

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 4 月 18 日(18.04.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/054633 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/073449
- (22) 国際出願日: 2012 年 9 月 13 日(13.09.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-225914 2011 年 10 月 13 日(13.10.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について):
シャープ株式会社(SHARP KABUSHIKI KAISHA)
[JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町
2 2 番 2 2 号 Osaka (JP). 独立行政法人 産業技
術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF AD-
VANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNO-
LOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関
一丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 梶田 由考
(SUGITA, Yoshitaka). 近藤 道雄(KONDO, Michio)

[JP/JP]; 〒3058568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第 2 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 松井 卓矢(MATSUI, Takuya)
[JP/JP]; 〒3058568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第 2 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所 (Fukami Patent Office, p.c.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島二丁目 2 番 7 号 中之島セントラルタワー Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

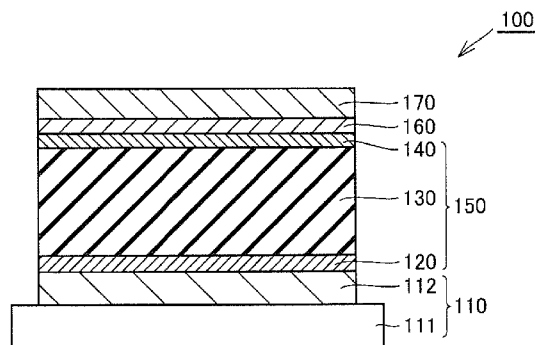
[続葉有]

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION DEVICE AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 光電変換装置およびその製造方法

[図1]

FIG.1



(57) Abstract: A photoelectric conversion device comprising: a p-type semiconductor layer (120); an n-type semiconductor layer (140); and an i-type semiconductor layer (130) which is obtained by adding nitrogen to microcrystalline silicon-germanium, is positioned between the p-type semiconductor layer (120) and the n-type semiconductor layer (140), and constitutes a pin junction or a nip junction.

(57) 要約: p 型半導体層(120)と、n 型半導体層(140)と、p 型半導体層(120)と n 型半導体層(140)との間に位置して pin 接合または nip 接合を構成する、微結晶シリコンゲルマニウムに窒素が添加された i 型半導体層(130)とを備える。

WO 2013/054633 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：光電変換装置およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、光電変換装置に関し、さらに詳しくは光電変換装置の高効率化技術に関する。

背景技術

[0002] 薄膜シリコン系太陽電池の本格普及のためには高効率化が重要な課題であり、その一手段として、近年、微結晶シリコンよりも優れた新たな光吸収層材料である微結晶シリコンゲルマニウムが注目されている。微結晶シリコンゲルマニウムにおいては、微結晶シリコンと同様に光劣化が生じないこと、および、微結晶シリコンよりもバンドギャップが狭いことから、太陽電池に用いた場合に高い短絡電流密度を得られることが期待される。このため、長波長側光吸収材料として微結晶シリコンゲルマニウムを用いた多接合型薄膜シリコン系太陽電池には、微結晶シリコンと比較して、変換効率のさらなる向上および光吸収層の薄膜化の実現が期待される。

[0003] 光活性層として微結晶シリコンゲルマニウムを用いた光起電力装置を開示した先行文献として、特開2001-284619号公報(特許文献1)がある。特許文献1に記載された光起電力装置においては、ゲルマニウムの組成比が20%以上50%以下の微結晶シリコンゲルマニウムを光活性層として用い、かつその膜厚を1 μ m以下にしている。

[0004] ゲルマニウムの組成比を当該範囲に設定することにより、800nm、900nmおよび1000nmの波長を有する光に対して、微結晶シリコンと比較して3倍以上の光吸収係数が得られ、この結果、微結晶シリコンと比較して1/4の膜厚の光活性層で、微結晶シリコンと同じ太陽電池特性が得られるとしている。

[0005] p i n接合またはn i p接合からなる光電変換層を有する光電変換素子を開示した先行文献として、特開2007-180364号公報(特許文献2)

がある。特許文献2では、微結晶シリコンゲルマニウムを発電層として太陽電池を作成すると、期待されるような短絡電流を得られないと指摘している。

[0006] 特許文献2に記載された光電変換素子は、p型半導体層およびn型半導体層の間に真性半導体層を設けてなるpin接合またはnip接合からなる光電変換層を有する光電変換素子である。

[0007] 光電変換素子の光電変換層においては、真性半導体層が実質的に微結晶シリコンゲルマニウムからなり、この真性半導体層中の酸素濃度を、 10^{20} 個/ cm^3 未満、好ましくは 10^{19} 個/ cm^3 以下としている。上記の特定の値まで削減された酸素濃度を有する光電変換素子により、微結晶シリコンゲルマニウムを発電層とした太陽電池の短絡電流密度を向上している。

[0008] 微結晶シリコンゲルマニウム太陽電池における酸素添加効果を開示した先行文献として、第71回応用物理学会学術講演会 講演予稿集(2010秋 長崎大学)、p.16-070、(14p-ZB-14)(非特許文献1)がある。

[0009] 非特許文献1には、微結晶シリコンゲルマニウム層中の酸素濃度には適正值が存在することが記載されている。すなわち、微結晶シリコンゲルマニウム層中の酸素濃度が適正值から過剰になるに従って太陽電池特性が低下し、また、微結晶シリコンゲルマニウム層中の酸素濃度が適正值から不足するに従って太陽電池特性が低下している。

[0010] よって、高い太陽電池特性を得るためには、微結晶シリコンゲルマニウム層中に適正な濃度で酸素を含有させる必要がある。しかし、製造装置のリークレートおよび原料ガス中の不純物濃度のみを制御することによって、微結晶シリコンゲルマニウム層中の酸素濃度を適正な濃度で維持することは製造プロセスの点で難しい。なぜならば、その酸素濃度は、コントロールされたものではなく、成り行きで含有された酸素濃度だからである。

[0011] このため、微結晶シリコンゲルマニウムを用いた光電変換装置において、高い太陽電池特性を安定して得るためには、まず、微結晶シリコンゲルマニウム層中の酸素濃度を適正值よりも十分低く維持できる製造装置および原料

ガスを用いて微結晶シリコンゲルマニウム層を形成する。その微結晶シリコンゲルマニウム層に適量の酸素を添加することにより、微結晶シリコンゲルマニウム層中の酸素濃度を適正值にすることが望ましい。

[0012] ところが、酸素は支燃性ガスであるため、可燃性ガスである原料ガスに酸素を混入させることは非常に危険である。この危険性を回避しつつ、微結晶シリコンゲルマニウム層中に酸素を含有させる手段としては、たとえば、非特許文献1に記載されているように、不燃性ガスである CO_2 ガスを用いる方法が挙げられる。

[0013] ただし、 CO_2 ガスを用いた場合には、 CO_2 ガスの分解によって生じたCも同時に微結晶シリコンゲルマニウム層中に浸入する。Cはシリコン中で不純物となるため、結晶粒径の減少を生じさせること、および、Cによって形成された再結合準位がキャリア再結合の源となることなどの理由で、太陽電池の特性低下の要因となる。

[0014] また、未反応の CO_2 ガスは、除害装置を経由して放出されるが、そのまま大気中に放出される。そのため、大気中の CO_2 濃度を増加させて地球温暖化を増徴する可能性があり、 CO_2 ガスを太陽電池製造プロセスに使用することは好ましくない。

先行技術文献

特許文献

[0015] 特許文献1：特開2001-284619号公報

特許文献2：特開2007-180364号公報

非特許文献

[0016] 非特許文献1：第71回応用物理学会学術講演会 講演予稿集(2010秋長崎大学)、p.16-070、(14p-ZB-14)

非特許文献2：平成18-21年度 NEDO成果報告書(管理番号：20100000000638)

非特許文献3：JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 105, 074509 (2009)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0017] 上記のように、微結晶シリコンゲルマニウムを用いた光電変換装置において、酸素濃度を調節することにより高い太陽電池特性を安定して得ることは困難であった。

[0018] 本発明は上記の問題点に鑑みてなされたものであって、微結晶シリコンゲルマニウムを用いて高い太陽電池特性を安定して得られる、光電変換装置およびその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0019] 本発明に基づく第1の局面においては、光電変換装置は、p型半導体層と、n型半導体層と、p型半導体層とn型半導体層との間に位置してp i n接合またはn i p接合を構成する、微結晶シリコンゲルマニウムに窒素が添加された真性半導体層とを備える。

[0020] 好ましくは、真性半導体層中の窒素原子の濃度が、 2.9×10^{17} 個/cm³以上 1.5×10^{19} 個/cm³以下である。

[0021] さらに好ましくは、真性半導体層中の窒素原子の濃度が、 2.9×10^{17} 個/cm³以上 6.1×10^{18} 個/cm³以下である。

[0022] さらに好ましくは、真性半導体層中の窒素原子の濃度が、 1.6×10^{18} 個/cm³以上 5.4×10^{18} 個/cm³以下である。

[0023] 好ましくは、真性半導体層中の酸素原子の濃度が、 3.0×10^{17} 個/cm³以上 7.2×10^{18} 個/cm³以下である。

[0024] 好ましくは、真性半導体層中のゲルマニウムの原子組成百分率が、5原子%以上30原子%以下である。

[0025] 好ましくは、真性半導体層の結晶化率が3.5以上である。

本発明の一形態においては、光電変換装置は、p i n接合またはn i p接合を複数有する。

[0026] 好ましくは、複数のp i n接合または複数のn i p接合のうち少なくとも1組の互いに隣接するp i n接合同士またはn i p接合同士の間に透光性導

電膜を有する。

[0027] 本発明に基づく第2の局面においては、光電変換装置の製造方法は、p型半導体層を形成する工程と、n型半導体層を形成する工程と、p型半導体層を形成する工程とn型半導体層を形成する工程との間で、微結晶シリコンゲルマニウム層を形成し、この微結晶シリコンゲルマニウム層に窒素を添加して、pin接合またはnip接合を構成する真性半導体層を形成する工程とを備える。

[0028] 好ましくは、真性半導体層を形成する工程において、シリコン原子、ゲルマニウム原子および窒素原子を含む原料ガスを導入し、真性半導体層中に窒素原子を 2.9×10^{17} 個/cm³以上 1.5×10^{19} 個/cm³以下の濃度となるように含有させる。

[0029] 好ましくは、上記原料ガスがSiH₄、GeH₄およびN₂を含む。真性半導体層を形成する工程において、N₂を 2×10^{-8} Pa・m³/秒以上 1×10^{-4} Pa・m³/秒以下の流量で導入する。

発明の効果

[0030] 本発明によれば、微結晶シリコンゲルマニウムを用いて高い太陽電池特性を安定して得られる。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]本発明の実施形態1に係る光電変換装置の構成を示す断面図である。

[図2]本発明の実施形態2に係る光電変換装置の構成を示す断面図である。

[図3]同実施形態の変形例に係る、中間層として透光性導電膜を有する光電変換装置の構成を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0032] 本明細書において、「アモルファス」は、当該分野で一般的に使われる「アモルファス」と同義語である。また、「微結晶」は、当該分野で一般的に使われるとおり、実質的に結晶相のみからなる状態だけでなく、結晶相とアモルファス相とが混在した状態のものも含む。

[0033] たとえば、ラマン散乱スペクトルにおいて、結晶シリコン中のシリコンー

シリコン結合に帰属されている 520 cm^{-1} 付近の鋭いピークがわずかでも検出されたものは「微結晶シリコン」であると考えられており、本明細書においても同様の意味で「微結晶シリコン」を使用する。

[0034] なお、本明細書中において、「微結晶シリコンゲルマニウム」とは、上記の微結晶状態となっているシリコンゲルマニウムのことである。すなわち、微結晶シリコンゲルマニウムは、実質的に結晶相のみからなる状態だけでなく、アモルファスシリコンゲルマニウム相および結晶シリコンゲルマニウム相を含む。

[0035] 微結晶シリコンゲルマニウムにおいては、平成18-21年度 NEDO 成果報告書(管理番号:20100000000638)(非特許文献2)に記載されているように、ゲルマニウム濃度の増加に比例して、結晶の単位格子サイズが、結晶シリコンの単位格子サイズから、結晶ゲルマニウムの単位格子サイズまでの範囲で変化することが知られている。

[0036] これは、微結晶シリコンゲルマニウム層中に存在する単位格子のシリコン-ゲルマニウム結合の割合が、ゲルマニウム濃度の増加に伴って増加することを意味している。そこで、たとえばX線回折法を用いて、単位格子のサイズを測ることによって、結晶シリコンゲルマニウム相の存在を知ることができる。また、後述するラマン散乱スペクトルの分析において、結晶シリコンゲルマニウムに帰属されるピークが観測されること、または、結晶シリコンのシリコン-シリコンに帰属されるピークの位置が変化することによっても、微結晶シリコンゲルマニウム相の存在を知ることができる。

[0037] そこで、下記のように判断する。第1. 二次イオン質量分析によって、シリコンおよびゲルマニウムの存在が確認できること、第2. X線回折法における(220)回折ピーク角度から求まる単位格子のサイズが、結晶シリコンの単位格子サイズである $5.43\text{ \AA}$ より大きく、結晶ゲルマニウムの単位格子サイズである $5.67\text{ \AA}$ よりも小さいこと、第3. ラマン散乱スペクトルにおいて、結晶シリコンのシリコン-シリコン結合に帰属されるピークが観測されること、第4. そのピークのラマンシフト値が、ゲルマニウムを含ま

ない結晶シリコンのラマンシフト値よりも低波数側にシフトしていること、
第5. 結晶シリコンゲルマニウムに帰属される 400 cm^{-1} 付近のピークが観測されること、これらの5条件のうち、第1、第2および第3条件を同時に満たす場合、第1、第3および第4条件を同時に満たす場合、または、第1、第3および第5条件を同時に満たす場合に、結晶シリコンゲルマニウム相が存在しているとみなし、すなわち、微結晶シリコンゲルマニウムであると判断する。

[0038] なお、ゲルマニウム濃度が比較的低い場合、第5条件に関係する結晶シリコンゲルマニウムに帰属されるピークを観測することが難しい。そのため、上記の第1～第4の条件を結晶シリコンゲルマニウムの有無を判別する条件として主に用いる。

[0039] また、一般的な薄膜シリコン太陽電池の構造として、スーパーストレート型とサブストレート型の2つが挙げられる。スーパーストレート型構造においては、透光性基板上に透明導電層、光電変換層および電極層がこの順に積層されて構成され、透光性基板側から光が入射するように配置される。

[0040] 一方、サブストレート型構造においては、基板上に電極層、光電変換層、透明導電層およびグリッド電極がこの順に積層されて構成され、グリッド電極側から光が入射するように配置される。

[0041] いずれの構造においても、光電変換層は、p導電型を示す半導体層（以下、p型半導体層と称する）、真性半導体層（以下、i型半導体層と称する）、およびn導電型を示す半導体層（以下、n型半導体層と称する）から構成されるp-i-n接合を備える場合が多い。下記の本実施形態においては、スーパーストレート型構造を有する光電変換装置を例に説明するが、本発明はサブストレート型構造を有する光電変換装置にも適用可能である。

[0042] 以下、本発明の実施形態1に係る光電変換装置およびその製造方法について説明する。以下の実施形態の説明においては、図中の同一または相当部分には同一符号を付して、その説明は繰り返さない。

[0043] （実施形態1）

図１は、本発明の実施形態１に係る光電変換装置の構成を示す断面図である。図１に示すように、本発明の実施形態１に係る光電変換装置１００においては、基材１１０上に、光電変換層１５０と透明導電層１６０と電極１７０とがこの順番で積層されて構成されている。

[0044] <基材>

基材１１０は、透光性基板１１１と、透光性基板１１１上に形成された透明導電層１１２とを含む。透光性基板１１１としては、ガラス板、または、ポリイミドもしくはポリビニルなどの耐熱性を有する透光性樹脂板、さらにそれらが積層されたものなどが好適に用いられる。

[0045] ただし、透光性基板１１１の材料は、光透過性が高く、かつ、光電変換装置１００の全体を構造的に支持し得るものであれば特に限定されない。また、透光性基板１１１の表面に、金属膜、透光性導電膜および絶縁膜などが被覆されていてもよい。サブストレート型構造を有する光電変換装置の場合は、透光性基板１１１の代わりにステンレスなどからなる不透光性基板を用いてもよい。

[0046] 透明導電層１１２は、透明導電性の材料からなる。透明導電層１１２としては、たとえば、ITO (Indium Tin Oxide)、酸化錫および酸化亜鉛などの透明導電性の膜を単層または複数層積層させたものを用いることができる。透明導電層１１２は、電極として機能するため、高い電気伝導性を有することが好ましい。そのため、透明導電層１１２として、微量の不純物を添加することで電気伝導性を向上させたものを用いることもできる。

[0047] 透明導電層１１２の形成方法としては、スパッタリング法、CVD (Chemical Vapor Deposition)法、電子ビーム蒸着法、ゾルゲル法、スプレー法および電析法などの公知の方法を用いることができる。また、透明導電層１１２の表面に凹凸形状が形成されていることが好ましい。この凹凸形状により、透光性基板１１１側から入射した入射光を散乱および屈折させて光路長を伸ばすことができ、光電変換層１５０内での光閉じ込め効果を高めて短絡電流密度の増加を図れる。

- [0048] 透明導電層 1 1 2 の表面に凹凸形状を形成する方法としては、透光性基板 1 1 1 上に透明導電層 1 1 2 を形成した後、エッチング法もしくはサンドブラストなどの機械加工により凹凸形状を形成する方法、透明導電層 1 1 2 の製膜時に膜材料の結晶成長により形成される凹凸状の表面形状を利用する方法、または、結晶成長面が配向しているために規則的な凹凸状の表面形状が形成されることを利用する方法などを用いてもよい。
- [0049] なお、透明導電層 1 1 2 上に酸化亜鉛層をスパッタリング法などで形成すると、後に光電変換層 1 5 0 を形成する際に透明導電層 1 1 2 がプラズマによって損傷を受けることを防止できるため、より好ましい。
- [0050] また、光電変換層 1 5 0 への入射光量を増加させ、より短絡電流密度を増加させるために、透明導電層 1 1 2 と光電変換層 1 5 0 との間に反射防止層が形成されていてもよい。反射防止層の屈折率は、透明導電層 1 1 2 の屈折率と光電変換層 1 5 0 の屈折率との間の値であることが好ましい。
- [0051] 反射防止層の材料としては、たとえば、透明導電層 1 1 2 の材料と同じく、ITO、酸化錫および酸化亜鉛など、その他にも二酸化チタンおよびニオブ酸化物などを用いることができる。反射防止層は、単一の屈折率を有する単層または複数層からなる積層膜でもよいし、組成傾斜法などの方法によって形成された、膜厚方向において異なる屈折率を有する単層または複数層からなる積層膜で構成されていてもよい。
- [0052] 反射防止層の形成方法としては、スパッタリング法、CVD法、電子ビーム蒸着法、ゾルゲル法、スプレー法および電析法などの公知の方法を用いることができる。また、透明導電層 1 1 2 と同様に、反射防止層の表面に凹凸形状が形成されていることが好ましい。
- [0053] 反射防止層に凹凸形状を形成する手段としては、透明導電層 1 1 2 と同様の手段を用いることができるが、透明導電層 1 1 2 の凹凸形状上に反射防止層が形成されることにより、反射防止層の表面が透明導電層 1 1 2 の凹凸形状に倣って凹凸形状となってもよい。
- [0054] また、反射防止層上に酸化亜鉛層をスパッタリング法などで形成すると、

後に光電変換層 150 を形成する際に反射防止層がプラズマによって損傷を受けることを防止できるため、より好ましい。

[0055] 本実施形態においては、膜材料の結晶成長時に形成される凹凸形状を利用した基材 110 として、青板ガラス上に CVD 法により酸化錫を堆積させたもの（旭硝子株式会社製、商品名：Asahi-U）に、スパッタリング法によって二酸化チタンを堆積させ、さらにスパッタリング法によって酸化亜鉛を堆積させたものを用いた。

[0056] <光電変換層>

本実施形態の光電変換層 150 においては、基材 110 側から順に p 型半導体層 120、i 型半導体層 130 および n 型半導体層 140 が積層されて、pin 接合が構成されている。

[0057] 各半導体層の膜厚は特に限定されるものではないが、p 型半導体層 120 の膜厚が 5 nm 以上 50 nm 以下、i 型半導体層 130 の膜厚が 100 nm 以上 5000 nm 以下、n 型半導体層 140 の膜厚が 5 nm 以上 100 nm 以下であることが好ましい。より好ましくは、p 型半導体層 120 の膜厚が 10 nm 以上 30 nm 以下、i 型半導体層 130 の膜厚が 200 nm 以上 4000 nm 以下、n 型半導体層 140 の膜厚が 10 nm 以上 30 nm 以下である。

[0058] 光電変換層 150 の構成材料の主材料はシリコンであり、特に、アモルファスシリコンまたは微結晶シリコンなどが好適である。ここで、「アモルファスシリコン」および「微結晶シリコン」は、それぞれ当該分野で一般的に使われる、「水素化アモルファスシリコン」および「水素化微結晶シリコン」を含むものとする。

[0059] p 型半導体層 120 は、p 型導電性決定元素がドーピングされたシリコン層である。p 型導電性決定元素としては、ホウ素、アルミニウムおよびガリウムなどの不純物原子を用いることができる。なお、p 型半導体層 120 の主材料は、アモルファスシリコンまたは微結晶シリコンであってもよい。

[0060] p 型半導体層 120 が結晶シリコン相を含むと、高い導電性が得られて光

電変換層 150 の直列抵抗を小さくでき、光電変換装置 100 の形状因子を増加させて高い変換効率を得られるため好ましい。

[0061] また、結晶シリコン相を含む p 型半導体層 120 は、i 型半導体層 130 の結晶化のための下地層として優れる。具体的には、結晶シリコン相を含む p 型半導体層 120 は、i 型半導体層 130 の形成時の初期に結晶成分を成長しやすくして、結晶化率の高い高品質の i 型半導体層 130 の成膜を可能にする。そのため、結晶シリコン相を含む p 型半導体層 120 は、光電変換装置 100 の短絡電流密度を増加させて変換効率の向上に寄与する。

[0062] さらに、p 型半導体層 120 は、炭素原子または窒素原子を不純物として含むことが好ましい。p 型半導体層 120 が上記の不純物を含むことにより、上記の不純物を含有していない p 型半導体層を有する光電変換装置に比べて、光電変換装置 100 の開放電圧を増加させて変換効率を向上できる。

[0063] その理由は明らかではないが、(1) p 型半導体層 120 のバンドギャップが広がって拡散電位が増加すること、(2) 不純物添加による結晶粒界の界面パッシベーションおよび p 型半導体層と i 型半導体層との界面パッシベーションの効果により界面の再結合が低減すること、などが考えられる。

[0064] ただし、不純物の濃度は低い方が好ましい。不純物の濃度が低い場合、p 型半導体層 120 と i 型半導体層 130 との間におけるバンドギャップの不連続またはミスマッチの発生が低減するため、両層の間に界面層などを設ける必要がなくなり、簡易かつ安価に変換効率の高い光電変換装置を得ることができる。このため、本実施形態においては、p 型半導体層 120 は、微量の炭素を含有する微結晶シリコン層からなる。なお、p 型半導体層 120 は、炭素原子および窒素原子の両方の不純物を含んでいてもよい。

[0065] i 型半導体層 130 は、微結晶シリコンゲルマニウムに窒素が添加された実質的に真性な半導体層である。i 型半導体層 130 中の窒素原子の濃度は、 2.9×10^{17} 個/cm³ 以上 1.5×10^{19} 個/cm³ 以下である。これにより、光電変換装置 100 の短絡電流密度および変換効率を向上することができる。

- [0066] i 型半導体層 130 中の窒素原子の濃度が、 2.9×10^{17} 個/ cm^3 以上 6.1×10^{18} 個/ cm^3 以下である場合、光電変換層 150 の長波長の光に対する感度を増加させることができ、光電変換装置 100 の短絡電流密度をさらに増加させることができる。
- [0067] i 型半導体層 130 中の窒素原子の濃度が、 1.6×10^{18} 個/ cm^3 以上 5.4×10^{18} 個/ cm^3 以下である場合、光電変換層 150 の長波長の光に対する感度をさらに増加させることができ、微結晶シリコンからなる i 型半導体層を有する光電変換装置を上回る程度にまで、光電変換装置 100 の短絡電流密度を増加させることができる。
- [0068] i 型半導体層 130 が窒素原子を含有することによって、光電変換装置 100 の短絡電流密度が増加する理由は明らかではないが、以下のような理由が考えられる。
- [0069] ゲルマニウムはシリコン中で、実質的な i 型半導体層として許容される範囲内ではあるが、シリコンの導電性をわずかに p 型方向にずらす要因として働く可能性が指摘されている。また、窒素原子はシリコン中で、n 型導電性決定元素として働くことが知られている。これらのことから、i 型半導体層 130 に含有された窒素原子が、i 型半導体層 130 の導電性を補償するように働き、i 型半導体層 130 にかかる内部電界を均一化することにより、光電変換装置 100 の短絡電流密度を向上させることが考えられる。
- [0070] なお、本実施形態に係る i 型半導体層 130 中の窒素濃度は、従来の微結晶シリコンからなる i 型半導体層を有する光電変換装置に基づいて類推される知見を大きく覆すものである。JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 105, 074509 (2009) (非特許文献 3) には、微結晶シリコンからなる i 型半導体層中の窒素原子の濃度が、 6×10^{18} 個/ cm^3 以上 8×10^{18} 個/ cm^3 以下の範囲においては光電変換装置の特性に変化が現れないが、この範囲を超えると、光電変換装置の長波長の光に対する感度および変換効率が低下することが記載されている。
- [0071] すなわち、従来は、i 型半導体層中の窒素原子は特性低下要因であり、薄

膜シリコン系太陽電池に含まれる窒素原子の濃度は低い方が好ましいと考えられていた。本発明は、微結晶シリコンゲルマニウムに窒素原子を添加することにより、光電変換装置の長波長の光に対する感度および変換効率を向上することができることを発見し実現したものである。

[0072] 本実施形態においては、*i* 型半導体層 130 中の酸素濃度は、 3.0×10^{17} 個/cm³ 以上 7.2×10^{18} 個/cm³ 以下である。*i* 型半導体層 130 中の酸素濃度が高くなるに従って、結晶シリコン相がランダム化して太陽電池特性が低下するため、酸素濃度は低い方が好ましい。

[0073] また、本実施形態においては、*i* 型半導体層 130 中のゲルマニウムの原子組成百分率は 10 原子%であるが、ゲルマニウムの原子組成百分率は 5 原子%以上 30 原子%以下であることが好ましい。

[0074] ゲルマニウムの原子組成百分率が 5 原子%未満であると、バンドギャップがほとんど減少しないため、光電変換装置の短絡電流密度の増加を図れず好ましくない。ゲルマニウムの原子組成百分率が 30 原子%を超えると、バンドギャップが減少して光電変換装置の開放電圧が低下し、または、*i* 型半導体層 130 の結晶粒径が小径化して光電変換装置の変換効率が低下するため好ましくない。

[0075] *i* 型半導体層 130 の結晶化率は、3.5 以上であることが好ましい。ここで、結晶化率とは、*i* 型半導体層 130 の単層におけるラマン散乱スペクトルにおいて、 480 cm^{-1} のアモルファスシリコンのピーク高さ I_a に対するシリコン-シリコン結合に帰属される結晶シリコンのピーク高さ I_c の比、すなわち I_c / I_a と定義する。

[0076] I_c / I_a は、結晶体積分率の絶対値を表す値ではないが、結晶体積分率をよく反映するため、当該分野では膜中の結晶化成分の割合を示す指標として一般的に使用される。微結晶シリコンにおいては、結晶シリコンに帰属されるピークが 520 cm^{-1} に現れる。

[0077] なお、微結晶シリコンゲルマニウムにおいて、結晶シリコンのピークが現れるラマンシフト値は、ゲルマニウムの原子組成百分率に依存して変化する

ことが知られている。たとえば、ゲルマニウムを10原子%含む微結晶シリコンゲルマニウムのラマンピーク位置は 514 cm^{-1} に、ゲルマニウムを20原子%含む微結晶シリコンゲルマニウムのラマンピーク位置は 508 cm^{-1} にそれぞれ現れる。

[0078] 本実施形態に係るi型半導体層130においては、組成の大半がシリコンで構成されているため、i型半導体層130の結晶化率を定義するためには、シリコン-ゲルマニウム結合を含んでシフトした結晶シリコンのピーク高さ、アモルファスシリコンのピーク高さを用いることが妥当であると考えられる。

[0079] よって、上記のように、i型半導体層130の単層におけるラマン散乱スペクトルにおいて、 480 cm^{-1} のアモルファスシリコンのピーク高さ I_a に対するシリコン-シリコン結合に帰属される結晶シリコンのピーク高さ I_c の比、すなわち I_c/I_a を結晶化率と定義する。

[0080] i型半導体層130の結晶化率を3.5以上にすることにより、シリコンゲルマニウム結晶が良好になり、光電変換装置100で十分な短絡電流密度を得ることができる。

[0081] n型半導体層140は、n型導電性決定元素がドーパされたシリコン層である。n型導電性決定元素としては、リン、窒素および酸素などの不純物原子を用いることができる。なお、n型半導体層140の主材料は、アモルファスシリコンまたは微結晶シリコンであってもよい。n型半導体層140が結晶シリコン相を含むと、高い導電性が得られて光電変換層150の直列抵抗を小さくでき、光電変換装置100の形状因子を増加させて高い変換効率を得られるため好ましい。

[0082] また、n型半導体層140は、炭素原子または窒素原子を不純物として含むことが好ましい。n型半導体層140が上記の不純物を含むことにより、上記の不純物を含有していないn型半導体層を有する光電変換装置に比べて、光電変換装置100の開放電圧を増加させて変換効率を向上できる。

[0083] その理由は明らかではないが、(1)n型半導体層140のバンドギャップ

が広がって拡散電位が増加すること、(2)不純物添加による結晶粒界の界面パッシベーションおよびi型半導体層とn型半導体層との界面パッシベーションの効果により界面の再結合が低減すること、などが考えられる。本実施形態においては、n型半導体層140は、微結晶シリコンからなる。なお、n型半導体層140は、炭素原子および窒素原子の両方の不純物を含んでいてもよい。

[0084] p型半導体層120およびn型半導体層140の少なくとも一方が不純物として炭素原子を含有する場合、シリコンカーバイドの結晶相を実質的に含まないようにする。この状態は、たとえば、炭素原子を含有する微結晶シリコンのラマン散乱スペクトルを観測したとき、シリコンカーバイド結晶を構成するシリコン-カーボン結合に帰属されるピークが実質的に検出されないことによって確認することができる。また、この状態は、X線回折法においてシリコンカーバイド結晶構造に帰属される回折ピークが実質的に検出されないことによっても確認することができる。

[0085] 光電変換層150の形成方法としては、CVD法を用いることができる。CVD法としては、常圧CVD、減圧CVD、プラズマCVD、熱CVD、ホットワイヤーCVDおよびMOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition)法などがあるが、本実施形態においてはプラズマCVD法を用いる。

[0086] プラズマCVD法により光電変換層150を形成する際に使用するシリコン含有ガスとしては、 SiH_4 および Si_2H_6 などのシリコン原子を含むものであれば特に限定されないが、一般的に SiH_4 を用いる。

[0087] シリコン含有ガスとともに使用される希釈ガスとしては、 H_2 ガス、ArガスおよびHeガスなどを用いることができるが、アモルファスシリコンおよび微結晶シリコンの形成時には一般的に H_2 ガスを用いる。

[0088] また、p型半導体層120およびn型半導体層140の形成時には、シリコン含有ガスおよび希釈ガスとともにドーピングガスを使用する。ドーピングガスとしては、目的とする型の導電性決定元素を含むガスであれば特に限

定されないが、一般的に、p型導電性決定元素がホウ素である場合は B_2H_6 を、n型導電性決定元素がリンである場合は PH_3 を用いる。

[0089] プラズマCVD法により光電変換層150を形成する際に、基板温度、圧力、ガス流量、プラズマへの投入電力などの製膜パラメータを適切に制御することで、アモルファス相と結晶相との存在比率を制御することが可能である。

[0090] また、i型半導体層130の形成時に使用する窒素含有ガスとしては、 N_2 ガスまたは NH_3 ガスなどの窒素原子を含むものであれば特に限定されないが、本実施形態においては N_2 ガスを用いる。特に、 N_2 ガスは、深冷式ガス分離法などによって空気からの分離により安価に製造できること、および、安定な物質であり使用後の除害処理が必要ないことから使用しやすい。

[0091] また、 N_2 の添加方法としては、マスフローコントローラ、または、バリアブルリークバルブなどの極小サイズのリークポートを通して添加する方法を用いることができる。マスフローコントローラを通して N_2 ガスを導入する場合、ガスが均一に混合されるように、 N_2 ガスの流量がその他の製膜ガス流量と比較して大きく異ならないようにする必要がある。

[0092] 本実施形態のように、少量の窒素を添加する場合は、バリアブルリークバルブなどを用いて、製膜室全体に極少量の N_2 ガスを拡散させた雰囲気中において窒素を添加することが好ましい。

[0093] <電極および透明導電層>

電極170は、少なくとも1層以上の導電層で構成されていればよく、導電層の光反射率および導電率が高い程好ましい。電極170の材料として、可視光の反射率が高い、銀、アルミニウム、チタンおよびパラジウムなどの金属材料、または、それらの合金を用いることができる。電極170は、CVD法、スパッタリング法、真空蒸着法、電子ビーム蒸着法、スプレー法およびスクリーン印刷法などにより、光電変換層150上に形成される。

[0094] 電極170は、光電変換層150において吸収されなかった光を反射して光電変換層150に戻すため、光電変換装置100の変換効率の向上に寄与

する。また、光電変換層 150 と電極 170 との間に透明導電層 160 を形成すると、入射光に対する光閉じ込め効果の向上および光反射率の向上を図ることができる。さらに、透明導電層 160 を形成することにより、電極 170 に含まれる元素が光電変換層 150 へ拡散することを抑制できる。

[0095] 透明導電層 160 は、透明導電層 112 と同様の材料および製法により形成される。ただし、本発明をサブストレート型構造に適用する場合には、電極 170 が光入射側となるため、電極 170 は、楕形などの表面を一様に覆わないグリッド形状であることが好ましい。

[0096] さらに、透光性基板 111 と透明導電層 112 との間に、金属薄膜、白色顔料、または、白色樹脂などからなる光反射体を設けることが好ましい。光反射体を設けることによって、光電変換層 150 で吸収しきれなかった光を反射して光電変換層 150 に再入射させることができる。

[0097] 上記の構成により、微結晶シリコンゲルマニウムを用いて高い太陽電池特性を安定して得られる。すなわち、短絡電流密度および変換効率の高いスーパーストレート型またはサブストレート型の光電変換装置 100 を安定して作製できる。

[0098] 以下、本発明の実施形態 2 に係る光電変換装置およびその製造方法について説明する。本実施形態に係る光電変換装置は、タンデム型であることのみ実施形態 1 に係る光電変換装置 100 と異なるため、他の構成についてはその説明は繰り返さない。

[0099] (実施形態 2)

図 2 は、本発明の実施形態 2 に係る光電変換装置の構成を示す断面図である。図 2 に示すように、本発明の実施形態 2 に係るタンデム型光電変換装置 200 は、第 1 および第 2 の光電変換層 150, 250 を有している。第 2 の光電変換層 250 においては、基材 110 側から順に p 型半導体層 220、i 型半導体層 230 および n 型半導体層 240 が積層されて、p i n 接合が構成されている。

[0100] タンデム型薄膜シリコン系太陽電池においては、光入射側から最も近い p

i n接合をトップセル、光入射側から最も遠いp i n接合をボトムセルと呼ぶことが多い。また、3つ以上のp i n接合を有するタンデム型光電変換装置においては、トップセルとボトムセルの間に位置するp i n接合をミドルセルと呼ぶことが多い。

[0101] 本実施形態に係るタンデム型光電変換装置200は、スーパーストレート型構造を有する光電変換装置である。タンデム型光電変換装置200においては、基材110上に、第1の光電変換層150と第2の光電変換層250と透明導電層160と電極170とがこの順番で積層されて構成されている。

[0102] 第1の光電変換層150は光入射側に位置するため、第2の光電変換層250には第1の光電変換層150を透過した光のみが入射する。そのため、タンデム型光電変換装置200においては、第1および第2の光電変換層150、250のそれぞれで入射光の異なるスペクトル領域を受光できるため光の利用効率を向上でき、また、第1および第2の光電変換層150、250のそれぞれの開放電圧の和と略同等の高い開放電圧を得ることができる。

[0103] また、光入射側に位置する第1の光電変換層150のバンドギャップを第2の光電変換層250のバンドギャップより大きくすることにより、入射光のうち短波長の光は主に第1の光電変換層150で、長波長の光は主に第2の光電変換層250で吸収されるため、光電変換装置200の変換効率をさらに向上することができる。

[0104] 異なるバンドギャップを有するシリコン系材料としては、アモルファスシリコンカーバイド、アモルファスシリコン、アモルファスシリコンゲルマニウム、アモルファスゲルマニウム、微結晶シリコン、微結晶シリコンゲルマニウムおよび微結晶ゲルマニウムなどがある。これらを光吸収層として適宜選択して用いることができる。

[0105] たとえば、トップセルにアモルファスシリコン、ボトムセルに微結晶シリコンを用いた典型的な2接合型薄膜シリコン系太陽電池においては、大きなバンドギャップを有するアモルファスシリコンが入射光のうちの短波長領域

の光を吸収し、小さなバンドギャップを有する微結晶シリコンが、残りの長波長領域の光を吸収するように設計されている。

[0106] 微結晶シリコンおよび微結晶シリコンゲルマニウムは、上記のように光劣化を生じないことが知られており、多接合型薄膜シリコン系太陽電池において長波長の光を吸収する材料として一般的に好んで用いられている。

[0107] 第1および第2の光電変換層150、250においては、互いのp i n接合の積層方向が同一で、かつ、光入射側にp型半導体層120、220が位置するように配置されていればよく、光電変換層が3層以上ある場合も同様である。すなわち、第1の光電変換層150がp i n接合を有するときは第2の光電変換層250もp i n接合を有し、第1の光電変換層150がn i p接合を有するときは第2の光電変換層250もn i p接合を有する。

[0108] 第1および第2の光電変換層150、250における各半導体層の膜厚は特に限定されるものではないが、第1の光電変換層150においては、p型半導体層120の膜厚が5 nm以上50 nm以下、i型半導体層130の膜厚が100 nm以上500 nm以下、n型半導体層140の膜厚が5 nm以上50 nm以下であることが好ましい。より好ましくは、p型半導体層120の膜厚が10 nm以上30 nm以下、i型半導体層130の膜厚が200 nm以上400 nm以下、n型半導体層140の膜厚が10 nm以上30 nm以下である。

[0109] 第2の光電変換層250においては、p型半導体層220の膜厚が5 nm以上50 nm以下、i型半導体層230の膜厚が1000 nm以上5000 nm以下、n型半導体層140の膜厚が5 nm以上100 nm以下であることが好ましい。より好ましくは、p型半導体層120の膜厚が10 nm以上30 nm以下、i型半導体層130の膜厚が2000 nm以上4000 nm以下、n型半導体層140の膜厚が10 nm以上30 nm以下である。

[0110] 複数のp i n接合または複数のn i p接合のうち少なくとも1組の互いに隣接するp i n接合同士またはn i p接合同士の間に中間層が形成されていてもよい。すなわち、第1の光電変換層150と第2の光電変換層250と

の間に中間層が形成されていてもよい。光電変換層が3層以上ある場合には、各光電変換層同士の間少なくとも1箇所に中間層が形成されていてもよい。中間層は、透光性導電膜で構成されていることが好ましい。

[0111] 図3は、本実施形態の変形例に係る、中間層として透光性導電膜を有する光電変換装置の構成を示す断面図である。図3に示すように、本実施形態の変形例に係る光電変換装置200aにおいては、中間層260を設けることにより、第1の光電変換層150を通過して中間層260に入射した光の一部は中間層260で反射され、残部は中間層260を透過して第2の光電変換層250に入射するため、各光電変換層への入射光量を制御できるようになる。

[0112] これにより、第1および第2の光電変換層150、250における光電流の値を均等化できる。第1および第2の光電変換層150、250において発生した光生成キャリアを効率よく利用することにより、タンデム型光電変換装置200の短絡電流値を増加させて変換効率を向上することができる。

[0113] 本実施形態においては、タンデム型光電変換装置200において、第1および第2の光電変換層150、250のうち、少なくとも一方の光電変換層のi型半導体層は、微結晶シリコンゲルマニウムに窒素が添加された実質的に真性な半導体層である。

[0114] すなわち、i型半導体層130およびi型半導体層230の少なくとも一方は、微結晶シリコンゲルマニウムに窒素が添加された実質的に真性な半導体層である。このi型半導体層中の窒素原子の濃度は、 2.9×10^{17} 個/cm³以上 1.5×10^{19} 個/cm³以下である。これにより、タンデム型光電変換装置200の短絡電流密度および変換効率を向上することができる。

[0115] また、i型半導体層中の窒素原子の濃度が、 2.9×10^{17} 個/cm³以上 6.1×10^{18} 個/cm³以下である場合、光電変換層の長波長の光に対する感度を増加させることができ、タンデム型光電変換装置200の短絡電流密度を増加させることができる。

[0116] さらに、i型半導体層中の窒素原子の濃度が、 1.6×10^{18} 個/cm³以上

5. 4×10^{18} 個/cm³以下である場合、光電変換層の長波長の光に対する感度をさらに増加させることができ、微結晶シリコンからなる i 型半導体層を有する光電変換装置を上回る程度にまで、タンデム型光電変換装置 200 の短絡電流密度を増加させることができる。

[0117] 光入射側から最も遠い位置に配置されて入射光量の少ない光電変換層の i 型半導体層を、微結晶シリコンゲルマニウムに窒素が添加された i 型半導体層で構成することにより、その光電変換層の長波長の光に対する感度を増加させて、十分な短絡電流密度を確保することができる。

[0118] 第 1 の光電変換層 150 と第 2 の光電変換層 250 との間に透光性導電膜からなる中間層を形成した場合、中間層により i 型半導体層 230 への入射光量がさらに低減するが、i 型半導体層 230 を微結晶シリコンゲルマニウムに窒素が添加された i 型半導体層で構成することにより、第 2 の光電変換層 250 の長波長の光に対する感度を増加させて、十分な短絡電流密度を確保することができる。

[0119] なお、サブストレータ型構造に本実施形態を適用する場合は、電極 170 が光入射側となるため、第 1 のおよび第 2 の光電変換層 150, 250 が n i p 接合を有するようにし、かつ、第 1 の光電変換層 150 と第 2 の光電変換層 250 との位置を相互に入れ替える。また、電極 170 は、楕形などの表面を一様に覆わないグリッド形状であることが好ましい。

[0120] さらに、透光性基板 111 と透明導電層 112 との間に、金属薄膜、白色顔料、または、白色樹脂などからなる光反射体を設けることが好ましい。光反射体を設けることによって、光電変換層 150 で吸収しきれなかった光を反射して光電変換層 150 に再入射させることができる。

[0121] 上記の構成により、微結晶シリコンゲルマニウムを用いて高い太陽電池特性を安定して得られる。すなわち、短絡電流密度および変換効率の高いスーパーストレータ型またはサブストレータ型のタンデム型光電変換装置 200 を安定して作製できる。

[0122] 上記のように、本発明によれば、ガス純化用設備などを用いずに、光電変

換装置の短絡電流密度を増加させて変換効率を向上することができる。

[0123] 以下、本発明に係る光電変換装置の発電特性を確認した実験例について説明する。

(実験例)

(実施例 1 ～ 8)

実施例 1 ～ 8 においては、図 1 に示すスーパーストレート型の光電変換装置 100 を下記のように作製した。なお、実施例 1 ～ 8 のそれぞれは、i 型半導体層 130 中への N_2 ガスの導入量のみ異なる。

[0124] 基材 110 としては、透光性基板 111 の表面に透明導電層 112 が形成された、縦 50 mm × 横 50 mm × 厚み 1.1 mm の青板ガラス（旭硝子株式会社製、商品名：Asahi-U）を使用した。

[0125] 基材 110 上に、スパッタリング法によって 70 nm の厚さとなるように二酸化チタンを堆積させ、さらにスパッタリング法によって 10 nm の厚さとなるように酸化亜鉛を堆積させた。

[0126] その後、プラズマ CVD 法により後述の条件で、p 型半導体層 120、i 型半導体層 130 および n 型半導体層 140 を順に積層して光電変換層 150 を形成した。光電変換層 150 の形成に用いたプラズマ CVD 装置は、超高真空装置であるため、不純物元素の混入を抑制して高品質の光電変換層 150 を形成可能である。

[0127] 続いて、光電変換層 150 上に、スパッタリング法により透明導電層 160 として 80 nm の厚さとなるように酸化亜鉛を、電極 170 として 400 nm の厚さとなるように銀を順次堆積させて、スーパーストレート型の光電変換装置 100 を作製した。

[0128] 光電変換層 150 の各層は以下の条件で形成した。p 型半導体層 120 の形成には、原料ガスとして SiH_4 、 H_2 、 B_2H_6 および CH_4 を含む混合ガスを用いた。 SiH_4 に対する H_2 のガス流量比は 6.9 倍とし、 SiH_4 に対する B_2H_6 のガス流量比は 0.0024 倍とした。また、 SiH_4 に対する CH_4 のガス流量比は 0.55 倍とした。

[0129] p型半導体層120は、光活性層であるi型半導体層130に入射する光量を多くするために、p型半導体層としての機能を損なわない範囲で薄い方が望ましく、本実施例では20nmの膜厚とした。

[0130] i型半導体層130の形成には、原料ガスとしてSiH₄、H₂、GeH₄およびN₂（純度99.99995%）を含む混合ガスを用いた。N₂ガスの導入には、導入流量を極微量まで制御し、かつ、製膜室全体に均一に導入するために、バリアブルリークバルブを用いた。

[0131] まず、バリアブルリークバルブにより導入流量を調節してN₂ガスを導入した。導入流量は、実施例1では $2.0 \times 10^{-8} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{秒}$ 、実施例2では $1.1 \times 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{秒}$ 、実施例3では $2.1 \times 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{秒}$ 、実施例4では $3.4 \times 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{秒}$ 、実施例5では $6.5 \times 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{秒}$ 、実施例6では $1.3 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{秒}$ 、実施例7では $1.6 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{秒}$ 、実施例8では $1.0 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{秒}$ とした。

[0132] 続いて、SiH₄、H₂およびGeH₄を導入した。SiH₄に対するH₂のガス流量比は32倍とし、SiH₄に対するGeH₄のガス流量比は0.033倍とした。

[0133] このように形成したi型半導体層130の単層について高感度の二次イオン質量分析を行なって、i型半導体層130中の窒素原子の濃度、酸素原子の濃度、および、ゲルマニウムの原子組成百分率を測定した。

[0134] i型半導体層130中の窒素原子の濃度は、実施例1では $2.9 \times 10^{17} \text{ 個}/\text{cm}^3$ 、実施例2では $1.6 \times 10^{18} \text{ 個}/\text{cm}^3$ 、実施例3では $2.2 \times 10^{18} \text{ 個}/\text{cm}^3$ 、実施例4では $2.8 \times 10^{18} \text{ 個}/\text{cm}^3$ 、実施例5では $3.9 \times 10^{18} \text{ 個}/\text{cm}^3$ 、実施例6では $5.4 \times 10^{18} \text{ 個}/\text{cm}^3$ 、実施例7では $6.1 \times 10^{18} \text{ 個}/\text{cm}^3$ 、実施例8では $1.5 \times 10^{19} \text{ 個}/\text{cm}^3$ であった。

[0135] i型半導体層130中のゲルマニウムの原子組成百分率は、いずれの実施例においても10原子%であった。i型半導体層130中の酸素原子の濃度は、いずれの実施例においても $3.0 \times 10^{17} \text{ 個}/\text{cm}^3$ であった。なお、いずれの実施例においてもi型半導体層130の膜厚を2640nmとした。

[0136] また、X線回折法から求めた i 型半導体層 130 の単層に含まれる単位格子のサイズは、いずれの実施例においても $5.46 \text{ \AA}$ であった。

[0137] さらに、i 型半導体層 130 の単層におけるラマン散乱スペクトルにおいて、アモルファスシリコンに帰属されるピークが 480 cm^{-1} に、シリコン-シリコン結合に帰属されるピークが 514 cm^{-1} に現れたことから、いずれの実施例においても i 型半導体層 130 が微結晶シリコンゲルマニウムを有していることが確認できた。

[0138] また、 480 cm^{-1} 付近のアモルファスシリコンのピーク高さ I_a に対する微結晶シリコンゲルマニウムのピーク高さ I_c の比 (I_c / I_a) である結晶化率は、3.5 であった。

[0139] n 型半導体層 140 の形成には、原料ガスとして SiH_4 、 H_2 および PH_3 を含む混合ガスを用いた。 SiH_4 に対する H_2 のガス流量比は 73 倍とし、 SiH_4 に対する PH_3 のガス流量比は 0.01 倍とした。

[0140] n 型半導体層 140 の膜厚は、電極 170 からの反射光の吸収を抑制するため、n 型半導体層としての機能を損なわない程度に薄い方が望ましく、本実施例では 20 nm の膜厚とした。なお、p 型、i 型および n 型半導体層 120、130、140 のプラズマ CVD による製膜時における基板温度を 200°C とした。

[0141] このようにして得られた実施例 1～8 の光電変換装置について、AM1.5、放射照度 100 mW/cm^2 の条件下における、セル面積 0.2304 cm^2 の電流-電圧特性を測定した。

[0142] 短絡電流密度は、実施例 1 では 15.91 mA/cm^2 、実施例 2 では 18.41 mA/cm^2 、実施例 3 では 21.60 mA/cm^2 、実施例 4 では 22.13 mA/cm^2 、実施例 5 では 22.47 mA/cm^2 、実施例 6 では 23.66 mA/cm^2 、実施例 7 では 23.15 mA/cm^2 、実施例 8 では 18.80 mA/cm^2 であった。

[0143] 開放電圧は、実施例 1 では 0.426 V 、実施例 2 では 0.421 V 、実施例 3 では 0.430 V 、実施例 4 では 0.430 V 、実施例 5 では 0.4

2.6 V、実施例6では0.438 V、実施例7では0.428 V、実施例8では0.431 Vであった。

[0144] 形状因子は、実施例1では0.625、実施例2では0.598、実施例3では0.586、実施例4では0.569、実施例5では0.565、実施例6では0.541、実施例7では0.538、実施例8では0.558であった。

[0145] 変換効率は、実施例1では4.24%、実施例2では4.63%、実施例3では5.44%、実施例4では5.42%、実施例5では5.41%、実施例6では5.61%、実施例7では5.33%、実施例8では4.52%であった。

[0146] また、赤外線フィルタを介して光を照射した場合の短絡電流密度も測定した。なお、赤外線フィルタには、シグマ光機製のR70カットオフフィルタを用いた。この赤外線フィルタは、略700 nm以上の波長を有する光のみ透過させるため、長波長の光の感度評価の際に用いることができる。以下、赤外線フィルタを透過した光による短絡電流密度を、R70短絡電流密度と記載する。

[0147] R70短絡電流密度は、実施例1では6.3 mA/cm²、実施例2では7.0 mA/cm²、実施例3では7.6 mA/cm²、実施例4では7.5 mA/cm²、実施例5では7.4 mA/cm²、実施例6では6.9 mA/cm²、実施例7では6.4 mA/cm²、実施例8では3.7 mA/cm²であった。

[0148] 比較例として、下記の条件で光電変換装置を作製した。

(比較例1)

比較例1では、i型半導体層の製膜中にN₂ガスを導入しないこと以外は全て実施例1と同条件にして、スーパーストレート型の光電変換装置を作成した。比較例1のi型半導体層において、窒素原子の濃度は 2.6×10^{17} 個/cm³、酸素原子の濃度は 3.0×10^{17} 個/cm³、ゲルマニウムの原子組成百分率は10原子%であった。

[0149] 比較例1の光電変換装置について、AM1.5、放射照度100 mW/cm²

m^2 の条件下における、セル面積 0.2304 cm^2 の電流－電圧特性を測定した。また、 $R70$ 短絡電流密度も測定した。

[0150] 比較例1において、短絡電流密度は 15.74 mA/cm^2 、開放電圧は 0.424 V 、形状因子は 0.631 、変換効率は 4.20% 、 $R70$ 短絡電流密度は 6.2 mA/cm^2 であった。

[0151] (比較例2)

比較例2では、 i 型半導体層の製膜中に N_2 ガスおよび GeH_4 ガスを導入せずに、微結晶シリコンからなる i 型半導体層を有するスーパーストレート型の光電変換装置を作製した。なお、 GeH_4 ガスの流量によって、 i 型半導体層の製膜条件がかなり異なるため、比較例2においては、下記の条件下で i 型半導体層を作製した。

[0152] 原料ガスとして H_2 および SiH_4 を用い、 SiH_4 に対する H_2 の流量比を 72 倍とした。その他の条件は実施例1と同様にして、スーパーストレート型の光電変換装置を作製した。比較例2の i 型半導体層において、窒素原子の濃度は $2.6 \times 10^{17}\text{ 個/cm}^3$ 、酸素原子の濃度は $3.0 \times 10^{17}\text{ 個/cm}^3$ であった。

[0153] 比較例2の光電変換装置について、 $AM1.5$ 、放射照度 100 mW/cm^2 の条件下における、セル面積 0.2304 cm^2 の電流－電圧特性を測定した。また、 $R70$ 短絡電流密度も測定した。

[0154] 比較例2において、短絡電流密度は 22.37 mA/cm^2 、開放電圧は 0.512 V 、形状因子は 0.712 、変換効率は 8.15% 、 $R70$ 短絡電流密度は 6.4 mA/cm^2 であった。

[0155] 以下、実施例1～8および比較例1, 2の実験結果について考察する。表1は、実施例1～8および比較例1, 2の実験結果をまとめたものである。

[0156]

[表1]

	N ₂ 導入流量 Pa・m ³ /秒	i型半導体層 窒素原子濃度 個/cm ³	i型半導体層 Ge原子濃度 原子%	短絡電流 密度 mA/cm ²	R70 短絡電流密度 mA/cm ²	開放 電圧 V	形状 因子	変換 効率
実施例1	2.0×10^{-8}	2.9×10^{17}	10	15.91	6.3	0.426	0.625	4.24
実施例2	1.1×10^{-5}	1.6×10^{18}	10	18.41	7.0	0.421	0.598	4.63
実施例3	2.1×10^{-6}	2.2×10^{18}	10	21.60	7.6	0.430	0.586	5.44
実施例4	3.4×10^{-6}	2.8×10^{18}	10	22.13	7.5	0.430	0.569	5.42
実施例5	6.5×10^{-6}	3.9×10^{18}	10	22.47	7.4	0.426	0.565	5.41
実施例6	1.3×10^{-5}	5.4×10^{18}	10	23.66	6.9	0.438	0.541	5.61
実施例7	1.6×10^{-5}	6.1×10^{18}	10	23.15	6.4	0.428	0.538	5.33
実施例8	1.0×10^{-4}	1.5×10^{19}	10	18.80	3.7	0.431	0.558	4.52
比較例1	0	2.6×10^{17}	10	15.74	6.2	0.424	0.631	4.20
比較例2	0	2.6×10^{17}	0	22.37	6.4	0.512	0.712	8.15

[0157] (実施例1～8と比較例1, 2との比較)

i型半導体層の製膜中にN₂ガスを導入しなかった比較例1, 2のi型半導体層中の窒素原子の濃度が 2.6×10^{17} 個/cm³であったことは、製膜に使用したプラズマCVD装置の真空チャンバー内の脱ガスまたは残存ガスとして存在する窒素不純物が、i型半導体層中に混入することを示している。

[0158] ただし、プラズマCVD装置は超高真空装置であるので窒素不純物の量は極微量まで低減されており、比較例1, 2のi型半導体層中に含まれる窒素原子の濃度は、i型半導体層中の窒素原子の濃度の最低量であるとする。

[0159] 表1に示すように、短絡電流密度およびR70短絡電流密度は、i型半導体層130中の窒素原子の濃度が増加するに従って増加して極大値をとった後、さらにi型半導体層130中の窒素原子の濃度が増加するに従って低下していた。

[0160] ここで、短絡電流密度に着目すると、i型半導体層130中の窒素原子の濃度が 2.9×10^{17} 個/cm³以上 1.5×10^{19} 個/cm³以下である実施例1～8の全ての光電変換装置100において、i型半導体層中の窒素原子の濃度が 2.6×10^{17} 個/cm³である比較例1の光電変換装置より、短絡電流密度および変換効率が高かった。

- [0161] このように、微結晶シリコンゲルマニウムに窒素が添加された i 型半導体層 130 を含む光電変換装置 100 において、i 型半導体層 130 中の窒素原子の濃度を 2.9×10^{17} 個/cm³ 以上 1.5×10^{19} 個/cm³ 以下とすることにより、短絡電流密度および変換効率を向上することができる。
- [0162] 上記の i 型半導体層 130 を含む光電変換装置 100 を作製するためには、SiH₄、GeH₄ および N₂ を含む原料ガスを用いて、i 型半導体層 130 を形成する工程において、N₂ ガスを 2×10^{-8} Pa・m³/秒以上 1×10^{-4} Pa・m³/秒以下の流量で導入すればよい。
- [0163] 次に、R70 短絡電流密度に着目すると、i 型半導体層 130 中の窒素原子の濃度が 2.9×10^{17} 個/cm³ 以上 6.1×10^{18} 個/cm³ 以下である実施例 1～7 の光電変換装置 100 において、i 型半導体層中の窒素原子の濃度が 2.6×10^{17} 個/cm³ である比較例 1 の光電変換装置より、R70 短絡電流密度が高かった。
- [0164] このように、微結晶シリコンゲルマニウムに窒素が添加された i 型半導体層 130 を含む光電変換装置 100 において、i 型半導体層 130 中の窒素原子の濃度を 2.9×10^{17} 個/cm³ 以上 6.1×10^{18} 個/cm³ 以下とすることにより、光電変換層 150 の長波長の光に対する感度を向上することができる。
- [0165] 実施例 8 の光電変換装置 100 では、短絡電流密度は比較例 1 の光電変換装置より高かったが、R70 短絡電流密度は比較例 1 の光電変換装置より低かった。そこで、実施例 8 の光電変換装置 100 および比較例 1 の光電変換装置の分光感度を測定した。その結果、短波長の光に対する感度は、実施例 8 の光電変換装置 100 の方が比較例 1 の光電変換装置より高く、長波長の光に対する感度は、比較例 1 の光電変換装置の方が実施例 8 の光電変換装置より高いことが分かった。
- [0166] このことから、i 型半導体層 130 中の窒素原子の濃度が 1.5×10^{19} 個/cm³ である場合には、i 型半導体層 130 中の内部電界の均一性が損なわれ始めている、または、キャリア再結合が起きる窒素の不純物準位の発生の

影響が出始めていると考えられる。

[0167] 実施例8の光電変換装置100よりi型半導体層130中の窒素原子の濃度が低い実施例7の光電変換装置100においては、光電変換層150の長波長の光に対する感度が比較例1の光電変換装置より高かったため、i型半導体層130中の窒素原子の濃度を 6.1×10^{18} 個/cm³以下とすることが、光電変換層150の長波長の光に対する感度を向上するうえで好ましい。

[0168] また、i型半導体層130中の窒素原子の濃度が 1.6×10^{18} 個/cm³以上 5.4×10^{18} 個/cm³以下である実施例2～6の光電変換装置において、i型半導体層が微結晶シリコンからなる比較例2の光電変換装置より、R70短絡電流密度が高かった。

[0169] このように、微結晶シリコンゲルマニウムに窒素が添加されたi型半導体層130を含む光電変換装置100において、i型半導体層130中の窒素原子の濃度を 1.6×10^{18} 個/cm³以上 5.4×10^{18} 個/cm³以下とすることにより、微結晶シリコンからなるi型半導体層を有する光電変換装置を上回る程度にまで、長波長の光に対する感度を増加させることができる。

[0170] 以下、i型半導体層130の製膜中にO₂ガスを導入した実施例9について説明する。

(実施例9)

実施例9では、i型半導体層の製膜中にO₂ガス（純度99.9995%）を 1.4×10^{-5} Pa・m³/秒で導入したこと以外は全て実施例1と同条件にして、スーパーストレート型の光電変換装置100を作成した。

[0171] 実施例9のi型半導体層130において、窒素原子の濃度は 3.0×10^{17} 個/cm³、酸素原子の濃度は 7.2×10^{18} 個/cm³であった。また、X線回折法から求めた実施例9のi型半導体層130の単層に含まれる単位格子のサイズは、 $5.46 \text{ \AA}$ であった。

[0172] さらに、i型半導体層130の単層におけるラマン散乱スペクトルにおいて、アモルファスシリコンに帰属されるピークが 480 cm^{-1} に、シリコンーシリコン結合に帰属されるピークが 514 cm^{-1} に現れたことから、実施例9

の i 型半導体層 130 が微結晶シリコンゲルマニウムを有していることが確認できた。

[0173] また、 480 cm^{-1} 付近のアモルファスシリコンのピーク高さ I_a に対する微結晶シリコンゲルマニウムのピーク高さ I_c の比 (I_c / I_a) である結晶化率は、3.5 であった。

[0174] 実施例 9 の光電変換装置について、AM1.5、放射照度 100 mW/cm^2 の条件下における、セル面積 0.2304 cm^2 の電流－電圧特性を測定した。また、 R_{70} 短絡電流密度も測定した。

[0175] 実施例 9 において、短絡電流密度は 18.15 mA/cm^2 、開放電圧は 0.426 V 、形状因子は 0.603 、変換効率は 4.7% 、 R_{70} 短絡電流密度は 6.9 mA/cm^2 であった。

[0176] (実施例 9 と比較例 1 との比較)

短絡電流密度に着目すると、i 型半導体層 130 中の窒素原子の濃度が 3.0×10^{17} 個/ cm^3 である実施例 9 の光電変換装置 100 において、i 型半導体層中の窒素原子の濃度が 2.6×10^{17} 個/ cm^3 である比較例 1 の光電変換装置より、短絡電流密度および変換効率が高かった。

[0177] R_{70} 短絡電流密度に着目すると、i 型半導体層 130 中の窒素原子の濃度が 3.0×10^{17} 個/ cm^3 である実施例 9 の光電変換装置 100 において、i 型半導体層中の窒素原子の濃度が 2.6×10^{17} 個/ cm^3 である比較例 1 の光電変換装置より、 R_{70} 短絡電流密度が高かった。

[0178] 実施例 1～8 も考慮すると、光電変換装置 100 の短絡電流密度および R_{70} 短絡電流密度は、i 型半導体層 130 中の酸素原子の濃度が 3.0×10^{17} 個/ cm^3 以上 7.2×10^{18} 個/ cm^3 以下の範囲において、i 型半導体層 130 中の窒素原子の濃度により決定されることが分かった。

[0179] すなわち、i 型半導体層 130 中の酸素原子の濃度が 3.0×10^{17} 個/ cm^3 以上 7.2×10^{18} 個/ cm^3 以下である光電変換装置 100 において、i 型半導体層 130 中の窒素原子の濃度を 2.9×10^{17} 個/ cm^3 以上 1.5×10^{19} 個/ cm^3 以下とすることにより、短絡電流密度および変換効率を向上す

ることができ、また、i 型半導体層 130 中の窒素原子の濃度を 2.9×10^{17} 個/cm³ 以上 6.1×10^{18} 個/cm³ 以下とすることにより、光電変換層 150 の長波長の光に対する感度を向上することができる。

[0180] 上記のように、微結晶シリコンゲルマニウムを用いた光電変換装置において、i 型半導体層中の窒素濃度を調節することにより高い太陽電池特性を安定して得ることができる。

[0181] 今回開示された実施形態および実験例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

符号の説明

[0182] 100 光電変換装置、110 基材、111 透光性基板、112, 160 透明導電層、120, 220 p 型半導体層、140, 240 n 型半導体層、130, 230 i 型半導体層、150 第1の光電変換層、170 電極、200, 200a タンデム型光電変換装置、250 第2の光電変換層、260 中間層。

請求の範囲

- [請求項1] p型半導体層(120, 220)と、
n型半導体層(140, 240)と、
前記p型半導体層(120, 220)と前記n型半導体層(140, 240)との間に位置してp i n接合またはn i p接合を構成する、
微結晶シリコンゲルマニウムに窒素が添加された真性半導体層(130, 230)と
を備えた、光電変換装置。
- [請求項2] 前記真性半導体層(130, 230)中の窒素原子の濃度が、 2.9×10^{17} 個/cm³以上 1.5×10^{19} 個/cm³以下である、請求項1
に記載の光電変換装置。
- [請求項3] 前記真性半導体層(130, 230)中の窒素原子の濃度が、 2.9×10^{17} 個/cm³以上 6.1×10^{18} 個/cm³以下である、請求項2
に記載の光電変換装置。
- [請求項4] 前記真性半導体層(130, 230)中の窒素原子の濃度が、 1.6×10^{18} 個/cm³以上 5.4×10^{18} 個/cm³以下である、請求項3
に記載の光電変換装置。
- [請求項5] 前記真性半導体層(130, 230)中の酸素原子の濃度が、 3.0×10^{17} 個/cm³以上 7.2×10^{18} 個/cm³以下である、請求項1
に記載の光電変換装置。
- [請求項6] 前記真性半導体層(130, 230)中のゲルマニウムの原子組成百分率が、5原子%以上30原子%以下である、請求項1に記載の光電
変換装置。
- [請求項7] 前記真性半導体層(130, 230)の結晶化率が3.5以上である
、請求項1に記載の光電変換装置。
- [請求項8] 前記p i n接合または前記n i p接合を複数有する、請求項1に記載
の光電変換装置。
- [請求項9] 複数の前記p i n接合または複数の前記n i p接合のうち少なくとも

も 1 組の互いに隣接する前記 p i n 接合同士または前記 n i p 接合同士の間に透光性導電膜(2 6 0)を有する、請求項 8 に記載の光電変換装置。

[請求項10]

p 型半導体層(1 2 0, 2 2 0)を形成する工程と、

n 型半導体層(1 4 0, 2 4 0)を形成する工程と、

前記 p 型半導体層(1 2 0, 2 2 0)を形成する工程と前記 n 型半導体層(1 4 0, 2 4 0)を形成する工程との間で、微結晶シリコンゲルマニウム層を形成し、該微結晶シリコンゲルマニウム層に窒素を添加して、p i n 接合または n i p 接合を構成する真性半導体層(1 3 0, 2 3 0)を形成する工程と

を備える、光電変換装置の製造方法。

[請求項11]

前記真性半導体層(1 3 0, 2 3 0)を形成する工程において、シリコン原子、ゲルマニウム原子および窒素原子を含む原料ガスを導入し、前記真性半導体層(1 3 0, 2 3 0)中に窒素原子を 2.9×10^{17} 個 / cm^3 以上 1.5×10^{19} 個 / cm^3 以下の濃度となるように含有させる、請求項 1 0 に記載の光電変換装置の製造方法。

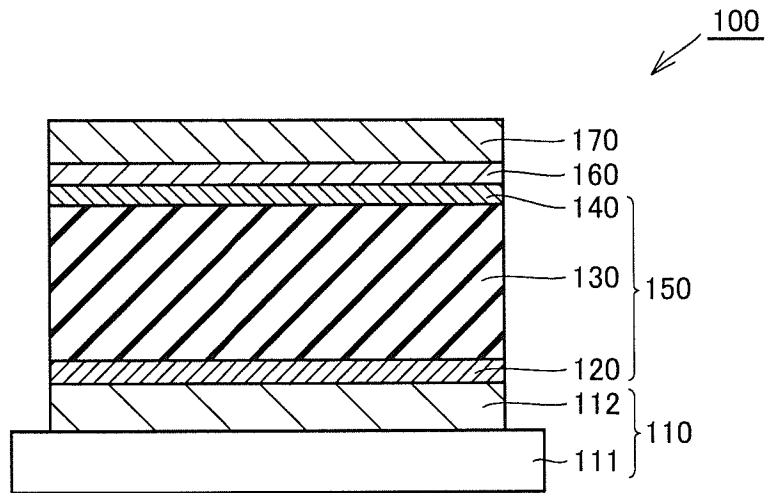
[請求項12]

前記原料ガスが SiH_4 、 GeH_4 および N_2 を含み、

前記真性半導体層(1 3 0, 2 3 0)を形成する工程において、前記 N_2 を $2 \times 10^{-8} \text{Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{秒}$ 以上 $1 \times 10^{-4} \text{Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{秒}$ 以下の流量で導入する、請求項 1 1 に記載の光電変換装置の製造方法。

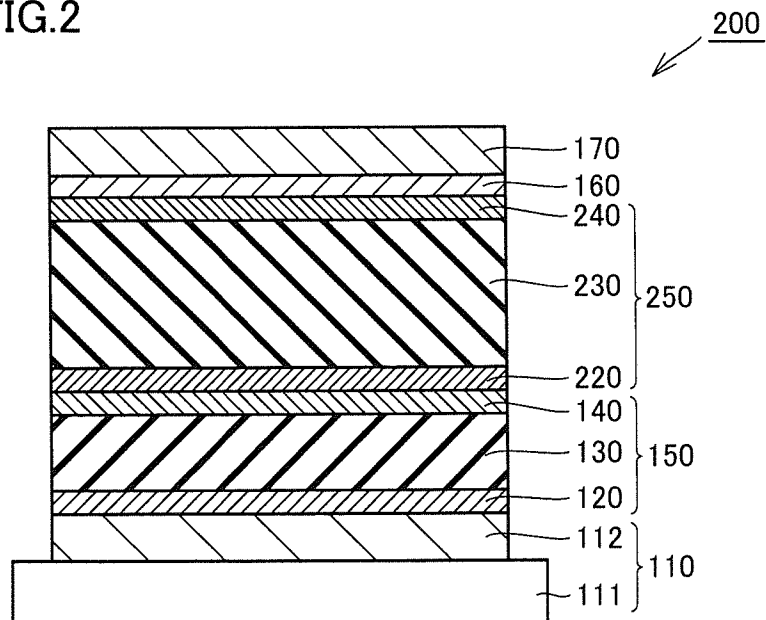
[図1]

FIG.1



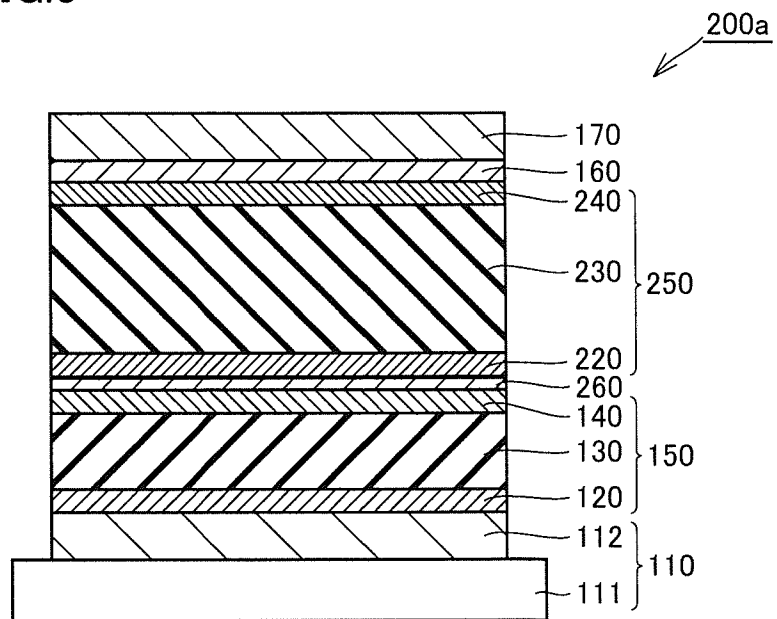
[図2]

FIG.2



[図3]

FIG.3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/073449

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/04 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L31/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-54773 A (Canon Inc.), 26 February 1999 (26.02.1999), paragraphs [0056] to [0074]; fig. 2 & US 6166319 A & US 6383576 B1 & EP 895291 A2 & EP 1255304 A2 & AU 7865198 A & AU 734676 B & ES 2189048 T & CN 1213861 A & AU 756834 B & AU 7211601 A	1-9 10-12
Y	JP 2009-76939 A (Sharp Corp.), 09 April 2009 (09.04.2009), paragraphs [0027] to [0028] (Family: none)	10-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 October, 2012 (10.10.12)

Date of mailing of the international search report
23 October, 2012 (23.10.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01L31/04(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01L31/04		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 11-54773 A（キヤノン株式会社） 1999.02.26, 【0056】 - 【0074】, 図2 & US 6166319 A & US 6383576 B1 & EP 895291 A2 & EP 1255304 A2 & AU 7865198 A & AU 734676 B & ES 2189048 T & CN 1213861 A & AU 756834 B & AU 7211601 A	1-9 10-12
Y	JP 2009-76939 A（シャープ株式会社） 2009.04.09, 【0027】 - 【0028】（ファミリーなし）	10-12
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 10.10.2012	国際調査報告の発送日 23.10.2012	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 門 良成 電話番号 03-3581-1101 内線 3255	2K 2907