

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5770294号
(P5770294)

(45) 発行日 平成27年8月26日(2015.8.26)

(24) 登録日 平成27年7月3日(2015.7.3)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 L	31/075	(2012.01)	HO 1 L	31/06	5 0 0
HO 1 L	31/076	(2012.01)	HO 1 L	31/06	5 1 0

請求項の数 9 (全 17 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2013-531403 (P2013-531403)</p> <p>(86) (22) 出願日 平成24年8月30日 (2012.8.30)</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/JP2012/072041</p> <p>(87) 国際公開番号 W02013/031906</p> <p>(87) 国際公開日 平成25年3月7日 (2013.3.7)</p> <p>審査請求日 平成26年1月20日 (2014.1.20)</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願2011-190604 (P2011-190604)</p> <p>(32) 優先日 平成23年9月1日 (2011.9.1)</p> <p>(33) 優先権主張国 日本国 (JP)</p>	<p>(73) 特許権者 000005049 シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町2番2号</p> <p>(74) 代理人 110001195 特許業務法人深見特許事務所</p> <p>(72) 発明者 松原 弘 大阪府大阪市阿倍野区長池町2番2号 シャープ株式会社内</p> <p>審査官 森江 健蔵</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電変換装置およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第1電極、第1光電変換層、第2電極がこの順で積層されてなる光電変換装置であって、

前記第1光電変換層は、前記第1電極側から前記第2電極側に向けて順に積層されている、p型シリコン系半導体層と、微結晶シリコン系半導体からなるi型シリコン系半導体層と、リンおよび酸素を含むn型シリコン系半導体層と、を有し、

前記n型シリコン系半導体層は、リン濃度が最大である第1部位と層厚方向の位置が前記i型シリコン系半導体層により近い位置に酸素濃度が極大となる第2部位を有する、光電変換装置。

【請求項 2】

前記第2部位は、リン濃度が 1×10^{19} (atoms/cm³)以上である、請求項1に記載の光電変換装置。

【請求項 3】

前記第2部位は、酸素濃度が 1×10^{20} (atoms/cm³)以上である、請求項1または2に記載の光電変換装置。

【請求項 4】

前記n型シリコン系半導体層は、前記第2部位が含まれるn型非晶質シリコンオキシド層を有する、請求項1～3のいずれかに記載の光電変換装置。

【請求項 5】

前記 n 型非晶質シリコンオキサイド層は、厚さが 10 nm 以下である、請求項 4 に記載の光電変換装置。

【請求項 6】

前記 n 型非晶質シリコンオキサイド層は、前記第 1 電極側から前記第 2 電極側に向けて層厚方向に連続的にバンドギャップが減少している、請求項 4 または 5 に記載の光電変換装置。

【請求項 7】

前記 i 型シリコン系半導体層は、結晶化率が 2 以上 15 以下である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の光電変換装置。

【請求項 8】

第 1 電極、第 1 光電変換層、第 2 電極がこの順で積層されてなる光電変換装置であって

前記第 1 光電変換層は、前記第 1 電極側から前記第 2 電極側に向けて順に積層されている、p 型シリコン系半導体層と、微結晶シリコン系半導体からなる i 型シリコン系半導体層と、リンおよび酸素を含む n 型シリコン系半導体層と、を有し、

前記 n 型シリコン系半導体層は、リン濃度が最大である第 1 部位と層厚方向の位置が同じ位置または前記 i 型シリコン系半導体層により近い位置に酸素濃度が極大となる第 2 部位を有し、

前記 n 型シリコン系半導体層は、前記第 2 部位が含まれる n 型非晶質シリコンオキサイド層を有し、

前記 n 型非晶質シリコンオキサイド層は、前記第 1 電極側から前記第 2 電極側に向けて層厚方向に連続的にバンドギャップが減少している、光電変換装置。

【請求項 9】

第 1 電極、第 1 光電変換層、第 2 電極がこの順で積層されてなり、

前記第 1 光電変換層は、前記第 1 電極側から前記第 2 電極側に向けて順に積層されている、p 型シリコン系半導体層と、微結晶シリコン系半導体からなる i 型シリコン系半導体層と、リンおよび酸素を含む n 型シリコン系半導体層と、を有し、

前記 n 型シリコン系半導体層は、リン濃度が最大である第 1 部位と層厚方向の位置が同じ位置または前記 i 型シリコン系半導体層により近い位置に酸素濃度が極大となる第 2 部位を有する光電変換装置、の製造方法であって、

酸素原子を含むガスを供給して、前記 i 型シリコン系半導体層上に前記 n 型シリコン系半導体層を形成する工程を有し、

前記 n 型シリコン系半導体層を形成する工程は、酸素原子を含むガスの単位時間当たりの供給量を連続的に減少させる工程を含む、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、光電変換装置に関し、さらに詳しくは微結晶シリコンからなる i 型シリコン系半導体層を有する光電変換装置に関する。また、本発明は光電変換装置の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電力エネルギー源および地球温暖化の問題から、再生可能エネルギーの代表格である太陽電池に注目が集まっている。太陽電池の中で現在最も普及しているのは、単結晶シリコン、多結晶シリコン等のバルク結晶を利用したものであるが、バルク結晶系太陽電池は数百 μm の厚さのシリコン基板を用いているため、大幅なコスト低下が難しい。これに対して、薄膜シリコン系太陽電池は、大面積化が容易であり、膜厚がバルク結晶系太陽電池の 1/100 程度と薄いため材料費が安く低コスト化が見込めるなどのメリットがある。しかしながら、薄膜シリコン系太陽電池は、結晶系太陽電池と比較して発電効率が低く、光電変換特性の向上が重要な課題となっている。

10

20

30

40

50

【0003】

上記薄膜シリコン系太陽電池の光電変換層は、光吸収層を水素化アモルファスシリコン系半導体を用いたアモルファスシリコン太陽電池と、光吸収層を水素化微結晶シリコン系半導体を用いた、たとえば特開2010-129785号公報(特許文献1)に示されるような微結晶シリコン太陽電池とに大別される。また、両者のバンドギャップ、分光感度特性の違いを利用し、この両者を積層した積層型薄膜シリコン系太陽電池も、近年特に注目を浴びている。積層型薄膜シリコン系太陽電池の高効率化においては、もちろんアモルファスシリコン層、微結晶シリコン層両方の高効率化が必要であるが、微結晶シリコン太陽電池はアモルファスシリコン太陽電池と比べて新しい技術であり、また光劣化が生じないという優位性があることから、この微結晶シリコン太陽電池の高効率化は大変重要である。

10

【0004】

特開2010-129785号公報(特許文献1)においては、微結晶シリコン太陽電池において、炭素および窒素のうちの少なくとも一方の元素を含むガスを原料ガスに用いてn型半導体層を形成することにより、曲線因子が改善されることが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2010-129785号公報

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、微結晶シリコン太陽電池の特性は、多結晶シリコン太陽電池や単結晶シリコン太陽電池と比較すると、一般的に、開放電圧(V_{oc})は0.1~0.2Vも低く、短絡電流密度(J_{sc})、形状因子($F.F.$)も総じて低く、上記のようにn型半導体層を改善しても、光電変換特性を十分に向上させることは難しかった。

【0007】

本発明は、微結晶シリコン系半導体からなるi型シリコン系半導体層を有する光電変換装置であって、優れた光電変換特性を有す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。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、第1電極、第1光電変換層、第2電極がこの順で積層されてなる光電変換装置であって、第1光電変換層は、第1電極側から第2電極側に向けて順に積層されている、p型シリコン系半導体層と、微結晶シリコン系半導体からなるi型シリコン系半導体層と、リンおよび酸素を含むn型シリコン系半導体層と、を有し、n型シリコン系半導体層は、リン濃度が最大である第1部位と層厚方向の位置が同じ位置または前記i型シリコン系半導体層により近い位置に酸素濃度が極大となる第2部位を有する。「微結晶」との用語は、非晶状態の部分の有する場合も含まれる。

【0009】

40

第2部位は、好ましくは、リン濃度が 1×10^{19} (atoms/cm³)以上である。第2部位は、好ましくは、酸素濃度が 1×10^{20} (atoms/cm³)以上である。

【0010】

上記本発明の一実施形態において、上記n型非晶質シリコン系半導体層は、第2部位が含まれるn型非晶質シリコンオキサイド層を有し、n型非晶質シリコンオキサイド層は、好ましくは厚さが10nm以下である。

【0011】

上記n型非晶質シリコンオキサイド層は、好ましくは、第1電極側から第2電極側に向けて層厚方向に連続的にバンドギャップが減少する構成を有する。

50

【0012】

上記 i 型シリコン系半導体層は、結晶化率が、好ましくは 2 以上 15 以下である。ここで「結晶化率」とは、ラマン分光測定スペクトルから求めた、非晶質シリコン相のピーク強度 (I_a) に対する結晶質シリコン相のピーク強度 (I_c) の比 (I_c / I_a) をいう。

【0013】

上記本発明の一実施形態において、第 1 電極と第 2 電極との間に、さらに第 2 光電変換層を有する。

【0014】

上記本発明の一実施形態では、透光性絶縁基板を備え、透光性基板上に、第 1 電極、第 1 光電変換層、第 2 電極がこの順で積層されている。また、上記本発明の他の実施形態では、非透光性絶縁基板を備え、非透光性絶縁基板上に、第 2 電極、第 1 光電変換層、第 1 電極がこの順で積層されている。

10

【0015】

また、本発明は、上記光電変換装置の製造方法であって、酸素原子を含むガスを供給して前記 n 型シリコン系半導体層を形成する工程を有する。

【0016】

上記製造方法の一実施形態において、n 型シリコン系半導体層を形成する工程は、i 型シリコン系半導体層上に n 型シリコン系半導体層を形成する工程であり、酸素原子を含むガスの単位時間当たりの供給量を連続的に減少させる工程を含む。

20

【0017】

上記製造方法において、酸素原子を含むガスとして、CO₂ ガス、O₂ ガス、および N₂O ガスの少なくともいずれかを含むガスを用いることができる。

【発明の効果】

【0018】

本発明によると、微結晶シリコン半導体からなる i 型シリコン系半導体層を備えた光電変換装置であって、優れた光電変換特性を有する光電変換装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図 1】第 1 の実施形態の光電変換装置の構成を概略的に示す断面図である。

30

【図 2】第 1 の実施形態で用いられるプラズマ CVD 装置の構成の一部を模式的に示す断面図である。

【図 3】第 2 の実施形態の光電変換装置の構成を概略的に示す断面図である。

【図 4】実施例 3 の光電変換装置における膜厚方向の距離と原子濃度の関係を示す図である。

【図 5】比較例 1 の光電変換装置における膜厚方向の距離と原子濃度の関係を示す図である。

【図 6】実施例 1 ~ 3 および比較例 1 において、開放電圧と n 型非晶質シリコンオキサイド層の膜厚との関係を示す図である。

【図 7】実施例 1 ~ 3 および比較例 1 において、曲線因子と非晶質シリコンオキサイド層の膜厚との関係を示す図である。

40

【図 8】実施例 1 ~ 3 および実施例 4, 5 において、開放電圧と n 型非晶質シリコンオキサイド層の膜厚との関係を示す図である。

【図 9】実施例 1 ~ 3 および実施例 4, 5 において、曲線因子と非晶質シリコンオキサイド層の膜厚との関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

本発明の光電変換装置は、第 1 電極、第 1 光電変換層、第 2 電極がこの順で積層される太陽電池である。第 1 光電変換層は、第 1 電極側から第 2 電極側に向けて順に積層されている、p 型シリコン系半導体層と、微結晶シリコン系半導体からなる i 型シリコン系

50

半導体層と、リンおよび酸素を含むn型シリコン系半導体層と、を有する。n型シリコン系半導体層は、リン濃度が最大である第1部位と層厚方向の位置が同じ位置またはi型シリコン系半導体層により近い位置に酸素濃度が極大となる第2部位を有する。以下、図面を参照しながら、本発明の光電変換装置について詳細に説明する。

【0021】

[第1の実施形態]

(光電変換装置の構成)

図1は、第1の実施形態の光電変換装置の構成を概略的に示す断面図である。図1に示すように、第1の実施形態における光電変換装置100は、基板11と、第1電極12と、第1光電変換層10と、第2電極16がこの順で積層されてなる。光電変換装置100は、基板11側から光を入射させるスーパーストレート型である。

10

【0022】

基板11は、透光性を有する材料により構成される透光性絶縁基板である。基板11は、たとえばガラスやポリイミド等の樹脂などにより構成され、プラズマCVD法による半導体層製膜工程において、耐熱性および透光性を有するものであることが好ましい。第1電極12は、透光性を有する材料により構成される。第1電極12は、たとえば SnO_2 、酸化インジウム錫(ITO)などにより構成することができる。基板11および第1電極12の厚さおよび形状は特に限定されない。

【0023】

第1光電変換層10は、微結晶シリコン系半導体からなるp型シリコン系半導体層13と、微結晶シリコン系半導体からなるi型シリコン系半導体層14と、n型シリコン系半導体層15が順に積層され、基板11側からp-i-nの接合構造を有する。n型シリコン系半導体層15は、n型非晶質シリコンオキサイド層15aと、n型非晶質シリコン層15bと、n型微結晶シリコン層15cとが順に積層されてなる。n型シリコン系半導体層15は、リンと酸素とを含み、リン濃度が最大である第1部位と層厚方向の位置が同じ位置またはi型シリコン系半導体層14により近い位置に酸素濃度が極大となる第2部位を有する。この第2部位は、n型非晶質シリコンオキサイド層15aに含まれる。

20

【0024】

第2電極16は、第1光電変換層10に近い側から順に積層された、透明導電膜16aと金属膜16bとからなる。透明導電膜16aは、たとえば SnO_2 、ITO、ZnOなどにより構成することができる。金属膜16bは、たとえば銀、アルミニウム、チタン、パラジウムなどにより構成することができる。第2電極16は、金属膜16bのみからなる構成であってもよい。

30

【0025】

光電変換装置100においては、酸素濃度が極大となる第2部位を含むn型非晶質シリコンオキサイド層15aを有することにより、高い開放電圧および曲線因子が得られる、優れた光電変換層効率が得られる。これは、n型非晶質シリコンオキサイド層15aにより、i/n界面のn層側のバンドギャップが広くなり、正孔のn層側への拡散が低減され、逆方向飽和電流が改善して、開放電圧および曲線因子の向上することによって考えられる。また、n型非晶質シリコンオキサイド層15aに含まれる酸素に起因する伝導帯に近い準位を介して電子がトンネル輸送されることにより、開放電圧および曲線因子の向上に寄与するものと考えられる。

40

【0026】

n型非晶質シリコンオキサイド層15aの膜厚は、10nm以下が好ましく、6nm以下がより好ましい。n型非晶質シリコンオキサイド層15aの膜厚が10nmを超えると、生産性が低くなる。また、光入射側(第1電極12側)が最もバンドギャップが大きく、裏面電極側(第2電極16側)が最もバンドギャップの小さいグレーディッド構造であることが好ましい。このような構成により、開放電圧および曲線因子をより向上させることができ、より優れた光電変換効率が得られる。グレーディッド構造とする場合、光入射側のバンドギャップは、好ましくは1.85eV以上とする。光入射側のバンドギャップ

50

が 1.85 eV 以上であることにより、正孔の n 層側への拡散を十分に低減することができる。

【0027】

n 型シリコン系半導体層 15 において、酸素濃度が極大となる第 2 部位のリン濃度は、好ましくは $1 \times 10^{19} \text{ (atoms/cm}^3\text{)}$ 以上である。リン濃度が $1 \times 10^{19} \text{ (atoms/cm}^3\text{)}$ 以上であることにより、十分な導電性を得ることができる。また、 n 型シリコン系半導体層 15 において、酸素濃度が極大となる第 2 部位の酸素濃度は、好ましくは $1 \times 10^{20} \text{ (atoms/cm}^3\text{)}$ 以上である。酸素濃度が $1 \times 10^{20} \text{ (atoms/cm}^3\text{)}$ 以上であることにより、正孔の n 層への拡散を十分に低減することができる。

10

【0028】

i 型シリコン系半導体層 14 は、結晶化率が 2 以上 15 以下であることが好ましい。結晶化率が 2 未満の場合は、十分な短絡電流値が得られず光電変換効率が低下する場合があります。また非晶質成分が多いために光劣化してしまう場合があるからである。また結晶化率が 15 より大きい場合は、十分な開放電圧値が得られず光電変換効率が低下する場合がありますからである。 i 型シリコン系半導体層 14 は、膜厚が 500 nm 以上 5000 nm 以下が好ましい。

【0029】

p 型シリコン系半導体層 13 は、膜厚が 5 nm 以上 50 nm 以下であること好ましい。 p 型シリコン系半導体層 13 の膜厚が 5 nm 未満の場合は、第 1 電極 12 が部分的に露出する場合があります。正常な半導体 pin 接合が形成されないため、光電変換装置としての特性が著しく低下する場合がありますからである。一方、 p 型シリコン系半導体層 13 の膜厚が 50 nm を超えると、 p 型シリコン系半導体層 13 の光吸収量が過多となり、 i 型シリコン系半導体層 14 へ到達する光量が減少するため、光電変換層装置としての短絡電流が低下する場合がありますからである。

20

【0030】

(プラズマ CVD 装置)

図 2 は、本実施形態の光電変換装置の製造に用いられるプラズマ CVD 装置の構成の一部を模式的に示す断面図である。図 2 に示すプラズマ CVD 装置は、いわゆる容量結合型のプラズマ CVD 装置であり、反応室 4 のカソード電極 3 と高周波電源 6 がマッチング回路 5 を介して接続され、カソード電極 3 と基板 11 を固定したアノード電極 2 との間の領域においてプラズマを発生させるという構成を有している。また、基板 11 はあらかじめ製膜前にヒーター 1 で所望の温度に昇温される。なお、本実施形態で用いられるプラズマ CVD 装置は、マルチチャンバ方式のプラズマ CVD 装置であり、たとえば直線状に複数の反応室が設けられている。

30

【0031】

(光電変換装置の製造方法)

本実施形態の製造方法においては、図 2 に示すプラズマ CVD 装置を用いて以下の工程を行なう。まず、第 1 電極 12 を設けた基板 11 上に p 型シリコン系半導体層 13 を形成する。反応室 4 内を $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ まで排気し、基板 11 の温度を 250 以下に制御する。そして、反応室 4 内に流量コントローラー (図示しない) によって混合ガスを導入し、排気系に設けられたコンダクションバルブ (図示しない) により反応室 4 内の圧力を一定に保つ。

40

【0032】

反応室 4 内の圧力は、たとえば、 0.5 Torr 以上 5 Torr 以下とする。反応室 4 内に導入される混合ガスとしては、たとえばシランガス、水素ガスおよびジボランガスを含む混合ガスを使用する。上記混合ガスにおいて、シランガスに対する水素ガスの流量は、20 倍以上 200 倍以下が望ましい。上記混合ガスを導入して反応室 4 内の圧力が安定した後、カソード電極 3 に $10 \text{ MHz} \sim 150 \text{ MHz}$ の交流電力を投入し、カソード電極 3 とアノード電極 2 との間にプラズマを発生させる。このプラズマの発生によって p 型シ

50

リコン系半導体層 13 が形成される。カソード電極 3 の単位面積あたりの電力密度は、たとえば、 0.05 W/cm^2 以上 0.5 W/cm^2 以下とする。

【0033】

次に、i 型シリコン系半導体層 14 を形成する。反応室 4 内の圧力は、例えば 2 Torr 以上 20 Torr 以下とする。反応室 4 内に導入される混合ガスとしては、たとえばシランガス、水素ガスを含む混合ガスを使用する。上記混合ガスにおいて、シランガスに対する水素ガスの流量は、10 倍以上 100 倍以下が望ましい。上記混合ガスを導入して反応室 4 内の圧力が安定した後、カソード電極 3 に $10 \text{ MHz} \sim 150 \text{ MHz}$ の交流電力を投入し、カソード電極 3 とアノード電極 2 との間にプラズマを発生させる。このプラズマの発生によって i 型シリコン系半導体層 14 が形成される。カソード電極 3 の単位面積あたりの電力密度は、たとえば、 0.05 W/cm^2 以上 0.5 W/cm^2 以下とする。

10

【0034】

次に、n 型非晶質シリコンオキシド 15a を形成する。反応室 4 内の圧力は、たとえば 0.1 Torr 以上 1 Torr 以下とする。反応室 4 内に導入される混合ガスとしては、たとえばシランガス、水素ガス、ホスフィンガス、二酸化炭素ガスを含む混合ガスを使用する。上記混合ガスを導入して反応室 4 内の圧力が安定した後、カソード電極 3 に $10 \text{ MHz} \sim 150 \text{ MHz}$ の交流電力を投入し、カソード電極 3 とアノード電極 2 との間にプラズマを発生させる。このプラズマの発生によって n 型非晶質シリコンオキシド層 15a が形成される。カソード電極 3 の単位面積あたりの電力密度は、たとえば、 0.02 W/cm^2 以上 0.2 W/cm^2 以下とする。n 型非晶質シリコンオキシド 15a をグレーディッド構造とする場合は、二酸化炭素ガスの単位時間当たりの供給量を連続的に減少させる。n 型非晶質シリコンオキシド 15a における酸素源としては、上記二酸化炭素ガスに限定されることはなく、酸素原子を含むガス、たとえば、 O_2 ガス、 N_2O ガスなどを用いることができる。二酸化炭素ガスを酸素源として用いた場合、良好な膜質の膜を製膜することができる。

20

【0035】

次に、n 型非晶質シリコン層 15b を形成する。反応室 4 内の圧力は、たとえば 0.1 Torr 以上 1 Torr 以下とする。反応室 4 内に導入される混合ガスとしては、たとえばシランガス、水素ガス、ホスフィンガスを含む混合ガスを使用する。上記混合ガスを導入して反応室 4 内の圧力が安定した後、カソード電極 3 に $10 \text{ MHz} \sim 150 \text{ MHz}$ の交流電力を投入し、カソード電極 3 とアノード電極 2 との間にプラズマを発生させる。膜厚は 1 nm 以上 20 nm 以下で形成される。カソード電極 3 の単位面積あたりの電力密度は、たとえば、 0.02 W/cm^2 以上 0.2 W/cm^2 以下とする。n 型非晶質シリコンオキシド層 15a および n 型非晶質シリコン層 15b は連続的に製膜してもよい。

30

【0036】

次に、n 型微結晶シリコン層 15c を形成する。反応室 4 内の圧力は、たとえば 0.5 Torr 以上 5 Torr 以下とする。反応室 4 内に導入される混合ガスとしては、たとえばシランガス、水素ガス、ホスフィンガスを含む混合ガスを使用する。上記混合ガスを導入して反応室 4 内の圧力が安定した後、カソード電極 3 に $10 \text{ MHz} \sim 150 \text{ MHz}$ の交流電力を投入し、カソード電極 3 とアノード電極 2 との間にプラズマを発生させる。n 型微結晶シリコン層 15c は、膜厚が 5 nm 以上 50 nm 以下となるように形成される。カソード電極 3 の単位面積あたりの電力密度は、たとえば、 0.05 W/cm^2 以上 0.5 W/cm^2 以下とする。以上のようにして、光電変換層 10 が形成される。

40

【0037】

次に、光電変換層 10 上に、第 2 電極 16 を形成する。第 2 電極 16 は、透明導電膜 16a と金属膜 16b とからなり、CVD 法、スパッタ、蒸着等の方法によりこれらを順次形成する。

【0038】

(変形例)

第 1 の実施形態の光電変換装置 100 は、スーパーストレート型の構成を有するが、サ

50

ブストレート型の構成に応用することもできる。サブストレート型の構成においては、図1に示すスーパーストレート型の光電変換装置100において第1電極12側に形成されている基板11が第2電極16側に形成され、基板11として非透光性絶縁基板を用いる。第1電極12および第2電極16の構成は適宜選択することができるが、光の入射側である第1電極12は、p型シリコン系半導体層13を一様に覆わないグリッド形状に構成する。サブストレート型の光電変換装置においても、スーパーストレート型の光電変換装置と同様に本発明の効果が得られる。

【0039】

[第2の実施形態]

図3は、第2の実施形態の光電変換装置の構成を概略的に示す断面図である。図3に示す第2の実施形態の光電変換装置200は、図1に示す光電変換装置100とは、第1光電変換層10とともに、さらに第2光電変換層20を有する点のみが異なる。光電変換装置200において、光電変換装置100と同一の構成要素には同一の符号を付して説明を省略する。

【0040】

図3に示すように、光電変換装置200は、第1電極12と第1光電変換層10との間に第2光電変換層20を有する。第2光電変換層20は、第1光電変換層10とp-i-n接合の方向が同一となるように、第1電極12側から順に、p型シリコン系半導体層23、i型シリコン系半導体層24、n型シリコン系半導体層25が積層されている。n型シリコン系半導体層25は、i型シリコン系半導体層24側から順に、n型非晶質シリコン層25aと、n型微結晶シリコン層25bとが積層されてなる。n型シリコン系半導体層25は、n型非晶質シリコン層25aよりi型シリコン系半導体層24側に、第1光電変換層10のn型非晶質シリコンオキサイド層15aと同じ層を有していてもよい。この場合、第2光電変換層20においても第1光電変換層10と同様に、本発明に係る光電変換効率向上の効果が得られることになる。

【0041】

光電変換装置200において、基板11側から光が入射する。第2光電変換層20が、第1光電変換層10より光入射側に位置するので、第1光電変換層10には、第2光電変換層20を透過した光のみが入射する。入射光スペクトルの領域を分割して、第2光電変換層20と第1光電変換層10は異なる領域を受光するように構成することができるので、このような光電変換層を複数有する積層型構造においては、光の有効活用ができるとともに、高い開放電圧を得ることができる。このような効果を高めるためには、光入射側である第2光電変換層20のバンドギャップが、第1光電変換層のバンドギャップより大きくなるように構成することが好ましい。この場合、入射光のうち短波長光は主に第2光電変換層20で吸収され、長波長光は主に第1光電変換層10で吸収され、各波長領域の光を有効に利用することができる。

【0042】

第1光電変換層10と第2光電変換層20の間には、中間層が形成されていてもよい。この場合、中間層は透明導電膜であることが好ましい。中間層を設けることにより、第2光電変換層20から中間層に入射した光は、中間層にてその一部が反射され、残りの光は中間層を透過して第1光電変換層10に入射するので、各光電変換層への入射光量を制御することができる。これにより、各光電変換層10、20の光電流の値が均等化され、各光電変換層10、20で発生した光生成キャリアを積層型の光電変換装置の短絡電流に無駄なく寄与させることができるため、結果として光電変換装置の短絡電流を増加し、光電変換効率を向上させることができる。また、第2光電変換層20の光吸収層が非晶質シリコン系半導体からなる場合は、光劣化が生じるが、中間層により一部の入射光を反射させることで、第2光電変換層20の膜厚を薄くすることができるため光劣化の影響を小さくすることができ、安定した光電変換効率を得ることができる。

【0043】

(変形例)

本実施形態においては、二つの光電変換層が積層された光電変換装置を示したが、二つ以上の光電変換層が積層された光電変換装置であってもよい。また、本実施形態においては、スーパーストレート型の光電変換装置について説明したが、サブストレート型の光電変換装置にも応用できることは、第1の実施形態と同様である。

【実施例】

【0044】

以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0045】

[実施例1～3、比較例1]

(光電変換装置の構成)

実施例1～3として、図1に示す第1の実施形態の光電変換装置100と同様の構成を有する光電変換装置を作製した。実施例1～3のi型シリコン系半導体層14の膜厚は、 $1.8\mu\text{m}$ とした。実施例1～3は、n型非晶質シリコンオキサイド層15aおよびn型非晶質シリコン層15bの膜厚のみが異なるように作製した。また、比較例1として、n型非晶質シリコンオキサイド層15aを形成せず、n型非晶質シリコン層15bの膜厚が異なる点のみ実施例1～3と異なる光電変換装置を作製した。

【0046】

(光電変換装置の製造)

SnO_2 膜を第1電極12として備えたガラス製の基板11(アサヒガラス社製asa hi-VU基板)に、第1の実施形態の製造方法にしたがい、マルチチャンバ方式のプラズマCVD装置を用いて第1光電変換層10を形成した。

【0047】

まず、p型シリコン系半導体層13を以下のように形成した。第1の反応室4内を $1 \times 10^{-6}\text{Torr}$ まで排気し、基板11の温度を 200°C に設定した。反応室4内に流量コントローラーによって混合ガスを導入し、排気系に設けられたコンダクションバルブにより反応室4内の圧力を一定に保った。反応室4内の圧力は、 1.4Torr とした。混合ガスとして、シランガス、水素ガスおよびジボランガスを用い、シランガスに対する水素ガスの流量は105倍とした。上記混合ガスを導入して反応室4内の圧力が安定した後、カソード電極3に 27.12MHz の交流電力を投入し、カソード電極3とアノード電極2の間にプラズマを発生させた。カソード電極3の単位面積あたりの電力密度は、 $0.2\text{W}/\text{cm}^2$ とした。また、p型シリコン系半導体層13の膜厚は、 30nm とした。

【0048】

次に、i型シリコン系半導体層14を以下のように形成した。第2の反応室4内の圧力を 7.5Torr とした。混合ガスとして、シランガス、水素ガスを用い、シランガスに対する水素ガスの流量は18倍とした。上記混合ガスを導入して反応室4内の圧力が安定した後、カソード電極3に 27.12MHz の交流電力を投入し、カソード電極3とアノード電極2との間にプラズマを発生させた。カソード電極3の単位面積あたりの電力密度は、 $0.15\text{W}/\text{cm}^2$ とした。また、膜厚は 1800nm とした。

【0049】

次に、n型非晶質シリコンオキサイド15aを以下のように形成した。第3の反応室4内の圧力を 0.22Torr とした。混合ガスとして、シランガス、水素ガス、ホスフィンガス、二酸化炭素ガスを含む混合ガスを使用した。上記混合ガスを導入して反応室4内の圧力が安定した後、カソード電極3に 13.56MHz の交流電力を投入し、カソード電極3とアノード電極2との間にプラズマを発生させた。カソード電極3の単位面積あたりの電力密度は、 $0.05\text{W}/\text{cm}^2$ とした。また、プラズマ発生後、二酸化炭素ガスの単位時間当たりの供給量をシランガスの単位時間当たりの供給量の $1/3$ となるように混合ガスを供給し、その後二酸化炭素ガスの単位時間当たりの供給量を連続的に少なくしていき、光入射側が最もバンドギャップが大きく、裏面電極(第2電極16)側が最もバンドギャップの小さいグレーディッド構造を形成した。この時の光入射側のバンドギャップ

10

20

30

40

50

(最大バンドギャップ)は1.89 eV、裏面電極側のバンドギャップ(最小バンドギャップ)は1.80 eVとした。

【0050】

ここでn型非晶質シリコンオキサイド層15aの膜厚を1nm、2nm、5nmの3種類で作製し、それぞれを実施例1~3とした。次にn型非晶質シリコン層15bを形成した。なお、n型非晶質シリコンオキサイド層15aおよびn型非晶質シリコン層15bは、同じ反応室内で連続的に製膜した。反応室4内の圧力を0.22 Torrとした。混合ガスとして、シランガス、水素ガス、ホスフィンガスを含む混合ガスを使用した。なお、二酸化炭素ガスは原料ガスとして使用しなかった。カソード電極3に13.56 MHzの交流電力を投入した。カソード電極3の単位面積あたりの電力密度は、0.05 W/cm²とした。ここでn型非晶質シリコン層15bの膜厚を実施例1~3に対してそれぞれ9nm、8nm、5nmとした。

10

【0051】

次に、n型微結晶シリコン層15cを形成した。第3の反応室4内の圧力を1.8 Torrとした。混合ガスとして、シランガス、水素ガス、ホスフィンガスを含む混合ガスを使用した。なお、二酸化炭素ガスは原料ガスとして使用しなかった。上記混合ガスを導入して反応室4内の圧力が安定した後、カソード電極3に13.56 MHzの交流電力を投入し、カソード電極3とアノード電極2との間にプラズマを発生させた。膜厚は25nmで形成した。カソード電極3の単位面積あたりの電力密度は、0.25 W/cm²とした。

20

【0052】

次に第2電極16を以下のように形成した。第2電極16は、透明導電膜16aと金属膜16bとからなり、これらを順次形成した。透明導電膜16aとして、マグネトロンスパッタリング法により80nmのZnO膜を形成し、金属膜16bとして、マグネトロンスパッタリング法により、120nmの銀層を積層した。このようにして、実施例1~3のスーパーストレート型の光電変換装置100を作製した。

【0053】

比較例1の光電変換装置は、n型非晶質シリコンオキサイド層15aを設けず、n型非晶質シリコン層15bを10nmとした点以外は、実施例1~3と同様に作製した。

【0054】

(リン濃度、酸素濃度の測定)

実施例3および比較例1の光電変換装置について、第2電極16を薬液でエッチングしたのち、二次イオン質量分析(SIMS)により膜厚方向のリン濃度および酸素濃度を測定した。図4は、実施例3の測定結果を示し、図5は比較例1の測定結果を示す。図4、5において、横軸は膜厚方向の距離(深さ)、縦軸は原子濃度を表す。なお、本測定において、一次イオンビームの加速電圧は5.0kV、検出領域は60×60μm²とした。また一次イオンビームはn型微結晶シリコン層15cの裏面電極(第2電極)側から入射した。図4、5において、深さ0nmは、n型微結晶シリコン層15cが裏面電極(第2電極16)と接触していた位置であり、深さの値は、深さ0nmの位置から基板11側に向かう膜厚方向の距離を表し、深さの値が大きい程、基板11(光入射側)に近い位置を示す。

30

40

【0055】

図4、5からわかるように、実施例3および比較例1いずれにおいても、酸素濃度が裏面電極(第2電極16)の方向に進むにつれて上昇する傾向を示している。これは、裏面側の表面酸化膜からの酸素の押し込みによるものであると解される。また、基板11として使用したアサヒガラス社製のasaahi-VU基板の第1電極12が設けられている側の表面は、テクスチャ構造が形成されており、そのラフネスはおよそ50~200nmであった。この基板11に第1光電変換層10を製膜しても、その表面には依然として50~200nmのラフネスが残ると解される。したがって、SIMS測定における上記の検出領域では、複数のテクスチャ粒子を含むため、図4および図5に示すピークは、実際よ

50

りもブロードな信号として測定されたと解される。

【0056】

図4においては、深さ30nm付近(第2部位P2)で酸素濃度が極大値をとった。図4に示す実施例3では、n型非晶質シリコンオキサイド層15aを5nm、n型非晶質シリコン層15bを5nm、n型微結晶シリコン層15cを25nmで製膜したので、深さ30nm付近はちょうどn型非晶質シリコンオキサイド15aの位置と対応している。したがって、実施例3において、酸素濃度が極大値をとる第2部位P2は、n型非晶質シリコンオキサイド層15aに含まれているとみなすことができる。第2部位P2は、リン濃度が最大となる第1部位P1より深さの値が大きく、したがってよりi型シリコン系半導体層14に近い位置にあることがわかる。第2部位P2における酸素濃度の極大値は 6.1×10^{20} (atoms/cm³)であり、リン濃度は 2.1×10^{20} (atoms/cm³)であった。

10

【0057】

また、実施例1,2においても、実施例3と同様の方法でn型非晶質シリコンオキサイド層15aの形成を行なったので、実施例3と同様に、n型非晶質シリコンオキサイド層15a内に酸素濃度が極大となる第2部位が含まれ、かかる第2部位はリン濃度が最大である第1部位よりもi型シリコン系半導体層14に近い位置にあるとみなすことができる。

【0058】

図5においては、酸素濃度は極大値をとらず、酸素濃度は深さ0nmから深さ150nmまで単調減少していることが読み取れる。深さ0nmに近い位置ほど高い酸素濃度が測定されたのは、第2電極16側の表面酸化膜の影響であると解される。

20

【0059】

(電気特性の評価)

実施例1~3および比較例1の電気特性を測定した。測定条件としては、分光分布AM1.5、100mW/cm²の光強度で照射し、測定温度を25とした。表1に測定結果を示す。図6は、開放電圧(Voc)とn型非晶質シリコンオキサイド層15aの膜厚との関係を示す図である。図7は、曲線因子(F.F.)とn型非晶質シリコンオキサイド層15aの膜厚との関係を示す図である。

【0060】

【表1】

	非晶質シリコンオキサイド膜厚 [nm]	開放電圧	曲線因子
		[V]	
実施例1	1	0.488	0.67
実施例2	2	0.487	0.67
実施例3	5	0.485	0.67
比較例1	0	0.454	0.64

30

【0061】

表1に示すように、i/n界面のn層側にn型非晶質シリコンオキサイド層を有する実施例1~3では、i/n界面のn層側にn型非晶質シリコンオキサイド層を有さない比較例1と比較して、開放電圧、曲線因子ともに向上した。すなわち、酸素濃度が極大値をとる第2部位が含まれるn型非晶質シリコンオキサイド層15aにより、開放電圧、曲線因子がともに向上したことがわかる。

40

【0062】

[実施例4,5]

(構成、製造)

n型非晶質シリコンオキサイド層15aの形成時において、酸素の供給源である二酸化炭素ガスの供給量を変化させず、n型非晶質シリコンオキサイド層15aをグレーディッ

50

ド構造としなかった点およびn型非晶質シリコンオキサイド層15aの膜厚およびn型非晶質シリコン層15bの膜厚についてそれぞれ決定した点以外は実施例1～3と同様に作製した光電変換装置を実施例4,5とした。n型非晶質シリコンオキサイド層15aの膜厚は、実施例4,5において、それぞれ、1nm、2nmとした。

【0063】

(電気特性の評価)

実施例4,5の電気特性を測定した。測定条件としては、分光分布AM1.5、100mW/cm²の光強度で照射し、測定温度を25とした。表2に測定結果を示す。表2においては、実施例1～3の測定結果をあわせて示す。図8は、グレーディッド構造である実施例1～3およびグレーディッド構造でない実施例4,5の光電変換装置について、開放電圧(Voc)とn型非晶質シリコンオキサイド層15aの膜厚との関係を示す図である。図9は、実施例1～3および実施例4,5の光電変換装置について、曲線因子(F.F.)とn型非晶質シリコンオキサイド層15aの膜厚との関係を示す図である。

10

【0064】

【表2】

	非晶質シリコンオキサイド膜厚 [nm]	開放電圧	曲線因子
		[V]	
実施例1	1	0.488	0.67
実施例2	2	0.487	0.67
実施例3	5	0.485	0.67
実施例4	1	0.463	0.65
実施例5	2	0.458	0.64

20

【0065】

図8,9から、n型非晶質シリコンオキサイド層15aが同じ膜厚であっても、n型非晶質シリコンオキサイド層15aがグレーディッド構造である実施例1～3の光電変換装置の方が、n型非晶質シリコンオキサイド層15aがグレーディッド構造でない実施例4,5より、開放電圧、曲線因子ともにより高い値であることがわかった。

【0066】

[実施例6]

(構成、製造)

n型非晶質シリコンオキサイド層15aを、最大バンドギャップを1.97eV、最小バンドギャップ1.80eVのグレーディッド構造とした点以外は、実施例2と同様に作製した光電変換装置を実施例6とした。実施例6においても、実施例3と同様に、n型非晶質シリコンオキサイド層15a内に酸素濃度が極大となる第2部位が含まれ、かかる第2部位はリン濃度が最大である第1部位よりもi型シリコン系半導体層14に近い位置にあるとみなすことができる。

30

【0067】

(電気特性の評価)

実施例6の電気特性を測定した。測定条件としては、分光分布AM1.5、100mW/cm²の光強度で照射し、測定温度を25とした。表3に測定結果を示す。表3においては、実施例2および比較例1の測定結果をあわせて示す。

40

【0068】

【表 3】

	非晶質シリコンオキ サイド膜厚 [nm]	非晶質シリコンオキ サイド最大バンド ギャップ[eV]	開放電圧	曲線因子
			[V]	
実施例 2	2	1.89	0.487	0.67
実施例 6	2	1.97	0.474	0.65
比較例 1	0		0.454	0.64

【0069】

表 3 に示す結果より、n 型非晶質シリコンオキサイド層 15 a の最大バンドギャップが 1.89 eV である実施例 2 および 1.97 eV である実施例 6 とともに、比較例 1 より開放電圧および曲線因子が向上していることがわかる。

【0070】

[比較例 2]

n 型非晶質シリコンオキサイド層 15 a に代えて、n 型非晶質シリコンカーバイド層を設けた点以外は、実施例 2 と同様にして作製した光電変換装置を比較例 2 とした。比較例 2 においては、製膜の際に酸素源となる CO₂ ガスを使用せず、代わりに CH₄ ガスを使用したため、n 型シリコン系半導体層 15 内に酸素濃度が極大となる部位が含まれないとみなすことができる。

【0071】

比較例 2 の電気特性を測定した。測定条件としては、分光分布 AM 1.5、100 mW/cm² の光強度で照射し、測定温度を 25 とした。表 4 に測定結果を示す。表 4 においては、実施例 2 および比較例 1 の測定結果をあわせて示す。

【0072】

【表 4】

	非晶質シリコンオキサ イド/カーバイド膜厚 [nm]	開放電圧	曲線因子
		[V]	
実施例 2	2	0.487	0.67
比較例 1	0	0.454	0.64
比較例 2	2	0.458	0.61

【0073】

表 4 に示す結果より、i/n 界面の n 層側に非晶質シリコンカーバイド層を設けた比較例 2 では、開放電圧、曲線因子について比較例 1 と比較して改善した効果が得られなかった。

【0074】

[実施例 7、比較例 3]

(光電変換装置の構成)

実施例 7 として、図 3 に示す第 2 の実施形態の光電変換装置 200 と同様の構成を有する光電変換装置を作製した。また、比較例 3 として、n 型非晶質シリコンオキサイド層 15 a を形成せず、n 型非晶質シリコン層 15 b の膜厚が異なる点のみ実施例 7 と異なる光電変換装置を作製した。

【0075】

(光電変換装置の製造)

SnO₂ 膜を第 1 電極 12 として備えたガラス製の基板 11 (アサヒガラス社製 a s a h i - V U 基板) に、第 2 の実施形態の製造方法にしたがって、マルチチャンバ方式のプラズマ CVD 装置を用いて第 2 光電変換層 20 を形成した。

10

20

30

40

50

【0076】

第2光電変換層20の形成においては、p型シリコン系半導体層23、i型シリコン系半導体層24、n型シリコン系半導体層25の順に堆積した。その上にさらに、後述の条件で第1光電変換層10をp型シリコン系半導体層13、i型シリコン系半導体層14、n型シリコン系半導体層15の順に堆積した。その後、マグネトロンスパッタリング法により、透明導電膜16aとして膜厚80nmの酸化亜鉛層を形成し、金属膜16bとして膜厚120nmの銀層を堆積させて、スーパーストレート型の光電変換装置200を得た。

【0077】

第1光電変換層20において、p型シリコン系半導体層23はp型非晶質シリコンカーバイドからなり、原料ガスとしてSiH₄、H₂、CH₄、B₂H₆を使用した。膜厚は8nmとした。i型シリコン系半導体層24は、非晶質シリコンからなり、原料ガスとしてSiH₄、H₂を使用した。膜厚は220nmとした。n型非晶質シリコン系半導体層25aの形成においては、原料ガスとしてSiH₄、H₂、PH₃を使用した。膜厚は10nmとした。n型微結晶シリコン系半導体層25bの形成においては、原料ガスとしてSiH₄、H₂、PH₃を使用した。膜厚は25nmとした。

【0078】

第1光電変換層10の構成・製膜条件は実施例2と同じとした。したがって、n型非晶質シリコンオキサイド層15aは、グレーディッド構造をとり、その膜厚は2nmであった。

【0079】

比較例3は、n型非晶質シリコンオキサイド層15aを設けず、n型非晶質シリコン層15bの膜厚を10nmとした点以外はすべて実施例7と同条件でスーパーストレート型の光電変換装置を作製した。したがって、第1光電変換層10の構成は比較例1と同じであった。

【0080】

(電気特性の評価)

実施例7および比較例3の電気特性を測定した。測定条件としては、分光分布AM1.5、100mW/cm²の光強度で照射し、測定温度を25とした。表5に測定結果を示す。

【0081】

【表5】

	短絡電流密度	開放電圧	曲線因子	光電変換効率
	[mA/cm ²]	[V]		[%]
実施例7	12.4	1.262	0.74	11.6
比較例3	12.4	1.217	0.71	10.8

【0082】

表5に示す結果からわかるように、第1光電変換層10において、i/n界面のn層側に酸素濃度が極大値をとる部位を有するn型非晶質シリコンオキサイド層15aが設けられている実施例7は、これが設けられていない比較例3と比べて、開放電圧、曲線因子ともに向上しており、高い光電変換効率を得られた。

【0083】

以上より、積層型の光電変換装置においても、i型シリコン系半導体層と接するようにn型非晶質シリコンオキサイド層15aを設けることにより、実施例1~6の単層型光電変換装置と同様に、開放電圧および曲線因子が向上し、光電変換効率を向上させることができることがわかった。

【符号の説明】

【0084】

10

20

30

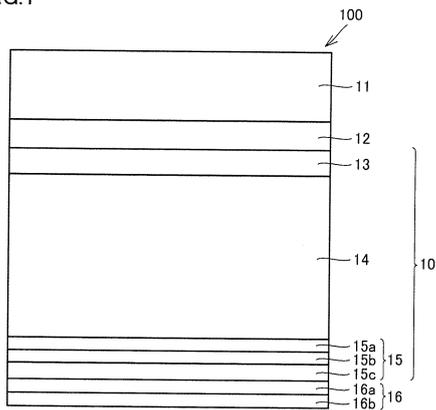
40

50

1 ヒーター、2 アノード電極、3 カソード電極、4 反応室、5 マッチング回路、6 高周波電源、10 第1光電変換層、11 基板、12 第1電極、13 p型シリコン系半導体層、14 i型シリコン系半導体層、15 n型シリコン系半導体層、15a n型非晶質シリコンオキサイド層、15b n型非晶質シリコン層、15c n型微結晶シリコン層、16 第2電極、16a 透明導電膜、16b 金属膜、20 第2光電変換層、23 p型シリコン系半導体層、24 i型シリコン系半導体層、25 n型シリコン系半導体層、25a n型非晶質シリコン系半導体層、25b n型微結晶シリコン系半導体層。

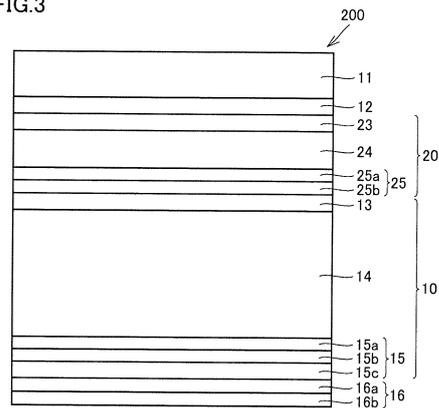
【図1】

FIG.1



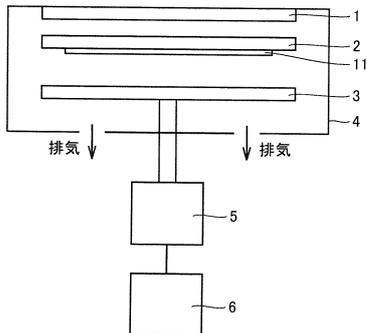
【図3】

FIG.3



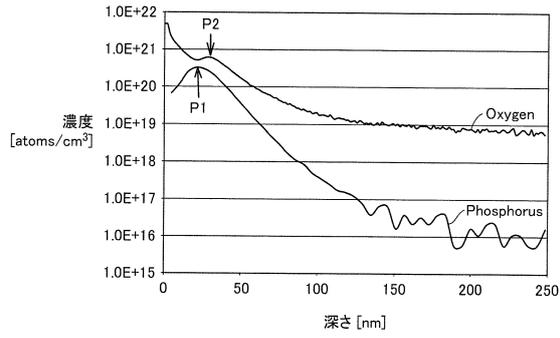
【図2】

FIG.2



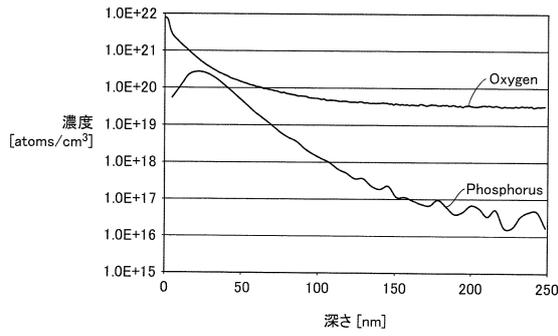
【 図 4 】

FIG.4



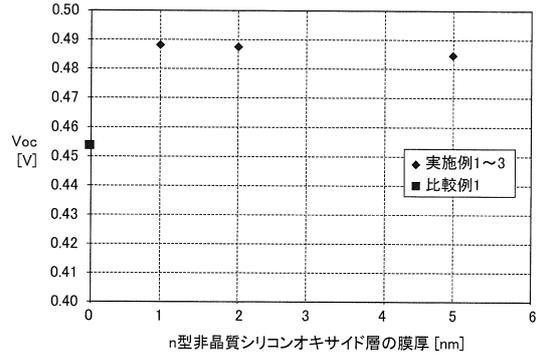
【 図 5 】

FIG.5



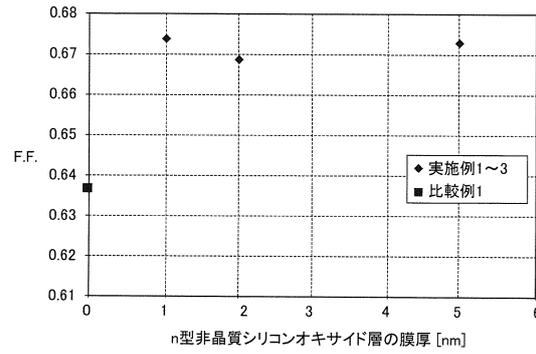
【 図 6 】

FIG.6



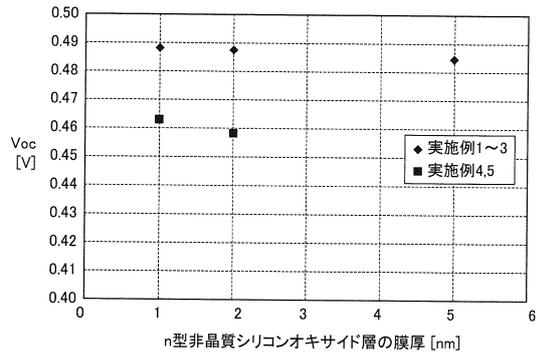
【 図 7 】

FIG.7



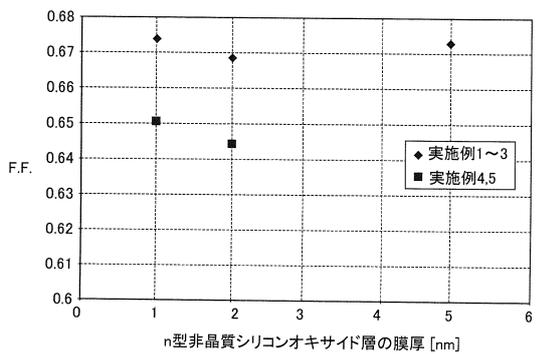
【 図 8 】

FIG.8



【 図 9 】

FIG.9



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2009-290115(JP,A)
国際公開第2005/011001(WO,A1)
国際公開第2010/044378(WO,A1)
国際公開第2005/011002(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
H01L 31/075
H01L 31/076