

(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2005-142440  
(P2005-142440A)

(43) 公開日 平成17年6月2日(2005.6.2)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
H01L 31/04

F I  
H01L 31/04

テーマコード(参考)  
5F051

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2003-378875 (P2003-378875)	(71) 出願人	503410775 碓 哲雄 宮崎県宮崎市本郷南方4931-63
(22) 出願日	平成15年11月7日(2003.11.7)	(71) 出願人	000006208 三菱重工株式会社 東京都港区港南二丁目16番5号
		(74) 代理人	100112737 弁理士 藤田 考晴
		(74) 代理人	100118913 弁理士 上田 邦生
		(72) 発明者	碓 哲雄 宮崎県宮崎市本郷南方4931-63
		(72) 発明者	福山 敦彦 宮崎県宮崎郡清武町木原120-11スモ ールワールドE号

最終頁に続く

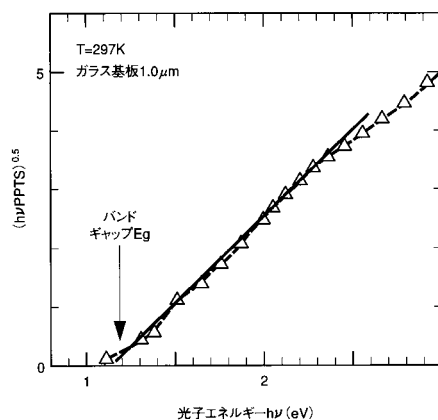
(54) 【発明の名称】 光電変換装置の製造方法及び光電変換装置

(57) 【要約】

【課題】 微結晶シリコン薄膜を用いた高効率の光電変換装置を容易に製造することができる光電変換装置の製造方法、及び高効率の光電変換装置を提供することを目的とする。

【解決手段】 光電変換層が微結晶シリコン薄膜によって構成される光電変換素子を用いた薄膜型光電変換装置を、圧電素子光熱分光法を用いて同定した前記微結晶シリコン薄膜のバンドギャップが1.0 eV以上1.5 eV以下という第1選別条件、及び/または圧電素子光熱分光法を用いて同定した前記微結晶シリコン薄膜のバンドギャップよりも低エネルギー側に、バンドテイルTが生じていないという第2選別条件を満たす光電変換素子を得るように前記光電変換素子の選別を行い、この光電変換素子を用いて前記薄膜型光電変換装置を製造する。

【選択図】 図6



膜厚1.0μmの高効率型微結晶シリコン層(Aグループ)

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

単層または複数層の光電変換層を有しかつ少なくとも一層以上の前記光電変換層が微結晶シリコン薄膜によって構成される光電変換素子を用いた薄膜型光電変換装置の製造方法であって、

圧電素子光熱分光法を用いて同定した前記微結晶シリコン薄膜のバンドギャップが 1.0 eV 以上 1.5 eV 以下という第 1 選別条件を満たす光電変換素子を得るように前記光電変換素子の選別を行い、

この光電変換素子を用いて前記薄膜型光電変換装置を製造することを特徴とする薄膜型光電変換装置の製造方法。

10

**【請求項 2】**

単層または複数層の光電変換層を有しかつ少なくとも一層以上の前記光電変換層が微結晶シリコン薄膜によって構成される光電変換素子を用いた薄膜型光電変換装置の製造方法であって、

圧電素子光熱分光法を用いて同定した前記微結晶シリコン薄膜のバンドギャップよりも低エネルギー側に、バンドテイルが生じていないという第 2 選別条件を満たす光電変換素子を得るように前記光電変換素子の選別を行い、

この光電変換素子を用いて前記薄膜型光電変換装置を製造することを特徴とする薄膜型光電変換装置の製造方法。

20

**【請求項 3】**

単層または複数層の光電変換層を有しかつ少なくとも一層以上の前記光電変換層が微結晶シリコン薄膜によって構成される光電変換素子を用いた薄膜型光電変換装置の製造方法であって、

前記光電変換素子の選別を、請求項 1 に記載の第 1 選別条件及び請求項 2 に記載の第 2 選別条件に基づいて行い、

この選別によって得た光電変換素子を用いて、前記薄膜型光電変換装置を製造することを特徴とする薄膜型光電変換装置の製造方法。

**【請求項 4】**

アモルファスシリコン薄膜によって形成された光電変換層と、微結晶シリコン薄膜によって形成された光電変換層とが積層された光電変換素子を用いた薄膜型光電変換装置の製造方法であって、

30

前記光電変換素子の選別を、前記第 1 選別条件及び / または第 2 選別条件に基づいて行い、

この選別によって得た光電変換素子を用いて、前記薄膜型光電変換装置を製造することを特徴とする薄膜型光電変換装置の製造方法。

**【請求項 5】**

単層または複数層の光電変換層を有しかつ少なくとも一層以上の前記光電変換層が微結晶シリコン薄膜によって構成される光電変換素子を用いた薄膜型光電変換装置であって、

前記光電変換素子は、圧電素子光熱分光法を用いて同定した前記微結晶シリコン薄膜のバンドギャップが 1.0 eV 以上 1.5 eV 以下であることを特徴とする薄膜型光電変換装置。

40

**【請求項 6】**

単層または複数層の光電変換層を有しかつ少なくとも一層以上の前記光電変換層が微結晶シリコン薄膜によって構成される光電変換素子を用いた薄膜型光電変換装置であって、

前記光電変換素子は、圧電素子光熱分光法を用いて同定した前記微結晶シリコン薄膜のバンドギャップよりも低エネルギー側に、バンドテイルが生じていないことを特徴とする薄膜型光電変換装置。

**【請求項 7】**

単層または複数層の光電変換層を有しかつ少なくとも一層以上の前記光電変換層が微結晶シリコン薄膜によって構成される光電変換素子を用いた薄膜型光電変換装置であって、

50

前記光電変換素子は、圧電素子光熱分光法を用いて同定した前記微結晶シリコン薄膜の特徴が請求項 5 及び / または請求項 6 記載の特徴をもつ薄膜型光電変換装置。

【請求項 8】

アモルファスシリコン薄膜によって形成された光電変換層と、微結晶シリコン薄膜によって形成された光電変換層とが積層された光電変換素子を用いた薄膜型光電変換装置であって、

前記光電変換素子は、圧電素子光熱分光法を用いて同定した前記微結晶シリコン薄膜の特徴が請求項 5 及び / または請求項 6 記載の特徴をもつ薄膜型光電変換装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、光電変換装置の製造方法及び光電変換装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

光電変換装置としては、基板上にシリコン薄膜その他の薄膜を成膜して得られる光電変換素子を利用したものが知られている。

基板上に形成されるシリコン薄膜としては、結晶シリコン薄膜やアモルファスシリコン薄膜、もしくは微結晶シリコン薄膜がある。

これらシリコン薄膜のうち、結晶シリコン薄膜及びアモルファスシリコン薄膜の品質評価については研究が進んでおり、その物性と変換効率との関係が明らかにされつつある。

20

このため、結晶シリコン薄膜及びアモルファスシリコン薄膜については、実際に光電変換装置に組み込まなくても、その物性に基づいて変換効率を推定することができ、シリコン薄膜を製造した段階で、高効率薄膜と低効率薄膜との選別を行うことができる。

【0003】

シリコン薄膜の物性に基づいてその性能を検査する手法としては、例えば、後記の特許文献 1 に記載されているものがある。特許文献 1 には、結晶シリコン薄膜の品質検査と選別に関する技術として、電子スピン共鳴法によって得られた物性の情報に基づいて結晶シリコン薄膜の品質評価を行う技術が記載されている。

【0004】

【特許文献 1】特開 2002 - 141528 号公報 (段落 [0019] ~ [0024])

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

一方、微結晶シリコン薄膜は、アモルファスシリコンのネットワーク中に、微結晶シリコン ( $\mu c - Si$ ) と呼ばれる、数 nm ~ 数十 nm の結晶粒を生成させたものである。

このような構造から、微結晶シリコン薄膜における物性と変換効率との関係は、結晶シリコン薄膜とアモルファスシリコン薄膜とのどちらとも異なっていると推測される。

また、アモルファス部分はその性質上、複数種類の構造欠陥を有しているため、微結晶シリコン薄膜の物性を測定しても、アモルファス部分の各構造欠陥の影響が重畳的に検出されてしまい測定結果から欠陥を特定することができない可能性がある。

40

【0006】

微結晶シリコンの物性 (光学特性) を評価する手法としては、光吸収スペクトルの測定による評価手法があるが、光電変換に用いる微結晶シリコン薄膜は、膜厚が薄すぎてほとんどの光を透過させてしまうので、精度よくスペクトルを測定することが困難である。

また、実際に、微結晶シリコン薄膜について、電子スピン共鳴法を用いてその物性を検査したところ、高効率薄膜と低効率薄膜の間には、結晶シリコン薄膜やアモルファスシリコンにおいてみられるような明確な物性の差を見つけることはできなかった。

【0007】

さらに、これ以外の他の手法によって物性を検査しても、その検査結果と変換効率との相関関係が不明確であったり、検査対象の欠陥とは異なる他の欠陥の寄与が大きいなどの

50

理由から、検査結果に基づいて変換効率を適正に評価することは困難であった。

【0008】

微結晶シリコン薄膜は、結晶型シリコン薄膜やアモルファス型シリコン薄膜に比べて新しい技術であるために、他のシリコン薄膜ほどには研究が進んでおらず、その物性と光電変換効率との関係は十分に把握されていない。

【0009】

例えば、微結晶シリコン薄膜は、製膜速度が遅いと高効率薄膜が得られやすく、製膜速度が速いと低効率薄膜が得られやすい、ということが経験的に知られている。しかし、製膜速度が遅い場合にも低効率薄膜ができてしまったり、製膜速度が速い場合にも高効率薄膜ができることがある。

10

このことから、微結晶シリコン薄膜の変換効率の決定には、製膜速度以外の他の要素も大きく関与していると考えられるが、これまで、その要素を特定することはできなかった。

【0010】

微結晶シリコン薄膜は、上記の理由から、成膜速度を向上させることができず、またその選別は、選別対象の薄膜に電極を設けて実際に変換効率を測定して、この測定値に基づいて行うほかなかった。

このため、微結晶シリコン薄膜は、他のシリコン薄膜に比べて生産効率及び歩留まりが低く、微結晶シリコン薄膜を用いた光電変換装置はその製造コストが高かった。

【0011】

20

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであって、微結晶シリコン薄膜を用いた高効率の光電変換装置を容易に製造することができる光電変換装置の製造方法、及び高効率の光電変換装置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】

【0012】

上記課題を解決するために、本発明の光電変換装置の製造方法は以下の手段を採用する。

すなわち、本発明にかかる光電変換装置の製造方法は、単層または複数層の光電変換層を有しかつ少なくとも一層以上の前記光電変換層が微結晶シリコン薄膜によって構成される光電変換素子を用いた薄膜型光電変換装置の製造方法であって、圧電素子光熱分光法を用いて同定した前記微結晶シリコン薄膜のバンドギャップが1.0 eV以上1.5 eV以下という第1選別条件を満たす光電変換素子を得るように前記光電変換素子の選別を行い、この光電変換素子を用いて前記薄膜型光電変換装置を製造することを特徴とする。

30

【0013】

ここで、本発明者らは、前記の課題を解決するために、微結晶シリコン薄膜の性質についてさらに研究を進めた。そして、この研究の過程で、本発明者らは、微結晶シリコン薄膜について、圧電素子光熱分光法 (Piezo-electric Photo-Thermal Spectroscopy: 以下「PPTS」と呼ぶ) を用いて、非発光再結合の検出による光学的特性の高精度な測定を行った。

この結果、微結晶シリコン薄膜において、変換効率の高い高効率薄膜と変換効率の低い低効率薄膜とでは、膜の光学的特性に明確な差が生じているということを見出した。

40

【0014】

具体的には、微結晶シリコン薄膜において、高効率薄膜は、低効率薄膜に比べて、バンドギャップが小さいという知見を得た。さらに、微結晶シリコン薄膜のうち、バンドギャップの値が1.0 eV以上1.5 eV以下であるものが優れた変換効率を有しているという知見を得た。

上記のバンドギャップの差及びバンドギャップの値の範囲は、従来結晶シリコン薄膜の物性測定に用いられていた手法では、測定誤差の範囲内に埋もれてしまう程度の微小な差である。すなわち、上記の知見は、今までの測定方法を用いた計測では見落とされていて、本発明者らの行った高精度の測定によって初めて得られた、全く新規の知見である。

50

## 【0015】

本発明にかかる光電変換装置の製造方法では、微結晶シリコン薄膜を有する光電変換素子の選別を、上記新規の知見によって得た第1選別基準に基づいて行う。

このため、従来直接的に光電変換素子の作製後に変換効率を測定することによってのみ可能であった、微結晶シリコン薄膜を有する光電変換素子の選別を、シリコン薄膜を製造した段階で行うことができる。

## 【0016】

また、本発明にかかる光電変換装置の製造方法は、単層または複数層の光電変換層を有しかつ少なくとも一層以上の前記光電変換層が微結晶シリコン薄膜によって構成される光電変換素子を用いた薄膜型光電変換装置の製造方法であって、圧電素子光熱分光法を用いて同定した前記微結晶シリコン薄膜のバンドギャップよりも低エネルギー側に、バンドテイルが生じていないという第2選別条件を満たす光電変換素子を得るように前記光電変換素子の選別を行い、この光電変換素子を用いて前記薄膜型光電変換装置を製造することを特徴とする。

10

## 【0017】

ここで、本発明者らは、前述の研究の結果、上記の知見に加えて、さらに新たな知見を得た。

具体的には、微結晶シリコン薄膜において、高効率薄膜は、バンドギャップよりも低エネルギー側にバンドテイルが生じていないという知見を得た。

## 【0018】

このようなバンドテイルの有無の情報も、従来結晶シリコン薄膜の物性測定に用いられていた手法では、測定誤差の範囲内に埋もれてしまう程度の微小なものである。すなわち、上記の知見も、今までの検査方法を用いた計測では見落とされていて、本発明者らの行った高精度の測定によって得られた、全く新規の知見である。

20

## 【0019】

本発明にかかる光電変換装置の製造方法では、微結晶シリコン薄膜を有する光電変換素子の選別を、上記新規の知見によって得た第2選別基準に基づいて行う。

このため、従来直接的に変換効率を測定することによってのみ可能であった、微結晶シリコン薄膜を有する光電変換素子の選別を、シリコン薄膜を製造した段階で行うことができる。

30

## 【0020】

本発明にかかる光電変換装置の製造方法は、単層または複数層の光電変換層を有しかつ少なくとも一層の前記光電変換層が微結晶シリコン薄膜によって構成される光電変換素子を用いた薄膜型光電変換装置の製造方法であって、前記光電変換素子の選別を、請求項1に記載の第1選別条件及び請求項2に記載の第2選別条件に基づいて行い、この選別によって得た光電変換素子を用いて、前記薄膜型光電変換装置を製造することを特徴とする。

## 【0021】

この薄膜型光電変換装置の製造方法では、薄膜型光電変換装置に用いる光電変換素子として、請求項1に記載の第1選別条件及び請求項2に記載の第2選別条件に基づいて行うので、高効率の光電変換素子と低効率の光電変換素子との選別をより確実に行うことができる。

40

すなわち、この薄膜型光電変換装置の製造方法では、光電変換素子の選別段階で高効率の光電変換素子をより確実に選別することができるので、高効率の薄膜型光電変換装置を容易に製造することができる。

## 【0022】

本発明にかかる光電変換装置の製造方法は、アモルファスシリコン薄膜によって形成された光電変換層と、微結晶シリコン薄膜によって形成された光電変換層とが積層された光電変換素子を用いた薄膜型光電変換装置の製造方法であって、前記光電変換素子の選別を、前記第1選別条件及び/または第2選別条件に基づいて行い、この選別によって得た光電変換素子を用いて、前記薄膜型光電変換装置を製造することを特徴とする。

50

## 【0023】

この薄膜型光電変換装置の製造方法では、上記第1選別条件及び/または第2選別条件に基づいて、アモルファスシリコン薄膜によって形成された光電変換層と、微結晶シリコン薄膜によって形成された光電変換層とが積層された光電変換素子(タンデム型光電変換素子)として、高効率の光電変換素子を得ることができるので、高効率のタンデム型の光電変換装置を容易に製造することができる。

## 【0024】

本発明にかかる光電変換装置は、単層または複数層の光電変換層を有しかつ少なくとも一層以上の前記光電変換層が微結晶シリコン薄膜によって構成される光電変換素子を用いた薄膜型光電変換装置であって、前記光電変換素子は、圧電素子光熱分光法を用いて同定した前記微結晶シリコン薄膜のバンドギャップが1.0 eV以上1.5 eV以下であることを特徴とする。

10

## 【0025】

また、本発明にかかる光電変換装置は、単層または複数層の光電変換層を有しかつ少なくとも一層以上の前記光電変換層が微結晶シリコン薄膜によって構成される光電変換素子を用いた薄膜型光電変換装置であって、前記光電変換素子は、圧電素子光熱分光法を用いて同定した前記微結晶シリコン薄膜のバンドギャップよりも低エネルギー側に、バンドテイルが生じていないことを特徴とする。

## 【0026】

このように構成される光電変換装置は、変換効率の高い微結晶シリコン薄膜を有する光電変換素子を用いているので、変換効率が高い。

20

## 【発明の効果】

## 【0027】

本発明にかかる光電変換装置の製造方法によれば、高効率の光電変換装置を、確実かつ容易に製造することができる。

また、本発明にかかる光電変換装置は、変換効率が高い。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0028】

以下に、本発明の一実施形態について、図面を参照して説明する。

まず、光電変換装置の構成について説明する。

30

光電変換装置は、光を吸収することによって内部に電荷を発生させる光電変換素子を有しており、光電変換素子に光をあてることにより、光電変換素子に接続された外部回路に電流を生じさせるものである。

光電変換素子は、ガラス基板等の基板の上に、水素ガスによって希釈したシランガスを用いたプラズマCVD等の成膜処理を施して、複数層の薄膜を形成したものである。このような光電変換素子の代表的な構成を、図1、図2に示す。なお、ここでは、光電変換素子として、pin構造を有する基板側光入射型のものを示しているが、nip構造を有する膜面側光入射型としてもよい。

## 【0029】

図1の縦断面図に示す光電変換素子1では、基板2上には、金属材料からなる第1下部電極層3と透明電極材料からなる第2下部電極層4とが、この順番で形成されている。

40

この第2下部電極層4上には、n型微結晶シリコン層5(第1導電型半導体層)、光電変換層(i層)となる真性微結晶シリコン層6、及びp型微結晶シリコン層7(第2導電型半導体層)とが、この順番で形成されている。

さらに、p型微結晶シリコン層7上には、透明電極材料からなる透明導電体層8と金属材料からなる集電電極9とが、この順番に形成されている。

ここで、第2下部電極層4や透明導電体層8を構成する透明電極材料としては、酸化亜鉛(ZnO)や酸化第二錫(SnO<sub>2</sub>)、あるいはITO(Indium Tin Oxide)等が用いられる。

## 【0030】

50

この光電変換素子 1 では、上記の n 型微結晶シリコン層 5、真性微結晶シリコン層 6 ( i 層)、及び p 型微結晶シリコン層 7 とによって p i n 構造が構成されている。すなわち、光電変換素子 1 は、真性微結晶シリコン層 6 に太陽光等のバンドギャップ以上のエネルギーの光が入射すると、そのエネルギーを吸収して、電子 ( e ) と正孔 ( h ) との対を発生させる。

この光電変換素子 1 は、第 1 下部電極層 3 と集電電極 9 とは、それぞれ外部負荷 1 0 に接続されるようになっており、このように上記 p i n 構造中に電子と正孔との対が発生することで、外部負荷 1 0 に電流が流れる。

#### 【 0 0 3 1 】

図 2 の縦断面図に示す光電変換素子 1 1 は、光電変換素子 1 において、微結晶シリコン層からなる p i n 構造と透明導電体層 8 との間に、アモルファスシリコン層からなる p i n 構造を形成したものである。

光電変換素子 1 1 は、p 型微結晶シリコン層 7 上に、n 型アモルファスシリコン層 1 2、i 層となるアモルファスシリコン層 1 3、及び p 型アモルファスシリコン層 1 4 とを、この順番で形成し、p 型アモルファスシリコン層 1 4 上に、透明導電体層 8 と集電電極 9 とを、この順番で形成したものである。

#### 【 0 0 3 2 】

この光電変換素子 1 1 は、微結晶シリコン層からなる p i n 構造とアモルファスシリコン層からなる p i n 構造とで波長感度が異なっていることを利用して、総合的な変換効率を向上させたものである。

すなわち、光電変換素子 1 1 は、入射した光が各 p i n 構造でそれぞれ吸収されて、各 p i n 構造でそれぞれ電子と正孔の対が発生させられるので、光電変換素子 1 に比べて、総合的な変換効率が高い。

#### 【 0 0 3 3 】

本実施形態にかかる光電変換装置 2 1 は、上記光電変換素子 1、1 1 のいずれかを光電変換素子として用いた構成とされており、本発明にかかる光電変換装置の製造方法によって製造されるものである。

具体的には、光電変換装置 2 1 は、P P T S を用いて同定した微結晶シリコン薄膜のバンドギャップが 1 . 0 e V 以上 1 . 5 e V 以下という第 1 選別条件、P P T S を用いて同定した微結晶シリコン薄膜のバンドギャップよりも低エネルギー側に、バンドテイルが生じていないという第 2 選別条件とのうちの少なくともいずれか一方を満たす光電変換素子を得るように光電変換素子の選別を行い、この選別を経て得た光電変換素子を用いて製造されるものである。

#### 【 0 0 3 4 】

P P T S とは、半導体中の電子の非発光再結合を高感度に測定できる方法であって、測定試料の光吸収スペクトルを測定するものである。

以下、P P T S の原理について説明する。

測定試料にある程度以上の強度の光を照射すると、測定試料に取り込まれた照射光の光子エネルギーにより励起された、電子・正孔の一部が非発光再結合過程によって熱エネルギーに変換されて、測定試料の周辺の媒質 ( 周辺雰囲気等 ) に伝達される。この熱エネルギーの大きさは、測定試料が吸収した光子エネルギーの大きさに比例する。

ここで、測定試料に対して光をパルス状に照射すると、測定試料中での熱の発生も断続的となるので、測定試料の周辺の媒質に疎密波が発生する。そして、測定試料に圧電素子を取り付けた状態で、測定試料にパルス状の光を照射すると、圧電素子には疎密波が入力されることとなり、圧電素子は、疎密波と同じ周期でかつ疎密波の強度に比例した強度の電気信号を発生する。

#### 【 0 0 3 5 】

P P T S は、このように圧電素子が発生する電気信号の信号強度を測定することで、この信号強度に基づいて測定試料に取り込まれた光子エネルギーの大きさを測定する手法であって、測定試料にパルス状の単色光を照射してこの照射光の波長を変化させてゆき、その

10

20

30

40

50

波長の変化に対する圧電素子の信号強度の変化を測定することで、測定試料の光吸収スペクトルを測定する。

【0036】

PPTSは、上記のように測定試料の光吸収後の非発光再結合過程を測定する絶対測定であるため、透明な材料である微結晶シリコン薄膜に対しても測定の感度がよく、また散乱光の影響も除去することができる。

【0037】

以下、この光電変換素子の選別に用いられるPPTS装置31の構成について説明する。

PPTS装置31は、連続的に発光する光源32と、光源32が発する光を周期的に遮断してパルス状の光に変換するチョッパー33と、チョッパー33を通過した光を分光して所望の波長の単色光のみ出力するモノクロメータ34とを有している。 10

光源としては、例えばハロゲンランプや水銀ランプ等が用いられるが、測定範囲の波長域で均一かつ十分な強度の光を発するものであれば他の任意の光源を使用することができる。

【0038】

測定試料Pは、モノクロメータ34の後段に、基板2側をモノクロメータ34に向けた状態で設置されており、測定試料Pには、モノクロメータ34を通過したパルス状の単色光が、基板2側から照射されるようになっている。

測定試料Pの膜成長面側には、シリコングリースによって圧電素子36が貼り付けられており、測定試料Pが光子エネルギーを吸収することによって生じた疎密波を検出して、疎密波と同じ周期でかつ疎密波の強度に比例した強度の電気信号を発する。 20

ここで、このPPTS装置31では、測定試料Pは、クライオスタットC内に設置されていて、例えば液体窒素等によって173K程度の低温に冷却することで、測定試料Pに生じる熱ノイズを低減することができるようになっている。

【0039】

PPTS装置31には、ロックインアンプ37が設けられている。

ロックインアンプ37には、圧電素子36の出力が入力されるとともに、参照信号としてチョッパー33の動作タイミング信号が入力されている。すなわち、ロックインアンプ37は、圧電素子36に光が照射された時点での圧電素子36の出力のみを検出するようになっている。 30

【0040】

PPTS装置31には、演算装置38が設けられている。演算装置38は、各種の演算を行うCPUと、演算結果その他の情報を保持するメモリーとを有している。

演算装置38には、ロックインアンプ37の出力信号が入力されるとともに、モノクロメータ34の出力する単色光の波長の情報が信号として入力されている。

演算装置38は、モノクロメータ34の出力する単色光の波長の情報から測定試料Pに照射された光の光子エネルギー $h$  (eV)を算出し、この光子エネルギー $h$ と、この照射光が照射された時点におけるロックインアンプ37の出力信号の強度PPTSをもとに間接遷移半導体やアモルファスシリコンのバンドギャップ算出に用いられる $Tau_c$ プロットと呼ばれる $(h \cdot PPTS)^{0.5}$ とを記録するものである。 40

【0041】

また、演算装置38は、モノクロメータ34の動作制御も行うものである。そして、演算装置38は、測定試料Pに照射された光の光子エネルギー $h$  (eV)とロックインアンプ37の出力信号の強度PPTSから計算される $(h \cdot PPTS)^{0.5}$ とを記録しながら、モノクロメータ34が出力する単色光の波長を、測定に使用する波長域内で長波長端側から短波長端側まで走査させて、測定試料Pの光吸収スペクトルを求める構成とされている。

【0042】

ここで、圧電素子36の出力信号には、測定試料Pが照射光を吸収することによって生 50

じた疎密波に由来する成分だけでなく、測定試料 P を通過した照射光が圧電素子 36 に照射されることで圧電素子 36 自体に生じた疎密波に由来する成分も含まれている。

また、測定試料 P 照射光の膜内干渉が生じるので、圧電素子 36 の測定値には、この膜内干渉による影響が含まれる。

【0043】

演算装置 38 は、測定精度を高めるために、ロックインアンプ 37 の出力信号から、上記の圧電素子 36 由来のバックグラウンド成分及び膜内干渉の補正を行う構成とされている。

【0044】

具体的には、演算装置 38 は、予め圧電素子 36 の出力信号のバックグラウンドの値を入力しておくことで、ロックインアンプ 37 の出力からこのバックグラウンド値を差し引いて、測定試料 P 由来の信号強度のみを求める構成とされている。

圧電素子 36 の出力信号のバックグラウンドは、測定試料 P を設けずに圧電素子 36 に直接照射光を照射した際に圧電素子 36 が発する信号強度から求めることができる。

【0045】

また、演算装置 38 は、測定試料 P を構成する各薄膜の光の屈折率及び膜厚等の情報から測定試料 P 中での照射光の干渉状態を模擬し、この模擬に基づいて得られた圧電素子 36 の出力信号と実際の出力信号とを比較して、膜内干渉の影響を除去した成分を取り出すことで、膜内干渉の補正を行う構成とされている。

【0046】

この P P T S 装置 31 を用いた測定によって得られた光吸収スペクトルの情報からは、測定試料 P のバンドギャップが求められる。具体的には、横軸を測定試料 P に照射された光の光子エネルギー  $h \nu$  (eV)、縦軸をロックインアンプ 37 の出力信号の強度 P P T S から計算される  $(h \nu / P P T S)^{0.5}$  として光吸収スペクトルを表すグラフを作成し、このグラフの略線形部分を外挿して得た直線の横軸切片 (光子エネルギーの値) が、測定試料 P のバンドギャップである。

【0047】

ここで、測定試料 P は、ガラス基板上に微結晶シリコン薄膜を形成したものであって、光学的にはほぼ透明であるので、ロックインアンプ 37 の出力信号の強度  $(h \nu / P P T S)^{0.5}$  は、測定試料 P を構成する材料の光吸収係数に比例する。

しかし、ロックインアンプ 37 の出力信号の強度  $(h \nu / P P T S)^{0.5}$  は、測定条件 (例えば測定試料 P に対する圧電素子 36 の取付具合等) によって変動するものであるので、測定試料 P の品質を評価する絶対的な指標としては用いることはできない。この P P T S の結果において重要なのは、光吸収スペクトルのグラフの形状である。

【0048】

上記の P P T S 装置 31 によって得られた微結晶シリコン薄膜の物性 (光吸収スペクトルと其の変換効率との対応関係について、実際の測定結果に基づいて説明する。

この測定では、プラズマ C V D によってガラス基板 (成膜時基板温度約 200 °C) 上に形成された単層の微結晶シリコン薄膜として、高効率薄膜 (一般に低速成膜によって得られる) と低効率薄膜 (一般に高速成膜によって得られる) とを用意し、これらそれぞれについて P P T S によって光吸収スペクトルを求めた。

また、この測定では、光源 32 としてハロゲンランプを用い、演算装置 38 によって、モノクロメータ 34 の出力する単色光を、400 ~ 1400 nm の波長範囲で走査させて、この波長領域での測定試料 P の光吸収スペクトルを求めた。

そして、測定試料は常温下 (297 K) に保った状態で測定を行った。

【0049】

この測定では、低効率薄膜として、高効率薄膜の約三倍の製膜速度で形成したものをを用いた。この低効率薄膜を用いた光電変換装置は、高効率薄膜を用いた光電変換装置の約半分の変換効率であった。

また、この測定では、高効率薄膜と低効率薄膜とのそれぞれについて、基板厚み及び膜

10

20

30

40

50

厚がそれぞれ  $0.5 \mu\text{m}$  の測定試料と、基板厚み及び膜厚がそれぞれ  $1.0 \mu\text{m}$  の測定試料と、基板厚み及び膜厚がそれぞれ  $1.5 \mu\text{m}$  の測定試料とを用意した。

ここで、膜厚が  $1.0 \mu\text{m}$  の測定試料は、高効率薄膜と低効率薄膜とのそれぞれについて、測定試料を二つずつ（AグループとBグループ）用意した。

#### 【0050】

これら測定試料の光吸収スペクトルのグラフを、図4から図11に示す。

ここで、図4は高効率薄膜（膜厚  $0.5 \mu\text{m}$ ）の光吸収スペクトル、図5は低効率薄膜（膜厚  $0.5 \mu\text{m}$ ）の光吸収スペクトルを示している。

図6は高効率薄膜（膜厚  $1.0 \mu\text{m}$ 、Aグループ）の光吸収スペクトル、図7は低効率薄膜（膜厚  $1.0 \mu\text{m}$ 、Aグループ）の光吸収スペクトルを示している。

図8は高効率薄膜（膜厚  $1.0 \mu\text{m}$ 、Bグループ）の光吸収スペクトル、図9は低効率薄膜（膜厚  $1.0 \mu\text{m}$ 、Bグループ）の光吸収スペクトルを示している。

図10は高効率薄膜（膜厚  $1.5 \mu\text{m}$ ）の光吸収スペクトル、図11は低効率薄膜（膜厚  $1.5 \mu\text{m}$ ）の光吸収スペクトルを示している。

なお、これらのグラフは、微結晶シリコン薄膜の光学遷移が間接バンド間遷移であると想定してプロットしたものであり、 $T a u c$ プロットと呼ばれる。

#### 【0051】

これらのグラフから、どの膜厚においても、高効率薄膜は、低効率薄膜よりもバンドギャップ  $E_g$  が小さい（低エネルギー側にシフトしている）ことがわかる。

このバンドギャップ  $E_g$  の差が生じた理由としては、高効率薄膜では、アモルファス部分の占める割合が低効率薄膜よりも少ないか、もしくは水素含有量が増加していてダングリングボンドが低効率薄膜よりも少なくなっているためと欠陥によるキャリア（自由電子や正孔）の吸収が起こりにくくなっているためと考えられる。

ここで、ラマン分光法による解析では、製膜速度による微結晶シリコン薄膜の結晶化率に大きな差が見られなかったことから、このバンドギャップ  $E_g$  の差は、主に水素含有量の増加が原因と推測される。

#### 【0052】

さらに、本発明者らの行った試験により、微結晶シリコン薄膜のうち、バンドギャップ  $E_g$  の値が  $1.0 \text{ eV}$  以上  $1.5 \text{ eV}$  以下であるものがより優れた変換効率を有しているという知見が得られた。

#### 【0053】

上記のバンドギャップ  $E_g$  の差及びバンドギャップ  $E_g$  の値の範囲は、従来結晶シリコン薄膜の物性測定に用いられていた手法では、測定誤差の範囲内に埋もれてしまう程度の微小な差である。すなわち、上記の知見は、今までの測定方法を用いた計測では見落とされていて、上記のPPTSによる高精度の測定によって初めて得られた、全く新規の知見である。

#### 【0054】

また、この図4から図11のグラフから、高効率薄膜は、バンドギャップ  $E_g$  よりも低エネルギー側に位置するバンドテイルTが小さく、特に、膜厚  $1.0 \mu\text{m}$  の高効率薄膜（Aグループ）では、バンドテイルTが生じていないことがわかる。

一方、低効率薄膜では、いずれの膜厚においても、バンドギャップ  $E_g$  よりも低エネルギー側に、大きなバンドテイルTが形成されている。

#### 【0055】

バンドテイルTが生じるのは、薄膜中の構造乱れにより、バンドギャップ  $E_g$  内に局在準位が形成されるためと考えられる。そして、高効率薄膜では、構造乱れが少なく、バンドギャップ内に局在準位が生じていないため、バンドテイルTが小さいかもしくは存在しないのに対し、低効率薄膜は、構造乱れによりバンドギャップ内に局在準位が形成されているため、大きなバンドテイルTが生じているものと考えられる。

#### 【0056】

このようなバンドテイルTの有無の情報も、従来結晶シリコン薄膜の物性測定に用いら

10

20

30

40

50

れていた手法では、測定誤差の範囲内に埋もれてしまう程度の微小なものである。すなわち、上記の知見も、今までの検査方法を用いた計測では見落とされていて、上記した P P T S による高精度の測定によって得られた、全く新規の知見である。

【 0 0 5 7 】

上記の高効率薄膜と低効率薄膜との物性の差は、いずれも光電変換素子の変換効率低下を招くものである。つまり、低効率薄膜は、高効率薄膜に比べてバンドギャップ  $E_g$  が高エネルギー側へ移動することにより、光吸収で発生するキャリアが減少する。また、発生した局在準位がキャリアトラップとして働くために出力電流が低下する。結果として、低効率薄膜を用いた光電変換素子の変換効率が低減する。

ここで、微結晶シリコン薄膜の製膜速度には直接関係するものではないから、製膜条件を調整することで、改善可能であると思われる。 10

【 0 0 5 8 】

本実施形態にかかる光電変換装置の製造方法では、微結晶シリコン薄膜を有する光電変換素子 1 または光電変換素子 1 1 の選別を、上記新規の知見によって得た第 1 選別基準と第 2 選別基準のうちの少なくともいずれか一方に基づいて行う。

【 0 0 5 9 】

具体的には、基板 2 上に各種の薄膜を製膜して上記光電変換素子 1 (または 1 1) を作成するにあたって、基板 2 上に真性微結晶シリコン層 6 を形成した後、この基板 2 ごと測定試料を切り出す。

そして、この測定試料を、P P T S によって分析して、上記選別条件を満たす光電変換素子 1 または 1 1 のみを用いて光電変換装置を作成する。 20

【 0 0 6 0 】

このように、本実施形態にかかる光電変換装置の製造方法によれば、従来直接的に光電変換素子の作製後に変換効率を測定することによってのみ可能であった、真性微結晶シリコン層 6 を有する光電変換素子の選別を、真性微結晶シリコン層 6 を製造した段階で行うことができる。

このため、本実施形態にかかる光電変換装置の製造方法によれば、高効率の光電変換装置を、確実かつ容易に製造することができる。

また、本発明にかかる光電変換装置は、上記の製造方法によって高性能な光電変換素子が組み込まれるので、変換効率が高い。 30

【 0 0 6 1 】

なお、一バッチで複数の光電変換素子 1 (または 1 1) の作成を行う場合には、全ての光電変換素子 1 (または 1 1) から測定試料を切り出さずに、一つの光電変換素子 1 (または 1 1) を抜き出して、この光電変換素子 1 (または 1 1) から切り出した測定試料の物性に基づいて残りの光電変換素子 1 (または 1 1) の物性を判断してもよい。

【 0 0 6 2 】

ここで、真性微結晶シリコン層 6 が低効率薄膜であった場合には、低効率の光電変換素子しか得られないので、以降の成膜処理が無駄になってしまう。このため、無駄な成膜処理を行わなくて済むように、測定試料の切り出しは、真性微結晶シリコン層 6 の成膜処理を終えて次の成膜処理に移る前の段階で行うことが好ましい。そして、このように真性微結晶シリコン層 6 が低効率薄膜であった場合には、新たに光電変換素子 1 (または 1 1) を作成するにあたっては、真性微結晶シリコン層 6 が高効率薄膜となるように、成膜条件を調整する。 40

【 0 0 6 3 】

また、測定試料の切り出しは、真性微結晶シリコン層 6 の成膜の途中段階で行ってもよい。この場合には、成膜途中の真性微結晶シリコン層 6 が低効率薄膜である場合には、以降の成膜処理における成膜条件を調整することで、高効率の真性微結晶シリコン層 6 を得ることも可能である。

【 0 0 6 4 】

ここで、高効率薄膜を得るために調整すべき成膜処理の条件としては、プラズマ C V D 50

のプロセスガスであるシランガスの水素希釈濃度や、プロセスガスの供給圧などが考えられる。

これらの条件を適切に設定することで、膜質の向上と成膜速度の向上とを図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0065】

【図1】光電変換素子の代表的な構成の一例を示す断面図である。

【図2】光電変換素子の代表的な構成の一例を示す断面図である。

【図3】本発明の光電変換装置の製造方法に用いる測定装置（PPTS装置）の構成を示すブロック図である。

10

【図4】高効率の光電変換素子（膜厚0.5μm）のPPTSの結果を示すグラフである。

【図5】低効率の光電変換素子（膜厚0.5μm）のPPTSの結果を示すグラフである。

【図6】高効率の光電変換素子（膜厚1.0μm）のPPTSの結果を示すグラフである。

【図7】低効率の光電変換素子（膜厚1.0μm）のPPTSの結果を示すグラフである。

【図8】高効率の光電変換素子（膜厚1.0μm）のPPTSの結果を示すグラフである。

20

【図9】低効率の光電変換素子（膜厚1.0μm）のPPTSの結果を示すグラフである。

【図10】高効率の光電変換素子（膜厚1.5μm）のPPTSの結果を示すグラフである。

【図11】低効率の光電変換素子（膜厚1.5μm）のPPTSの結果を示すグラフである。

【符号の説明】

【0066】

1, 11 光電変換素子

6 真性微結晶シリコン層（光電変換層）

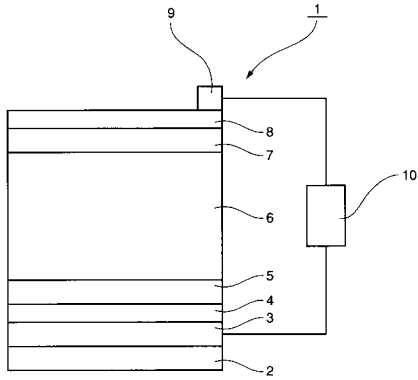
30

13 アモルファスシリコン層（光電変換層）

E<sub>g</sub> バンドギャップ

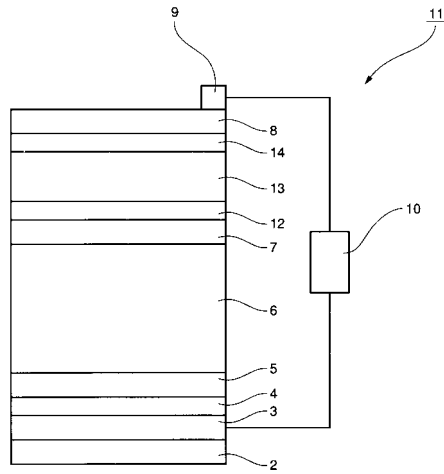
T バンドテイル

【図1】



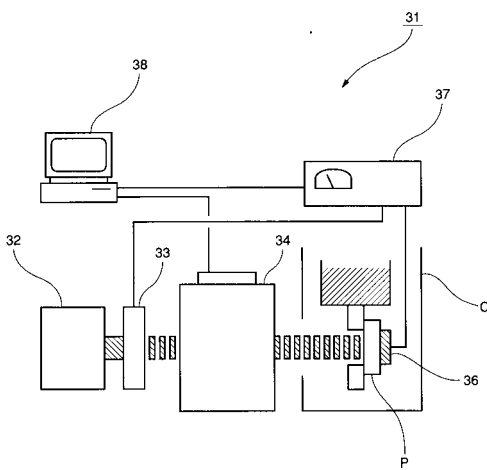
1:光電変換素子  
6:真性微結晶シリコン層(光電変換層)

【図2】

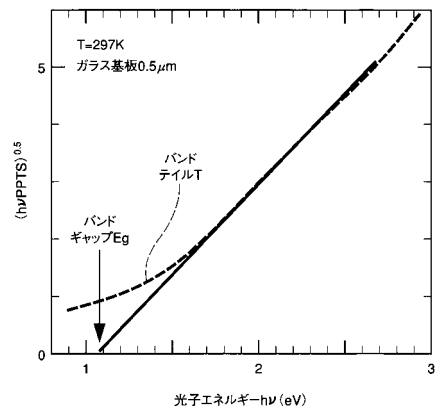


11:光電変換素子  
6:真性微結晶シリコン層(光電変換層)  
13:アモルファスシリコン層(光電変換層)

【図3】

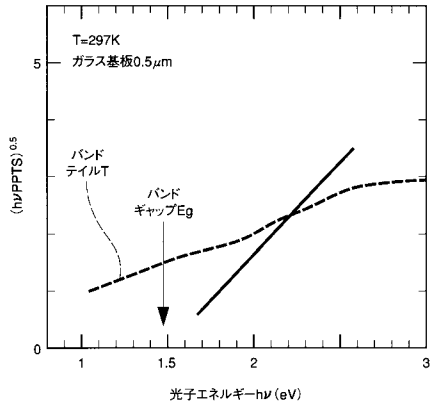


【図4】



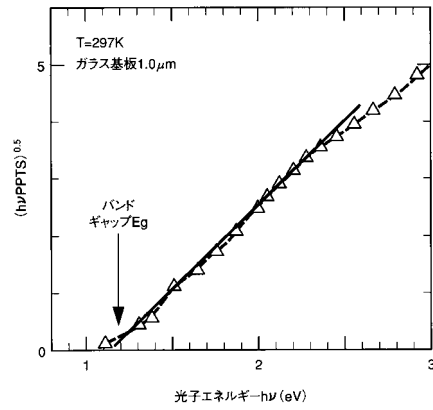
膜厚0.5μmの高効率型微結晶シリコン層

【 図 5 】



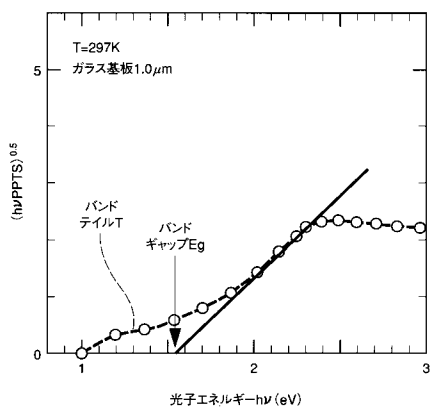
膜厚0.5  $\mu\text{m}$ の低効率型微結晶シリコンi層

【 図 6 】



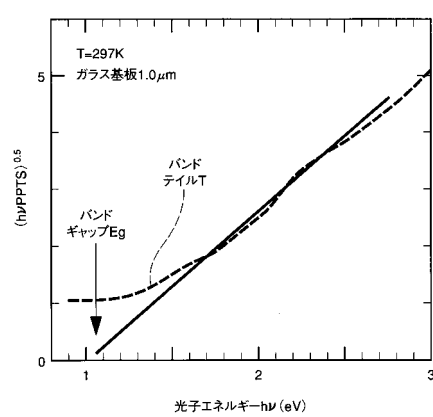
膜厚1.0  $\mu\text{m}$ の高効率型微結晶シリコンi層 (Aグループ)

【 図 7 】



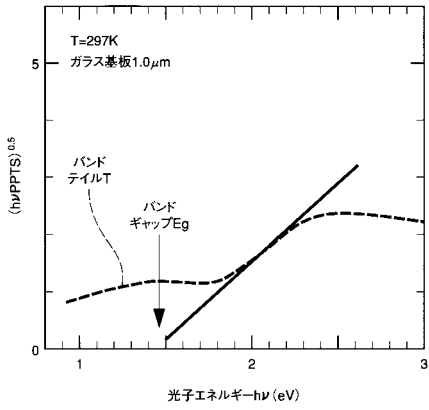
膜厚1.0  $\mu\text{m}$ の低効率型微結晶シリコンi層 (Aグループ)

【 図 8 】



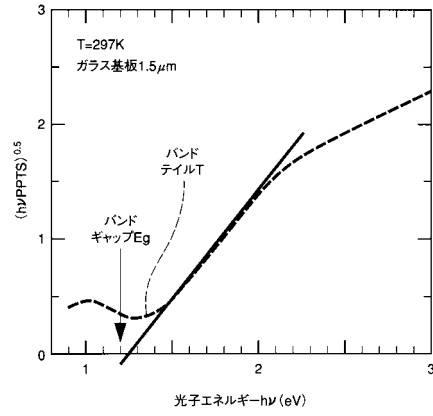
膜厚1.0  $\mu\text{m}$ の高効率型微結晶シリコンi層 (Bグループ)

【 図 9 】



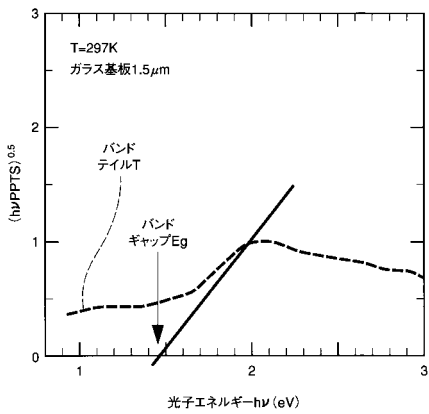
膜厚1.0 $\mu$ mの低効率型微結晶シリコンi層 (Bグループ)

【 図 10 】



膜厚1.5 $\mu$ mの高効率型微結晶シリコンi層

【 図 11 】



膜厚1.5 $\mu$ mの低効率型微結晶シリコンi層

---

フロントページの続き

(72)発明者 境 健太郎

宮崎県宮崎市まなび野 1 - 2 5 - 1 シティビルまなび野 2 号棟 1 0 5 号

(72)発明者 小林 靖之

神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目 8 番地 1 三菱重工業株式会社先進技術研究センター内

(72)発明者 山下 信樹

神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目 8 番地 1 三菱重工業株式会社先進技術研究センター内

(72)発明者 米倉 義道

長崎県長崎市深堀町五丁目 7 1 7 番 1 号 三菱重工業株式会社長崎研究所内

F ターム(参考) 5F051 AA04 AA05 CA03 CA15 DA04 DA11 DA15 FA03 FA04 FA14

FA15