

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 12 月 11 日(11.12.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/196247 A1

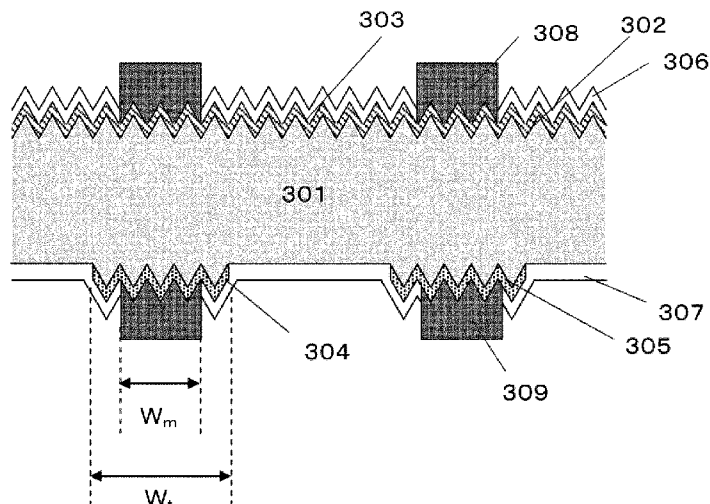
- (51) 国際特許分類:
H01L 31/0236 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/059091
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 28 日(28.03.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-120919 2013 年 6 月 7 日(07.06.2013) JP
- (71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 橋上 洋 (HASHIGAMI Hiroshi); 〒3790195 群馬県安中市磯部二丁目 1 3 番 1 号 信越化学工業株式会社 精密機能材料研究所内 Gunma (JP). 渡部 武紀 (WATABE Takenori); 〒3790195 群馬県安中市磯部二丁目 1 3 番 1 号 信越化学工業株式会社 精密機能材料研究所内 Gunma (JP). 大塚 寛之 (OTSUKA Hiroyuki); 〒3790195 群馬県安中市磯部二丁目 1 3 番 1 号 信越化学工業株式会社 精密機能材料研究所内 Gunma (JP).
- (74) 代理人: 折坂 茂樹 (ORISAKA Shigeki); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町 1-35-14-202 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: SOLAR CELL AND SOLAR CELL MODULE

(54) 発明の名称: 太陽電池および太陽電池モジュール



(57) Abstract: Provided is a solar cell having a back surface structure that minimizes carrier recombination loss at the non-acceptance surface, and that affords good electrical contact between the collector electrode and the crystalline silicon substrate. [Solution] The solar cell is provided with a crystalline silicon substrate having a first conduction type, an emitter layer formed on the crystalline silicon substrate and having a second conduction type, and a base layer formed on the crystalline silicon substrate and having the first conduction type, electrodes for extracting to the outside the charges excited by light impinging on the substrate being respectively formed on the emitter layer and the base layer, wherein a protruding and recessed structure having a plurality of protrusions and recesses is furnished to a region that is at least part of the electrode formation region of the non-acceptance surface.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/196247 A1



非受光面表面のキャリア再結合損失が抑制され、集電極と結晶シリコン基板間において良好な電氣的接触を具備する表面構造を有する太陽電池を提供する。【解決手段】 第1の導電型を有する結晶シリコン基板と、結晶シリコン基板に形成される第2の導電型を有するエミッタ層と、結晶シリコン基板に形成される第1の導電型を有するベース層とを備え、基板に入射した光により励起された電荷を外部に取り出す電極がエミッタ層とベース層にそれぞれ形成された太陽電池において、非受光面の電極形成領域の少なくとも一部の領域に複数の凹凸を有する凹凸構造が具備されている。

明 細 書

発明の名称：太陽電池および太陽電池モジュール

技術分野

[0001] 本発明は、パッシベーションに優れ、集電極と結晶シリコン基板間において良好な電氣的接触を具備する裏面構造を有する太陽電池に関する。

背景技術

[0002] 単結晶や多結晶シリコン基板を用いた一般的な太陽電池の模式図を図１に示す。第１の導電型を持つ結晶シリコン基板１０１の受光面には、光閉じ込めのための凹凸構造１０２が形成される。凹凸構造１０２は、基板１０１を酸性またはアルカリ溶液に一定時間浸漬することで得られる。酸性溶液には一般にフッ硝酸に酢酸、リン酸、硫酸、水などの混合酸溶液が用いられ、これに基板１０１を浸漬すると、基板加工時に荒れた表面の微細な溝が優先的にエッチングされるなどして、凹凸構造が形成される。またアルカリ溶液は、水酸化カリウムや水酸化ナトリウム水溶液、あるいは水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液が用いられる。アルカリエッチングは $\text{Si}-\text{OH}$ 結合を形成する事でエッチングを進行させるためにエッチング速度が結晶面方位に依存するため、エッチング速度の遅い面が露出した凹凸構造が得られる。

[0003] また、基板１０１の受光面には、第１の導電型と反対の導電型を有するエミッタ層１０３が形成される。第１の導電型には B などのⅢ族元素が添加された、 p 型シリコン基板が主に用いられ、一方のエミッタ層１０３は P などのⅤ族元素を熱拡散させて形成される。

[0004] さらにエミッタ層１０３上には、エミッタ層１０３を覆うように保護膜１０４が形成されている。保護膜１０４には、以下のような２つの役割がある。

[0005] １つ目は、太陽電池に入射する光を最大限取り込むための反射防止膜としての役割であり、屈折率が結晶シリコンより小さく、空気よりも大きい誘電体が用いられる。具体的には酸化チタン、窒化シリコン、炭化シリコン、酸

化シリコン、酸化アルミニウムなどが利用でき、また、これらの膜厚は、膜の屈折率により異なるが、窒化シリコン膜の場合は一般的に受光面で80～100nm程度である。

[0006] 2つ目の役割は、シリコン表面のキャリア再結合抑制である。光生成したキャリアを消滅させるシリコン基板表面の欠陥を終端させる、パッシベーションの役割がある。結晶内部のシリコン原子は隣接する原子同士で共有結合し安定な状態にある。しかしながら原子配列の末端である表面では結合すべき隣接原子が不在となることで、未結合手またはダングリングボンドといわれる不安定なエネルギー準位が出現する。ダングリングボンドは電氣的に活性であるためシリコン内部で光生成された電荷を捕らえて消滅させてしまい、太陽電池の特性が損なわれる。この損失を抑制するため、太陽電池では何らかの表面終端化処理を施してダングリングボンドを低減するか、または反射防止膜に電荷を持たせることにより、表面における電子あるいは正孔のいずれかの濃度を大幅に低下させ電子と正孔の再結合を抑制する。特に後者は電界効果パッシベーションと呼ばれる。窒化シリコン膜などは正電荷を持つことが知られており、電界効果パッシベーションとしてよく知られている。

[0007] さらにエミッタ層103上には、光生成したキャリアを取り出すための電極105が、保護膜104を貫通して形成されている。この電極の形成方法としては、コストの面から銀などの金属微粒子を有機バインダーに混ぜた金属ペーストを、スクリーン版などを用いて印刷し、熱処理を行って基板と接着する方法が広く用いられている。電極形成は誘電体膜形成後に行うのが一般的である。そのため電極とシリコンを接触させるには、電極－シリコン間の誘電体膜を除去する必要があるが、金属ペースト中のガラス成分や添加物を調整することで、金属ペーストが保護膜104を貫通してシリコンに接触する、所謂ファイヤースルーが可能になっている。

[0008] 一方、受光面の反対側である非受光面には、光生成したキャリアの再結合を抑制するために、基板101と同じ導電型を発現させる不純物を高濃度に拡散させたベース層106が形成され、さらにベース層106を覆うように

電極 107 が形成されている。

- [0009] ベース層 106 の形成方法としては、コストの面から、上記 p 型シリコン基板に対してアルミニウム微粒子を有機バインダーに混ぜたアルミニウムペーストを、スクリーン版などを用いて印刷し、シリコンとアルミの共融点（577℃）以上の温度で熱処理を行う方法が一般的である。この温度で熱処理を行うと、冷却の過程でシリコンが多くアルミニウムを取り込みながら再結晶化し、ベース層が形成される。また、上記熱処理と再結晶化の過程で、シリコンとの接触界面から離れたところの大部分のアルミニウムペーストはそのまま残り、電極 107 となる。
- [0010] ところが一方で、アルミニウムを使ったベース層-電極構造は、太陽電池裏面におけるキャリア再結合抑制効果が限定的であり、さらに光の吸収係数が大きいと、光学的な損失が大きいという問題があった。
- [0011] そこでこれらの問題を回避し、太陽電池を高効率化するために、図 2 に示すような、所謂 PR（Passivated Rear）構造型太陽電池が提案されている。PR 構造の特徴は、基板 201 の非受光面を平坦化し、さらにパッシベーション効果の高い保護膜 207 で覆い、さらにベース層 206 と電極 208 を局在化し、キャリアの表面再結合を低減している点である。
- [0012] 尚、201 は基板、202 はテクスチャ、203 はエミッタ層、204 は保護膜、205 は電極である。
- [0013] 受光面に凹凸構造を形成し且つ非受光面を平滑化する方法としては、スライス加工後のシリコン基板をアルカリまたは酸溶液に浸してダメージエッチングを行い、その後受光面のみを反応性イオンやエッチングガスに曝して凹凸構造を形成する方法や、ダメージエッチング後の基板をさらにアルカリまたは酸溶液に浸して基板両面に凹凸構造を形成し、その後スピンエッチャーやコンベア型のエッチング装置を使って非受光面の凹凸構造をウェットエッチングする方法がある。
- [0014] また、ベース層と電極を局所的に形成する方法としては、保護膜をフォト

リソグラフィーやエッチングペーストなどでパターンニングして開口を設け、熱拡散などで開口部に不純物を添加し、その後 Al や Ag などの金属を物理蒸着によりベース層上へ形成する方法が一般的に用いられる（非特許文献 1）。

先行技術文献

特許文献

- [0015] 非特許文献1：J. Knobloch, et. al., IEEE PVSC, pp. 271~276, 1993.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0016] しかし、上記のような物理蒸着による電極は高い導電性と密着性が得られ易い反面、生産性の面では原料利用率が低く、さらに工程が煩雑であることから、コストが高くなるという問題があった。そのため PR 構造の形成においても、図 1 の電極 105 と同様の金属ペーストなどを用いた電極形成により、低コスト化を図る必要があった。

課題を解決するための手段

- [0017] 本発明者らは上記を鑑み、鋭意検討を重ねた結果、本発明を成すに至った。即ち、本発明は、下記の太陽電池を提供する。
- [0018] 即ち本発明の実施形態に係る太陽電池は、第 1 の導電型を有する結晶シリコン基板と、結晶シリコン基板に形成される第 2 の導電型を有するエミッタ層と、結晶シリコン基板に形成される第 1 の導電型を有するベース層とを備え、基板に入射した光により励起された電荷を外部に取り出す電極がエミッタ層とベース層にそれぞれ形成された太陽電池であって、基板における電極が形成される領域の少なくとも一部に、複数の凹凸を有する凹凸構造が具備されている。
- [0019] 電極の少なくとも一つは基板の非受光面に形成され、非受光面は、電極が形成される領域を除く少なくとも一部の領域が、凹凸構造よりも平滑化され

ているとよい。また、凹凸構造における凹部と凸部の高低差が、 $0.5\mu\text{m}$ 以上とするとよい。また、電極は、金属粒子とガラスの焼結体であるとよい。

[0020] 本発明の実施形態に係る太陽電池モジュールは、上記の太陽電池を電氣的に接続して成る。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、結晶シリコン太陽電池の裏面に高品質なPR構造を容易且つ安価に形成することができ、太陽電池の高効率化とコスト削減に極めて有効である。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]従来技術による、一般的な太陽電池の構造の一例を示す図である。

[図2]従来技術による、一般的な太陽電池の構造の他の例を示す図である

[図3]本発明に係る太陽電池の構造を示す図である。

[図4]本発明に係る太陽電池の構造の変形例を示す図である。

[図5]電極の接触抵抗に対する凹凸構造の高低差の影響を示す図である。

発明を実施するための形態

[0023] 本発明の太陽電池の作製方法の一例を、図3をもとに以下に述べる。ただし、本発明はこの方法で作製された太陽電池に限られるものではない。

[0024] 高純度シリコンにリンやヒ素またはアンチモンのようなV族元素をドーピングして抵抗率 $0.1\sim 5\Omega\cdot\text{cm}$ としたアズカットn型結晶シリコン基板表面のスライスダメージを、濃度5～60%の水酸化ナトリウムや水酸化カリウムのような高濃度のアルカリ、もしくは、フッ酸と硝酸の混酸などを用いてエッチングする。結晶シリコン基板は、キャスト法、Cz法またはFZ法のどの方法によって作製されたものでもよい。

[0025] 引き続き、基板301に光閉じ込めのためのテクスチャ302を形成する。テクスチャ302は、加熱した水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウムなどのアルカリ溶液（濃度1～10%、温度60～100℃）中に

10分から30分程度浸漬することで容易に作製される。上記溶液中に、所定量の2-プロパノールを溶解させ、反応を制御することが多い。この方法を結晶面方位<100>の単結晶シリコン基板に適用すると、面方位<111>がピラミッド型に多数露出した所謂ランダムピラミッド構造が得られる。一方、結晶面方位がランダムな多結晶シリコン基板の場合には、ランダムピラミッドを面内均一に形成できないので、例えば H_2 や CHF_3 、 SF_6 、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 ClF_3 などのガスを圧力1~20Pa程度で高周波により励起した反応性イオンでシリコンをエッチングする方法や、より好ましくは、フッ化水素、硝酸、酢酸、リン酸などの酸性混合溶液に基板を浸漬させる方法が適用できる。後者の酸エッチングのより具体的な方法としては、たとえば、15~31wt%濃度の硝酸と、10~22wt%濃度のフッ酸との混合溶液を使用する。さらに好ましくは、前記混酸溶液にさらに酢酸を10~50wt%混合させるとよい。液温を5~30℃としてシリコン基板を10分から30分程度浸漬することで円弧状の断面をもつ等方性テクスチャ構造が容易に得られる。

[0026] 次にエミッタ層303を形成する。一般にボロンを含むガスである BBr_3 が好適に用いられ、800~1000℃で気相拡散法によりボロンを基板に拡散させる。またこれに限らずスクリーン印刷やスピンコートが可能なボロン化合物を用いてもよい。エミッタ層303は受光面にのみ形成する必要があり、これを達成するために非受光面を2枚向かい合わせて重ねた状態で拡散したり、非受光面に窒化シリコンなどの拡散バリアを形成したりして、非受光面に添加不純物が拡散されないように工夫を施す必要がある。

[0027] エミッタ層303表面のボロン濃度は、 1×10^{19} 以上 3×10^{20} atoms/cm³にするのが良く、さらに好ましくは 5×10^{19} 以上 1×10^{20} atoms/cm³程度にするのがよい。 1×10^{19} atoms/cm³未満であると基板と電極の接触抵抗が大きくなり、また 3×10^{20} atoms/cm³以上にすると、エミッタ層中の欠陥とオージェ再結合による電荷キャリアの再結合が顕著になって太陽電池の出力が低下する。拡散後、表面にできた

ガラスをフッ酸などで除去する。

[0028] 次にベース層304を形成する。一般に POCl_3 が好適に用いられ、900～1100℃で気相拡散法によりリンを基板中に拡散させる。またこれに限らずスクリーン印刷やスピコートが可能なリン化合物を用いてもよい。一般的なシリコン太陽電池はベース層304を非受光面にのみ形成する必要があり、これを達成するために基板2枚の受光面を向かい合わせた状態で2枚重ね合わせて拡散したり、受光面側に窒化シリコンなどの拡散バリアを形成したりして、受光面にリンが拡散しないような工夫を施す必要がある。

[0029] ベース層304の表面リン濃度は、基板と電極の良好な電氣的接触を得るために、 1×10^{19} 以上 $1 \times 10^{21} \text{ atoms/cm}^3$ にするのが良く、さらに好ましくは 5×10^{19} 以上 $1 \times 10^{21} \text{ atoms/cm}^3$ 以下程度にするのがよい。 $1 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 未満であると基板と電極の接触抵抗が大きくなり、太陽電池の出力が低下する。 $1 \times 10^{21} \text{ atoms/cm}^3$ は概ねシリコンに対するリンの固溶限である。拡散後、表面にできたガラスをフッ酸などで除去する。

[0030] 次に電極形成領域に凹凸構造305を形成する。凹凸構造305は、例えば受光面に形成したテクスチャ302と同様なものが適用できる。またこのとき、凹凸構造305は、生産性の面から、上記のウェット処理などによりテクスチャ302と同時に形成するのがよい。テクスチャ302と同時に形成する場合、ベース層304の形成前に凹凸構造305が形成されることになる。

[0031] この場合には、凹凸構造305を電極形成領域にのみ残し、他領域を平滑化する必要がある。平滑化には例えば市販のシリコン用エッチングペーストが好適に使用でき、これをスクリーン印刷塗布することでテクスチャがエッチングされ、平滑化された表面が得られる。また耐酸性のレジストやワックスで電極形成領域をコーティングした後、スピネッチング装置やコンベア式のエッチング装置使用し、非受光面のテクスチャをフッ硝酸でエッチングしてもよい。またバッチ式の処理装置を使用する場合には、電極形成領域と

受光面の両方をコーティングし、基板をフッ硝酸に浸漬してテクスチャをエッチングする。エッチングの後、アルカリ溶液など所定の薬液を使用し、コーティングを除去する。シリコンのエッチング量は特に限定されるものではないが、表面欠陥の低減効果および生産性を考慮すると、 $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1 \sim 5 \mu\text{m}$ とするのがよい。

[0032] 一方、非受光面にテクスチャを形成しない場合には、上記ベース層またはベース層とエミッタ層形成の前に、非受光面の電極形成領域に別途凹凸構造を形成することで図4に示したような構造を得てもよい。この場合、フォトリソグラフィとエッチングにより電極形成領域に凹凸を形成してもよいし、また電極形成領域をサンドブラストして凹凸を形成する方法や、あるいは特開2003-258285号公報で公開されているような、シリコンのレーザーアブレーションを利用した方法が適用できる。

[0033] ベース層およびエミッタ層の形成は、先述した方法がそのまま適用できる。但しこの場合、図4に示したように、ベース層404は非受光面全面に形成される。電極形成領域以外の領域のリン濃度を抑制したい場合には、図3の非受光面を平滑化する手法を応用して、ベース層404をエッチングしても良いし、リン化合物をスクリーン印刷やインクジェット印刷の手法により凹凸構造405形成領域にのみ塗布して熱処理してもよい。

[0034] 凹凸構造の凸部の底部における幅または直径は、電極とシリコンの良好な電氣的接触と密着性を得るために電極の線幅より小さい必要がある。電極線幅は一般に $30 \mu\text{m} \sim 300 \mu\text{m}$ であるため、凹凸構造の幅はその10分の1を上限の目安とするのがよい。

[0035] 先述のように、焼結性の導電性ペーストでは、低融点ガラスが溶解し、沈降および凝固する過程でガラスとシリコンの接着が得られ、さらに凹凸がある事でガラスが凹部に沈降し、凸部が金属の接触面積拡大に寄与する。このことから、凹凸構造の高低差は、一般に $0.5 \mu\text{m}$ 以上より好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以上にするのがよい。 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の微細な凹凸では、凸部がガラスに覆われてくるため、電極の接触抵抗が大きくなる。一方で高低差上限は、電

極の厚みや製法などにより異なるが、例えばスクリーン印刷を用いる一般的な太陽電池場合は、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下程度、より好ましくは $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下程度とするのがよい。 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上の高低差に対しては、凹部への導電性ペースト充填が不十分になったり、また凸部の形状によっては、電極の焼成時に凹部にガラスが十分沈降せずにシリコン表面の多くがガラスに覆われて接触抵抗が大きくなったりする。

[0036] 上記工程により形成された電極形成領域の幅 W_t は、太陽電池の設計にもよるが、一般に電極308の幅 W_m の $0.8\sim 1.5$ 倍、より好ましくは $1.0\sim 1.3$ 倍にするのがよい。 0.8 倍未満では電極が平滑部にかかるために基板との接着がと電氣的接触が不十分になり、また 1.5 倍より大きいと、キャリアの表面再結合損失が顕在化してくる。

[0037] 尚、上記エミッタ層形成はベース層形成の後に行ってもよい。この場合、ベース層の平滑化工程は、ベース層形成後に行ってもよいし、ベース層とエミッタ層の両方を形成した後に行ってもよい。

[0038] 次に、基板301の受光面と非受光面にそれぞれ保護膜306、307として、窒化シリコン膜などを約 100 nm 程度成膜する。成膜には化学気相堆積装置を用い反応ガスとして、モノシランおよびアンモニアを混合して用いることが多いが、 NH_3 の代わりに窒素を用いることも可能であり、また、 H_2 ガスによる成膜種の希釈やプロセス圧力の調整、反応ガスの希釈を行い所望の屈折率を実現する。光学的な特性を高めるため、屈折率は $1.5\sim 2.2$ 程度にするのがよい。また、窒化シリコン膜に限らず、酸化シリコン、炭化シリコン、非晶質シリコン、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛などの単層膜またはこれらを組み合わせた積層膜を用いてもよい。また受光面と非受光面で異なる膜種を適用してもよい。

[0039] 次いで上記基板301の受光面に電極308をスクリーン印刷する。 Ag 粉末とガラスフリットを有機バインダーと混合した Ag ペーストを印刷および乾燥の後、熱処理により保護膜306に Ag 粉末を貫通させ、電極とシリコンを導通させる。

[0040] さらに非受光面のベース層上にも同様に、電極309をスクリーン印刷し、Ag粉末とガラスフリットを有機バインダーと混合したAgペーストを印刷および乾燥の後、700～860℃の熱処理を1秒～5分程度行い、により保護膜306および307にAg粉末を貫通させ、電極とシリコンを導通させる。なお、電極307と電極308は、形成工程の順番を入れ替えてもよいし、焼成を一度に行ってもよい。

[0041] 上記はn型シリコン基板を用いた場合の太陽電池についての実施形態の例であるが、以下に記載するように、本発明はp型シリコン基板を用いた太陽電池に適用することもできる。p型シリコン太陽電池は、上記n型シリコン太陽電池と同様に作製することが可能であり、この場合基板301は、高純度シリコンにボロンやアルミニウム、ガリウムまたはインジウムのようなⅢ族元素をドーピングして得られ、一般には、抵抗率が0.1～5Ω・cmに調整されたものが用いられる。

[0042] 次にベース層304を形成する。一般にBBr₃が好適に用いられ、900～1100℃で気相拡散法によりボロンを基板に拡散させる。またこれに限らずスクリーン印刷やスピコートが可能なボロン化合物を用いてもよい。ベース層304は非受光面にのみ形成する必要がある、これを達成するために受光面を2枚向かい合わせて重ねた状態で拡散したり、受光面に窒化シリコンなどの拡散バリアを形成したりして、受光面に添加不純物が拡散されないように工夫を施す必要がある。

[0043] ベース層304の表面ボロン濃度は、基板と電極の良好な電氣的接触を得るために、 1×10^{19} 以上 1×10^{21} atoms/cm³にするのが良く、さらに好ましくは 5×10^{19} 以上 1×10^{21} atoms/cm³以下程度するのがよい。 1×10^{19} atoms/cm³未満であると基板と電極の接触抵抗が大きくなり、太陽電池の出力が低下する。 1×10^{21} atoms/cm³は概ねシリコンに対するボロンの固溶限である。拡散後、表面にできたガラスをフッ酸などで除去する。

[0044] 次にでボロン拡散面の電極形成領域を除く領域を平滑化する。平滑には例

例えば市販のシリコン用エッチングペーストが好適に使用でき、これをスクリーン印刷塗布することで凹凸構造がエッチングされ、平滑化された表面が得られる。また耐酸性のレジストやワックスで電極形成領域をコーティングし、スピネッチング装置やコンベア式のエッチング装置使用し、非受光面の凹凸構造をフッ硝酸でエッチングしてもよい。またバッチ式の処理装置を使用する場合には、電極形成領域と受光面の両方をコーティングし、基板をフッ硝酸に浸漬して凹凸構造をエッチングする。エッチングの後、アルカリ溶液など所定の薬液を使用し、コーティングを除去する。

[0045] 次にエミッタ層303を形成する。一般に POCl_3 が好適に用いられ、800～1000℃で気相拡散法によりリンを基板中に拡散させる。またこれに限らずスクリーン印刷やスピコートが可能なリン化合物を用いてもよい。一般的なシリコン太陽電池はベース層304を受光面にのみ形成する必要があり、これを達成するために基板2枚の非受光面を向かい合わせた状態で2枚重ね合わせて拡散したり、非受光面側に窒化シリコンなどの拡散バリアを形成したりして、非受光面にリンが拡散しないような工夫を施す必要がある。

[0046] エミッタ層303表面のリン濃度は、 1×10^{19} 以上 $3 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ にするのが良く、さらに好ましくは 5×10^{19} 以上 $1 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ 程度にするのがよい。 $1 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 未満であると基板と電極の接触抵抗が大きくなり、また $3 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ 以上にすると、エミッタ層中の欠陥とオージェ再結合による電荷キャリアの再結合が顕著になって太陽電池の出力が低下する。拡散後、表面にできたガラスをフッ酸などで除去する。尚、上記ベース層形成はエミッタ層形成の後に行ってもよい。またベース層の平滑化工程は、ベース層とエミッタ層の両方を形成した後に行ってもよい。以降の工程では、n型シリコン基板を用いる場合と同様の方法が適用できる。

[0047] 以上の実施形態はいずれも非受光面にベース層を形成する太陽電池について述べたものであるが、太陽電池の形式はこれに限らず、本発明は非受光面

にエミッタ層が形成され、受光面にベース層が形成された太陽電池にも適用可能であるし、さらにはエミッタ層とベース層が何れも非受光面に形成された、全電極裏面配置型の太陽電池にも適用可能である。

実施例

[0048] [実施例 1]

150mm角、厚さ250 μ mおよび比抵抗1 $\Omega\cdot\text{cm}$ のボロンドープ<100>p型アズカットシリコン基板において、熱濃水酸化カリウム水溶液によりダメージ層を除去後、80℃の5%水酸化カリウム水溶液と2-プロパノールの混合溶液中に20分間浸漬し、ランダムピラミッド状のテクスチャを形成し、引き続き塩酸／過酸化水素混合溶液中で洗浄を行った。

[0049] 次にスピネッチャー（三益半導体工業製MSE2000）を用い、混合酸溶液（日本化成製MH-1）で拡散面をエッチングした。混合酸溶液の吐出時間と基板の回転数を調整し、テクスチャを段階的にエッチングした試料を作製した。

[0050] 次にPOCl₃雰囲気下、850℃で30分間熱処理し、エミッタ層を形成した。拡散後、フッ酸にてガラス層を除去し、純水洗浄の後、乾燥させた。さらにテクスチャエッチング面にAgペーストをスクリーン印刷により塗布し、乾燥の後、ベルト炉で820℃の熱処理により、平均線幅90 μ mのくし型電極を形成した。

[0051] 上記試料の電極形成面における5箇所の凹凸構造を走査型電子顕微鏡で計測して凹凸の平均高低差を算出し、さらに電極の接触抵抗をラダー法により測定した。またJIS K6854によるテープテストを行い、電極剥離の有無を評価した。

[0052] 図5に示す接触抵抗の相対値は平均凹凸高低差が0.5 μ mを付近から下回ると急激に上昇する結果を得た。表1はテープテストの結果である。平均凹凸高低差0.3 μ m以下の場合に電極剥離が発生した。

[0053]

[表1]

平均凹凸高低差 [μm]	電極剥離
1.8	無
1.5	無
1.2	無
0.7	無
0.3	有
0.1	有

[0054] [実施例2]

150mm角、厚さ250 μm および比抵抗1 $\Omega\cdot\text{cm}$ のボロンドープ<100>p型アズカットシリコン基板において、熱濃水酸化カリウム水溶液によりダメージ層を除去後、80℃の5%水酸化カリウム水溶液と2-プロパノールの混合溶液中に20分間浸漬し、ランダムピラミッド状のテクスチャを形成し、引き続き塩酸／過酸化水素混合溶液中で洗浄を行った。このときの平均凹凸高低差は約2 μm であった。

[0055] 次に受光面を向かい合わせて重ねた状態で、 BBr_3 雰囲気下、980℃で30分間熱処理し、ベース層を形成した。続いて非受光面を向かい合わせて重ねた状態で、 POCl_3 雰囲気下、830℃で30分間熱処理し、エミッタ層を形成した。拡散後、フッ酸にてガラス層を除去し、純水洗浄の後、乾燥させた。

[0056] 次に、非受光面の非電極形成領域に、エッチングペースト(メルク社製 *isishape Solar Etch (R) SiS*)をスクリーン印刷し、

170℃で100秒間保持して、テクスチャをエッチング除去した後、純水でリンス洗浄した。

[0057] 次に、膜厚約100nmの窒化シリコン膜をプラズマCVDで受光面と非受光面全面に形成した。さらに受光面と非受光面にAgペーストをスクリーン印刷により塗布し、乾燥の後、ベルト炉で820℃の熱処理により電極を形成した。

[0058] [比較例1]

実施例1と同様にテクスチャ形成と、エミッタおよびベース層を形成した基板に対し、膜厚約100nm窒化シリコン膜をプラズマCVDで受光面と非受光面全面に形成した。さらに受光面と非受光面にAgペーストをスクリーン印刷により塗布し、乾燥の後、ベルト炉で820℃の熱処理により電極を形成した。

[0059] [比較例2]

実施例1および比較例1と同様にテクスチャを形成した基板に対し、非受光面全面に、エッチングペーストをスクリーン印刷し、170℃で100秒間保持して、テクスチャをエッチング除去した後、純水でリンス洗浄した。

[0060] 次に受光面を向かい合わせて重ねた状態で、BB_{r3}雰囲気下、980℃で30分間熱処理し、ベース層を形成した。続いて非受光面を向かい合わせて重ねた状態で、POCl₃雰囲気下、830℃で30分間熱処理し、エミッタ層を形成した。拡散後、フッ酸にてガラス層を除去し、純水洗浄の後、乾燥させた。

[0061] 次に、膜厚約100nm窒化シリコン膜をプラズマCVDで受光面と非受光面全面に形成した。さらに受光面と非受光面にAgペーストをスクリーン印刷により塗布し、乾燥の後、ベルト炉で820℃の熱処理により電極を形成した。

[0062] 実施例1と比較例1および比較例2の暗状態およびエアマス1.5gの擬似太陽光照射下において電流電圧特性を測定した。表2に示すように、実施例1では開放電圧と曲線因子が同時に改善され、最も高い変換効率を示した

。

[0063] [表2]

	短絡電流 [mA/cm ²]	開放電圧 [V]	曲線因子 [%]	変換効率 [%]
実施例2	38.3	0.646	79.1	19.6
比較例1	38.3	0.634	79.2	19.2
比較例2	38.5	0.645	74.5	18.5

産業上の利用可能性

[0064] 本願発明は、結晶シリコン太陽電池の裏面に高品質なPR構造を容易且つ安価に形成することができ、太陽電池の高効率化とコスト削減に極めて有効である。

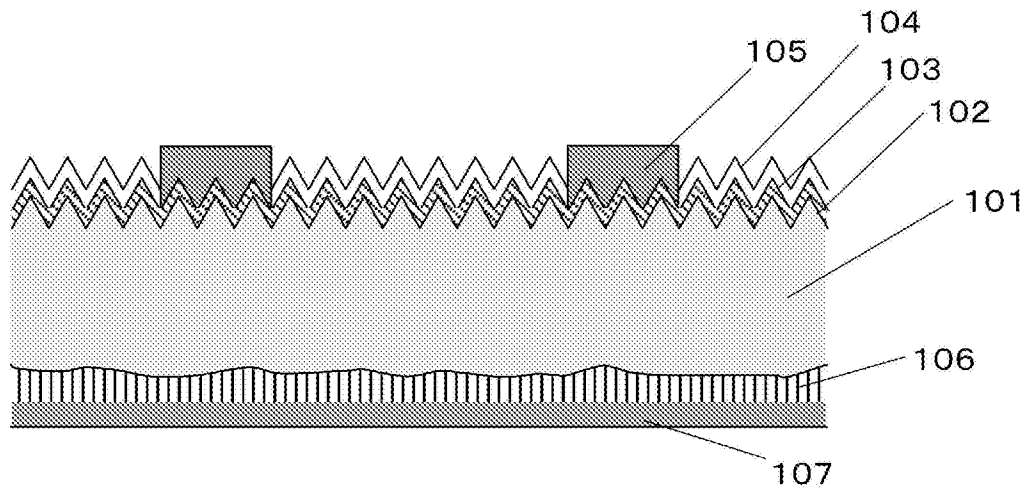
符号の説明

[0065] 101、201、301、401・・・基板
102、202、302、402・・・テクスチャ
103、203、303、403・・・エミッタ層
305、405・・・凹凸構造
104、204、207、306、307、406、407・・・保護膜
105、107、205、208、308、309、408、409・・・
電極
106、206、304、404・・・ベース層

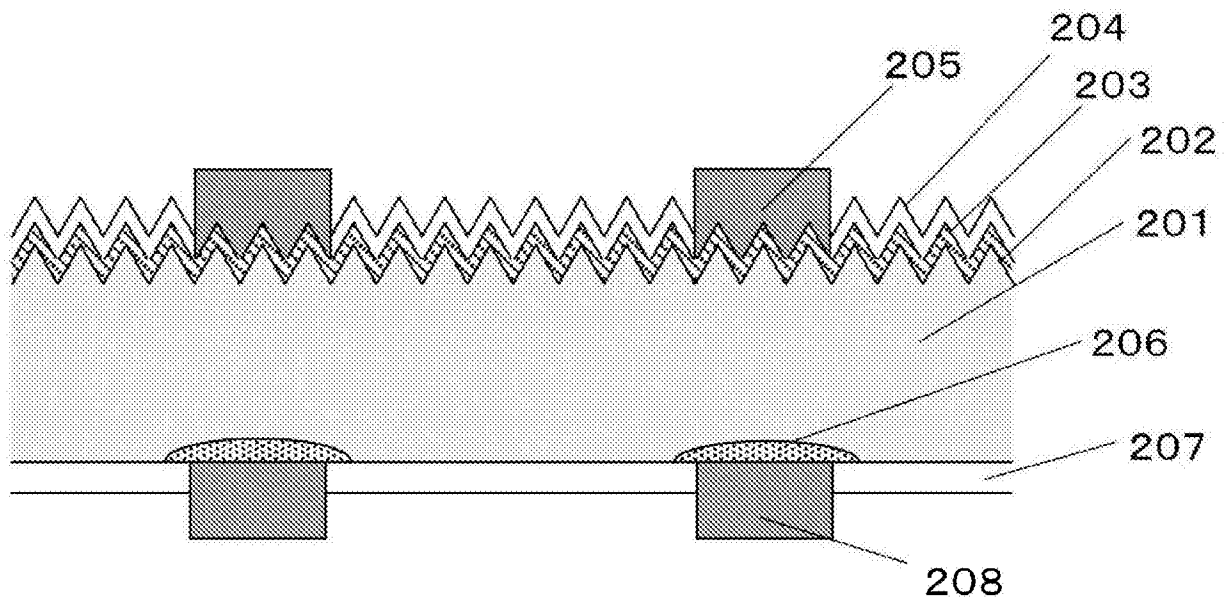
請求の範囲

- [請求項1] 第1の導電型を有する結晶シリコン基板と、
前記結晶シリコン基板に形成される第2の導電型を有するエミッタ層と、
前記結晶シリコン基板に形成される第1の導電型を有するベース層と
を備え、
前記基板に入射した光により励起された電荷を外部に取り出す電極が前記エミッタ層と前記ベース層にそれぞれ形成された太陽電池であって、前記基板における前記電極が形成される領域の少なくとも一部に、複数の凹凸を有する凹凸構造が具備されていることを特徴とする太陽電池。
- [請求項2] 前記電極の少なくとも一つは前記基板の非受光面に形成され、
前記非受光面は、前記電極が形成される領域を除く少なくとも一部の領域が、前記凹凸構造よりも平滑化されている事を特徴とする請求項1に記載の太陽電池。
- [請求項3] 前記凹凸構造における凹部と凸部の高低差が、 $0.5\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の太陽電池。
- [請求項4] 前記電極が、金属粒子とガラスの焼結体であることを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載の太陽電池。
- [請求項5] 請求項1から4のいずれか1項に記載の太陽電池を電氣的に接続して成る太陽電池モジュール。

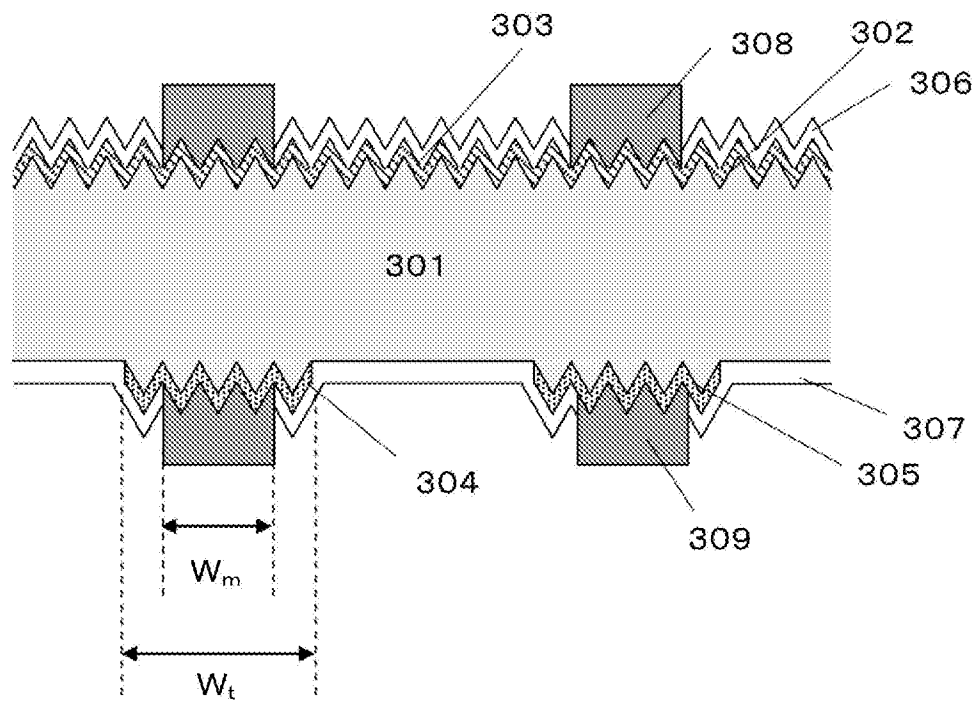
[図1]



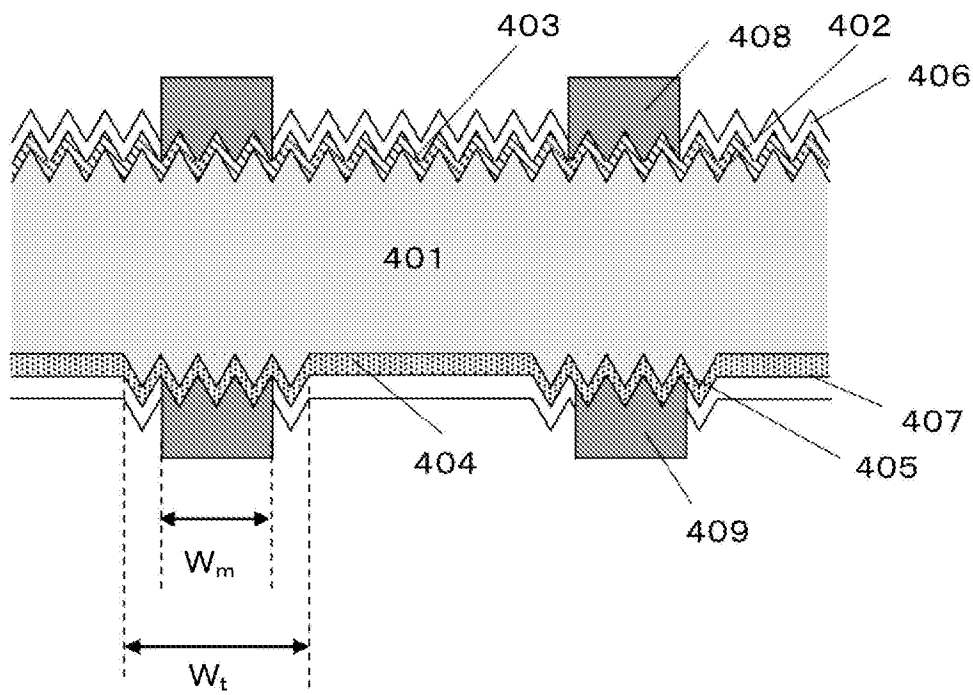
[図2]



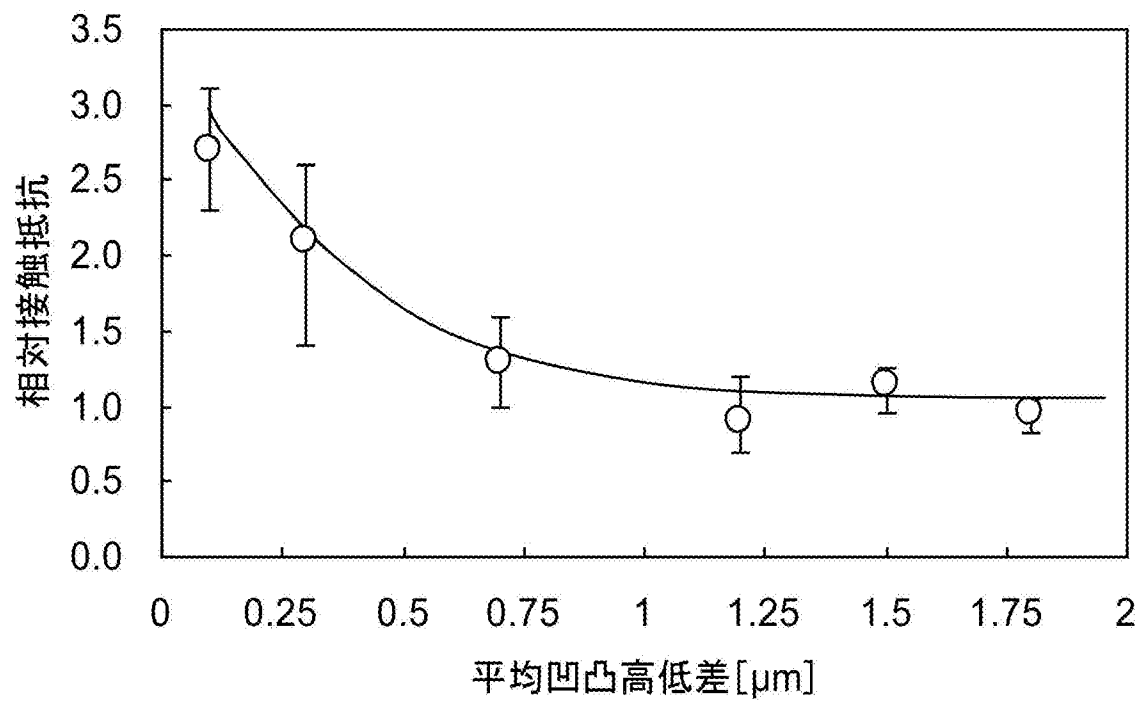
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/059091

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/0236(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L31/0236

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2008-91531 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 17 April 2008 (17.04.2008), paragraphs [0021] to [0022]; fig. 1, 4 & US 2010/0006147 A1 & EP 2068373 A1 & WO 2008/041489 A1 & KR 10-2009-0061668 A & CN 101517748 A & TW 200816505 A	1, 3, 5 4 2
Y	JP 2012-66993 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 05 April 2012 (05.04.2012), paragraphs [0001] to [0002] & US 2013/0161569 A1 & WO 2012/023413 A1 & TW 201219336 A & CN 103068761 A	4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 April, 2014 (11.04.14)

Date of mailing of the international search report
22 April, 2014 (22.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L31/0236(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L31/0236

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2008-91531 A（三洋電機株式会社）	1, 3, 5
Y	2008.04.17, 【0021】 - 【0022】, 図 1, 4	4
A	& US 2010/0006147 A1 & EP 2068373 A1 & WO 2008/041489 A1 & KR 10-2009-0061668 A & CN 101517748 A & TW 200816505 A	2
Y	JP 2012-66993 A（日本電気硝子株式会社） 2012.04.05, 【0001】 - 【0002】 & US 2013/0161569 A1 & WO 2012/023413 A1 & TW 201219336 A & CN 103068761 A	4

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.04.2014

国際調査報告の発送日

22.04.2014

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A/J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

門 良成

2 K

2907

電話番号 03-3581-1101 内線 3255