

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5583196号
(P5583196)

(45) 発行日 平成26年9月3日(2014.9.3)

(24) 登録日 平成26年7月25日(2014.7.25)

(51) Int.Cl.		F I		
HO 1 L 31/077	(2012.01)	HO 1 L 31/06	5 2 0	
HO 1 L 31/18	(2006.01)	HO 1 L 31/04	4 4 0	
HO 1 L 31/036	(2006.01)	HO 1 L 31/04	3 4 6	

請求項の数 13 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2012-259990 (P2012-259990)	(73) 特許権者	000005821
(22) 出願日	平成24年11月28日(2012.11.28)		パナソニック株式会社
(65) 公開番号	特開2013-149951 (P2013-149951A)		大阪府門真市大字門真1006番地
(43) 公開日	平成25年8月1日(2013.8.1)	(74) 代理人	100105050
審査請求日	平成24年11月28日(2012.11.28)		弁理士 鷺田 公一
(31) 優先権主張番号	特願2011-279411 (P2011-279411)	(72) 発明者	齋藤 光央
(32) 優先日	平成23年12月21日(2011.12.21)		大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	山西 斉
			大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
		(72) 発明者	永井 久雄
			大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜太陽電池およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガラス基板と、前記ガラス基板に成膜された金属膜と、透明導電膜と、p型或いはn型の導電性を有する半導体からなる第1の拡散層、前記第1の拡散層よりも低い導電性を有する半導体からなる成膜層、および、前記第1の拡散層とは異なる極性を有する半導体からなる第2の拡散層を少なくとも含む厚み60μm以下の積層体と、を含む薄膜太陽電池であって、

前記積層体は、前記金属膜と前記透明導電膜とに挟まれ、前記第1の拡散層、前記成膜層および前記第2の拡散層はシリコンからなり、かつ、体積分率で70%以上が多結晶の結晶相であると共に、少なくとも粒径が1nm~20nmの範囲の結晶粒が層中に存在しており、

前記第1の拡散層および前記第2の拡散層は、その膜厚方向に沿って不純物密度が傾斜して分布しており、

前記第1の拡散層の前記成膜層との界面での不純物密度よりも、前記第1の拡散層の表面での不純物密度の方が高く、

前記第2の拡散層の前記成膜層との界面での不純物密度よりも、前記第2の拡散層の表面での不純物密度の方が高い、薄膜太陽電池。

【請求項2】

前記第1の拡散層は、前記金属膜に接している、請求項1に記載の薄膜太陽電池。

【請求項3】

前記積層体は p i n 接合型を有し、
 前記第 1 の拡散層は n 型の導電性を有し、前記成膜層は真性に近い低い導電性を有し、
 前記第 2 の拡散層は p 型の導電性を有するか、または
 前記第 1 の拡散層は p 型の導電性を有し、前記成膜層は真性に近い低い導電性を有し、
 前記第 2 の拡散層は n 型の導電性を有する、
 p i n 接合型の太陽電池である、請求項 1 に記載の薄膜太陽電池。

【請求項 4】

前記第 1 の拡散層および前記第 2 の拡散層は、接合深さが 1 5 0 n m 以下である、請求項 1 に記載の薄膜太陽電池。

【請求項 5】

前記 p 型の導電性を有する前記第 1 の拡散層または前記第 2 の拡散層には、アルミニウムまたはホウ素の不純物が導入され、

前記 n 型の導電性を有する前記第 1 の拡散層または前記第 2 の拡散層には、リン、窒素またはヒ素の不純物が導入されている、

請求項 1 に記載の薄膜太陽電池。

【請求項 6】

前記第 1 の拡散層および前記第 2 の拡散層の前記表面における不純物密度が、 $1 \times 10^{21} \sim 3 \times 10^{22} \text{ a t o m / c m}^2$ である、請求項 1 に記載の薄膜太陽電池。

【請求項 7】

前記成膜層の膜厚方向に対する不純物密度の偏差が、前記成膜層の不純物密度の平均値の $\pm 20\%$ 以下である、請求項 1 に記載の薄膜太陽電池。

【請求項 8】

表面に金属膜が成膜されたガラス基板の前記金属膜上に、p 型または n 型の導電性を有する半導体からなる第 1 の拡散層を成膜し、

前記第 1 の拡散層の上に、前記第 1 の拡散層よりも低い導電性を有する半導体からなる成膜層を成膜し、

前記成膜層の上に、前記第 1 の拡散層とは異なる極性を有する半導体からなる第 2 の拡散層を成膜し、

少なくとも 3 層からなる、厚み 6 0 μm 以下の積層体を形成し、

前記積層体の上に、透明導電膜を成膜する、薄膜太陽電池の製造方法であって、

前記第 1 の拡散層、前記成膜層および前記第 2 の拡散層はシリコンからなり、かつ、体積分率で 7 0 % 以上が多結晶の結晶相であると共に、少なくとも粒径が 1 n m ~ 2 0 n m の範囲の結晶粒が層中に存在しており、

前記第 1 の拡散層および前記第 2 の拡散層は、その膜厚方向に沿って不純物密度が傾斜して分布しており、

前記第 1 の拡散層の前記成膜層との界面での不純物密度よりも、前記第 1 の拡散層の表面での不純物密度の方が高く、

前記第 2 の拡散層の前記成膜層との界面での不純物密度よりも、前記第 2 の拡散層の表面での不純物密度の方が高い、薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項 9】

前記積層体は p i n 接合型を有し、
 前記第 1 の拡散層は n 型の導電性を有し、前記成膜層は真性に近い低い導電性を有し、
 前記第 1 の拡散層は p 型の導電性を有するか、または

前記第 1 の拡散層は p 型の導電性を有し、前記成膜層は真性に近い低い導電性を有し、
 前記第 2 の拡散層は n 型の導電性を有する、

請求項 8 に記載の薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項 1 0】

表面に金属膜が成膜されたガラス基板を準備し、

前記金属膜の表面に、第 1 の導電型の不純物を導入し、

前記金属膜の表面に、スパッタリング法、蒸着法、または C V D 法により半導体層を成

10

20

30

40

50

膜し、

前記半導体層の表面に、第2の導電型の不純物を導入し、

前記半導体層を熱処理して、前記第1の導電型の不純物および前記第2の導電型の不純物を活性化させる、

ことを含む、請求項8に記載の薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項11】

前記半導体層の成膜は、スパッタリング法による成膜である、請求項10に記載の薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項12】

前記第1の導電型の不純物の導入または前記第2の導電型の不純物の導入は、プラズマドーピング法による不純物の導入である、請求項10に記載の薄膜太陽電池の製造方法。

10

【請求項13】

前記半導体層の熱処理は、大気圧プラズマ、フラッシュランプアニール、またはレーザーアニールによる急速加熱を含み、

前記第1の導電型の不純物および前記第2の導電型の不純物の活性化とともに、前記半導体層を結晶化させる、

請求項10に記載の薄膜太陽電池の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は薄膜太陽電池およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

結晶系シリコン太陽電池は、その変換効率の高さから太陽電池市場の約90%を占有するに至っている。しかしながら、ユーザーが、結晶系シリコン太陽電池の導入コストを償却するのに未だ15~20年の歳月を要している。そこで、製造原価の約50%を占めているシリコンの材料費を低減するべく、シリコン基板の厚さをできる限り薄くすることを目的として、薄膜太陽電池およびその製造方法に関する技術開発が幾つもなされてきた。

30

【0003】

そのような薄膜太陽電池のなかで、CVD法、スパッタリング法または蒸着法などの薄膜工法を用いてシリコンを中心とした成膜層を順次積層し、所望の半導体層を形成した薄膜太陽電池が知られている。各半導体層の膜厚を、数nm~数μmと非常に薄く形成できる。

【0004】

特に、シリコン(Si)、シリコンゲルマニウム(SiGe)、ゲルマニウム(Ge)、シリコンカーバイド(SiC)などを用いた薄膜太陽電池において、これらの薄膜を単結晶または多結晶層とすることは、薄膜工法による技術的な点から困難である。そのため通常、これらの薄膜は、アモルファス相または粒径約10nm程度の結晶粒からなる微結晶相で構成される。しかし、アモルファス相または微結晶相中を、キャリアが移動できる距離(キャリア拡散長)は非常に小さい。そのため、前記薄膜太陽電池は、p層(P型半導体)、i層(真性に近い半導体)、n層(N型半導体)で構成するpin接合型太陽電池を構成し、結晶系太陽電池でよく用いられるPN接合型太陽電池を構成しない。

40

【0005】

pin接合型太陽電池の構成上の特徴は一般的に大きく3つある。1つ目は、pinまたはnipの順番に成膜される(n層とp層との間にi層が位置する)ことである。2つ目は、p層とn層の厚みは数nmから数十nmと非常に薄く、かつi層の厚みは数百nmから数μmと比較的厚いことである。3つ目は、p層とn層はキャリア密度が高密度な導

50

電性の高い半導体層であり、かつ*i*層はキャリア密度が低密度である導電性の低い半導体層であることである。

【0006】

シリコンの微結晶相の光の吸収係数とシリコンのアモルファス相の光の吸収係数とは異なる。そのため、アモルファス相のシリコンからなる*i*層の厚みは200～400nm程度とし、微結晶相のシリコンからなる*i*層の厚みは、2～4μm程度とすることが一般的である。

【0007】

このような*p i n*接合型太陽電池は、*p*層と*n*層により形成される高い内蔵電界を有しつつ、キャリア拡散長の大きい*i*層がキャリア拡散経路のほとんどを占める。これにより、キャリア拡散長が小さくても、光電流を取り出しやすく、数%レベルの高い変換効率を得られることが一般的に知られている。このため、*p*層および*n*層は、そのキャリア密度が高密度(概ね 1×10^{19} から 1×10^{21} atom/cm³)であり、かつ薄い膜厚(概ね1nm～50nm)であることが好ましい。

10

【0008】

*p*層および*n*層を、高密度かつ薄い膜厚で形成した*p i n*接合型太陽電池のうち、CVD法によりアモルファス相からなるシリコン層を積層して形成した例が、特許文献1に記載されている。図13を用いて、特許文献1に記載の*p i n*接合型太陽電池を説明する。

【0009】

図13に示された*p i n*接合型太陽電池は、帯状のSUS基板101上に、スパッタリング法により形成されたAg層102とZnO透明導電層103とを有する。ZnO透明導電層103上に、高周波プラズマCVD法により形成した*n*型(または*p*型)Si半導体層104と、マイクロ波プラズマCVD法により形成した第1の*i*型半導体層105と、高周波プラズマCVD法により形成した第2の*i*型半導体層106とを有する。半導体層104～106は、一連のSi成膜が可能な成膜装置内において形成される。第2の*i*型半導体層106上に、プラズマドーピング法により形成した*p*型(*n*型)Si半導体層107を有する。さらに、集電して電力を効率的に取り出すために、*p*型(*n*型)半導体層107上にITO層108を形成し、Ag電極(不図示)を形成している。

20

【0010】

さらに特許文献1には、第1の*i*型シリコン半導体層105を、シリコンの代わりにシリコンゲルマニウムとした実施例が記載されている。さらには、成膜装置のSi成膜室もしくはSiGe成膜室を分割して、その成膜条件を変更することで、第1の*i*型Si半導体層105中のH含有量や膜質を変化させた実施例が記載されている。いずれにしても、特許文献1の実施例で形成されたシリコン半導体層およびシリコンゲルマニウム半導体層は、いずれもアモルファス相であるとされている。

30

【0011】

*p i n*接合型の薄膜太陽電池であって、各半導体層(*p*層、*i*層、*n*層)とも、気相法で成膜した成膜層である薄膜太陽電池が知られている(特許文献2、特許文献3、特許文献4、特許文献5を参照)。

【0012】

薄膜太陽電池であって、気相法で成膜した成膜層と、成膜層に不純物を拡散して形成した拡散層とを有する薄膜太陽電池が知られている(特許文献6、特許文献7)。

40

【0013】

薄膜太陽電池であって、塗布法で成膜した半導体層を有する薄膜太陽電池が知られている(特許文献8、特許文献9を参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】特許第3093504号公報

【特許文献2】特開2005-39252号公報

50

【特許文献3】米国特許出願公開第2009/0272423号明細書

【特許文献4】特開昭62-115785号公報

【特許文献5】米国特許第5,032,884号明細書

【特許文献6】特開平04-225282号公報

【特許文献7】米国特許第5,403,771号明細書

【特許文献8】特開2009-76841号公報

【特許文献9】米国特許出願公開第2009/0071539号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

しかしながら、従来のpin接合型の薄膜太陽電池では光電変換効率が低いという課題があった。その理由として次の2つが考えられる。理由の1つ目は、各半導体層がアモルファス相であるため、キャリア拡散長が短く、キャリア再結合が発生しやすいことである。理由の2つ目は、半導体層同士の間接合界面が複数存在し、接合界面でキャリア再結合が発生しやすいことである。

【0016】

本発明はこれら従来の課題を解決するもので、従来のpin接合型の薄膜太陽電池よりも、変換効率を高めたpin接合型の薄膜太陽電池と、その製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0017】

これらの課題を達成するために、本発明の薄膜太陽電池は、ガラス基板と、前記ガラス基板に成膜された金属膜と、透明導電膜と、p型或いはn型の導電性を有する半導体からなる第1の拡散層、前記第1の拡散層よりも低い導電性を有する半導体からなる成膜層、および、前記第1の拡散層とは異なる極性を有する半導体からなる第2の拡散層を少なくとも含む厚み60μm以下の積層体と、を含む薄膜太陽電池であって、

前記積層体は、前記金属膜と前記透明導電膜とに挟まれ、前記第1の拡散層、前記成膜層および前記第2の拡散層はシリコンからなり、かつ、体積分率で70%以上が多結晶の結晶相であると共に、少なくとも粒径が1nm~20nmの範囲の結晶粒が層中に存在しており、

前記第1の拡散層および前記第2の拡散層は、その膜厚方向に沿って不純物密度が傾斜して分布しており、前記第1の拡散層の前記成膜層との界面での不純物密度よりも、前記第1の拡散層の表面での不純物密度の方が高く、前記第2の拡散層の前記成膜層との界面での不純物密度よりも、前記第2の拡散層の表面での不純物密度の方が高い、薄膜太陽電池を提供する。

【発明の効果】

【0018】

以上のように、本発明の薄膜太陽電池および製造方法によれば、従来例に比べて高い光電変換効率（例えば、セル変換効率で2.15倍以上）を実現することが可能な、pin接合型薄膜層で構成した薄膜太陽電池および製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】実施の形態1の太陽電池を製造するための、活性化処理前の積層体の構成を示す模式図

【図2】実施の形態1の太陽電池の構成を示す模式図

【図3】実施の形態2の太陽電池を製造するための、活性化処理前の積層体の構成を示す模式図

【図4】実施の形態2の太陽電池の構成を示す模式図

【図5】実施の形態3の太陽電池を製造するための、活性化処理前の積層体の構成を示す模式図

10

20

30

40

50

【図6】実施の形態3の太陽電池の構成を示す模式図

【図7】実施の形態4の太陽電池を製造するための、活性化処理前の積層体の構成を示す模式図

【図8】実施の形態4の太陽電池の構成を示す模式図

【図9】実施の形態1~4の太陽電池の製造フローを示す表

【図10】実施の形態1~4の太陽電池の変換効率の測定結果を示す表

【図11】実施の形態1の太陽電池のSi結晶相のTEM観察像

【図12】図12(a)および図12(b)は、実施の形態1の太陽電池における、SIMSによる不純物濃度と拡散層の表面からの深さとの関係を示す図

【図13】従来例の太陽電池の構成を示す模式図

10

【発明を実施するための形態】

【0020】

本発明の薄膜太陽電池について

本発明の薄膜太陽電池は、1)第1の拡散層と、成膜層と、第2の拡散層と、を含む積層体であって、pin接合型を有する積層体を含み、好ましくは2)導電性を有する基材または導電層が成膜された基材をも含む。第1の拡散層は、導電性を有する基材または基材に成膜された導電層に接触していることが好ましい。さらに、第2の拡散層の表面に配置された表面電極などを有していてもよい。前記積層体の厚みは、60μm以下であることが好ましく、50μm以下であることがより好ましい。

【0021】

20

導電性を有する基材の例には、金属板などが含まれる。また、「導電層が成膜された基材」は、通常は、ガラスや有機樹脂などの絶縁材料からなる基板と、その基板の表面に成膜された金属膜または透明導電膜と、を含む。金属または透明導電膜の例には、タングステン(W)、クロム(Cr)、ニッケル(Ni)、アルミニウム(Al)、酸化インジウムスズ(ITO)、酸化スズ(SnO)、酸化亜鉛(ZnO)などが含まれる。

【0022】

pin接合型を有する積層体は、導電性を有する基材の上に配置されているか、基材の導電層の上に配置されている。

【0023】

第1の拡散層、成膜層および第2の拡散層は、いずれも半導体材料からなる。半導体材料の例には、シリコン(Si)、シリコンゲルマニウム(SiGe)、ゲルマニウム(Ge)、シリコンカーバイド(SiC)などが含まれる。第1の拡散層、成膜層および第2の拡散層を構成する半導体材料は、互いに同じであっても異なってもよい。

30

【0024】

第1の拡散層、成膜層および第2の拡散層は、いずれも結晶相(多結晶層)を含むことが好ましく、体積分率で70%以上が結晶相であることが好ましい。各層の多結晶を構成する結晶粒は、粒径1nm~20nmの範囲にある結晶粒を含むことが好ましい。

【0025】

第1の拡散層、成膜層および第2の拡散層における結晶相の体積分率は、ラマン分光測定により得られたスペクトルを用いて、ピーク分離解析法を用いて算出する。アモルファス相の体積は、 480 cm^{-1} (カイザー)付近のブロードな波形の面積Aに相当する。結晶相の体積は、概ね 500 cm^{-1} 乃至 525 cm^{-1} 付近のピーク波形の総面積Cに相当する。 500 cm^{-1} ~ 525 cm^{-1} 付近のピークは、複数のピークからなることがしばしばある。上記のように求められた面積から、" $C / (A + C) * 100 (\%)$ "を結晶相の体積分率とする。

40

【0026】

結晶相を構成する結晶粒の粒径は、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて測定する。具体的には、概ね10面倍で撮影した画像を目視して、粒径分布をカウントしていけばよい。

【0027】

第1の拡散層は、第1の導電型(p型またはn型)の導電性を有する。また、第2の拡

50

散層は、第2の導電型(n型またはp型)の導電性を有する。第1の導電型と第2の導電型とは、互いに異なる導電型である。つまり、第1の拡散層がp型の導電性を有すれば、第2の拡散層はn型の導電性を有し；第1の拡散層がn型の導電性を有すれば、第2の拡散層はp型の導電性を有する。

【0028】

p型の導電性を有する拡散層に含まれる不純物の例には、アルミニウム、ホウ素などが含まれる。n型の導電性を有する拡散層に含まれる不純物の例には、リン、窒素、ヒ素などが含まれる。

【0029】

第1の拡散層および第2の拡散層のいずれか一方または両方の接合深さは、150nm以下であることが好ましく、100nm以下であることがより好ましい。また、第1の拡散層および第2の拡散層の接合深さのうち、少なくとも一方の拡散層の接合深さが100nm以下であることが好ましく、第1の拡散層(導電性を有する基材または基材に成膜された導電層に接触している拡散層)の接合深さが100nm以下であることが好ましい。

10

【0030】

ここで「接合深さ」とは、拡散層の表面から、当該拡散層と成膜層との界面までの深さを意味する。拡散層と成膜層との界面とは、拡散層の表面から、不純物濃度が $1 \times 10^{17} \text{ atom/cm}^3$ にまで低下した面である。不純物濃度は、SIMS分析で測定し、解析することができる。

【0031】

第1の拡散層および第2の拡散層は、半導体膜の表面から不純物を拡散させ、拡散した不純物を活性化させることで得られる。不純物の導入は、プラズマドーピング法を用いることが好ましい。

20

【0032】

プラズマドーピング法によって不純物を導入する場合のp型不純物の導入源の例には、 B_2H_6 (ジボラン)、 BF_3 および BCl_3 などが含まれ；n型不純物の導入源の例には、 AsH_3 (アルシン)ガス、 PH_3 、 POCl_3 、および PF_5 などが含まれる。

【0033】

また、導入した不純物の活性化は、加熱処理することで行うことが好ましい。加熱処理の例には、大気圧プラズマ、フラッシュランプアニール、レーザーアニールなどが含まれる。これらは、不純物が拡散した半導体膜を急速に加熱することができる。そのため、加熱される半導体膜がアモルファスである場合に、それを結晶化させることができる。

30

【0034】

第1の拡散層および第2の拡散層の表面における不純物密度は、 $1 \times 10^{21} \sim 3 \times 10^{22} \text{ atom/cm}^2$ であることが好ましい。不純物密度は、SIMS分析で測定し、解析することで求めることができる。また、不純物密度が高い(概ね $5 \times 10^{20} \sim 5 \times 10^{22} \text{ atom/cm}^3$ の高濃度な範囲)場合には、XPSやAES法でも分析し、解析することができる。

【0035】

また、第1の拡散層および第2の拡散層における不純物密度は、層の厚み方向に沿って傾斜している。具体的に、第1の拡散層の表面における不純物密度が高く、成膜層との界面近傍の第1の拡散層における不純物濃度が低い。同様に、第2の拡散層の表面における不純物密度が高く、成膜層との界面近傍の第2の拡散層における不純物濃度が低い。

40

【0036】

成膜層は、第1の拡散層と同一の導電性を有するが、第1の拡散層よりも低い導電性を有する。ただし、成膜層は、ほぼ真性型の半導体層であることが好ましい。

【0037】

成膜層における膜厚方向に対する不純物密度の偏差は、成膜層中の不純物密度の平均値の $\pm 20\%$ 以下であることが好ましい。

【0038】

50

成膜層は、スパッタリング法、蒸着法、CVD法などにより成膜した半導体層を結晶化させて形成される。スパッタリングで成膜された半導体層の層中には、比較的多くの結晶欠陥が内在する。そのような半導体層は、比較的低温で結晶化しやすいことが見出された。そのため、成膜層はスパッタリング法により成膜されることが好ましい。また、成膜速度および設備コストといった生産性の観点と鑑みると、蒸着法またはスパッタリング法で、成膜層となる半導体層を成膜することが好ましい。

【0039】

成膜した半導体層の結晶化は、半導体層を加熱処理することで行うことが好ましい。加熱処理の例には、大気圧プラズマ、フラッシュランプアニール、レーザーアニールなどが含まれる。ただし、フラッシュランプアニールによる加熱は、所望の赤外線を半導体層の全面に同時照射することから、層中に熱がこもりやすく、結晶化率の均一性が悪化しやすかったり、基板からの膜剥がれが発生しやすいといった課題がある。また、レーザーアニールによる加熱は、照射面積が数十 μm^2 と小さく、熱処理速度に課題がある。これに対して、大気圧プラズマによる加熱は、照射面先が約 $20 \sim 50 \text{mm}^2$ であり、レーザーアニールの照射面積よりも桁違いに大きい。よって、大気圧プラズマによる加熱処理が、より好ましい。

【0040】

成膜した半導体層の結晶化のための加熱処理と、拡散した不純物を活性化させるための加熱処理は、同一工程とすることができる。

【0041】

積層体の表面には、表面電極が配置されていることが好ましい。太陽電池が発電した電気を集電するためである。表面電極は、金属膜または透明導電膜などでありうる。金属膜または透明導電膜の例には、タングステン(W)、クロム(Cr)、ニッケル(Ni)、アルミニウム(Al)、酸化インジウムスズ(ITO)、酸化スズ(SnO)、酸化亜鉛(ZnO)などが含まれる。

【0042】

本発明の薄膜太陽電池の製造方法は、例えば、1)導電性を有する基材、または表面に導電層が成膜された基材を準備し、2)前記導電性を有する基材の表面、または前記導電層の表面に、第1の導電型の不純物を導入し、3)前記導電性を有する基材の表面、または前記導電層の表面に、スパッタリング法、蒸着法、またはCVD法により半導体層を成膜し、4)前記半導体層の表面に、第2の導電型の不純物を導入し、5)前記半導体層を熱処理して、前記第1の導電型の不純物および前記第2の導電型の不純物を活性化させる、ことを含む。

【0043】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。

【0044】

図9のテーブルに、実施の形態1~4の太陽電池の製造フローの概要をまとめた。また図10には、従来例の薄膜太陽電池の光電変換効率に対する、実施の形態1~4における太陽電池の光電変換効率の比が示される。従来例の薄膜太陽電池の基本構成は、図13に示されており、前述の特許文献1(特許第3093504号公報)の実施例1に記載の方法に従って製造した。

【0045】

(実施の形態1)

図1および図2を参照して、実施の形態1の薄膜太陽電池およびその製造方法を説明する。実施の形態1の薄膜太陽電池は、サブストレート型構造をなしている。

【0046】

図2は、実施の形態1の薄膜太陽電池の構成の概要を示しており;耐熱性のガラス基板201と、下地金属としてのタングステン(W)膜202と、積層体206bと、ITO膜209と、Ag電極210とを含む。積層体206bは、n型Si拡散層203bと、i型Si成膜層204bと、p型Si拡散層205bとを含む。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 7 】

実施の形態 1 の薄膜太陽電池を製造するために、まず、図 1 に示される積層体 2 0 6 a を得る。具体的には、厚さ約 4 0 0 μm ~ 1 0 0 0 μm の耐熱性のガラス基板 2 0 1 を第 1 の真空チャンバー（図示せず）に投入する。ガラス基板 2 0 1 上に、下地金属としての、厚さ約 1 0 0 ~ 2 0 0 0 nm のタングステン膜 2 0 2 を、スパッタリング法にて成膜する。

【 0 0 4 8 】

タングステン膜 2 0 2 を成膜したガラス基板 2 0 1 を、減圧状態を保持したまま第 2 の真空チャンバー（図示せず）に移載する。次いで、He、Ar および AsH_3 ガスを導入しつつ、0.1 ~ 1 0 0 Pa の範囲に調圧し、約 0.1 ~ 3 W/cm^2 の RF 電力を投入することで、タングステン膜 2 0 2 上に As 注入領域 2 0 3 a を、プラズマドーピング法により形成する。

10

【 0 0 4 9 】

次いで、As 注入領域 2 0 3 a を形成されたタングステン膜 2 0 2 を有するガラス基板 2 0 1 を、減圧状態を保持したまま第 3 の真空チャンバー（図示せず）に移載する。Ar および H_2 雰囲気ガスを導入しつつ、0.01 ~ 2 Pa の範囲に調圧し、約 1.5 ~ 3 2 W/cm^2 の RF 電力を投入し、約 1×10^{12} ~ 5×10^{15} atom/cm^2 の i 型ターゲットを用いたスパッタリング法にて、i 型 Si 成膜層 2 0 4 a を成膜する。i 型 Si 成膜層 2 0 4 a の厚さは、約 1 0 0 nm 以上（好ましくは約 1 0 0 0 nm 以上）であり、約 6 0 μm 以下であり、好ましくは 1 0 μm 以下であり、より好ましくは 5 μm 以下である。

20

【 0 0 5 0 】

更に、i 型 Si 成膜層 2 0 4 a を成膜したガラス基板 2 0 1 を、減圧状態を保持したまま第 4 の真空チャンバー（図示せず）に移載する。He、Ar および B_2H_6 ガスを導入しつつ、0.1 ~ 1 0 0 Pa の範囲に調圧し、約 0.1 ~ 3 W/cm^2 の RF 電力を投入し、プラズマドーピング法により、i 型 Si 成膜層（第 1 の成膜層である i 型 Si 成膜層 2 0 4）に B 注入領域 2 0 5 a を形成する。このようにして、ガラス基板 2 0 1 上に積層体 2 0 6 a を形成する。

【 0 0 5 1 】

次に、ガラス基板 2 0 1 上に形成された積層体 2 0 6 a を大気圧下に取り出し、約 1 0 0 ~ 6 0 0 のヒーター上に載置する。大気圧下において、Ar、 N_2 および H_2 ガス雰囲気下にて、約 5 ~ 5 0 kW の電力を投入した DC トーチ式のプラズマ発生装置（図示せず）で大気圧プラズマを発生させる。発生したプラズマに、積層体 2 0 6 a の表面を曝すことで、結晶化かつ不純物の活性化をして積層体 2 0 6 b を形成する。以上のようなステップを経て、図 2 の模式図に示すような、積層体 2 0 6 b を形成する。

30

【 0 0 5 2 】

図 2 における積層体 2 0 6 b は、図 1 における積層体 2 0 6 a と、以下の点で異なる。

1) i 型 Si 成膜層 2 0 4 a が結晶化することで、結晶相を含む i 型 Si 成膜層 2 0 4 b となっている。

2) As 注入領域 2 0 3 a 中の As が、i 型 Si 成膜層 2 0 4 b 中に、深さ方向に約 1 ~ 1 0 0 nm の範囲で拡散しており、かつ Si 相中で活性化されて、第 1 の拡散層である n 型 Si 拡散層 2 0 3 b が形成されている。

40

3) B 注入領域 2 0 5 a 中の B が、i 型 Si 成膜層 2 0 4 b 中に、深さ方向に約 1 ~ 1 0 0 nm の範囲で拡散しており、かつ Si 相中で活性化されて、第 2 の拡散層である p 型 Si 拡散層 2 0 5 b が形成されている。

【 0 0 5 3 】

次いで、ガラス基板 2 0 1 上の積層体 2 0 6 b を高圧チャンバーに移載する。高圧チャンバーに H_2O ガスを導入し、約 1.25 ~ 1 0 気圧の範囲に調圧し、更に約 1 5 0 ~ 6 0 0 の範囲で加熱することで、高圧水蒸気法により H_2O 雰囲気処理する（図示せず）。

50

【0054】

次いで、ガラス基板201上の積層体206bを第5の真空チャンバー（図示せず）に移載する。Arガス雰囲気にて約0.1~10Paの範囲に調圧しつつ、約0.2~20W/cm²のRF電力を投入し、スパッタリング法によりITO膜209を形成した。ITO膜209の厚さは、例えば、約100~2000nmである。

【0055】

次いで、ITO膜209上に、スクリーン印刷法を用いて、Agペーストをパターンニングしつつ塗布し、約50~250の範囲でAgペースト中の有機物を乾燥させ、第2の表面電極としてのAg電極210を形成する。Ag電極210の厚みは約1~50μm、線幅は100~1500μmとすればよいが、特に限定されない。このようにして、図2

10

に示される薄膜太陽電池を作製する。

【0056】

図2に示される薄膜太陽電池を、ソーラーシミュレーターを用いて、100mW/cm²の擬似太陽光を照射し、太陽電池の特性を測定した。その結果、以下の従来例の薄膜太陽電池よりも2.38倍高い変換効率を有することが確認できた。

【0057】

（実施の形態2）

図3および図4を参照して、実施の形態2の薄膜太陽電池およびその製造方法を説明する。実施の形態2の薄膜太陽電池は、スーパーストレート型構造をなしている。図3および図4において、図1および図2と同じ構成要素については同じ符号を用い、説明を省略

20

する。

【0058】

図4は、実施の形態2の薄膜太陽電池の構成の概要を示している。下地金属としてのタンゲステン膜202をITO膜209とし、第1の表面電極としてのITO膜209をW膜202とした以外は、実施の形態1の薄膜太陽電池の構成（図2参照）と同様である。

【0059】

実施の形態2の太陽電池を製造するために、まず、図3に示される積層体206aを得る。下地金属としてのタンゲステン膜202の代わりにITO膜209（厚さ約100~2000nm）を成膜した以外は、実施の形態1の積層体206aと同様にして製造した

30

【0060】

図3に示される積層体206aを、実施の形態1と同様にプラズマ処理して、図4に示される積層体206bを得る。ただし、第1の表面電極としてのITO膜209の代わりにタンゲステン膜202（厚さ約100~2000nm）を成膜した点で、実施の形態1と異なる。

【0061】

図4に示される薄膜太陽電池を、ソーラーシミュレーターを用いて、100mW/cm²の擬似太陽光を照射し、太陽電池の特性を測定した。その結果、従来例の太陽電池よりも2.15倍高い変換効率を有することが確認できた。

【0062】

（実施の形態3）

図5および図6を参照して、実施の形態3の薄膜太陽電池およびその製造方法を説明する。実施の形態3の薄膜太陽電池は、サブストレート型構造をなしている。図5および図6において、図1および図2と同じ構成要素については同じ符号を用い、説明を省略する

40

。

【0063】

図6は、実施の形態3の薄膜太陽電池の構成の概要を示しており；耐熱性のガラス基板201と、下地金属としてのタンゲステン（W）膜202と、積層体206fと、ITO膜209と、Ag電極210とを含む。積層体206fは、p型Si拡散層211bと、i型Si成膜層204bと、n型Si拡散層212bと、を含む。

50

【 0 0 6 4 】

実施の形態 1 の薄膜太陽電池を製造するために、まず、図 5 に示される積層体 2 0 6 e を得る。具体的には、厚さ 4 0 0 ~ 1 0 0 0 μm の耐熱性のガラス基板 2 0 1 を第 1 の真空チャンパー（図示せず）に投入し、スパッタリング法にてガラス基板 2 0 1 上に、下地金属としてのタングステン膜 2 0 2 を成膜する。タングステン膜 2 0 2 の厚さは、約 1 0 0 ~ 2 0 0 0 nm でありうる。

【 0 0 6 5 】

タングステン膜 2 0 2 を成膜したガラス基板 2 0 1 を、減圧状態を保持したまま第 2 の真空チャンパー（図示せず）に移載する。次いで、He、Ar および B_2H_6 ガスを導入しつつ、0.1 ~ 1 0 0 Pa の範囲に調圧し、約 0.1 ~ 3 W/cm^2 の RF 電力を投入し、プラズマドーピング法により、タングステン膜 2 0 2 上に B 注入領域 2 1 1 a を形成する。

10

【 0 0 6 6 】

次いで、減圧状態を保持したまま、B 注入領域 2 1 1 a を形成されたタングステン膜 2 0 2 を有するガラス基板 2 0 1 を、第 3 の真空チャンパー（図示せず）に移載する。Ar および H_2 雰囲気ガスを導入しつつ、0.01 ~ 2 Pa の範囲に調圧し、約 1.5 ~ 3 2 W/cm^2 の RF 電力を投入し、約 $1 \times 10^{12} \sim 5 \times 10^{15} \text{ atom}/\text{cm}^2$ の i 型ターゲットを用いたスパッタリング法にて i 型 Si 成膜層 2 0 4 a を成膜する。i 型 Si 成膜層 2 0 4 a の厚さは特に限定されないが、約 1 0 0 nm 以上（好ましくは 1 0 0 0 nm 以上）であり、約 6 0 μm 以下であり、好ましくは約 1 0 μm 以下であり、より好ましくは 5 μm 以下である。

20

【 0 0 6 7 】

次いで、i 型 Si 成膜層 2 0 4 a を成膜したガラス基板 2 0 1 を、減圧状態を保持したまま第 4 の真空チャンパー（図示せず）に移載する。He、Ar および AsH_3 （アルシン）ガスを導入しつつ、0.1 ~ 1 0 0 Pa の範囲に調圧し、約 0.1 ~ 3 W/cm^2 の RF 電力を投入し、i 型 Si 成膜層 2 0 4 a 上に、プラズマドーピング法により As 注入領域 2 1 2 a を形成する。このようにして、ガラス基板 2 0 1 上に積層体 2 0 6 e を形成する。

【 0 0 6 8 】

次いで、積層体 2 0 6 e を大気圧下に取り出し、約 1 0 0 ~ 6 0 0 のヒーター上に載置する。大気圧下にて Ar、 N_2 および H_2 ガス雰囲気にて、約 5 ~ 5 0 kW の電力を投入した DC トーチ式のプラズマ発生装置（図示せず）にて大気圧プラズマを発生させる。発生したプラズマを、積層体 2 0 6 e の表面に施すことで、結晶化かつ不純物を活性化させた。このようにして、積層体 2 0 6 f を形成した。

30

【 0 0 6 9 】

図 6 における積層体 2 0 6 f は、以下の点で、図 5 における積層体 2 0 6 e と異なる。

1) i 型 Si 成膜層 2 0 4 a が結晶化して、第 1 の拡散層である i 型 Si 成膜層 2 0 4 b となっている。

2) B 注入領域 2 1 1 a 中の B が i 型 Si 成膜層 2 0 4 b 中に、深さ方向に約 1 ~ 1 0 0 nm の範囲で拡散して、かつ Si 相中で活性化されて、第 1 の拡散層である p 型 Si 拡散層 2 1 1 b となっている。

40

3) As 注入領域 2 1 2 a 中の As が、i 型 Si 成膜層 2 0 4 b 中に、深さ方向に約 1 ~ 1 0 0 nm の範囲で拡散して、かつ Si 相中で活性化されて、第 2 の拡散層である n 型 Si 拡散層 2 1 2 b となっている。

【 0 0 7 0 】

更に、ガラス基板 2 0 1 上の積層体 2 0 6 f を高圧チャンパーに移載する。高圧チャンパーに H_2O ガスを導入し、約 1.25 ~ 1 0 気圧の範囲に調圧し、さらに約 1 5 0 ~ 6 0 0 の範囲で加熱することで、高圧水蒸気法により、積層体 2 0 6 f を H_2O 雰囲気処理する。

【 0 0 7 1 】

50

次いで、ガラス基板 201 上の積層体 206 f を第 5 の真空チャンバー（図示せず）に移載する。Ar ガス雰囲気にて約 0.1 ~ 10 Pa の範囲に調圧しつつ、約 0.2 ~ 20 W/cm² の RF 電力を投入し、スパッタリング法により、第 1 の表面電極としての ITO 膜 209 を形成した。ITO 膜 209 の厚さは、約 100 ~ 2000 nm であればよいが、特に限定されない。

【0072】

次いで、スクリーン印刷法を用いて、ITO 膜 209 上に Ag ペーストをパターンニングしつつ塗布し、約 50 ~ 250 の範囲で Ag ペースト中の有機物を乾燥させ、第 2 の表面電極としての Ag 電極 210 を形成する。Ag 電極 210 の高さは約 1 ~ 50 μm であり、線幅は 100 ~ 1500 μm でありうるが、特に限定されない。このようにして、図 6 に示される薄膜太陽電池を作製する。

10

【0073】

図 6 に示される薄膜太陽電池を、ソーラーシミュレーターを用いて 100 mW/cm² の擬似太陽光を照射し、太陽電池の特性を測定した。その結果、従来例の太陽電池よりも 2.23 倍高い変換効率を確認できた。

【0074】

（実施の形態 4）

図 7 および図 8 を参照して、実施の形態 4 の薄膜太陽電池およびその製造方法を説明する。実施の形態 4 の薄膜太陽電池は、サブストレート型構造をなしている。図 7 および図 8 において、図 5 および図 6 と同じ構成要素については同じ符号を付して、説明を省略する。

20

【0075】

図 8 は、実施の形態 4 の薄膜太陽電池の構成の概要を示している。下地金属としてのタングステン膜 202 を ITO 膜 209 とし、第 1 の表面電極としての ITO 膜 209 をタングステン膜 202 とした以外は、実施の形態 3 の薄膜太陽電池の構成（図 6 参照）と同様である。

【0076】

実施の形態 4 の太陽電池を製造するために、まず、図 7 に示される積層体 206 e を得る。下地金属としてのタングステン膜 202 の代わりに ITO 膜 209（厚さ約 100 ~ 2000 nm）を成膜した以外は、実施の形態 3 の積層体 206 e と同様にして製造した。

30

【0077】

図 7 に示される積層体 206 e を、実施の形態 3 と同様にプラズマ処理して、図 8 に示される積層体 206 f を得る。ただし、第 1 の表面電極としての ITO 膜 209 の代わりにタングステン膜 202（厚さ約 100 ~ 2000 nm）を成膜した点で、実施の形態 3 と異なる。

【0078】

次いで、タングステン（W）膜 202 上に、実施の形態 3 と同様に、Ag 電極 210 を形成し、図 8 に示される薄膜太陽電池を得る。

【0079】

図 8 に示される薄膜太陽電池を、ソーラーシミュレーターを用いて、100 mW/cm² の擬似太陽光を照射し、太陽電池の特性を測定した。その結果、従来例の薄膜太陽電池よりも 2.28 倍高い変換効率を確認できた。

40

【0080】

本発明の薄膜太陽電池の変換効率が、従来例の太陽電池よりも変換効率が向上する理由は限定されないが、例えば、以下のように考えられる。もちろん、変換効率が向上する理由がこれに限定されるわけではない。

【0081】

理由の 1 つ目は、従来例の薄膜太陽電池の各半導体層はアモルファス相であるのに対して、本発明の薄膜太陽電池の半導体層は、粒径が数 nm ~ 約 800 nm 程度の結晶粒が混在し

50

た多結晶相とすることができるためである。アモルファス相と比べて多結晶相におけるキャリア拡散長は大きく、キャリア再結合が発生しにくくなると考えられる。

【0082】

理由の2つ目は、従来例の薄膜太陽電池は、CVD法にて成膜したアモルファス相を、アモルファス相のまま有しているのに対して、本発明の薄膜太陽電池は、アモルファス相を、おそらく液相に近い相状態を経てから、結晶化させているためである。このような結晶化を行うことで、従来例の薄膜太陽電池に見られるような、半導体層同士の界面が明確に存在しなくなる。層間界面には結晶欠陥が多く、キャリア再結合が起こりやすい。半導体層同士の界面が存在しなくなることで、キャリア再結合が抑制されたと考えられる。

【0083】

実施の形態1で作製した薄膜太陽電池の積層体(n型Si拡散層203bと、i型Si成膜層204bと、p型Si拡散層205b)からなるSi半導体層の断面をTEM観察した明視野像を、図11に示す。図11の視野像は、積層体の厚み方向の全体(第1の拡散層、成膜層、第2の拡散層)を示している。図11の明視野像には、結晶粒径が約400~800nmの結晶粒221aおよび221bと、粒径が数nm~約10nmの微結晶粒の集合体部222aとが確認できる。このように、n型Si拡散層203bと、i型Si成膜層204bと、p型Si拡散層205bは、結晶粒を含む結晶相であることがわかる。

【0084】

本発明の薄膜太陽電池の積層体の結晶化率を、ラマン分光分析法により算出した。具体的には、 470 cm^{-1} の面積に対する、 520 cm^{-1} および 500 cm^{-1} の面積比から算出した。その結果、スパッタリング法による成膜直後の積層体の結晶化率は0%(アモルファス相)であり、大気圧プラズマ法による処理で結晶化させた後の積層体の結晶化率は80%以上であることが確認できた。

【0085】

さらに、図11のTEM画像に示されるように、p型Si拡散層205bとi型Si成膜層204bとの界面208Xおよびn型Si拡散層203bとi型Si成膜層204bとの界面208Y(図2参照)が明確に観察できないことが確認できた。このように、拡散層の相と成膜層の相とが区別しにくくなることで、キャリア再結合が抑制されたと考えられる。

【0086】

次に、実施の形態1の薄膜太陽電池の積層体(n型Si拡散層203bと、i型Si成膜層204bと、p型Si拡散層205b)の深さ方向の不純物濃度のプロファイルを、SIMS分析により測定した。その結果を図12(a)に示す。図12(a)において、曲線223bはB(ホウ素元素)の密度を示し、曲線223aはAs(砒素元素)の密度を示す。

【0087】

図12(a)に示されるように、積層体の第2の拡散層205bの表面Tでの、B(ホウ素)の数密度は約 $1 \times 10^{21}\text{ atom/cm}^2$ 以上であり、層厚方向に深くなるにつれて、Bの数密度が傾斜的に減少し、成膜層と第2の拡散層の界面でのB(ホウ素)の数密度は $1 \times 10^{17}\text{ atom/cm}^3$ となった。

【0088】

また、積層体の第1の拡散層203bの表面SでのAs(ヒ素)の数密度は約 $1 \times 10^{21}\text{ atom/cm}^2$ 以上であり、層厚方向に深くなるにつれて、Asの数密度が傾斜的に減少し、成膜層と第1の拡散層の界面でのAsの数密度は $1 \times 10^{17}\text{ atom/cm}^3$ となった。

【0089】

図12(b)のグラフには、積層体の第2の拡散層におけるB(ホウ素)の数密度と、深さ方向との関係を示す実測データ(曲線)と、積層体の第1の拡散層におけるAs(ヒ素)の数密度と、深さ方向との関係を示す実測データ(曲線)が示される。いずれの

10

20

30

40

50

データにおいても、拡散層の表面における不純物濃度は $1 \times 10^{21} \sim 10^{22} \text{ atom/cm}^3$ であり、拡散層と成膜層との界面（不純物濃度が $1 \times 10^{17} \text{ atom/cm}^3$ となる面）まで、不純物濃度が徐々に低下していることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0090】

本発明の成膜層と拡散層からなる薄膜太陽電池および製造方法は、従来例に比べてセル変換効率で2.15倍以上に向上することが可能な、pin接合型薄膜層で構成した薄膜太陽電池および製造方法を有し、薄膜太陽電池等のエネルギー分野および電池分野の用途にも適用できる。

【符号の説明】

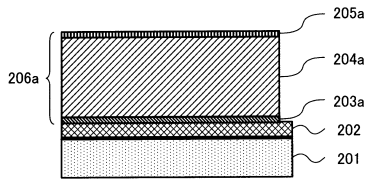
10

【0091】

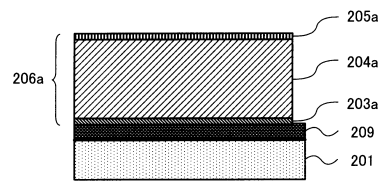
- 201 ガラス基板
- 202 W膜
- 203 a As注入領域
- 212 a As注入領域
- 212 b 拡散層
- 204 成膜層であるi型Si成膜層
- 205 a B注入領域
- 211 a B注入領域
- 211 b 拡散層
- 206 a 積層体
- 206 b 積層体
- 206 e 積層体
- 206 f 積層体
- 208 X 界面
- 208 Y 界面

20

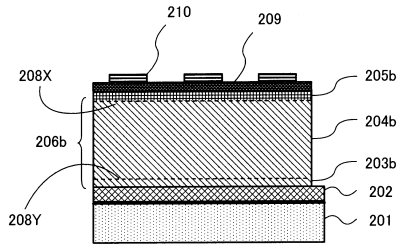
【図1】



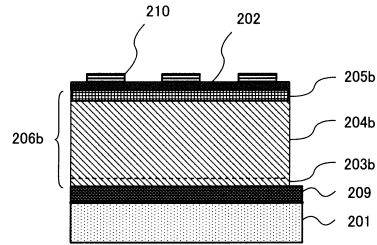
【図3】



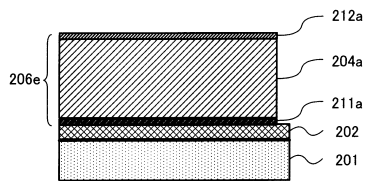
【図2】



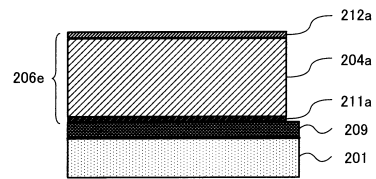
【図4】



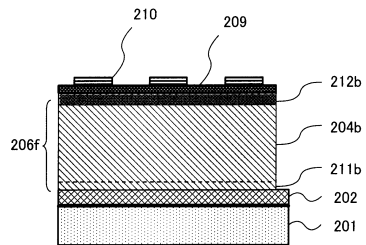
【図5】



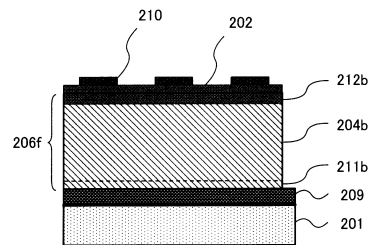
【図7】



【図6】



【図8】



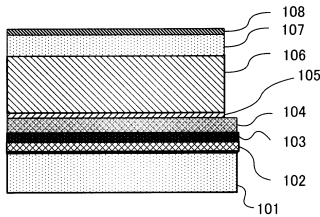
【図9】

全体の構成		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
基板	材料	ガラス	ガラス	ガラス	ガラス
下地金属	工法	スパッタリング	スパッタリング	スパッタリング	スパッタリング
	成膜材料	W	ITO	W	ITO
第1の拡散層	工法	プラズマドーピング	プラズマドーピング	プラズマドーピング	プラズマドーピング
	成膜材料	n型Si(As)	n型Si(As)	p型Si(B)	p型Si(B)
第1の成膜層	工法	スパッタリング	スパッタリング	スパッタリング	スパッタリング
	成膜材料	i型Si	i型Si	i型Si	i型Si
第2の拡散層	工法	プラズマドーピング	プラズマドーピング	プラズマドーピング	プラズマドーピング
	拡散材料	p型Si(B)	p型Si(B)	n型Si(As)	n型Si(As)
熱処理	工法	大気圧プラズマ	大気圧プラズマ	大気圧プラズマ	大気圧プラズマ
H終端処理	工法	高圧水蒸気	高圧水蒸気	高圧水蒸気	高圧水蒸気
第1の表面電極	工法	スパッタリング	スパッタリング	スパッタリング	スパッタリング
	成膜材料	ITO	ITO	ITO	ITO
第2の表面電極	工法	印刷	印刷	印刷	印刷
	成膜材料	Ag	Ag	Ag	Ag

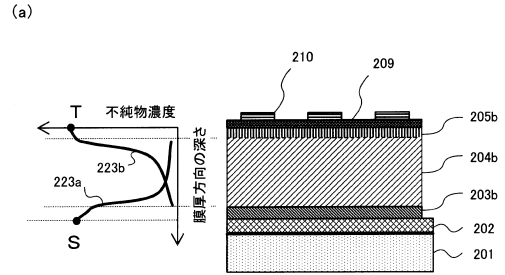
【図10】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
変換効率 (指数)	2.38	2.15	2.23	2.28

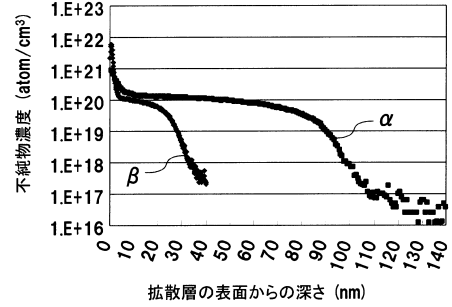
【図13】



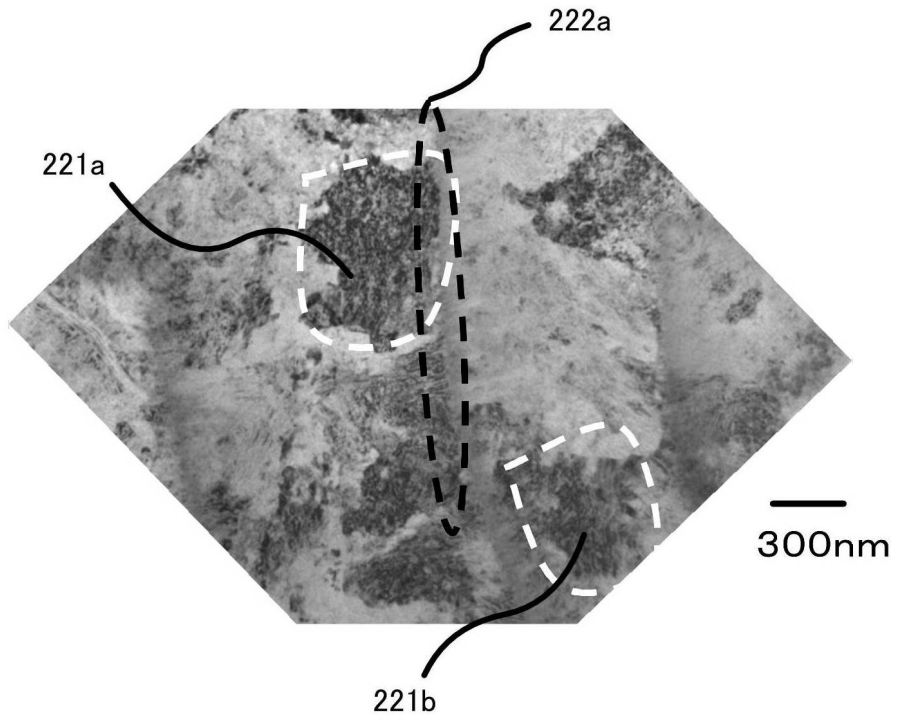
【図12】



(b)



【図 11】



フロントページの続き

- (72)発明者 奥村 智洋
大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
- (72)発明者 中山 一郎
大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

審査官 眞壁 隆一

- (56)参考文献 特開平01-051673(JP,A)
特開平04-072773(JP,A)
特開2001-358350(JP,A)
特開昭62-093983(JP,A)
特開昭61-084074(JP,A)
特開2003-188397(JP,A)
特開2004-111551(JP,A)
特許第3093504(JP,B2)
特開昭59-115575(JP,A)
特開昭63-244887(JP,A)
特開昭57-187972(JP,A)
特開2004-327578(JP,A)
国際公開第2009/142187(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 31/00 - 31/20