

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6266768号
(P6266768)

(45) 発行日 平成30年1月24日(2018.1.24)

(24) 登録日 平成30年1月5日(2018.1.5)

(51) Int.Cl.

H01L 31/068 (2012.01)
H01L 31/18 (2006.01)

F 1

H01L 31/06 300
H01L 31/04 440

請求項の数 12 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2016-522294 (P2016-522294)
 (86) (22) 出願日 平成25年9月26日 (2013.9.26)
 (65) 公表番号 特表2016-525276 (P2016-525276A)
 (43) 公表日 平成28年8月22日 (2016.8.22)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2013/070104
 (87) 國際公開番号 WO2014/206504
 (87) 國際公開日 平成26年12月31日 (2014.12.31)
 審査請求日 平成28年8月23日 (2016.8.23)
 (31) 優先権主張番号 102013010575.7
 (32) 優先日 平成25年6月26日 (2013.6.26)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 513251083
 ユニバシテート コンスタンツ
 ドイツ連邦共和国 78464 コンスタ
 ンツ ユニバシテートシュトラーゼ 10
 (74) 代理人 100080159
 弁理士 渡辺 望穂
 (74) 代理人 100090217
 弁理士 三和 晴子
 (74) 代理人 100152984
 弁理士 伊東 秀明
 (72) 発明者 ヘルグート, アクセル
 ドイツ連邦共和国 78464 コンスタ
 ンツ マイナウシュトラーゼ 194

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】効率が安定した光起電力素子の製造方法および製造装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

効率が安定した光起電力素子を製造する方法で、次の工程を有する方法：
 シリコン基板を供給すること；
 前記シリコン基板の表面にエミッタ層を形成すること；
 前記シリコン基板上に電気接点を形成すること；
 さらに前記方法は安定化処理工程を有し、前記安定化処理工程は、
 前記シリコン基板上に塗布された水素含有誘電体層から前記シリコン基板に水素を導入すること；および

前記シリコン基板が 230 以上の温度である間に、前記シリコン基板内に過剰少数電荷キャリアを生成することを有し、

前記過剰少数電荷キャリアは、波長が 1180 nm 未満の光で、1 kW / m² より大きい照明強度での照明によって生成され、

前記水素は、650 を上回る温度で導入され、その後の 450 への冷却は、550 を上回る温度で、少なくとも 10 / s の冷却速度の傾斜で行われる、ことを特徴とする。

【請求項 2】

さらに前記安定化処理工程は、水素が前記シリコン基板内に導入された後、少なくとも 10 秒間、230 ~ 450 の温度範囲内で前記シリコン基板を維持する工程を有する、請求項 1 に記載の方法。

10

20

【請求項 3】

前記過剰少数電荷キャリアは、前記シリコン基板が 230 ~ 450 の前記温度範囲内で維持された後、その後の方法工程において生成される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記過剰少数電荷キャリアは、前記シリコン基板が 230 ~ 450 の前記温度範囲内で維持されるとともに共通の方法工程において生成される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

前記過剰少数電荷キャリアは、230 ~ 450 の前記シリコン基板の温度で生成される、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

さらに、前記シリコン基板に水素を導入する際に水素源としての役割を果たす水素含有層を前記シリコン基板の少なくとも一方の面に堆積することを有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の方法

【請求項 7】

前記水素含有層は、水素化窒化シリコン層である、請求項 1 または 6 の方法。

【請求項 8】

前記水素含有層は、前記水素含有層よりも水素に対する透過性が低い少なくとも 1 つの層に覆われている、請求項 1 、 6 または 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記シリコン基板は、水素含有層で被覆され、その後前記シリコン基板は、温度が適切に制御されている領域を通って連続炉内を移動する、請求項 1 から 8 のうちのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

装置は、異なる温度に調整可能な複数の領域を有する連続炉の形式であり、前記複数の領域は、最大加熱領域、冷却領域及び温度維持領域を含むものであって、照明装置を有し、

前記装置は、その最大加熱領域及び温度維持領域のいずれかにおいて、シリコンを高温に温めるための少なくとも 1 つの放射加熱器を備え、且つ、

前記装置は、その冷却領域内で放射加熱器を備えず、通過するシリコン基板を積極的に冷却する冷却装置を備え、

前記連続炉を通過する、水素誘電体含有層がその表面上に設けられたシリコン基板は、まず最大加熱領域で 650 を上回る温度で短時間加熱され、その後前記冷却領域で 550 を上回る温度で少なくとも 10 / s の前記冷却速度で 450 を下回る温度にまで冷却し、その後前記温度維持領域で 230 ~ 450 の温度で維持され、同時にあるいはその後、前記シリコン基板は、波長が 1180 nm 未満の光で、1 kW / m² より大きい照明強度で少なくとも 90 の温度で照明されるように、前記領域の前記温度は制御され、前記照明装置を含む前記装置は構成される、光起電力素子の製造においてシリコン基板を処理するための装置。

【請求項 11】

前記温度維持領域は、前記シリコン基板が少なくとも 10 秒間、230 ~ 450 の温度で維持されるように構成される、請求項 10 に記載の装置。

【請求項 12】

前記冷却装置は、前記冷却領域に冷却ガスを吹き込むためのファンを有する、請求項 1 に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の分野

本発明は、安定化処理工程によって効率が安定した光起電力素子の製造方法に関する。とりわけ本発明は、ホウ素でドープされた、酸素含有シリコン基板に基づく太陽電池の製

10

20

30

40

50

造方法に関する。さらに本発明は、光起電力素子の製造においてシリコン基板を処理するための装置に関し、ここで、該装置は、本発明による方法の安定化処理工程を行うように構成されている。

【背景技術】

【0002】

太陽電池は、光起電力素子として、光を電流に変換する働きをする。これにより、例えばエミッタ領域とベース領域とのp-n接合で空間的に分離した光生成電荷キャリア対は、太陽電池の電気接点によって外部の電流回路に供給されなければならない。そのために、太陽電池のエミッタおよびベースの両方に電気接点配列を設けなければならない。

【0003】

10

現在では、太陽電池のほとんどは、半導体基板材料としてのシリコンを土台にして製造されている。これにより、シリコン基板は、単結晶ウェハあるいは多結晶ウェハの形式で頻繁に供給される。結晶シリコンウェハに基づいて製造される太陽電池の場合、太陽電池の効率が時間とともに低下する劣化効果が起こり得ることが何度も観察されている。1% a b s を上回る著しい効率損失が観察されている。

【0004】

20

ドイツ特許第102006012920A1号は、効率が安定した光起電力素子の製造方法を記載している。その中で記載されている発明は、本願と同じ発明者に少なくとも部分的に属するものである。十分に長い時間にわたって高温領域内で光起電力素子を維持するのと同時に、例えば照明によってあるいは電圧の印加によって、過剰少数電荷キャリアがシリコン基板内で生成されるという安定化処理工程を光起電力素子に行うことによって、光起電力素子の効率を安定化することができる、つまり、劣化を防止することができると、当時は認識されていた。

【0005】

しかしながら、効率の十分な安定化を実現するために、シリコン基板に安定化処理工程を施すのに必要な処理時間は比較的長くすべきであると、これまで想定されてきた。とりわけ自動化された工業的製造ラインの場合、このことは遅延につながることがあり、製造における障害となることがある。

【発明の概要】

【0006】

30

したがって、効率が安定した光起電力素子の改良された製造方法の必要性がある場合がある。とりわけ、短い処理時間内で効率を安定化させることができるように方法の必要性がある場合がある。さらに、とりわけ記載される方法の安定化処理工程を実行することができる、光起電力素子の製造においてシリコン基板を処理する装置の必要性がある場合がある。

【0007】

このような必要性は、独立クレームによる方法および装置に従って満たされるであろう。本発明の実施形態は、従属クレームおよび以下の記載において説明されている。

【0008】

40

効率が改良された光起電力素子の製造方法が本発明の第1態様に従って記載され、この方法は以下の工程を有する：シリコン基板を準備する。シリコン基板の表面にエミッタ層が形成される。さらに、シリコン基板上に電気接点が形成される。この方法は、安定化処理工程が追加的に行われることを特徴とする。この工程は、シリコン基板に水素を合目的的に導入することを有する。水素がシリコン基板に導入されたとき、シリコン基板が少なくとも90%、好ましくは少なくとも230%の温度である間に、過剰少数電荷キャリアは、シリコン基板内で生成される。

【0009】

光起電力素子の製造においてシリコン基板を処理するための装置が本発明の第2態様に従って記載され、ここで該装置は、本発明による方法の安定化処理工程を行うように構成される。

50

【0010】

該装置は、例えば、異なる温度に調整されてもよい複数の領域を有する連続炉の形式であってもよく、また照明装置を有してもよく、それを用いて、シリコン基板内で少数電荷キャリアを生成してもよい。連続炉を通過するシリコン基板はまず、高温領域において 650 を上回る温度で短時間加熱され、その後冷却領域において、550 を上回る温度で少なくとも 10 K / s の冷却速度で 450 を下回る温度に冷却し、その後任意的に少なくとも 10 秒間、温度維持領域において 230 ~ 450 の温度で維持され、同時にあるいはその後、シリコン基板は、0.3 kW / m² より大きい照明強度で、少なくとも 90 の温度、好ましくは 230 を上回る温度で照明されるように、領域の温度を制御でき、照明装置を含む装置を構成することができる。

10

【0011】

本発明の保護の範囲を限定することなく、本発明による方法あるいは本発明による装置の実施形態に関する考えは、とりわけ、以下に記載される概念および発見に基づくものとみなすことができる。

【0012】

光起電力素子の動作中に他で起こる劣化に対して適切な安定化処理工程によって、光起電力素子の製造において使用されるシリコン基板を保護し、あるいは安定化させる可能性は、再生とも呼ばれることがあり、比較的古くから知られている。安定化処理工程はどのように行われるかについての詳細、および、その裏にあるものと推定される作用のメカニズムについての詳細は、ドイツ特許第 102006012920 A1 号に詳細に記載されている。

20

【0013】

追加の処理工程あるいは適切に選択された処理パラメータによって、安定化処理工程中の再生率は大幅に増加する可能性があるので、最終的に製造される光起電力素子の十分な効率の安定化を達成するために安定化処理工程が行われる時間は、できるだけ短く保つことが現在では認識されている。

【0014】

とりわけ、再生率は、実際の再生動作中の、つまり上昇した基板温度で過剰少数電荷キャリアがシリコン基板内に生成される一方での、シリコン基板に存在する水素の量に顕著に依存しているようであることが観察されている。さらに、シリコン基板内の水素の分布の仕方、およびシリコン基板内の水素の結合状態もまた重要な思われる。

30

【0015】

したがって、シリコン基板に水素を合目的的に導入することがまずは提案される。以下でより詳細に記載されるように、このことは種々の方法で行われてもよい。そして、例えば少なくとも 5 秒間あるいは少なくとも 10 秒間という少なくとも短い時間の間、230 ~ 450 の温度範囲内でシリコン基板を維持することが好都合であることが判っている。シリコン基板が維持される温度が高くなるほど、選択される維持時間は短くなるようと思われる。このように基板を高温で維持することは、先に導入された水素の結合状態に好都合な影響を及ぼすことが想定される。そして、少なくとも 90 、好ましくは少なくとも 230 より高い温度であるが、好ましくは 450 未満の高温でシリコン基板が維持される一方で、実際の再生動作は、シリコン基板内で過剰少数電荷キャリアを生成することによって行われてもよい。上記のように、シリコン基板が 230 ~ 450 の温度範囲内で維持されている一方で、過剰少数電荷キャリアは、シリコン基板内で任意的に生成されてもよい。

40

【0016】

水素の合目的的な導入およびその後の高温下での再生によって、再生動作は、大幅に加速されることが観察されている。従来推定されていたように、少なくとも数分間必要であった再生は、数秒以内で行われ、それによって安定化処理工程全体は、例えば、連続炉等の単一の装置内で適切に行うことができると推定される。

【0017】

50

これにより、例えば、スクリーン印刷された接点が連続炉内で焼成されるという工業的に頻繁に使用されている生産順序内で、安定化処理工程もまた同時に行えるように連続炉を修正することが可能となる。このように適切に修正された連続炉によって、スクリーン印刷された金属ペースト構造の焼成による接点の形成およびシリコン基板の再生の両方を同時に行うことが可能となり、その結果、最終的に製造される太陽電池の効率の安定化が可能となる。

【0018】

一つの実施形態によると、水素は、650 を上回る温度で導入され、その後450 への冷却は、550 を上回る温度で、少なくとも10 K / s、好ましくは少なくとも20 K / s、より好ましくは少なくとも30 K / s、さらに好ましくは少なくとも60 K / s の冷却速度の傾斜で行われる。言い換えると、シリコン基板はまず、水素を押し込むために、650 を超えるように加熱され、次に450 未満に急速に冷却されてもよく、それによって、少なくとも550 への冷却は特に、少なくとも10 K / s の冷却速度で急速に行われる。

【0019】

450 を大幅に超える高温、特に550 を超える高温において、水素は、とても素早く、つまり、数秒以内であるいはほんの一瞬でシリコン基板に拡散することができ、できる限り均質にその中で分散されるのが好ましい。例えば、十分に高い温度で、シリコン基板に施される水素含有層からの水素は、急速にその下のシリコン基板に拡散することができる。

【0020】

しかしながら、もしあまりにも長く高温状態が続き、水素源が時間とともに尽きてしまうことがあれば、水素はまた、シリコン基板から再度拡散することができるとなり、つまり水素の流出が起こり得る危険があることが認識されている。とりわけ、シリコン基板の表面で水素が欠乏する可能性があり、つまりエミッタ層が、例えば完成した太陽電池内に配置される場合、したがって太陽電池は、欠陥によって生じる劣化効果に特に敏感になる。水素は、その次に行われる再生を大きく支援すると思われる所以、水素の流出は、できる限り避けるべきである。

【0021】

したがって、十分に高い温度で水素が導入された後に、水素がシリコン基板から拡散する時間をできる限り短くするために、より素早く温度を低くすること、つまり高冷却速度で基板が450 を下回るまで冷却することが提案されている。このような急速な冷却は、水素源がなくなる寸前である場合、つまり、例えばあまりにも長い高温相の後にさらなる水素が供給されない場合、あるいは、例えば温度があまりにも低いので、水素源がもはや水素を放出できない場合に特に望ましい。

【0022】

その次に、シリコン基板は十分に長い時間にわたって、450 を下回る温度で維持されてもよく、このような比較的低い温度において水素の流出はほとんどないが、水素はおそらく、再生に要求される結合状態をシリコン基板内で呈することができる。

【0023】

一つの実施形態によると、過剰少数電荷キャリアは、波長が1180未満の光で、0.3 kW / m² より大きい、好ましくは1 kW / m² より大きい、より好ましくは3 kW / m² より大きい照明強度の照明によって再生中に生成されてもよい。

【0024】

再生がより素早く行われるにつれて、つまり再生率がより高くなるにつれて、過剰少数電荷キャリアの密度がより高くなることが観察されている。過剰少数電荷キャリアは、とりわけ、照明によってシリコン基板内に生成されてもよい。したがって、高い照明強度は、急速な再生を支援することができる。

【0025】

一つの実施形態によると、過剰少数電荷キャリアは、230 と450 の間、好まし

10

20

30

40

50

くは230と400の間、より好ましくは230と350の間、さらに好ましくは230と300の間のシリコンの温度で生成されてもよい。

【0026】

再生率は、温度が50より高く、特に90より高く上昇するにつれて最初のうちは増加するが、その後おそらくは競合効果によって約180を上回る温度で再び下がると従来想定されていたが、現在では、先に水素を導入し、その後任意的に、適切に長い時間にわたって適切な温度でシリコン基板を維持することによって、シリコン基板は、再生動作が230を上回る高い温度であっても行われるように明らかに予熱されてもよいことが認識されている。再生は、より高い温度でより急速に進行するように思われる。先に導入された水素および温度前処理の結果、反作用する競合効果は、前処理によって加速して起こりかつ再生をもたらす効果よりも弱くなるあるいは大幅により遅く作用するように見られる。したがって、競合効果は、例えば、300を大幅に超える実質的に高い温度においてのみ再生効果に顕著に反作用するように見える。したがって、全体的に、前処理およびそれによって可能となる実際の再生動作中の実質的に高い温度によって、シリコン基板の再生は、大幅に加速できる。

【0027】

一つの実施形態によると、提示される方法は、シリコン基板の表面上に水素含有層を堆積することを有してもよく、その中でこの層は、シリコン基板に水素を導入する間、水素源としての役割を果たしてもよい。

【0028】

このような水素含有層の堆積は、科学技術的に簡単に行うことができる。例えば、水素含有層は、水素化窒化シリコン層、つまり、水素が加えられた窒化シリコン層の形式であってもよい。このような層は、例えばPECVD（プラズマ強化化学蒸着）等の工業的に実証済みの方法によって堆積されてもよい。水素は、高温下で水素含有層からシリコン基板に拡散することが可能である。

【0029】

一つの実施形態によると、水素含有層は、水素含有層自体より水素に対する透過性が低い少なくとも1つのさらなる拡散バリア層に覆われていてもよい。したがって、このさらなる層は、例えば、高温下で水素をシリコン基板に導入する間、外に作用する拡散のバリアとして作用してもよく、それによって、水素は、水素含有層からシリコン基板に拡散することが可能であるが、周囲の大気にはほとんど拡散されない。拡散バリア層は、例えば、十分な密度の誘電体によって形成されてもよい。

【0030】

一つの実施形態によると、水素含有層で被覆されたシリコン基板はその後、連続炉内の適切に温度制御された領域を通して移動してもよい。

【0031】

このようにとりわけ工業的に実行することが簡単な方法の形式において、例えば、エミッタ層がシリコン基板の表面に形成された後、例えば水素化窒化シリコン層等の水素含有誘電体層をシリコン基板の表面上に堆積することが可能である。この層は、適切な厚さで堆積してもよく、それによって、この層はその後、例えば、太陽電池用の反射防止層、保護層、あるいは誘電体ミラーとして作用してもよい。大幅な追加の費用をかけることなく、例えば（前駆体ガスとして）シランおよびアンモニアのガス流を相応して適用することで、例えば密度の大きいSiNx:H層を拡散バリア層として適用することも可能である。したがって、適切な厚さを選択することで、二重の反射防止膜を形成することも可能で、これは好都合となり得る。

【0032】

次にスクリーン印刷された接点構造は、その層の上に任意的に印刷されてもよい。共通の高温工程において、そのようにして準備したシリコン基板は次に、連続炉を通じて送られるので、異なる温度領域を通過し、それによって、一方で、スクリーン印刷された接点は焼成されてもよく、もう一方で、太陽電池全体の効率を安定化するために、連続炉内

10

20

30

40

50

で適切な温度プロファイルを確立することで、安定化処理工程の少なくとも一部もまた、同時に行われてもよい。例えば、水素含有層に含有される水素のシリコン基板への貫通は、650を超える温度で焼成工程時に行われてもよく、その後基板は、550を下回る温度、好ましくは450を下回る温度に急速に冷却されてもよく、例えば、少なくとも10秒間は、好ましくは450を下回る温度で維持されてもよい。連続炉内のこのような前処理によって、過剰少数電荷キャリアの生成による実際の再生は、高温下で行われてもよい。

【0033】

一つの実施形態によると、過剰少数電荷キャリアは、その後の方法工程において、例えば、シリコン基板を230～450の温度範囲内で維持した後に生成されてもよい。言い換れば、水素がシリコン基板に導入された後、シリコン基板はまず、過剰少数電荷キャリアが生成されることなく、高温下で維持されてもよい。したがって水素化されたシリコン基板はまず前処理されただけであり、実際の再生処理は、同一の装置あるいは異なる装置において、その後個別に行われる。

【0034】

あるいは、一つの実施形態によると、過剰少数電荷キャリアは、基板を230～450の温度範囲内で維持するとともに共通の方法工程において生成されてもよい。言い換えると、シリコン基板を230～450に維持する工程は、90を上回る温度、特に230を上回る温度で過剰少数電荷キャリアを生成する工程と組み合わせてもよいことが観察されている。したがって、過剰少数キャリアは、シリコン基板が230～450で維持される限りは、例えば照明によってシリコン基板内にすでに生成されていてもよい。全体として、安定化処理工程の大幅な時間短縮が、結果として期待される。

【0035】

一つの実施形態によると、光起電力素子の製造において特に安定化処理工程を行うように設計された装置は、冷却領域内でシリコン基板を能動的に冷却する冷却装置を有してもよい。したがって、能動的な冷却は、シリコン基板は主に放熱によって周囲に熱を受動的に放出しないが、シリコン基板の熱損失は例えば強制対流等のさらなる手段および/または効果によって、能動的に支援される意味として理解されてもよい。

【0036】

一つの実施形態によると、冷却装置は、例えば、冷却領域に冷却ガスを吹き込むファンを有してもよい。例えば、冷却装置は、不活性ガス、例えば窒素を局所的に冷却領域に吹き込むように合目的的に設計されてもよい。したがって、ガスは、例えば周囲温度の領域において、好ましくは少なくとも100を大きく下回るのが好ましいが、少なくとも300を大きく下回る低い温度を有していてもよい。例えば60K/sより高いシリコン基板に対する所望の高冷却速度が、冷却領域内で達成されるように、吹き込まれるガスの温度および流れは、適切に選択されてもよい。

【0037】

本発明の実施形態の考えられる特徴および利点は、部分的には本発明による方法に関連して、部分的には本発明による装置に関連してここで説明していることを指摘しておく。当業者なら、説明された特徴を、置き換えるあるいは組み合わせてもよく、とりわけ、方法から装置に、およびその逆にも、類似の方法で移してもよいことが判るであろう。

【0038】

当業者はさらに、光起電力素子を製造する本発明による方法は、さらなる方法工程を有してもよく、例えば、洗浄工程、反射防止層、保護層、反射層等として適切な誘電層を形成する工程、シリコン基板内に電気接点あるいは追加のドープされた領域を形成するさらなる工程等を有してもよいことが判るであろう。安定化処理工程を行うための説明した装置はまた、説明した特徴に加えて、例えばシリコン太陽電池の製造において有利に使用することができるものとして、さらなる構造的特徴および機能的特徴を有してもよい。

【図面の簡単な説明】

【0039】

10

20

30

40

50

図面の簡単な説明

本発明の上記のおよび考えられるさらなる態様、特徴および利点は、添付の図面と共に以下の特定の実施形態の記載から明らかになるが、これらの記載および図面は、本発明を限定するものとして解釈されないものとする。

【図1】図1は、シリコン基板内の欠陥状態および個々の状態間の関連する遷移、例えば劣化あるいは再生等を説明することができる3状態モデルを示す。

【図2】図2は、本発明の実施形態による光起電力素子の製造においてシリコン基板を処理するための装置を示す。

【図3】図3は、図2に示す装置を通過する間の基板の温度プロファイルを示す。図面は、単に概略的に示されたものであり、正確な寸法比で示されたものではない。図面において、同一の参照符号は、同一の特徴を示し、あるいは同一の効果を有している。

【発明を実施するための形態】

【0040】

後述する本発明の実施形態は、広い意味では、例えば太陽電池およびソーラーモジュール等のシリコン系光起電力素子内の電気活性欠陥を保護するあるいは無害化する方法に関する。とりわけ、上記文献に記載されるように、欠陥は、ホウ素-酸素相關欠陥であってもよく、これは、特に単結晶の太陽電池であるが、一般的に多結晶シリコンの太陽電池もまた、その出発原料の（少数電荷キャリアの（統計的）寿命によって特定される）品質およびそれに依存する電気性能パラメータ（照明下の電流、電圧、効率）を大幅に減らす可能性がある。ここで提案される方法のその他の欠陥に対する働きもまた除外されなくてよい。

【0041】

太陽電池あるいはソーラーモジュールは、中間形態として熱を使用することなく、入射する紫外／可視／赤外光のエネルギーを電気的に使用可能なエネルギーに直接変換するのに使用される。その目的のために、半導体材料（例えば、シリコン）内の電子が、エネルギー的に禁止されるバンドギャップを超えて電磁放射によって励起され、それによって、半導体のバンドギャップに相当するエネルギーを少なくとも吸収する内部光効果が用いられる。これに関して、当業者は、励起された（今は移動できる）電子がその元の原子を離れて、その後、元の（中性）原子には過剰な正電荷が残されるので（「失った」電子=正孔）、電子-正孔対の励起と呼ぶ。励起された移動電子が、（正に帯電した）原子によって再びトラップされる場合、（バンドギャップに相当する）中間的に貯蔵されたエネルギーは、再び失われる。この場合、当業者は、電子-正孔対の再結合と呼ぶ。再結合動作は、少なくとも1つの電子および1つの正孔が必ず要求される。

【0042】

トラップされた光のエネルギーを使用可能にするために、電子および正孔は互いに離れていかなければならない。典型的な太陽電池において、このことは、その構成要素内において、電子が豊富な（n型ドープ）領域および電子が空乏した、正孔が豊富な（p型ドープ）領域が互いに隣接するように配置され、いわゆるp-n接合が形成されることによって達成される。隣接する領域内の移動電子あるいは正孔の濃度の違いおよび電荷キャリアの結果的に生じる拡散によって、電位勾配はp-n接合内に形成される。この電位勾配は、電子-正孔対を空間的に分離することを可能にし、その結果、再結合は抑制され、貯蔵されたエネルギーは、極性に応じて分離され、相応して配置された金属接点を介して、外部の消費者に利用させることができる。より詳細な説明は、提出された文献中で見ることができる。

【0043】

電子-正孔対の空間的分離を起こすために、少数電荷キャリア、つまり、半導体基板の吸収材料の半導体の型に相補的である電荷キャリアは、吸収材料からp-n接合の領域に拡散できるようにならなければならない。吸収材料が、電子および正孔が互いに交差に結合することで再結合過程をもたらす可能性のある多数の再結合-活性欠陥を有する場合、他で電気的に使用可能であるエネルギーは、外部の消費者に奪われ、太陽電池の電気的性能

10

20

30

40

50

が低下する。

【0044】

したがって、欠陥の密度、あるいは電子 - 正孔対の結果的な（容易に測定可能な）平均寿命は、半導体材料の品質およびそれから製造される太陽電池の電気的性能に対して重要なパラメータである。

【0045】

太陽電池用として、結晶シリコンは、電子 - 正孔対が生成される吸収材料として使用されてもよい。当業者は単結晶と多結晶材料とを区別し、多結晶材料は使用される製造工程により複数の個々の結晶子から構成される。したがって、異なる製造工程は、材料の異なる特性を定める。

10

【0046】

単結晶シリコンの場合、シリコン単結晶が溶融シリコンから引き出されるチョクラルスキーによる方法（Cz - Si）が主に使用される。使用される粗精製シリコンは主に、高純度であり、とりわけ酸素による顕著な汚染がない。しかしながら、チョクラルスキー法において、現在の技術水準にしたがって、任意的に上塗り（被覆）された石英ルツボ（SiO₂）が使用され、これはシリコンの高い化学反応性、使用される温度（シリコンの溶解温度：1410）、融液内の対流およびルツボの回転によって侵食され、残存融液内に部分的に分解される。一般的に、これによって、石英ルツボからの酸素が融液中に不所望に蓄積され、異物汚染物質としてシリコン単結晶内に導入される結果となる。一般的に、Cz - Siの格子間酸素含有量は、 $5 \times 10^{17} \sim 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の範囲内である。この上限は、溶解性によって与えられる。チョクラルスキー法において、結晶全体における低酸素濃度は、新進的な方法、例えば、融液中の対流を妨げる磁場を用いることによってのみ確実に達成できる。

20

【0047】

「フロートゾーン」法によって製造された単結晶材料は、特に電子産業に対して、高純度で、かつとりわけ低酸素でもあるシリコン単結晶を提供するものであるが、コストが高いため、シリコン系太陽電池の製造にはほとんど使用されない。

【0048】

一般的に、多結晶シリコンは、溶融シリコンが（被覆された）石英鋳型内で指向的に結晶化されるという異なる方法（例えば、ブリッジマン法）によって製造され、その内で複数の結晶子は一般的に、単結晶の代わりに形成される。チョクラルスキー法とは対照的に、融液は、この場合循環せず、対流動作はより小さくなる。この理由により、使用される石英鋳型に対する融解シリコンによる浸食が少なくなり、融解シリコン内を通る酸素がより少なくなる。この方法によって、多結晶材料の酸素含有量は、チョクラルスキー法におけるものよりも低く、通常は $5 \times 10^{16} \sim 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の範囲内である。しかしながら、適切な実施により、結晶子は、後に製造される太陽電池のサイズに到達することが可能で、その結果、仮想的には単結晶材料となる。当業者はここでは、準単結晶材料と呼ぶが、これはチョクラルスキー法によって製造される材料と比較して、より低い酸素の含有量を有してもよい。

30

【0049】

隣接する結晶子間の粒界は強力な再結合中心として作用するので、多結晶材料の品質はしばしば、対応する単結晶材料の品質よりも低く、方法の観点から問題がある可能性がある。これにより、単結晶太陽電池は一般的に、比較できる多結晶太陽電池よりも高い効率を有する結果となる。

40

【0050】

p n接合を製造することができるように、吸収材料はドープされなければならない。製造される材料は、リンが主にドーパントとして使用される場合は電子が豊富である（n型）か、あるいはホウ素またはガリウムがドーパントとして選択される場合は正孔が豊富である（p型）かのいずれかであってもよい。しかしながら、結晶および融液内の良好な（ほとんど同一の）溶解性挙動により、ホウ素は、シリコン結晶の成長方向に沿ってガリウ

50

ムよりもより均一に分布するので、ガリウムよりもドーパントとしてより広く使用されている。意図的あるいは非意図的に混合されるドーピングもまた一般的である。一般的なドーピングは、 $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の範囲にあり、吸収材料の極性および太陽電池の構成に応じて具体的な値が使用される。

【0051】

ホウ素および酸素が同時にシリコン結晶内に存在する場合、ホウ素 - 酸素相関欠陥は、照明下あるいは電荷キャリア注入下、つまり太陽電池およびモジュールの通常の動作条件下で、室温であっても数時間で形成あるいは活性化される可能性があることがさらに知られており、このような欠陥は、強力な再結合 - 活性中心として、少数電荷キャリアの寿命を制限し、それにより太陽電池 / ソーラーモジュールの電気的性能もまた制限する可能性がある。これに関して、当業者は、ホウ素 - 酸素相関劣化（図1を参照：劣化による不活性（アニールされた）状態Aから活性（劣化した）状態Bへの遷移）あるいはホウ素 - 酸素相関欠陥による制限と呼ぶ。ホウ素 - 酸素相関欠陥だけでなくその他の光誘導欠陥によるより低い精度で発現する光誘導劣化もまた、これに関して共通である。

10

【0052】

活性化され、それによる再結合 - 活性のホウ素 - 酸素相関欠陥（図1を参照：状態B）は、暗闇内で $100 \sim 200$ あるいは $100 \sim 300$ で短時間加熱することで、再結合 - 不活性状態に再び変換される可能性がある（図1を参照：アニールによる活性状態Bから不活性状態Aへの遷移）。しかしながら、ホウ素 - 酸素相関劣化は、新たな照明あるいは電荷キャリア注入により再び進行するので、この欠陥は準安定とも呼ばれる。

20

【0053】

（活性化された）欠陥の密度は、シリコン基板内のホウ素の濃度に概ね直線的に依存し、酸素濃度に概ね二次的に依存する。したがって、この効果は、とりわけチョクラルスキー法によって製造されているホウ素でドープされた酸素が豊富なシリコン材料に関する。高度にドープされた（ホウ素含有量が 1×10^{16} あるいは少なくとも $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ）、酸素が豊富な（含有量が 1×10^{18} あるいは少なくとも $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ）基板に基づく太陽電池の場合、その効率は、したがって大幅に減少するかもしれない（～1% abs効率損失）。具体的な劣化損失は、使用される太陽電池の構成によって変化する可能性がある。

【0054】

30

しかしながら、典型的には低い酸素不純物を有する多結晶シリコン材料もまた、効果を示し、ホウ素が支配的なドーパントではないシリコン材料、とりわけリンでドープされ、ホウ素添加物で部分的に補填された材料も同様であることもまた示されている。

【0055】

従来から、ホウ素 - 酸素相関劣化の問題を解決するあるいは回避する4つのアプローチが特に知られている。

【0056】

第1のアプローチは、シリコン結晶の望まない酸素汚染を最小限にすることから始まる。一方で、石英ルツボの新規な上塗りは、その分解を防ぐものである。もう一方で、特にチョクラルスキー法において、溶融シリコンの対流の動きが石英ルツボで直接的に抑制される磁場が使用され、その結果、石英ルツボから除去される材料を最小にできる。相応して製造されるMCzシリコンは、 $1 \times 10^{17} \sim 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の範囲の相応する低酸素濃度を有する。しかしながら、この製造方法は、通常の方法と比較して、一般的に費用がかかり、機能不良を起こしやすい。

40

【0057】

第2のアプローチは、出発原料内のホウ素濃度を減らすことに基づくものである。理論的計算によると、ホウ素 - 酸素相関欠陥による制限がない効率係数は、約 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ のドーピングにおいて最大となり、ホウ素 - 酸素相関劣化を考慮する場合はより低いドーピングにおいてのみ最大に達することを示している。しかしながら、ドーピングが下がるにつれて、最大効率係数が下がるので、より低くドープされた材料はより低い劣化

50

損失を受けるが、最大効率係数を最大限に利用できない可能性がある。シリコン基板の最適なドーピングは、太陽電池の具体的な構成に依存する。このアプローチは特に、酸素が豊富なCzシリコンの場合に、 $1 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の範囲のホウ素濃度を有する材料を使用する製造業者のほとんどが現在のところ採用している。

【0058】

第3のアプローチにおいて、ドーパントのホウ素は、例えばガリウムに置き換えられる。ガリウムが使用される場合、対応する欠陥が起こらない、あるいは欠陥は再結合・不活性であることの何れかであることを示すことが可能となった。しかしながら、ホウ素と違つて、ガリウムは、結晶および融液において最適な溶解性挙動を有しておらず、その結果、結晶化方向にわたって均質にドープされた結晶を生成することが技術的な課題である。材料の無駄が大きく、プロセスの機能不全性が高くなり、これによりコストが高くなる結果となる。したがって、このアプローチが経済的に適しているかどうか疑わしい。

10

【0059】

第4のアプローチは、ホウ素・酸素相關欠陥が、電荷キャリア注入によって互いに変換されてもよい不活性状態（図1を参照：状態A）および活性状態（図1を参照：状態B）、つまり劣化、あるいは暗闇内での加熱、つまりアニーリングだけでなく、現在の知識にしたがって、再生によって活性状態Bから形成される第3の再結合・不活性の「再生された」状態（図1を参照：状態C）においても存在することができるという事実を利用している。

20

【0060】

この状態はとりわけ、（a）弱いあるいは無視できる再結合活性を有し、（b）最初に存在する不活性状態とは対照的に、150より低い温度での照明下あるいは電荷キャリア注入下で安定しており、つまり欠陥の新たな活性およびそれによる劣化が生じないことを特徴とする。

【0061】

現在の知識によると、活性欠陥、つまり状態Bのそれを不活性の第3の状態Cに変換するには、例えば50～230の範囲の僅かに高い温度での照明あるいは前方方向への太陽電池の動作による電荷キャリア注入が要求され、温度が高くなるほど、あるいは過剰電荷キャリア密度が高くなるほど、欠陥の変換が加速される。存在する欠陥の変換により、酸素およびホウ素の含有量に関して、このアプローチにおける制限はない。

30

【0062】

活性欠陥（状態B）を、説明した第3の「再生された」状態に変換する処理Cを、以下では「再生」と称し、ドイツ特許第102006012920.2号に詳細に記載され、クレームされている。

【0063】

再生処理の経済性は、再生率、あるいは十分に多い数の欠陥を再生された好都合な状態Cに持ち込むのに必要な時間に実質的に依存する。したがって、再生率が増加し、かくして要求される時間を少なくすることが可能な処理は、経済的に大いに関心がある。

【0064】

とりわけ、「再生」と称される処理がより効率よく、つまりより短い時間でより低いコストで行われることが可能で、かくしてシリコン系太陽電池の効率係数をよりよく利用できるように光起電力素子の製造方法を提供することを、本発明の目的とみなすことができる。記載される製造方法はまた、シリコン内のその他の欠陥にも作用し、また、わずかな調整により使用されてもよいことは除外されなくてよい。

40

【0065】

本発明の一つの実施形態によると、光起電力素子、例えば、使用可能な太陽電池あるいはモジュールあるいは前駆体の製造方法が提供され、この方法は以下の工程を有する：

例えば、ホウ素、あるいは任意的に異なるドーパントでドープされた酸素含有シリコン基板を供給し、シリコン基板の表面にpn接合を形成するためにエミッタ層を形成し、それによって

50

- (a) 水素はシリコン基板内に導入され、
- (b) 具体的な処理において必要に応じて、この段階でシリコン基板に新鮮な水素が導入されない場合、基板は、短時間だけ 450 より大きい温度にさらされ、
- (c) 基板は、ある一定時間、温度範囲 230 ~ 450 で任意的に維持され、過剰少數電荷キャリアは、この段階で基板内に任意的に生成され、その後、任意的に、
- (d) 基板は温度範囲 50 ~ 230 で維持され、過剰少數電荷キャリアは、この段階で生成される。

【0066】

処理工程 (d) は、ドイツ特許第 102006012920A1 号による方法にちょうど対応している。ここで提示される一部の工程 (a) ~ (c) を有する方法はとりわけ、ドイツ特許第 102006012920A1 号に記載される処理を最適化して経済的に魅力があるように進行することができるよう、光起電力素子を変えることを目的としている。

10

【0067】

本発明による方法において使用されるシリコン基板は、チョクラルスキー法によって製造され、かつ $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の範囲のホウ素ドーピングを有するウェハであってもよい。このようなウェハは、その製造から生じる、例えば、 $1 \times 10^{17} \sim 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のある一定の酸素濃度を有する。しかしながら、例えば、多結晶シリコンウェハ、あるいは気相または液相からの担体上に担持されたシリコン層等のホウ素ドープされた酸素含有シリコン基板を使用することも可能である。

20

【0068】

電子 - 正孔対を分離するのに必要な電位勾配 (p n 接合) を引き起こすために、本発明に従って、エミッタはシリコン基板の表面に形成される。これは、一般的に、基板の半導体の型とは反対の半導体の型を有している領域である。ホウ素が基板において支配的なドーパントである場合、基板は p ドープされている。リン等の対応する量の n ドーピング物質が存在する場合、ホウ素ドーピングにもかかわらず、基板の半導体の型が n 型であることは除外されなくてよい。エミッタの形成は、例えば、(p 型基板の場合は) リンあるいは (n 型基板の場合は) ホウ素等のドーパントの表面拡散によって行われてもよい。このような拡散は通常、800 を上回る温度で行われる。しかしながら、対応するエミッタ層を製造するために、異なる方法もまた使用されてもよい。例えば、対応する極性のエミッタ層は、気相あるいは液相から、あるいはプラズマから基板の表面に堆積されてもよい。エミッタ層を製造するさらなる可能性としては、対応する材料の合金化が考えられる。さらに、シリコン基板の表面は、完全に覆われている必要はない。前側および / または後側の表面の一部の領域のみがエミッタ層によって覆わればよい。

30

【0069】

例えば、所望の電位勾配をもたらすバンドベンディングを界面に確立するように基板およびエミッタ層が大きく異なるバンド構造 (ヘテロ構造) を有する場合、エミッタおよび基板が同じ半導体の型である場合もまた実現できる。ボーダーラインの場合には、相応して選択された金属がそのようなバンドベンディング (MIS 構造) を導くことができるので、半導体を使用する必要はない。

40

【0070】

シリコン結晶は通常、相当量の水素を含んではいないので、シリコン基板に水素を導入することは、本発明による方法において、必須である。

【0071】

水素は、多種多様な方法によって導入されてもよい。例えば、異なる機能 (例えば、表面の保護、反射防止用コーティング) もまた有してもよい水素化窒化シリコン (a - Si Nx : H)、水素化炭化シリコン (a - Si Cx : H)、水素化酸化シリコン (a - Si Ox : H)、水素化酸窒化シリコン (a - Si Ox Ny : H)、水素化酸化アルミニウム (Al2O3)、水素化非晶質シリコン (a - Si : H) あるいは類似の層等、片側あるいは両側に施される被覆から温度工程において水素が放出されてもよく、シリコン結晶を

50

貫通してもよい。正確なパラメータ、とりわけ層内で結合した水素が放出される温度については、各層ごとに変化し、異なる実施形態において記載される。類似の層についての対応する関連実施形態は、当業者に明らかになるであろう。

【0072】

金属接点の製造には、水素化された被覆からの水素の放出をもたらすこともできる高温工程を要求する場合があることもまた、ここで説明しておくべきである。

【0073】

一つの実施形態によると、水素化窒化シリコン (a-SiNx:H) を水素源として用いており、これは 600 を上回る温度で高温工程中に再構築され、原子状および分子状の水素を放出し、これはシリコン基板を貫通することができる。放出された水素の量は、
10

(a) 高温工程前の層の構成、

(b) 最大温度、

(c) 温度プロファイル、とりわけ高温工程の持続期間
に依存してもよい。

通常、より高温であるほど、より多くの水素がより速い速度で放出される。さらに、基板全体に亘って水素が分布され、またとりわけ基板に深く貫通する場合は、好都合である。

【0074】

高温工程中の温度管理は、

(I) 600 を上回る温度に達し、水素の放出を導く、
20

(II) 十分な量の水素が基板内に拡散するような温度管理および持続期間とする、および

(III) 基板内の水素の分布を保証する
ように選択される。

例えば、これは、750 より高い温度が数秒間存在するという、太陽電池の金属接点の合金化処理において達成し得る。

【0075】

この論証は、例えば水素化炭化シリコン、水素化酸化シリコンあるいは水素化酸窒化シリコン等の、高温工程において水素を放出する同様の層についても類似である。温度管理の対応する類似の調整は、当業者に明らかになるであろう。
30

【0076】

さらなる実施形態によると、250 より高い温度での高温工程において、基板を貫通することができる水素を放出することができる水素化酸化アルミニウム (Al₂O₃) が水素源として使用される。ここでもまた、上記の窒化シリコン層の場合と類似して、最大温度、温度プロファイルおよび持続期間は、基板内で十分に高く良好に分布される水素濃度を達成するように、選択されるものである。基板内の水素の分布を支援するために、過剰少数電荷キャリアは、温度工程中に基板内で生成されてもよい。これは、例えば照明によって、あるいは例えば外部電流を通すことで、もたらされてもよい。

【0077】

さらなる実施形態によると、水素化非晶質シリコン (a-Si:H) は、水素源として使用され、水素は、100 より高い温度での温度工程において放出される。ここでもまた、例えば、上述した窒化シリコン層および酸化アルミニウムの場合に類似して、最大温度、温度プロファイルおよび持続期間は、基板内で十分高く良好に分布される水素濃度を達成するように、選択されるものである。基板内の水素の分布を支援するために、過剰少数電荷キャリアは、温度工程中に基板内で生成されてもよい。これは、例えば照明によって、あるいは例えば外部電流を通すことで、もたらされてもよい。
40

【0078】

さらなる実施形態によると、例えば、上で説明した層の多層システムもまた使用されてもよい。例えば、この層システムは、基板に隣接する層が水素源としての役割を果たし、少なくとも 1 つのさらなる層がその上に位置するような形であってもよい。
50

【0079】

さらなる層の少なくとも1つは、水素拡散バリアとして作用してもよく、つまり、さらなる層は、下にある水素含有層よりも水素に対する透過性が低く、これにより高温工程においてその層を介しての水素の拡散は、比較的ゆっくりとしか進行しない。この場合、この層は、水素反射体としての役割を果たし、水素源から放出された水素は、基板内に良好に保持される。このことは、ソース層からの水素の収率、つまり放出された量に対する基板に拡散した水素の量の率は、この場合は良好であり、以下で述べるように、低温度時の外方拡散もまた最小となるので、好都合である。

【0080】

ソース層と基板の間に別の層を置くことも、原則的には考えられ、その他の層は、ソース層から基板への水素の拡散に影響を与えない。水素に対するバリア層もまた、特定の場合において、同じ場所にあることも考えられる。

【0081】

基板への水素の導入もまた、異なる方法でも行ってもよい。例えば、水素はシリコン基板内に注入されてもよく、つまりプロトンは相応して加速され基板にあるいは基板内に発射される。選択された処理パラメータ、とりわけプロトンのエネルギー並びにその線量によって、基板内の水素分布を主目的的に生成してもよい。実際のイオン注入は、500より高い高温工程の後に続いてもよく、これは、一方では、プロトンの制動中に起こるかもしれない結晶の損傷を治療し、他方では、水素のさらなる再分布をもたらす可能性がある。

10

20

【0082】

基板への水素の導入はまた、例えば、水素を富化した雰囲気からの、あるいは水素含有プラズマにおける、原子状の水素の拡散により、追加的に行ってもよい。

【0083】

さらに、ここでは明確に説明されないが、シリコン基板に水素を導入するその他の方法もまた考えられる。

【0084】

本発明による方法において、導入された水素のうち十分な量が、基板内に残っていることがさらに望ましい。そのために、基板は、さもなければ水素が大量に流出してしまうので、上で説明したあるいはその他のソースからの新鮮な水素が利用可能でない限り、長時間、400より高い、特に450より高い温度とすべきではない。

30

【0085】

とりわけ、水素の導入がより高い温度を要求する場合、例えば水素は、例えば窒化シリコン等の水素化された層から放出される場合は、層が基板内に放出する水素が基板から流出するものよりも少なくなる温度範囲における期間を、最小にするべきである。

【0086】

さらに、400を上回る温度、特に450を上回る温度で過剰少数電荷キャリアを生成することは、水素をより移動可能な荷電状態にして、それによって水素の流出を支援する可能性があるので、不都合である。

【0087】

水素化窒化シリコン層($a - SiNx : H$)が、水素源として使用される実施形態によると、例えば、400～450および600～650の温度範囲を避けて、短時間で650を上回る温度から450を下回る温度まで基板温度を下げることが適切であり、これにより、とりわけ550を上回る温度で3K/sより大きく、よりよいのは30K/sより大きい冷却速度が適切である。

40

【0088】

これについて、水素に対する少なくとも1つの拡散バリア層を有する実施形態は、既に記載したように、400より高い、あるいは450より高い問題の温度範囲であっても、水素が基板から流出するのを防ぐので、特に好都合な場合がある。この場合、0.3K/sより大きい低冷却速度もまた受け入れ可能である。

50

【0089】

本発明による方法において、少なくとも10秒かつ30秒以下のある一定時間、230～450の温度範囲で基板を維持することが好都合な場合がある。これは、例えばプレートーの形式で、あるいは、例えば温度傾斜の形式でもたらされてもよい。

【0090】

基板の温度が増えるにつれて再生率が増えるという、本発明による方法によって達成される所望の効果は、より短い処理時間で達成できることが判っている。さらに、再生率を増加させるという所望の効果のために、原則的には、基板内で過剰少数電荷キャリアを生成する必要はない。ただし、以下で説明するように、荷電状態を操作することで、説明した温度範囲での水素の拡散に影響を与えるためにも、基板内で過剰少数電荷キャリアを生成することが好都合な場合がある。10

【0091】

一つの実施形態によると、基板は、過剰少数電荷キャリアが生成されることなく、230～450の温度範囲内で維持され、それによって、温度が高くなるほど、所望の効果が達成されるまでに必要な維持時間が短くなる。次に、基板は、急峻な温度傾斜で室温にまで冷却される。続いて、基板は、ドイツ特許第102006012920A1号に記載されるように、再生処理に送られる。

【0092】

別の実施形態によると、基板は、過剰少数電荷キャリアが生成されることなく、230～450の温度範囲内で維持され、それによって、温度が高くなるほど、所望の効果が達成されるまでに必要な維持時間が短くなる。続いて直ちに、基板は、50～230の温度範囲に移され、その中で再生処理は、ドイツ特許第102006012920A1号に記載されるものと類似するように進行してもよい。20

【0093】

別の実施形態によると、基板は、例えば照明によって、過剰少数電荷キャリアを生成するともに、230～450の温度範囲で維持され、それによって、温度が高くなるほど、所望の効果が達成されるまでに必要な維持時間が短くなる。再生率を増加させるのに加えて、ある状況下においては、230より大きい温度であっても、部分的あるいは完全な再生が行われてもよい。続いて直ちに、基板は、50～230の温度範囲に移され、その中で再生処理は、必要に応じて継続し、再生が部分的にすでに起こっていることにより、加速して進行することができる。30

【0094】

本発明による方法の完全な実施形態は、以下の例によって例証されるであろう。この実施形態において、水素化窒化シリコンは、水素源として使用され、この層はシリコンウェハの片側にだけ施されており、反対側はアルミニウムによって完全に覆われている。反射防止膜および保護層としても作用する窒化シリコン層上に、例えばスクリーン印刷によって局所的に施され、かつ高温下で窒化シリコン層を攻撃し、それによって下のシリコンとの接点を確立する金属ペーストが存在する。窒化シリコン層からの水素の放出は、光起電力素子の金属化の通常の合金化処理において行われ、これは通常、ベルト炉において750を上回る温度で行われる。40

【0095】

図2は、特別に構成された連続炉10の形式の装置を示し、これは太陽電池の製造において、シリコン基板の処理に用いられてもよく、ここに記載した製造方法、とりわけこれによって行われる安定化処理工程の実施形態を実行するように設計されている。

【0096】

連続炉10は、従動ローラ12によって移動されてもよいベルト14を有する。入口側16において、シリコン基板は、ベルト14の上に置かれ、その後（続いて）、ベルト14によって連続炉10の異なる加熱領域を通って移動してもよい。シリコン基板の表面上に水素含有層が前もって設けられていてもよい。さらに、水素含有層の上に金属含有ペーストのパターンが印刷されていてもよく、これにより、太陽電池用の金属接点が最終的に50

形成される。

【0097】

予備過熱領域18において、1つ以上の放射加熱器20が配置され、それを使って、ベルト14上の輸送されるシリコン基板を、500を上回る温度にまで予備過熱してもよい。

【0098】

隣接する最大加熱領域22において、少なくとも1つのさらなる放射加熱器22が設けられ、それを使って、通過するシリコン基板を短時間で700を上回る温度にまで加熱してもよい。

【0099】

次に、冷却領域26が続く。冷却領域26において、放射加熱器がないことが好ましいのはもちろん、冷却装置28さえ設けられており、それを使って、通過するシリコン基板を積極的に冷却することができる。冷却装置は、例えば、冷却領域26に冷却室素ガスを吹き出すファンの形式であってもよい。

10

【0100】

次に、温度維持領域30が続いてもよい。温度維持領域30において、さらなる放射加熱器32が設けられ、それを使って、シリコン基板の温度は、温度維持領域30内で230～450の範囲で維持されてもよい。温度維持領域30の長さは、所定のスループット速度で、ベルト14によって運ばれるシリコン基板が、温度維持領域30を通過して運ばれるのに少なくとも10秒はかかるような長さとしてもよく、それによって、放射加熱器32によって基板は230～450の温度範囲内において所望の温度で維持される。とりわけ、温度維持領域30は、例えば、最大加熱領域22と少なくとも同じ長さであるか、最大加熱領域22よりも少なくとも3倍長いのが好ましく、最大加熱領域22よりも少なくとも6倍長いのが好ましい。連続炉は全体として、例えば、温度維持領域30が存在しない通常の連続炉の2倍以上の長さであってもよい。

20

【0101】

その後(続いて)、シリコン基板は、クールダウン領域34に到達し、そこでさらに冷却されてもよい。クールダウン領域34において、通過するシリコン基板を少なくとも0.3 kW/m²の照明強度で照射するために、例えば広がったレーザビームのレーザの形式、あるいはシリコン基板に吸収される可能性のある波長の強力なランプの形式の強い光源36が設けられてもよい。シリコン基板は、クールダウン領域34の開始時には、少なくともまだ90を大きく上回る温度にあるので、それによって再生処理がもたらされてもよく、最終的に製造される太陽電池は、その効率の点で安定化させることができる。

30

【0102】

代わりにあるいはさらに、光源はまた、温度維持領域30に設けられてもよい(図2に示される実施形態では設けられていない)。温度維持領域30においてすでにシリコン基板を適切に照明することにより、その後の(それに続く)再生に好都合な状態を想定した場合に、シリコン基板を貫通した水素を任意的に維持することができる。その一方で、温度維持領域30内ですでに適切に照明することによって、シリコン基板内の再生は、少なくとも部分的に行われてもよく、あるいは適切な工程管理により、任意的に完全に行われてもよい。

40

【0103】

連続炉10の記載した構成要素のすべては、共通の制御システム40によって制御されることが好ましい。

【0104】

シリコン基板が連続炉10全体を通過した場合、出口側38で除去されて、さらなる処理あるいは特徴付け工程が施されてもよい。

【0105】

図3は、ベルト炉10の種々の領域をウェハが通過する際の温度管理の一例を示す。

【0106】

50

ベルト炉に入って、予熱領域 18 を通過するとき（領域 1）に、シリコン基板としての役割を果たすウェハは、まず、約 650 で、その上に先に堆積した水素化窒化シリコン層からの水素の放出およびウェハへの拡散（領域 2）が開始されるまで加熱される。最大加熱領域 22 において最大温度に達したときに、窒化シリコン層からの水素の放出は再び減少する。同時に、ウェハに拡散した水素の一部は、すでに再度流出する。温度が約 650 を下回った場合、ウェハからの流出は、窒化シリコン層からの水素の放出あるいはウェハへの拡散を上回り、ウェハの水素含有量は再び減少する。これをできる限り防ぐために、ウェハは、冷却領域 26（領域 3）において、例えば、20 K / s より大きい高冷却速度で急峻な温度傾斜で冷却され、水素のさらなる放出が抑制される。その後に、隣接する温度維持領域 30（領域 4）において、ウェハは、230 ~ 450 の温度範囲で維持され、記載する方法にしたがって、その後の（それに続く）再生処理工程において顕著になる、再生率を増加させる処理が開始される。その後に要求される再生時間は、過剰電荷キャリアを生成すること、例えば、領域 4 で照明されることで、さらに短くなる。これは絶対的に必須ではないが、ここで記載される方法、およびすでに任意的に含まれているあるいは個別に行われるドイツ特許第 102006012920 A1 号による方法から構成される処理全体の経済性について利益がある。ドイツ特許第 102006012920 A1 号に類似する再生方法は、領域 5 で直接続いてよい。しかしながら、所望により、それは個別に行われてもよい。

【0107】

図 3において、例えば、スクリーン印刷された接点を焼成するために通常は使用される通常の連続炉を通過する間の通常の温度プロファイルもまた破線 42 として追加で示す。シリコン基板は、最大温度に到達した後に、連続して略直線的に冷却されることがわかるであろう。450 を上回る温度範囲内での滞留時間は、本発明による連続炉の場合よりも大幅に長く、230 ~ 450 の温度範囲内での滞留時間は、本発明による連続炉の場合よりも大幅に短い。

【0108】

本発明の実施形態のさらなる詳細、特徴および利点もまた、以下の基礎をなすモデルの記載から、当業者に明らかになるであろう。

【0109】

以下では、再生処理の時定数の短縮化を説明することが可能なモデルが提示される。本発明による方法において観察される再生率の増加をもたらし、それによって再生処理のより効率的な実施をもたらす正確な因果関係は、本特許出願が作成された時点ではまだ詳細には理解されていなかったことが指摘されている。したがって、提示されるモデルは決して、付随する請求項によって定義されるように、保護の範囲を制限するものではない。

【0110】

本発明者は、シリコン結晶内の水素、とりわけ、その量、その結合状態およびその荷電状態は、例えば欠陥に水素が付着することによって、再結合 - 活性欠陥を第 3 の再生された状態（状態 C）に変換するのに決定的な影響を与えると想定している。一般的に、結晶成長直後は、シリコン結晶内に水素がまったくあるいはほとんど存在しないので、再生された状態への変換を可能にするためには、水素は最初に結晶内に導入されなければならない。原則的に、上で述べてきたように、種々の水素源が好適である。

【0111】

最終的に、本発明者は、およそ 450 を下回る温度範囲においてシリコン基板の結晶内で十分に高い濃度があり、かつ横方向および深さの点の両方において十分に均質な分布である限り、水素の元は、このモデルにおいてはさほど重要ではないと想定している。およそ 400 あるいはおよそ 450 を上回る温度で、水素はまだ、シリコン結晶から周囲に向かって大量に逃げる可能性がある。本発明による記載された製造工程は、水素は外に拡散するが新鮮な水素が例えば層から供給されないという 400 より大きいあるいは 450 より大きい温度範囲に、製造工程内の太陽電池をほんの短くさらすことで、このことを考慮している。

10

20

30

40

50

【0112】

さらに、本発明者による調査により、水素の結合状態あるいは荷電状態は、臨界的に重要であることがもっともらしいと明らかになっている。したがって、水素は、少なくとも2つの異なる結合状態、例えば、H₂分子の形式あるいはB-H対としてホウ素と結合する形式で、その大部分がおよそ500°Cを下回る温度範囲で存在することが可能である。しかしながら、その結合形式における水素は、十分に移動できないものであろう。再生は、この明細書において、水素の脱離、その後の原子形状での拡散、およびホウ素-酸素相関欠陥への結合に対応するであろう。再生率、つまり劣化した状態（状態B）における欠陥の再生された状態（状態C）への変換の比率、および再生処理を進行するために要求される時間もまた、このモデルにおいて、とりわけ、単なる熱サポートあるいはまた荷電状態の変化のいずれかによって、水素がその結合状態からどのようにたやすく自由になるかに依存する。本発明による記載された製造方法は、十分な量の水素が、ほんの少し結合された（少なくとも電荷キャリア注入下での）状態において存在するので、再生処理に利用可能であることが任意的に保証してもよい。さらに、開裂後の原子状の水素の移動度は、その荷電状態に依存している。p型シリコンにおいて、水素は、一般的に正に帯電したもので、その拡散は、結晶格子内の静電相互作用によって妨げられる。その一方で、水素が中性荷電状態にある場合、その移動度は非常に高くなる。荷電状態が、（照明あるいは電流を通すことによって）電荷キャリア注入によって操作されてもよいことが調査によって示される。したがって、水素がその高い移動度のために、素早くシリコン結晶内の欠陥に到達し、かつその荷電状態のおかげで欠陥を保護するように、水素の移動度は、電荷キャリア注入によって影響を受けてもよい。

【0113】

決して本発明の限定する意図はない、単なる組織立ての追加の試みとして、本発明の形式およびその実施形態の根本をなす概念はまた、以下のように記載される。

1. 結晶化シリコン内の電気活性欠陥を保護する能力あるいは速度が増加した光起電力素子を製造する方法であって、次の工程を有する方法：

欠陥を有するシリコン基板を供給する；

前記シリコン基板の表面上にエミッタ層を形成する；

水素は前記シリコン基板内に導入され、前記シリコン基板は230～450°Cの温度範囲内で保持されることを特徴とする。

2. 前記シリコン基板は、少なくとも2秒間、好ましくは少なくとも10秒間、より好ましくは少なくとも30秒間、さらに好ましくは少なくとも90秒間は、230～450°Cの温度範囲内で保持される、形式1に記載の方法。

3. 前記水素は、450°Cを上回る温度で導入され、冷却は、450°Cを上回る温度で、少なくとも3K/s、好ましくは10K/s、より好ましくは30K/s、さらに好ましくは60K/sの冷却傾斜で行われる、先行する形式のうちの1つに記載の方法。

4. 前記冷却傾斜は、700～450°Cの温度範囲に関するものである、形式3に記載の方法。

5. 過剰少数電荷キャリアは、前記シリコン基板内で生成される、先行する形式のうちの1つに記載の方法。

6. 照明強度は、0.3kW/m²より大きく、好ましくは1kW/m²より大きく、より好ましいのは3kW/m²より大きく、1180nm未満の波長の光が使用される、形式5に記載の方法。

7. 前記過剰少数電荷キャリアは、230～450°C、好ましくは230～400°C、より好ましくは230～350°C、さらに好ましくは230～300°Cの基板温度で生成される、先行する形式のうちの1つに記載の方法。

8. 少なくとも1つの水素含有膜は、水素源としての役割を果たす、先行する形式のうちの1つに記載の方法。

9. 前記少なくとも1つの水素含有膜は、水素化窒化シリコンである、形式8に記載の方法。

10

20

30

40

50

10. 前記水素は、650 を上回る温度、好ましくは700、より好ましくは750 の高温工程によって導入される、先行する形式のうちの1つに記載の方法。

11. 前記水素放出層は、前記水素放出層よりも水素に対する透過性が低い少なくとも1つの拡散バリア層に覆われている、先行する形式のうちの1つに記載の方法。

最後に、「有する (comprise あるいは have)」などの用語はさらなる追加的な要素を排除するものではない。「単数表現 (one あるいは a)」の用語は要素または物体が複数存在することを排除するものではない。さらに特許請求の範囲で説明されている方法工程に加え、さらなる方法工程が例えば最終的に太陽電池を完成させるために必要または好都合な場合がある。特許請求の範囲内の参照数字は単により読みやすくするために決して特許請求の保護の範囲を制約するものではない。

10

【符号の説明】

【0114】

A アニールされた、不活性状態

B 劣化した、活性状態

C 再生された、不活性状態

(1) ~ (5) 過熱領域

10 連続炉

12 従動ローラ

14 ベルト

16 入口側

20

18 予熱領域

20 放射加熱器

22 最大加熱領域

24 放射加熱器

26 冷却領域

28 冷却装置

30 温度維持領域

32 放射加熱器

34 クールダウン領域

36 光源

30

38 出口側

40 制御システム

42 通常の連続炉における温度曲線

【図1】

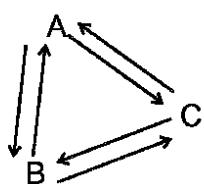


Fig. 1

【図2-3】

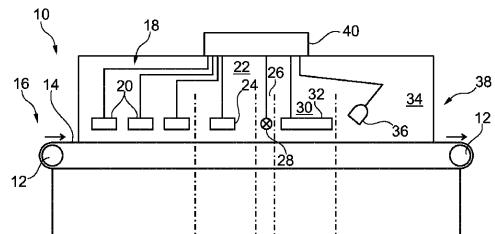


Fig. 2

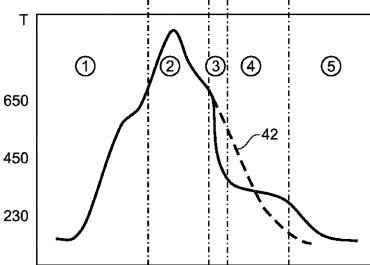


Fig. 3

フロントページの続き

(72)発明者 ウィルキング, スヴェンジヤ
ドイツ連邦共和国 89604 アルメンディンゲン バイム オスターホルツ 13

審査官 井上 徹

(56)参考文献 特開2009-267380 (JP, A)
米国特許出願公開第2013/0102129 (US, A1)
特開2008-244166 (JP, A)
特開2006-073715 (JP, A)
特表2011-519111 (JP, A)
特開2004-241482 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 31/02 - 31/078, 31/18 - 31/20,
51/42 - 51/48
H02S 10/00 - 50/15
C23C 28/00
H01L 21/28 - 21/288, 21/44 - 21/445,
29/40 - 29/96
JSTPlus/JST580 (JDreamIII)