

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6254348号
(P6254348)

(45) 発行日 平成29年12月27日 (2017.12.27)

(24) 登録日 平成29年12月8日 (2017.12.8)

(51) Int. Cl. F I
 HO 1 L 31/0216 (2014.01) HO 1 L 31/04 2 4 0
 HO 1 L 31/068 (2012.01) HO 1 L 31/06 3 0 0

請求項の数 5 (全 13 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2013-6813 (P2013-6813) (22) 出願日 平成25年1月18日 (2013.1.18) (65) 公開番号 特開2013-254932 (P2013-254932A) (43) 公開日 平成25年12月19日 (2013.12.19) 審査請求日 平成27年11月25日 (2015.11.25) (31) 優先権主張番号 特願2012-7650 (P2012-7650) (32) 優先日 平成24年1月18日 (2012.1.18) (33) 優先権主張国 日本国 (JP) (31) 優先権主張番号 特願2012-107483 (P2012-107483) (32) 優先日 平成24年5月9日 (2012.5.9) (33) 優先権主張国 日本国 (JP)</p>	<p>(73) 特許権者 000153878 株式会社半導体エネルギー研究所 神奈川県厚木市長谷398番地 (72) 発明者 浅見 良信 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社 半導体エネルギー研究所内 (72) 発明者 堅石 季甫 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社 半導体エネルギー研究所内 審査官 山本 元彦</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電変換装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1の電極と、
 第2の電極と、
 前記第1の電極及び前記第2の電極の間に設けられたシリコン基板と、
 前記第1の電極及び前記シリコン基板の間に設けられた第1のシリコン層と、
 前記第1の電極及び前記第1のシリコン層の間に設けられたパッシベーション層と、
 前記第1の電極及び前記パッシベーション層の間に設けられた、透光性を有する薄膜と

、
 前記第2の電極及び前記シリコン基板の間に設けられ、前記シリコン基板と接する酸化 10
 物半導体層と、を有し、

前記酸化物半導体層は、前記シリコン基板の一方の面の略全面と接し、

前記第2の電極は、前記酸化物半導体層の一方の面の略全面と接し、

前記酸化物半導体層は、前記シリコン基板の表面欠陥を終端する機能を有し、

前記パッシベーション層は、前記第1のシリコン層の表面欠陥を低減する機能を有し、

前記第1のシリコン層は、前記シリコン基板と逆の導電性を有することを特徴とする光 20
 電変換装置。

【請求項2】

請求項1において、

前記第1のシリコン層は、第1の領域と、前記第1の領域よりもキャリア濃度が高い第

2の領域と、を有し、

前記第1の電極は、前記第2の領域と接する領域を有することを特徴とする光電変換装置。

【請求項3】

請求項1または請求項2において、

前記酸化物半導体層は、バンドギャップが2 e V以上であることを特徴とする光電変換装置。

【請求項4】

請求項1または請求項2において、

前記酸化物半導体層は、元素周期表において第4族乃至第8族に属する金属を含むことを特徴とする光電変換装置。

10

【請求項5】

請求項1または請求項2において、

前記酸化物半導体層は、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化クロム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化マンガン、または酸化レニウムを含むことを特徴とする光電変換装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリコン基板を用いた光電変換装置に関する。

20

【背景技術】

【0002】

近年、地球温暖化対策として、発電時に二酸化炭素の排出の無い光電変換装置が注目されている。その代表例としては、単結晶シリコンや多結晶シリコンなどのシリコン基板を用いた太陽電池が知られている。

【0003】

シリコン基板を用いた光電変換装置では、少数キャリアの制御が重要となる。少数キャリアの寿命を向上させること、すなわち、シリコン基板におけるバルクのライフタイムの増大および表面再結合速度の低減が変換効率の向上に寄与する。

【0004】

30

シリコン基板におけるバルクのライフタイムを増大させるには、結晶欠陥の低減や不純物の低減などが有効であり、主にシリコン基板の形成時にその対処がなされる。一方、表面再結合速度の低減には、表面欠陥を終端するパッシベーション膜の導入など、主に光電変換装置の構造において対処がなされる。例えば、シリコン基板と電極との接触部を少なくし、シリコン基板が極力パッシベーション膜で覆われる構造とすることで高い変換効率を得る技術が非特許文献1に開示されている。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】A. W. Blakers, A. Wang, A. M. Milne, J. Z hao and M. A. Green, "22.8% Efficient Silicon Solar Cell", Appl. Physics Letters, Vol. 55, pp. 1363 - 1365, 1989.

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、非特許文献1に開示されているパッシベーション膜は熱酸化膜であり、絶縁体である。したがって、シリコン基板と電極との接続のためには、該パッシベーション膜に開口部を設けなくてはならない。該開口部を設けることによって、作製工程が増加してしまう。

50

【0007】

また、パッシベーション膜によってシリコン基板の表面再結合速度が低減できる一方、シリコン基板と電極との接触面積が少なくなることから、光電変換装置の一对の電極間の直列抵抗が増加してしまう。該直列抵抗は、光電変換装置の電気特性を悪化させる一要因となる。

【0008】

したがって、本発明の一態様は、電極と接続するための開口部が不要なパッシベーション膜を有する光電変換装置を提供することを目的とする。また、パッシベーション膜を有することにより電気特性を向上させた光電変換装置を提供することを目的の一つとする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本明細書で開示する本発明の一態様は、第4族乃至第8族に属する金属の酸化物を主成分とする酸化物半導体層をパッシベーション層とする光電変換装置に関する。

【0010】

本明細書で開示する本発明の一態様は、一对の電極間に、p型の導電型を有するシリコン基板と、シリコン基板の一方の面側に形成された、一对の電極の一方と接触するn型の導電型を有するシリコン半導体層と、シリコン基板の他方の面側に形成された、一对の電極の他方と接触するp型の導電型を有する酸化物半導体層と、を有することを特徴とする光電変換装置である。

【0011】

上記シリコン半導体層上に透光性を有する薄膜（以下、透光性薄膜）が形成されていてもよい。透光性薄膜を形成することで、反射防止効果、および/またはパッシベーション効果を付与することができる。また、透光性薄膜は単層に限らず、積層でもよい。

【0012】

また、上記シリコン半導体層の一部の領域におけるキャリア濃度が、該シリコン半導体層のその他の領域よりも高く、該キャリア濃度の高い領域において上記一对の電極の一方が接触した構造であってもよい。

【0013】

また、上記シリコン基板と酸化物半導体層との間に、p型の導電型を有するシリコン半導体層が形成された構造であってもよい。

【0014】

本明細書で開示する本発明の他の一態様は、一導電型を有するシリコン基板と、シリコン基板の一方の面上に形成された酸化物半導体層と、シリコン基板の他方の面に形成されたシリコン基板と同じ導電型を有し、シリコン基板よりもキャリア濃度の高い第1の不純物領域、およびシリコン基板とは逆の導電型を有する第2の不純物領域と、シリコン基板の他方の面上に形成された絶縁層と、第1の不純物領域と接する第1の電極と、第2の不純物領域と接する第2の電極と、を有することを特徴とする光電変換装置である。

【0015】

上記酸化物半導体層上には、透光性を有する薄膜が形成されていてもよい。

【0016】

また、上記酸化物半導体層は、バンドギャップが2 eV以上である材料を用いることができる。また、上記酸化物半導体層中のキャリア濃度は、上記シリコン基板中のキャリア濃度と同じかあるいはそれより低くてもよい。

【0017】

また、上記酸化物半導体層は、第4族乃至第8族に属する金属の酸化物を主成分とする材料で形成されていることが好ましい。例えば、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化クロム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化マンガン、酸化レニウムを主成分とする材料を用いることができる。

【発明の効果】

【0018】

10

20

30

40

50

本発明の一態様を用いることにより、パッシベーション膜に開口部を設ける作製工程を省くことができる。また、一对の電極間における直列抵抗が小さく、電気特性が良好な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】本発明の一態様である光電変換装置を説明する断面図。

【図2】本発明の一態様である光電変換装置を説明する断面図。

【図3】本発明の一態様である光電変換装置を説明する断面図。

【図4】本発明の一態様である光電変換装置を説明する断面図。

【図5】本発明の一態様である光電変換装置を説明する断面図。

【図6】本発明の一態様である光電変換装置の作製方法を説明する工程断面図。

【図7】本発明の一態様である光電変換装置の作製方法を説明する工程断面図。

【図8】シリコン基板上に酸化モリブデン膜を形成した素子のI-V特性。

【図9】本発明の一態様である光電変換装置を説明する断面図。

【図10】本発明の一態様である光電変換装置を説明する断面図。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下では、本発明の実施の形態について図面を用いて詳細に説明する。ただし、本発明は以下の説明に限定されず、その形態および詳細を様々に変更し得ることは、当業者であれば容易に理解される。また、本発明は以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。なお、実施の形態を説明するための全図において、同一部分または同様な機能を有する部分には同一の符号を付し、その繰り返しの説明は省略することがある。

【0021】

本実施の形態では、本発明の一態様における光電変換装置、およびその作製方法について説明する。

【0022】

図1は、本発明の一態様における光電変換装置の断面図である。該光電変換装置は、導電型がp型のシリコン基板100、該シリコン基板の一方の面に形成された導電型がn型のシリコン半導体層110、該シリコン基板の他方の面に形成された導電型がp型の酸化物半導体層130、シリコン半導体層110上に形成された透光性薄膜150、シリコン半導体層110と接する第1の電極170、酸化物半導体層130と接する第2の電極190を含んで構成される。なお、第1の電極170はグリッド電極であり、第1の電極170側が受光面となる。

【0023】

また、図1では、シリコン基板100の表裏に凹凸加工を施した例を示している。凹凸加工された面では入射光が多重反射し、光電変換領域内には光が斜めに進行することから光路長が増大する。また、裏面反射光が表面で全反射する、所謂光閉じ込め効果を起こさせることもできる。

【0024】

なお、図2に例示したように、シリコン基板100の表裏のどちらか一方のみに凹凸加工を施した構成であっても良い。凹凸加工によってシリコン基板の表面積が増大するため、上記光学的効果が得られる一方で、表面欠陥の絶対量が増大してしまう。したがって、光学的効果と表面欠陥量のバランスを考慮し、より良好な電気特性が得られるように実施者が構造を決定すればよい。

【0025】

シリコン基板100の導電型はp型であり、シリコン半導体層110の導電型はn型である。したがって、シリコン基板100とシリコン半導体層110の間には、p-n接合が形成される。なお、シリコン半導体層110の形態は、シリコン基板100の表層にn型の導電型を付与する不純物を拡散させた領域、またはシリコン基板100上に形成され

10

20

30

40

50

たn型の導電型を付与する不純物が含まれたシリコン膜とすることができる。

【0026】

酸化物半導体層130はシリコン基板100の表面欠陥を終端し、表面再結合速度を低減する効果を有するパッシベーション層として機能する。また、本発明の一態様における酸化物半導体層130の導電型は、p型であることが好ましい。本発明の一態様における酸化物半導体層130の導電型は、n型あるいはi型でもよい。

【0027】

また、図3に示すように、シリコン基板100よりもキャリア濃度の高いp型のシリコン半導体層180をシリコン基板100と酸化物半導体層130との間に設けてもよい。なお、シリコン半導体層180の形態は、シリコン基板100の表層にp型の導電型を付与する不純物を拡散させた領域、またはp型の導電型を付与する不純物が含まれたシリコン膜とすることができる。

10

【0028】

シリコン半導体層180は、BSF(Back Surface Field)層として作用する。BSF層を設けることにより、p-p⁺接合が形成され、その電界により少数キャリアがp-n接合側にはね返されることから、第2の電極190近傍でのキャリアの再結合を防止することができる。また、シリコン半導体層180が形成されない構造においても、p型の酸化物半導体層130をBSF層として機能させることができる。

【0029】

なお、本明細書では、同じ導電型でキャリア濃度の異なる材料を区別する必要がある場合には、相対的にキャリア濃度の高い材料の導電型をn⁺型またはp⁺型と呼称するのに対し、相対的にキャリア濃度の低い材料の導電型をn⁻型またはp⁻型と呼称する。

20

【0030】

シリコン半導体層110上に形成された透光性薄膜150は、反射防止膜として作用する。透光性薄膜150には、透光性誘電体膜や、透光性導電膜などを用いることができる。反射防止膜を設けることで、受光面における光の反射損失を低減することができる。なお、透光性薄膜150は必要に応じてもうければよい。

【0031】

また、図4に示すように、シリコン半導体層110と透光性薄膜150との間に、パッシベーション層160を設けてもよい。パッシベーション層160にはシリコンの酸化膜や窒化膜などの絶縁膜を用いることができる。パッシベーション層160を設けることで、シリコン半導体層110の表面欠陥を低減させることができ、光電変換装置の電気特性を向上させることができる。なお、透光性薄膜150を設けずにパッシベーション層160を反射防止膜として用いてもよい。

30

【0032】

また、図5に示すように、シリコン半導体層110の一部がn⁺型領域110aであり、その他の部分がn⁻型領域110bであって、n⁺型領域110aと第1の電極170が接触している構造であってもよい。このような構造にすることによって、シリコン半導体層110の全体における膜中欠陥および表面欠陥の絶対量を低減することができる。光電変換装置の電気特性を向上させることができる。

40

【0033】

なお、図1、図2、図3、図4および図5のそれぞれの構成を任意に複合した構成の光電変換装置としてもよい。

【0034】

また、本発明の一態様における光電変換装置は、図9、図10に示す構成としてもよい。図9の光電変換装置は、一導電型を有するシリコン基板100と、該シリコン基板の表面に形成された酸化物半導体層130と、該シリコン基板の裏面に形成されたシリコン基板100と同じ導電型を有し、該シリコン基板よりもキャリア濃度が高い第1の不純物領域220と、該シリコン基板とは逆の導電型を有する第2の不純物領域230と、絶縁層260と、酸化物半導体層130上に形成された透光性薄膜150と、第1の不純物領域2

50

20に接する第1の電極270と、第2の不純物領域230に接する第2の電極290を含んで構成される。すなわち、裏面にのみに電極、および不純物領域を設けたバックコンタクト構造である。なお、シリコン基板100の導電型はp型、n型のどちらであってもよい。また、透光性薄膜150は反射防止膜として機能し、必要に応じて設ければよい。

【0035】

シリコン基板100の表面に設けられた酸化物半導体層130は、該シリコン基板と接続された付近のバンドをベンディングすることや、酸化物半導体層130が電位障壁になり、キャリアの再結合を抑制する作用を有する。また、酸化物半導体層130とシリコン基板100の界面を反応させてシリコン酸化膜を設けてもよい。シリコン酸化膜が界面に介在することにより、より高い電位障壁ができ、パッシベーション効果を向上させることができる。したがって、酸化物半導体層130は、バックコンタクト構造の光電変換装置の表面側のパッシベーション膜として用いることができる。

10

【0036】

また、図10の光電変換装置は、一導電型を有するシリコン基板100と、該シリコン基板の表面に形成された該シリコン基板とは逆の導電型を有する酸化物半導体層130と、シリコン基板100と同じ導電型を有し、該シリコン基板よりもキャリア濃度が高く、該シリコン基板の裏面に形成された不純物領域240と、該シリコン基板の裏面及び該シリコン基板を貫通する開口部の壁面に形成された絶縁層260と、酸化物半導体層130上に形成された透光性薄膜150と、シリコン基板100を貫通する開口部を通じて酸化物半導体層130と接する第1の電極270と、不純物領域240に接する第2の電極290を含んで構成される。

20

【0037】

図10の構成において、酸化物半導体層130は、図9の構成と同様にシリコン基板100の表面においてキャリアの再結合を抑制する作用を有するとともに、シリコン基板100との間でpn接合を形成する接合層としても作用する。

【0038】

本発明の一態様における酸化物半導体層130には、バンドギャップが2eV以上、好ましくは2.5eV以上の遷移金属酸化物を主成分とする無機化合物を用いることができる。特に元素周期表における第4族乃至第8族に属する金属の酸化物であることが好ましい。また、酸化物半導体層130中のキャリア濃度は、シリコン基板100中のキャリア濃度と同じかあるいはそれより低くてもよい。例えば、上記酸化物半導体層130中のキャリア濃度は、上記シリコン基板100中のキャリア濃度の半分以下でもよい。

30

【0039】

具体的に上記金属酸化物としては、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化クロム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化マンガン、酸化レニウムなどを用いることができる。中でも特に、酸化モリブデンは大気中でも安定であり、吸湿性が低く、扱いやすいため好ましい。

【0040】

また、上記金属酸化物に不純物を添加することにより、導電型を変化させることができる。また、上記金属酸化物は、故意に不純物を添加しない場合においても、金属酸化物中の欠陥や成膜工程中に取り込まれた微量の不純物がドナー準位またはアクセプタ準位を形成することがあるため、n型またはp型の導電性を示すことがある。

40

【0041】

または、上記金属酸化物を主成分とするものに副成分として化学組成が異なるものを混合させること、あるいは酸素欠損が存在すること、によっても、導電型を変化させることができる。

【0042】

例えば、高純度化学研究所社製三酸化モリブデン粉末(4N MOO03PB)をフルウチ化学社製タングステンポート(BB-3)に入れ、 1×10^{-4} Pa以下の真空下で、0.2 nm/秒の成膜速度でシリコン基板上に抵抗加熱蒸着を行うと、シリコン基板の導

50

電型の違いで I - V 特性の異なる素子が形成される。図 8 (A) は n 型のシリコン基板に、図 8 (B) は p 型のシリコン基板に、それぞれ上記方法で酸化モリブデン膜を形成した素子の I - V 特性である。図 8 (A) は整流性を示し、図 8 (B) はオーム性を示していることから、図 8 (A) の特性を示す素子は p - n 接合が形成されているといえる。したがって、上記方法で成膜した酸化モリブデン膜は、n 型のシリコンとのヘテロ接合においてのみ整流性を示すことから、高濃度のキャリアを有する p 型の導電性を有していることがわかる。

【 0 0 4 3 】

なお、上記蒸着法によって形成した酸化モリブデン膜の電気伝導度は、 $1 \times 10^{-6} \sim 3.8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ (暗伝導度)、屈折率 $1.6 \sim 2.2$ (波長 550 nm)、消衰係数 $6 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-3}$ (波長 550 nm)、 $T a u c$ プロットから求めた光学バンドギャップは、 $2.8 \sim 3 \text{ eV}$ である。

10

【 0 0 4 4 】

また、上記金属酸化物はパッシベーション効果が高く、シリコン表面の欠陥を低減させることができ、キャリアのライフタイムを向上させることができる。

【 0 0 4 5 】

例えば、酸化モリブデンを抵抗率約 $9 \cdot \text{cm}$ の n 型の単結晶シリコン基板の両面に成膜し、パッシベーション膜としたときの $\mu P C D$ (microwave photoconductivity decay) 法測定による実効ライフタイムは、約 $400 \mu \text{sec}$ であることが確かめられている。また、単結晶シリコン基板のバルクライフタイムを指すヨウ素アルコール溶液によるケミカルパッシベーションを行った際の n 型の単結晶シリコン基板のライフタイムも約 $400 \mu \text{sec}$ である。なお、パッシベーション膜を形成しない場合の n 型単結晶シリコン基板の実効ライフタイムは、約 $40 \mu \text{sec}$ である。

20

【 0 0 4 6 】

本発明の一態様における酸化物半導体層 130 は導電性を有するため、第 2 の電極 190 とシリコン基板 100 との接続は、酸化物半導体層 130 を介して行うことができる。したがって、シリコン基板の一方の面のほぼ全面の表面欠陥を低減することができる。また、酸化物半導体層 130 に電極接続用の開口を設ける必要がないため、作製工程を削減することもできる。

【 0 0 4 7 】

次に、図 1 に示した光電変換装置の作製方法について、図 6 および図 7 を用いて説明する。

30

【 0 0 4 8 】

本発明の一態様においてシリコン基板 100 には、単結晶シリコン基板や多結晶シリコン基板を用いることができる。これらのシリコン基板の製造方法および導電型は、特に限定されない。本実施の形態においては、MCZ (Magnetic Czochralski) 法で製造された (100) 面を表面に有する p 型の単結晶シリコン基板を用いる例を説明する。

【 0 0 4 9 】

次に、シリコン基板 100 の表裏に凹凸加工を行う (図 6 (A) 参照)。なお、ここでは上述したように (100) 面を表面に有する単結晶シリコン基板を用いる場合を例として凹凸加工の方法を説明する。シリコン基板 100 として多結晶シリコン基板を用いる場合は、ドライエッチング法や、銀などの金属触媒を利用したウエットエッチングなどを用いて凹凸加工を行えばよい。

40

【 0 0 5 0 】

初期の単結晶シリコン基板がスライス加工のみである基板の場合は、単結晶シリコン基板の表面から $10 \sim 20 \mu \text{m}$ に残留するダメージ層をウエットエッチング工程にて取り除く。エッチング液には、比較的高濃度のアルカリ溶液、例えば、 $10 \sim 50 \%$ の水酸化ナトリウム水溶液、または同濃度の水酸化カリウム水溶液を用いることができる。または、フッ酸と硝酸を混合した混酸や、それらに酢酸を混合した混酸を用いても良い。

50

【0051】

次に、ダメージ層除去後の単結晶シリコン基板表面に付着している不純物を酸洗浄で取り除く。酸としては、例えば、0.5%フッ酸と1%過酸化水素水の混合液(FPM)などを用いることができる。またはRCA洗浄などを行っても良い。なお、この酸洗浄工程は省いても良い。

【0052】

凹凸は、結晶シリコンのアルカリ溶液によるエッチングにおいて、面方位に対するエッチングレートの違いを利用して形成する。エッチング液には比較的低濃度のアルカリ溶液、例えば、1~5%の水酸化ナトリウム水溶液、または同濃度の水酸化カリウム水溶液を用いることができ、好ましくは、数%のイソプロピルアルコールを添加する。エッチング液の温度は70~90とし、30~60分間、単結晶シリコン基板をエッチング液に浸漬する。この処理により、単結晶シリコン基板表面に、微細な略四角錐状の複数の凸部、および隣接する凸部間で構成される凹部からなる凹凸を形成することができる。

10

【0053】

次に、上述の凹凸を形成するためのエッチング工程では、シリコンの表層に不均一な酸化層が形成されるため、該酸化層を取り除く。また、該酸化層にはアルカリ溶液の成分が残存しやすいため、それを取り除く目的もある。アルカリ金属、例えばNaイオンやKイオンがシリコン中に侵入するとライフタイムが劣化するため、光電変換装置の電気特性が著しく低下してしまう。なお、この酸化層を除去するには、1~5%の希フッ酸を用いれば良い。

20

【0054】

次に、フッ酸と硝酸を混合した混酸、または、それらに酢酸を混合した混酸を用いて単結晶シリコン基板の表面をエッチングし、金属成分などの不純物を除去する工程を行ってもよい。酢酸を混合することで、硝酸の酸化力を維持し、エッチング工程を安定にする効果、およびエッチングレートを一定に調整する効果が得られる。例えば、各酸の体積比率は、フッ酸(約50%)：硝酸(60%以上)：酢酸(90%以上)=1:(1.5~3):(2~4)とすることができる。なお、本明細書では、フッ酸、硝酸および酢酸の混酸液をフッ硝酸酢酸と呼ぶ。また、このフッ硝酸酢酸を用いたエッチング工程では、凸部の頂点の断面における角度を大きくする方向に変化させることから、表面積が低減し、表面欠陥の絶対量を低減することができる。なお、このフッ硝酸酢酸を用いたエッチングを行う場合は、上述の希フッ酸を用いた酸化層の除去工程を省くこともできる。ここまでの工程により、シリコン基板100である単結晶シリコン基板の表面に凹凸を形成することができる。

30

【0055】

次に、適切な洗浄の後、受光面となるシリコン基板100の一方の面側にn型の導電型を有するシリコン半導体層110を形成する(図6(B)参照)。本実施の形態において、該シリコン半導体層としては、シリコン基板100の表層にn型の導電型を付与する不純物を拡散させた領域(拡散層)を形成する例を説明する。

【0056】

n型を付与する不純物としては、リン、ヒ素、アンチモンなどがあり、例えば、シリコン基板100をオキシ塩化リン雰囲気中で800以上900以下の温度で熱処理することにより、リンをシリコン基板の表面から0.5μm程度の深さに拡散させることができる。

40

【0057】

なお、受光面とは逆側となるシリコン基板100の他方の面側に拡散層が形成されないようにするには、拡散層を形成する面とは逆側の面を無機絶縁膜などの耐熱性材料でマスクし、拡散層形成後に該マスクを取り除く工程を行えばよい。

【0058】

次に、シリコン半導体層110上に反射防止膜として透光性薄膜150を形成する(図6(C)参照)。透光性薄膜150には、例えば、インジウム錫酸化物、珪素を含むインジ

50

ウム錫酸化物、亜鉛を含む酸化インジウム、酸化亜鉛、ガリウムを含む酸化亜鉛、アルミニウムを含む酸化亜鉛、酸化錫、フッ素を含む酸化錫、アンチモンを含む酸化錫、グラフェン、酸化ニオブ、酸化チタン、フッ化マグネシウム、硫化亜鉛などの透光性導電膜や透光性誘電体膜の単層、または積層を用いればよい。該透光性導電膜および該透光性誘電体膜は、スパッタ法や蒸着法で形成することができる。また、透光性薄膜150として酸化シリコン膜や窒化シリコン膜を用いても良い。これらの膜は、プラズマCVD法等で形成することができる。

【0059】

次に、受光面とは逆側となるシリコン基板100の他方の面側に酸化物半導体層130を形成する(図7(A)参照)。該酸化物半導体層としては、前述した金属酸化物を用いることができ、ここではp型の酸化モリブデン膜を形成する例を説明する。

10

【0060】

p型の酸化モリブデン膜は、蒸着法、スパッタ法、またはイオンプレーティング法などの気相法により成膜することができる。蒸着法では、酸化モリブデン材料単体の蒸着、または酸化モリブデン材料とp型の導電性を付与する不純物を共蒸着する方法を用いればよい。共蒸着とは、一つの処理室内で複数の蒸発源から同時に蒸着を行う蒸着法である。また、スパッタ法では、酸化モリブデン、モリブデン、またはそれらにp型の導電性を付与する不純物を含む材料をターゲットとし、酸素、または酸素とアルゴンなどの希ガスとの混合ガスをスパッタガスとする方法を用いればよい。また、イオンプレーティング法では、上記スパッタ法と同様の材料を用いて、酸素を含むプラズマ中で膜を形成すればよい。

20

【0061】

本実施の形態では、酸化モリブデン材料単体を蒸着する方法を用いる。蒸着源としては、三酸化モリブデン粉末を用いることができる。三酸化モリブデン粉末の純度は、99.99%(4N)~99.9999%(6N)であることが好ましい。成膜は高真空下で行うことが好ましく、真空度が 5×10^{-3} Pa以下、より好ましくは 1×10^{-4} Pa以下で行う。

【0062】

次に、酸化物半導体層130上に第2の電極190を形成する。第2の電極190には、銀、アルミニウム、銅などの低抵抗金属を用いることができ、スパッタ法や真空蒸着法などで形成することができる。または、スクリーン印刷法を用いて、銀ペースト、銅ペースト、アルミニウムペーストなどの導電性樹脂を供給し、焼成して形成しても良い。

30

【0063】

次に、透光性薄膜150上に第1の電極170となる導電性樹脂を供給する(図7(B)参照)。第1の電極170はグリッド電極であり、銀ペースト、銅ペースト、ニッケルペースト、モリブデンペーストなどの導電性樹脂を用いて、スクリーン印刷法で供給することが好ましい。また、第1の電極170は、銀ペーストと銅ペーストを積層するなど、異なる材料の積層であっても良い。また、導電性樹脂の供給は、ディスペンス法やインクジェット法を用いてもよい。

【0064】

次に、第1の電極170となる導電性樹脂の焼成を行うことで、シリコン半導体層110と第1の電極170の接触を行う(図7(C)参照)。上述した導電性樹脂を供給した段階では、透光性薄膜150が介在しているため、導電性樹脂とシリコン半導体層110は接触していない状態であるが、焼成をすることによって導電性樹脂の導電成分が透光性薄膜150を貫通してシリコン半導体層110に接触することができる。なお、透光性薄膜150に導電性がある場合は、シリコン半導体層110と第1の電極170を直接接触させなくてもよい。

40

【0065】

なお、図2の構成の光電変換装置を形成するには、凹凸加工工程前に凹凸を形成しない面に無機材料などのレジストマスクを設ければよい。

【0066】

50

また、図3の構成の光電変換装置を形成するには、酸化物半導体層130の形成前に、受光面とは逆側となるシリコン基板100の他方の面側にp型の導電型を付与する不純物（例えば、ホウ素、アルミニウム、ガリウムなど）を拡散する工程を行えばよい。

【0067】

また、図4の構成の光電変換装置を形成するには、透光性薄膜150を形成する前にパッシベーション層160を形成すればよい。

【0068】

また、図5の構成の光電変換装置を形成するには、まず、不純物の拡散工程にてシリコン半導体層110の全体がn⁻型の導電型となるように形成し、開口部を有する透光性薄膜150を形成した後、再び不純物の拡散工程にてシリコン半導体層の一部をn⁺型領域110aとする。そして、n⁺型領域110aと接触するように第1の電極170を形成すればよい。

10

【0069】

以上により、本発明の一態様であるパッシベーション層に酸化物半導体層を用いた光電変換装置を作製することができる。

【符号の説明】

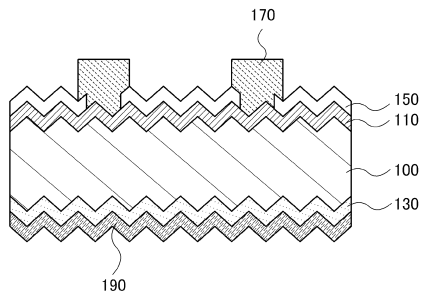
【0070】

100 シリコン基板
 110 シリコン半導体層
 110a n⁺型領域
 110b n⁻型領域
 130 酸化物半導体層
 150 透光性薄膜
 160 パッシベーション層
 170 第1の電極
 180 シリコン半導体層
 190 第2の電極
 220 第1の不純物領域
 230 第2の不純物領域
 240 不純物領域
 260 絶縁層
 270 第1の電極
 290 第2の電極

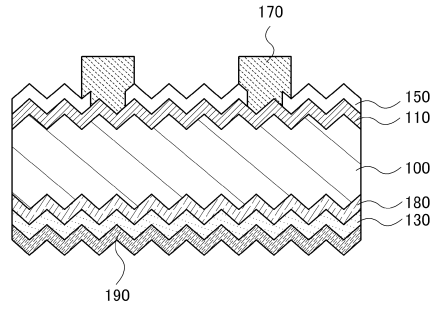
20

30

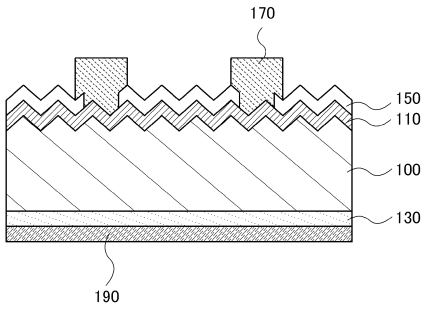
【図 1】



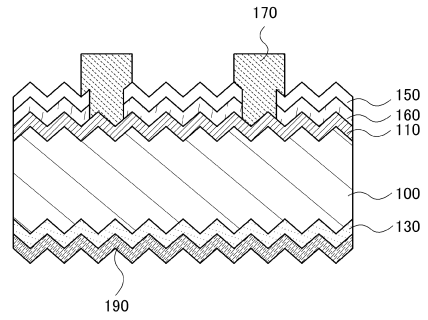
【図 3】



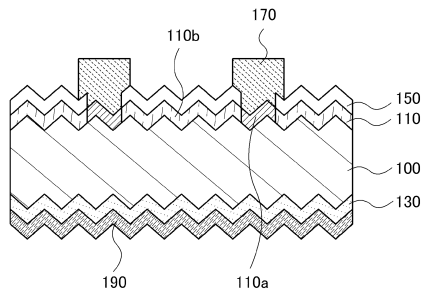
【図 2】



【図 4】

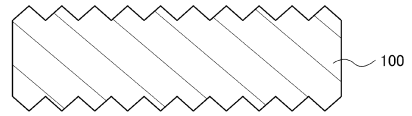


【図 5】

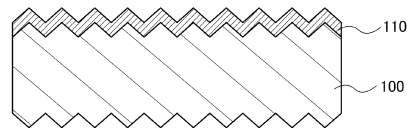


【図 6】

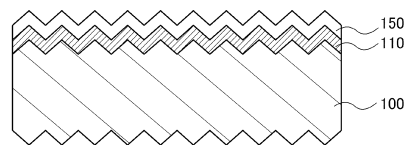
(A)



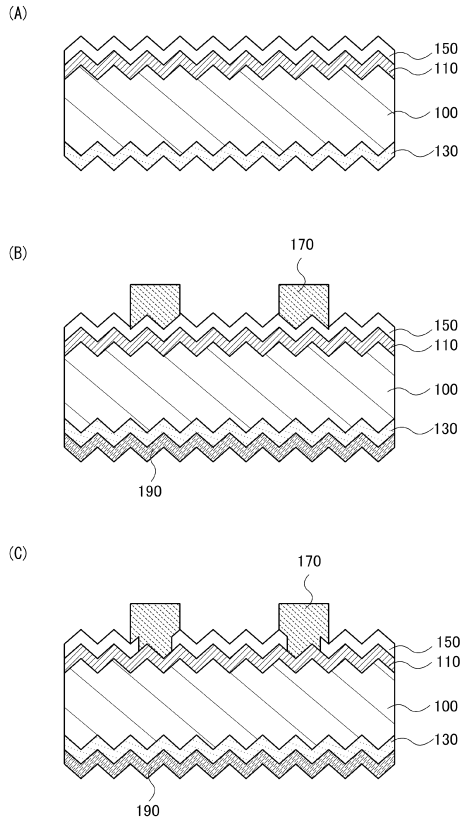
(B)



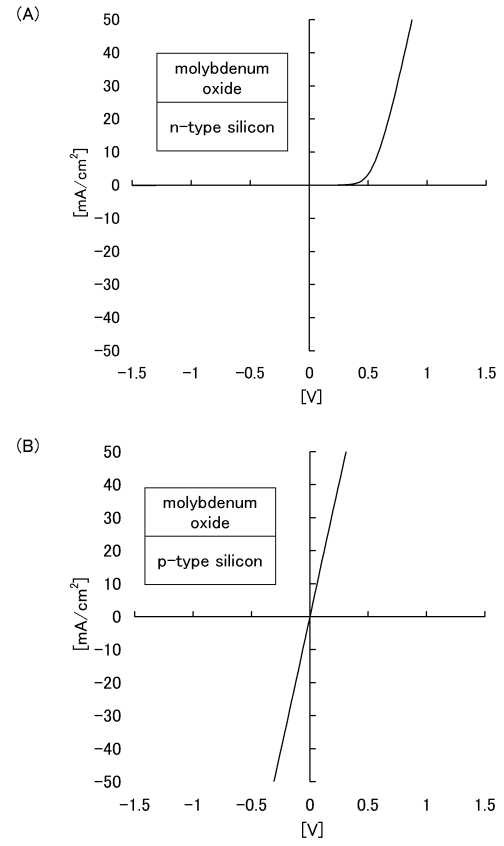
(C)



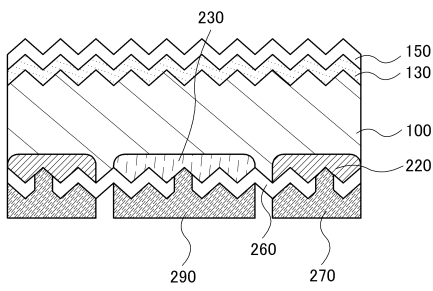
【 図 7 】



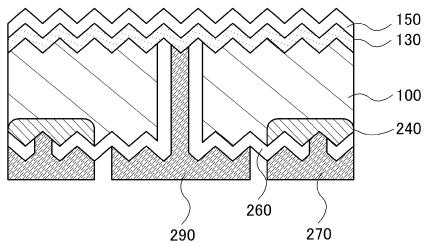
【 図 8 】



【 図 9 】



【 図 10 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2006-319335(JP,A)
国際公開第98/043304(WO,A1)
特開2008-028133(JP,A)
特開2011-146528(JP,A)
国際公開第2011/035268(WO,A2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 31/02 - 31/078、31/18 - 31/20