(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
2012 年 12 月 13 日(13.12.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/169319 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 31/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/062327

(22) 国際出願日: 2012 年 5 月 14 日(14.05.2012)

(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 2011-126232 2011 年 6 月 6 日(06.06.2011) JP
特願 2011-126233 2011 年 6 月 6 日(06.06.2011) JP
特願 2011-126234 2011 年 6 月 6 日(06.06.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋電機株式会社(SANYO Electric Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 上山 知紀(UEYAMA, Tomonori) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号 三洋電機株式会社内 Osaka (JP). 甲斐 幹英(KAI, Motohide) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号 三洋電機株式会社内 Osaka (JP). 島 正樹(SHIMA, Masaki) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号 三洋電機株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所(MIYAZAKI & METSUGI); 〒5400028 大阪府大阪市中央区常盤町１丁目３番８号 中央大通ＦＮビル Osaka (JP).

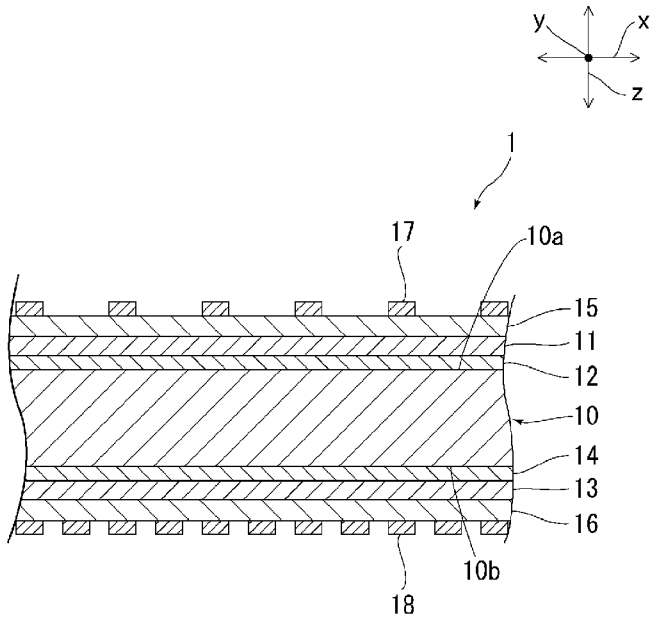
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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**: METHOD FOR MANUFACTURING SOLAR CELL

(54) 発明の名称 : 太陽電池の製造方法

[図1]



(57) **Abstract**: Provided is a method for manufacturing a solar cell having improved output characteristics. Hydrogen radical treatment, in which ions are not used, is performed to at least one of first and second semiconductor layers (11, 13).

(57) 要約: 改善された出力特性を有する太陽電池を製造し得る方法を提供する。 第１及び第２の半導体層１１，１３の少なくとも一方に、イオンを用いない水素ラジカル処理を施す。

WO 2012/169319 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 ： 太陽電池の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、太陽電池の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、例えばｎ型の半導体基板と、半導体基板の上に配されたｐ型の半導体層を有する太陽電池が知られている。このような太陽電池において、半導体層に水素を導入し、半導体層中における欠陥の密度を低減させることにより、キャリアの再結合を抑制することが知られている。また、半導体層に水素を導入し、シリコン原子に結合する水素原子量を増加させることにより、半導体層のバンドギャップエネルギーを大きくして、光吸収ロスを低減させることが知られている。

[0003] 例えば特許文献１には、半導体層に水素を導入する方法として、約１ｅＶ～約５ｋｅＶの加速電圧が加えられた電界により加速した水素イオンを半導体層に照射する方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００４－２８９０５８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 近年、太陽電池の出力特性をさらに向上したいという要望が高まってきている。

[0006] 本発明は、斯かる点に鑑みてなされたものであり、その目的は、改善された出力特性を有する太陽電池を製造し得る方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明に係る太陽電池の製造方法では、一の導電型を有する半導体基板の第１の主面上に、一の導電型を有する第１の半導体層を形成する。半導体基

板の第２の主面上に、他の導電型を有する第２の半導体層を形成する。第１及び第２の半導体層の少なくとも一方に、イオンを用いない水素ラジカル処理を施す。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、改善された出力特性を有する太陽電池を製造し得る方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図１は、第１の実施形態において製造する太陽電池の略図的断面図である。

[図2]図２は、第２の実施形態において製造する太陽電池の略図的断面図である。

[図3]図３は、半導体基板が固定されたトレイの略図的斜視図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明を実施した好ましい形態の一例について説明する。但し、下記の実施形態は、単なる例示である。本発明は、下記の実施形態に何ら限定されない。

[0011] また、実施形態等において参照する各図面において、実質的に同一の機能を有する部材は同一の符号で参照することとする。また、実施形態等において参照する図面は、模式的に記載されたものであり、図面に描画された物体の寸法の比率などは、現実の物体の寸法の比率などとは異なる場合がある。図面相互間においても、物体の寸法比率等が異なる場合がある。具体的な物体の寸法比率等は、以下の説明を参酌して判断されるべきである。

[0012] （第１の実施形態）

（太陽電池１の構成）

図１は、第１の実施形態において製造する太陽電池の略図的断面図である。まず、図１を参照しながら本実施形態において製造する太陽電池の構成について説明する。

[0013] 太陽電池１は、半導体基板１０を備えている。半導体基板１０は、例えば

、単結晶半導体基板や多結晶半導体基板により構成することができる。具体的には、半導体基板１０は、例えば、単結晶シリコン基板により構成することができる。

[0014] なお、本実施形態では、半導体基板１０の導電型がｎ型である例について説明する。但し、本発明は、これに限定されない。半導体基板１０の導電型はｐ型であってもよい。

[0015] 半導体基板１０の第１の主面１０ａの上には、半導体基板１０の導電型とは異なるｐ型半導体層１１が配されている。ｐ型半導体層１１は、例えば、ｐ型アモルファスシリコンなどのｐ型非単結晶シリコン系半導体などにより構成することができる。ｐ型半導体層１１は、水素を含んでいることが好ましい。ｐ型半導体層１１の厚みは、例えば、３ｎｍ～２０ｎｍであることが好ましく、５ｎｍ～１５ｎｍであることがより好ましい。

[0016] 半導体基板１０の第１の主面１０ａとｐ型半導体層１１との間には、ｉ型半導体層１２が配されている。ｉ型半導体層１２は、例えば、ｉ型アモルファスシリコンなどの実質的に真性な非単結晶シリコン系半導体などにより構成することができる。ｉ型半導体層１２は、水素を含んでいることが好ましい。ｉ型半導体層１２の厚みは、実質的に発電に寄与しない程度であることが好ましい。ｉ型半導体層１２の厚みは、例えば、３ｎｍ～１５ｎｍであることが好ましく、５ｎｍ～１０ｎｍであることがより好ましい。

[0017] 一方、半導体基板１０の第２の主面１０ｂの上には、半導体基板１０の導電型と同じであるｎ型半導体層１３が配されている。ｎ型半導体層１３は、例えばｎ型アモルファスシリコンなどのｎ型非単結晶シリコン系半導体などにより構成することができる。ｎ型半導体層１３は、水素を含んでいることが好ましい。ｎ型半導体層１３の厚みは、例えば、３ｎｍ～２５ｎｍであることが好ましく、５ｎｍ～１５ｎｍであることがより好ましい。

[0018] 半導体基板１０の第２の主面１０ｂとｎ型半導体層１３との間には、ｉ型半導体層１４が配されている。ｉ型半導体層１４は、例えば、ｉ型アモルファスシリコンなどの実質的に真性な非単結晶シリコン系半導体などにより構

成することができる。ｉ型半導体層１４の厚みは、実質的に発電に寄与しない程度であることが好ましい。ｉ型半導体層１４は、水素を含んでいることが好ましい。ｉ型半導体層１４の厚みは、例えば、３ｎｍ～１５ｎｍであることが好ましく、５ｎｍ～１０ｎｍであることがより好ましい。

[0019] 半導体層１１，１３の上には、透明導電性酸化物（Ｔｒａｎｓｐａｒｅｎｔ Ｃｏｎｄｕｃｔｉｖｅ Ｏｘｉｄｅ：ＴＣＯ）層１５，１６が配されている。ＴＣＯ層１５の上には、ｐ側電極１７が配されている。このｐ側電極１７により正孔が収集される。一方、ＴＣＯ層１６の上には、ｎ側電極１８が配されている。このｎ側電極１８により電子が収集される。

[0020] （太陽電池１の製造方法）

次に、太陽電池１の製造方法の一例について説明する。

[0021] まず、半導体基板１０の上に、ｉ型半導体層１２，１４を形成する。次に、ｉ型半導体層１２の上にｐ型半導体層１１を形成すると共に、ｉ型半導体層１４の上にｎ型半導体層１３を形成する。ｉ型半導体層１２，１４並びにｐ型半導体層１１及びｎ型半導体層１３の形成は、例えば、ＣＶＤ（Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｖａｐｏｒ Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）法等の蒸着法やスパッタリング法により行うことができる。

[0022] 次に、ｐ型半導体層１１及びｎ型半導体層１３の少なくとも一方に、減圧容器内にて、イオンを用いない水素ラジカル処理を施す。具体的には、イオンを用いない水素ラジカル処理を、リモートプラズマ法や、触媒化学気相成長（Ｃａｔａｌｙｔｉｃ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｖａｐｏｒ Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ：Ｃａｔ－ＣＶＤ）法、ホットワイヤー法等により行う。これによりｐ型半導体層１１及びｎ型半導体層１３を改質する。具体的には、ｐ型半導体層１１及びｎ型半導体層１３に含まれる水素の結合状態などを改質する。なお、この改質工程において、ｐ型半導体層１１及びｎ型半導体層１３に水素を導入してもよい。すなわち、この改質工程は、ｐ型半導体層１１及びｎ型半導体層１３における水素濃度を高める工程であってもよい。

[0023] なお、上記改質工程は、ｐ型半導体層１１及びｎ型半導体層１３を形成し

た後に、大気に曝す前に行うことが好ましい。

[0024] 改質工程終了後、大気に曝し、その後に、半導体層１１，１３の上に、ＴＣＯ層１５，１６を形成する。ＴＣＯ層１５，１６の形成は、例えば、スパッタリング法やＣＶＤ法等の蒸着法により行うことができる。ＴＣＯ層１５，１６の形成は、有酸素雰囲気中において行ってもよい。

[0025] 最後に、ｐ側電極１７とｎ側電極１８とを形成することにより太陽電池１を完成させることができる。なお、電極１７，１８の形成は、例えば導電性ペーストの塗布や、めっき法等により行うことができる。

[0026] 上述のように、特許文献１には、半導体層に水素を導入する方法として、約１ｅＶ～約５ｋｅＶの加速電圧が加えられた電界により加速した水素イオンを半導体層に照射する方法が記載されている。本発明者らは、この水素の導入方法を鋭意研究した結果、水素導入時に照射する水素イオンにより半導体層がダメージを受けていること、そのダメージにより製造される太陽電池の出力特性が低くなっていることを見出した。その結果、半導体層に、イオンを用いない水素ラジカル処理を施すことに想到した。

[0027] 本実施形態のように半導体層１１，１３にイオンを用いない水素ラジカル処理を施して半導体層１１，１３を改質した場合は、イオンの照射により半導体層を改質する場合とは異なり、イオン照射に起因するダメージが半導体層１１，１３に発生することを抑制することができる。よって、イオンを用いない水素ラジカル処理を施す本実施形態では、半導体層１１，１３の損傷を抑制しつつ、半導体層１１，１３に含まれる水素の結合状態等を改質することができる。その結果、優れた出力特性を有する太陽電池１を製造することができる。

[0028] より優れた出力特性を有する太陽電池１を得る観点からは、半導体基板１０とは導電型が異なるｐ型半導体層１１にイオンを用いない水素ラジカル処理を施すことが好ましい。

[0029] さらに優れた出力特性を有する太陽電池１を得る観点からは、ｐ型半導体層１１とｎ型半導体層１３との両方に対して、イオンを用いない水素ラジカ

ル処理を施すことが好ましい。

[0030] また、本実施形態では、半導体層１１，１３の形成後、半導体層１１，１３をそれぞれ大気に曝す前にイオンを用いない水素ラジカル処理を行う。このため、半導体層１１，１３とＴＣＯ層１５，１６との密着性を高めることができる。これは、以下の理由によるものと考えられる。すなわち、イオンを用いない水素ラジカル処理を行うことにより、半導体層１１，１３の表面が活性化される。その状態で半導体層１１，１３を大気に曝すと、大気に曝した直後に半導体層１１，１３の表層に薄い酸化膜が形成されるものと考えられる。このため、半導体層１１，１３の表面が有機物などにより汚染されにくい。従って、半導体層１１，１３とＴＣＯ層１５，１６との密着性が高まるものと考えられる。

[0031] また、イオンを用いない水素ラジカル処理工程の後に大気に曝すことにより半導体層１１，１３の表層に自然酸化膜を形成できるため、パッシベーション特性の向上も期待できる。

[0032] なお、イオンを用いない水素ラジカル処理として例示したリモートプラズマ法は、水素ラジカルだけが基板の表面に到達できるように、磁場や電場によりイオンをプラズマ空間から分離できる装置を用いておこなう方法であればよい。

[0033] 以下、本発明の好ましい実施形態の他の例について説明する。以下の説明において、上記第１の実施形態と実質的に共通の機能を有する部材を共通の符号で参照し、説明を省略する。

[0034] （第２の実施形態）

図２は、第２の実施形態において製造する太陽電池の略図的断面図である。

[0035] 第１の実施形態では、半導体基板１０の第１の主面１０ａの上にｐ型半導体層１１が形成されている一方、第２の主面１０ｂの上にｎ型半導体層１３が形成されている太陽電池１を製造する例について説明した。但し、本発明に係る太陽電池の製造方法は、他の形態の太陽電池の製造にも適用すること

ができる。本実施形態では、裏面接合型の太陽電池の製造例について説明する。

[0036] 図２に示すように、第２の実施形態の太陽電池２では、半導体基板１０の第２の主面１０ｂの上に、ｉ型半導体層１２及びｐ型半導体層１１と、ｉ型半導体層１４及びｎ型半導体層１３との両方が形成されている。半導体基板１０の第１の主面１０ａの上には、ｉ型半導体層１９と、ｎ型半導体層２０と、反射抑制機能を兼ね備えた保護膜２１とがこの順番で形成されている。

[0037] この太陽電池２の製造に際しても、ｐ型半導体層１１及びｎ型半導体層１３の少なくとも一方に、イオンを用いない水素ラジカル処理を施す。このようにすることによって、第１の実施形態と同様に、第２の実施形態においても、優れた出力特性を有する太陽電池２を製造することができる。

[0038] 以下、本発明について、具体的な実施例に基づいて、さらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。

[0039] （実施例１）

第１の実施形態に係る太陽電池１と実質的に同様の構成を有する太陽電池を、第１の実施形態において説明した方法により、下記の条件で作製した。

[0040] 実施例１では、太陽電池の製造に際し、ｎ型半導体層１３に対して、イオンを用いない水素ラジカル処理を施した。具体的には、減圧されたＣＶＤ装置の真空容器内に水素ガスを２００ｓｃｃｍで導入し、圧力を２Ｐａ～１０Ｐａに調整した。その後、ＣＶＤ装置への投入電力を３．５ｋＷ～４．０ｋＷとして水素ラジカルを発生させ、４０秒間にわたってｎ型半導体層１３に対して水素ラジカルを照射することにより、水素ラジカル処理を行った。なお、本実施形態では、ｐ型半導体層１１に対しては水素ラジカル処理を施さなかった。

[0041] 実施例１において作製した太陽電池の開放電圧（Ｖｏｃ）、短絡電流（Ｉｓｃ）、曲線因子（Ｆ．Ｆ．）、最大出力（Ｐｍａｘ）を測定した。結果を、下記の表１に示す。

[0042] また、実施例１では、ｐ型半導体層１１は、ＣＶＤ装置の真空容器内にシラン（SiH_4）ガス１５０ｓｃｃｍと水素（H_2）ガス７５０ｓｃｃｍとジボラン（B_2H_6）５ｓｃｃｍとの混合ガスを導入し、圧力を１Ｐａ～５Ｐａに調整し、投入電力を３．５ｋＷ～４．０ｋＷとして、膜厚が５ｎｍ～１５ｎｍとなるように形成した。

[0043] また、実施例１では、ｎ型半導体層１３は、ＣＶＤ装置の真空容器内にシラン（SiH_4）ガス２００ｓｃｃｍと水素（H_2）ガス５００ｓｃｃｍとホスフィン（PH_3）５ｓｃｃｍとの混合ガスを導入し、圧力を１Ｐａ～５Ｐａに調整し、投入電力を３．５ｋＷ～４．０ｋＷとして、膜厚が５ｎｍ～１５ｎｍとなるように形成した。

[0044] （比較例１）

ｐ型半導体層１１及びｎ型半導体層１３に対してイオンを用いない水素ラジカル処理を施さなかったこと以外は実施例１と同様にして実施例１で作製した太陽電池と実質的に同様の構成を有する太陽電池を作製した。

[0045] 比較例１において作製した太陽電池の開放電圧（Ｖｏｃ）、短絡電流（Ｉｓｃ）、曲線因子（Ｆ．Ｆ．）、最大出力（Ｐｍａｘ）を測定した。結果を、下記の表１に示す。

[0046] （実施例２）

ｐ型半導体層１１及びｎ型半導体層１３に対して、実施例１で行った処理と同様のイオンを用いない水素ラジカル処理を施したこと以外は実施例１と同様にして実施例１で作製した太陽電池と実質的に同様の構成を有する太陽電池を作製した。

[0047] 実施例２において作製した太陽電池の開放電圧（Ｖｏｃ）、短絡電流（Ｉｓｃ）、曲線因子（Ｆ．Ｆ．）、最大出力（Ｐｍａｘ）を測定した。結果を、下記の表２に示す。

[0048] なお、表１及び表２に示す結果は、ｐ型半導体層１１及びｎ型半導体層１３に水素ラジカル処理を施さない比較例１の値を１００としたときの規格化値である。

[0049] [表1]

	n型半導体層への処理	Voc	Isc	F. F.	Pmax
実施例1	イオンを用いない水素ラジカル処理	100	100.1	100.3	100.2
比較例1	なし	100	100	100	100

[0050] [表2]

	p型半導体層への処理	Voc	Isc	F. F.	Pmax
実施例2	イオンを用いない水素ラジカル処理	102.6	100.2	100.4	103.2
比較例1	なし	100	100	100	100

[0051] 表１及び表２に示す結果から、ｐ型半導体層１１やｎ型半導体層１３にイオンを用いない水素ラジカル処理を施すことにより、イオンを用いない水素ラジカル処理を施さない場合や、イオンを用いた水素ラジカル処理を施した場合よりも曲線因子や最大出力などの太陽電池の出力特性を改善できることが分かる。

[0052] （第３の実施形態）

（太陽電池１の構成）

第３の実施形態において図１を第１の実施形態と共通に参照する。第３の実施形態のおける太陽電池の構成は、第１の実施形態における太陽電池の構成と同じであるので、説明を省略する。

[0053] （太陽電池１の製造方法）

次に、第３の実施形態における太陽電池１の製造方法の一例について説明する。

[0054] まず、半導体基板１０の上に、ｉ型半導体層１２，１４を形成する。ｉ型半導体層１２，１４の形成は、例えば、ＣＶＤ（Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｖａｐｏｒ Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）法やスパッタリング等の蒸着法により行うことができる。

[0055] 次に、ｉ型半導体層１２，１４の少なくとも一方に、イオンを用いない水素ラジカル処理を施す。具体的には、イオンを用いない水素ラジカル処理を、リモートプラズマ法や、触媒化学気相成長（Ｃａｔａｌｙｔｉｃ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｖａｐｏｒ Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ：Ｃａｔ－ＣＶＤ）法、ホ

ットワイヤー法等により行う。これによりｉ型半導体層１２，１４を改質する。具体的には、ｉ型半導体層１２，１４に含まれる水素の結合状態などを改質する。なお、この改質工程において、ｉ型半導体層１２，１４に水素を導入してもよい。すなわち、この改質工程は、ｉ型半導体層１２，１４における水素濃度を高める工程であってもよい。

[0056] 次に、ｉ型半導体層１２の上にｐ型半導体層１１を形成すると共に、ｉ型半導体層１４の上にｎ型半導体層１３を形成する。ｐ型半導体層１１及びｎ型半導体層１３の形成は、例えば、ＣＶＤ法やスパッタリング法等の蒸着法により行うことができる。

[0057] 次に、半導体層１１，１３の上に、ＴＣＯ層１５，１６を形成する。ＴＣＯ層１５，１６の形成は、例えば、ＣＶＤ法やスパッタリング法等の蒸着法により行うことができる。

[0058] 最後に、電極１７と電極１８とを形成することにより太陽電池１を完成させることができる。なお、電極１７，１８の形成は、例えば導電性ペーストの塗布や、めっき法等により行うことができる。

[0059] 上述のように、特許文献１には、ｉ型アモルファスシリコン層に水素を導入する方法として、約１ｅＶ～約５ｋｅＶの加速電圧が加えられた電界により加速した水素イオンをｉ型アモルファスシリコン層に照射する方法が記載されている。本発明者らは、この水素の導入方法を鋭意研究した結果、水素導入時に照射する水素イオンによりｉ型アモルファスシリコン層がダメージを受けていること、そのダメージにより製造される太陽電池の出力特性が低くなっていることを見出した。その結果、ｉ型半導体層に、イオンを用いない水素ラジカル処理を施すことに想到した。

[0060] 本実施形態のように、ｉ型半導体層１２，１４にイオンを用いない水素ラジカル処理を施してｉ型半導体層１２，１４を改質した場合は、イオンの照射によりｉ型半導体層を改質する場合とは異なり、イオン照射に起因するダメージがｉ型半導体層１２，１４に発生することを抑制することができる。よって、イオンを用いない水素ラジカル処理を施す本実施形態では、ｉ型半

導体層１２，１４の損傷を抑制しつつ、ｉ型半導体層１２，１４に含まれる水素の結合状態等を改質することができる。その結果、優れた出力特性を有する太陽電池１を製造することができる。

[0061] より優れた出力特性を有する太陽電池１を得る観点からは、ｉ型半導体層１２とｉ型半導体層１４との両方に対して、イオンを用いない水素ラジカル処理を施すことが好ましい。

[0062] 以下、本発明の好ましい実施形態の他の例について説明する。以下の説明において、上記第３の実施形態と実質的に共通の機能を有する部材を共通の符号で参照し、説明を省略する。

[0063] （第４の実施形態）

図２は、第４の実施形態において製造する太陽電池の略図的断面図である。

[0064] 第３の実施形態では、半導体基板１０の第１の主面１０ａの上にｐ型半導体層１１が形成されている一方、第２の主面１０ｂの上にｎ型半導体層１３が形成されている太陽電池１を製造する例について説明した。但し、本発明に係る太陽電池の製造方法は、他の形態の太陽電池の製造にも適用することができる。本実施形態では、裏面接合型の太陽電池の製造例について説明する。

[0065] 第４の実施形態のおける太陽電池の構成は、図２に示す第１の実施形態における太陽電池の構成と同じであるので、説明を省略する。

[0066] この太陽電池２の製造に際しても、ｉ型半導体層１２，１４の少なくとも一方にイオンを用いない水素ラジカル処理を施してｉ型半導体層１２，１４を改質する。このようにすることによって、第１の実施形態と同様に、第２の実施形態においても、優れた出力特性を有する太陽電池２を製造することができる。

[0067] 以下、本発明について、具体的な実施例に基づいて、さらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。

[0068] （実施例３）

第３の実施形態に係る太陽電池１と実質的に同様の構成を有する太陽電池を、第３の実施形態において説明した方法により、下記の条件で作製した。

[0069] 実施例３では、太陽電池の製造に際し、ｉ型半導体層１２に対して、イオンを用いない水素ラジカル処理を施した。具体的には、減圧されたＣＶＤ装置の真空容器内に水素ガスを５００ｓｃｃｍで導入し、圧力を２Ｐａ～１０Ｐａに調整した。その後、ＣＶＤ装置への投入電力を３．５ｋＷ～４．０ｋＷとして水素ラジカルを発生させ、２０秒間にわたってｉ型半導体層１２に対して水素ラジカルを照射することにより、水素ラジカル処理を行った。なお、本実施形態では、ｉ型半導体層１４に対しては水素ラジカル処理を施さなかった。

[0070] また、実施例３では、ｉ型半導体層１２は、ＣＶＤ装置の真空容器内にシラン（SiH_4）ガス２００ｓｃｃｍと水素（H_2）ガス１００ｓｃｃｍとの混合ガスを導入し、圧力を１Ｐａ～５Ｐａに調整し、投入電力を３．５ｋＷ～４．０ｋＷとして、膜厚が１０ｎｍとなるように形成した。

[0071] 実施例３において作製した太陽電池の開放電圧（Ｖｏｃ）、短絡電流（Ｉｓｃ）、曲線因子（Ｆ．Ｆ．）、最大出力（Ｐｍａｘ）を測定した。結果を、下記の表３に示す。

[0072] 比較例１において作製した太陽電池の開放電圧（Ｖｏｃ）、短絡電流（Ｉｓｃ）、曲線因子（Ｆ．Ｆ．）、最大出力（Ｐｍａｘ）を測定した。結果を、下記の表３に示す。

[0073] なお、表３に示す結果は、ｉ型半導体層１２に水素ラジカル処理を施さない比較例１の値を１００としたときの規格化値である。

[0074] [表3]

	i型半導体層への処理	Voc	Isc	F.F.	Pmax
実施例3	イオンを用いない水素ラジカル処理	100	100	101.3	101.2
比較例1	なし	100	100	100	100

[0075] 表３に示す結果から、ｉ型半導体層１２，１４にイオンを用いない水素ラ

ジカル処理を施すことにより、イオンを用いない水素ラジカル処理を施さない場合や、イオンを用いた水素ラジカル処理を施した場合よりも曲線因子や最大出力などの太陽電池の出力特性を改善できることが分かる。

[0076] （第５の実施形態）

（太陽電池１の構成）

第５の実施形態において図１を第１の実施形態と共通に参照する。第５の実施形態のおける太陽電池の構成は、第１の実施形態における太陽電池の構成と同じであるので、説明を省略する。

[0077] （太陽電池１の製造方法）

次に、太陽電池１の製造方法の一例について説明する。

[0078] （第１の固定工程）

まず、図３に示すように、複数の半導体基板１０をトレイ２０に固定する。トレイ２０は、例えばＳＵＳ等からなる板状体により構成することができる。複数の半導体基板１０の固定は、例えば、このトレイ２０及び図示しないマスクを用いて半導体基板１０の各周縁部を、半導体基板１０の表面側及び裏面側のそれぞれから押さえることにより行うことができる。

[0079] （半導体層形成工程）

次に、トレイ２０に固定された複数の半導体基板１０の上に、ｉ型半導体層１４、ｎ型半導体層１３を形成する。その後、複数の半導体基板１０のｎ型半導体層１３を形成した面の反対に、ｉ型半導体層１２、ｐ型半導体層１１を形成する。ｉ型半導体層１２，１４並びにｐ型半導体層１１及びｎ型半導体層１３の形成は、例えば、ＣＶＤ（Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｖａｐｏｒ　Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）法や、スパッタリング法等の蒸着法により行うことができる。

[0080] （照射工程）

次に、半導体層１１～１４が形成された複数の半導体基板１０が固定された状態で、トレイ２０に水素ラジカル及び水素イオンのうちの少なくとも一方を照射する。

[0081] （取り外し工程）

次に、複数の半導体基板１０をトレイ２０から取り外す。

[0082] （透明導電性酸化物（ＴＣＯ）層形成工程）

次に、ＴＣＯ層１５，１６を形成する。ＴＣＯ層１５，１６の形成は、例えば、スパッタリング法やＣＶＤ法等の蒸着法により行うことができる。

[0083] なお、このＴＣＯ層形成工程は、取り外し工程の前に行ってもよい。すなわち、トレイ２０に複数の半導体基板１０が固定された状態でＴＣＯ層形成工程を行ってもよい。

[0084] （電極形成工程）

次に、電極１７と電極１８とを形成することにより太陽電池１を完成させることができる。なお、電極１７，１８の形成は、例えば導電性ペーストの塗布や、めっき法等により行うことができる。

[0085] （第２の固定工程）

取り外し工程の後に、取り外し工程において半導体基板１０が取り外されたトレイ２０に、半導体層１１～１４が形成されていない新たな半導体基板１０を固定する。

[0086] 本実施形態では、第２の固定工程、半導体層形成工程、照射工程、取り外し工程、ＴＣＯ層形成工程及び電極形成工程を繰り返し行うことにより、複数の太陽電池１を製造していく。

[0087] このように、第５の実施形態では、ドーパントがドープされた半導体層を形成する半導体層形成工程の後に、トレイ２０に水素ラジカル及び水素イオンのうちの少なくとも一方を照射する照射工程を行う。このため、改善された出力特性を有する複数の太陽電池１を効率的に製造することができる。これは、以下の理由によるものと考えられる。すなわち、ドーパントがドープされた半導体層であるｐ型半導体層やｎ型半導体層を半導体基板の上に形成する工程においては、ドーパントがドープされた半導体層がトレイ及び図示しないマスクの上にも形成される。このため、このトレイを再利用した場合、ｉ型半導体層を形成する際に、トレイの上に形成されたドーパントを含む

半導体層のドーパントがｉ型半導体層内にドープされてしまう。その結果、製造される太陽電池の出力特性が低くなってしまう。それに対して、本実施形態のように、トレイに水素ラジカル及び水素イオンのうちの少なくとも一方を照射した場合は、この照射工程においてトレイ上に形成された半導体層からドーパントを放出させることができる。よって、トレイの上に形成された半導体層におけるドーパント濃度を低くすることができる。従って、トレイを再利用した場合であっても、ｉ型半導体層に、トレイの上に形成された半導体層中に含まれていたドーパントがドープされることを抑制することができる。その結果、優れた出力特性を有する太陽電池を製造することができるものと考えられる。

[0088] また、第５の実施形態では、取り外し工程の前に、照射工程を行う。このため、半導体層１１，１３にも水素ラジカル及び水素イオンの少なくとも一方が照射される。これにより、半導体層１１，１３が改質される。具体的には、半導体層１１，１３に含まれる水素の結合状態などが改質される。従って、より優れた出力特性を有する太陽電池１を製造することができる。

[0089] さらに優れた出力特性を有する太陽電池を得る観点からは、照射工程は、イオンを用いない水素ラジカル処理を半導体層１１，１３に施す工程であることが好ましい。この場合にさらに優れた出力特性を有する太陽電池が得られる理由は、半導体層１１，１３の水素イオンによる損傷を抑制できるためであると考えられる。なお、イオンを用いない水素ラジカル処理は、リモートプラズマ法や、触媒化学気相成長（Ｃａｔａｌｙｔｉｃ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｖａｐｏｒ　Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ：Ｃａｔ－ＣＶＤ）法、ホットワイヤー法等により行うことができる。

[0090] また、取り外し工程の前に照射工程を行うことにより、半導体層１１，１３とＴＣＯ層１５，１６とのオーミック性を改善することができる。よって、さらに優れた出力特性を有する太陽電池を得ることができる。これは、照射工程においてトレイ２０の上に形成された半導体層から放出されたドーパントが半導体層１１，１３の表面に付着し、半導体層１１，１３の表層のド

ーパント濃度が高くなるためであると考えられる。

[0091] なお、本発明の太陽電池の製造方法は、ｉ型半導体層と、ドーパントがドープされた半導体層とを有する太陽電池であれば、どのような太陽電池にも適用することができる。本発明の太陽電池の製造方法は、例えば、裏面接合型の太陽電池にも適用可能であるし、薄膜太陽電池にも適用可能である。

[0092] 上記第５の実施形態では、取り外し工程を照射工程の後に行う例について説明したが、取り外し工程を照射工程に先だって行ってもよい。

[0093] また、ドーパントがドープされた半導体層が複数存在する場合は、少なくとも一つのドーパントがドープされた半導体層を形成した後に照射工程を行えばよく、すべてのドーパントがドープされた半導体層を形成した後に照射工程を行う必要は必ずしもない。

[0094] 本発明において、基板は、半導体基板に限定されない。

[0095] 以下、本発明について、具体的な実施例に基づいて、さらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。

[0096] （実施例４）

上記第５の実施形態に係る太陽電池１と実質的に同様の構成を有する太陽電池を、上記実施形態において説明した方法により、下記の条件で複数作製した。具体的には、本実施例では、ｎ型半導体層１３を形成した後に、ｐ型半導体層１１を形成した。その後、照射工程を行った。

[0097] 具体的には、減圧されたＣＶＤ装置の真空容器内に水素ガスを２００ｓｃｍで導入し、圧力を２Ｐａ～１０Ｐａに調整した。その後、ＣＶＤ装置への投入電力を３．５ｋＷ～４．０ｋＷとして水素ラジカルを発生させ、４０秒間にわたってｐ型半導体層１１に対して水素ラジカルを照射することにより、水素ラジカル処理を行った。

[0098] 実施例４において、第２の固定工程を行った後に作製された太陽電池の開放電圧（Ｖｏｃ）、短絡電流（Ｉｓｃ）、曲線因子（Ｆ．Ｆ．）、最大出力（Ｐｍａｘ）を測定した。結果を、下記の表４に示す。

[0099] また、実施例４では、ｐ型半導体層１１は、ＣＶＤ装置の真空容器内にシラン（SiH_4）ガス１５０ｓｃｃｍと水素（H_2）ガス７５０ｓｃｃｍとジボラン（B_2H_6）５ｓｃｃｍとの混合ガスを導入し、圧力を１Ｐａ～５Ｐａに調整し、投入電力を３．５ｋＷ～４．０ｋＷとして、膜厚が５ｎｍ～１５ｎｍとなるように形成した。

[0100] （実施例５）

ｎ型半導体層１３を形成した後に照射工程を行い、ｐ型半導体層１１を形成し、その後照射工程を行わなかったこと以外は、実施例４と同様にして太陽電池を複数作製した。

[0101] 実施例５において、第２の固定工程を行った後に作製された太陽電池の開放電圧（Ｖｏｃ）、短絡電流（Ｉｓｃ）、曲線因子（Ｆ．Ｆ．）、最大出力（Ｐｍａｘ）を測定した。結果を、下記の表４に示す。

[0102] 比較例１において、第２の固定工程を行った後に作製された太陽電池の開放電圧（Ｖｏｃ）、短絡電流（Ｉｓｃ）、曲線因子（Ｆ．Ｆ．）、最大出力（Ｐｍａｘ）を測定した。結果を、下記の表４に示す。なお、表４に示す結果は、比較例１の値を１００とした規格化値である。

[0103] [表4]

	Voc	Isc	F.F.	Pmax
実施例 4	0.999	1.001	1.003	1.002
実施例 5	1.026	1.002	1.004	1.032
比較例 1	100	100	100	100

[0104] 表４に示す結果から、半導体層形成工程の後に照射工程を行うことにより、優れた出力特性を有する太陽電池を製造できることが分かる。

符号の説明

[0105] １，２…太陽電池

１０…半導体基板

１０ａ…第１の主面

１０ｂ…第２の主面

１１…ｐ型半導体層

１２，１４…ｉ型半導体層

１３…ｎ型半導体層

１５，１６…ＴＣＯ層

１７…ｐ側電極

１８…ｎ側電極

２０…トレイ

請求の範囲

[請求項1] 一の導電型を有する半導体基板の第１の主面上に、一の導電型を有する第１の半導体層を形成する工程と、

前記半導体基板の第２の主面上に、他の導電型を有する第２の半導体層を形成する工程と、

前記第１及び第２の半導体層の少なくとも一方に、イオンを用いない水素ラジカル処理を施す工程と、

を備える、太陽電池の製造方法。

[請求項2] 前記イオンを用いない水素ラジカル処理を、リモートプラズマ法、触媒化学気相成長法、及びホットワイヤー法の少なくともひとつにより行う、請求項１に記載の太陽電池の製造方法。

[請求項3] 前記第１の半導体層を形成する工程は、

前記半導体基板の前記第１の主面上に、実質的に真性なｉ型非単結晶シリコン系半導体層を形成する工程と、

前記ｉ型非単結晶シリコン系半導体層上に、一の導電型の非単結晶シリコン系半導体層を形成する工程と、

を有し、

前記イオンを用いない水素ラジカル処理を、前記一の導電型の非単結晶シリコン系半導体層の表面に施す、請求項１または２に記載の太陽電池の製造方法。

[請求項4] 前記第２の半導体層を形成する工程は、

前記半導体基板の前記第２の主面上に、実質的に真性なｉ型非単結晶シリコン系半導体層を形成する工程と、

前記ｉ型非単結晶シリコン系半導体層上に、他の導電型の非単結晶シリコン系半導体層を形成する工程と、

を有し、

前記イオンを用いない水素ラジカル処理を、前記他の導電型の非単結晶シリコン系半導体層の表面に施す、請求項１～３のいずれか一項

に記載の太陽電池の製造方法。

[請求項5] 前記水素ラジカル処理を施す工程の後に、前記半導体基板を大気に曝す工程と、

前記第１及び第２の半導体層のうちの少なくとも一方の上に、透明導電性酸化物層を形成する工程と、

をさらに備える、請求項３または４に記載の太陽電池の製造方法。

[請求項6] 一の導電型を有する半導体基板の第１の主面上に、実質的に真性な第１のｉ型半導体層を形成する工程と、

前記第１のｉ型半導体層の上に、一の導電型を有する第１の半導体層を形成する工程と、

前記半導体基板の第２の主面上に、実質的に真性な第２のｉ型半導体層を形成する工程と、

前記第２のｉ型半導体層の上に、他の導電型を有する第２の半導体層を形成する工程と、を備え、

前記第１のｉ型半導体層を形成する工程または前記第２のｉ型半導体層を形成する工程の後に、イオンを用いない水素ラジカル処理を前記第１及び第２のｉ型半導体層の少なくとも一方に対して施す工程をさらに備える、太陽電池の製造方法。

[請求項7] 前記イオンを用いない水素ラジカル処理を、リモートプラズマ法、触媒化学気相成長法及びホットワイヤー法の少なくともひとつにより行う、請求項６に記載の太陽電池の製造方法。

[請求項8] 前記第１のｉ型半導体層、前記第１の半導体層、前記第２のｉ型半導体層及び前記第２の半導体層の少なくともひとつは、水素を含む非単結晶シリコン系半導体からなる、請求項６または７に記載の太陽電池の製造方法。

[請求項9] 基板と、前記基板の上に配された実質的に真性なｉ型半導体層と、前記基板の上に配されたドーパントがドープされた半導体層とを備える太陽電池を複数製造する方法であって、

前記基板をトレイに固定する第１の固定工程と、

前記トレイに固定された前記基板の上に、前記ｉ型半導体層を形成し、その後、前記ドーパントがドープされた半導体層を形成する半導体層形成工程と、

前記半導体層形成工程の後に、前記トレイに水素ラジカル及び水素イオンのうちの少なくとも一方を照射する照射工程と、

前記照射工程に先立って、または前記照射工程の後に前記基板を前記トレイから取り外す取り外し工程と、

前記取り外し工程において前記基板が取り外されたトレイに新たな前記基板を固定する第２の固定工程と、

を備え、

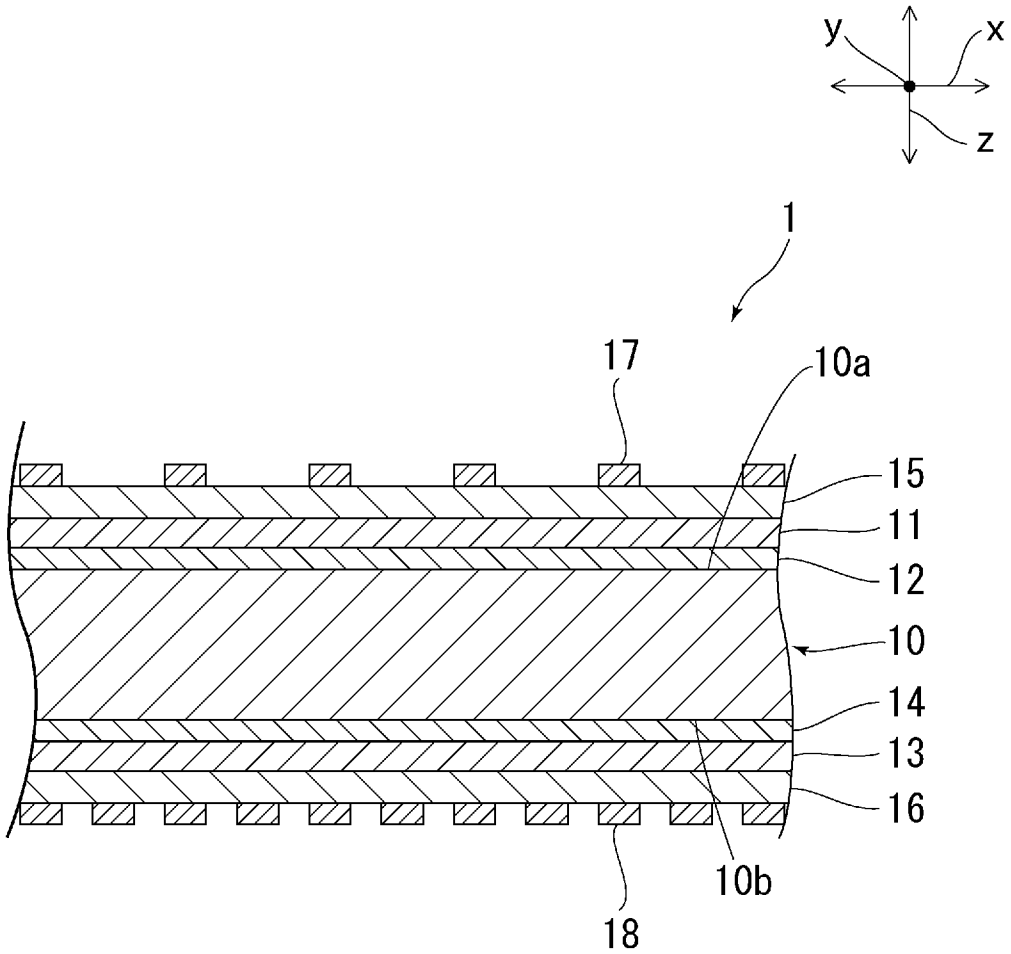
前記第２の固定工程、前記半導体層形成工程、前記照射工程及び前記取り外し工程を複数回繰り返して行う、太陽電池の製造方法。

[請求項10] 前記取り外し工程を行う前に、前記照射工程を行う、請求項９に記載の太陽電池の製造方法。

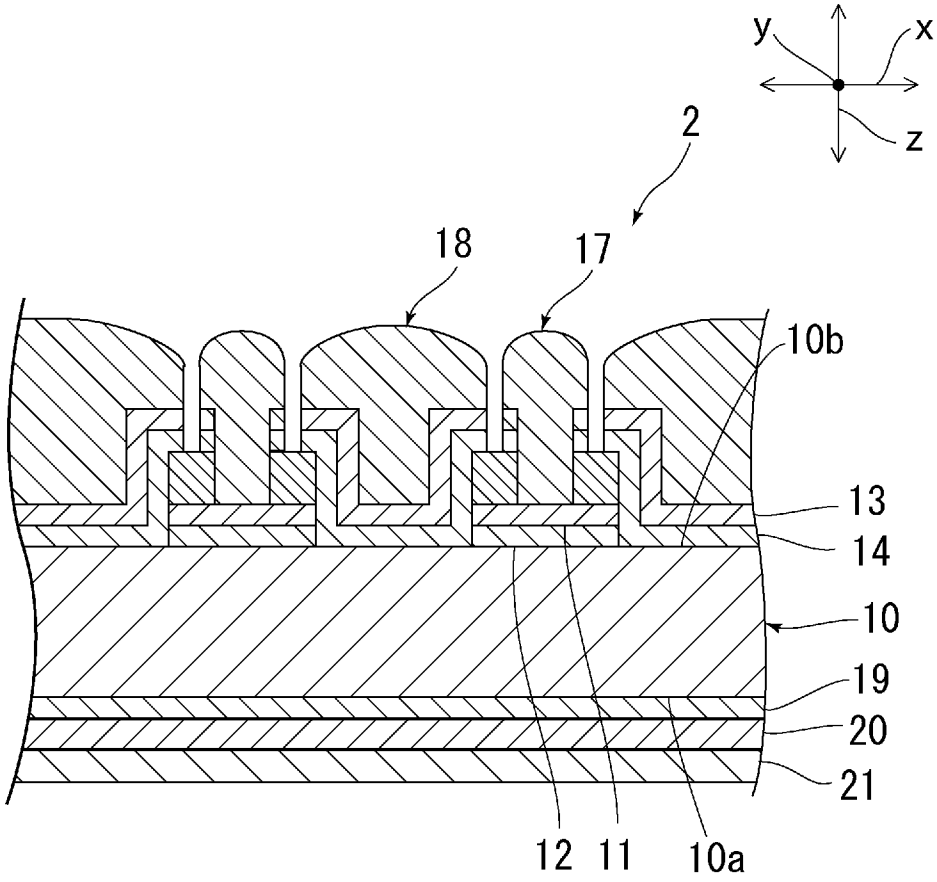
[請求項11] 前記照射工程の後に、前記ドーパントがドープされた半導体層の上に、透明導電層を形成する工程をさらに備える、請求項１０に記載の太陽電池の製造方法。

[請求項12] 前記太陽電池は、一の導電型を有し、前記基板を構成している半導体基板と、前記半導体基板の上に配されており、一の導電型を有し、前記ドーパントがドープされた半導体層を構成している第１の半導体層と、前記半導体基板の上に配されており、他の導電型を有し、前記ドーパントがドープされた半導体層を構成している第２の半導体層と、前記半導体基板と前記第１の半導体層との間に配された第１の実質的に真性なｉ型半導体層と、前記半導体基板と前記第２の半導体層との間に配された第２の実質的に真性なｉ型半導体層とを備える、請求項９～１１のいずれか一項に記載の太陽電池の製造方法。

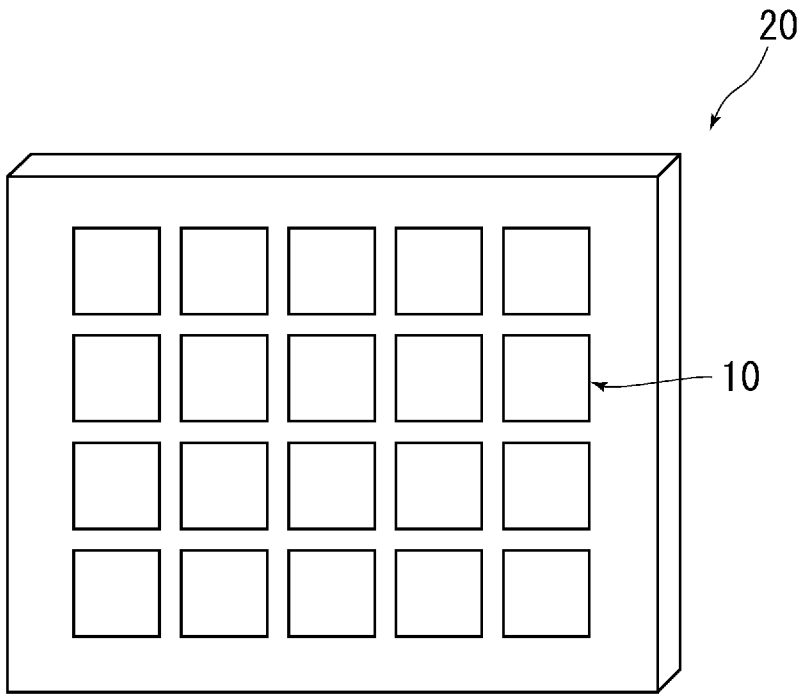
[図1]


y
x
z
1
17
10a
15
11
12
10
14
13
16
10b
18

[図2]


y
x
z
2
18
17
10b
13
14
10
19
20
21
12
11
10a

[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/062327

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 2005-154795 A (Sharp Corp.), 16 June 2005 (16.06.2005), claim 2; paragraphs [0021], [0036], [0044] to [0055] (Family: none)	1,2 3-12
Y	JP 2004-289058 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 14 October 2004 (14.10.2004), entire text; all drawings (Family: none)	3-12

☐ 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 07 August, 2012 (07.08.12)	Date of mailing of the international search report 21 August, 2012 (21.08.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０６２３２７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

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（ＩＰＣ））

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 2005-154795 A（シャープ株式会社）2005.06.16,【請求項２】,【００２１】,【００３６】,【００４４】－【００５５】（ファミリーなし）	１，２ ３－１２
Y	JP 2004-289058 A（三洋電機株式会社）2004.10.14, 全文, 全図（ファミリーなし）	３－１２

☐　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の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	国際調査報告の発送日
０７．０８．２０１２	２１．０８．２０１２

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　２Ｋ　９１２０
瀬川　勝久
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２５５