【0083】

図10(C)で示すように、第4不純物半導体層111上に第2電極112を形成する。第2電極112は透明導電材料を用いて形成する。透明導電材料としては酸化インジウム・スズ合金(ITO)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化スズ(SnO₂)、ITO-ZnO合金など酸化物金属を用いる。第2電極112の膜厚は、40~200nm(好適には50~100nm)とする。第2電極112のシート抵抗は20~200 / 程度とすれば良い。

【0084】

第2電極112はスパッタリング法又は真空蒸着法で形成する。この場合、第2電極112が、第1ユニットセルと第2ユニットセルが重なる領域に選択的に形成されるように、シャドーマスクを用いて成膜する。プラズマCVD法により作製される第3不純物半導体層110、非単結晶半導体層109及び第4不純物半導体層111は支持基板101の全面に形成されるので、不要な領域を除去する場合には、この第2電極112をエッティングのマスクとして用いることができる。

【0085】

なお、第2電極112は前述の酸化物金属に替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

10

20

30

40

50

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。

【0086】

図11(A)は、第2電極112をマスクとして、第4不純物半導体層111、非単結晶半導体層109、第3不純物半導体層110、第2不純物半導体層108、単結晶半導体層106及び第1不純物半導体層107をエッティングして第1電極103の端部を露出させる段階を示している。エッティングはNF₃、SF₆などのガスを用いてドライエッティングを行う。

【0087】

図11(B)は、第1ユニットセル104及び第2ユニットセル105が形成された支持基板101上に反射防止層を兼ねたパッシベーション層124を形成する段階を示している。パッシベーション層124は、窒化シリコン、窒化酸化シリコン、又はフッ化マグネシウムで形成する。パッシベーション層124は、補助電極とコンタクトを形成するために、第1電極103と第2電極112の表面の一部が露出するように開口部を設ける。パッシベーション層124の開口部はエッティング加工により形成する。又は、開口部が設けられたパッシベーション層124を形成する。この場合は、前述のようにシャドーマスクを用いる方法、リフトオフ法を用いる方法を適用することができる。

【0088】

図11(C)は、第1電極103に接する第1補助電極113と、第2電極112に接する第2補助電極114を形成する段階を示している。第2補助電極114は、図1で示すように櫛型又は格子状の電極である。第1補助電極113と第2補助電極114はアルミニウム、銀、鉛錫(半田)などで形成すれば良い。例えば、銀ペーストを用いてスクリーン印刷法で形成する。

【0089】

このようにして光電変換装置を製造することができる。本工程によれば、異種材料間の接合技術を用いることにより、700以下(好適には500以下)のプロセス温度で10μm以下の単結晶半導体層を光電変換層とするボトムセルと、その上に積層される非単結晶半導体層を光電変換層とするトップセルを有する光電変換装置を製造することができる。すなわち、耐熱温度が700以下の大面積ガラス基板に、単結晶半導体層を光電変換層とするボトムセルと、その上に積層される非単結晶半導体層を光電変換層とするトップセルを有する光電変換装置を製造することができる。単結晶半導体層は単結晶半導体基板の表層を剥離することにより得られるが、当該単結晶半導体基板は繰り返し利用することができるので資源を有効に利用することができる。

【0090】

(実施の形態5)

実施の形態4において、図9(B)で半導体基板119を剥離することにより露出した単結晶半導体層106の表面は、損傷層121を形成したことにより結晶欠陥が残留する場合がある。その場合には単結晶半導体層106の表層部をエッティングにより除去しておくことが好ましい。エッティングはドライエッティング又はウェットエッティングで行う。また、単結晶半導体層106の劈開された面は、平均面粗さ(Ra)が7nm~10nm、最大高低差(P-V)が300nm~400nmの凹凸面が残留する場合がある。なお、ここでいう山谷の最大高低差とは、山頂と谷底の高さの差を示す。また、ここでいう山頂と谷底とはJIS B0601で定義されている「山頂」「谷底」を三次元に拡張したものであり、山頂とは指定面の山において最も標高の高いところ、谷底とは指定面の谷において最も標高の低いところと表現される。

【0091】

さらに、結晶欠陥の残留する単結晶半導体層106の修復のために、レーザ処理をすることが好ましい。図12は、単結晶半導体層106に対するレーザ処理を示している。レーザビーム125を単結晶半導体層106に照射することで、単結晶半導体層106の

10

20

30

40

50

少なくとも表面側は溶融し、固相状態の下層部を種結晶として、その後の冷却過程で再単結晶化する。その過程で単結晶半導体層106の欠陥を修復することができる。さらに、不活性雰囲気中でレーザ処理をすれば、単結晶半導体層106の表面を平坦化させることができる。

【0092】

このレーザ処理のとき、少なくともレーザビームの照射領域は250から600の温度に加熱されていることが好ましい。照射領域を加熱しておくことで、レーザビームの照射による溶融時間を長くすることができ、欠陥の修復をより効果的に行うことができる。レーザビーム125は単結晶半導体層106の表面側を溶融させるものの、支持基板101は殆ど加熱されないので、ガラス基板のような耐熱性の低い支持基板を用いることが可能になる。また、第1電極103は耐熱性金属で形成されているので、上記温度で加熱されても単結晶半導体層106に悪影響を及ぼすことがない。当該金属と第1不純物半導体層107の界面ではシリサイドが形成され、より電流がながれ易くなる。このレーザ処理は第2不純物半導体層108の活性化を兼ねている。

【0093】

このレーザ処理を行うことのできるレーザ処理装置の一例を、図14を参照して説明する。レーザ処理装置は、レーザ発振器210、レーザ光を細い線状ビームに集光伸張させる光学系211、レーザ照射領域の雰囲気を制御するガス噴射筒212、該ガス噴射筒212に雰囲気制御ガスを供給するガス供給部213、流量制御部214、ガス加熱部215、支持基板101を浮遊させ搬送する基板ステージ222、基板の両端を支持して搬送するガイドレール223、基板ステージ222に浮遊用にガスを供給するガス供給部216を備えている。

【0094】

レーザ発振器210は、その発振波長が、紫外光域乃至可視光域にあるものが選択される。レーザ発振器210は、パルス発振型のArF、KrF又はXeClエキシマレーザ、或いはNd-YAGレーザ、YLFレーザなどの固体レーザで、繰り返し周波数1MHz以下、パルス幅10n秒以上500n秒以下のものが好ましい。例えば、繰り返し周波数10Hz～300Hz、パルス幅25n秒、波長308nmのXeClエキシマレーザを用いる。

【0095】

光学系211はレーザ光を集光及び伸張して、被照射面に断面形状が線状となるレーザビームを形成する。線状ビームを形成する光学系211は、シリンドリカルレンズアレイ217、シリンドリカルレンズ218、ミラー219、ダブルレットシリンドリカルレンズ220により構成される。レンズの大きさにもよるが、長手方向は100mm～700mm、短手方向は100～500μm程度の線状レーザ光を照射することが可能である。

【0096】

線状に集光されたレーザビームはガス噴射筒212の光導入窓221を通して支持基板101に照射される。ガス噴射筒212は支持基板101と近接して配置されている。ガス噴射筒212にはガス供給部213から窒素ガスが供給されている。窒素ガスはガス噴射筒212の支持基板101に面した開口部から噴射する。ガス噴射筒212の開口部は、光導入窓221から入射したレーザビームが支持基板101に照射されるように、線状レーザビームの光軸に合わせて配置されている。ガス噴射筒212の開口部から噴射する窒素ガスにより、レーザビームの照射領域は窒素雰囲気となる。

【0097】

ガス噴射筒212に供給する窒素ガスは、ガス加熱部215で250から600に加熱することにより、加熱された窒素ガスで支持基板101の、レーザビーム照射面の温度を制御することができる。照射領域を加熱しておくことで、上記のようにレーザビームの照射による溶融時間を制御することができる。

【0098】

基板ステージ222には、ガス供給部216から空気又は窒素が流量制御部214を通し

10

20

30

40

50

て供給される。ガス供給部 216 から供給される気体は、基板ステージ 222 の正面から、支持基板 101 の下面を吹き付けるように噴出させて、該支持基板 101 を浮遊させる。支持基板 101 は両端がガイドレール 223 上を動くスライダ 224 に載せられて搬送されるが、基板ステージ 222 側からガスが吹き付けられることにより、湾曲せずに浮遊した状態で搬送することができる。本形態のレーザ処理装置では、支持基板 101 の上面にガス噴射筒 212 から窒素ガスが噴出するので、その裏側からもガスを吹き付けることにより、支持基板 101 の撓みを防ぐことができる。

【0099】

基板ステージ 222 は、レーザ照射部近傍と、それ以外の領域に区画されていても良い。
基板ステージ 222 のレーザ照射部近傍では、ガス加熱部 215 により加熱された窒素ガスを吹き付けるようにしても良い。それにより、支持基板 101 を加熱することができる。
。

10

【0100】

図 12 で示すレーザ処理は、単結晶半導体層 106 の欠陥を修復するという意味において有用である。すなわち、光電変換装置においては、光電変換により半導体内で生成されたキャリア（電子及び正孔）を半導体層の表面に形成された電極に収集して電流として取り出している。このとき、半導体層の表面における再結合中心が多いと、そこで光生成キャリアが消滅してしまい光電変換特性を悪化させる原因となってしまう。そこで、レーザ処理により単結晶半導体層の欠陥を修復しておくことは有効な処理となる。

【0101】

20

（実施の形態 6）

本形態は、実施形態 1 と異なる製造工程を図 15 に示す。図 15 において、（A）保護膜 120 を形成して第 1 不純物半導体層 107 を形成した後、（B）保護膜 120 をそのまま残して損傷層 121 を形成しても良い。その後、（C）保護膜 120 を除去して第 1 電極 103 を形成する。このような工程とすることで、保護膜 120 を有効に利用することができる。すなわち、イオンの照射で損傷を受けた保護膜 120 を、第 1 電極 103 の形成前に除去することで、半導体基板 119 の表面の損傷を防止することができる。また、第 1 不純物半導体層 107 を通して水素のクラスターイオンが打ち込まれる損傷層 121 を形成することにより、第 1 不純物半導体層 107 の水素化を兼ねることができる。

【0102】

30

（実施の形態 7）

本形態は、実施形態 1 と異なる製造工程を図 16 に示す。図 16 において、（A）半導体基板 119 に第 1 電極 103 を形成し、（B）第 1 電極 103 を通して一導電型の不純物を添加して第 1 不純物半導体層 107 を形成する。そして、（C）第 1 電極 103 を通して水素のクラスターイオンを打ち込み損傷層 121 を形成する。本工程では、第 1 電極 103 を最初に形成することにより、これをイオンドーピングにおける損傷防止層として利用することができる。また、イオンドーピングのために保護膜を形成する工程を省略することができる。また、第 1 不純物半導体層 107 を通して水素のクラスターイオンが打ち込まれる損傷層 121 を形成することにより、第 1 不純物半導体層 107 の水素化を兼ねることができる。

40

【0103】

（実施の形態 8）

本形態は、実施形態 1 と異なる製造工程を図 17 に示す。図 17 において、（A）半導体基板 119 に第 1 電極 103 を形成し、（B）第 1 電極 103 を通して水素のクラスターイオンを打ち込み損傷層 121 を形成する。そして、（C）第 1 電極 103 を通して一導電型の不純物を添加して第 1 不純物半導体層 107 を形成する。本工程では、第 1 電極 103 を最初に形成することにより、これをイオンドーピングにおける損傷防止層として利用することができる。本形態では、イオンドーピングのために保護膜を形成する工程を省略することができる。

【0104】

50

(実施の形態 9)

本形態は、実施形態1と異なる製造工程を図18に示す。図18において、(A)保護膜120を形成して水素のクラスターイオンを打ち込み損傷層121を形成し、(B)保護膜120をそのまま残して第1不純物半導体層107を形成する。そして、(C)保護膜120を除去して第1電極103を形成する。このような工程とすることで、保護膜120を有効に利用することができる。また、損傷層121を形成した後に、第1不純物半導体層107を形成することにより、該第1不純物半導体層107の不純物濃度を高濃度化することができ、浅い接合を形成することができる。それにより、裏面電界(BSF: Back Surface Field)効果により光生成キャリアの収集効率の高い光電変換装置を製造することができる。

10

【0105】

(実施の形態 10)

本形態は、実施形態1と異なる製造工程を図19に示す。図19において、(A)保護膜120を形成して水素のクラスターイオンを打ち込み損傷層121を形成し、(B)保護膜120を除去して第1電極103を形成する。そして、(C)第1電極103を通して一導電型の不純物を添加して第1不純物半導体層107を形成する。第1電極103を通して第1不純物半導体層107を形成することにより、第1不純物半導体層107の厚さを制御することが容易となる。

【0106】

(実施の形態 11)

実施形態1乃至10により製造される光電変換装置を用いた太陽光発電モジュールの一例を図20(A)に示す。この太陽光発電モジュール128は、支持基板101上に設けられた第1ユニットセル104と第2ユニットセル105により構成されている。

20

【0107】

第1補助電極113と第2補助電極114は支持基板101の一面に形成され、支持基板101の端部領域でコネクタ用の第1裏面電極126及び第2裏面電極127とそれぞれ接続する。図20(B)は、C-D切断線に対応する断面図であり、支持基板101の貫通口を通して第1補助電極113が第1裏面電極126と接続し、第2補助電極114が第2裏面電極127と接続している。

【0108】

30

このように、支持基板101に第1ユニットセル104と第2ユニットセル105を設けて光電変換装置100を形成することにより、太陽光発電モジュール128の薄型化を図ることができる。

【0109】

(実施の形態 12)

図21は太陽光発電モジュール128を用いた太陽光発電システムの一例を示す。一又は複数の太陽光発電モジュール128の出力電力は、充電制御回路129により蓄電池130を充電する。蓄電池130の充電量が多い場合には、負荷131に直接出力される場合もある。

【0110】

40

蓄電池130として電気二重層キャパシタを用いると、充電に化学反応を必要とせず、急速に充電することができる。また、化学反応を利用する鉛蓄電池などに比べ、寿命を約8倍、充放電効率を1.5倍に高めることができる。負荷131としては、蛍光灯、発光ダイオード、エレクトロルミネッセンスパネルなどの照明、小型の電子機器など、さまざまな用途に応用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0111】

【図1】タンデム型の光電変換装置の構成を示す平面図。

【図2】タンデム型の光電変換装置の構成を示す断面図。

【図3】タンデム型の光電変換装置のエネルギー・バンド図の一例を示す図。

50

- 【図4】スタック型の光電変換装置の構成を示す断面図。
- 【図5】タンデム型の光電変換装置のエネルギー・バンド図の一例を示す図。
- 【図6】タンデム型の光電変換装置のエネルギー・バンド図の一例を示す図。
- 【図7】タンデム型の光電変換装置のエネルギー・バンド図の一例を示す図。
- 【図8】スタック型の光電変換装置の製造工程を説明する断面図。
- 【図9】スタック型の光電変換装置の製造工程を説明する断面図。
- 【図10】スタック型の光電変換装置の製造工程を説明する断面図。
- 【図11】スタック型の光電変換装置の製造工程を説明する断面図。
- 【図12】スタック型の光電変換装置の製造工程を説明する断面図。
- 【図13】イオンドーピング装置の構成を説明する概略図。 10
- 【図14】レーザ処理装置の構成を説明する概念図。
- 【図15】スタック型の光電変換装置の製造工程を説明する断面図。
- 【図16】スタック型の光電変換装置の製造工程を説明する断面図。
- 【図17】スタック型の光電変換装置の製造工程を説明する断面図。
- 【図18】スタック型の光電変換装置の製造工程を説明する断面図。
- 【図19】スタック型の光電変換装置の製造工程を説明する断面図。
- 【図20】太陽光発電モジュールの構成を説明する平面図及び断面図。
- 【図21】太陽光発電システムの一例を説明する図。

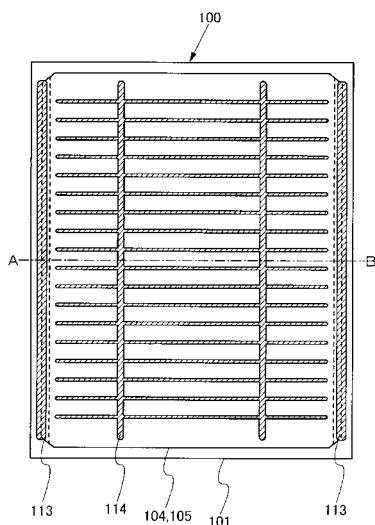
【符号の説明】

【0112】 20

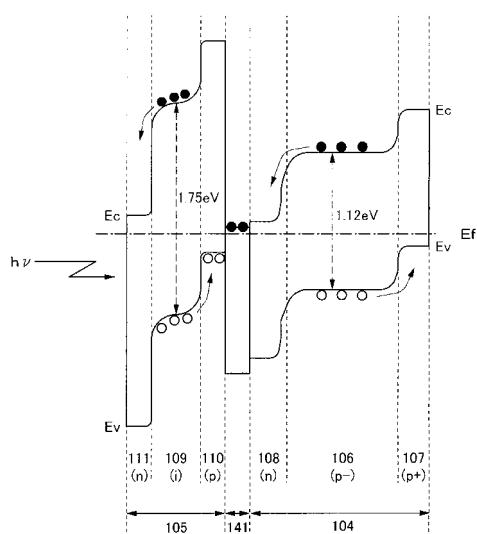
- 100 光電変換装置
 101 支持基板
 102 絶縁層
 103 第1電極
 104 第1ユニットセル
 105 第2ユニットセル
 106 単結晶半導体層
 107 第1不純物半導体層
 108 第2不純物半導体層
 109 非単結晶半導体層 30
 110 第3不純物半導体層
 111 第4不純物半導体層
 112 第2電極
 113 第1補助電極
 114 第2補助電極
 115 第3ユニットセル
 116 非単結晶半導体層
 117 第5不純物半導体層
 118 第6不純物半導体層
 119 半導体基板 40
 120 保護膜
 121 損傷層
 122 イオンビーム
 123 バリア層
 124 パッシベーション層
 125 レーザビーム
 126 第1裏面電極
 127 第2裏面電極
 128 太陽光発電モジュール
 129 充電制御回路 50

1 3 0	蓄電池	
1 3 1	負荷	
1 4 1	中間層	
1 5 1	複合材料を含む層	
1 5 2	遷移金属酸化物からなる層	
1 6 1	遷移金属酸化物からなる層	
1 6 2	複合材料を含む層	
1 6 3	遷移金属酸化物からなる層	
2 0 0	イオン源	
2 0 1	フィラメント	10
2 0 2	フィラメント電源	
2 0 3	電源制御部	
2 0 4	ガス供給部	
2 0 5	引出し電極系	
2 0 6	載置台	
2 0 7	質量分析管	
2 0 8	質量分析計	
2 0 9	排気系	
2 1 0	レーザ発振器	
2 1 1	光学系	20
2 1 2	ガス噴射筒	
2 1 3	ガス供給部	
2 1 4	流量制御部	
2 1 5	ガス加熱部	
2 1 6	ガス供給部	
2 1 7	シリンドリカルレンズアレイ	
2 1 8	シリンドリカルレンズ	
2 1 9	ミラー	
2 2 0	ダブルレットシリンドリカルレンズ	
2 2 1	光導入窓	30
2 2 2	基板ステージ	
2 2 4	スライダ	

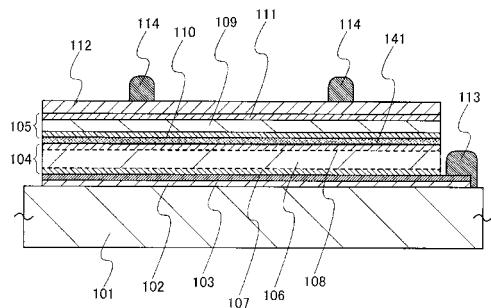
【図1】



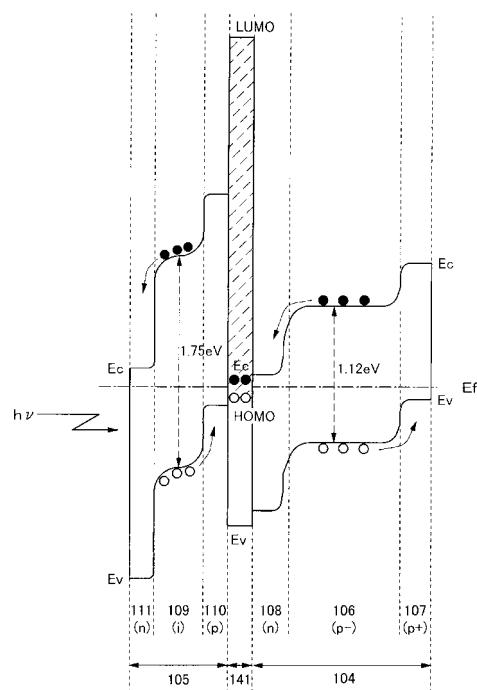
【図3】



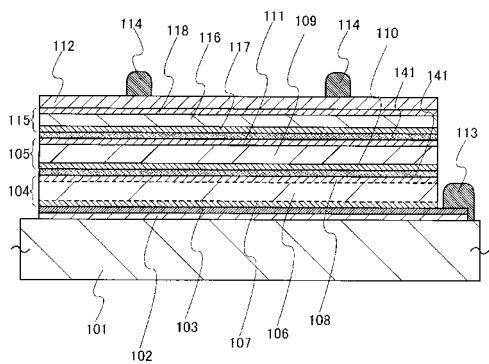
【図2】



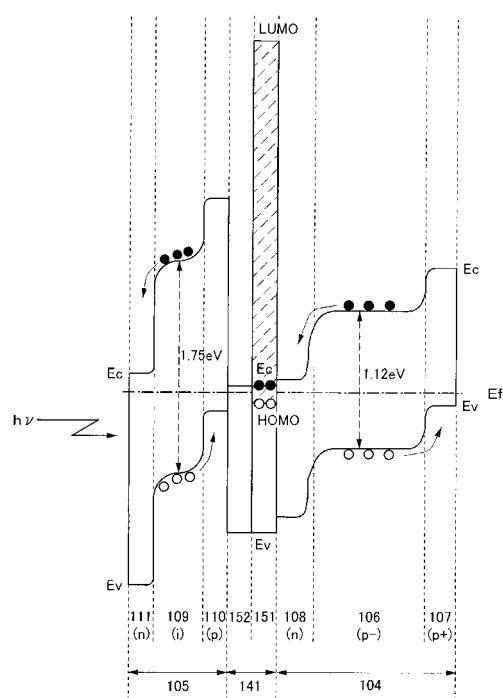
【図5】



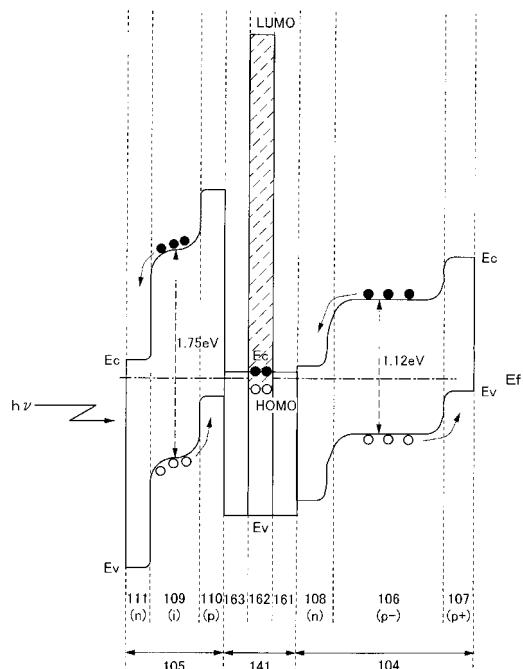
【図4】



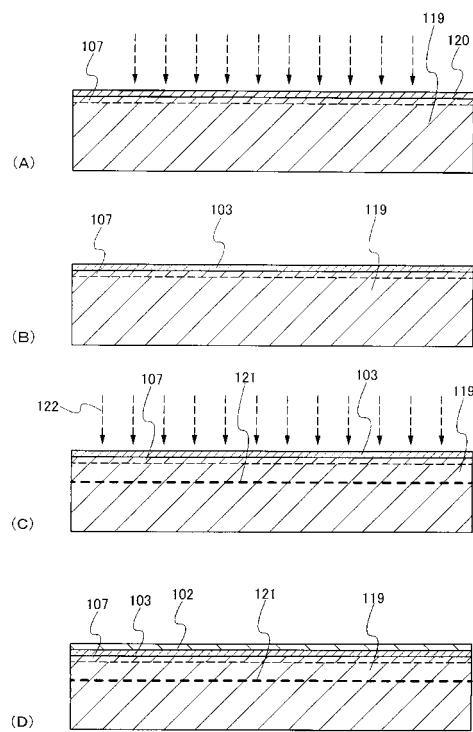
【図6】



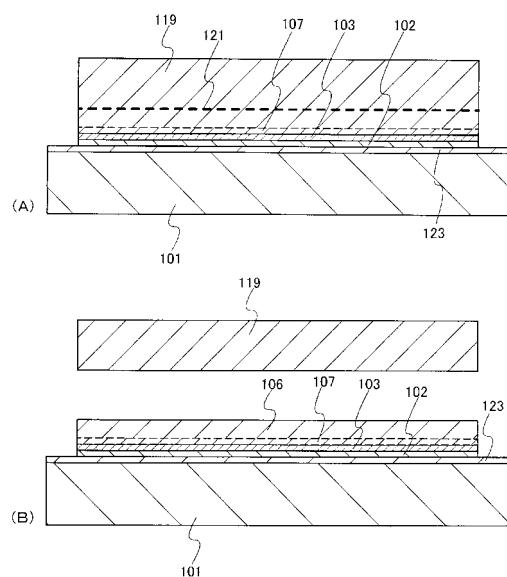
【図7】



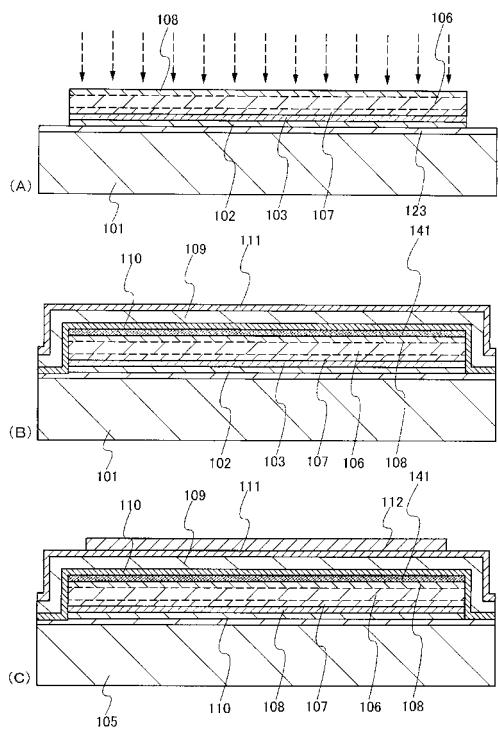
【図8】



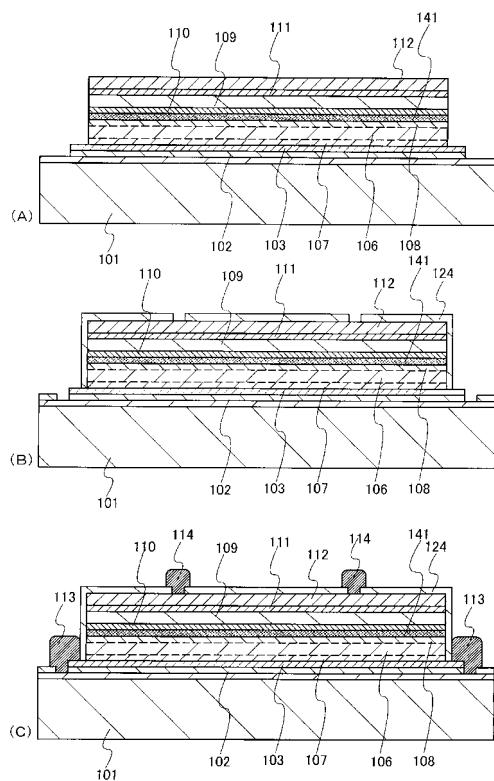
【図9】



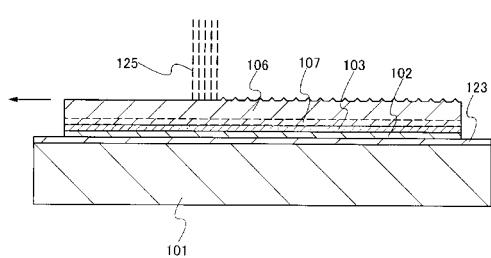
【図10】



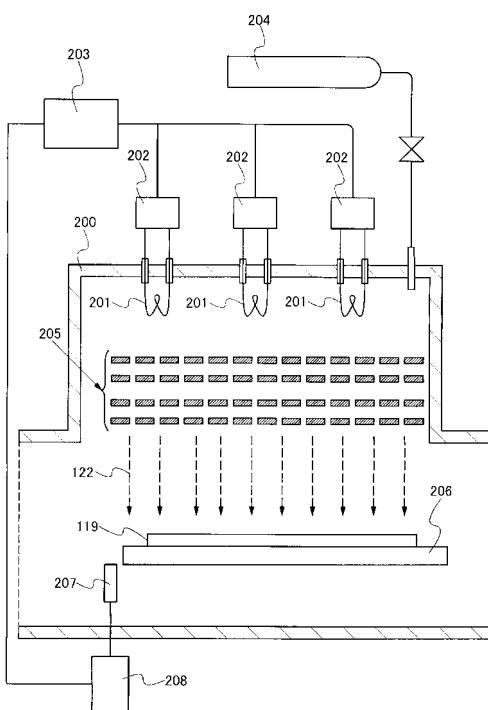
【図11】



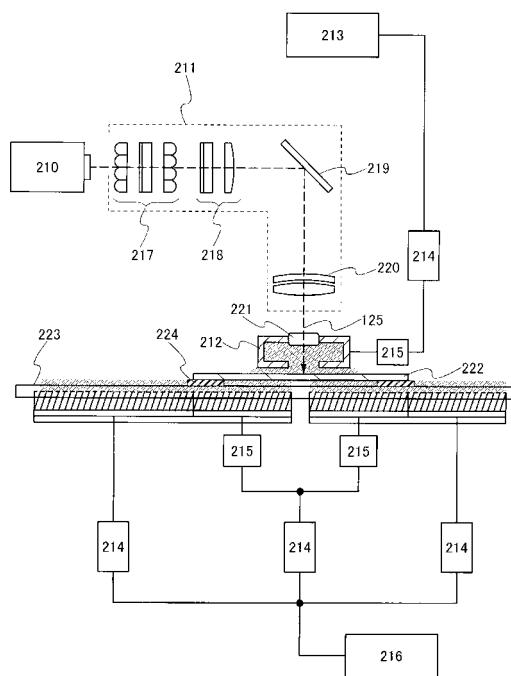
【図12】



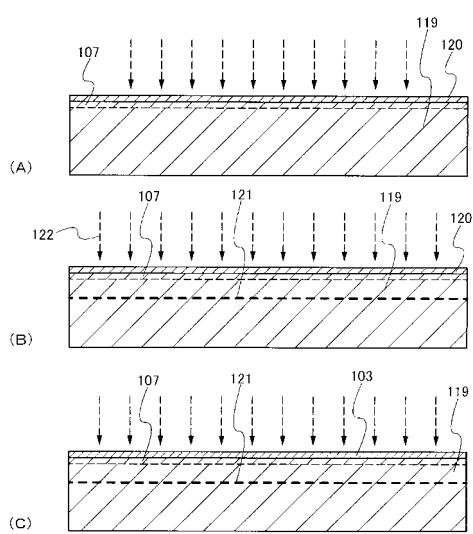
【図13】



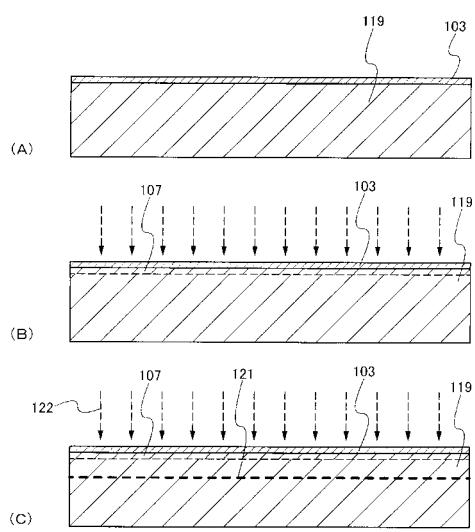
【図14】



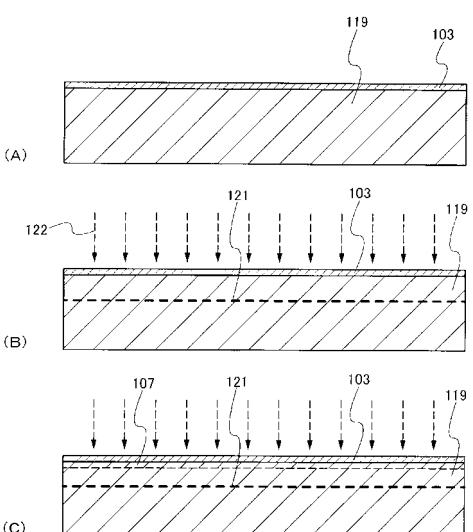
【図15】



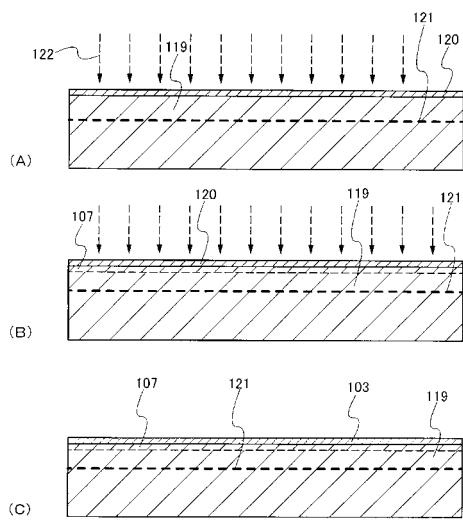
【図16】



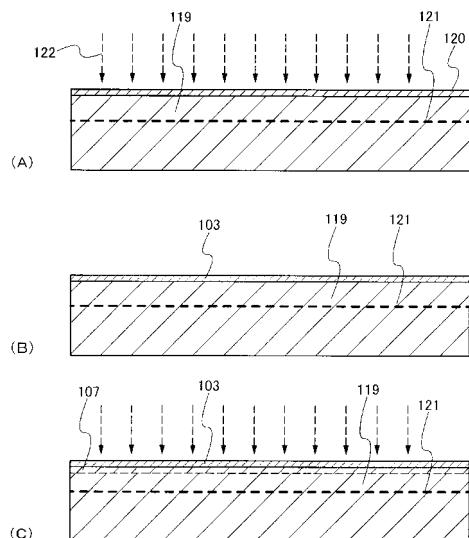
【図17】



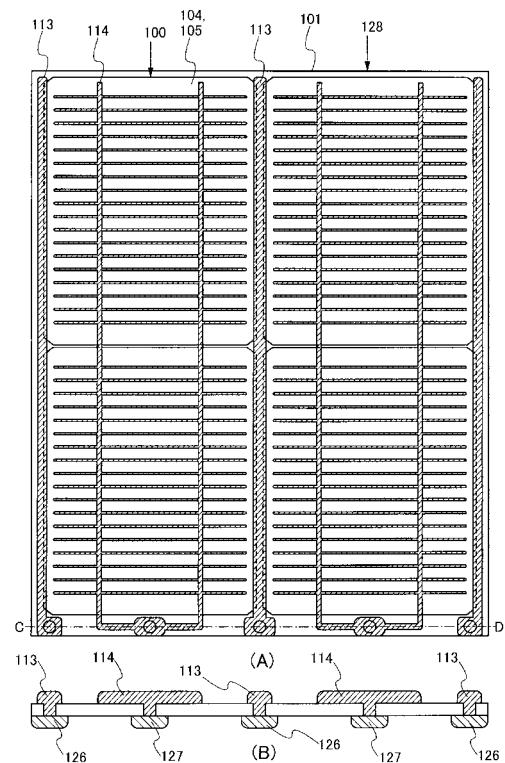
【図18】



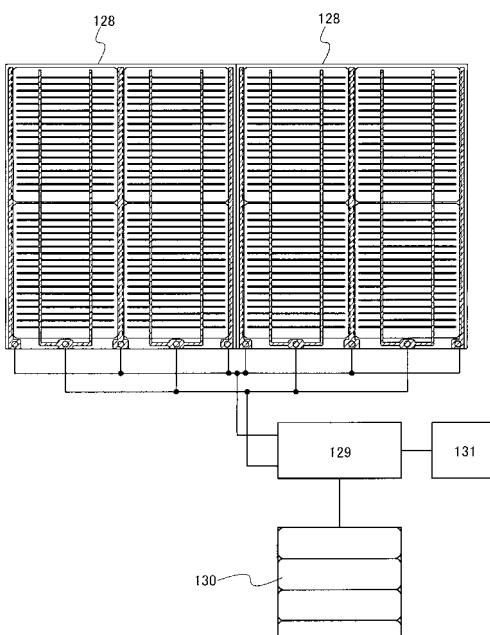
【図19】



【図20】



【図21】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2004-296650(JP,A)
特開平10-093122(JP,A)
特開平10-335683(JP,A)
特開2000-150940(JP,A)
特開平09-255487(JP,A)
国際公開第2007/121252(WO,A1)
特開2000-150837(JP,A)
特開平11-288858(JP,A)
特開平06-302486(JP,A)
特開昭58-180069(JP,A)
特開2000-228523(JP,A)
特開平08-255762(JP,A)
特開2007-214478(JP,A)
特開平11-097357(JP,A)
国際公開第2005/088734(WO,A1)
特開2002-222972(JP,A)
特開平05-211128(JP,A)
特開2008-117798(JP,A)
国際公開第2007/014320(WO,A1)
特表2009-507363(JP,A)
特開2000-349266(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01 L 31/00 - 31/20