

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-86770

(P2011-86770A)

(43) 公開日 平成23年4月28日(2011.4.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 31/04 (2006.01)	HO 1 L 31/04 B	5 F 0 5 1
	HO 1 L 31/04 A	5 F 1 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2009-238558 (P2009-238558)	(71) 出願人	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22) 出願日	平成21年10月15日(2009.10.15)	(74) 代理人	100086759 弁理士 渡辺 喜平
		(74) 代理人	100112977 弁理士 田中 有子
		(74) 代理人	100141944 弁理士 佐藤 猛
		(72) 発明者	矢野 公規 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72) 発明者	井上 一吉 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

最終頁に続く

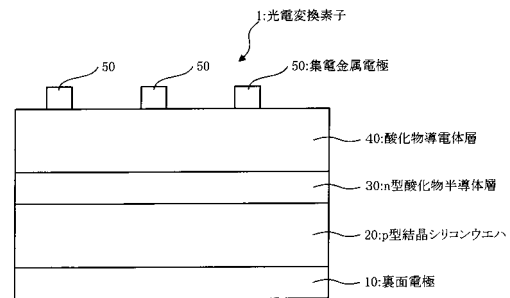
(54) 【発明の名称】 光電変換素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐久性に優れ、光変換効率の高い光電変換素子を提供する。

【解決手段】 p型シリコン層20とn型酸化半導体層30が積層されたことを特徴とする光電変換素子1。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

p 型シリコン層と n 型酸化物半導体層が積層されたことを特徴とする光電変換素子。

【請求項 2】

前記 p 型シリコン層が、単結晶 p 型シリコン層、多結晶 p 型シリコン層及び非晶質 p 型シリコン層から選択される 1 種以上の層からなることを特徴とする請求項 1 記載の光電変換素子。

【請求項 3】

前記 n 型酸化物半導体層が、多結晶酸化物半導体層及び非晶質酸化物半導体層から選択される 1 種以上の層からなることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の光電変換素子。

10

【請求項 4】

前記 n 型酸化物半導体層が、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ及び酸化ガリウムから選択される 1 種以上の酸化物半導体からなることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか記載の光電変換素子。

【請求項 5】

p 型シリコン層上に、スパッタリング法により n 型酸化物半導体層を成膜することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか記載の光電変換素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光電変換素子及びその製造方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

シリコン系太陽電池の製造において、プラズマ CVD 法により各導電型半導体層を形成する際、他の異なる導電型半導体層のドーパントの混入を防ぐことが太陽電池特性の向上を図る上で重要である。このためシリコン系太陽電池は、連続分離形成装置を用いて各導電型半導体層を各反応室で分離形成して製造される。しかしながら製造工程が長くなり、低コストでの提供が困難であった。

【0003】

また、CIGS (Cu、In、Ga、Se) 系太陽電池では、有害性の高い CdS 等のバッファ層を使用するため環境負荷が大きいことが課題であった。低コストで光変換素子を提供できる CdTe 系の太陽電池も有害な Cd を使用することから敬遠されている。

30

【0004】

特許文献 1 は、カドミウムを含まないヘテロ接合薄膜太陽電池を開示し、この太陽電池の構造は、裏面金属電極 / 多元化合物半導体層 / アモルファス Si 真性半導体層 / 金属酸化物層 / 取り出し電極である。この素子構成による変換効率は約 8 % であり、未だ変換効率が低いことが課題であった。

【0005】

非特許文献 1 には、p 型結晶シリコンウエハと導電体である n 型 ZGO 層を積層させた構成を含む光変換素子が記載されており、p 型結晶シリコンウエハと n 型 ZGO 層の間に非晶質酸化インジウム - 酸化亜鉛 (IZO) を挿入することにより、ソーラーセルの効率を 9 % から 14.09 % に改善したことを示している。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開平 9 - 102621 号公報

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献 1】R. Martins et al., "Zinc oxide and related compounds: order within the diso

50

order", Proc. of SPIE, Vol. 7217, 7217OB1~13.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、非特許文献1は、p型結晶シリコンウエハとn型ZGO層の間にIZOを挿入することによりソーラーセルの効率を改善したことを示しているが、挿入されたIZO膜は、容易に酸素欠損と酸素が反応したり酸素が移動する等して、安定したキャリア濃度を保てない場合がある。これにより光変換効率が時間とともに変化してしまうため、耐久性に問題がある。

本発明の目的は、耐久性に優れ、光変換効率の高い光電変換素子を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明によれば、以下の光電変換素子及びその製造方法が提供される。

1. p型シリコン層とn型酸化物半導体層が積層されたことを特徴とする光電変換素子。
2. 前記p型シリコン層が、単結晶p型シリコン層、多結晶p型シリコン層及び非晶質p型シリコン層から選択される1種以上の層からなることを特徴とする1記載の光電変換素子。
3. 前記n型酸化物半導体層が、多結晶酸化物半導体層及び非晶質酸化物半導体層から選択される1種以上の層からなることを特徴とする1又は2記載の光電変換素子。
4. 前記n型酸化物半導体層が、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ及び酸化ガリウムから選択される1種以上の酸化物半導体からなることを特徴とする1~3のいずれか記載の光電変換素子。
5. p型シリコン層上に、スパッタリング法によりn型酸化物半導体層を成膜することを特徴とする1~4のいずれか記載の光電変換素子の製造方法。

20

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、耐久性に優れ、光変換効率の高い光電変換素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

30

【0011】

【図1】本発明に係る光電変換素子の一実施形態を示す図である。

【図2】本発明に係る光電変換素子の他の実施形態を示す図である。

【図3】非特許文献1の光電変換素子を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の光電変換素子はp型シリコン層とn型酸化物半導体層が積層された、pn型ヘテロジャンクション型光電変換素子である。

【0013】

p型シリコン層とn型酸化物半導体層を積層した構成にすることにより、Vocの向上が図られ、さらに安定したJsc、フィルファクター(FF値)が得られるようになり、光電変換効率が高い素子を得ることができるようになる。

40

【0014】

p型シリコン層は好ましくは、単結晶p型シリコン層、多結晶p型シリコン層及び非晶質p型シリコン層から選択される1種以上の層からなる。変換効率を高めるためには、単結晶、多結晶、非晶質の順に有利であるが、原料の入手及びコスト面では非晶質が最も有利であるため、適宜選択すればよい。

【0015】

図1は結晶p型シリコン層を用いた光電変換素子の一実施形態を示す。

光電変換素子1は、裏面電極10を形成したp型シリコンウエハ20上にn型酸化物半

50

導体層 30、酸化物導電体層 40 及び集電金属電極 50 がこの順に積層されている。

【0016】

p 型シリコン層に単結晶 p 型シリコンを用いる場合、単結晶 p 型シリコンのインゴットをスライスして作成したウエハを使用することができる。

また、多結晶 p 型シリコン層を用いる場合は、熔融した p 型シリコンを流延させ冷却し、その後スライスして作成したウエハを使用することができる。

さらに、非晶質 p 型シリコンを結晶化させ、又は CVD (化学気相成長) 法、スパッタ法等、成膜時に結晶化させることもできる。

【0017】

結晶 p 型シリコン層の厚みは、構成により適宜選択できるが、ウエハの厚みとしては、通常 50 ~ 300 μm の厚みのものが用いられ、好ましくは 80 ~ 180 μm である。50 μm 未満では、光の吸収率が低く光電変換効率が落ちる場合があり、300 μm 超ではコストが嵩む場合がある。

10

【0018】

p 型結晶シリコンに加えるドーパントとしては、P、As, Sb 等が挙げられ、P が好適に用いられる。

【0019】

p 型結晶シリコンのドーブ量は、 10^{14} 原子 cm^{-3} ~ 10^{18} 原子 cm^{-3} が好ましい。 10^{14} 原子 cm^{-3} 未満では、キャリアー濃度が低く、半導体としての機能が低い場合があり、 10^{18} 原子 cm^{-3} 超では、導電体となる場合がある。より好ましくは、 10^{15} 原子 cm^{-3} ~ 10^{17} 原子 cm^{-3} である。

20

【0020】

p 型シリコン層に非晶質 p 型シリコンを使用する場合は、例えば電極付基板に、CVD 法やスパッタ法により p 型非晶質シリコン層を成膜することができる。

図 2 は非結晶 p 型シリコン層を用いた光電変換素子の一実施形態を示す。図 2 において図 1 と同じ部材については同じ符号を付して説明を省略する。光電変換素子 2 では、基材 60 上に各層が積層され、結晶 p 型シリコンウエハの代わりに p 型非晶質シリコン層 22 が形成されている。

【0021】

p 型非晶質シリコン層の厚さは好ましくは 0.2 ~ 50 μm 、より好ましくは 0.5 ~ 30 μm である。50 μm 超の場合、コストが上昇する恐れがあり、0.2 μm 未満の場合、光が十分に吸収されなくなる恐れがある。

30

【0022】

非晶質 p 型シリコンに加えるドーパントとしては、P、As, Sb 等が挙げられ、P が好適に用いられる。

非晶質 p 型シリコンのドーブ量は、 10^{14} 原子 cm^{-3} ~ 10^{18} 原子 cm^{-3} が好ましい。 10^{14} 原子 cm^{-3} 未満では、キャリアー濃度が低く、半導体としての機能が低い場合があり、 10^{18} 原子 cm^{-3} 超では、導電体となる場合がある。より好ましくは、 10^{15} 原子 cm^{-3} ~ 10^{17} 原子 cm^{-3} である。

【0023】

n 型酸化物半導体層は好ましくは、多結晶酸化物半導体層及び非晶質酸化物半導体層から選択される 1 種以上の層からなる。また、n 型酸化物半導体層は、好ましくは酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ及び酸化ガリウムから選択される 1 種以上の酸化物半導体からなる。

40

n 型酸化物半導体として多結晶酸化物半導体層を用いる場合、酸化インジウム - 酸化亜鉛、酸化インジウム - 酸化ガリウム、酸化インジウム - 酸化亜鉛 - 酸化ガリウム、酸化インジウム - 酸化亜鉛 - 酸化スズ等を用いることができる。

【0024】

多結晶酸化物薄膜層は、非晶質酸化物薄膜層を形成した後、熱処理等により結晶化することができる。多結晶層、非晶質層の性質は、原料となる酸化物の種類により大きく影響

50

を受けるので、得たい層の種類により適宜酸化物の種類を選択すればよい。

【0025】

多結晶酸化物半導体として酸化インジウム - 酸化亜鉛を用いる場合、インジウム [In] と亜鉛 [Zn] との原子比は好ましくは、

$$\text{In} / (\text{In} + \text{Zn}) = 0.85 \sim 0.999$$

$$\text{Zn} / (\text{In} + \text{Zn}) = 0.001 \sim 0.15$$

である。In / (In + Zn) < 0.85、Zn / (In + Zn) > 0.15では、300 を超える高温でも結晶化しない場合がある。一方、In / (In + Zn) > 0.999、Zn / (In + Zn) < 0.001の場合、結晶化は容易になるが、半導体化せず導電体になる場合がある。

10

より好適には、

$$\text{In} / (\text{In} + \text{Zn}) = 0.9 \sim 0.99$$

$$\text{Zn} / (\text{In} + \text{Zn}) = 0.01 \sim 0.1$$

である。

【0026】

多結晶酸化物半導体として酸化インジウム - 酸化ガリウムを用いる場合、インジウム [In] とガリウム [Ga] との原子比は好ましくは、

$$\text{In} / (\text{In} + \text{Ga}) = 0.85 \sim 0.999$$

$$\text{Ga} / (\text{In} + \text{Ga}) = 0.001 \sim 0.15$$

である。

20

In / (In + Ga) < 0.85、Ga / (In + Ga) > 0.15では、300 を超える高温でも結晶化しない場合があり、半導体化しないこともある。一方、In / (In + Ga) > 0.999、Ga / (In + Ga) < 0.001の場合、結晶化は容易になるが、半導体化せず導電体になる場合がある。

より好適には、

$$\text{In} / (\text{In} + \text{Ga}) = 0.9 \sim 0.99$$

$$\text{Ga} / (\text{In} + \text{Ga}) = 0.01 \sim 0.1$$

である。

【0027】

多結晶酸化物半導体として酸化インジウム - 酸化亜鉛 - 酸化ガリウムを用いる場合、インジウム [In]、亜鉛 [Zn] 及びガリウム [Ga] の原子比は好ましくは、

$$\text{In} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Ga}) = 0.8 \sim 0.998$$

$$\text{Zn} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Ga}) = 0.001 \sim 0.199$$

$$\text{Ga} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Ga}) = 0.001 \sim 0.199$$

である。In / (In + Zn + Ga) < 0.8の場合、300 を超える高温でも結晶化しない場合があり、半導体化しないこともある。In / (In + Zn + Ga) > 0.998の場合、結晶化は容易になるが、半導体化せず、導電体になる場合がある。

30

【0028】

Zn / (In + Zn + Ga) < 0.001、又はGa / (In + Zn + Ga) < 0.001の場合、結晶化は容易になるが、半導体化せず、導電体になる場合がある。Zn / (In + Zn + Ga) > 0.199、Ga / (In + Zn + Ga) > 0.199の場合、300 を超える高温でも結晶化しない場合があり、半導体化しないこともある。

40

より好適には、

$$\text{In} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Ga}) = 0.85 \sim 0.99$$

$$\text{Zn} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Ga}) = 0.005 \sim 0.145$$

$$\text{Ga} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Ga}) = 0.005 \sim 0.145$$

であり、さらに好適には、

$$\text{In} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Ga}) = 0.9 \sim 0.99$$

$$\text{Zn} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Ga}) = 0.005 \sim 0.095$$

$$\text{Ga} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Ga}) = 0.005 \sim 0.095$$

50

である。

【0029】

多結晶酸化物半導体として酸化インジウム - 酸化亜鉛 - 酸化スズを用いる場合、インジウム [In]、亜鉛 [Zn] 及びスズ [Sn] の原子比は好ましくは、

$$\text{In} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Sn}) = 0.8 \sim 0.998$$

$$\text{Zn} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Sn}) = 0.001 \sim 0.199$$

$$\text{Sn} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Sn}) = 0.001 \sim 0.199$$

$$\text{Zn} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Sn}) > \text{Sn} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Sn})$$

である。

$\text{In} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Sn}) < 0.8$ の場合、300 を超える高温でも結晶化しない場合があり、半導体化しないこともある。 $\text{In} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Sn}) > 0.998$ の場合、結晶化は容易になるが、半導体化せず、導電体になる場合がある。

10

【0030】

$\text{Zn} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Sn}) < 0.001$ 、又は $\text{Sn} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Sn}) < 0.001$ の場合、結晶化は容易になるが、半導体化せず、導電体になる場合がある。 $\text{Zn} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Sn}) > 0.199$ 、 $\text{Sn} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Sn}) > 0.199$ の場合、300 を超える高温でも結晶化しない場合があり、半導体化しないこともある。

より好適には、

$$\text{In} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Sn}) = 0.85 \sim 0.99$$

$$\text{Zn} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Sn}) = 0.005 \sim 0.145$$

$$\text{Sn} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Sn}) = 0.005 \sim 0.145$$

$$\text{Zn} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Sn}) \quad \text{Sn} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Sn})$$

20

であり、さらに好適には、

$$\text{In} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Sn}) = 0.9 \sim 0.99$$

$$\text{Zn} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Sn}) = 0.005 \sim 0.095$$

$$\text{Sn} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Sn}) = 0.005 \sim 0.095$$

$$\text{Zn} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Sn}) \quad \text{Sn} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Sn})$$

である。

【0031】

$\text{Zn} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Sn}) < \text{Sn} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Sn})$ の場合、酸化インジウムの In サイトに Sn が置換固溶した場合、キャリアを発生し、導電体化する場合がある。 $\text{Zn} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Sn}) \quad \text{Sn} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Sn})$ の場合には、酸化インジウムの In サイトに Zn が置換固溶することにより、キャリアを低減することが可能となり半導体化することができるようになる。

30

【0032】

n 型酸化物半導体として非晶質酸化物半導体層を用いる場合、酸化インジウム - 酸化亜鉛、酸化インジウム - 酸化ガリウム、酸化インジウム - 酸化亜鉛 - 酸化ガリウム、酸化インジウム - 酸化亜鉛 - 酸化スズ、酸化インジウム - 酸化亜鉛 - 酸化ガリウム - 酸化スズ、酸化亜鉛 - 酸化スズ、酸化亜鉛 - 酸化ガリウム、酸化亜鉛 - 酸化スズ - 酸化ガリウム、酸化スズ - 酸化ガリウム等を用いることができる。

40

それぞれの含有量は、得たい結晶の性質により適宜組成を選択することができる。

【0033】

非晶質酸化物半導体として、酸化インジウム - 酸化亜鉛 - 酸化ガリウムを用いる場合、インジウム [In]、亜鉛 [Zn] ガリウム [Ga] との原子比は好ましくは、

$$\text{In} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Ga}) = 0.1 \sim 0.89$$

$$\text{Zn} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Ga}) = 0.1 \sim 0.89$$

$$\text{Ga} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Ga}) = 0.01 \sim 0.5$$

である。これらの範囲外の組成では、薄膜が結晶化する場合がある。

より好適には、

$$\text{In} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Ga}) = 0.15 \sim 0.8$$

50

$$\text{Zn} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Ga}) = 0.15 \sim 0.8$$

$$\text{Ga} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Ga}) = 0.05 \sim 0.45$$

である。

【0034】

非晶質酸化物半導体として、酸化インジウム - 酸化亜鉛を用いる場合、インジウム [In] と亜鉛 [Zn] との原子比は好ましくは、

$$\text{In} / (\text{In} + \text{Zn}) = 0.1 \sim 0.9$$

$$\text{Zn} / (\text{In} + \text{Zn}) = 0.1 \sim 0.9$$

である。この範囲外では、薄膜が結晶化する場合がある。

より好ましくは、

$$\text{In} / (\text{In} + \text{Zn}) = 0.15 \sim 0.85$$

$$\text{Zn} / (\text{In} + \text{Zn}) = 0.15 \sim 0.85$$

である。

【0035】

非晶質酸化物半導体として、酸化インジウム - 酸化ガリウムを用いる場合、インジウム [In] とガリウム [Ga] との原子比は好ましくは、

$$\text{In} / (\text{In} + \text{Ga}) = 0.3 \sim 0.85$$

$$\text{Ga} / (\text{In} + \text{Ga}) = 0.15 \sim 0.7$$

であり、より好適には、

$$\text{In} / (\text{In} + \text{Ga}) = 0.5 \sim 0.85$$

$$\text{Ga} / (\text{In} + \text{Ga}) = 0.15 \sim 0.5$$

である。In / (In + Ga) < 0.3 及び Ga / (In + Ga) > 0.7 では、n 型半導体の性能 (移動度) が低下し、光電変換性能が低下する場合があり、In / (In + Ga) > 0.85 及び Ga / (In + Ga) < 0.15 では、薄膜が結晶化する場合がある。

【0036】

非晶質酸化物半導体として、酸化インジウム - 酸化亜鉛 - 酸化スズを用いる場合、インジウム [In]、亜鉛 [Zn] 及びスズ [Sn] の原子比は好ましくは、

$$\text{In} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Sn}) = 0.05 \sim 0.9$$

$$\text{Zn} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Sn}) = 0.05 \sim 0.9$$

$$\text{Sn} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Sn}) = 0.05 \sim 0.9$$

である。この範囲外では、薄膜が結晶化する場合がある。

より好適には、

$$\text{In} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Sn}) = 0.1 \sim 0.8$$

$$\text{Zn} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Sn}) = 0.1 \sim 0.8$$

$$\text{Sn} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Sn}) = 0.1 \sim 0.8$$

である。この範囲であると、より非晶質の n 型酸化物半導体層が得られやすくなる。

【0037】

非晶質酸化物半導体として、酸化インジウム - 酸化亜鉛 - 酸化ガリウム - 酸化スズを用いる場合、インジウム [In]、亜鉛 [Zn]、ガリウム [Ga] 及びスズ [Sn] の原子比は好ましくは、

$$\text{In} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Ga} + \text{Sn}) = 0.05 \sim 0.85$$

$$\text{Zn} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Ga} + \text{Sn}) = 0.05 \sim 0.85$$

$$\text{Sn} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Ga} + \text{Sn}) = 0.05 \sim 0.85$$

$$\text{Ga} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Ga} + \text{Sn}) = 0.05 \sim 0.85$$

である。この範囲外では、薄膜が結晶化する場合がある。

【0038】

非晶質酸化物半導体として、酸化亜鉛 - 酸化スズを用いる場合、亜鉛 [Zn] 及びスズ [Sn] の原子比は好ましくは、

$$\text{Zn} / (\text{Zn} + \text{Sn}) = 0.1 \sim 0.9$$

$$\text{Sn} / (\text{Zn} + \text{Sn}) = 0.1 \sim 0.9$$

10

20

30

40

50

である。この範囲外では、薄膜が結晶化する場合がある。

より好適には、

$$Zn / (Zn + Sn) = 0.15 \sim 0.85$$

$$Sn / (Zn + Sn) = 0.15 \sim 0.85$$

である。

【0039】

非晶質酸化物半導体として、酸化亜鉛 - 酸化ガリウムを用いる場合、亜鉛 [Zn] 及びガリウム [Ga] の原子比は好ましくは、

$$Zn / (Zn + Ga) = 0.1 \sim 0.9$$

$$Ga / (Zn + Ga) = 0.1 \sim 0.9$$

である。Zn / (Zn + Ga) < 0.1、Ga / (Zn + Ga) > 0.9 であると、薄膜が絶縁膜化してしまう場合があり、Zn / (Zn + Ga) > 0.9、Ga / (Zn + Ga) < 0.1 であると、薄膜が導電膜化してしまう場合がある。より好適には、

$$Zn / (Zn + Ga) = 0.15 \sim 0.85$$

$$Ga / (Zn + Ga) = 0.15 \sim 0.85$$

である。

【0040】

非晶質酸化物半導体として、酸化亜鉛 - 酸化スズ - 酸化ガリウムを用いる場合、亜鉛 [Zn]、スズ [Sn] 及びガリウム [Ga] の原子比は好ましくは、

$$Zn / (Zn + Sn + Ga) = 0.1 \sim 0.9$$

$$Sn / (Zn + Sn + Ga) = 0.05 \sim 0.85$$

$$Ga / (Zn + Sn + Ga) = 0.05 \sim 0.85$$

である。

【0041】

非晶質酸化物半導体として、酸化スズ - 酸化ガリウムを用いる場合、スズ [Sn] 及びガリウム [Ga] の原子比は好ましくは、

$$Sn / (Sn + Ga) = 0.1 \sim 0.9$$

$$Ga / (Sn + Ga) = 0.1 \sim 0.9$$

である。Sn / (Sn + Ga) < 0.1、Ga / (Sn + Ga) > 0.9 では、薄膜が絶縁膜化してしまう場合があり、Sn / (Sn + Ga) > 0.9、Ga / (Sn + Ga) < 0.1 では、薄膜が導電膜化してしまう場合がある。

より好適には、

$$Sn / (Sn + Ga) = 0.15 \sim 0.85$$

$$Ga / (Sn + Ga) = 0.15 \sim 0.85$$

である。

【0042】

これらの例示した酸化物のほか、光電変換性能に影響を与えない範囲で他の金属酸化物を添加してもよい。例えば、MgO、Sc₂O₃、Y₂O₃、TiO₂、ZrO₂、Nb₂O₅、MoO₆、WO₆、NiO、CuO、Al₂O₃、SiO₂、GeO₂、ランタノイド系の金属酸化物等が挙げられる。

【0043】

n型酸化物半導体のキャリアー濃度は、 $10^{14} \text{ cm}^{-3} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ がよい。 10^{14} cm^{-3} 未満では、キャリアー濃度が低く、半導体としての機能が低い場合があり、 10^{18} cm^{-3} 超では、導電体になる場合がある。好ましくは、 $10^{15} \text{ cm}^{-3} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である。

【0044】

n型酸化物半導体の電子移動度は好ましくは $1 \sim 100 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ 、さらに好ましくは $5 \sim 50 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ である。非晶質酸化物半導体より結晶質酸化物半導体の方が電子移動度が高くなる場合が多い。

n型酸化物半導体の電子移動度が $1 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ より小さいと光電変換効率の低

10

20

30

40

50

下を招くことがあり、 $100\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 超のn型酸化物半導体を構成するにはコストが掛かりすぎる場合がある。

【0045】

本発明においてn型酸化物半導体は、キャリア濃度が $10^{14}\text{ cm}^{-3}\sim 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ であり、かつ、電子移動度が $1\sim 100\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ である。好ましくは比抵抗は $1\text{ cm}\sim 10^{+6}\text{ cm}$ である。

尚、非特許文献1に記載するIZO、ZGOの比抵抗はそれぞれ $7.1\times 10^{-4}\text{ cm}$ 、 $7\times 10^{-4}\text{ cm}$ 以下であり、半導体に比べて導電性が高く、導電体である。このように、非特許文献1に例示された構成は、p型シリコンと導電体の積層体である。

比抵抗、キャリア濃度、電子移動度の測定はホール測定による。

10

【0046】

n型酸化物半導体の厚みは、p型シリコンの移動度と厚みの関係に影響される場合があるが、 $2\sim 50\text{ nm}$ が好適である。 2 nm 未満では、ピンホールの形成によるリーク電流の発生により光電変換効率の低下を招く場合があり、 50 nm 超では、n型酸化物半導体層そのものが抵抗体となる場合がある。より好適には $5\sim 30\text{ nm}$ である。

【0047】

n型酸化物半導体層は、ALD（原子層蒸着）法、CVD法又はスパッタ法等の方法で成膜することができる。この内、スパッタリング法により上記p型シリコン層上にn型酸化物半導体層を成膜することが工業的に有利であり、好ましい。

スパッタリング法で使用するターゲットとして酸化物を焼結したターゲットが好適に使用できる。

20

【0048】

n型酸化物半導体層上に、好ましくは酸化物導電体層が形成される。酸化物導電体層を形成する材料としては、好ましくはインジウム亜鉛酸化物、インジウム・スズ酸化物、ガリウム・亜鉛酸化物、アルミニウム・亜鉛酸化物等が挙げられる。

【0049】

本発明の光電変換素子の光電変換効率の高い理由の詳細は不明であるが、p型シリコン層と酸化物半導体層のマッチングが良いことに起因している可能性がある。また、シリコン層の極表面に真性半導体層(i)層があると、pn構成より高性能になるpin構造の光電変換素子構成となるため好ましい。

30

【実施例】

【0050】

実施例1

図1に示す構成の光電変換素子を作製した。

裏面にAuを 100 nm 厚さで取り出し電極10として成膜した、厚さ $150\text{ }\mu\text{m}$ 、ドーパ濃度（ドーパント：P元素） $5\sim 10\times 10^{16}$ 原子 cm^{-3} のp型結晶シリコンウエハ20を用いた。このウエハ20上に、非晶質酸化インジウム-酸化亜鉛-酸化ガリウム($\text{In}_2\text{O}_3:\text{ZnO}:\text{Ga}_2\text{O}_3$)($\text{In}:\text{Zn}:\text{Ga}=1:1:1$)を、酸素濃度を調整して室温成膜し、厚さ 10 nm のn型酸化物半導体層30を形成した。このn型酸化物半導体層30は、比抵抗 $=1\text{ cm}$ 以上、キャリアー密度 $=10^{17}\text{ cm}^{-3}$ 台、電子移動度 $=20\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 程度であった。

40

さらに、この層30上に非晶質酸化インジウム-酸化亜鉛を室温成膜し、厚さ 250 nm の導電性薄膜($\text{In}_2\text{O}_3:\text{ZnO}=90:10\text{ wt}\%$)40を形成した。この導電性薄膜40は比抵抗 $=4\times 10^{-4}\text{ sm}$ 、キャリアー密度 $=4\times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ 、移動度 $=40\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ であった。

導電性薄膜40上に、Moにより集電金属電極50を形成した。

【0051】

得られた光電変換素子1の性能は、AM1.5照射の条件下で、短絡電流密度： $J_{sc}=31\text{ mA cm}^{-2}$ 、開放端電圧： $V_{oc}=558\text{ mV}$ 、フィルファクター： $FF=0.8$ 、効率： $=14\%$ であった。

50

湿潤させた状態で、AM1.5照射の条件下に50時間、連続照射した後の光変換効率に変化はなかった。

【0052】

実施例2

n型酸化物半導体層を以下のように形成した他は実施例1と同様に光電変換素子を作製し、評価した。

酸化インジウム - 酸化亜鉛 ($\text{In}_2\text{O}_3 : \text{ZnO}$) ($\text{In} / (\text{In} + \text{Zn}) = 0.95$) を、酸素濃度を調整して室温成膜し、厚さ10nmの薄膜を形成した後、空气中で300に加熱し結晶化してn型酸化物半導体層を形成した。このn型酸化物半導体層は、比抵抗 = 1 cm以上、キャリアー密度 = 10^{17} cm^{-3} 台、電子移動度 = $25 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ 程度であった。

得られた光電変換素子の性能は、AM1.5照射の条件下で、ほぼ、実施例1と同等の性能の素子が得られた。湿潤させた状態で、AM1.5照射の条件下に50時間、連続照射した後の光変換効率に変化はなかった。

【0053】

実施例3

n型酸化物半導体層を以下のように形成した他は実施例1と同様に光電変換素子を作製し、評価した。

酸化インジウム - 酸化ガリウム ($\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Ga}_2\text{O}_3$) ($\text{In} / (\text{In} + \text{Ga}) = 0.92$) を、酸素濃度を調整して室温成膜し、厚さ10nmの薄膜を形成した後、空气中で300に加熱し結晶化してn型酸化物半導体層を形成した。このn型酸化物半導体層は、比抵抗 = 1 cm以上、キャリアー密度 = 10^{17} cm^{-3} 台、電子移動度 = $32 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ 程度であった。

得られた光電変換素子の性能は、AM1.5照射の条件下で、ほぼ、実施例1と同等の性能の素子が得られた。湿潤させた状態で、AM1.5照射の条件下に50時間、連続照射した後の光変換効率に変化はなかった。

【0054】

実施例4

n型酸化物半導体層を以下のように形成した他は実施例1と同様に光電変換素子を作製し、評価した。

酸化インジウム - 酸化亜鉛 - 酸化ガリウム ($\text{In}_2\text{O}_3 : \text{ZnO} : \text{Ga}_2\text{O}_3$) ($\text{In} : \text{Zn} : \text{Ga} = 0.92 : 0.03 : 0.05$) を、酸素濃度を調整して室温成膜し、厚さ10nmの薄膜を形成した後、空气中で300に加熱し結晶化してn型酸化物半導体層を形成した。このn型酸化物半導体層は、比抵抗 = 1 cm以上、キャリアー密度 = 10^{17} cm^{-3} 台、電子移動度 = $20 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ 程度であった。

得られた光電変換素子の性能は、AM1.5照射の条件下で、ほぼ、実施例1と同等の性能の素子が得られた。湿潤させた状態で、AM1.5照射の条件下に50時間、連続照射した後の光変換効率に変化はなかった。

【0055】

実施例5

n型酸化物半導体層を以下のように形成した他は実施例1と同様に光電変換素子を作製し、評価した。

酸化インジウム - 酸化亜鉛 - 酸化スズ ($\text{In}_2\text{O}_3 : \text{ZnO} : \text{SnO}_2$) ($\text{In} : \text{Zn} : \text{Sn} = 0.92 : 0.06 : 0.02$) を、酸素濃度を調整して室温成膜し、厚さ10nmの薄膜を形成した後、空气中で300に加熱し結晶化してn型酸化物半導体層を形成した。このn型酸化物半導体層は、比抵抗 = 1 cm以上、キャリアー密度 = 10^{17} cm^{-3} 台、電子移動度 = $15 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ 程度であった。

得られた光電変換素子の性能は、AM1.5照射の条件下で、ほぼ、実施例1と同等の性能の素子が得られた。湿潤させた状態で、AM1.5照射の条件下に50時間、連続照射した後の光変換効率に変化はなかった。

10

20

30

40

50

【0056】

実施例6

n型酸化物半導体層を以下のように形成した他は実施例1と同様に光電変換素子を作製し、評価した。

酸化インジウム - 酸化亜鉛 - 酸化ガリウム - 酸化スズ ($\text{In}_2\text{O}_3 : \text{ZnO} : \text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{SnO}_2$) ($\text{In} : \text{Zn} : \text{Ga} : \text{Sn} = 0.65 : 0.10 : 0.15 : 0.1$) を、酸素濃度を調整して室温成膜し、厚さ10nmの薄膜を形成した後、空气中で300に加熱し結晶化してn型酸化物半導体層を形成した。このn型酸化物半導体層は、比抵抗 = 1 cm 以上、キャリアー密度 = 10^{17} cm^{-3} 台、電子移動度 = $25 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ 程度であった。

得られた光電変換素子の性能は、AM1.5照射の条件下で、ほぼ、実施例1と同等の性能の素子が得られた。湿潤させた状態で、AM1.5照射の条件下に50時間、連続照射した後の光変換効率に変化はなかった。

【0057】

実施例7

図2に示す構成の光電変換素子を作製した。

ガラス基板60上にMoから電極10を成膜し、CVDにて1 μm の膜厚のアモルファスSiを成膜してp型非晶質シリコン層22とした。この上に実施例2と同様にしてn型酸化物半導体層30、導電性薄膜40及び集電金属電極50を形成して光電変換素子2を作製し、評価した。

得られた光電変換素子の性能は、AM1.5照射の条件下で、短絡電流密度： $J_{sc} = 31 \text{ mA cm}^{-2}$ 、開放端電圧： $V_{oc} = 480 \text{ mV}$ 、フィルファクター： $FF = 0.6$ 、効率： $\eta = \text{約} 9\%$ であった。

湿潤させた状態で、AM1.5照射の条件下に50時間、連続照射した後の光変換効率に変化はなかった。

【0058】

尚、非特許文献1には、以下のように図3に示す構成の光電変換素子が記載され評価されている。

表面がフッ化水素酸の緩衝液により清浄化されている、厚さ150 μm 、ドーブ濃度5 $\sim 10 \times 10^{16}$ 原子 cm^{-3} のp型結晶シリコンウエハ120を用いている。n型多結晶ZGO(亜鉛ガリウム酸化物： $\text{ZnO} : \text{Ga}_2\text{O}_3 = 95 : 5 \text{ wt}\%$)層140を、室温RFマグネトロン法により厚さ100 $\sim 200 \text{ nm}$ で成膜し、この膜の比抵抗は $7 \times 10^{-4} \text{ cm}$ 以下である。シリコンウエハ120とn型ZGO層の間に中間層として、比抵抗 $7 \sim 1 \times 10^{-4} \text{ cm}$ の非晶質インジウム亜鉛酸化物(a-IZO)($\text{In}_2\text{O}_3 : \text{ZnO} = 9 : 1$)層130を厚さ10 $\sim 20 \text{ nm}$ で成膜している。

【0059】

2 cm^2 ソーラーセルの性能は、AM1.5の条件下で、p型結晶シリコン/n型ZGOの積層構成とした場合、短絡電流密度： $J_{sc} = 31.15 \text{ mA cm}^{-2}$ 、開放端電圧： $V_{oc} = 488.8 \text{ mV}$ 、フィルファクター： $FF = 0.59$ 、効率： $\eta = 9\%$ であり、a-IZOを中間層として挿入し、p型結晶シリコン/a-IZO/n型ZGOの積層構成とした場合、 $J_{sc} = 31.88 \text{ mA cm}^{-2}$ 、 $V_{oc} = 558.8 \text{ mV}$ 、 $FF = 0.79$ 、 $\eta = 14.09\%$ である。

【産業上の利用可能性】

【0060】

本発明の光電変換素子は、有機薄膜太陽電池に限らず、例えば、フォトダイオード、撮像素子として使用できる。また、有機薄膜太陽電池は、時計、携帯電話及びモバイルパソコン等の各種装置、電化製品の電源として使用できる。

【符号の説明】

【0061】

1, 2, 3 光電変換素子

10

20

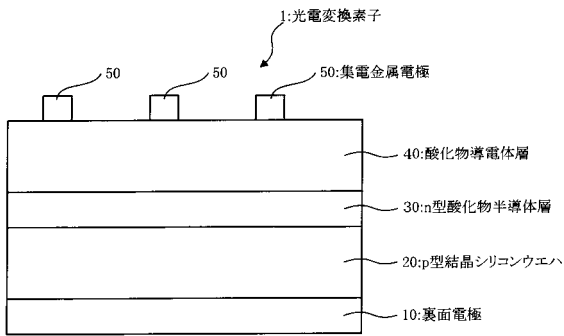
30

40

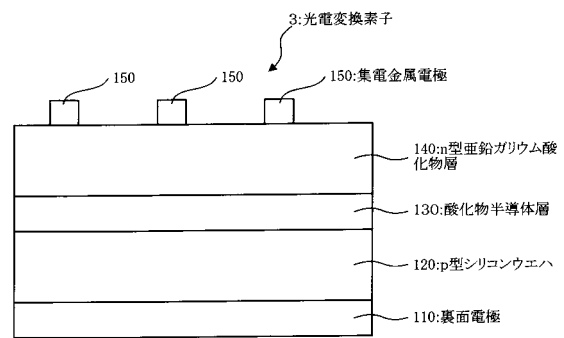
50

- 10, 110 裏面電極
- 20, 120 p型結晶シリコンウエハ (p型シリコン層)
- 22 p型非晶質シリコン層 (p型シリコン層)
- 30 n型酸化物半導体層
- 40, 130 酸化物導電体層
- 50, 150 集電金属電極
- 60 基材
- 140 n型亜鉛ガリウム酸化物層

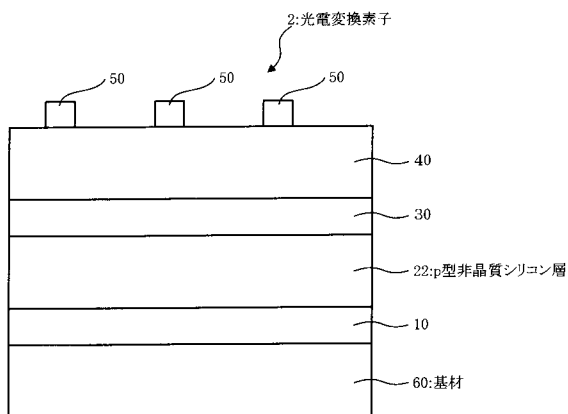
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5F051 AA02 AA03 AA05 AA20 BA11 CA13 CA34 CB04 CB15 CB24
CB27 DA03 DA07 FA02 FA06 GA04 KA09
5F151 AA02 AA03 AA05 AA20 BA11 CA13 CA34 CB04 CB15 CB24
CB27 DA03 DA07 FA02 FA06 GA04 KA09