

(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
2012 年 12 月 27 日(27.12.2012)



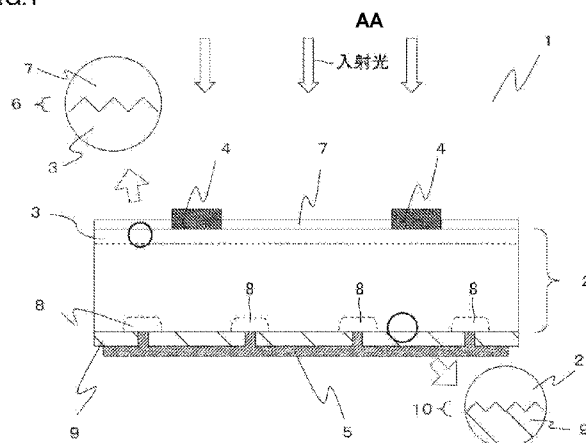
(10) 国際公開番号
WO 2012/176838 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/065863
- (22) 国際出願日: 2012 年 6 月 21 日(21.06.2012)
- (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 2011-138048 2011 年 6 月 22 日(22.06.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について):
シャープ株式会社(SHARP KABUSHIKI KAISHA)
[JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町
2 2 番 2 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 今井 隆裕
(IMAI, Ryusuke).
- (74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所 (Fukami
Patent Office, p.c.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中
之島二丁目 2 番 7 号 中之島セントラルタワー
Osaka (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, 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, IS,
KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, 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, 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 METHOD FOR MANUFACTURING SOLAR CELL

(54) 発明の名称: 太陽電池および太陽電池の製造方法

[図1]
FIG.1



AA INCIDENT LIGHT

(57) Abstract: A solar cell (1) of the present invention is provided with: a backside relief pattern (10) that is formed on the back surface of a silicon substrate (2); and a backside electrode (5). This solar cell (1) is characterized in that when the plane area of the back surface of the silicon substrate (2) is represented by S, the surface area of the backside relief pattern (10) is represented by X, and the surface area ratio Y is expressed as $Y = X/S$, the surface area ratio Y is 1.05-1.15 (inclusive). Consequently, increase of dangling bonds that are present on the back surface of the silicon substrate (2) can be prevented without lowering the bonding strength of the backside electrode (5).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/176838 A1

本発明の太陽電池（１）は、前記シリコン基板（２）の裏面に形成された裏面側凹凸形状（１０）と裏面側電極（５）を備え、シリコン基板（２）の裏面の平面積を S とし、シリコン基板（２）の裏面側凹凸形状（１０）の表面積を X として、表面積比 Y を $Y = X / S$ としたとき、当該表面積比 Y は 1.05 以上 1.15 以下であることを特徴とすることにより、裏面側電極（５）の密着強度の低下を招くことなく、かつシリコン基板（２）の裏面に存在するダングリングボンド増加を防止できる。

明 細 書

発明の名称：太陽電池および太陽電池の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、太陽電池および太陽電池の製造方法に関し、特に、光が入射される側とは反対側に位置する太陽電池の面（太陽電池の裏面）の構造に関する。

背景技術

[0002] 太陽光エネルギーを直接電気エネルギーに変換する太陽電池には、近年、特に地球環境問題の観点から、次世代のエネルギー源としての期待が急速に高まっている。太陽電池としては、化合物半導体材料を用いたもの、または、有機材料材料を用いたものなど様々な種類があるが、現在、主流となっている太陽電池は、シリコン結晶を用いたものである。

[0003] 図４は、特許文献１（特開平９－２３７９１０号公報）に開示されている太陽電池２１の構成の一例を模式的に示す断面図である。

[0004] 図４に示す太陽電池２１では、ｐ型シリコン半導体基板１１のうち光入射される側に位置する面（以下「ｐ型シリコン半導体基板１１の受光面」という。）にはｎ型シリコン半導体層１２が形成され、ｎ型シリコン半導体層１２はシリコン酸化膜層１３によって覆われており、シリコン酸化膜層１３は反射防止膜層１４によって覆われている。グリッド電極１５は、反射防止膜層１４とシリコン酸化膜層１３とを貫通してｎ型シリコン半導体層１２に接続されている。

[0005] ｐ型シリコン半導体基板１１の受光面とは反対側の面（以下「ｐ型シリコン半導体基板１１の裏面」という。）はシリコン酸化膜層１６によって覆われており、シリコン酸化膜層１６は水素化窒化シリコン膜層１７によって覆われている。高濃度のｐ型半導体層であるｐ⁺型微結晶シリコン半導体層１８は、水素化窒化シリコン膜層１７を覆い、且つ、水素化窒化シリコン膜層１７とシリコン酸化膜層１６とを複数の部分において貫通してｐ型シリコン半

導体基板 11 の裏面に接続されている。p⁺型微結晶シリコン半導体層 18 は、裏面電極 19 によって覆われている。

[0006] 図 5 は、特許文献 1 に開示されている太陽電池の製造方法の一例を示すフロー図である。特許文献 1 には、以下に示す太陽電池の製造方法が一例として記載されている。

[0007] まず、p 型シリコン半導体基板洗浄工程 (S101。「S」はステップを表す。以下同様。) において、p 型シリコン半導体基板 11 を洗浄する。次に、異方性エッチング工程 (S102) において、p 型シリコン半導体基板 11 の表面が凹凸になるように異方性エッチングを行なう。次に、pn 接合形成工程 (S103) において、POCl₃を用いた気相拡散によってリンを拡散して n 型シリコン半導体層 12 を形成する。

[0008] 次に、裏面エッチング工程 (S104) において、p 型シリコン半導体基板 11 の裏面側をエッチングして、裏面に形成された n 型シリコン半導体層を除去する。次に、シリコン酸化膜層形成工程 (S105) において、シリコン酸化膜層 13 およびシリコン酸化膜層 16 を熱酸化法で形成する。

[0009] 次に、反射防止膜層形成工程 (S106) において、窒化シリコン膜からなる反射防止膜層 14 をプラズマ CVD 法により形成する。次に、裏面水素化窒化シリコン膜層形成工程 (S107) において、シリコン酸化膜層 16 上に水素化窒化シリコン膜層 17 を形成する。

[0010] 次に、p⁺型の微結晶シリコン半導体層形成工程 (S108) において、フォトリソ法を用いて、水素化窒化シリコン膜層 17 およびシリコン酸化膜層 16 を加工する。その後、プラズマ CVD 法により、水素化窒化シリコン膜層 17 およびシリコン酸化膜層 16 を覆うように p⁺型微結晶シリコン半導体層 18 を形成する。

[0011] 次に、表裏電極形成工程 (S109) において、蒸着法により、p⁺型微結晶シリコン半導体層 18 を覆うように裏面電極 19 を形成する。フォトリソ法を用いてシリコン酸化膜層 13 および反射防止膜層 14 を加工した後、蒸着法によりグリッド電極 15 を形成する。このようにして、太陽電池

21が製造される。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特開平9－237910号公報（平成9年9月9日公開）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] p型シリコン半導体基板の受光面にテクスチャ構造（テクスチャ構造とは、異方性エッチングにより形成された凹凸である）を形成する場合、製造ラインでは、一般的に、ウエットエッチングによる方法が多く用いられている。しかし、ウエットエッチングによりテクスチャ構造を形成すると、p型シリコン半導体基板の全面に（受光面だけでなく裏面および端面などにも）凹凸が形成されることになる。

[0014] しかしながら、p型シリコン半導体基板の裏面にテクスチャ構造が形成された状態では、p型シリコン半導体基板の裏面に凹凸形状が形成されていない状態に比べて、p型シリコン半導体基板の裏面の表面積が大きくなる。よって、p型シリコン半導体基板の裏面に存在するダングリングボンド数が増えるので、キャリアの再結合が増加する。その結果、太陽電池特性に悪影響を及ぼしてしまうことになる。このことは、シリコン半導体基板としてn型シリコン半導体基板を用いた場合にも言える。

[0015] 一方、p型シリコン半導体基板の裏面に凹凸形状が全く形成されていない状態では、p型シリコン半導体基板の裏面に存在するダングリングボンド数が減少するので、パッシベーション性は良好となる。しかし、p型シリコン半導体基板の裏面と裏面側電極との密着性に問題が生じ、太陽電池特性に悪影響が及ぼされることになる。このことも、シリコン半導体基板としてn型シリコン半導体基板を用いた場合にも言える。

[0016] 本発明は、上記の問題に鑑みてなされたものであり、その目的は、シリコン基板の受光面および裏面のそれぞれに凹凸形状を有する太陽電池において

、裏面側の凹凸形状の大きさを適正化することにより太陽電池特性を向上させることにある。

課題を解決するための手段

[0017] 本発明に係る太陽電池は、第1導電型のシリコン基板と、シリコン基板の受光面に形成された受光面側凹凸形状と、シリコン基板の受光面に形成された第2導電型の半導体層と、シリコン基板の裏面に形成された裏面側凹凸形状と、シリコン基板の受光面上の一部に形成された受光面側電極と、シリコン基板の裏面上の一部に形成された裏面側電極とを備える。シリコン基板の裏面の平面積を S とし、シリコン基板の裏面側凹凸形状の表面積を X として、表面積比 Y を $Y = X / S$ としたとき、当該表面積比 Y が1.05以上1.15以下である。

[0018] ここで、本発明の太陽電池では、シリコン基板の裏面側凹凸形状は、シリコン基板の受光面側凹凸形状よりも小さくてもよい。

[0019] また、本発明の太陽電池では、裏面側電極は、アルミニウムからなってもよい。

本発明に係る太陽電池の製造方法は、第1導電型のシリコン基板にテクスチャ構造を形成する工程と、シリコン基板に第2導電型のドーパントを熱拡散させることにより、シリコン基板の受光面に第2導電型の半導体層を形成する工程と、シリコン基板の裏面をエッチングすることにより、シリコン基板の裏面に裏面側凹凸形状を形成する工程とを備える。シリコン基板の裏面に裏面側凹凸形状を形成する工程では、裏面側凹凸形状をシリコン基板の受光面に形成された受光面側凹凸形状よりも小さくする。

[0020] ここで、本発明の太陽電池の製造方法においてシリコン基板の裏面に裏面側凹凸形状を形成する工程では、フッ素と硝酸との混合割合が体積比でフッ素：硝酸＝1：5以上であるエッチング液を用いてシリコン基板の裏面をエッチングしてもよい。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、シリコン基板の裏面側凹凸形状の大きさが適正化されて

いるので、太陽電池特性が向上する。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明の太陽電池の構成の一例を模式的に示す断面図である。

[図2]本発明の太陽電池の製造方法の一例を示すフロー図である。

[図3]表面積比 Y を変化させた場合の太陽電池特性の測定結果を示すグラフである。

[図4]従来の太陽電池の構成の一例を模式的に示す断面図である。

[図5]従来の太陽電池の製造方法の一例を示すフロー図である。

発明を実施するための形態

[0023] 図1は、本発明の太陽電池の構成の一例を模式的に示す断面図である。以下では、特許請求の範囲における「第1導電型」および「第2導電型」がそれぞれ「p型」および「n型」である場合を示す。しかし、本発明には、特許請求の範囲における「第1導電型」および「第2導電型」がそれぞれ「n型」および「p型」である場合も含まれる。

[0024] 図1に示す太陽電池1では、p型シリコン基板2のうち光が入射される側に位置する面（以下「p型シリコン基板2の受光面」という。）には、リンなどのn型のドーパントを用いた熱拡散法などによりn型半導体層3が形成されている。n型半導体層3の厚さは0.3 μm 程度であることが好ましい。これにより、p型シリコン基板2とn型半導体層3との界面にはpn接合が形成されている。

[0025] p型シリコン基板2の受光面上には、楕状の金属電極である受光面側電極4が設けられている。受光面側電極4はたとえば銀からなることが好ましい。p型シリコン基板2の受光面には、テクスチャ構造である受光面側凹凸形状6が形成されており、受光面側凹凸形状6の上には、反射防止膜7が形成されている。反射防止膜7はたとえば窒化シリコン膜であることが好ましい。受光面側電極4は、反射防止膜7をパターニングまたはファイヤースルーすることにより形成された貫通孔内に設けられており、これによって、n型半導体層3と接している。

[0026] p型シリコン基板2の受光面とは反対側の面（以下「p型シリコン基板2の裏面」という。）上には、裏面側電極5が形成されている。裏面側電極5はたとえばアルミニウムからなることが好ましい。裏面側電極5の厚さはたとえば $0.4\mu\text{m}$ 以上 $8\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。p型シリコン基板2の裏面には、パターニングされた裏面側電界層8（BSF（Back Surface Field）層）が形成され、p型シリコン基板2の裏面上には、パッシベーション膜9が形成されている。裏面側電界層8は、たとえばアルミニウムなどが拡散されて形成された拡散層であることが好ましく、裏面側電界層8の厚さは、たとえば $1\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。パッシベーション膜9はたとえば窒化シリコン膜であることが好ましく、パッシベーション膜9の厚さはたとえば $0.06\mu\text{m}$ 以上 $0.75\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。このようなp型シリコン基板2の裏面には、裏面側凹凸形状10が形成されている。なお、図1では、受光面側凹凸形状6および裏面側凹凸形状10を模式的に記載しているにすぎず、受光面側凹凸形状6および裏面側凹凸形状10は実際にはランダムな凹凸形状である。

[0027] 図1に示す太陽電池では、p型シリコン基板2の裏面の平面積をSとし、p型シリコン基板2の裏面側凹凸形状10の表面積をXとして、表面積比Yを $Y=X/S$ としたとき、当該表面積比Yが 1.05 以上 1.15 以下である。なお、p型シリコン基板の裏面に凹凸形状が形成されていないときには、表面積比Yは 1.0 となる。

[0028] ここで、p型シリコン基板2の裏面の平面積は、p型シリコン基板2の裏面に凹凸形状が形成されていない状態における当該裏面の表面積である。p型シリコン基板2の裏面側凹凸形状10の表面積は、p型シリコン基板2の裏面に凹凸形状が形成された状態における当該裏面の表面積であり、たとえば共焦点レーザー走査型顕微鏡または走査型電子顕微鏡などを用いて求められる。

[0029] 表面積比Yが 1.05 未満であれば、p型シリコン基板の裏面に対する受光面側電極の密着強度の低下を招く。そのため、曲線因子などの低下を招く

。一方、表面積比 Y が 1.15 を超えると、 p 型シリコン基板の裏面に存在するダングリングボンド数の増加を招くため、キャリアの再結合が増加し、よって、光電変換効率などの低下を招く。しかし、表面積比 Y が 1.05 以上 1.15 以下であれば、 p 型シリコン基板 2 の裏面に対する受光面側電極 4 の密着強度が確保され、また、 p 型シリコン基板 2 の裏面に存在するダングリングボンド数の増加を防止できる。よって、曲線因子および光電変換効率などの太陽電池特性が向上する。

[0030] 図1に示す太陽電池では、裏面側凹凸形状 10 は、受光面側凹凸形状 6 よりも小さいことが好ましい。ここで、「凹凸形状が小さい」とは、高低差が小さいことを意味する。裏面側凹凸形状の大きさが受光面側凹凸形状の大きさ以上であれば、 p 型シリコン基板の裏面に存在するダングリングボンド数が過剰となることがある。しかし、裏面側凹凸形状 10 が受光面側凹凸形状 6 よりも小さければ、 p 型シリコン基板 2 の裏面に存在するダングリングボンド数が最適化されるため、光電変換効率などが向上する。

[0031] 図1に示す太陽電池の製造方法を示す。図2は、図1に示す太陽電池の製造方法の一例を示すフロー図である。

[0032] まず、テクスチャリング工程（ $S1$ 。「 S 」はステップを表す。以下同様。）では、 p 型シリコン基板 2 の全面、すなわち p 型シリコン基板 2 の受光面となる面（以下では「 p 型シリコン基板 2 の受光面」という。）、 p 型シリコン基板 2 の裏面となる面（以下では「 p 型シリコン基板 2 の裏面」という。）および p 型シリコン基板 2 の端面に、ウエットエッチング法によりテクスチャ構造を形成する。ウエットエッチング法では、酸性溶液またはアルカリ性溶液を用いることができる。これにより、 p 型シリコン基板 2 の受光面に、受光面側凹凸形状 6 が形成される。

[0033] 次に、 pn 接合の形成工程（ $S2$ ）において、 p 型シリコン基板 2 の受光面に n 型半導体層 3 を形成する。これにより、 p 型シリコン基板 2 と n 型半導体層 3 との界面に pn 接合が形成される。 n 型半導体層 3 の形成時にガラス層であるPSG（Phosphosilicate Glass）層が n

型半導体層 3 上に形成された場合には、n 型半導体層 3 の形成後に、たとえば希フッ酸などを用いて当該 PSG 層を除去することが好ましい。

[0034] n 型半導体層 3 の形成方法としては、たとえば、n 型のドーパントを含む気体を用いた熱拡散法を用いることができる。具体的には、拡散材料として n 型のドーパントを含むガスを用い、チューブ炉にて 800℃以上の温度で p 型シリコン基板 2 を熱処理する。これにより、n 型のドーパントが気相拡散して、p 型シリコン基板 2 の表面全体の上に n 型半導体層 3 が形成される。n 型のドーパントとしてリンを選択した場合には、n 型のドーパントを含むガスとして POCl_3 などを用いることができる。なお、n 型半導体層 3 が p 型シリコン基板 2 の受光面だけでなく p 型シリコン基板 2 の裏面および端面にも形成されることがあるが、p 型シリコン基板 2 の裏面および端面に形成された n 型半導体層 3 は後述する裏面エッチング工程 (S4) においてエッチング除去される。

[0035] n 型半導体層 3 の形成方法としては、熱拡散法ではなく、n 型のドーパントを含む溶液（たとえば PSG 液）を p 型シリコン基板 2 の受光面に塗布してから熱処理を行うという塗布拡散法を用いることもできる。

[0036] 次に、反射防止膜の形成工程 (S3) において、n 型半導体層 3 上に反射防止膜 7 を形成する。反射防止膜 7 として窒化シリコン膜を用いる場合には、ガス種としてシランおよびアンモニアを用いたプラズマ CVD 法により厚さが 70 nm 程度の反射防止膜 7 を形成することが好ましい。

[0037] 次に、裏面エッチング工程 (S4) において、p 型シリコン基板 2 の裏面をエッチングする。これにより、p 型シリコン基板 2 の裏面には、裏面側凹凸形状 10 が形成される。

[0038] 具体的には、まず、p 型シリコン基板 2 の受光面に、エッチングを防止するための保護テープを貼る。この保護テープの材料は、特に限定されないが、次工程におけるエッチングにおいて使用されるエッチング液に対する耐性を有することが好ましい。次工程ではエッチング液として酸性溶液を用いるため、保護テープは耐酸性を有することが好ましい。次に、p 型シリコン基

板2の裏面をウエットエッチングする。これにより、p型シリコン基板2の裏面上に形成されていたn型半導体層3が除去されるとともに、p型シリコン基板2の裏面には裏面側凹凸形状10が形成される。また、p型シリコン基板2の端面上に形成されていたn型半導体層3も除去される。

[0039] 裏面側凹凸形状10は、本工程により、上記テクスチャリング工程(S1)においてp型シリコン基板2の裏面に形成されたテクスチャ構造をなだらかにする(テクスチャ構造の高低差を小さくする)ことにより形成される。よって、本工程を行なえば、p型シリコン基板2の裏面の表面積が小さくなるので、p型シリコン基板2の裏面に存在するダングリングボンド数が減少する。したがって、裏面側凹凸形状10が形成されると、p型シリコン基板の裏面にテクスチャ構造が残存している場合に比べ、p型シリコン基板2の裏面の表面積が小さくなるので、当該裏面に存在するダングリングボンド数が減少する。

[0040] このようにして裏面側凹凸形状10を形成するため、裏面側凹凸形状10は受光面側凹凸形状6よりも小さくなる。表面積比Yが1.05以上1.15以下となるように裏面側凹凸形状10を形成することが好ましい。これにより、曲線因子および光電変換効率などの太陽電池特性に優れた太陽電池を製造することができる。

[0041] 本工程におけるウエットエッチングの条件は特に限定されない。たとえば、フッ酸(HF)と硝酸(HNO₃)との混合溶液をエッチング液として使用することが好ましい。この混合溶液における混合割合は、体積比で、フッ酸(HF)：硝酸(HNO₃)=1：5以上1：50以下であることが好ましい。フッ酸と硝酸との混合割合が上記範囲外であれば、ウエットエッチングのエッチングレートが速くなりすぎることもある。その結果、上記テクスチャリング工程(S1)においてp型シリコン基板2の裏面に形成されたテクスチャ構造が完全に除去されることがあるため、裏面側凹凸形状10を形成できない場合がある。また、硝酸との混合割合が上記範囲以上であれば、ウエットエッチングのエッチングレートが遅くなりすぎることもある。その結果

、裏面側凹凸形状 10 を形成することはできるが、スループットの低下を招く。しかし、この混合溶液における混合割合が体積比でフッ酸 (HF) : 硝酸 (HNO_3) = 1 : 5 以上 1 : 50 以下であれば、ウエットエッチングのエッチングレートが最適化される。よって、表面積比 Y が 1.05 以上 1.15 以下である裏面側凹凸形状 10 が形成され、裏面側凹凸形状 10 は受光面側凹凸形状 6 よりも小さくなる。それだけでなく、スループットの低下を防止することもできる。以上より、曲線因子および光電変換効率などの太陽電池特性に優れた太陽電池を生産性良く製造することができる。

[0042] p 型シリコン基板 2 をエッチング液に浸漬させる時間は、5 秒以上であることが好ましい。これにより、表面積比 Y が 1.05 以上 1.15 以下である裏面側凹凸形状 10 が形成されるので、曲線因子および光電変換効率などの太陽電池特性により優れた太陽電池を製造することができる。浸漬時間が 5 秒未満であれば、上記テクスチャリング工程 (S1) において p 型シリコン基板 2 の裏面に形成されたテクスチャ構造をなだらかにする (テクスチャ構造の高低差を小さくする) ことができない場合がある。そのため、p 型シリコン基板 2 の裏面に存在するダングリングボンド数の増加を招くことがある。一方、浸漬時間が長くなりすぎると、上記テクスチャリング工程 (S1) において p 型シリコン基板 2 の裏面に形成されたテクスチャ構造が完全に除去されるおそれがあり、裏面側凹凸形状が形成されないことがある。

[0043] エッチング液は 10℃ 以上 40℃ 以下であることが好ましい。これにより、エッチングレートが最適化されるので、太陽電池特性だけでなく太陽電池の生産性の向上も図ることができる。

[0044] 次に、パッシベーション膜の形成工程 (S5) において、たとえば希フッ酸などを用いて p 型シリコン基板 2 の裏面上に残ったシリコン酸化膜を除去した後、たとえばプラズマ CVD 法などによってパッシベーション膜 9 を裏面側凹凸形状 10 上に形成する。パッシベーション膜 9 としては窒化シリコン膜を形成することが好ましい。

[0045] 次に、パッシベーション膜のパターニング工程 (S6) において、たとえ

ばフォトリソグラフィ法などによりパッシベーション膜 9 を所定の形状を有する裏面側電界層パターンにエッチングし、パッシベーション膜 9 を貫通するコンタクト孔を形成する。

[0046] 次に、裏面側電界層の形成工程（S 7）において、たとえばスクリーン印刷法などによって、パターニングされたパッシベーション膜 9 上に、アルミニウム粉末、ガラスフリット、樹脂および有機溶媒などからなるアルミニウムペーストを印刷する。アルミニウムペーストが乾燥したら、p 型シリコン基板 2 を 700℃以上にて焼成する。これにより、コンタクト孔に対応した箇所の p 型シリコン基板 2 の裏面側にアルミニウムが拡散し、アルミニウムの拡散層からなる裏面側電界層 8 が形成される。その後、p 型シリコン基板 2 の裏面上に残ったアルミニウムなどをたとえば塩酸などにて除去する。

[0047] 次に、裏面側電極の形成工程（S 8）において、たとえば真空蒸着法などにより、パターニングされたパッシベーション膜 9 上にアルミニウムなどの金属を蒸着する。これにより、裏面側電極 5 が形成される。このとき、コンタクト孔内にも、アルミニウムなどの金属が蒸着されて充填される。

[0048] 次に、受光面側電極の形成工程（S 9）において、たとえばスクリーン印刷法などにより、反射防止膜 7 上に、銀粉末、ガラスフリット、樹脂および有機溶媒などからなる銀ペーストを印刷する。銀ペーストが乾燥したら、p 型シリコン基板 2 を 500℃以上にて焼成する。これにより、銀からなる受光面側電極 4 が形成される。なお、受光面側電極 4 は、銀ペーストが p 型シリコン基板 2 の焼成時に反射防止膜 7 を突き破ることにより形成され、すなわち銀ペーストが反射防止膜 7 をファイヤースルーすることにより形成される。これにより、受光面側電極 4 は、n 型半導体層 3 と電氣的に接続される。このようにして、図 1 に示す太陽電池 1 が製造される。

[0049] なお、太陽電池 1 の構成要素の材料は上記記載に限定されない。また、太陽電池 1 の構成要素の厚さなども上記記載に限定されない。

実施例

[0050] 100mm角、厚さ100～200μmのp型シリコン基板を用いて、図

2に示す太陽電池1の製造方法にしたがって、太陽電池を製造した。この際、裏面エッチング工程（S4）においてエッチング時間（n型シリコン基板をエッチング液に浸漬させる時間）を変化させることにより裏面側凹凸形状の大きさを変え、製造された太陽電池の太陽電池特性を調べた。

[0051] 裏面エッチング工程（S4）の後でp型シリコン基板の裏面の表面積比Yを求めることにより、裏面側凹凸形状10の大きさを評価した。表面積比Yは、下記式（1）を用いて求めた。ここで、下記式（1）における「S」はp型シリコン基板の裏面の平面積であり、「X」はp型シリコン基板の裏面側凹凸形状の表面積である

表面積比Yを $Y = X / S$ ・・・式（1）。

[0052] なお、p型シリコン基板の裏面側凹凸形状の表面積は、レーザ顕微鏡（波長：408nm）を用いて、測定器として共焦点レーザ走査型顕微鏡（OLYMPUS社製の「LEXT OLS3000」）を用いて、求められた。

[0053] 表面積比Yは、比較例1では1.41であり、比較例2では1.00であった。また、実施例1～2および比較例1～3では、フッ素と硝酸との混合割合が体積比でフッ素：硝酸＝1：5であるエッチング液を用いて、裏面エッチング（S4）を行なった。

[0054] 比較例1の裏面エッチング工程（S4）では、pn接合の形成工程（S2）においてp型シリコン基板の裏面上に形成されたn型半導体層のみが除去されたに過ぎず、テクスチャリング工程（S1）においてp型シリコン基板の裏面上に形成されたテクスチャ構造は除去されずに残存した。一方、比較例2の裏面エッチング工程（S4）では、p型シリコン基板の裏面上に形成されたテクスチャ構造も除去された。

[0055] 図3は、表面積比Yを変化させた場合の太陽電池特性の測定結果を示すグラフであり、図3（a）には、表面積比Yを変化させた場合の曲線因子（FF）の測定結果を示し、図3（b）には、表面積比Yを変化させた場合の光電変換効率（Eff）の測定結果を示す。なお、図3（a）～（b）では、実施例の結果を黒丸で示し、比較例の結果を菱形で示している。比較例1の

FF 値および E f f 値をそれぞれ 1.000 として、実施例 1～2 および比較例 2～3 の結果を示している。比較例 2 では p 型シリコン基板の裏面にテクスチャ構造および凹凸形状などが形成されていないので、p 型シリコン基板の裏面のパッシベーション性は比較例 2 で最も良好になると考えられる。よって、以下では、比較例 2 の E f f 値を基準として裏面側凹凸形状の大きさ（具体的には表面積比 Y）の最適な範囲を検討した。

[0056] 図 3（a）から、FF 値は、表面積比 Y が 1.05 より小さくなると減少する傾向となった。この理由としては、次に示すことが考えられる。表面積比 Y が 1.00 である場合には、すなわち p 型シリコン基板の裏面にテクスチャ構造および凹凸形状などが形成されていない場合には、蒸着法による裏面側電極の形成時において、p 型シリコン基板の裏面に対するアルミニウムなどの金属の密着性が低下する。その結果、FF 値が減少する。

[0057] また、図 3（b）から、E f f 値は、表面積比 Y が 1.09 より大きい領域では表面積比 Y の減少に伴って増加したが、表面積比 Y が 1.09 を下回ると減少した。このことから、E f f 値は、表面積比 Y が 1.00（比較例 2）で最大値をとるのではなく、ピーク値を持つことがわかる。そして、図 3 より、表面積比 Y が 1.05 以上 1.15 以下であれば、E f f 値は、比較例 2 よりも大きくなり、比較例 1 よりも 1% 程度向上することがわかる。一方、表面積比 Y が 1.20 では、E f f 値は比較例 2 よりも低かった。

[0058] 以上より、p 型シリコン基板の受光面および p 型シリコン基板の裏面のそれぞれに凹凸形状を形成し、裏面側凹凸形状 10 を受光面側凹凸形状 6 よりも小さくすることにより p 型シリコン基板の裏面の表面積比 Y を 1.05 以上 1.15 以下にすれば、曲線因子および光電変換効率などの太陽電池の太陽電池特性が向上した。

[0059] なお、本実施例では、p 型シリコン基板について検討したが、n 型シリコン基板でも同様の結果が得られた。

[0060] 今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明で

はなくて請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

符号の説明

[0061] 1 太陽電池、2 p型シリコン基板、3 n型半導体層、4 受光面側電極、5 裏面側電極、6 受光面側凹凸形状、7 反射防止膜、8 裏面側電界層、9 パッシベーション膜、10 裏面側凹凸形状。

請求の範囲

- [請求項1] 第1導電型のシリコン基板(2)と、
前記シリコン基板(2)の受光面に形成された受光面側凹凸形状(6)と、
前記シリコン基板(2)の受光面に形成された第2導電型の半導体層(3)と、
前記シリコン基板(2)の裏面に形成された裏面側凹凸形状(10)と、
前記シリコン基板(2)の受光面上の一部に形成された受光面側電極(4)と、
前記シリコン基板(2)の裏面上の一部に形成された裏面側電極(5)とを備え、
前記シリコン基板(2)の裏面の平面積を S とし、前記シリコン基板(2)の裏面側凹凸形状(10)の表面積を X として、表面積比 Y を $Y = X / S$ としたとき、当該表面積比 Y が1.05以上1.15以下である太陽電池(1)。
- [請求項2] 前記シリコン基板(2)の前記裏面側凹凸形状(10)は、前記シリコン基板(2)の前記受光面側凹凸形状(6)よりも小さい請求項1に記載の太陽電池(1)。
- [請求項3] 前記裏面側電極(5)は、アルミニウムからなる請求項1または2に記載の太陽電池(1)。
- [請求項4] 第1導電型のシリコン基板(2)にテクスチャ構造を形成する工程と、
前記シリコン基板(2)に第2導電型のドーパントを熱拡散させることにより、前記シリコン基板(2)の受光面に第2導電型の半導体層(3)を形成する工程と、
前記シリコン基板(2)の裏面をエッチングすることにより、前記シリコン基板(2)の裏面に裏面側凹凸形状(10)を形成する工程

とを備え、

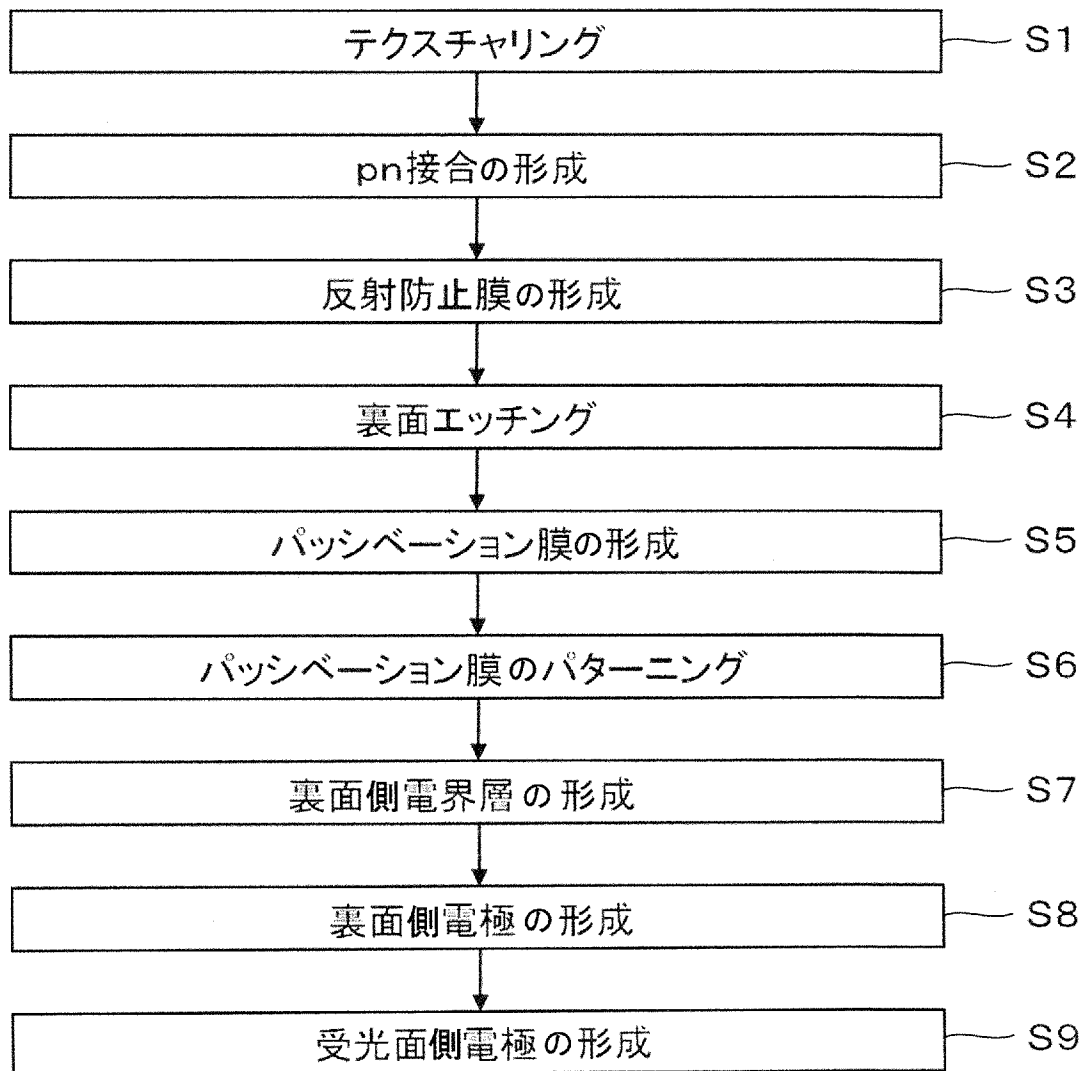
前記シリコン基板（２）の裏面に前記裏面側凹凸形状（１０）を形成する工程では、前記裏面側凹凸形状（１０）を前記シリコン基板（２）の受光面に形成された受光面側凹凸形状（６）よりも小さくする太陽電池（１）の製造方法。

[請求項５]

前記シリコン基板（２）の裏面に前記裏面側凹凸形状（１０）を形成する工程では、フッ素と硝酸との混合割合が体積比でフッ素：硝酸＝１：５以上１：５０以下であるエッチング液を用いて前記シリコン基板（２）の裏面をエッチングする請求項４に記載の太陽電池（１）の製造方法。

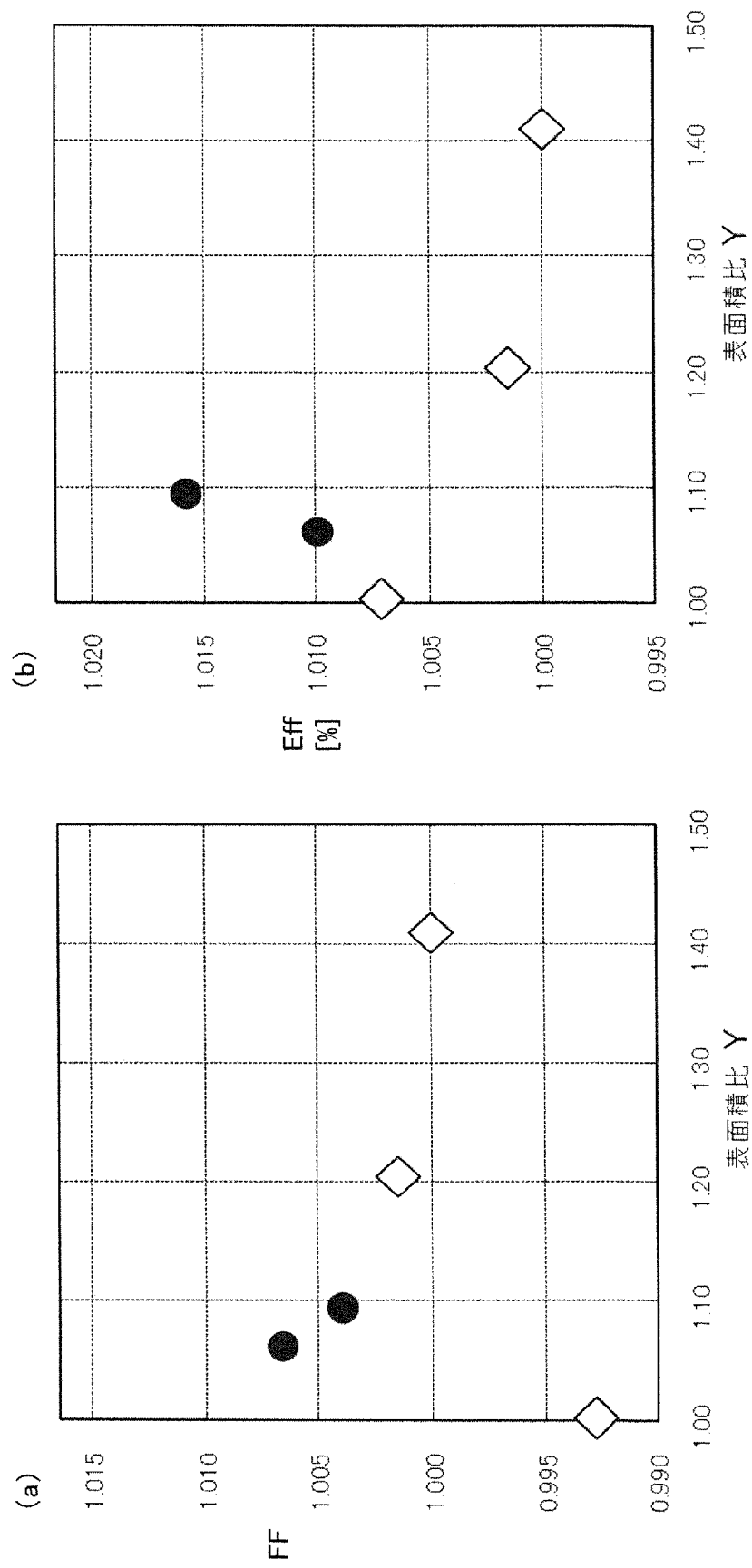
[図2]

FIG.2



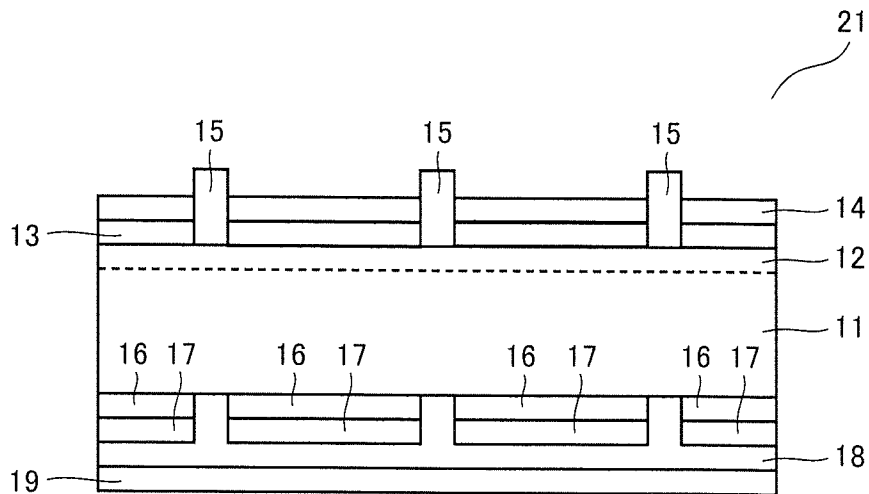
[図3]

FIG.3



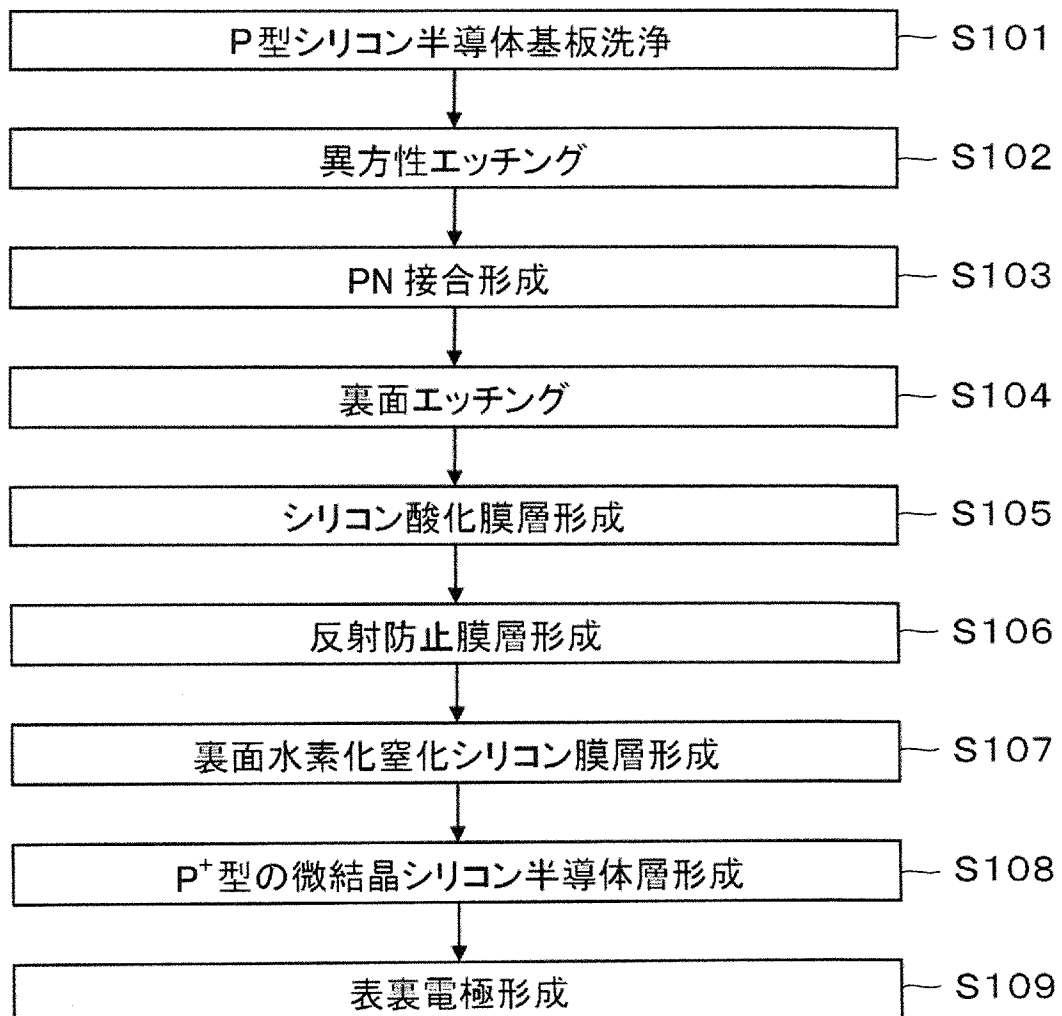
[図4]

FIG.4



[図5]

FIG.5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/065863

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/04 (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)

H01L31/04

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
A	JP 2004-235274 A (Kyocera Corp.), 19 August 2004 (19.08.2004), entire text; all drawings & US 2004/0152326 A1 & DE 102004005274 A	1-5
A	WO 2005/117138 A1 (Sharp Corp.), 08 December 2005 (08.12.2005), entire text; all drawings & US 2009/0038682 A1 & EP 1753032 A1 & CN 1961430 A	1-5
A	JP 2011-9247 A (Sharp Corp.), 13 January 2011 (13.01.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-5



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
12 July, 2012 (12.07.12)

Date of mailing of the international search report
24 July, 2012 (24.07.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/065863

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-278401 A (Sharp Corp.), 09 December 2010 (09.12.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L31/04(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. H01L31/04

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
A	JP 2004-235274 A（京セラ株式会社）2004.08.19, 全文、全図 & US 2004/0152326 A1 & DE 102004005274 A	1 - 5
A	WO 2005/117138 A1（シャープ株式会社）2005.12.08, 全文、全図 & US 2009/0038682 A1 & EP 1753032 A1 & CN 1961430 A	1 - 5

☒ 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

1 2 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 7 . 2 0 1 2

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

森江 健蔵

2 K

4 4 6 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5

C (続き) . 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
A	JP 2011-9247 A (シャープ株式会社) 2011.01.13, 全文、全図 (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP 2010-278401 A (シャープ株式会社) 2010.12.09, 全文、全図 (ファミリーなし)	1 - 5