

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6426486号
(P6426486)

(45) 発行日 平成30年11月21日 (2018.11.21)

(24) 登録日 平成30年11月2日 (2018.11.2)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 31/0216 (2014.01)

H O 1 L 31/04 2 4 0

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2015-15483 (P2015-15483)
 (22) 出願日 平成27年1月29日 (2015.1.29)
 (65) 公開番号 特開2016-139762 (P2016-139762A)
 (43) 公開日 平成28年8月4日 (2016.8.4)
 審査請求日 平成29年9月25日 (2017.9.25)

(出願人による申告) 平成26年度、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構、太陽エネルギー技術研究開発 太陽光発電システム次世代高性能技術の開発 極限シリコン結晶太陽電池の研究開発 (次世代超薄型高効率結晶シリコン太陽電池) 委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(73) 特許権者 000006633
 京セラ株式会社
 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
 (72) 発明者 高橋 宏明
 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
 京セラ株式会社内
 (72) 発明者 手島 良太
 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
 京セラ株式会社内
 審査官 竹村 真一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 太陽電池素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1表面を有するn型半導体領域と第2表面を有するp型半導体領域とを備えたシリコン基板に対して、前記第1表面および前記第2表面に酸化物を含むパッシベーション膜を形成するパッシベーション膜形成工程と、

前記パッシベーション膜のうち前記第2表面上に位置する部分に保護膜を形成する保護膜形成工程と、

前記パッシベーション膜および前記保護膜を貫通する貫通部を形成する貫通部形成工程と、

前記貫通部を形成することによって前記シリコン基板の表面に生成された酸化膜および前記パッシベーション膜のうち前記第1表面上に位置する部分を除去する酸化膜除去工程と、

前記貫通部に電極を形成する電極形成工程と、を備えた太陽電池素子の製造方法。

【請求項2】

前記酸化膜除去工程において前記第1表面に形成された前記パッシベーション膜を除去した後に、前記第1表面に窒化シリコンを含む反射防止膜を形成する反射防止膜形成工程をさらに備える、請求項1に記載の太陽電池素子の製造方法。

【請求項3】

前記電極形成工程は、前記貫通部内に位置する前記第2表面に高濃度ドーブ層を形成する工程を含む、請求項1または請求項2に記載の太陽電池素子の製造方法。

10

20

【請求項 4】

前記酸化膜除去工程は、フッ化水素水溶液中に前記シリコン基板を浸漬することによって行なう、請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載の太陽電池素子の製造方法。

【請求項 5】

前記貫通部形成工程は、前記パッシベーション膜および前記保護膜にレーザーを照射することによって行なう、請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載の太陽電池素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は太陽電池素子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

結晶シリコン基板を用いた高効率の太陽電池素子として、PERC (Passivated Emitter and Rear Cell) 構造が研究されている (例えば、特許文献 1、2 参照)。PERC 構造では、シリコン基板の一表面に酸化膜、窒化膜などの絶縁膜またはそれらの積層膜からなるパッシベーション膜と、パッシベーション膜上に配置された電極とを備えている。このパッシベーション膜には、例えばレーザー照射などの方法でコンタクトホールとなる貫通部が形成されている。そして、パッシベーション膜の上に、アルミニウムペーストなどを塗布、焼成することによって、この貫通部を通じてシリコン基板と電氣的に接続する電極が形成される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2012 - 253356 号公報

【特許文献 2】特開 2005 - 150609 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

上述の貫通部の下部に位置するシリコン基板上には、レーザー照射による貫通部形成時における熱などによって酸化膜が生成され得る。このような酸化膜が生成されると、貫通部に形成された電極とシリコン基板の接触抵抗が増大し、太陽電池素子の光電変換効率が低下する場合があった。

【0005】

本発明の 1 つの目的は、光電変換効率の低下を低減した太陽電池素子の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の実施形態に係る太陽電池素子の製造方法は、第 1 表面を有する n 型半導体領域と第 2 表面を有する p 型半導体領域とを備えたシリコン基板に対して、前記第 1 表面および前記第 2 表面に酸化物を含むパッシベーション膜を形成するパッシベーション膜形成工程と、前記パッシベーション膜のうち前記第 2 表面上に位置する部分に保護膜を形成する保護膜形成工程と、前記パッシベーション膜および前記保護膜を貫通する貫通部を形成する貫通部形成工程と、前記貫通部を形成することによって前記シリコン基板の表面に生成された酸化膜および前記パッシベーション膜のうち前記第 1 表面上に位置する部分を除去する酸化膜除去工程と、前記貫通部に電極を形成する電極形成工程と、を備える。

【発明の効果】

【0007】

本実施形態に係る太陽電池素子の製造方法によれば、貫通部の形成によってシリコン基板の表面に生成された酸化膜を除去する酸化膜除去工程を備えたことによって、高効率の

10

20

30

40

50

太陽電池素子を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】図1は、本発明の実施形態に係る太陽電池素子の第1主面側の外観を模式的に示す平面図である。

【図2】図2は、本発明の実施形態に係る太陽電池素子の第2主面側の外観を模式的に示す平面図である。

【図3】図3は、図1のx-x線における切断面を模式的に示す端面図である。

【図4】図4(a)~(d)は、本発明の実施形態に係る太陽電池素子の製造方法を説明するための断面模式図である。

【図5】図5(a)~(d)は、本発明の実施形態に係る太陽電池素子の製造方法を説明するための断面模式図である。

【図6】図6(a),(b)は、図5(a)のA部を拡大した断面模式図であり、(a)は貫通部形成工程後の状態を示し、(b)は酸化膜除去工程後の状態を示すものである。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明の実施形態について図面を参照して説明する。まず、本発明の実施形態に係る太陽電池素子の製造方法で製造される太陽電池素子の一例について図1乃至図3を参照して説明する。

【0010】

<太陽電池素子>

太陽電池素子10は、図1乃至図3に示すように、主として光が入射する受光面である第1主面10aと、この第1主面10aの反対側に位置する第2主面10bとを有する。

【0011】

また、太陽電池素子10に用いられるシリコン基板1は、第1主面10aに対応する第1表面1aと、この第1表面1aの反対側に位置する第2表面1bとを有する。また、シリコン基板1は、図3に示すように、第2表面2a側に位置する一導電型（例えばp型半導体）の半導体領域である第1半導体層2と、第1半導体層2における第1表面1a側に設けられた逆導電型（例えばn型半導体）の半導体領域である第2半導体層3とを有する。すなわち、本実施形態では、第2表面1aがp型半導体を含み、第2表面1bがn型半導体を含む。

【0012】

以下、シリコン基板1（または第1半導体層2）としてp型のシリコン基板を用いる太陽電池素子を例として説明する。

【0013】

p型の多結晶または単結晶のシリコン基板1としては、例えば厚みが100~250μm程度のもので、その形状は、特に限定されるものではないが平面視で1辺が150~200mm程度の略四角形状であれば、複数の太陽電池素子10を並べて太陽電池モジュールを作製する場合において都合がよい。シリコン基板1からなる第1半導体層2をp型にする場合には、ドーパント元素として、ボロン、ガリウム等のドナー不純物をシリコン基板に含有させる。

【0014】

第2半導体層3は、第1半導体層2における第1主面1a側に、例えば積層されて設けられる。また、第2半導体層3は、第1半導体層2に対して逆の導電型（本実施形態の場合はn型）の半導体層であり、第1半導体層2と第2半導体層3との間でpn接合部が形成される。第2半導体層3は、例えば、シリコン基板1の第1表面1a側にドーパント元素として、リン等のアクセプタ不純物を含有させることによって形成できる。

【0015】

図3に示すように、シリコン基板1の第1表面1a側には、照射された光の反射率を低減するための微細な凹凸構造（テクスチャ）が設けられていてもよい。テクスチャの凸部

10

20

30

40

50

の高さは0.1~10 μ m程度であり、凸部の幅は0.1~20 μ m程度である。

【0016】

太陽電池素子10は、第1主面10a側に反射防止層5および表面電極6を備えている。また、太陽電池素子10は、第2主面10b側に裏面電極7、保護膜8およびパッシベーション膜9を備えている。

【0017】

反射防止層5は、太陽電池素子10の第1主面10aに照射された光の反射率を低減することによって、太陽電池素子10の光電変換効率を向上する効果を有する。反射防止層5は、例えば、酸化シリコン、酸化アルミニウム、窒化シリコン層等の絶縁膜、またはこれらの積層膜からなる。反射防止層5の屈折率および厚みは、太陽光のうち、シリコン基板1に吸収されて発電に寄与し得る波長範囲の光に対して低反射条件を実現できる屈折率および厚みを適宜採用すればよい。例えば、PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)法によって窒化シリコンから成る反射防止層5を成膜する場合は、屈折率は1.8~2.5程度とし、厚みは60~120nm程度とすることができる。

【0018】

表面電極6は、図1に示すように、シリコン基板1の第1表面1a側に設けられた電極である。表面電極6は、数本(例えば、図1では3本)のバスバー電極6aと、複数の線状のフィンガー電極6bとを有する。バスバー電極6aは、シリコン基板1の第1表面1aにおいて、光電変換によって得られた電力を太陽電池素子10の外部に取り出すための電極であり、例えば、1~3mm程度の幅を有している。バスバー電極6aの少なくとも一部は、フィンガー電極6bと略垂直に交わるように電氣的に接続されている。フィンガー電極6bは、シリコン基板1での光発生キャリアを集電し、バスバー電極6aに伝えるための電極である。フィンガー電極6bは複数の線状であって、例えば30~200 μ m程度の幅を有し、互いに1~3mm程度の間隔を空けて設けられている。このような表面電極6は、例えば、銀を主成分とする金属ペーストをスクリーン印刷等によって所望の形状に塗布した後、焼成することによって形成することができる。表面電極6の厚みは、10~40 μ m程度である。なお、本実施形態において、主成分とは、全体の成分に対して含有される比率が50質量%以上であることを示し、以下の記述においても同様とする。また、フィンガー電極6bと同様な形状のサブフィンガー電極6cをシリコン基板1の周縁部に設けて、フィンガー電極6b同士を電氣的に接続するようにしてもよい。

【0019】

パッシベーション膜9は、図3に示すように、シリコン基板1の第2表面1bに形成される。このパッシベーション膜9は、第2表面1bの略全面に形成される。パッシベーション膜9は、シリコン基板1の第2表面1b(シリコン基板1とパッシベーション膜9との界面)において、キャリア再結合の原因となる欠陥準位を低減することができる。これにより、光発生キャリアの再結合を低減できる。パッシベーション膜9は、例えば、酸化シリコン、酸化アルミニウム、窒化シリコン層等の絶縁膜、またはこれらの積層膜からなる。パッシベーション膜9の厚みは、10~200nm程度である。本実施形態のように、第1半導体層2がp型層であれば、パッシベーション膜9として、ALD(Atomic Layer Deposition)法で形成した酸化アルミニウム層等、負の固定電荷を有する膜を用いるとよい。このような負の固定電荷を有する膜では、電界効果によって少数キャリアである電子がシリコン基板1とパッシベーション膜9との界面から遠ざけられるために、キャリアの再結合がより低減される。同様に、第2半導体層3がn型半導体層であれば、反射防止層5として、PECVD法でなどで形成した窒化シリコン等、正の固定電荷を有する膜を用いるとよい。

【0020】

保護膜8は、図3に示すように、パッシベーション膜9上に形成される。保護膜8は、湿度などの影響によるパッシベーション膜9の変質を低減する機能を有する。また、保護膜8は、後述する裏面電極7の形成時においてパッシベーション膜9を保護する機能を有する。具体的に、保護膜8は、裏面電極7の形成時の熱等によって発生する裏面電極7の

10

20

30

40

50

金属成分等のパッシベーション膜 9 内への拡散を低減することができる。これにより、パッシベーション膜 9 の特性を維持することができる。保護膜 8 は、酸化シリコンの他、PECVD 法などで膜厚 50 ~ 800 nm 程度に形成した窒化シリコン膜などを用いることができる。

【0021】

また、太陽電池素子 10 には、パッシベーション膜 9 および保護膜 8 を貫通してシリコン基板 1 の第 2 表面 1 b に達する貫通部 11 を有する。つまり、貫通部 11 が位置する領域には、シリコン基板 1 の第 2 表面 1 b 上においてパッシベーション膜 9 および保護膜 8 が設けられていない。このような貫通部 11 の形状は、複数の孔状（ドット状）であってもよいし、複数の溝状（ライン状）であってもよい。貫通部 11 の径（幅）は 10 ~ 150 μm 、ピッチは 0.05 ~ 2 mm 程度であればよい。また、このよう貫通部 11 は、例えば、レーザービーム照射やフォトリソグラフィ法を用いたエッチングなどの方法で形成される。なお、上述のエッチングよりも YAG レーザーを用いる方法の方が簡便であるため、好適に使用できる。この貫通部 11 内部には、後述する第 3 電極 7 c が形成される。

【0022】

裏面電極 7 は、シリコン基板 1 の第 2 表面 1 b 側に設けられる電極であり、図 2、図 3 に示すように、第 1 電極 7 a、第 2 電極 7 b および第 3 電極 7 c を有する。

【0023】

第 1 電極 7 a は、シリコン基板 1 の第 2 表面 1 b において、光電変換によって得られた電力を太陽電池素子 10 の外部に取り出すための電極である。第 1 電極 7 a の厚みは 10 ~ 30 μm 程度であり、その幅は 1 ~ 7 mm 程度である。第 1 電極 7 a は、主成分として銀を含んでいる。このような第 1 電極 7 a は、例えば、銀を主成分とする金属ペーストをスクリーン印刷等によって所望の形状に塗布した後、焼成することによって形成することができる。

【0024】

第 2 電極 7 b は、第 1 電極 7 a と第 3 電極 7 c とを電氣的に接続するように設けられている。これにより、第 2 電極 7 b は、第 3 電極 7 c によって集電された電力を第 1 電極 7 a に伝えることができる。このため、第 2 電極 7 b は、すべての第 3 電極 7 c に電氣的に接続されている。よって、第 2 電極 7 b は、第 2 表面 1 b 上において第 3 電極 7 c を覆うように設けられる。それゆえ、第 2 電極 7 b は、例えばシリコン基板 1 の第 2 表面 1 b の第 1 電極 7 a が形成された領域の一部を除く略全面に形成されてもよい。また、第 2 電極 7 b の厚みは 15 ~ 50 μm 程度であればよい。

【0025】

第 2 電極 7 b および第 3 電極 7 c は、同一の材質で構成すればよい。この場合、貫通部 11 を形成後に、電極材料のアルミニウムを主成分とするアルミニウムペーストを、貫通部 11 の内部に充填しつつ第 2 表面 1 b 上に塗布することができる。そして、アルミニウムペーストの塗布後に所定の温度プロファイルで焼成することによって、第 2 電極 7 b および第 3 電極 7 c を同時に形成することができる。

【0026】

第 3 電極 7 c は、貫通部 11 の内部を充填するように設けられる。第 3 電極 7 c は、その一端部がシリコン基板 1 の第 2 表面 1 b 上に設けられている。これにより、シリコン基板 1 で生成された光発生キャリアを取り出すことができる。また、第 3 電極 7 c の形成にアルミニウムペーストを用いれば、貫通部 11 の底部に位置する第 2 表面 1 b（貫通部 11 内に位置する第 2 表面 1 b）に B S F 層 12 を形成することができる。B S F 層 12 は、アルミニウムペーストをアルミニウムの融点以上の最高温度を有する所定の温度プロファイルで焼成することによって、アルミニウムペースト中のアルミニウムとシリコン基板 1 との間で相互拡散が起こって形成される。これにより、貫通部 11 の底部に位置するシリコン基板 1 の第 2 表面 1 b が、シリコン基板 1 中の第 1 半導体層 2 よりもアルミニウム濃度が高くなり、B S F 層 12 が形成される。アルミニウムは、p 型ドーパントとなりうるので、B S F 層 12 が含有するドーパントの濃度は、第 1 半導体層 2 が含有するドーパ

10

20

30

40

50

ントの濃度よりも高くなる。そのため、B S F層12中には、第1半導体層2において一導電型にするためにドーパされるドーパント元素の濃度よりも高い濃度でドーパント元素が存在する。B S F層12では、シリコン基板1の第2表面1b側において内部電界を形成して、シリコン基板1における第2表面1bの表面近傍で、少数キャリアの再結合による光電変換効率の低下を低減させる役割を有している。B S F層12は、例えば、シリコン基板1の第2表面1b側に、ボロンまたはアルミニウムなどのドーパント元素を拡散させることによって形成してもよい。第1半導体層2およびB S F層12が含有するドーパント元素の濃度は、それぞれ $5 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 、 $1 \times 10^{18} \sim 5 \times 10^{21} \text{ atoms/cm}^3$ 程度とすることができる。

【0027】

< 太陽電池素子の製造方法 >

次に、本発明の実施形態に係る太陽電池素子の製造方法の各工程について説明する。

【0028】

まず、図4(a)に示すようにシリコン基板1を用意する。シリコン基板1は、単結晶シリコンであっても多結晶シリコンであってもよい。シリコン基板1は、例えば、既存のCZ法または鋳造法などによって形成される。以下では、シリコン基板1として、p型多結晶シリコン基板を用いた例について説明する。例えば鋳造法によって多結晶シリコンのインゴットを作製する。インゴットの抵抗率は $1 \sim 5 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度であればよい。ドーパント元素としては、例えばボロンを添加すればよい。次いで、そのインゴットを例えば1辺約160mm角の正形状で、厚さ200 μm 程度の厚みにスライスしてシリコン基板1を作製する。その後、シリコン基板1の切断面の機械的ダメージ層および汚染層を清浄にするために、シリコン基板1の表面をNaOH、KOH、フッ酸またはフッ硝酸などの水溶液でごく微量エッチングしてもよい。

【0029】

また、シリコン基板1の第1表面1aには、光の反射を低減するためにテクスチャを形成してもよい。テクスチャの形成方法としては、NaOH等のアルカリ溶液もしくはフッ硝酸等の酸溶液を使用したウェットエッチング方法、またはRIE(Reactive Ion Etching)法などを使用したドライエッチング方法を用いることができる。なお、図4において、テクスチャの記載は省略している。

【0030】

次に、図4(b)に示すように、シリコン基板1の第1表面1a側に、n型の第2半導体層3を形成する。第2半導体層3は、ペースト状にした P_2O_5 をシリコン基板1の表面に塗布して熱拡散させる塗布熱拡散法、ガス状にした POCl_3 (オキシ塩化リン)を拡散源とした気相熱拡散法などによって形成される。この第2半導体層3は0.1~2 μm 程度の厚み、 $40 \sim 200 \Omega/\square$ 程度のシート抵抗値を有するように形成される。例えば、気相熱拡散法では、 POCl_3 等からなる拡散ガスを有する雰囲気中で600~800程度の温度においてシリコン基板1を5~30分程度熱処理してリンシリコンガラス(PSG)をシリコン基板1の表面に形成する。その後、アルゴンや窒素等の不活性ガス雰囲気中で800~900程度の高い温度において、シリコン基板1を10~40分間程度熱処理することによって、PSGからシリコン基板1にリンが拡散して、シリコン基板1の第1表面1a側に第2半導体層3が形成される。

【0031】

なお、上記第2半導体層3の形成工程において、第2表面1b側にも第2半導体層3が形成された場合には、第2表面1b側に形成された第2半導体層3のみをエッチングして除去する。これによって、第2表面1b側にp型の第1半導体層2を露出させる。このエッチング処理は、例えば、シリコン基板1における第2表面1b側のみをフッ酸硝酸混合溶液に浸して第2表面1b側に形成された第2半導体層3を除去すればよい。その後、第2半導体層3を形成する際にシリコン基板1の第1表面1a側に付着したPSGをエッチングして除去する。この時、シリコン基板1の側面に形成された第2半導体層3も合わせて除去してもよい。

10

20

30

40

50

【0032】

次に、パッシベーション膜形成工程について説明する。パッシベーション膜形成工程は、図4(c)に示すように第1半導体層2の第2表面1b上に、酸化アルミニウムからなるパッシベーション膜9を形成する。パッシベーション膜9の形成方法としては、例えばALD法、PECVD法などを用いることができる。とりわけ、シリコン基板1の表面のカバレッジに優れたALD法を用いることによって、パッシベーション効果をより大きくできる。

【0033】

なお、以下では、ALD法によるパッシベーション膜9の形成工程について説明する。まず、成膜装置のチャンバー内に第2半導体層3が形成されたシリコン基板1を載置する。次に、シリコン基板1が100～250の温度域で加熱された状態で、アルミニウム原料の供給、アルミニウム原料の排気除去、酸化剤の供給、酸化剤の排気除去の各工程を複数回繰り返して酸化アルミニウムからなるパッシベーション膜9を形成する。アルミニウム原料として、例えばトリメチルアルミニウム(TMA)、トリエチルアルミニウム(TEA)等、酸化剤として、例えば、水、オゾンガスなどを用いることができる。ALD法を用いることによって第1半導体層2の第1表面1aおよびシリコン基板1の側面を含む全周囲にパッシベーション膜9が形成される。

【0034】

次に、保護膜形成工程について説明する。保護膜形成工程は、図4(d)に示すように、第2表面1bに形成された酸化アルミニウムから成るパッシベーション膜9の上に保護膜8を形成する。保護膜8は、例えば膜厚が50～800nm程度の窒化シリコン膜である。また、保護膜8は、例えばPECVD法またはスパッタリング法を用いて形成される。PECVD法を用いる場合であれば、シリコン基板1にシラン(SiH_4)とアンモニア(NH_3)との混合ガスを窒素(N_2)で希釈して供給し、反応圧力を50～200Paにしてグロー放電分解でプラズマ化させて反応、堆積させることで保護膜8を形成できる。また、グロー放電に必要な高周波電源の周波数としては10～500kHzの周波数を使用する。また、ガス流量は反応室の大きさ等によって適宜決定されるが、例えばガスの流量としては、150～6000sccmの範囲とすればよい。また、シランの流量Aとアンモニアの流量Bとの流量比B/Aは0.5～1.5であればよい。

【0035】

次に、貫通部形成工程について説明する。貫通部形成工程は、図5(a)に示すように、パッシベーション膜9および保護膜8を部分的に一部除去して、貫通部11を形成する。この貫通部11は、裏面電極7とシリコン基板1との電氣的接続を得るために設けられる。このような貫通部11は、例えば、YAG(イットリウム・アルミニウム・ガーネット)レーザーを用いたレーザービームの照射で形成される。

【0036】

このとき、図6(a)に示すように、レーザービームの照射によってシリコン基板1の表面が高温になるため、貫通部11の底部に位置するシリコン基板1の表面や貫通部11の内壁部分に酸化膜13が形成されてしまう。このような酸化膜13が存在した場合、第3電極7cとシリコン基板1との接触抵抗が増大する。さらに、貫通部11の底部にBSF層12を設ける場合には、酸化膜13によってBSF層の形成が阻害される場合がある。このような場合、BSF層12が不均一に形成されるため、十分なBSF効果を得ることができなくなり、完成した太陽電池素子10の光電変換効率が低下する場合がある。

【0037】

このため、本実施形態では、貫通部形成工程後に酸化膜13を除去する酸化膜除去工程を備えている。酸化膜除去工程では、図5(b)および図6(b)に示すように、貫通部11の底部や内壁部分に形成された酸化膜13を除去している。酸化膜除去工程は、例えば第2表面1bの貫通部11を除く部分にフォトリソグラフィ法などを用いてレジスト膜を形成した後に三フッ化窒素ガスなどを利用したドライエッチング法を用いればよい。また、他の方法としては、フッ化水素水溶液に貫通部11を形成したシリコン基板1を浸漬

10

20

30

40

50

する浸漬法を用いることができる。フッ化水素水溶液に浸漬する方法では、保護膜 8 をレジスト膜として利用することができる。窒化シリコンからなる保護膜 8 は、フッ化水素水溶液に対するエッチング速度が酸化シリコンを含む酸化膜 13 や酸化アルミニウムから成るパッシベーション膜 9 に比べて著しく遅いため、ほとんど膜厚が変化しない。このため保護膜 8 をエッチングマスクとして使用することが可能となり、新たにフォトリソグラフィ法などを用いたレジスト膜を形成する工数が削減できる。

【0038】

なお、保護膜 8 が酸化シリコン等のフッ化水素水溶液に対するエッチング速度が速い材料を用いる場合には、酸化膜除去工程で除去される保護膜 8 の厚みを考慮して厚く形成すればよい。上記方法によって、保護膜 8 の全てが除去されることを低減し、貫通部 11 の底部や内壁部分の酸化膜 13 と第 1 表面 1a の酸化アルミニウムから成るパッシベーション膜 9 を除去することができる。なお、酸化膜 13 を除去する水溶液は、酸化膜 13 を除去することができれば、フッ化水素水溶液以外の水溶液を用いても構わない。

【0039】

このような酸化膜除去工程としてのフッ化水素水溶液へのシリコン基板 1 の浸漬は、例えば液温 10 ~ 15 程度のフッ化水素濃度 0.1 ~ 3 % 程度の水溶液に 10 ~ 90 秒程度浸漬することで可能である。

【0040】

また、貫通部 11 の近傍部分には、図 6 (a) に示すように、レーザー照射によって除去された部分が変質したレーザー屑 14 が付着する。レーザー屑 14 が付着すると、保護膜 8 と第 2 電極 7b の接着強度が低下して、第 2 電極 7b が剥離し、完成した太陽電池素子 10 の信頼性が低下する可能性がある。しかしながら、上述の酸化膜除去工程では、レーザー屑 14 も除去することができ、太陽電池素子 10 の信頼性を向上させることができる。

【0041】

また、本実施形態における酸化膜除去工程では、第 2 表面 1b のみを保護膜 8 で覆うようにすれば、パッシベーション膜形成工程で形成された第 1 表面 1a 上のパッシベーション膜 9 も除去できる。これにより、太陽電池素子 10 を用いた太陽電池モジュールの PID (Potential Induced Degradation) 現象の発生の低減を図ることができる。PID 現象とは、1 MW 以上の発電能力を有する大規模太陽光発電所等の高電圧下で運用した場合に発現する劣化現象である。この PID 現象の発生メカニズムは未だ解明されていないが、高温高湿の条件下で、太陽電池モジュールに高電圧がかかると、ガラス中のナトリウムが遊離することによって、太陽電池素子の電荷の動きが妨げられて、太陽電池素子の光電変換効率が低下し、太陽電池モジュールの出力が低下すると考えられている。

【0042】

通常、ALD 法を用いることによりパッシベーション膜 9 を形成すると、パッシベーション膜 9 が第 1 半導体層 2 の第 1 表面 1a とシリコン基板 1 の側面を含む全周囲にも形成されてしまう。そのため、シリコン基板 1 の第 1 表面 1a 上に反射防止膜 5 を形成する場合には、パッシベーション膜 9 を介して反射防止膜 5 が形成されることになる。このとき、反射防止膜 5 を窒化シリコンで形成した場合、パッシベーション膜 9 を構成する酸化アルミニウムが比較的強い負の固定電荷を持つため、反射防止膜 5 においてパッシベーション膜 9 の酸化アルミニウムと当接する面側がプラス側に、反対側がマイナス側に分極する。この分極により太陽電池モジュールのガラスから遊離したナトリウムイオンが集積しやすくなり、PID 現象の発生を促すことになる。このため、第 1 表面 1a のパッシベーション膜 9 を除去することによって反射防止膜 5 の分極が無くなり、太陽電池モジュールの PID 現象の発生の低減を図ることができると考えられる。

【0043】

さらに、第 1 表面 1a に形成された酸化アルミニウムを含むパッシベーション膜 9 を除去したことによって、n 型である第 2 半導体層 3 の上に正の固定電荷を持つ窒化シリコン膜からなる反射防止層 5 を形成することができる。その結果、太陽電池素子 10 の光電変

10

20

30

40

50

換効率をより向上させることができる。

【 0 0 4 4 】

次に、反射防止膜形成工程について説明する。反射防止膜形成工程は、図 5 (c) に示すように、シリコン基板 1 の第 1 表面 1 a 側に窒化シリコン膜からなる反射防止層 5 を形成する。反射防止層 5 は、例えば PECVD 法またはスパッタリング法を用いて形成される。PECVD 法を用いる場合であれば、事前にシリコン基板 1 を成膜中の温度よりも高い温度で加熱する。その後、加熱したシリコン基板 1 にシラン (SiH_4) とアンモニア (NH_3) との混合ガスを窒素 (N_2) で希釈して供給し、反応圧力を 50 ~ 200 Pa にしてグロー放電分解でプラズマ化させて反応、堆積させることで反射防止層 5 が形成される。このときの成膜温度は、350 ~ 650 程度とする。また、グロー放電に必要な高周波電源の周波数としては 10 ~ 500 kHz の周波数を使用する。また、ガス流量は反応室の大きさ等によって適宜決定されるが、例えばガスの流量としては、150 ~ 6000 sccm の範囲とすることが望ましく、シランの流量 A とアンモニアの流量 B との流量比 B / A は 0 . 5 ~ 15 であればよい。

10

【 0 0 4 5 】

次に、電極形成工程について説明する。電極形成工程は、図 5 (d) に示すように、表面電極 6 (バスバー電極 6 a、フィンガー電極 6 b およびサブフィンガー電極 6 c) と、裏面電極 7 (第 1 電極 7 a、第 2 電極 7 b および第 3 電極 7 c) とを以下のようにして形成する。

【 0 0 4 6 】

20

表面電極 6 は、例えば主成分として銀を含む金属粉末、有機ビヒクルおよびガラスフリットを含有する金属ペースト (第 1 金属ペースト 16) を用いて作製される。まず、この第 1 金属ペースト 16 を、スクリーン印刷を用いて、シリコン基板 1 の第 1 表面 1 a に塗布する。この塗布後、所定の温度で溶剤を蒸散させて乾燥させる。

【 0 0 4 7 】

裏面電極 7 である第 1 電極 7 a は、主成分として銀を含む金属粉末と、有機ビヒクルおよびガラスフリット等を含有する金属ペースト (第 2 金属ペースト 17) を用いて作製される。この第 2 金属ペースト 17 を、スクリーン印刷を用いて、保護層 8 上に塗布する。この塗布後、所定の温度で溶剤を蒸散させて乾燥させる。

【 0 0 4 8 】

30

第 2 電極 7 b および第 3 電極 7 c は、主成分としてアルミニウムを含む金属粉末、有機ビヒクルおよびガラスフリットを含有する金属ペースト (アルミニウムペースト 18) を用いて作製される。このアルミニウムペースト 18 を、すでに塗布された第 2 金属ペースト 17 の一部に接触するように第 2 表面 1 b 側に塗布する。このとき、第 1 電極 7 a が形成されない部位のほぼ全面に塗布すれば、厳密な位置合わせをすることなく貫通部 11 にアルミニウムペースト 18 を充填させることができる。また、塗布法としては、スクリーン印刷法などを用いることができる。この塗布後、所定の温度で溶剤を蒸散させて乾燥させてもよい。

【 0 0 4 9 】

40

第 1 金属ペースト 16、第 2 金属ペースト 17、アルミニウムペースト 18 が塗布されたシリコン基板 1 は、焼成炉にて最高温度が 600 ~ 850 の条件で数十秒 ~ 数十分間程度焼成する。これによって、第 2 電極 7 b がシリコン基板 1 の第 2 表面 1 b 側に形成される。また、第 3 電極 7 c の形成時にアルミニウムペースト 18 のアルミニウム成分がシリコン基板 1 の第 2 表面 1 b に拡散することによって、BSF 層 12 が形成される。

【 0 0 5 0 】

なお、本発明は上記形態に限定されるものではなく、本発明の範囲内で多くの修正および変更を加えることができる。例えば電極形成工程の焼成は、成分が類似した表面電極 6 (バスバー電極 6 a とフィンガー電極 6 b、サブフィンガー電極 6 c) と裏面電極 7 の第 1 電極 7 a 形成のための焼成を行った後に、第 2 電極 7 b および第 3 電極 7 c を形成するための焼成を別途行ってもよい。

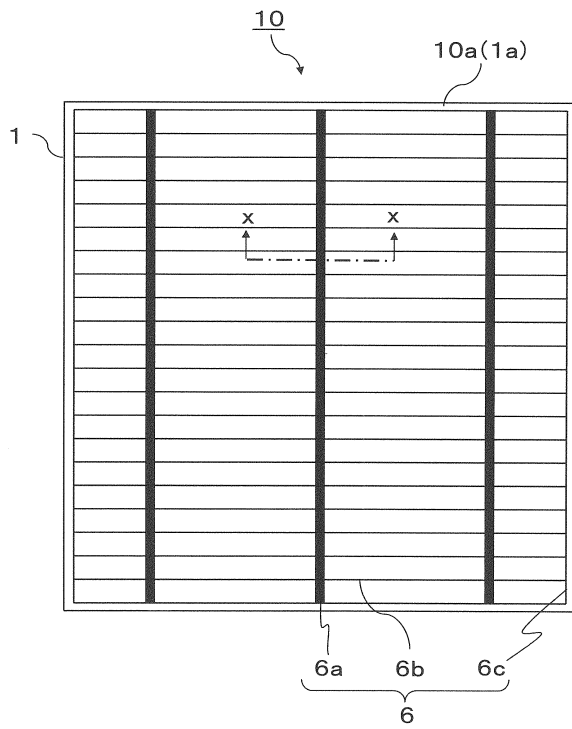
50

【符号の説明】

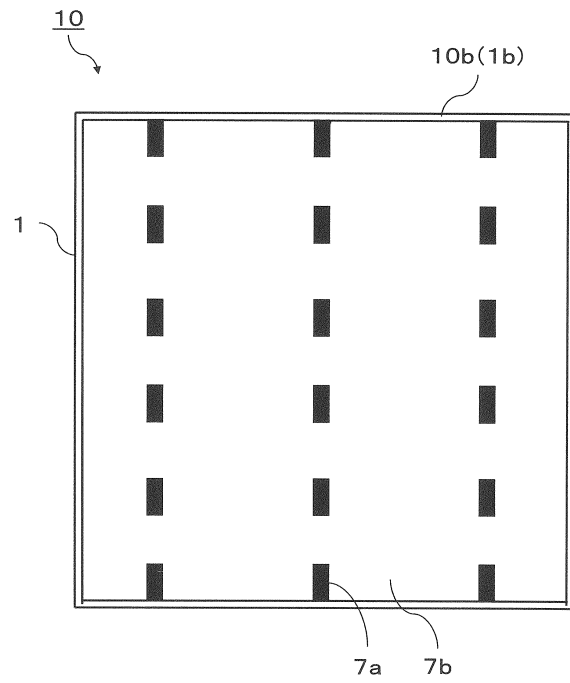
【 0 0 5 1 】

1	: シリコン基板	
1 a	: 第 1 表面	
1 b	: 第 2 表面	
2	: 第 1 半導体層 (p 型半導体層)	
3	: 第 2 半導体層 (n 型半導体層)	
5	: 反射防止層	
6	: 表面電極	
6 a	: バスバー電極	10
6 b	: フィンガー電極	
6 c	: サブフィンガー電極	
7	: 裏面電極	
7 a	: 第 1 電極	
7 b	: 第 2 電極	
7 c	: 第 3 電極	
8	: 保護膜	
9	: パッシベーション膜	
1 0	: 太陽電池素子	
1 0 a	: 第 1 主面	20
1 0 b	: 第 2 主面	
1 1	: 貫通部	
1 2	: B S F 層	
1 3	: 酸化膜	
1 4	: レーザー屑	
1 6	: 第 1 金属ペースト	
1 7	: 第 2 金属ペースト	
1 8	: アルミニウムペースト	

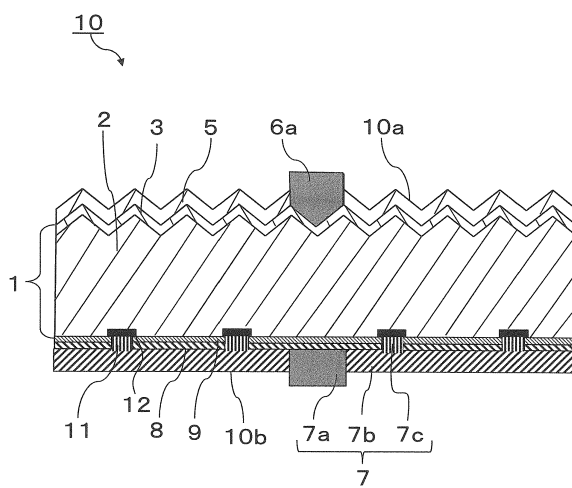
【図 1】



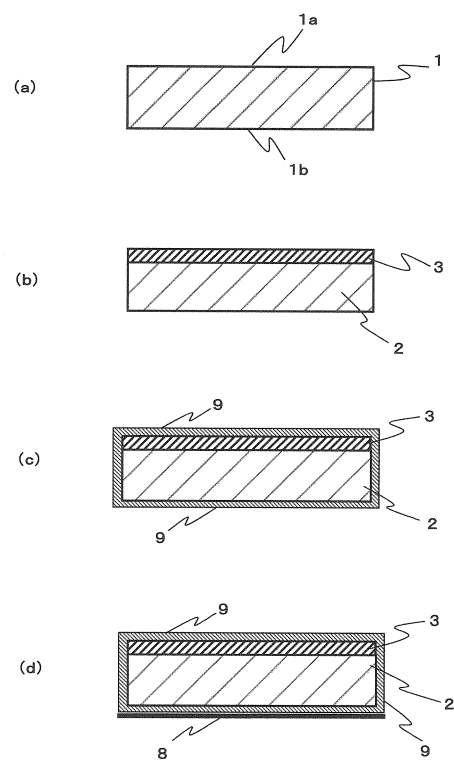
【図 2】



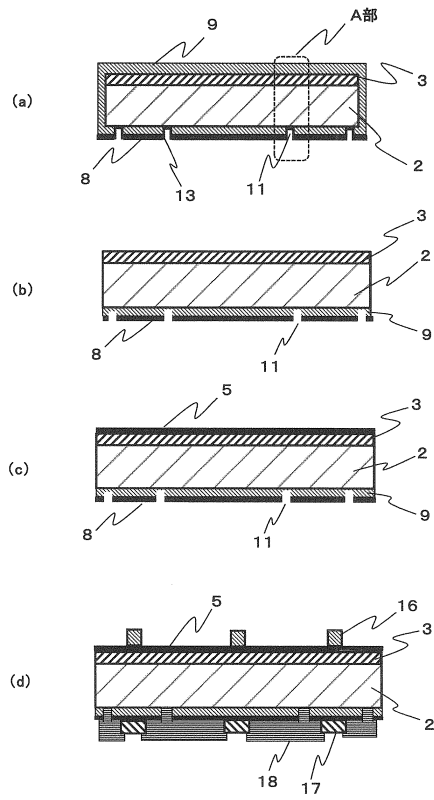
【図 3】



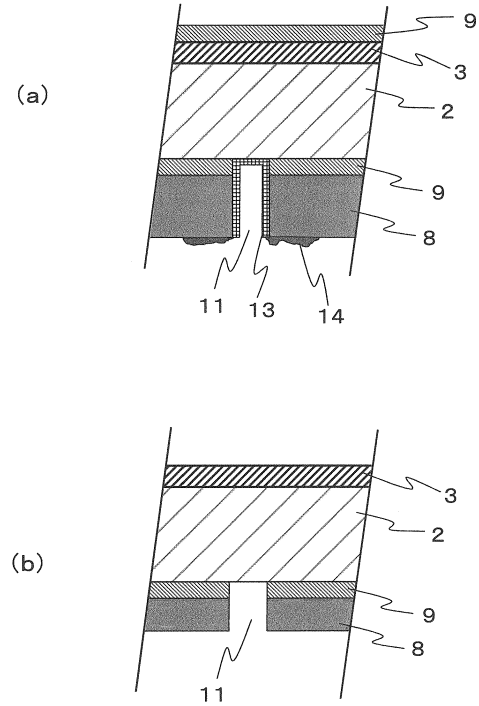
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(56)参考文献 米国特許出願公開第2014/0000686(US, A1)

特開2014-086589(JP, A)

特開2005-150609(JP, A)

特開2013-183004(JP, A)

特開2010-279972(JP, A)

米国特許出願公開第2012/0093845(US, A1)

国際公開第2014/000845(WO, A1)

特開2014-146553(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 31/02-31/18