

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5572307号
(P5572307)

(45) 発行日 平成26年8月13日(2014.8.13)

(24) 登録日 平成26年7月4日(2014.7.4)

(51) Int.Cl.

H01L 31/04 (2014.01)

F 1

H01L 31/04

H

請求項の数 2 (全 39 頁)

(21) 出願番号 特願2008-319106 (P2008-319106)
 (22) 出願日 平成20年12月16日 (2008.12.16)
 (65) 公開番号 特開2009-177145 (P2009-177145A)
 (43) 公開日 平成21年8月6日 (2009.8.6)
 審査請求日 平成23年11月17日 (2011.11.17)
 審判番号 不服2013-15420 (P2013-15420/J1)
 審判請求日 平成25年8月9日 (2013.8.9)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-338578 (P2007-338578)
 (32) 優先日 平成19年12月28日 (2007.12.28)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000153878
 株式会社半導体エネルギー研究所
 神奈川県厚木市長谷398番地
 (72) 発明者 大沼 英人
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
 半導体エネルギー研究所内
 (72) 発明者 廣瀬 貴史
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
 半導体エネルギー研究所内

合議体
 審判長 横林 秀治郎
 審判官 北川 清伸
 審判官 土屋 知久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】光電変換装置の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

単結晶シリコン基板の一表面側からイオン又はクラスターイオンを照射して前記一表面側から所定の深さの領域に脆化層を形成し、且つ前記単結晶シリコン基板の一表面側に第1不純物シリコン層、第1電極および絶縁層を形成し、

ガラス基板の一表面側と、前記単結晶シリコン基板の一表面側と、を対向させ、前記ガラス基板の一表面側と前記絶縁層とを重ね合わせて貼り合わせ、

熱処理を行い、前記脆化層を境として前記単結晶シリコン基板を分離させ、前記ガラス基板上に単結晶シリコン層を40nm以上300nm以下の厚さで形成し、

前記単結晶シリコン層の結晶欠陥修復処理又は結晶欠陥除去処理を行った後、

10

前記ガラス基板の温度を600以上670以下にし、シラン系ガスを少なくとも含む原料ガスを用い、大気圧或いは大気圧近傍下で生成したプラズマにより前記原料ガスを活性化させ、前記単結晶シリコン層を1μm以上20μm以下でエピタキシャル成長させ、

前記単結晶シリコン層のエピタキシャル成長させた表面側に第2不純物シリコン層および第2の電極を形成する光電変換装置の製造方法であって、

照射する前記イオン又はクラスターイオンとしては、 H_3^+ イオンの割合を多くすることを特徴とする光電変換装置の製造方法。

【請求項 2】

請求項1において、

20

大気圧或いは大気圧近傍とは、0.1気圧乃至10気圧の範囲とすることを特徴とする光電変換装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、単結晶シリコン又は多結晶シリコンを用いた光電変換装置及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

地球温暖化は、世界的に取り組まなければならない重要課題である。温暖化の主要因とされている二酸化炭素などの温室効果ガスは、石油、石炭、天然ガスなどのエネルギーにより排出される。しかし、これらエネルギーは産業社会に欠かせないものとなっており、単純にエネルギー使用量を削減することができないのが現状である。そこで、次世代のエネルギー源として、二酸化炭素の排出量が少なく、環境に優しい太陽光発電が注目され普及が進んでいる。

【0003】

太陽光発電は、太陽熱を利用するものもあるが、多くは半導体特性を利用して光エネルギーを電気エネルギーに変換する光電変換装置（太陽電池、光起電力装置ともいわれる）が適用されている。

【0004】

太陽電池に代表される光電変換装置は既に市販されており、世界各国政府の太陽電池支援策にも後押しされ、生産量は年々増加している。例えば、2006年の全世界での太陽電池の生産量は2521MWであり、年率40%を超える勢いで増加している。世界的に普及が進んでいるのは結晶半導体を用いた光電変換装置であり、単結晶シリコン基板または多結晶シリコン基板を用いたものが生産量の大部分を占めている。

【0005】

光電変換装置の生産量が年々増加するにつれ、原料となるシリコンの供給不足と価格高騰が産業界の深刻な問題となっている。半導体不況の煽りを受け供給過剰であったシリコンの需給バランスは、半導体（LSI）産業の回復とともに太陽電池市場の急激な成長により、2005年度頃からは一転して供給不足の事態に陥っている。世界の大手シリコン供給メーカー各社はシリコン生産能力の増強を図っているものの、需要の伸びはそれを上回っており、供給不足の状況は当面続くものと見られている。このような状況が続ければ、太陽光発電の普及に大きな障害となりかねない。

【0006】

ところで、シリコン系光電変換装置は、結晶状態やデバイス構造によって、バルク型、薄膜型、単結晶型又は多結晶型などに分類されている。十分な光電変換効率が達成できるものとして、現状の生産量の大部分を占めているのはバルク型シリコン系光電変換装置である。バルク型シリコン系光電変換装置の代表的な構造は、単結晶シリコン基板または多結晶シリコン基板にn型又はp型の拡散層を形成するものである。シリコン系光電変換装置は、太陽光を吸収するためには10μm程度の厚さの光電変換層があれば十分であるが、単結晶シリコン基板または多結晶シリコン基板は光電変換層として必要な厚さよりも數十倍以上の厚さを有しており、原料となるシリコンを有効活用しているとは言い難い状況にある。極端に言えば、バルク型シリコン系光電変換装置に用いる単結晶シリコン基板または多結晶シリコン基板は、そのほとんどは光電変換装置の形状を維持するための構造体として機能している。

【0007】

薄膜型シリコン系光電変換装置は、支持基板上に設けたシリコン層を光電変換層として機能させる。光電変換を担う領域だけをシリコン層とすることができますため、バルク型と比較してシリコンの使用量を大幅に削減することができる。また、支持基板として大面積化が可能で安価なガラス基板などを適用することができれば、太陽電池普及の障害の一つ

10

20

30

40

50

であるコストの問題にも対抗できる。

【0008】

従来の薄膜型シリコン系光電変換装置は、物理的或いは化学的な各種の成長法を用いて支持基板上にシリコン層を形成していたため、単結晶シリコンを形成することができず、非晶質シリコン層、微結晶シリコン層または多結晶シリコン層などの非単結晶シリコン層を用いていた。非単結晶シリコンは、単結晶シリコンと比べて光電変換特性が低く、薄膜型シリコン系光電変換装置は十分な光電変換効率を達成するには到っていなかった。そこで、水素イオン注入剥離法を利用することで、支持基板上に単結晶シリコン層を形成し、該単結晶シリコン層を光電変換層として機能させることが提案されている。また、支持基板上に形成された単結晶シリコン層は、化学気相成長法によりエピタキシャル成長させることも提案されている（例えば、特許文献1参照）。

10

【0009】

また、シリコン層をエピタキシャル成長させる手段として、大気圧プラズマCVD法が知られている（特許文献2参照）。

【特許文献1】特開平10-93122号公報

【特許文献2】特許第3480448号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、水素イオン注入剥離法など単結晶シリコン基板の表層を単結晶シリコン層として分離する技術では、水素イオン注入工程や分離工程によって結晶欠陥が生ずるのを防ぐことができない。

20

【0011】

また、大気圧プラズマCVD法により、シリコン層のエピタキシャル成長の高速成膜が実現できる。しかし、シード層となる単結晶シリコン層に結晶欠陥が存在するとエピタキシャル成長がうまく進行せず、良好な単結晶シリコン層を形成することができなかった。光電変換を行う領域に結晶欠陥など欠陥が存在すれば、その部分がキャリアの再結合中心になってしまふなど、光電変換効率を低下させる要因となってしまう。

【0012】

本発明は、上述のような問題を鑑み、限りある資源を有効に活用しつつ、優れた光電変換特性を有する光電変換装置を製造することを課題の一とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0013】

光電変換を行う単結晶シリコン層を有する光電変換装置の製造方法である。具体的には、化学気相成長（CVD；Chemical Vapor Deposition）法、特に大気圧プラズマ化学気相成長法（以下、大気圧プラズマCVD法という）によるエピタキシャル成長技術により、単結晶シリコン層を形成する光電変換装置の製造方法である。また、単結晶シリコン基板の表層を単結晶シリコン層として分離して支持基板上に固定する。支持基板上に固定した単結晶シリコン層の結晶欠陥の低減を図ってから、大気圧プラズマCVD法によりエピタキシャル成長して厚膜化する。大気圧プラズマCVD法を利用して、通常の減圧下のプラズマCVD法よりも、短時間で所望の膜厚のエピタキシャル成長を行うことができる。

40

【0014】

単結晶シリコン基板を薄片化して得られた単結晶シリコン層は、結晶欠陥修復処理又は結晶欠陥除去処理を行うことで結晶欠陥の低減を図ってから、大気圧プラズマCVD法によるエピタキシャル成長を行う。結晶欠陥修復処理又は結晶欠陥除去処理としては、レーザ照射、RTA処理、フラッシュランプ照射、エッティング処理又はCMP処理が挙げられる。このような処理を行った単結晶シリコン層上に、大気圧プラズマCVD法により、シリコン層を成膜すると同時に下層の単結晶シリコン層をシード層としてエピタキシャル成長を行う。

50

【0015】

なお、単結晶とは、結晶面、結晶軸が揃っている結晶であり、それを構成している原子又は分子が空間的に規則正しい配列になっているものをいう。もっとも、単結晶は原子が規則正しく配列することによって構成されるものであるが、一部にこの配列の乱れがある格子欠陥を含むもの、意図的又は非意図的に格子歪みを有するものも含むものとする。

【0016】

本発明の一は、単結晶シリコン基板の一表面側からイオン又はクラスターイオンを照射して一表面側から所定の深さの領域に脆化層を形成し、且つ単結晶シリコン基板の一表面側に第1不純物シリコン層および第1電極を形成する。支持基板の一表面側と、単結晶シリコン基板の一表面側と、を対向させ、支持基板の一表面側と第1電極とを重ね合わせて貼り合わせる。熱処理を行い、脆化層を境として単結晶シリコン基板を分離させ、支持基板上に単結晶シリコン層を形成する。単結晶シリコン層の結晶欠陥修復処理又は結晶欠陥除去処理を行った後、シラン系ガスを少なくとも含む原料ガスを用い、大気圧或いは大気圧近傍下で生成したプラズマにより原料ガスを活性化させ、単結晶シリコン層をエピタキシャル成長させる。単結晶シリコン層のエピタキシャル成長させた表面側に第2不純物シリコン層を形成する。10

【0017】

本発明の一は、単結晶シリコン基板の一表面側からイオン又はクラスターイオンを照射して一表面側から所定の深さの領域に脆化層を形成し、且つ単結晶シリコン基板の一表面側に第1不純物シリコン層、第1電極および絶縁層を形成する。支持基板の一表面側と、単結晶シリコン基板の一表面側と、を対向させ、支持基板の一表面側と前記絶縁層とを重ね合わせて貼り合わせる。熱処理を行い、脆化層を境として単結晶シリコン基板を分離させ、支持基板上に単結晶シリコン層を形成する。単結晶シリコン層の結晶欠陥修復処理又は結晶欠陥除去処理を行った後、シラン系ガスを少なくとも含む原料ガスを用い、大気圧或いは大気圧近傍下で生成したプラズマにより原料ガスを活性化させ、単結晶シリコン層をエピタキシャル成長させ、単結晶シリコン層のエピタキシャル成長させた表面側に第2不純物シリコン層を形成する。20

【0018】

上記構成において、大気圧或いは大気圧近傍とは、0.1気圧乃至10気圧の範囲、好みしくは0.2気圧乃至2気圧の範囲とする。30

【0019】

上記構成において、シラン系ガスとしては、シラン、ジシラン又はトリシランを用いる。また、原料ガスに希ガス又は水素を添加することができる。

【0020】

上記構成において、単結晶シリコン層をエピタキシャル成長させた領域は、真性半導体とすることができます。

【0021】

なお、本明細書における「真性半導体（i型半導体）」とは、真性又は実質的に真性である半導体をいうものであり、該半導体に含まれる一導電型を付与する不純物元素（p型を付与する不純物元素又はn型を付与する不純物元素）が $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 以下の濃度であり、酸素及び窒素が $9 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 以下の濃度であり、暗伝導度に対して光伝導度が100倍以上である半導体を指す。真性半導体は、価電子制御を目的とした不純物元素を意図的に添加しないときに弱いn型の電気伝導性を示すことがある。また、真性半導体には、硼素が $1 \text{ ppm} \sim 1000 \text{ ppm}$ 添加されていてもよい。例えば、成膜と同時に、或いは、成膜後に、p型を付与する不純物元素を添加することができる。p型を付与する不純物元素としては、代表的には硼素であり、 B_2H_6 、 BF_3 などの不純物気体を $1 \text{ ppm} \sim 1000 \text{ ppm}$ の割合で半導体材料ガスに混入させると良い。そして硼素の濃度を、例えば $1 \times 10^{14} / \text{cm}^3 \sim 6 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ とすると良い。40

【0022】

また、上記構成において、クラスターイオンとしては、 H_3^+ イオンの割合を多くして50

用いることが好ましい。

【0023】

また、第2不純物シリコン層上に一導電型の第3不純物シリコン層、非単結晶シリコン層、及び前記一導電型とは逆の導電型の第4不純物シリコン層を形成することもできる。

【発明の効果】

【0024】

大気圧プラズマCVD法による結晶のエピタキシャル成長技術を利用し、結晶欠陥の低減を図った単結晶シリコン層を厚膜化して光電変換を行う層を形成するため、資源の消費量を抑えつつ、光電変換効率の向上した光電変換装置を製造することができる。また、単結晶シリコン基板から表層部を分離し、単結晶シリコン層として支持基板に接合させることにより、原料となる単結晶シリコンの消費量を抑えることができる。さらに、単結晶シリコン層を分離した単結晶シリコン基板は繰り返し利用することができる。したがって、資源を有効活用しつつ、優れた光電変換特性を有する光電変換装置を製造することができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

本発明の実施の形態について、図面を用いて以下に説明する。但し、本発明は以下の説明に限定されず、本発明の趣旨及びその範囲から逸脱することなく、その形態及び詳細を様々に変更しうることは当業者であれば容易に理解される。したがって、本発明は以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。なお、以下に説明する本発明の構成において、同じものを指す符号は異なる図面間で共通して用いる。

20

【0026】

(実施の形態1)

図1(A)に本発明に係る光電変換装置100の上面の模式図を示し、図1(B)に断面の模式図を示す。なお、図1(B)は、図1(A)中のO-P切断線に対応する断面図の一例である。

【0027】

本形態で示す光電変換装置100は、単結晶シリコン層を有するユニットセル116が支持基板102上に設けられている。ユニットセル116の支持基板102側には第1電極106が設けられ、該ユニットセル116の支持基板102側と反対側の表面側には第2電極120が設けられている。ユニットセル116は、第1電極106と第2電極120との間に挟持されている。また、支持基板102とユニットセル116との間には絶縁層104が設けられている。ユニットセル116と絶縁層104との間に第1電極106が設けられ、ユニットセル116の支持基板102側と反対側の表面に第2電極120が設けられている。また、第1電極106と電気的に接続して補助電極118が設けられている。本形態に係る光電変換装置100は、支持基板102上にユニットセル116が固定される構成であり、正極となる電極と、正極に対して負極となる電極は支持基板102の同じ面側に設ける構成が採用される。また、正極となる電極に接続する電極、又は負極となる電極に接続する電極を設ける場合は、正極となる電極および負極となる電極と同様に、支持基板の同じ側の面に設ける構成を採用すればよい。なお、正極となる電極に接続する電極および負極となる電極に接続する電極は必ずしも設ける必要はなく、いずれか一方のみ設ける構成としてもよい。

30

【0028】

ユニットセル116は、一導電型の第1不純物シリコン層108と、単結晶シリコン層113と、前記一導電型とは逆の導電型の第2不純物シリコン層114が順に積層された構造を有する。なお、第2不純物シリコン層114と第1単結晶シリコン層110の導電型が逆の関係にあれば、第1不純物シリコン層108を設けない構成とすることも可能である。

40

【0029】

単結晶シリコン層113は、第1単結晶シリコン層110と第2単結晶シリコン層11

50

2 とからなる。第1単結晶シリコン層110は、単結晶シリコン基板を薄片化した単結晶シリコン層である。第2単結晶シリコン層112は、単結晶シリコン基板を薄片化して得た単結晶シリコン層のエピタキシャル成長層である。

【0030】

第1単結晶シリコン層110は、単結晶シリコン基板を薄片化して形成する。例えば、単結晶シリコン基板の所定の深さに、水素を含む原料ガスにより生成されるイオン又はクラスターイオンを照射して高濃度の水素を注入し、その後熱処理を行うことにより表層の単結晶シリコン層を分離して形成することができる。また、多孔質シリコン層上に単結晶シリコン層をエピタキシャル成長させた後、多孔質半導体層をウォータージェットで劈開して分離する方法を適用してもよい。第1単結晶シリコン層110は、薄片化する単結晶シリコン基板がp型基板であればp型となり、n型基板であればn型となる。10

【0031】

第2単結晶シリコン層112は、大気圧プラズマCVD法により、第1単結晶シリコン層110上にシリコン層を成膜すると同時にエピタキシャル成長させることで得ることができる。具体的には、大気圧或いは大気圧近傍の圧力下でプラズマを生成し、原料ガスを活性化させてシリコン層の成膜を行うことにより、単結晶シリコン層を気相エピタキシャル(Vapor Phase Epitaxy)成長させる。

【0032】

第2単結晶シリコン層112は、第1単結晶シリコン層110をエピタキシャル成長させており、そのため両者は結晶面、結晶軸(結晶方位)がほぼ揃った結晶となる。また、エピタキシャル成長層である第2単結晶シリコン層112は、真性(i型)となる。20

【0033】

単結晶シリコン層113は、光電変換を行う領域であり、太陽光を吸収するため、少なくとも厚さ1μm以上とする。例えば、単結晶シリコン層113は、厚さ1μm乃至20μm、好ましくは1μm乃至10μmとする。

【0034】

一導電型の第1不純物シリコン層108と、第1不純物シリコン層とは逆の導電型の第2不純物シリコン層114は、所定の導電型を付与する不純物元素が添加されたシリコン層である。第1不純物シリコン層108をp型とする場合、第2不純物シリコン層114はn型である。もちろん、第1不純物シリコン層108をn型とし、第2不純物シリコン層114をp型とすることもできる。p型を付与する不純物元素としてはホウ素、アルミニウムなどの元素周期表第13族元素が適用され、n型不純物元素としてはリン、ヒ素などの元素周期表第15族元素が適用される。不純物元素の添加は、イオン注入若しくはイオンドーピングで行うことができる。30

【0035】

本明細書では、「イオン注入」は原料ガスから生成されるイオンを質量分離して対象物に照射する方式を指し、「イオンドーピング」とは原料ガスから生成されるイオンを質量分離せず対象物に照射する方式を指す。

【0036】

第1電極106と第2電極120は、一方が正極、他方が負極に対応する電極である。40
第1電極106は、ユニットセル116の第1不純物シリコン層108側に設けられている。また、第2電極120は、ユニットセル116の第2不純物シリコン層114側に設けられている。また、第1電極106と接して補助電極118が形成されている。補助電極118は、第2電極120と同じ面側に設ける構成となる。

【0037】

本形態で示す光電変換装置は、第2電極120が形成された側を光入射面とし、第2電極120は、図1(A)に示すように上面から見たときに格子状(或いは櫛状、櫛形、櫛歯状)の電極とする。このような形状とするのは、ユニットセル116に光が入射する有効面積をできるだけ大きくするためである。本形態に係る光電変換装置は、第2電極120側から光を入射するため、ユニットセル116表面を覆う第2電極120の面積をでき50

るだけ小さくし、可能な限りユニットセル116の表面を広く露出させることが好ましい。

【0038】

ユニットセル116を固定する支持基板102は、絶縁表面を有する基板若しくは絶縁基板を適用することができる。例えば、アルミニシリケートガラス、アルミニホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラスのような電子工業用に使われる各種ガラス基板、石英基板、セラミック基板、又はサファイヤ基板などを適用することができる。好ましくは、大面積化が可能で、安価なガラス基板を適用する。

【0039】

絶縁層104は、支持基板102とユニットセル116との間に設けられ、両者を固定する役割を果たす。ここでは、絶縁層104と支持基板102とが接合し、ユニットセル116を支持基板102上に固定している。つまり、絶縁層104はユニットセル116と支持基板102とを接合する接合層として機能できる。例えば、絶縁層104は、最表面を形成する層の成膜時の平均面粗さRa値が0.5nm以下、好ましくは0.3nm以下とする。なお、本明細書における平均面粗さ(Ra値)とは、JIS B0601で定義されている中心線平均粗さを面に対して適用できるよう3次元に拡張したものである。

【0040】

次に、本形態に係る光電変換装置100の製造方法の一例について、図2～図4を参照して説明する。

【0041】

単結晶シリコン基板101の一表面側から所定の深さの領域に脆化層103を形成する。また、単結晶シリコン基板101の一表面側に第1不純物シリコン層108、第1電極106及び絶縁層104を形成する。

【0042】

脆化層103、第1不純物シリコン層108、第1電極106および絶縁層104の形成順序や形成方法は一通りでなく、少なくとも以下に示す(1)～(4)が挙げられる。
 (1) 単結晶シリコン基板の一表面上に保護層を形成し、該保護層が形成された面側からイオン又はクラスターイオンを照射して単結晶シリコン基板の所定の深さの領域に脆化層を形成した後、続けて保護層が形成された面側から一導電型を付与する不純物元素を添加して単結晶シリコン基板の一表面側に第1不純物シリコン層を形成する。保護層を除去した後、該保護層が形成されていた表面側である第1不純物シリコン層上に第1電極を形成し、該第1電極上に絶縁層を形成する。
 (2) 単結晶シリコン基板の一表面上に保護層を形成し、該保護層が形成された面側から一導電型を付与する不純物元素を添加して単結晶シリコン基板の一表面側に第1不純物シリコン層を形成した後、続けて保護層が形成された面側からイオン又はクラスターイオンを照射して単結晶シリコン基板の所定の深さの領域に脆化層を形成する。保護層を除去した後、該保護層が形成されていた表面側である第1不純物シリコン層上に第1電極を形成し、該第1電極上に絶縁層を形成する。
 (3) 単結晶シリコン基板の一表面上に第1電極を形成した後、該第1電極が形成された面側からイオン又はクラスターイオンを照射して単結晶シリコン基板の所定の深さの領域に脆化層を形成する。さらに、第1電極が形成された面側から一導電型を付与する不純物元素を添加して単結晶シリコン基板の一表面側に第1不純物シリコン層を形成する。第1電極上に絶縁層を形成する。
 (4) 単結晶シリコン基板の一表面上に第1電極を形成した後、該第1電極が形成された面側から一導電型を付与する不純物元素を添加して単結晶シリコン基板の一表面側に第1不純物シリコン層を形成する。さらに、第1電極が形成された面側からイオン又はクラスターイオンを照射して単結晶シリコン基板の所定の深さの領域に脆化層を形成する。第1電極上に絶縁層を形成する。本形態では、(1)の形成順序を適用して説明する。

【0043】

単結晶シリコン基板101の一表面上に保護層105を形成した後、保護層105が形成された面側からイオン又はクラスターイオンを照射して、単結晶シリコン基板101の

10

20

30

40

50

一表面側から所定の深さの領域に脆化層 103 を形成する(図 2(A) 参照)。

【0044】

単結晶シリコン基板 101 は、平面形状は特に限定されないが、後に固定する支持基板が矩形の場合はほぼ四辺形とすることが好ましい。例えば、単結晶シリコン基板 101 として、p 型で抵抗率 1 cm 乃至 40 cm 程度の単結晶シリコン基板を用いることができる。また、単結晶シリコン基板に代えて多結晶シリコン基板を適用してもよい。

【0045】

一般に流通している単結晶シリコン基板は円形状のものが多いが、そのまま用いてもよいし、円形状から所望の形状に切り出すこともできる。例えば、図 5(A) に示すように円形の単結晶シリコン基板 101a を適用してもよいし、図 5(B)、(C) に示すようにほぼ四辺形の単結晶シリコン基板 101b、単結晶シリコン基板 101c を切り出してよい。図 5(B) に示す場合は、円形の単結晶シリコン基板 101a に内接する大きさで最大となるように矩形の単結晶シリコン基板 101b を切り出す例である。単結晶シリコン基板 101b の角部の頂点の角度はほぼ 90° である。図 5(C) に示す場合は、円形の単結晶シリコン基板 101a に内接する最大の矩形領域よりも対辺の間隔が長くなるように単結晶シリコン基板 101c を切り出す例である。単結晶シリコン基板 101c の角部の頂点の角度は 90° とはならず、単結晶シリコン基板 101c は矩形ではなく多角形状となる。また、図 5(D) に示すように、六角形の単結晶シリコン基板 101d を切り出してもよい。図 5(D) に示す場合は、円形の単結晶シリコン基板 101a に内接する大きさで最大となるように六角形の単結晶シリコン基板 101d を切り出す例である。六角形に切り出すことで、矩形とするよりも、切り代となり無駄になる原料を減らすことができる。また、1 枚の支持基板に複数の光電変換層を形成し、太陽電池モジュールを形成する場合、光電変換層を形成する単結晶シリコン層を六角形とすることで、他の多角形よりも敷き詰めることが容易であり、隙間なく貼り合わせることができる。

【0046】

保護層 105 は、脆化層 103 や第 1 不純物シリコン層 108 を形成する際に単結晶シリコン基板 101 表面がエッティングされる、或いは損傷するのを防ぐための層であり、酸化シリコン層、窒化シリコン層、酸化窒化シリコン層又は窒化酸化シリコン層などで形成する。例えば、オゾン水、過酸化水素水又はオゾン雰囲気により、単結晶シリコン基板 101 表面上に厚さ 2 nm 乃至 5 nm のケミカルオキサイドを保護層 105 として形成する。熱酸化法や酸素ラジカル処理により、単結晶シリコン基板 101 表面上に厚さ 2 nm 乃至 10 nm の酸化層を保護層 105 として形成してもよい。また、プラズマ CVD 法により、厚さ 2 nm 乃至 10 nm の保護層 105 を形成してもよい。

【0047】

なお、本明細書における酸化窒化シリコン層とは、組成として窒素よりも酸素の含有量が多く、ラザフォード後方散乱法 (RBS : Rutherford Backscattering Spectrometry) 及び水素前方散乱法 (HFS : Hydrogen Forward Scattering) を用いて測定した場合に、組成範囲として酸素が 50 atoms % 乃至 70 atoms %、窒素が 0.5 atoms % 乃至 1.5 atoms %、Si が 2.5 atoms % 乃至 3.5 atoms %、水素が 0.1 atoms % 乃至 1.0 atoms % の範囲で含まれるものという。また、窒化酸化シリコン層とは、組成として酸素よりも窒素の含有量が多く、RBS 及び HFS を用いて測定した場合に、酸素が 5 atoms % 乃至 30 atoms %、窒素が 20 atoms % 乃至 55 atoms %、Si が 2.5 atoms % 乃至 3.5 atoms %、水素が 1.0 atoms % 乃至 3.0 atoms % の範囲で含まれるものという。

【0048】

脆化層 103 は、イオン又はクラスターイオンを照射して、単結晶シリコン基板 101 の所定の深さの領域に形成する。イオン又はクラスターイオンは、水素を含む原料ガスにより生成する。水素を含む原料ガスにより生成されるイオン又はクラスターイオンとしては、 H^+ イオン、 H_2^+ イオン、 H_3^+ イオンが挙げられる。好ましくは、 H_3^+ イオン

10

20

30

40

50

の割合を高めて用いることが好ましい。 H_3^+ イオンを用いることで水素の注入効率を向上することができる。イオン又はクラスターイオンの加速電圧及びドーズ量を制御し照射することで、単結晶シリコン基板101の所定の深さの領域に局所的に高濃度の水素を注入して脆化層103を形成することができる。脆化層103には、水素原子換算で 5×10^{20} atoms/cm³以上の水素を含ませることが好ましい。

【0049】

単結晶シリコン基板101から分離される単結晶シリコン層の厚さ、つまり後に支持基板に固定される第1単結晶シリコン層110の厚さは、脆化層103を形成する深さにより決定される。脆化層103の深さは、イオン又はクラスターイオンを照射する際の加速電圧によって制御できる。単結晶シリコン基板101から分離される単結晶シリコン層が薄いほど、残る単結晶シリコン基板は厚くなり、その結果繰り返し利用できる回数を増やすことができる。しかし、分離する単結晶シリコン層を薄くするために脆化層103を浅い領域に形成しなければならず、加速電圧を低くしなければならない。加速電圧を低くするとイオンの照射時間が長くなり、タクトタイムが悪化するため、生産性などを考慮した深さに脆化層103を形成する必要がある。

【0050】

H_3^+ イオンを利用してことで、 H^+ イオンと比較して、脆化層103を単結晶シリコン基板101の浅い領域に容易に形成することができる。例えば、単結晶シリコン基板101の一表面側から深さAの領域に脆化層103を形成する。 H^+ イオンの加速電圧をBとすると、 H_3^+ イオンの加速電圧は約3Bとすることができます。これは、 H_3^+ イオンが単結晶シリコン基板に照射された際に、単結晶シリコン基板或いはその上層を構成する原子と衝突してH原子や H^+ イオンなどに分離されるためと考えられる。よって、 H_3^+ イオンを利用して分離する単結晶シリコン層を薄くすることが容易になり、生産性を低下させることなく繰り返し利用の回数を増やすことができる。

【0051】

H_3^+ イオンに代表されるクラスターイオンのドーピングは、水素を含む原料ガスにより水素プラズマを生成し、該水素プラズマ中に生成されるクラスターイオンを質量分離せずに電圧によって加速することにより照射するイオンドーピング装置を用いて行うことができる。イオンドーピング装置を用いることにより、大面積な単結晶シリコン基板101に対しても均一なドーピングを行うことができる。

【0052】

例えば、 H_3^+ イオンを主に用いて、ドーズ量 1×10^{16} ions/cm²乃至 5×10^{16} ions/cm²でイオンドーピング法によりイオン又はクラスターイオンを照射し、脆化層103を形成することができる。水素原子換算では、 3×10^{16} atoms/cm²乃至 1.5×10^{17} atoms/cm²の範囲で添加して、脆化層103を形成することができる。

【0053】

なお、図2(A)に示すように、イオン又はクラスターイオンを保護層105に照射し、保護層105を通過させて水素を注入させることで、単結晶シリコン基板101表面がエッティングされるなど損傷を受けるのを防ぐことができる。

【0054】

ここで、図6に、イオン源2000において生成された複数の種類のイオンを、質量分離せずに単結晶シリコン基板101に照射するイオンドーピング装置の構成を説明する概略図の一例を示す。イオン源2000にはガス供給部2004から水素等の所定の原料ガスが供給される。イオン源2000にはフィラメント2001が備えられている。フィラメント電源2002はフィラメント2001へアーク放電電圧を印加し、フィラメント2001に流れる電流を調節する。ガス供給部2004から供給された原料ガスは、排気系により排気される。

【0055】

イオン源2000で生成されたイオンは、引出し電極系2005によって引き出され、

10

20

30

40

50

イオンビーム 2017 を形成する。イオンビーム 2017 は、載置台 2006 に置かれた単結晶シリコン基板 101 に照射される。イオンビーム 2017 に含まれるイオン種の割合は載置台 2006 の近傍に設けられた質量分析管 2007 によって計量される。質量分析管 2007 によって計量されたイオン密度は、質量分析計 2008 で信号変換され、その結果を電源制御部 2003 にフィードバックさせるようにしても良い。電源制御部 2003 はイオン密度の計量結果に従って、フィラメント電源 2002 を制御することができる。

【0056】

図 6 で示すように、ガス供給部 2004 から供給された水素等の原料ガスは、イオンドーピング装置のチャンバー内を流れ、排気系によって排出される構成となっている。

10

【0057】

クラスターイオンである H_3^+ イオンを多量に発生させたイオンビームを基板に照射することで、 H^+ イオン、 H_2^+ イオンを照射するよりも水素の注入効率が向上し、ドーズ量が少くとも水素を単結晶シリコン基板 101 に高濃度に注入することができるという効果を奏する。

【0058】

このように H_3^+ イオンの割合を高めておくことで、脆化層 103 には 1×10^{20} atoms/cm³ 以上、好ましくは 5×10^{20} atoms/cm³ の水素を含ませることが可能である。単結晶シリコン基板 101 に局所的に高濃度の水素注入領域を形成すると、結晶構造が失われ微小な空洞が形成されるため、単結晶シリコン基板 101 に形成される脆化層 103 は多孔質構造となっている。そのため、比較的低温（600 以下）の熱処理によって脆化層 103 に形成された微小な空洞の体積変化が起こり、脆化層 103 に沿って単結晶シリコン基板 101 を分離することができる。脆化層 103 に含まれる水素濃度は、イオン又はクラスターイオンのドーズ量や加速電圧などによって制御される。

20

【0059】

なお、略四辺形で形成される単結晶シリコン基板 101 の一辺の長さよりも長い線状イオンビームにより、単結晶シリコン基板 101 の表面を走査してイオン又はクラスターイオンを打ち込めば、脆化層 103 が形成される深さを均一なものとすることができます。

【0060】

次に、保護層 105 が形成された面側から一導電型を付与する不純物元素を添加し、単結晶シリコン基板 101 の一表面側に第 1 不純物シリコン層 108 を形成する（図 2（B）参照）。不純物元素は保護層 105 を通過して単結晶シリコン基板 101 に添加し、単結晶シリコン基板 101 と保護層 105 との間に第 1 不純物シリコン層 108 を形成する。

30

【0061】

第 1 不純物シリコン層 108 は、一導電型を付与する不純物元素をイオンドーピング法又はイオン注入法により添加して形成する。例えば、一導電型を付与する不純物元素としてホウ素を添加し、p 型の第 1 不純物シリコン層 108 を形成する。ホウ素の添加は、 B_2H_6 、 BF_3 を原料ガスとして、生成されたイオンを質量分離しないで電圧で加速して、生成されるイオン流を基板に照射するイオンドーピング装置を用いて行うことが好ましい。なお、一導電型を付与する不純物元素を添加する原料ガスには、水素や、希ガスを添加してもよく、例えばこの場合、 B_2H_6 又は BF_3 に水素やヘリウムを添加したものを作成する。单結晶シリコン基板 101 の面積が、対角 300 mm を超えるような大きさであってもイオンビームの照射面積を大きくすることができ、効率良く処理できるからである。例えば、長辺の長さが 300 mm を超える線状イオンビームを形成し、該線状イオンビームが、单結晶シリコン基板 101 の一端から他端まで照射されるように処理すれば、单結晶シリコン基板 101 の全面に第 1 不純物シリコン層 108 を均一に形成することができる。第 1 不純物シリコン層 108 は、厚さ 30 nm 乃至 150 nm、好ましくは 50 nm 乃至 100 nm で形成する。

40

【0062】

50

また、第1不純物シリコン層108は、単結晶シリコン又は多結晶シリコンに限定されず、微結晶シリコン又は非晶質シリコンで形成してもよい。例えば、第1不純物シリコン層108は、プラズマCVD法によりシラン系ガスにジボランなどホウ素を含むドーピングガスを添加した原料ガスを用いて形成することができる。第1不純物シリコン層108をプラズマCVD法により形成する場合は、保護層105を形成する前で、単結晶シリコン基板101表面上に形成された自然酸化層などは除去してから形成する。なお、第1不純物シリコン層108を微結晶シリコン又は非晶質シリコンで形成する場合は、キャリアの再結合を防ぐため薄く形成することが好ましい。

【0063】

第1不純物シリコン層108は、本形態で示す光電変換装置において、光入射側と反対側に配置され、裏面電界(BSF; Back Surface Field)を形成することができる。単結晶シリコン基板101としてp型基板を適用すれば、別途p型を付与する不純物元素を添加した不純物シリコン層(本形態では第1不純物シリコン層108)を設けなくともよい。しかし、高濃度p型領域(p+型と表記する)とそれよりも低濃度のp型領域の配置とすることで、BSFを形成できる。ここでは、p+型となる第1不純物シリコン層108とp型の第1単結晶シリコン層110の配置となり、光閉じこめ効果により、光励起により生成されたキャリア(電子と正孔)の再結合を防ぎキャリア収集効率を高めることができる。よって、光電変換装置の光電変換効率を向上させることができる。

【0064】

次に、保護層105を除去した後、第1不純物シリコン層108上に第1電極106を形成する(図2(C)参照)。

【0065】

第1電極106は、後に単結晶シリコン基板101を分離するための熱処理温度に耐えうる材料を用いる必要があり、高融点金属であることが好ましい。具体的には、支持基板102の歪み点温度程度の耐熱性が必要である。例えば、チタン、モリブデン、タングステン、タンタル、クロム又はニッケルなどの金属材料を適用する。また、前述の金属材料と、金属材料の窒化物との積層構造とすることもできる。例えば、窒化チタン層とチタン層、窒化タンタル層とタンタル層、窒化タングステン層とタングステン層などの積層構造が挙げられる。窒化物との積層構造とする場合は、第1不純物シリコン層108と接して窒化物を形成する。窒化物を形成することで、第1電極106と第1不純物シリコン層108との密着性を向上させることができる。また、第1電極106表面は、平均面粗さRa値が0.5nm以下、好ましくは0.3nm以下であるといい。もちろん、平均面粗さRa値が小さくなるほど好ましいのはいうまでもない。第1電極106表面が平滑性に優れることで、支持基板102との貼り合わせを良好に行うことができる。もちろん、上層に接合層として機能する絶縁層104を形成することで平滑性に優れた接合面とすることができますが、下層の第1電極106の平滑性が良好であれば、上層の絶縁層104の平滑性も良好としやすい。また、場合によっては、接合層として機能する絶縁層を設けなくとも、第1電極106と支持基板との間で直接接合を形成することも可能となる。具体的には、チタンを用いて第1電極106を形成すると表面の平滑性に優れるため好ましい。第1電極106は、蒸着法やスパッタリング法により、膜厚100nm以上で形成することができる。なお、第1不純物シリコン層108上に自然酸化層などが形成されている場合は、除去してから第1電極106を形成する。

【0066】

第1電極106上に絶縁層104を形成する(図2(D)参照)。絶縁層104は单層構造としても2層以上の積層構造としてもよいが、最表面(接合面)は平滑性を有することが好ましく、平滑性且つ親水性表面を有するとより好ましい。絶縁層104の最表面(接合層)の平滑性は、具体的には平均面粗さRa値が0.5nm以下、好ましくは0.3nm以下となるように形成すると支持基板との貼り合わせが良好に行うことができる。もちろん、平均面粗さRa値は小さくなるほど好ましいのはいうまでもない。例えば、絶縁

10

20

30

40

50

層 104 として、酸化シリコン層、窒化シリコン層、酸化窒化シリコン層又は窒化酸化シリコン層を形成する。絶縁層 104 の形成方法は、プラズマ CVD 法、光 CVD 法、又は熱 CVD 法（減圧 CVD 法又は常圧 CVD 法も含む）などの CVD 法を適用すればよく、好ましくはプラズマ CVD 法を適用することで好適な平滑性を有する層を形成できる。

【0067】

平滑性を有し親水性表面を形成できる層としては、例えば有機シラン系ガスを成膜用の原料ガスに用いてプラズマ CVD 法により形成される酸化シリコン層が好ましい。このような酸化シリコン層を用いることによって、支持基板と後に形成されるユニットセルとの接合を強固にすることができる。有機シラン系ガスとしては、テトラエトキシシラン（TEOS：化学式 Si(O₂H₅)₄）、テトラメチルシラン（TMS：化学式 Si(CH₃)₄）、テトラメチルシクロテトラシロキサン（TMCTS）、オクタメチルシクロテトラシロキサン（OMCTS）、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）、トリエトキシシラン（SiH(O₂H₅)₃）、トリスジメチルアミノシラン（SiH(N(CH₃)₂)₃）等のシリコン含有化合物を用いることができる。10

【0068】

また、平滑性を有し親水表面を形成できる層として、シラン、ジシラン、又はトリシラン等のシラン系ガスを成膜用の原料ガスに用いてプラズマ CVD 法により形成される酸化シリコン、酸化窒化シリコン、窒化シリコン、窒化酸化シリコンを用いることもできる。例えば、成膜用の原料ガスにシランとアンモニアを用いてプラズマ CVD 法により形成する窒化シリコン層を適用することができる。前記原料ガスに水素を加えてもよい。また、シランとアンモニアに加え、亜酸化窒素を原料ガスに添加して、プラズマ CVD 法により窒化酸化シリコン層を形成することができる。20

【0069】

例えば、絶縁層 104 として、膜厚 50 nm の酸化窒化シリコン層、膜厚 50 nm の窒化酸化シリコン層、及び膜厚 50 nm の酸化シリコン層の積層膜を形成する。これら絶縁層はプラズマ CVD 法により形成することができる。最表面を形成する層であり、接合面となる酸化シリコン層は、成膜後の表面の Ra 値 0.4 nm 以下、好ましくは 0.3 nm 以下となるようにすることが好ましく、例えば原料ガスに TEOS を用いてプラズマ CVD 法により形成する。また、絶縁層 104 に窒素を含むシリコン絶縁層、具体的には窒化シリコン層や窒化酸化シリコン層を含むことで、後に貼り合わせる支持基板 102 からの不純物拡散を防ぐこともできる。30

【0070】

いずれにしても、最表面が平滑性を有し、具体的には平均面粗さ Ra 値 0.5 nm 以下、好ましくは 0.3 nm 以下の平滑性を有する絶縁層であれば、シリコンを含む絶縁層に限らず適用することができる。なお、絶縁層 104 を積層構造とする場合は、最表面を形成する層以外はこの限りではない。また、絶縁層 104 の成膜温度は単結晶シリコン基板 101 に形成した脆化層 103 から水素が脱離しない温度とする必要があり、好ましくは 350 以下の成膜温度とする。

【0071】

単結晶シリコン基板 101 の一表面側と、支持基板 102 の一表面側と、を対向させ、接合面となる面を重ね合わせて貼り合わせる（図 2（E）参照）。本形態では、単結晶シリコン基板 101 に形成された絶縁層 104 と、支持基板 102 の一表面側と、を接触させて接合する。接合面は、絶縁層 104 の一表面（第 1 電極 106 と接していない面側）と、支持基板 102 の一表面となる。40

【0072】

接合面（本形態では絶縁層 104 の一表面および支持基板 102 の一表面）は十分に清浄化しておく。これは、接合面に微小なゴミなどのパーティクルが存在すると貼り合わせ不良の要因となるからである。具体的には、接合面をそれぞれ洗浄して清浄化することが好ましい。例えば、周波数 100 kHz 乃至 2 MHz の超音波と純水を用いた超音波洗浄、メガソニック洗浄、又は窒素と乾燥空気と純水を用いた 2 流体洗浄を行って、接合面を50

清浄化する。また、洗浄に用いる純水に二酸化炭素などを添加して、抵抗率を 5 M cm 以下に下げ静電気の発生を防ぐようにしてもよい。

【0073】

単結晶シリコン基板 101 側の接合面と、支持基板 102 側の接合面を接触させて接合する。本形態では、絶縁層 104 の一表面側と、支持基板 102 の一表面側と、を接触させて接合する。接合は、ファン・デル・ワールス力や水素結合が作用して形成される。例えば、重ね合わせた単結晶シリコン基板 101 と支持基板 102 の一箇所を押圧することで、接合面全域にファン・デル・ワールス力や水素結合を広げることができる。接合面の一方又は双方が親水表面を有する場合は、水酸基や水分子が接着剤として働き、後の熱処理で水分子が拡散し、残留成分がシラノール基 (Si-OH) を形成して水素結合により接合を形成する。さらにこの接合部は、水素が抜けることでシロキサン結合 (O-Si-O) を形成して共有結合となり、より強固な接合となる。接合面は、両基板（単結晶シリコン基板 101 と支持基板 102）側のそれぞれの接合面（絶縁層 104 の一表面と支持基板 102 の一表面）の平均面粗さ Ra 値が 0.5 nm 以下、好ましくは 0.3 nm 以下であるとよい。また、両基板の接合面の平均面粗さ Ra 値の合計が 0.7 nm 以下、好ましくは 0.6 nm 以下、より好ましくは 0.4 nm 以下であるとよい。さらに、両基板のそれぞれの接合面の純水に対する接觸角が 20° 以下、好ましくは 10° 以下、より好ましくは 5° 以下であり、両基板の接合面の純水に対する接觸角の合計が 30° 以下、好ましくは 20° 以下、より好ましくは 10° 以下であるとよい。接合面がこれらの条件を満たすと、貼り合わせを良好に行うことができ、より強固な接合を形成できる。

【0074】

また、支持基板 102 と単結晶シリコン基板 101 の貼り合わせを良好に行うために、接合面を活性化しておいてもよい。例えば、接合面の一方又は双方に原子ビーム若しくはイオンビームを照射する。原子ビーム若しくはイオンビームを利用する場合には、アルゴン等の不活性ガス中性原子ビーム若しくは不活性ガスイオンビームを用いることができる。その他に、プラズマ処理若しくはラジカル処理を行うことで接合面を活性化することもできる。このような表面処理により、400 以下の温度であっても異種材料間の接合を形成することが容易となる。また、接合面をオゾン添加水、酸素添加水、水素添加水、又は純水等で洗浄処理してもよい。このような洗浄処理をすることで接合面を親水性にすることができ、接合面の水酸基を増大させ、接合をより強固にすることが可能である。

【0075】

また、単結晶シリコン基板 101 と支持基板 102 とを貼り合わせた後は、熱処理又は加圧処理を行うことが好ましい。熱処理又は加圧処理を行うことで接合強度を高めることができる。熱処理を行う際は、その温度範囲は支持基板 102 の歪み点温度以下で、且つ単結晶シリコン基板 101 に形成した脆化層 103 で体積変化が起きない温度とし、好ましくは 200 以上 410 未満とする。なお、この熱処理は、後の脆化層 103 を境として単結晶シリコン基板 101 の一部を分離するための熱処理と連続して行ってもよい。また、貼り合わせを行った装置或いは場所で、そのまま連続して 200 以上の熱処理を行い、接合を強固にすることが好ましい。また、加圧処理する場合は、接合面に垂直な方向に圧力が加わるように行い、支持基板 102 及び単結晶シリコン基板 101 の耐圧性を考慮して行う。

【0076】

なお、支持基板 102 側にも絶縁層を形成しておき、支持基板 102 上に形成した絶縁層を接合面としてもよい。また、支持基板 102 側に窒化シリコン層や窒化酸化シリコン層などの窒素を含有するシリコン絶縁層を形成しておいてもよい。窒素を含有するシリコン絶縁層は、支持基板 102 からの不純物汚染を防止するブロックング層として機能できる。

【0077】

熱処理を行い、脆化層 103 又は当該脆化層 103 近傍を境として、支持基板 102 から単結晶シリコン基板 101 の一部を分離する。支持基板 102 上には単結晶シリコン基

10

20

30

40

50

板 101 から分離した第 1 単結晶シリコン層 110 が残存し、所謂 S O I 構造が得られる。第 1 単結晶シリコン層 110 は、単結晶シリコン基板 101 とほぼ同じ結晶性を有する。また、第 1 単結晶シリコン層 110 が分離された剥離基板 130 が得られる（図 3（A）参照）。

【 0078 】

脆化層 103 を境として、単結晶シリコン基板 101 から第 1 単結晶シリコン層 110 を分離する熱処理は、410 以上支持基板 102 の歪み点温度未満で行うことが好ましい。また、絶縁層 104 の成膜温度以上で行うことが好ましい。熱処理温度を 600 以上、好ましくは 630 以上支持基板 102 の歪み点温度未満とすれば、支持基板 102 を歪ませることなく、第 1 不純物シリコン層 108 に含まれる不純物元素を活性化することができる。例えば、450 以上 700 未満の温度範囲で熱処理を行うことにより、脆化層 103 に形成された微小な空洞の体積変化が起こり、脆化層 103 に沿って分離する。絶縁層 104 は支持基板 102 と接合しているので、支持基板 102 上に第 1 単結晶シリコン層 110 が形成される。第 1 単結晶シリコン層 110 の厚さは脆化層 103 の形成深さにほぼ対応する。また、支持基板 102 と第 1 単結晶シリコン層 110 の間には、絶縁層 104、第 1 電極 106、第 1 不純物シリコン層 108 が形成されている。10

【 0079 】

なお、第 1 単結晶シリコン層 110 の分離面となった表面は、平均面粗さ R_a 値が 7 nm 乃至 10 nm、最大高低差（P - V）が 300 nm 乃至 400 nm の凹凸が形成される場合がある。ここでいう最大高低差とは、山頂と谷底の高さの差を示す。また、ここでいう山頂と谷底とは JIS B 0601 で定義されている「山頂」「谷底」を三次元に拡張したものであり、山頂とは指定面の山において最も標高の高いところ、谷底とは指定面の谷において最も標高の低いところと表現される。第 1 単結晶シリコン層 110 表面の凹凸は、その上層に形成されていく層にも反映することができ、完成する光電変換装置の光入射面となる最上層（本形態では第 2 不純物シリコン層）に凹凸を形成することができる。半導体表面における反射率は、波長依存性はあるものの、通常 30% ~ 50% といわれる。光入射面での反射は入射する光の損失となり、光電変換効率が低下する要因となる。よって、光入射面に凹凸が形成されれば、表面テクスチャにより反射率を低減し、光閉じ込め効果により光電変換効率を向上することができる。20

【 0080 】

第 1 単結晶シリコン層 110 が分離された単結晶シリコン基板である剥離基板 130 は、再生処理を行った後、繰り返し利用することができる。剥離基板 130 は、光電変換装置を製造する単結晶シリコン基板として利用しても良いし、その他の用途に流用してもよい。単結晶シリコン層を分離するための単結晶シリコン基板として繰り返し利用すれば、1 枚の原料基板から複数個の光電変換装置を製造できる。また、分離する第 1 単結晶シリコン層 110 の厚さを薄くするほど、剥離基板 130 を厚くすることができ、繰り返し利用する回数を増やせ、資源を有効活用できる。30

【 0081 】

単結晶シリコン基板 101 から薄片化された第 1 単結晶シリコン層 110 は、脆化層形成工程や分離工程などのダメージにより結晶欠陥が生成されてしまう。光電変換を行う領域に存在する欠陥はキャリアをトラップする或いは再結合中心となるなど、光電変換効率を低下させる要因となる。また、第 1 単結晶シリコン層 110 はエピタキシャル成長を行う際のシード層となるため、結晶欠陥が存在するとうまくエピタキシャル成長が進行しない。よって、単結晶シリコン基板を薄片化して得た単結晶シリコン層に結晶欠陥修復処理又は結晶欠陥除去処理を行う。40

【 0082 】

結晶欠陥修復処理又は結晶欠陥除去処理としては、レーザ処理、R T A (R a p i d Thermal Anneal) 処理、フラッシュランプ処理、炉での熱処理、エッティング処理、又は C M P 処理を適用する。本形態では、レーザ処理により結晶欠陥の低減を図る例を示す（図 3（B）参照）。50

【0083】

第1単結晶シリコン層110にレーザビームを照射して、一部又は全部を溶融し、再結晶化させることで、第1単結晶シリコン層110の結晶欠陥を修復することができる。好ましくは、レーザビームの照射による単結晶シリコン層の溶融は、部分溶融とする。単結晶シリコン層を完全溶融させた場合は、液相となった後の単結晶シリコンが無秩序な核発生により微結晶化し、結晶性が低下するおそれがあるからである。これに対し、単結晶シリコン層を部分溶融させた場合は、溶融されていない固相部分から結晶成長が進行するため、結晶性を低下させることなく、結晶欠陥を修復することができる。なお、本明細書において、完全溶融とは、単結晶シリコン層が下部界面付近まで溶融されて、液相状態になることをいう。部分溶融とは、単結晶シリコン層の一部（例えば上層部）は溶融されて液相となるが、その他（例えば下層部）は溶融せずに固相のままであることをいう。10

【0084】

例えば、図3（B）に示すように、第1単結晶シリコン層110の上面からレーザビーム180を照射することで、第1単結晶シリコン層110の少なくとも表面側は溶融し、固相状態の下層部をシード層として、その後の冷却過程で再結晶化する。その過程で、第1単結晶シリコン層110の結晶欠陥を修復することができる。レーザビーム180としては、例えば、XeClエキシマレーザやYAGレーザの第2高調波を適用することが好ましい。

【0085】

ここで、波長が紫外領域であるレーザビーム等の光を照射して結晶欠陥の修復を図る場合は、第1単結晶シリコン層110の膜厚が200nm以下、好ましくは100nm以下と薄い方が好ましい。これは、結晶欠陥の修復を図る単結晶シリコン層の厚さを薄くした方が、結晶欠陥の修復に必要なエネルギーを小さくすることができるからである。20

【0086】

第1単結晶シリコン層110の結晶欠陥を低減する方法としてレーザ処理を適用すると、支持基板102が直接加熱されず、該支持基板102の温度上昇を抑えることができたため好ましい。特に、支持基板102として耐熱性の低いガラス基板を適用する場合には、レーザ処理による結晶欠陥修復が好適である。また、第1単結晶シリコン層110を薄く形成しておくことで、レーザ処理による結晶欠陥の修復を十分に行うことができる。これは、第1単結晶シリコン層110が厚すぎると膜厚方向に深い領域まで十分に溶融させることができずシード層となる領域に結晶欠陥が多く残ってしまう恐れがあるからである。30

【0087】

また、上記レーザ処理のとき、少なくともレーザビームの照射領域は250乃至600の温度に加熱されていることが好ましい。照射領域を加熱しておくことで、レーザビームの照射による溶融時間を長くすることができ、欠陥の修復を効果的に行うことができる。レーザビーム180は第1単結晶シリコン層110の表面側を溶融させるものの、支持基板102は殆ど加熱されないので、ガラス基板のような耐熱性の低い支持基板を用いることが可能になる。また、第1電極106を高融点金属で形成することで、上記温度で加熱されても第1単結晶シリコン層110に悪影響を及ぼすことがない。第1電極106を形成する金属と第1不純物シリコン層108の界面ではシリサイドが形成され、より電流が流れ易くなる。また、上記レーザ処理は第1不純物シリコン層108の活性化を兼ねることもできる。40

【0088】

また、酸素を含む雰囲気中で、第1単結晶シリコン層110上面にレーザビームを照射することにより、第1単結晶シリコン層110表面に凹凸を形成する、或いは分離面となつた表面に既に形成されていた凹凸より最大高低差を大きくすることもできる。

【0089】

結晶欠陥の低減を図るレーザ処理を行うことのできるレーザ処理装置の一例を、図7を参照して説明する。レーザ処理装置は、レーザ発振器510、レーザビームを細い線状ビ50

ームに集光伸張させる光学系 511、レーザビーム照射領域の雰囲気を制御するガス噴射筒 512、該ガス噴射筒 512 に雰囲気制御ガスを供給するガス供給部 513、流量制御部 514、ガス加熱部 515、被照射体 530（具体的には第 1 単結晶シリコン層 110 が固定された支持基板 102）を浮遊させ搬送する基板ステージ 522、基板の両端を支持して搬送するガイドレール 523、基板ステージ 522 に浮遊用にガスを供給するガス供給部 516 を備えている。

【0090】

レーザ発振器 510 は、その発振波長が、紫外光域乃至可視光域にあるものが選択される。レーザ発振器 510 は、パルス発振型の ArF、KrF 又は XeCl エキシマレーザ、或いは Nd-YAG レーザ、YLF レーザなどの固体レーザで、繰り返し周波数 1MHz 以下、パルス幅 10n 秒以上 500n 秒以下のレーザビームを射出するのが好ましい。例えば、繰り返し周波数 10Hz ~ 300Hz、パルス幅 25n 秒、波長 308nm のレーザビームを射出できる XeCl エキシマレーザを用いる。

10

【0091】

光学系 511 はレーザビームを集光及び伸張して、被照射面に断面形状が線状となるレーザビームを形成する。線状ビームを形成する光学系 511 は、シリンドリカルレンズアレイ 517、シリンドリカルレンズ 518、ミラー 519、ダブレットシリンドリカルレンズ 520 により構成される。レンズの大きさにもよるが、長手方向は 100mm ~ 700mm、短手方向は 100 ~ 500 μm 程度の線状レーザビームを照射することが可能である。

20

【0092】

線状に集光されたレーザビームはガス噴射筒 512 の光導入窓 521 を通して被照射体 530 に照射される。ガス噴射筒 512 は被照射体 530 と近接して配置されている。ガス噴射筒 512 にはガス供給部 513 から窒素ガスが供給されている。窒素ガスはガス噴射筒 512 の被照射体 530 に面した開口部から噴射する。ガス噴射筒 512 の開口部は、光導入窓 521 から入射したレーザビーム 180 が被照射体 530 である支持基板 102 上に固定された第 1 単結晶シリコン層 110 に照射されるように、線状レーザビームの光軸に合わせて配置されている。ガス噴射筒 512 の開口部から噴射する窒素ガスにより、レーザビームの照射領域は窒素雰囲気となる。

【0093】

30

ガス噴射筒 512 に供給する窒素ガスは、ガス加熱部 515 で 250 から 600 に加熱することにより、被照射体 530 のレーザビーム照射面の温度を加熱された窒素ガスで制御することができる。照射領域を加熱しておくことで、上記のようにレーザビームの照射による溶融時間を制御することができる。

【0094】

基板ステージ 522 には、ガス供給部 516 から空気又は窒素が流量制御部 514 を通して供給される。ガス供給部 516 から供給される気体は、基板ステージ 522 の上面から、被照射体 530 の支持基板 102 の下面を吹き付けるように噴出させて、該支持基板 102 を浮遊させる。被照射体 530 は両端がガイドレール 523 上を動くスライダ 524 に載せられて搬送されるが、基板ステージ 522 側からガスが吹き付けられることにより、湾曲せずに浮遊した状態で搬送することができる。本形態のレーザ処理装置では、被照射体 530 の支持基板 102 の上面にガス噴射筒 512 から窒素ガスが噴出するので、その裏側からもガスを吹き付けることにより、支持基板 102 の撓みを防ぐことができる。

40

【0095】

基板ステージ 522 は、レーザ照射部近傍と、それ以外の領域に区画されていても良い。基板ステージ 522 のレーザ照射部近傍では、ガス加熱部 515 により加熱された窒素ガスを吹き付けるようにしても良い。それにより、被照射体 530 の支持基板 102 を加熱することができる。

【0096】

50

また、レーザ処理に代えて、RTA処理やフラッシュランプ照射、炉を用いた熱処理により、結晶欠陥の修復を図ることもできる。好ましくはRTA処理又はフラッシュランプ照射を用いると、炉を用いる場合よりも高温処理を行うことができる。RTA処理は、瞬間的加熱を行うものであり、被処理物に直接エネルギーを与え、チャンバー内と被処理物は熱的に非平衡状態で加熱することができる。よって、被処理物の歪み点を多少超える温度まで、被処理物を歪ませることなく熱処理することができる。RTA装置としては、ランプ加熱式のRTA (LRTA; Lamp Rapid Thermal Anneal)、加熱された気体を用いるガス加熱式のRTA (GRTA; Gas Rapid Thermal Anneal)、又はランプ加熱式とガス加熱式の両方を備えたRTA等が挙げられる。RTA装置は、ハロゲンランプ、メタルハライドランプ、キセノンアークランプ、カーボンアークランプ、高圧ナトリウムランプ又は高圧水銀ランプなどのランプを用いることができる。また、窒素、アルゴン等希ガスなど被処理物と反応しない不活性気体を添加した雰囲気で行うこともできる。また、ランプだけでなく、抵抗発熱体などの発熱体を用いてよい。10

【0097】

第1単結晶シリコン層110をエピタキシャル成長させ、第2単結晶シリコン層112を形成する(図3(C)参照)。第2単結晶シリコン層112は、第1単結晶シリコン層110上に、大気圧プラズマCVD法によりシリコン層を成膜すると同時に第1単結晶シリコン層110をシード層としてエピタキシャル成長(気相成長)させることができること20ができる。

【0098】

具体的には、シラン系ガスを含む原料ガスを用い、大気圧或いは大気圧近傍の圧力下で生成したプラズマによって原料ガスを活性化し、シリコン層を成膜すると同時に下層の単結晶シリコン層をシード層としてエピタキシャル成長を行う。20

【0099】

圧力は、成膜面を大気圧或いは大気圧近傍とする。本形態では、第1単結晶シリコン層110の分離面となった表面が成膜面に相当する。なお、本明細書において大気圧或いは大気圧近傍とは、0.1気圧乃至10気圧または 10^4 Pa乃至 10^6 Pa程度、好ましくは0.2気圧乃至2気圧を示すものとし、代表的には 10^5 Pa程度とする。また、成膜面の圧力を制御又は計測することが難しい場合は、チャンバー内圧力が上述の範囲となるようにする。30

【0100】

大気圧或いは大気圧近傍の圧力下でプラズマを発生させることで、通常のプラズマCVDよりもプラズマ密度を高くすることができる。その結果、エピタキシャル成長の高速成膜を実現できる。

【0101】

原料ガスとしては、シラン系ガスを少なくとも含む。また、原料ガスにはアルゴン、ヘリウムなどの希ガスを添加することが好ましい。さらに、原料ガスに水素を添加することもできる。このような原料ガスを用いて、真性半導体である第2単結晶シリコン層112を形成することができる。40

【0102】

また、原料ガスとして、シラン系ガスにドーピングガスを添加してp型又はn型を示す一導電型の第2単結晶シリコン層112を形成してもよい。さらに、ドーピングガスを添加する場合も、希ガスや水素などを添加してもよい。なお、第2単結晶シリコン層112をp型或いはn型とする場合は、第1単結晶シリコン層110又は後に形成する第2不純物シリコン層114よりも低濃度とすることが好ましい。

【0103】

例えば、大気圧或いは大気圧近傍下で電力周波数13.56MHz、27MHz、60MHz、又は150MHzの高周波を印加してプラズマを生成し、シリコン層のエピタキシャル成長を行う。基板温度は550乃至670の範囲とする。また、原料ガスとし50

てシランを用い、その他ヘリウムや水素を添加することもできる。基板温度が600以上あれば、成長速度 $1\text{ }\mu\text{m/m in}$ を実現でき、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 乃至 $20\text{ }\mu\text{m}$ のエピタキシャル成長を行うことができる。

【0104】

なお、第1単結晶シリコン層110表面に単結晶シリコンと異なる材料層、例えば自然酸化層など形成されている場合は、除去してからエピタキシャル成長を行う。単結晶シリコン層上に異なる材料層が形成されていると、エピタキシャル成長が上手く進行しないためである。例えば、自然酸化層はフッ酸を用いて除去することができる。具体的には、フッ酸により第1単結晶シリコン層110の表面が撥水性を示すまで処理する。撥水性があることで、第1単結晶シリコン層110表面から酸化層が除去されたことを確認できる。10

また、エピタキシャル成長を行う際、シランなどシラン系ガスを添加する前に、水素と希ガスの混合ガス、例えば水素とヘリウムの混合ガス或いは水素とヘリウムとアルゴンの混合ガスを用いてプラズマ処理することで、第1単結晶シリコン層110表面の自然酸化層や大気雰囲気元素（酸素、窒素、炭素）を除去することができる。

【0105】

本発明は、エピタキシャル成長を行う前に結晶欠陥修復処理又は結晶欠陥除去処理を行うことにより、シード層となる単結晶シリコン層の結晶欠陥低減を図っており、良好な単結晶シリコン層を厚膜化できる。結晶欠陥が存在すれば光励起により生成したキャリアの再結合中心となりキャリア収集効率を低下させてしまうため、本発明を適用することで、光電変換効率を低下する要因を防ぐことができる。20

【0106】

また、本発明は、シード層となる単結晶シリコン層を薄くでき、さらにエピタキシャル成長により単結晶シリコン層の厚膜化を実現できる。原料となるシリコン量を少なくすることができるため、資源の消費量を抑えることができる。また、従来の水素イオン注入剥離法などをを利用して単結晶シリコン基板を薄片化し、表層の単結晶シリコン層を分離する場合、分離する単結晶シリコン層を厚くするためには加速電圧を高くして単結晶シリコン基板の膜厚方向に深くイオン注入層を形成する必要があった。加速電圧を高くするにも現状のイオン注入装置或いはイオンドーピング装置には限界があり、分離する単結晶シリコン層の厚さに上限ができていた。しかしながら、本発明のように、大気圧プラズマCVD法によりエピタキシャル成長を行うことで、高速成膜が可能となり、容易に厚膜の単結晶シリコン層を得ることができる。また、上述のように、結晶欠陥を低減する処理を加えてからエピタキシャル成長を行うことで良好な単結晶シリコン層を厚膜化することができ、その厚膜化された単結晶シリコン層で光電変換を行う構成とすることで、優れた光電変換特性を有する光電変換装置を製造することができる。30

【0107】

以上により、第1単結晶シリコン層110上に第2単結晶シリコン層112がエピタキシャル成長された単結晶シリコン層113が得られる。単結晶シリコン層113の厚さは $1\text{ }\mu\text{m}$ 乃至 $20\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 乃至 $10\text{ }\mu\text{m}$ とすることで、太陽光を十分に吸収することができ、光電変換効率が向上する。第1単結晶シリコン層110と第2単結晶シリコン層112のそれぞれの厚さは、タクトタイムやコストなど生産性を考慮して決定すればよい。例えば、第1単結晶シリコン層110の厚さを 20 nm 乃至 1000 nm 、好ましくは 40 nm 乃至 300 nm とし、第2単結晶シリコン層112の厚さを $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 乃至 $20\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 乃至 $10\text{ }\mu\text{m}$ とする。40

【0108】

単結晶シリコン層113の一表面側（第1不純物シリコン層108と逆側）に第1不純物シリコン層108とは逆の導電型を付与する不純物元素を添加し、第2不純物シリコン層114を形成する（図4（A）参照）。

【0109】

例えば、上記図2（B）では第1不純物シリコン層108にホウ素を添加してp型とする例について示したので、第1不純物シリコン層108とは逆の導電型を付与する不純物50

元素として燐又はヒ素を添加し、n型の第2不純物シリコン層114を形成する。不純物元素の添加はイオン注入法やイオンドーピング法により行えばよい。例えば、第2不純物シリコン層114は、厚さ50nm乃至100nmで形成する。なお、第2不純物シリコン層114形成後、RTA処理やレーザ処理を行うことにより、第2不純物シリコン層114に含まれる不純物元素の活性化を行うことが好ましい。

【0110】

また、第2不純物シリコン層114は、単結晶シリコン又は多結晶シリコンに限定されず、微結晶シリコン又は非晶質シリコンで形成してもよい。例えば、第2不純物シリコン層114は、プラズマCVD法によりシラン系ガスにフォスフィンなど燐を含むドーピングガスを添加した原料ガスを用いて形成することができる。なお、第2不純物シリコン層114をプラズマCVD法などで成膜する場合は、単結晶シリコン層113上に形成された自然酸化層などは除去してから形成する。なお、第2不純物シリコン層114を微結晶シリコン又は非晶質シリコンで形成する場合は、キャリアの再結合を防ぐため薄く形成することが好ましい。10

【0111】

なお、第2単結晶シリコン層112を、第1不純物シリコン層108と逆の導電型とする場合、別途第2不純物シリコン層114を設けなくともよい。しかし、第2単結晶シリコン層112よりも高濃度な第2不純物シリコン層114を配置することで、キャリアの収集効率を高めることができる。

【0112】

また、第2不純物シリコン層114は、シラン系ガスにドーピングガスを混合した原料ガスを用い、大気圧プラズマCVD法により不純物シリコン層を成膜と同時にエピタキシャル成長させて形成することもできる。20

【0113】

以上により、一導電型の第1不純物シリコン層108、単結晶シリコン層113および前記一導電型と逆の導電型の第2不純物シリコン層114が順に積層されたユニットセル116を得ることができる。

【0114】

なお、ユニットセル116の表面、ここでは第2不純物シリコン層114表面に、凹凸が形成される場合がある。このような凹凸は、単結晶シリコン基板を薄片化し、表層を分離した第1単結晶シリコン層110の分離面となった表面の凹凸を反映して形成される。本形態において、第2不純物シリコン層114表面は光入射面となるため、凹凸が表面テクスチャとなって反射率を低減するため、光電変換効率を向上することができる。30

【0115】

第1電極106上に設けられた第1不純物シリコン層108、単結晶シリコン層113、第2不純物シリコン層114を選択的にエッチングして、第1電極106の一部を露出させる(図4(B)参照)。そして、第2不純物シリコン層114上に第2電極120を形成するとともに、第1電極106に接する補助電極118を形成する(図4(C)参照)。

【0116】

光電変換装置は、光電変換された電気エネルギーを取り出す必要がある。電気エネルギーは、正極と負極に対応する電極から取り出すことができる。第1電極106と第2電極120は、それぞれ正極と負極に対応する電極として機能する。しかし、第1電極106は、上層に第1不純物シリコン層108～第2不純物シリコン層114が設けられており、下層には支持基板102が設けられており、そのままでは電気を外部に取り出しにくい。したがって、第1電極106と電気的に接続し、引き回しのできる補助電極118を形成することが好ましい。

【0117】

本形態では、第1電極106上に形成されている層を選択的にエッチングして第1電極106の端部を露出させ、露出した第1電極106と接して補助電極118を形成する。4050

具体的には、第2不純物シリコン層114上にレジストや窒化シリコン層等の絶縁層などを用いてマスクを形成し、当該マスクを用いてエッチングを行い、第1電極106の一部を露出させる。エッチングは、 NF_3 、 SF_6 などのフッ素系ガスを用いたドライエッチングを行えばよく、少なくとも第1電極106と、該第1電極106の上層に形成されている層（第1不純物シリコン層108～第2不純物シリコン層114）とのエッチング選択比が十分高く取れる条件で行えばよい。エッチング後、不要となったマスクは除去する。

【0118】

第2電極120は、図1(A)に示すように上面から見たときに格子状（或いは櫛状、櫛形、櫛歯状）に形成する。このようにすることで、ユニットセル116に光を入射させることができる。第2電極120の形状は特に限定されるものではないが、ユニットセル116（第2不純物シリコン層114）上を覆う面積をできるだけ小さくする方が、光入射面の有効面積が大きくなり好ましいことはいうまでもない。10

【0119】

補助電極118は、第2電極120と同じ工程で形成することができる。また、補助電極118は取り出し電極として機能させることができる。なお、補助電極118は必ずしも設ける必要はなく、補助電極の有無や形状は、適宜設計者が選択すればよい。本形態のように補助電極118を形成することで、取り出し電極を自由に引き回すことも可能であり、電気エネルギーを外部に取り出しやすくできる。20

【0120】

第2電極120と補助電極118は、ニッケル、アルミニウム、銀、鉛錫（半田）などを用い、印刷法などにより形成する。例えば、ニッケルペーストや銀ペーストを用いてスクリーン印刷法で形成することができる。なお、ペーストなどを用いてスクリーン印刷法により電極を形成する場合、その厚さは数 μm ～数100 μm 程度となりうる。ただし、図示しているのは模式図であり、必ずしも実際の寸法を表しているものではない。20

【0121】

以上により、光電変換装置100を製造することができる。

【0122】

なお、ユニットセル116上には、反射防止層を兼ねたパッシベーション層119を形成することが好ましい（図8参照）。30

【0123】

上述したように、光入射面での反射は入射する光の損失となり、光電変換効率が低下する要因となる。したがって、ユニットセル116の光入射面（本形態では第2不純物シリコン層114上）に、屈折率がユニットセル116の入射面の材料であるシリコンと空気の屈折率の中間に位置し、且つ光の入射を妨げない透過性を有するパッシベーション層119を形成することで、ユニットセル116入射面での反射を防ぐことができる。このようなパッシベーション層119としては、窒化シリコン層、窒化酸化シリコン層、又はフッ化マグネシウム層などを形成することができる。

【0124】

ユニットセル116と第2電極120、及びユニットセル116と補助電極118との間にパッシベーション層119を設ける。この場合、ユニットセル116上にパッシベーション層119を形成した後、第2不純物シリコン層114と第1電極106の表面の一部が露出するようにエッチングし、開口部を設ける。または、リフトオフ法などを適用して、開口部が設けられたパッシベーション層119を形成することもできる。そして、パッシベーション層119に設けられた開口部を介して第2不純物シリコン層114と接する第2電極120を、印刷法により形成する。また、同一工程で、パッシベーション層119に設けられた開口部を介して第1電極106と接する補助電極118を形成する。40

【0125】

本形態に係る光電変換装置は、結晶欠陥の低減を図った後に大気圧プラズマCVD法によりエピタキシャル成長させることで、良好な単結晶シリコン層の薄膜を得ることができ50

る。このような厚膜の単結晶シリコン層により光電変換を行う層を形成することで、光電変換効率を向上することができる。よって、優れた光電変換特性を有する光電変換装置を製造できる。また、大気圧プラズマCVD法を利用することで、エピタキシャル成長の高速成膜が実現でき、従来のプラズマCVD法よりも生産性を悪化させることなく、単結晶シリコン層を厚膜化できる。

【0126】

また、単結晶シリコン層をエピタキシャル成長により厚膜化することで、原料となる単結晶シリコンの消費量を抑えることができる。さらに、単結晶シリコン基板の表層を分離して単結晶シリコン層を得ることで、分離した単結晶シリコン基板は繰り返し利用することができる。また、単結晶シリコン基板から単結晶シリコン層を分離するために H_3^+ イオンを利用することで、容易に薄い単結晶シリコン層を分離することが可能となる。分離する単結晶シリコン層を薄くすれば、分離された単結晶シリコン基板は厚く残り、繰り返し利用する回数を増やすことも可能となる。よって、資源を有効活用することができ、原料コストの削減も図ることができる。10

【0127】

ここで、図9(A)に、本形態の光電変換装置の有するユニットセル116の一例を示した断面模式図を示す。ユニットセル116は、p+型の第1不純物シリコン層108(p+層)と、p型の第1単結晶シリコン層110(p層)と、i型の第2単結晶シリコン層112(i層)と、n型の第2不純物シリコン層114(n層)が順に配置された場合を示している。ユニットセル116は、エネルギーギャップ(Eg)約1.1eVの単結晶シリコン層を有するものとする。なお、光はn型の第2不純物シリコン層114(n層)側から入射する。20

【0128】

また、図9(B)は、図9(A)のユニットセル116に対応するエネルギーバンド図である。同図において、Egc₁は単結晶シリコン層113のエネルギーギャップ約1.1eVを示す。また、Ecは伝導帯下限の準位、Evは価電子帯上限の準位、Efはフェルミ準位を示す。

【0129】

光励起により生成したキャリア(電子と正孔)は、電子はn層側に流れ、正孔はp層側に流れる。単結晶シリコンは、エネルギーギャップ約1.1eVで、間接遷移型の半導体であるため、光吸収係数が低く、太陽光を吸収するためには1μm程度の厚さが必要である。本形態は、大気圧プラズマCVD法によるエピタキシャル成長を利用し、光電変換を行う単結晶シリコン層の厚膜化を図っている。また、結晶欠陥の低減を図つてからエピタキシャル成長を行っているため、良好な単結晶シリコン層を厚膜化することができる。よって、光電変換層にて十分に光を吸収することができ、キャリア収集効率を高め光電変換効率を向上することができる。30

【0130】

また、ユニットセル116は、単結晶シリコン基板を薄片化して第1単結晶シリコン層110を形成し、エピタキシャル成長により第2単結晶シリコン層112を形成することで、BSFとpin接合を形成することができる。よって、BSFによる光閉じ込め効果と、内部電界によるキャリアのドリフトにより、キャリア収集効率を高め、光電変換効率を向上させることができる。40

【0131】

なお、本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせることができる。

【0132】

(実施の形態2)

本形態では、上記実施の形態と異なる光電変換装置の製造方法について説明する。上記実施の形態では、単結晶シリコン基板101から薄片化した第1単結晶シリコン層110にレーザ処理を行うことによって結晶欠陥の修復を行う例について示した。本実施の形態では、第1単結晶シリコン層110表面を除去して結晶欠陥の低減を図る方法に関して説50

明する。なお、その他の構成は上記実施の形態に準じるものとし、説明は省略する。

【0133】

単結晶シリコン基板101を薄片化した第1単結晶シリコン層110の分離面となった表面側に、エッティング処理又は研磨処理を行うことによって、分離面となった表面側に存在する結晶欠陥を除去することができる。

【0134】

例えば、上記図3(A)までの工程を行い、支持基板102上に固定された第1単結晶シリコン層110を得る。次に、第1単結晶シリコン層110の分離面となった表面にエッティングを行う。エッティングは、ドライエッティング又はウェットエッティングを適用すればよく、両者を組み合わせて行ってもよい。また、エッティング処理の代わりにCMP処理を行い、第1単結晶シリコン層110表面の結晶欠陥を除去してもよい。結晶欠陥除去処理は、第1単結晶シリコン層110の表面から5nm乃至50nmの範囲で行うことが好ましい。以下、図3(C)乃至図4(C)の工程を行うことにより、光電変換装置を製造すればよい。

10

【0135】

また、レーザ処理とエッティング処理組み合わせて、単結晶シリコン層の結晶欠陥の低減を図ることもできる。例えば、単結晶シリコン基板101を薄片化して第1単結晶シリコン層110を得た後、該第1単結晶シリコン層110の分離面となった表面をドライエッティングして除去する。続けて、第1単結晶シリコン層110の分離面となった表面側にレーザビームを照射する。このように単結晶シリコン層の結晶欠陥が多く存在する分離面側を除去した後にレーザビームを照射することで、単結晶シリコン層中に結晶欠陥を取り込んでしまうことを防ぐことができる。もちろん、エッティングはウェットエッティングとしてもよいし、CMPを行ってもよい。また、レーザビーム照射の代わりにRTAやフラッシュランプ照射を行ってもよい。

20

【0136】

本形態で示す光電変換装置の製造方法は、結晶欠陥を除去してからエピタキシャル成長を行う。よって、エピタキシャル成長の際に結晶欠陥を取り込むことなく、良好な単結晶シリコン層の厚膜を形成することができる。その結果、光電変換効率の向上した光電変換装置を製造することができる。

【0137】

30

なお、本実施の形態は、他の実施の形態と自由に組み合わせることができる。

【0138】

(実施の形態3)

本形態では、上記実施の形態と異なる光電変換装置の製造方法について、図10乃至図12を参照して説明する。具体的には、単結晶シリコン基板101に脆化層103、第1不純物シリコン層108、第1電極106及び絶縁層104を形成する方法に関して説明する。なお、その他の構成は上記実施の形態に準じるものとし、説明は省略する。

【0139】

上記実施の形態では、脆化層103、第1不純物シリコン層108、第1電極106及び絶縁層104の形成順序について(1)の例を示したが、本形態では(2)乃至(4)の例について説明する。

40

【0140】

例えば、図10に示すように、単結晶シリコン基板101の一表面側に保護層105を形成する。保護層105が形成された表面側から単結晶シリコン基板101に一導電型を付与する不純物元素を添加して、第1不純物シリコン層108を形成する(図10(A)参照)。第1不純物シリコン層108は単結晶シリコン基板101の表面側に形成され、保護層105と単結晶シリコン基板101との間に形成される。

【0141】

次に、単結晶シリコン基板101の保護層105が形成された表面側からイオン又はクラスターイオンを照射して、単結晶シリコン基板101の表面側から所定の深さの領域に

50

脆化層 103 を形成する(図 10 (B) 参照)。

【0142】

次に、保護層 105 など第 1 不純物シリコン層 108 上に形成されている材料層を除去した後、第 1 電極 106 を形成する(図 10 (C) 参照)。そして、第 1 電極 106 上に絶縁層 104 を形成する(図 10 (D) 参照)。以下、図 2 (E) 乃至図 4 (C) に示すような工程を行い、光電変換装置を製造すればよい。

【0143】

このような形成順序で行うことによって、脆化層 103 を形成する際、水素を含む原料ガスにより生成されるイオン又はクラスターイオンを照射すると、第 1 不純物シリコン層 108 を通過して水素が照射される。よって、第 1 不純物シリコン層 108 の水素化を兼ねることができる。

【0144】

また、例えば図 11 に示すように、単結晶シリコン基板 101 の一表面側に第 1 電極 106 を形成する(図 11 (A) 参照)。第 1 電極 106 は、単結晶シリコン基板 101 上に形成されている自然酸化層などの材料層は除去してから形成する。

【0145】

次に、単結晶シリコン基板 101 の第 1 電極 106 が形成された表面側から一導電型を付与する不純物元素を添加して第 1 不純物シリコン層 108 を形成する(図 11 (B) 参照)。第 1 不純物シリコン層 108 は単結晶シリコン基板 101 の一表面側に形成され、第 1 電極 106 と単結晶シリコン基板 101 との間に形成される。

【0146】

次に、単結晶シリコン基板 101 の第 1 電極 106 が形成された表面側からイオン又はクラスターイオンを照射して、単結晶シリコン基板 101 の所定の深さの領域に脆化層 103 を形成した後(図 11 (C) 参照)、第 1 電極 106 上に絶縁層 104 を形成する(図 11 (D) 参照)。以下、図 2 (E) 乃至図 4 (C) に示すような工程を行い、光電変換装置を製造すればよい。

【0147】

また、例えば図 12 に示すように、単結晶シリコン基板 101 の一表面側に第 1 電極 106 を形成した後(図 12 (A) 参照)、第 1 電極 106 が形成された表面側からイオン又はクラスターイオンを照射して、単結晶シリコン基板 101 の所定の深さの領域に脆化層 103 を形成する(図 12 (B) 参照)。

【0148】

次に、第 1 電極 106 が形成された表面側から一導電型を付与する不純物元素を添加して、単結晶シリコン基板 101 の一表面側に第 1 不純物シリコン層 108 を形成した後(図 12 (C) 参照)、第 1 電極 106 上に絶縁層 104 を形成する(図 12 (D) 参照)。第 1 不純物シリコン層 108 は、単結晶シリコン基板 101 と第 1 電極 106 の間に形成される。以下、図 2 (E) 乃至図 4 (C) に示すような工程を行い、光電変換装置を製造すればよい。

【0149】

図 11、図 12 に示すような形成順序とすることで、第 1 電極 106 が不純物元素の添加やイオン又はクラスターイオンの照射の保護層として機能するため、別途保護層を設ける必要がなくなる。よって、保護層を設け除去する工程を省略することができ、工程短縮を図ることができる。

【0150】

なお、本実施の形態は、他の実施の形態と自由に組み合わせることができる。

【0151】

(実施の形態 4)

本形態では、上記実施の形態と異なる構成の光電変換装置について、図 13 を参照して説明する。具体的には、上記実施の形態では絶縁層 104 と支持基板 102 との間で接合する例を示したが、本形態では絶縁層 104 を設けることなく第 1 電極 106 と支持基板

10

20

30

40

50

102との間で接合する例について説明する。

【0152】

図13に示すのは、第1電極106と支持基板102とを直接接合して貼り合わせた光電変換装置の例である。第1電極106表面が平滑性を有する場合、具体的には第1電極106表面の平均面粗さRa値が0.5nm以下、好ましくは0.3nm以下である場合は、図1に示す絶縁層104を形成しなくとも支持基板102と接合させることができ。第1電極106を形成し、接合面となる第1電極106表面を十分に清浄化させた後、支持基板102と接触させることで接合を形成する。もちろん、貼り合わせる前に、第1電極106の接合面又は支持基板102の接合面を活性化させておいてもよい。また、第1電極106と支持基板102とを貼り合わせた後、熱処理又は加圧処理を行っても良い。
10
。表面に平滑性を有する第1電極106を形成することで、絶縁層104を別途設ける必要がなくなり、工程短縮を図ることができる。なお、第1電極106が上述のような範囲で平均面粗さRa値を有する場合でも、より接合面の平滑性を高め接合強度を高めるために、接合層として機能する絶縁層を形成しても構わない。また、支持基板102側にプロッキング層として機能する絶縁層を形成してもよい。

【0153】

また、支持基板102側に第1電極106を設け、当該第1電極106と単結晶シリコン基板を直接貼り合わせて光電変換装置を製造することもできる。支持基板102に設けた第1電極106表面が平滑性を有し、具体的には第1電極106表面の平均面粗さRa値が0.5nm以下、好ましくは0.3nm以下とする場合、直接単結晶シリコン基板と接合させることができる。なお、第1電極106と接合を行う前に、単結晶シリコン基板には脆化層103と第1不純物シリコン層108を形成しておけばよい。
20

【0154】

なお、本実施の形態は、他の実施の形態と適宜自由に組み合わせることができる。

【0155】

(実施の形態5)

本形態では、単結晶シリコン層を分離して残る剥離基板130を再生処理する例について説明する。

【0156】

上述の図3(A)で、第1単結晶シリコン層110が分離された剥離基板130を得る。
30
。剥離基板130は、再生処理を行うことで単結晶シリコン基板として繰り返し利用することができる。

【0157】

剥離基板の再生処理としては、研磨処理、エッチング処理、熱処理、レーザ処理などが適用できる。研磨処理としては、化学的機械研磨(CMP; Chemical Mechanical Polishing)法、機械研磨法、液体ジェット研磨法などが挙げられる。研磨処理を行うことで、表面の平坦性が優れた基板とすることができる。

【0158】

例えば、ウェットエッティングにより剥離基板130の分離面となった表面側を除去した後、その表面を研磨処理して平坦化することが好ましい。
40

【0159】

まず、ウェットエッティングにより、剥離基板130の分離面となった表面に残存する結晶欠陥や絶縁層を除去する。単結晶シリコン基板は、場合によっては端部で単結晶シリコン層の分離が行えず、分離後に端部が凸状に残る場合がある。また、凸状に残る場合、単結晶シリコン基板上に形成されていた絶縁層なども存在する場合がある。このウェットエッティングにより、そのような凸部も除去する。ウェットエッティングは、絶縁層を除去する場合はフッ酸系水溶液を用いる。また、結晶欠陥や凸部を除去する場合は水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH; Tetra Methyl Ammonium Hydroxide)などを用いることができる。

【0160】

10

20

30

40

50

続けて、剥離基板 130 のエッティング処理した表面を、CMP や機械研磨を用いて研磨処理する。剥離基板 130 の表面を平滑にするためには、1 μm 乃至 10 μm 程度研磨することが好ましい。研磨後は、剥離基板 130 表面に研磨粒子などが残るため、フッ酸洗浄、RCA 洗浄、オゾン添加水を用いた洗浄、又はアンモニア水と過酸化水素水の混合溶液を用いた洗浄 (APM 洗浄、SC1 洗浄ともいわれる) を行うことが好ましい。

【0161】

以上により、剥離基板 130 を単結晶シリコン基板として再生することができる。再生された単結晶シリコン基板は、光電変換装置を製造する原料となる単結晶シリコン基板として繰り返し利用してもよいし、その他の用途へ流用してもよい。例えば、剥離基板を再生処理し得られた単結晶シリコン基板を用い、上述の図 2 (A) ~ 図 4 (C) に示すような工程を繰り返して光電変換装置を製造することができる。つまり、1 枚の単結晶シリコン基板から複数個の光電変換装置を製造することが可能になる。10

【0162】

また、本発明は単結晶シリコン基板から薄片化した単結晶シリコン層を、さらに大気圧プラズマ CVD 法により厚膜化している。よって、単結晶シリコン基板から分離する単結晶シリコン層を薄くすることができ、残る剥離基板を厚くすることができる。その結果、単結晶シリコン基板を繰り返し利用する回数を増やすことができ、資源の有効活用を実現でき、低コスト化につなげることができる。

【0163】

なお、本実施の形態は、他の実施の形態と自由に組み合わせができる。20

【0164】

(実施の形態 6)

本形態では、ユニットセルを複数積層した光電変換装置の例について説明する。本形態では、ユニットセルを 2 層積層した所謂タンデム型の光電変換装置について説明する。

【0165】

図 14 に、本形態のタンデム型の光電変換装置 200 の断面模式図の一例を示す。光電変換装置 200 は、支持基板 102 上に第 1 ユニットセル 116 と、第 2 ユニットセル 230 が積層された構造を有する。支持基板 102 と第 1 ユニットセル 116 の間には第 1 電極 106 が設けられ、第 1 電極 106 と支持基板 102との間には絶縁層 104 が設けられている。本形態において、支持基板 102 ~ 第 1 ユニットセル 116までの構成及び製造方法は上記実施の形態に準じるものとし、重複する部分の説明は省略する。30

【0166】

光電変換装置 200 は、第 2 ユニットセル 230 側から光が入射する構成とし、第 1 ユニットセル 116 と比較して、第 2 ユニットセル 230 の光電変換層のエネルギー・ギャップが広いものとする。具体的には、第 2 ユニットセル 230 の光電変換層は非単結晶シリコン層で形成され、第 1 ユニットセル 116 の光電変換層は単結晶シリコン層で形成される。エネルギー・ギャップの異なる光電変換層を積層することで、吸収できる光の波長が増加し、光電変換効率を向上させることができる。特に、太陽光は、その波長帯域が短波長側から長波長側まで広範囲に渡っており、本形態のような構成にすることで、効率良く広範囲の波長の光を吸収することが可能となる。また、光の入射側にエネルギー・ギャップの大きい光電変換層を配置することで、短波長側、長波長側の光を効率よく吸収することができる。40

【0167】

第 2 ユニットセル 230 は、一導電型の第 3 不純物シリコン層 222 と、非単結晶シリコン層 224 と、前記一導電型 (第 3 不純物シリコン層 222 の導電型) と逆の導電型の第 4 不純物シリコン層 226 と、が順に積層された構造を有する。また、第 2 ユニットセル 230 は第 1 ユニットセル 116 上に形成されており、具体的には第 1 不純物シリコン層 108、単結晶シリコン層 113、第 2 不純物シリコン層 114、第 3 不純物シリコン層 222、非単結晶シリコン層 224 および第 4 不純物シリコン層 226 が順に積層されている。第 3 不純物シリコン層 222 は、接している第 1 ユニットセル 116 の第 2 不純

物シリコン層 114 とは逆の導電型を有するものとする。

【0168】

第 2 ユニットセル 230 の非単結晶シリコン層 224 は、代表的には非晶質シリコンが適用される。また、非晶質シリコンに代えて微結晶シリコンを適用することもできる。一導電型の第 3 不純物シリコン層 222 と、前記一導電型とは逆の導電型の第 4 不純物シリコン層 226 は、所定の導電型の不純物元素を含んで形成された非晶質シリコン層又は微結晶シリコン層で形成され、その他非晶質シリコンカーバイトを適用することもできる。第 3 不純物シリコン層 222 を p 型とする場合、第 4 不純物シリコン層 226 は n 型であり、その逆の選択も可能である。

【0169】

非単結晶シリコン層 224 は、シラン系ガスを原料ガスとして用い、プラズマ CVD 法により形成する。具体的には、シラン若しくはジシランに代表されるシリコンの水素化物の他、シリコンのフッ化物又はシリコンの塩化物などのシラン系ガスを用いることができる。前記シラン系ガス、又は前記シラン系ガスに水素、希ガスを混合して原料ガスとして用いることができる。非単結晶シリコン層 224 は、前記原料ガスを用い、電力周波数 10 MHz から 200 MHz の高周波電力を印加してプラズマを生成するプラズマ CVD 装置により形成することができる。また、高周波電力に代えて電力周波数 1 GHz から 5 GHz、代表的には 2.45 GHz のマイクロ波電力を印加しても良い。第 3 不純物シリコン層 222 及び第 4 不純物シリコン層 226 も同様にプラズマ CVD 装置で形成されるものであり、前記した原料ガスに、p 型の非晶質シリコン層を形成する場合にはドーピングガスとしてジボランを添加して成膜を行う。n 型の非晶質シリコン層を形成する場合には、ドーピングガスとしてフォスフィンを添加して成膜を行う。なお、非単結晶シリコン層 224 はスパッタリング法により成膜することもできる。非単結晶シリコン層 224 の厚さは 50 nm 以上 300 nm 以下、好ましくは 100 nm 以上 200 nm 以下とする。非単結晶シリコン層 224 として非晶質シリコンを適用する場合、エネルギーギャップは 1.75 eV であり、このような厚さにすることで、800 nm よりも短い波長領域の光を吸収して光電変換することができる。

【0170】

第 1 ユニットセル 116 の支持基板 102 側には第 1 電極 106 が設けられ、第 2 ユニットセル 230 の表面側には第 2 電極 232 が設けられている。また、第 1 電極 106 に接続して第 1 補助電極 217 が設けられ、第 2 電極 232 に接続して第 2 補助電極 219 が設けられている。第 1 補助電極 217 と第 2 補助電極 219 は、光電変換層にて変換された電気エネルギーを取り出す取り出し電極（或いは集電極とも言われる）として機能する。本形態の光電変換装置 200 は、正極となる電極と負極となる電極に対応する電極は、支持基板 102 の同じ面側に設ける構成とする。また、本形態では正極となる電極に接続する取り出し電極、負極となる電極に接続する取り出し電極を設ける例を示しており、正極となる電極に接続する取り出し電極、負極となる電極に接続する取り出し電極も、正極となる電極および負極となる電極と同様に、支持基板の同じ側の面に設ける構成とする。

【0171】

本形態では、第 2 電極 232 を第 2 ユニットセル 230 上全面に形成し、第 2 電極 232 に接する第 2 補助電極 219 を格子状（或いは櫛状、櫛形、櫛歯状）に形成する。ここでは第 2 ユニットセルを非単結晶シリコン層で形成しており、キャリアのライフタイムが短くなるため、第 2 電極 232 を基板全面に形成することが好ましい。なお、第 2 ユニットセル 230 の第 4 不純物シリコン層 226 側は光入射面となるため、第 2 電極 232 は透明導電材料を用いて形成する。

【0172】

次に、本形態に係る光電変換装置 200 の製造方法の一例について、図 15、図 16 を参照して説明する。なお、第 1 ユニットセル 116 の第 2 不純物シリコン層 114 までの製造方法は、上記実施の形態に準じるため、説明を省略する。

10

20

30

40

50

【0173】

第1ユニットセル116上に、一導電型の第3不純物シリコン層222、非単結晶シリコン層224、前記一導電型とは逆の導電型の第4不純物シリコン層226を順に形成する(図15(A)参照)。

【0174】

第3不純物シリコン層222は、第1ユニットセル116の第2不純物シリコン層と逆の導電型の非晶質シリコン層又は微結晶シリコン層を形成するものとし、ここではp型の非晶質シリコン層又はp型の微結晶シリコン層を形成する。また、第3不純物シリコン層222の膜厚は10nm乃至100nmで形成する。非単結晶シリコン層224は、導電型を付与する不純物元素を含まないi型の非晶質シリコン層を膜厚100nm乃至300nm、好ましくは100nm以上200nm以下で形成する。第4不純物シリコン層226は、第3不純物シリコン層222と逆の導電型の非晶質シリコン層又は微結晶シリコン層を形成するものとし、ここではn型の非晶質シリコン層又はn型の微結晶シリコン層を形成する。第4不純物シリコン層226の膜厚は10nm乃至100nmで形成する。10

【0175】

第3不純物シリコン層222、非単結晶シリコン層224、第4不純物シリコン層226は、CVD法又はスパッタリング法により形成する。好ましくはプラズマCVD法により形成し、プラズマを励起する電力周波数としては、10MHzから200MHzのHF帯若しくはVHF帯、又は1GHzから5GHz、例えば2.45GHzのマイクロ波とする。原料ガスには、シラン若しくはジシランなどのシリコンの水素化物、その他シリコンのフッ化物又はシリコンの塩化物などのシラン系ガスを用い、適宜、水素、希ガスを混合して用いればよい。非晶質シリコン層又は微結晶シリコン層をp型とする場合は、原料ガスにジボランを添加する。一方、非晶質シリコン層又は微結晶シリコン層をn型とする場合は、原料ガスにフォスフィンを添加する。なお、非単結晶シリコン層224に含まれる不純物元素は低減されていることが好ましく、酸素及び窒素は $1 \times 10^{-9} / \text{cm}^3$ 以下、好ましくは $5 \times 10^{-8} / \text{cm}^3$ 以下とすることが好ましい。20

【0176】

以上により、一導電型の第3不純物シリコン層222、非単結晶シリコン層224、前記一導電型とは逆の導電型の第4不純物シリコン層226が順に積層された第2ユニットセル230を得ることができる。30

【0177】

第4不純物シリコン層226上に第2電極232を形成する(図15(B)参照)。第2電極232は透明導電材料を用いて形成する。これは、本形態の光電変換装置200は第2電極232側を光入射面とするためである。透明導電材料としては酸化インジウム・スズ合金(ITO)、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化インジウム・酸化亜鉛合金などの酸化物金属を用いる。第2電極232の膜厚は、40nm乃至200nm、好ましくは50nm乃至100nmとする。また、第2電極232のシート抵抗は20 / 至200 / 程度とすれば良い。

【0178】

第2電極232は、スパッタリング法又は真空蒸着法で形成する。本形態では、第2電極232は、第1ユニットセル116と第2ユニットセル230が重なる領域に選択的に形成されるように、シャドーマスクを用いて成膜することができる。第2電極232を選択的に形成することで、第1電極106の一部(好ましくは端部)を露出させる際のエッチング用マスクとして用いることができる。40

【0179】

なお、第2電極232は前述の酸化物金属に替えて導電性高分子材料(導電性ポリマーともいう)を用いることができる。導電性高分子材料としては、電子共役系導電性高分子を用いることができる。例えば、ポリアニリン及びまたはその誘導体、ポリピロール及びまたはその誘導体、ポリチオフェン及びまたはその誘導体、これらの2種以上の共重合体などがあげられる。50

【0180】

第2電極232をマスクとして、第4不純物シリコン層226、非単結晶シリコン層224、第3不純物シリコン層222、第2不純物シリコン層114、第2単結晶シリコン層112、第1単結晶シリコン層110及び第1不純物シリコン層108をエッティングして、第1電極106の一部を露出させる(図16(A)参照)。

【0181】

エッティングは、NF₃、SF₆などのフッ素系ガスを用いたドライエッティングを行えばよく、少なくとも第1電極106と、該第1電極106の上層に形成されている層(第1不純物シリコン層108～第4不純物シリコン層226)とのエッティング選択比が十分高く取れる条件で行えばよい。ここでは第2電極232をマスクとして用いることができるため、エッティング用のマスクを新たに設ける必要がない。もちろん、レジストや絶縁層を用いてマスクを形成することも可能である。10

【0182】

第1電極106に接続する第1補助電極217と、第2電極232に接続する第2補助電極219を形成する(図16(B)参照)。

【0183】

第2補助電極219は、上面から見たときに、図1(A)に示す第2電極120と同様に格子状(或いは櫛状、櫛形、櫛歯状)となるように形成する。これは、本形態の光電変換装置200は第2電極232側から光を入射する構成とするためであり、第2ユニットセル及び第1ユニットセルに光が入射するための有効面積を広くするためである。20

【0184】

第1補助電極217は、先のエッティングにより露出させた第1電極106と接して形成する。

【0185】

支持基板102上に第1電極106が設けられ、第1電極106上に第1不純物シリコン層108が、第一電極106と接して設けられている。光電変換装置は、正極と負極から光電変換した電気エネルギーを取り出し、第1電極106はそのどちらかの電極に相当する。しかし、第1電極106が図15(B)に示すような状態であれば、そのままでは電極から外部に電気エネルギーを取り出しにくい。よって、第1電極106上層に形成されている層をエッティングして第1電極106の一部を露出させ、引き回し可能な電極(この場合第1補助電極217)を形成することが好ましい。30

【0186】

第1補助電極、第2の補助電極は、ニッケル、アルミニウム、銀、鉛錫(半田)などを印刷法により形成すればよい。例えば、ニッケルペーストや銀ペーストを用いてスクリーン印刷法で形成することができる。なお、ペーストなどを用いてスクリーン印刷法により電極を形成する場合、その厚さは数μm～数100μm程度となりうる。ただし、図示しているのは模式図であり、必ずしも実際の寸法を表しているものではない。

【0187】

以上により、タンデム型の光電変換装置200を製造することができる。

【0188】

なお、ここでは図示しないが、タンデム型の光電変換装置200に関しても、反射防止層を兼ねたパッシベーション層を形成することが好ましい。40

【0189】

ここで、図17(A)に、本形態の光電変換装置の有する第1ユニットセル116と第2ユニットセル230の一例を示した断面模式図を示す。第1ユニットセル116は、p+型の第1不純物シリコン層108(p+層)と、p型の第1単結晶シリコン層110(p層)と、i型の第2単結晶シリコン層112(i層)と、n型の第2不純物シリコン層114(n層)とが配置され、第2ユニットセル230はp型の第3不純物シリコン層222(p層)と、i型の非単結晶シリコン層224(i層)と、n型の第4不純物シリコン層226(n層)が配置された例を示している。また、第1ユニットセル116はエネ50

ルギーギャップ 1.12 eV の単結晶シリコン層を有し、第2ユニットセル230はエネルギーギャップ 1.75 eV の非単結晶シリコン層を有するものとする。光はn型の第4不純物シリコン層226(n層)側から入射する。よって、光入射側にエネルギーギャップの大きい非単結晶シリコン層を有する第2ユニットセル230が位置し、その後方にエネルギーギャップの小さい単結晶シリコン層を有する第1ユニットセル116が配置することになる。

【0190】

また、図17(B)は、図17(A)の第1ユニットセル116と第2ユニットセル230に対応するエネルギー・バンド図である。同図において、 E_{gc_1} は単結晶シリコン層113のエネルギー・ギャップ約 1.1 eV を示し、 E_{gc_2} は非単結晶シリコン層224のエネルギー・ギャップ約 1.8 eV を示す。また、 E_c は伝導帯下限の準位、 E_v は価電子帯上限の準位、 E_f はフェルミ準位を示す。
10

【0191】

図17(B)のバンドモデル図に示すように、光励起により生成したキャリアは、電子はn層側に流れ、正孔はp層側に流れる。第1ユニットセル116と第2ユニットセル230の接続部にはpn接合が形成されており、等価回路的には電流の流れる向きと逆方向にダイオードが挿入される形になる。この場合、第2不純物シリコン層114と第3不純物シリコン層222の接合界面に再結合中心が形成されるようにして、この接合界面で再結合電流が流れるようになる。第2不純物シリコン層114と、その上に第2不純物シリコン層114と逆の導電型の第3不純物シリコン層222を形成することで、第1ユニットセル116と第2ユニットセル230の接続部にpn接合を形成することができる。
20

【0192】

以上のように、タンデム型の光電変換装置において、単結晶シリコン層を有する第1ユニットセル116をボトムセルとして用いることで、 800 nm 以上の長波長の光を吸収して光電変換することが可能となり、光電変換効率の向上に寄与する。また、非単結晶シリコン層を有する第2ユニットセル230をトップセルとして用いることで、 800 nm 未満の短波長の光を吸収して光電変換することが可能となり、光電変換効率の向上に寄与する。

【0193】

本形態の光電変換装置は、単結晶シリコン基板を薄片化して得た単結晶シリコン層の結晶欠陥の低減を図ってから、大気圧プラズマCVD法によりエピタキシャル成長させ単結晶シリコン層を厚膜化している。よって、良好な厚膜の単結晶シリコン層を得ることができ、得られた単結晶シリコンで光電変換層を構成することで光電変換効率を向上することができる。また、薄片化した後の単結晶シリコン基板は繰り返し利用するため、資源を有効活用することができる。
30

【0194】

また、単結晶シリコン層を有するユニットセル上に非単結晶シリコン層を有するユニットセルを積層しており、エネルギー・ギャップの異なるユニットセルを積層した構造を有する。さらに、光入射側にエネルギー・ギャップの広い光電変換層(非単結晶シリコン層)を有するユニットセルを配置する構成としている。よって、光電変換装置が吸収する光の波長帯域を広くすることができ、波長帯域が広範囲に渡る太陽光を効率良く吸収することができる。
40

【0195】

したがって、優れた光電変換特性を有する光電変換装置を製造することができる。

【0196】

なお、本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせることができる。

【0197】

(実施の形態7)

本形態では、ユニットセルを複数積層した光電変換装置、具体的にはユニットセルを3層積層した所謂スタック型の光電変換装置について図面を参照して説明する。
50

【0198】

図18は、ユニットセルを3層積層したスタック型の光電変換装置300の一例の断面模式図である。光電変換装置300は、支持基板102上に単結晶シリコン層を光電変換層とする第1ユニットセル116と、非単結晶シリコン層を光電変換層とする第2ユニットセル230と、非単結晶シリコン層を光電変換層とする第3ユニットセル340と、が順に積層された構造を有する。支持基板102と第1ユニットセル116の間には第1電極106が設けられ、第1電極106と支持基板102との間に絶縁層104が設けられている。また、第1電極106に接して選択的に第1補助電極353が設けられている。第3ユニットセル340上には第2電極352が設けられ、該第2電極352に接して選択的に第2補助電極354が設けられている。

10

【0199】

また、光電変換装置300は、第3ユニットセル340側から光が入射する構成とし、第3ユニットセル340側から光電変換層のエネルギーギャップが狭くなっていくように配置することが好ましい。例えば、第1ユニットセル116の単結晶シリコン層113のエネルギーギャップを1.12eVとし、第1ユニットセル116よりも光入射側に位置する第2ユニットセル230の非単結晶シリコン層224は1.12eVよりもエネルギーギャップが広いものを配置し、さらにそれよりも光入射側に位置する第3ユニットセル340の非単結晶シリコン層344はエネルギーギャップが最も広いものを配置することが好ましい。それぞれのユニットセルのエネルギーギャップを異ならせ、光入射側からエネルギーギャップが狭くなっていくように配置することで、各ユニットセルで吸収する光の波長帯域を異ならせることができ、波長帯域の広い太陽光を効率よく吸収することができる。

20

【0200】

支持基板102～第2ユニットセル230までの構成及び製造方法について、上記実施の形態に準じる部分は、説明を省略或いは簡略化する。

【0201】

第1ユニットセル116まで形成した後、第2ユニットセル230を構成する一導電型の第3不純物シリコン層222、非単結晶シリコン層224、前記一導電型と逆の導電型の第4不純物シリコン層226を形成する。そして、第2ユニットセル230上に一導電型の第5不純物シリコン層342、非単結晶シリコン層344、前記一導電型とは逆の導電型の第6不純物シリコン層346を形成し、第3ユニットセル340を形成する。第5不純物シリコン層342は、第2ユニットセル230の第4不純物シリコン層226と逆の導電型を有するものとする。つまり、光電変換装置300は、第1電極106上に一導電型の第1不純物シリコン層108、単結晶シリコン層113、前記一導電型と逆の導電型の第2不純物シリコン層114、一導電型の第3不純物シリコン層222、非単結晶シリコン層224、前記一導電型と逆の導電型の第4不純物シリコン層226、一導電型の第5不純物シリコン層342、非単結晶シリコン層344及び前記一導電型とは逆の導電型の第6不純物シリコン層346が順に積層されている。

30

【0202】

第3ユニットセル340の第5不純物シリコン層342は、第2ユニットセル230の第3不純物シリコン層222と同様であり、第6不純物シリコン層346は第4不純物シリコン層226と同様である。つまり、第5不純物シリコン層342をp型とした場合、第6不純物シリコン層346はn型とし、その逆とすることもできる。不純物シリコン層をp型とする場合は原料ガスにジボランを添加し、これに対し n型とする場合は原料ガスにフォスフィンを添加すればよい。

40

【0203】

ここで、図19(A)に、本形態の光電変換装置300の有する第1ユニットセル116と第2ユニットセル230と第3ユニットセル340の一例を示した断面模式図を示す。第1ユニットセル116は、p+型の第1不純物シリコン層108(p+層)と、p型の第1単結晶シリコン層110(p層)と、i型の第2単結晶シリコン層112(i層)

50

と、n型の第2不純物シリコン層114(n層)とが配置された例を示している。第2ユニットセル230はp型の第3不純物シリコン層222(p層)と、i型の非単結晶シリコン層224(i層)と、n型の第4不純物シリコン層226(n層)が配置された例を示している。第3ユニットセル340は、p型の第5不純物シリコン層342(p層)と、i型の非単結晶シリコン層344(i層)と、n型の第6不純物シリコン層346(n層)とが配置された例を示している。

【0204】

また、図19(B)は、図19(A)の第1ユニットセル116と第2ユニットセル230と第3ユニットセル340に対応するエネルギー・バンド図である。同図において、 E_{gc_1} は単結晶シリコン層113のエネルギー・ギャップを示し、 $E_{gc_2'}$ は非単結晶シリコン層224のエネルギー・ギャップを示し、 E_{gc_3} は非単結晶シリコン層344のエネルギー・ギャップを示す。また、 E_c は伝導帯下限の準位、 E_v は価電子帯上限の準位、 E_f はフェルミ準位を示す。第1ユニットセル116はエネルギー・ギャップ E_{gc_1} の単結晶シリコン層を有するものとし、第2ユニットセル230は E_{gc_1} よりも広いエネルギー・ギャップ $E_{gc_2'}$ の非単結晶シリコン層を有するものとし、第3ユニットセル340は $E_{gc_2'}$ よりも広いエネルギー・ギャップ E_{gc_3} の非単結晶シリコン層を有するものとする。なお、光(h)はn型の第6不純物シリコン層346(n層)側から入射する。よって、光入射側からエネルギー・ギャップの広い光電変換層を有するユニットセル順に配置することになる。

【0205】

図19(B)のバンドモデル図に示すように、光励起により生成したキャリアは、電子はn層側に流れ、正孔はp層側に流れ。第1ユニットセル116と第2ユニットセル230の接続部にはpn接合が形成されており、等価回路的には電流の流れる向きと逆方向にダイオードが挿入される形になる。この場合、第2不純物シリコン層114と第3不純物シリコン層222の接合界面に再結合中心が形成されるようにして、この接合界面で再結合電流が流れるようになる。第2不純物シリコン層114上に、前記第2不純物シリコン層114と逆の導電型の第3不純物シリコン層222を形成することで、接合界面に再結合中心を形成することができる。また、第2ユニットセル230と第3ユニットセル340の接続部にもpn接合が形成されており、等価回路的には電流の流れる向きと逆方向にダイオードが挿入される形になる。この場合、第4不純物シリコン層226と第5不純物シリコン層342の接合界面に再結合中心が形成されるようにして、この接合界面で再結合電流が流れるようになる。

【0206】

以上のように、スタック型の光電変換装置とすることで、光の吸収波長帯域を広くすることができ、さらなる光電変換効率の向上に寄与する。

【0207】

なお、本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせができる。

【0208】

(実施の形態8)

実施形態1乃至7により得られる光電変換装置を用いて太陽光発電モジュールを製造することができる。本実施の形態では、上記実施の形態に示す光電変換装置を用いた太陽光発電モジュールの一例を図20(A)に示す。太陽光発電モジュール1028は、支持基板102の一面に設けられたユニットセル116により構成されている。支持基板102とユニットセル116との間には、支持基板102側から絶縁層104、第1電極106が設けられている。第1電極106は補助電極118と接続している。

【0209】

補助電極118と第2電極120は支持基板102の一面側(ユニットセル116が形成されている側)に形成され、支持基板102の端部領域でコネクタ用の第1裏面電極1026及び第2裏面電極1027とそれぞれ接続する。図20(B)は、C-D切断線に対応する断面図であり、支持基板102の貫通口を通して補助電極118が第1裏面電極

10

20

30

40

50

1026と接続し、第2電極120が第2裏面電極1027と接続している。

【0210】

このように、支持基板102にユニットセル116を設けて光電変換装置100を形成することにより、太陽光発電モジュール1028の薄型化を図ることができる。

【0211】

なお、本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせることができる。

【0212】

(実施の形態9)

図21は上記実施の形態8で示した太陽光発電モジュール1028を用いた太陽光発電システムの一例を示す。一又は複数の太陽光発電モジュール1028の出力電力は、充電制御回路1029により蓄電池1030を充電する。蓄電池1030の充電量が多い場合には、負荷1031に直接出力される場合もある。

10

【0213】

蓄電池1030として電気二重層キャパシタを用いると、充電に化学反応を必要とせず、急速に充電することができる。また、化学反応を利用する鉛蓄電池などに比べ、寿命を約8倍、充放電効率を1.5倍に高めることができる。負荷1031としては、蛍光灯、発光ダイオード、エレクトロルミネッセンスパネルなどの照明、小型の電子機器などが挙げられる。このように本発明に係る光電変換装置を用いた太陽光発電モジュールを、さまざまな用途に応用することができる。

【0214】

20

なお、本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせることができる。

【図面の簡単な説明】

【0215】

【図1】本発明に係る光電変換装置の一例を示す上面図および断面図。

【図2】本発明に係る光電変換装置の製造方法の一例を示す断面図。

【図3】本発明に係る光電変換装置の製造方法の一例を示す断面図。

【図4】本発明に係る光電変換装置の製造方法の一例を示す断面図。

【図5】円形の単結晶シリコン基板から、所定の形状の単結晶シリコン基板を切り出した様子を示す図。

【図6】本発明に適用できるイオンドーピング装置の構成を示す概略図。

30

【図7】本発明に適用できるレーザ処理装置の構成を示す概念図。

【図8】本発明に係る光電変換装置の一例を示す断面図。

【図9】本発明に係る光電変換装置のユニットセルの断面図と対応するエネルギー・バンド図。

【図10】本発明に係る光電変換装置の製造方法の変形例を示す断面図。

【図11】本発明に係る光電変換装置の製造方法の変形例を示す断面図。

【図12】本発明に係る光電変換装置の製造方法の変形例を示す断面図。

【図13】本発明に係る光電変換装置一例を示す断面図。

【図14】本発明に係るタンデム型の光電変換装置の一例を示す断面図。

【図15】本発明に係るタンデム型の光電変換装置の製造方法の一例を示す断面図。

40

【図16】本発明に係るタンデム型の光電変換装置の製造方法の一例を示す断面図。

【図17】本発明に係るタンデム型の光電変換装置のユニットセルの断面図と対応するエネルギー・バンド図。

【図18】本発明に係るスタック型の光電変換装置の一例を示す断面図。

【図19】本発明に係るスタック型の光電変換装置のユニットセルの断面図と対応するエネルギー・バンド図。

【図20】太陽光発電モジュールの構成を説明する概念図。

【図21】太陽光発電システムの一例を説明する概念図。

【符号の説明】

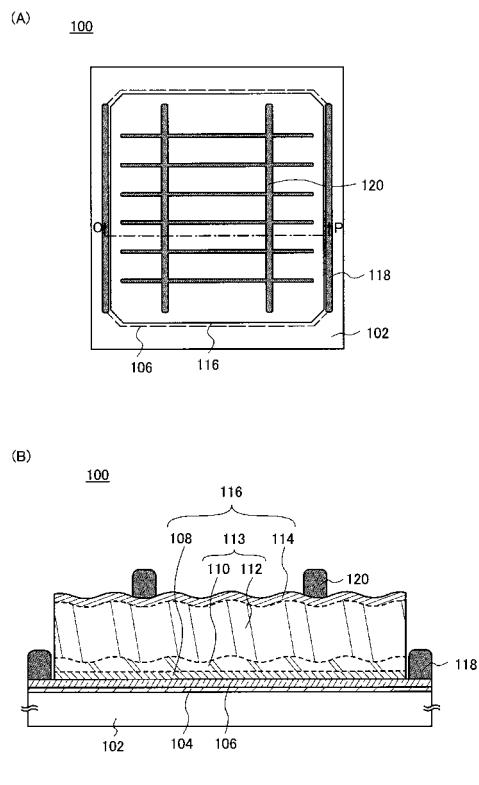
【0216】

50

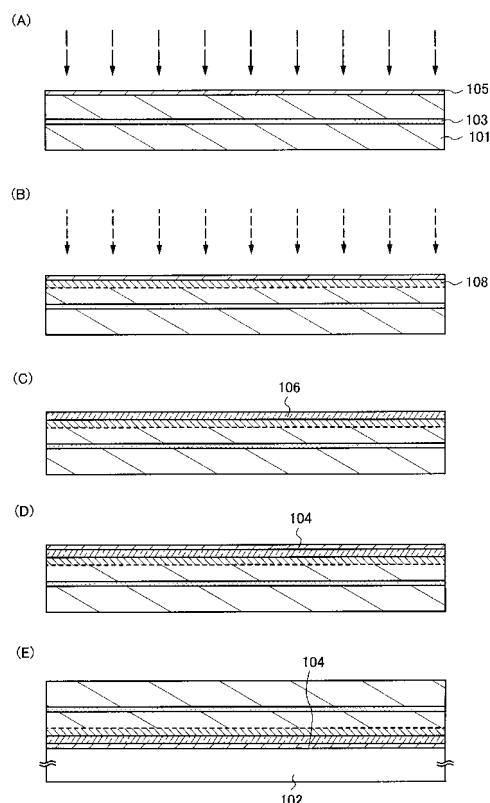
| | |
|-------|-----------|
| 1 0 0 | 光電変換装置 |
| 1 0 1 | 単結晶シリコン基板 |
| 1 0 2 | 支持基板 |
| 1 0 3 | 脆化層 |
| 1 0 4 | 絶縁層 |
| 1 0 5 | 保護層 |
| 1 0 6 | 電極 |
| 1 0 8 | 不純物シリコン層 |
| 1 1 0 | 単結晶シリコン層 |
| 1 1 2 | 単結晶シリコン層 |
| 1 1 3 | 単結晶シリコン層 |
| 1 1 4 | 不純物シリコン層 |
| 1 1 6 | ユニットセル |
| 1 1 8 | 補助電極 |
| 1 1 9 | パッシベーション層 |
| 1 2 0 | 電極 |
| 1 3 0 | 剥離基板 |
| 1 8 0 | レーザビーム |

10

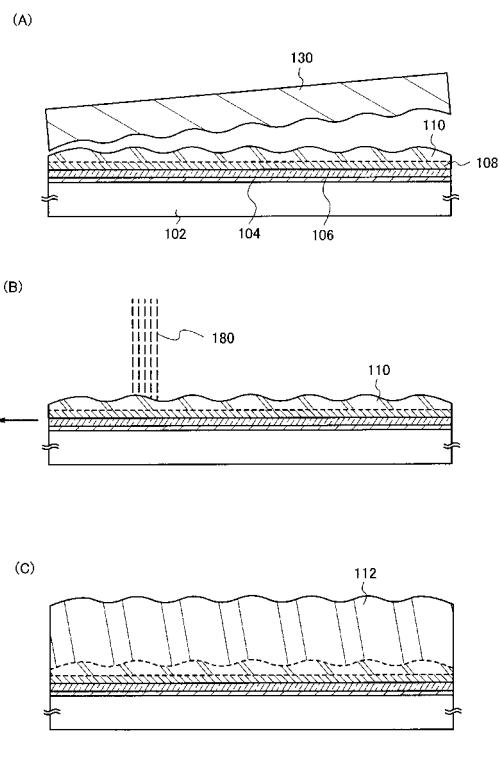
【図1】



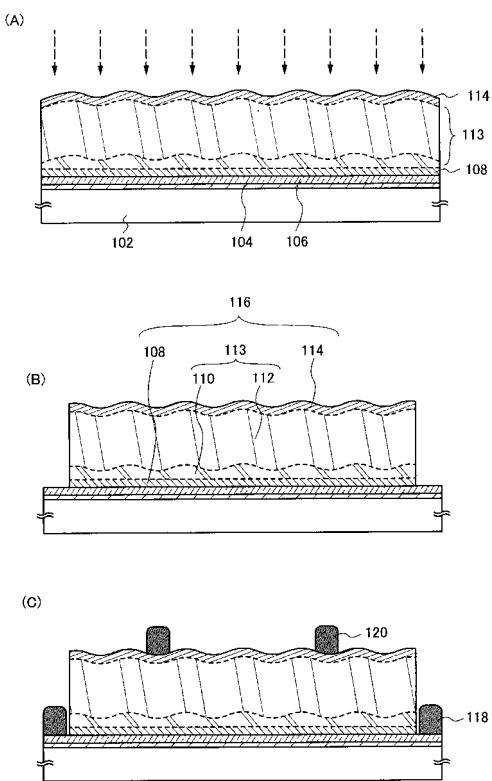
【図2】



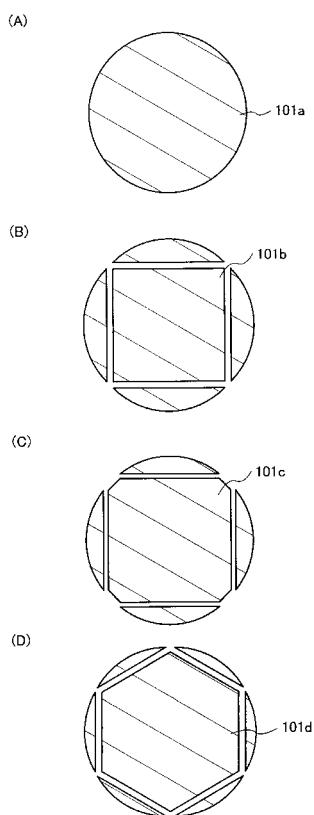
【図3】



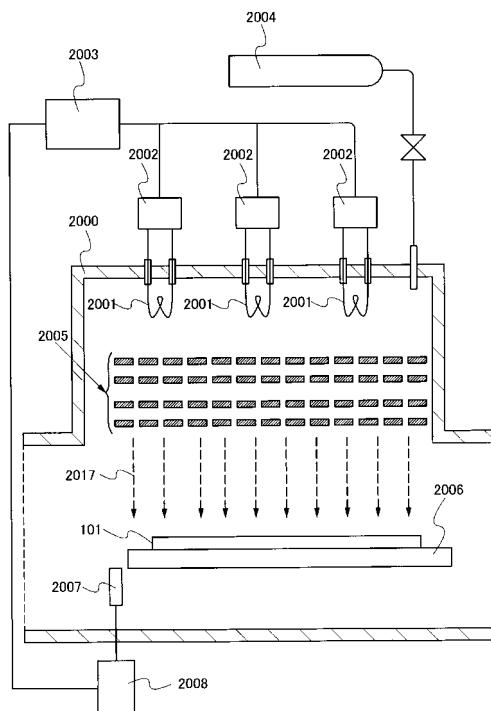
【図4】



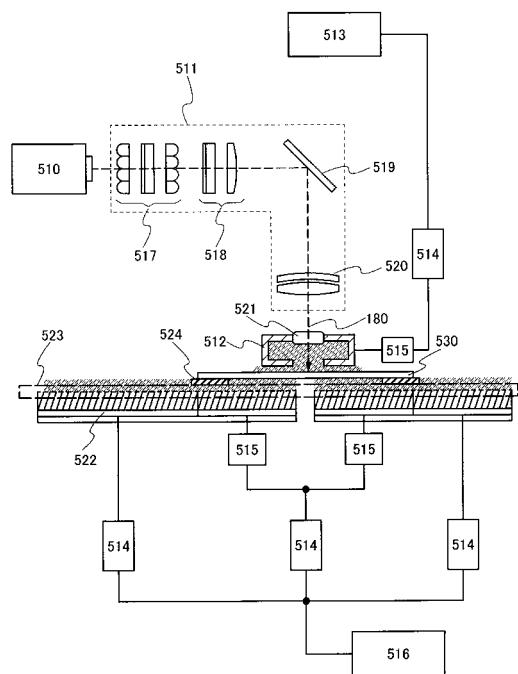
【図5】



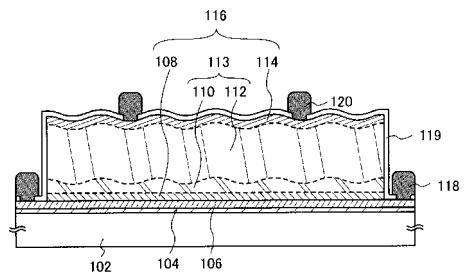
【図6】



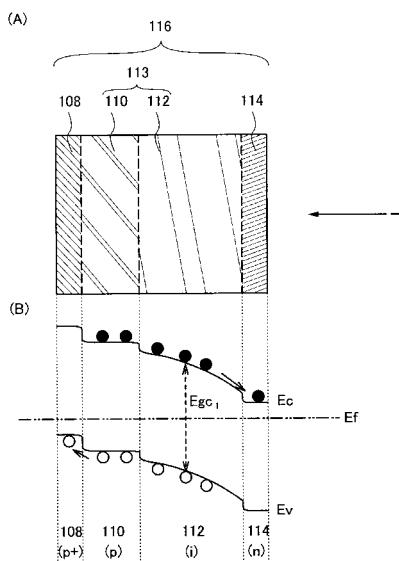
【図7】



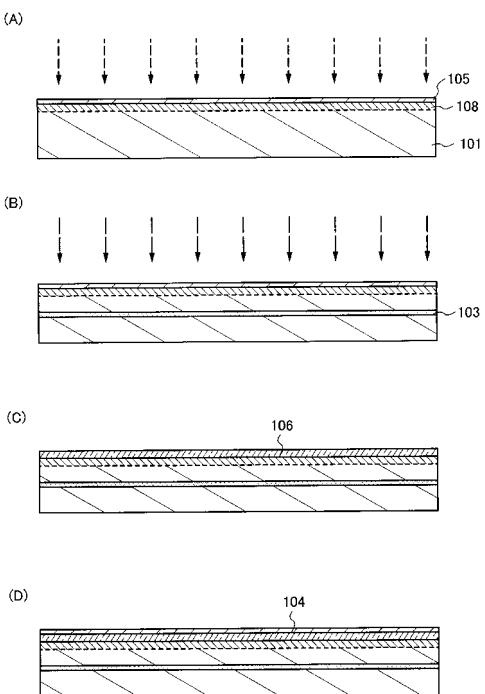
【図8】



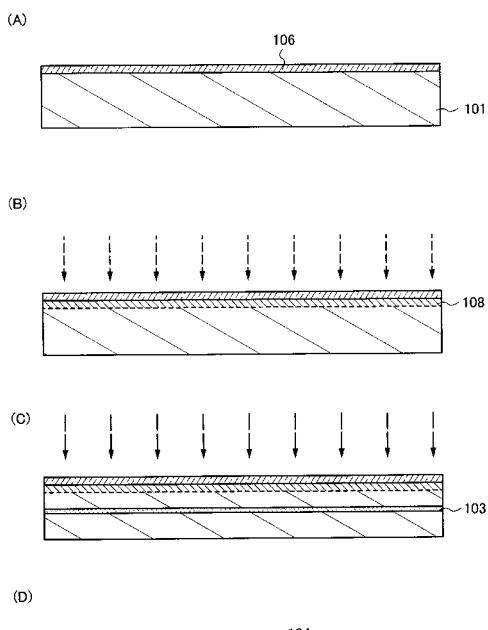
【図9】



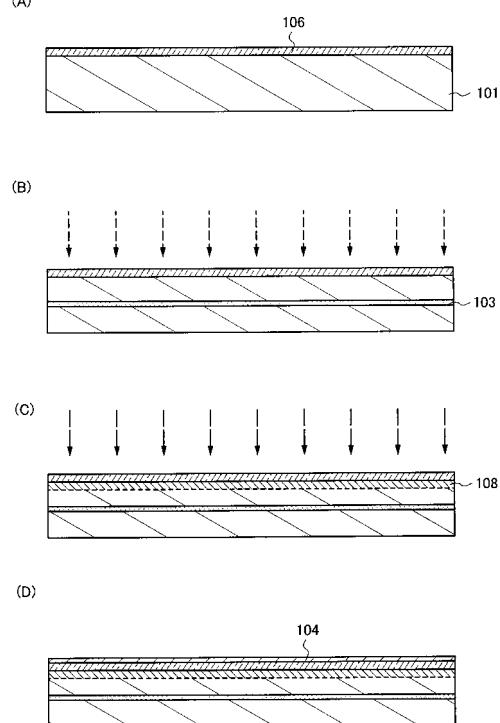
【図10】



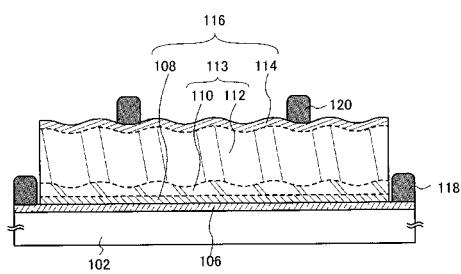
【図11】



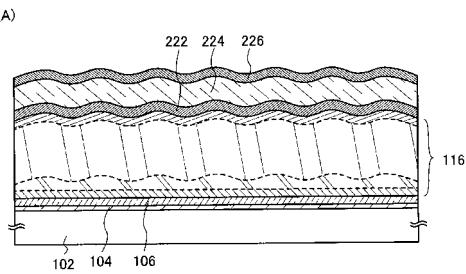
【図12】



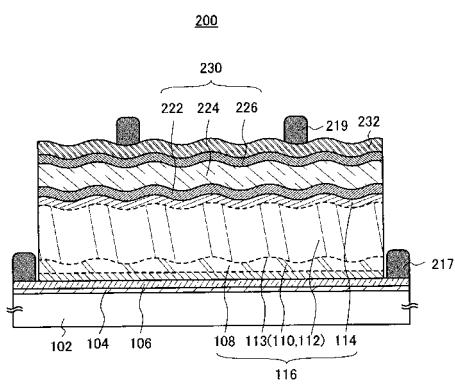
【図13】



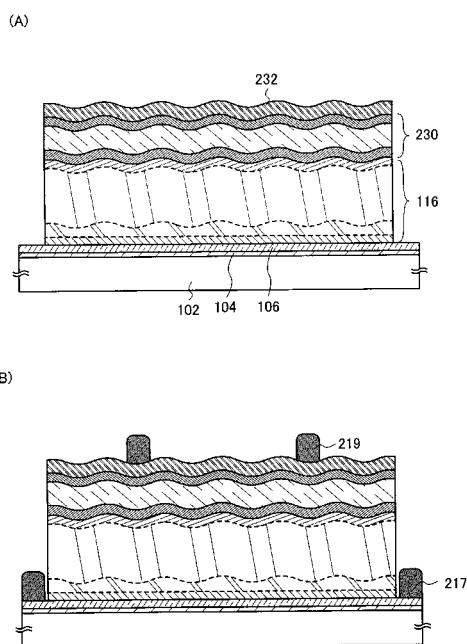
【図15】



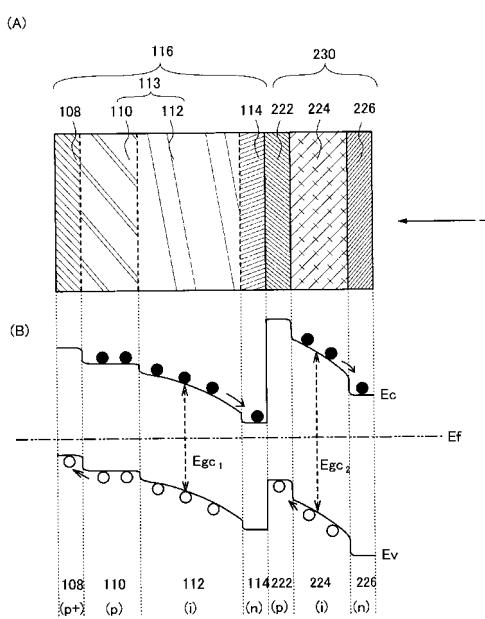
【図14】



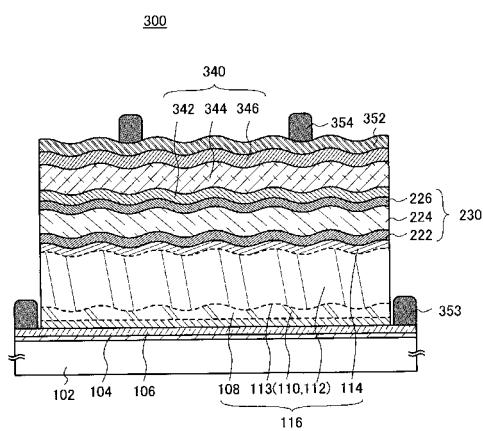
【図16】



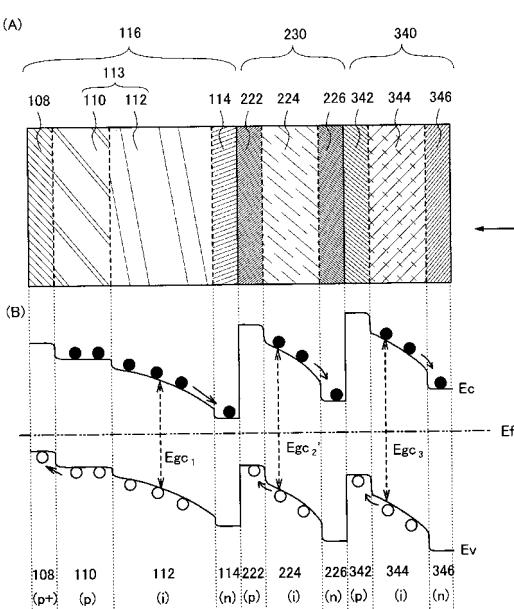
【図17】



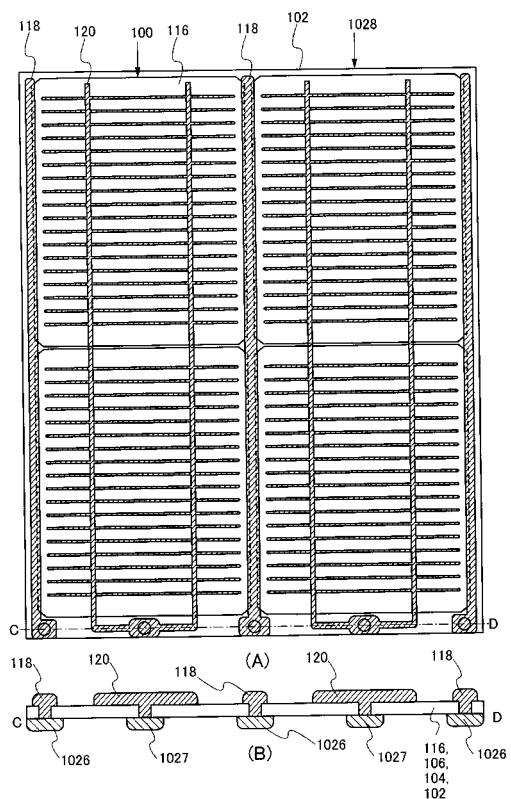
【図18】



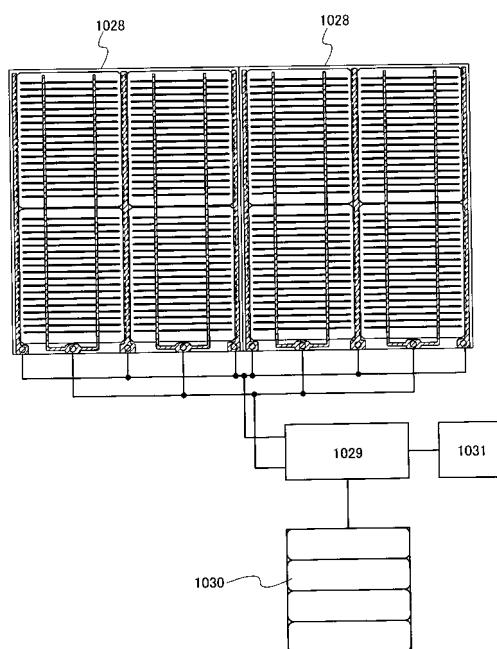
【図19】



【図20】



【図21】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平10-93122(JP,A)
特開2000-150940(JP,A)
特許第3480448(JP,B2)
国際公開第2007/142852(WO,A1)
特開平9-255487(JP,A)
特開2001-89291(JP,A)
特開2000-349266(JP,A)
国際公開第2007/058118(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L31/04-31/078