

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-504186

(P2017-504186A)

(43) 公表日 平成29年2月2日(2017.2.2)

(51) Int.Cl.

**H01L 31/0216 (2014.01)**  
**H01L 21/318 (2006.01)**  
**H01L 31/18 (2006.01)**

F 1

H01L 31/04  
H01L 21/318  
H01L 31/04

240  
C  
420

テーマコード(参考)

5FO58  
5F151

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2016-533099 (P2016-533099)  
(86) (22) 出願日 平成26年11月19日 (2014.11.19)  
(85) 翻訳文提出日 平成28年7月8日 (2016.7.8)  
(86) 國際出願番号 PCT/N02014/050215  
(87) 國際公開番号 WO2015/076678  
(87) 國際公開日 平成27年5月28日 (2015.5.28)  
(31) 優先権主張番号 20131549  
(32) 優先日 平成25年11月19日 (2013.11.19)  
(33) 優先権主張国 ノルウェー (N0)

(71) 出願人 516147567  
インスティテュート フォー エナジエテ  
クニック  
ノルウェー, N-2007 シェラー, イ  
ンスティテュートヴェイエン 18  
(74) 代理人 110000671  
八田國際特許業務法人  
(72) 発明者 チュ, ジュンチー  
ノルウェー, N-0485 オスロ, グナ  
ー シエルデルプス ベイ 11 D  
(72) 発明者 チョウ, ス  
中華人民共和国, 101500 ベイジン  
, クオヤン サウス ミュン 2# 60  
2, ビルディング 5

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】結晶シリコン太陽電池上のパッシベーション STACK

## (57) 【要約】

結晶シリコン太陽電池(1)デバイス上にパッシベーション STACKを製造する方法が開示され、当該方法は、以下の工程を含む：結晶シリコンウェハまたはチップなどの、結晶シリコン層(2)を有する基板を準備し；少なくとも前記結晶シリコン層(2)の一方の面の一部から酸化物層を除去することにより、前記結晶シリコン層(2)の表面(21, 23)を洗浄し；前記洗浄された表面(21, 23)の少なくとも一部の上に、酸窒化ケイ素層(3)を成膜し；さらに、前記酸窒化ケイ素層(3)の上に水素化された誘電材料を含むキャッピング層(5)を成膜し(ここで、前記酸窒化ケイ素層(3)は、100から200まで、好ましくは、100から150まで、さらにより好ましくは、100から130までの温度で成膜される)、ここで、前記酸窒化ケイ素層(3)を成膜する工程は、以下のサブステップを含む：N<sub>2</sub>雰囲気下で前駆体ガスとしてN<sub>2</sub>OおよびSiH<sub>4</sub>を行い、かつ、SiH<sub>4</sub>に対するN<sub>2</sub>Oのガス流量比を、2未満、好ましくは1未満、さらにより好ましくは、約0.5として酸窒化ケイ素を成膜する。本

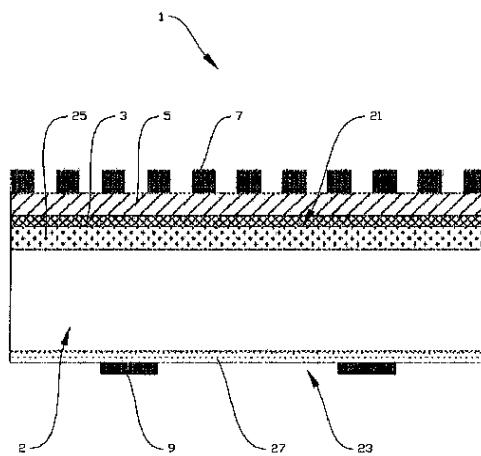


Fig. 6a

**【特許請求の範囲】**

**【請求項 1】**

結晶シリコンウェハまたはチップなどの、結晶シリコン層（2）を有する基板を準備し；

少なくとも前記結晶シリコン層（2）の一方の面の一部から酸化物層を除去することにより、前記結晶シリコン層（2）の表面（21，23）を洗浄し；

前記洗浄された表面（21，23）の少なくとも一部の上に、酸窒化ケイ素層（3）を成膜し；さらに

前記酸窒化ケイ素層（3）の上に水素化された誘電材料を含むキャッピング層（5）を成膜する（ここで、前記酸窒化ケイ素層（3）は、100から200まで、好ましくは100から150まで、さらにより好ましくは100から130までの温度で成膜される）ことを含む、結晶シリコン太陽電池デバイス（1）上にパッシベーションスタック（a passivation stack）を製造する方法であって、

前記酸窒化ケイ素層（3）を成膜する工程は、以下のサブステップを含むことを特徴とする、方法：

N<sub>2</sub>雰囲気下で前駆体ガスとしてN<sub>2</sub>OおよびSiH<sub>4</sub>を用い、かつ、SiH<sub>4</sub>に対するN<sub>2</sub>Oのガス流量比を、2未満、好ましくは1未満、さらにより好ましくは、約0.5として酸窒化ケイ素を成膜する。

**【請求項 2】**

前記酸窒化ケイ素層（3）を成膜する工程は、プラズマ支援化学気相蒸着を用いることを含む、請求項1に記載の方法。

**【請求項 3】**

前記酸窒化ケイ素層（3）を成膜する工程は、10nm未満、好ましくは5nm未満、さらにより好ましくは約3nmの厚みを有する当該層（3）を成膜することを含む、請求項1または2に記載の方法。

**【請求項 4】**

前記水素化された誘電材料を含むキャッピング層（5）を成膜する工程は、25nmを超える、好ましくは40nm以上の厚みを有する当該層（5）を成膜することを含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項 5】**

前記水素化された誘電材料を含むキャッピング層（5）を成膜する工程は、前記酸窒化ケイ素層（3）を成膜する工程と同工程で前記水素化された誘電材料層（5）を成膜することを含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項 6】**

前記水素化された誘電材料を含むキャッピング層（5）を成膜する工程は、水素化された窒化ケイ素層を成膜することを含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項 7】**

前記水素化された誘電材料を含むキャッピング層（5）を成膜する工程は、約400の温度で当該層を成膜することを含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項 8】**

前記酸窒化ケイ素層（3）および前記水素化された誘電材料を含むキャッピング層（5）の成膜後、結晶シリコン基板（2）を、700を超えた温度、好ましくは約800で加熱する工程をさらに含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項 9】**

請求項1～8のいずれか1項に記載の方法を含む、結晶シリコン太陽電池の製造方法。

**【請求項 10】**

請求項1～9のいずれか1項に記載の方法により得られる、結晶シリコン太陽電池デバイス（1）。

**【請求項 11】**

請求項10に記載の太陽電池デバイスを含む、結晶シリコン太陽電池。

10

20

30

40

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、結晶シリコン太陽電池デバイス上にパッシベーションスタック (a passivation stack) を製造する方法に関する。より具体的には、本発明は、本発明の方法により形成される熱的に安定なパッシベーションスタックの手段による結晶シリコン太陽電池の不動態化 (passivating) に関する。本発明は、本発明の方法により得られる結晶シリコン太陽電池デバイスに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

10

他にことわりのない限り、以下では、シリコンとは、結晶性の、潜在的にドープされたシリコンを意味するものとする。当業者は、結晶シリコンチップまたはウェハは、これらが太陽電池の基材として用いられる際に、p - 型またはn - 型シリコンを作製するために、目的にかなってドープされうることを理解する。さらに、当業者は、以下で言及される誘電層が、成膜手段に依存して、化学量論式において示されない元素を含みうることもまた理解する。例えば、化学気相蒸着手段により成膜された場合、種々の誘電層は、一以上の前駆体ガスに由来する水素を含みうる。当業者は、上記誘電層が、成膜条件および手段に依存して非晶性であっても、または結晶性であってもよいこともまた理解する。

## 【0003】

20

以下の他の出版物への参照は、角括弧内の参照番号で示され、これにより、当業者が本発明の背景を理解するためには有用でありうる技術情報が含まれているとして、かような参考の関連する文章は、本開示の一部として含まれる。

## 【0004】

20

費用対効果の高い太陽電池を製造するための重要なパラメータの比は、出力効果のワット (watt of output effect) 当たりのコスト、例えば、ワット当たりのドルである。ワット当たりのコストを削減する方法は二つあり；太陽電池の効率を向上させること、および、製造コストを削減することである。

## 【0005】

30

低い表面再結合速度を有する良好な表面パッシベーションは、少数キャリア寿命が重要であるシリコン太陽電池デバイスにおいて高効率を得るために必須条件である。一部の誘電材料は、単独または組み合わせで、表面再結合を減少させるためのシリコンウェハまたはチップの表面の不動態化に用いられうることが知られている。かのような層の例としては、窒化ケイ素 ( $\text{SiN}_x$ )、非晶質シリコン (a - Si)、酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_x$ ) および熱成長酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) がある。さらに、 $\text{SiN}_x / \text{a-Si}$ ;  $\text{SiN}_x / \text{SiO}_2$  および  $\text{SiN}_x / \text{Al}_2\text{O}_x$  などの、上記誘電層を二以上組み合わせて積層した組み合わせもまた、良質な表面パッシベーションを提供することが示されている。

## 【0006】

40

結晶シリコン系太陽電池の製造において、当該太陽電池は、通常、高温、一般には、800 以上の範囲で一以上のプロセス工程にさらされる。かようなプロセス工程の一つは、当該プリントコンタクトとウェハ中に備えられた p - n ジャンクションとの間の良好な接続を形成するためのプリントコンタクトの焼成 (firing)、すなわち、活性化である。誘電パッシベーションおよび / または反射防止層のいずれかの存在下、当該コンタクトは、一般には、上記の層を介して焼成される必要があり、この際、誘電層が意図した目的を可能とする品質を失うことなく高温に耐えなければならない。

## 【0007】

50

A - Si は、単独で、または  $\text{SiN}_x$  または  $\text{SiO}_2$  と積層した状態で、結晶シリコン表面のほぼ完全なパッシベーションを与えることが示されている。しかしながら、研究により、500 を超えて加熱されると、a - Si は、そのパッシベーション特性を失うことが示されている [1]。また、A - Si は、可視光の低波長領域において、非常に高い光学吸収もまた有しており、したがって、太陽電池の表側における a - Si 層のいずれか

が、入射光の量を「盗んでいる」場合がある。シリコンの熱酸化は、良好な表面パッシベーションもまた提供しうる。しかしながら、かような  $\text{SiO}_2$  層の成長は、長時間にわたる高温を必要とするが、これは、加熱に必要なエネルギー量のために、低コストの製造のためには望まれないものである。加えて、熱収支はシリコン中の不純物の拡散もまた増加させ、当該シリコンは、太陽電池に使用された場合、たいていはエレクトロニックグレードを下回る (sub-electronic grade)。不純物の移動は、シリコン中の少数キャリア寿命を大幅に低下させる可能性があり、したがって、シリコン太陽電池の効率を低下させる可能性がある。 $\text{SiN}_x$  は、結晶シリコンの十分なパッシベーションを与えることが示されているが、p - 型シリコンウェハに用いられた際、 $\text{SiN}_x$  層における高い正電荷による寄生短絡 (parasitic shunting) を伴う問題がある [2]。より最近では、負電荷を有する  $\text{Al}_2\text{O}_x$  が、p - 型結晶シリコンの非常に良好な表面パッシベーションを与えることが示されている [3]。しかしながら、 $\text{Al}_2\text{O}_x$  は、通常、原子層堆積 (ALD) の手法により成膜されるが、これは、非常に高い真空を必要とし、太陽電池の製造に通常想定される大量生産の速度と合わせるために困難なものである。

10

20

30

40

50

## 【0008】

酸窒化ケイ素 ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) は、シリコンの表面パッシベーションのための有望な誘電材料であることが示されている [4, 5]。太陽光発電用途において、表面パッシベーションのため、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$  を、 $\text{SiN}_x$  との積層形態において使用することも研究されている [6]。しかしながら、現在までに報告されているパッシベーションの質は、十分に低い表面再結合速度を得るために十分なものではない。さらに、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$  の熱的安定性は未だ課題であり、パッシベーションの質は、コンタクト焼成 (contact firing) などの高温処理後に低下する。 $\text{SiO}_x\text{N}_y$  の成膜温度は、一般に、250 以上の範囲内である。

## 【発明の概要】

## 【0009】

本発明は、従来技術の少なくとも一つの欠点を改善もしくは削減すること、または、少なくとも、従来技術の有用な代替手段を提供することを目的とする。

## 【0010】

上記目的は、以下の開示およびこれに続く請求項中に記載された特徴を介して達成される。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0011】

【図1】図1は、種々の不動態化された結晶シリコン基板における少数キャリアの有効寿命を示す。

【図2a】図2aは、高温処理前の、異なる組成の誘電層における波数の関数としての吸収を示す。

【図2b】図2bは、高温処理後の、同様の誘電層における波数の関数としての対応する吸収を示す。

## 【図3】図3は、異なる誘電層についての波長の関数としての減衰係数を示す。

【図4】図4は、成膜温度の関数としての少数キャリアの有効寿命および酸窒化ケイ素の成膜速度を示す。

## 【図5】図5は、酸窒化ケイ素層の厚みの関数としての少数キャリアの有効寿命を示す。

## 【図6a】図6aは、本発明のシリコン太陽電池の異なる実施形態を示す。

## 【図6b】図6bは、本発明のシリコン太陽電池の異なる実施形態を示す。

## 【図6c】図6cは、本発明のシリコン太陽電池の異なる実施形態を示す。

## 【図6d】図6dは、本発明のシリコン太陽電池の異なる実施形態を示す。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0012】

太陽電池の製造それ自体は、当業者に公知であると考えられ、本発明は、従来技術と異なる範囲においてのみ議論される。

**【 0 0 1 3 】**

本発明の第一の実施態様は、結晶シリコン太陽電池デバイス上にパッシベーションスタック (a passivation stack) を製造する方法に関連し、当該方法は、以下の工程を含む：

結晶シリコンウェハまたはチップなどの、結晶シリコン層を有する基板を準備し；少なくとも前記結晶シリコン層の一方の面の一部から酸化物層を除去することにより、前記結晶シリコン層の表面を洗浄し；

前記洗浄された表面の少なくとも一部の上に、酸窒化ケイ素層を成膜し；さらに

前記酸窒化ケイ素層の上に水素化された誘電材料を含むキャッピング層を成膜し(ここで、前記酸窒化ケイ素層は、100から200まで、好ましくは100から150まで、さらにより好ましくは100から130までの温度で成膜される)、

N<sub>2</sub> 霧囲気下で前駆体ガスとしてN<sub>2</sub>OおよびSiH<sub>4</sub>を用い、かつ、

SiH<sub>4</sub>に対するN<sub>2</sub>Oのガス流量比を、2未満、好ましくは1未満、さらにより好ましくは約0.5として酸窒化ケイ素を成膜する。

**【 0 0 1 4 】**

以下において図面を参照してより詳細に開示されるように、非常に低い成膜温度の効果は、有意にパッシベーション効果および熱的安定性を有意に改善する。

**【 0 0 1 5 】**

本発明の第一の実施形態によるパッシベーションスタックを形成するために用いられる前駆体ガスの組み合わせは、驚くべき良好なパッシベーションの結果を与えることを示している。出願人の実験により、酸窒化ケイ素におけるシリコン含有量が高いことは、パッシベーションの質に対して有益であることが示されている。しかしながら、酸窒化ケイ素の組成物に関するパッシベーションの質の感度は、成膜温度の低下に伴って低下することもまた判明した。

**【 0 0 1 6 】**

当業者は、結晶シリコン層から酸化物を除去する異なる方法を認識するであろう。当該酸化物は、酸素含有霧囲気にシリコン基板をさらした際に当該シリコン基板上に自然に成長する、数ナノメートルのいわゆる天然の酸化物でありうる。例として、液体フッ酸を用いる手法、または、PECVDチャンバー内におけるプラズマエッティングの手法により洗浄が行われてもよい。加えて、結晶シリコン層は、完全なRCA洗浄手段、ピラニアエッティング(硫酸と過酸化水素水を含む混合物)、酸化物層に加え、有機不純物を除去する他の公知の洗浄方法により、化学的に洗浄されてもよい。

**【 0 0 1 7 】**

一実施形態において、酸窒化ケイ素層の成膜工程は、プラズマ支援化学気相蒸着(PECVD)の使用を含んでいてもよい。PECVDは、高い再現性で誘電層を製造することが示されており、同時に、太陽電池の大スケール製造に適している。当業者は、酸窒化ケイ素層が、他の化学気相蒸着技術およびスパッタリングなどの他の成膜方法により成膜されうることもまた理解するであろう。当業者は、かのような手段および上述の温度で成膜された酸窒化ケイ素層が、水素化され、非晶質、微結晶性または混合相となることを理解するであろう。

**【 0 0 1 8 】**

一実施形態において、酸窒化ケイ素層の成膜工程は、10nm未満、好ましくは5nm未満、さらにより好ましくは約3nmの厚みを有する当該層を成膜することを含みうる。わずか数ナノメートルの厚みを有する層により、酸窒化ケイ素の良好なパッシベーションの質が実現されていることが示されている。前記層の厚みを小さくすることは、成膜時間の削減を意味する。さらに、10nm未満の酸窒化ケイ素層は、続く、酸窒化ケイ素層を介したコンタクトの活性化/焼成のいずれかを容易にする。これは、最終の製造工程の一つにおいて、高度にドープされた太陽電池の表面層と接触させるために、金属含有ペーストを、太陽電池上の誘電パッシベーションおよび反射防止コーティングを介して焼成する、太陽電池関連の製造プロセスに特に有益でありうる。最終的に、薄層であることは、当

10

20

30

40

50

該層中の光学吸収が少ないと、すなわち、太陽電池により多くの光が入射し、効率が増加することを意味する。

#### 【0019】

一実施形態において、前記水素化された誘電材料を含むキャッピング層を成膜する工程は、25 nmを超える、好ましくは40 nm以上の厚みを有する当該層を成膜することを含みうる。一定の厚さの誘電キャッピング層は、最高のパッシベーションの質を得るために有益であり、熱的安定性の改善にも有益であることが示されている。有益な効果は、25 nm以上の厚みの水素化された誘電層を有するときに観察され、75 ナノメートルを含む、40 ナノメートルから100 ナノメートルなどの、40 ナノメートル以上の厚みを有する層を有するときに、最大の効果が観測された。その理由は、結晶シリコンの化学パッシベーション効果の実現のために、水素化された誘電層から酸窒化ケイ素層への十分な水素の供給の必要性であると考えられる。10

#### 【0020】

一実施形態において、水素化された誘電材料を含むキャッピング層を成膜する工程は、前記酸窒化ケイ素層を成膜する工程と同工程で前記水素化された誘電層を成膜することを含んでいてもよい。これは、有意に製造時間を削減しうる。例として、酸窒化ケイ素層および水素化された誘電体のキャッピング層は、PECVDの手法によって、そしておそらくは同じPECVDチャンバー内といった、同じ方法および同じ装置を用いる手法により成膜されてもよい。20

#### 【0021】

一実施形態において前記水素化された誘電材料を含むキャッピング層を成膜する工程は、水素化された窒化ケイ素層を成膜することを含む。実験により、水素化された窒化ケイ素は、太陽電池用の良好な表面パッシベーションを達成する目的で、酸窒化ケイ素のキャッピング層として特に好適であることが示されている。窒化ケイ素は、高い頻度で、太陽電池上の反射防止コーティングとして、単独またはスタッカードした状態で用いられる。それゆえ、酸窒化ケイ素と、窒化ケイ素を含むキャッピング層との組み合わせは、パッシベーションおよび反射防止の両方の目的に非常に好適である。窒化ケイ素の厚みは、当業者に知られているように、太陽電池の反射防止特性を最適化するように調整されてもよい。窒化ケイ素は、単独で成膜されたキャッピング層として用いられてもよいし、または、非熱酸化ケイ素などの他の誘電体と積層した状態で用いられてもよい。30

#### 【0022】

一実施形態において、上記方法は、酸窒化ケイ素層および水素化された誘電キャッピング層の成膜後、結晶シリコン基板を、700 を超えた温度、好ましくは約800 で加熱する工程を含んでいてもよい。ピーク加熱は、数秒間、一般には2 ~ 4 秒続けてもよい。

#### 【0023】

一実施形態において、上記方法は、上記にて議論されたシリコン太陽電池デバイスの製造方法の実施形態のいずれかを含む、シリコン太陽電池の製造にもまた関連する。

#### 【0024】

上述の本発明の実施形態のいずれかの手段により成膜された酸窒化ケイ素層は、続く高温の工程下においても特に安定であることが示されている。従来技術の方法により成膜された酸窒化ケイ素層と比較して、本発明の方法により成膜された酸窒化ケイ素層は、一般に、上記のコンタクト焼成に用いられる温度に対応する高温の製造工程にさらされた後のパッシベーションの質を維持するか、または改善する。40

#### 【0025】

本発明の第二の実施態様は、上述の方法により得られる、結晶シリコン太陽電池デバイスに関する。

#### 【0026】

本発明の第三の実施態様は、上記太陽電池デバイスを含む、結晶シリコン太陽電池にもまた関する。出願人は、酸窒化ケイ素層を有さない太陽電池と比較して、本発明の第一の

実施態様の方法により成膜されたパッシベーションスタックを含む太陽電池について、顕著な効率の向上を示す試験を行った。特に、出願人は、 $\text{SiN}_x$ 層のみを有する類似の太陽電池と比較して、 $\text{SiN}_x / \text{SiO}_x \text{N}_y$ スタックを含む多結晶Si太陽電池が、0.4%絶対効率の向上を示す実験を行った。

#### 【0027】

本発明の第三の実施態様による太陽電池の他の顕著な利点は、太陽モジュールにおける太陽電池等に使用する際、潜在的に誘導される劣化(potential induced degradation, PID)に対する耐性の改善であることが示されている。PIDは、太陽電池およびモジュールにおいて時々生じる好ましくない効果であり、しばしば、説明のできない収率損失につながる。収率損失は、一般には、シャント抵抗の減少として見られ、ゆえに、モジュールの最大電力点および開路電圧における損失となる。PIDの一つの原因としては、ナトリウムイオンが一旦ケイ素に到達することに関するメカニズムはよく理解されていないが、潜在的に誘導されるストレスにより生じる力に起因する、モジュールの前面ガラスからセル表面へ拡散する移動ナトリウムイオンであることが見いだされている[7]。本発明の出願人は、実験的な研究の過程で、本発明の第三の実施態様によるシリコン太陽電池、すなわち、本発明の第一の実施態様による方法により形成されたパッシベーションスタックを有する太陽電池は、前記パッシベーションスタックを有さないシリコン太陽電池と比較して、PIDに対する耐性が有意に改善されることを見出している。当該実験は、Freiburg Instruments GmbH製のPIDconにより行った。用いたシリコン太陽電池は、水素化した窒化ケイ素の反射防止コーティングを有するp-型多結晶セルとした。当該セルは、反射防止コーティングと基板との間に酸窒化ケイ素層を有するものと有さないものを準備し、前者は、本発明の第三の実施態様によるシリコン太陽電池に相当する。前者または後者のシリコン太陽電池を有するモジュールについて、1000Vの電圧とし、60°の温度、24時間で試験した。結果は、本発明の第三の実施態様による太陽電池を含むモジュールについて、劣化を伴わず、有意なシャント抵抗の増大を示した。

10

20

30

30

#### 【実施例】

#### 【0028】

以下、添付の図面において示される好ましい実施形態の実施例を説明する：

図1は、種々の不動態化された結晶シリコン基板における少数キャリアの有効寿命を示す；

図2aは、高温処理前の、異なる組成の誘電層における波数の関数としての吸収を示す；

図2bは、高温処理後の、同様の誘電層における波数の関数としての対応する吸収を示す；

図3は、異なる誘電層についての波長の関数としての減衰係数を示す；

図4は、成膜温度の関数としての少数キャリアの有効寿命および酸窒化ケイ素の成膜速度を示す；

図5は、酸窒化ケイ素層の厚みの関数としての少数キャリアの有効寿命を示す；

図6a～図6dは、本発明のシリコン太陽電池の異なる実施形態を示す。

40

#### 【0029】

実験に用いたシリコンウェハは、ピラニアエッチングにより洗浄し、続いてフッ酸中で酸化物を除去した。酸窒化ケイ素 $\text{SiO}_x \text{N}_y$ および水素化された窒化ケイ素( $\text{SiN}_x$ 簡素化のため)キャッピング層の両方を、PECVD手法により、同じPECVDチャンバー内で成膜した。実験では、 $\text{SiO}_x \text{N}_y$ 層は、 $\text{N}_2$ 雰囲気において、前駆体としての $\text{SiH}_4$ および $\text{N}_2\text{O}$ を用いて成膜した。 $\text{SiH}_4$ に対する $\text{N}_2\text{O}$ の流量比を、0:13から1000:13に変化させ、水素化された非晶質シリコン(a-Si)から、 $\text{SiO}_x \text{N}_y$ を介して酸化ケイ素( $\text{SiO}_x$ )までにわたる異なる化学量論の $\text{SiO}_x \text{N}_y$ 層を形成した。 $\text{SiO}_x \text{N}_y$ を、100 nmから400 nmまでの範囲の温度で、1から40 nm以上の厚みで成膜した。成膜チャンバー内の温度は、当業者によって理解されるようにして測定した。水素化された $\text{SiN}_x$ のキャッピング層は、前駆体ガスとして $\text{SiH}_4$ お

50

よび  $NH_3$  を用いて成膜した。成膜温度を 130 から 400 まで変化させ、 $NH_3$  に対する  $SiH_4$  の流量比を 20 : 20 から 45 : 20 まで変化させ、異なる反射率を有する  $SiN_x$  層を得た。 $SiN_x / SiO_x N_y$  スタックを成膜した後、いくつかの不動態化した試料を、結晶シリコン太陽電池の製造における標準のコンタクト焼成工程に相当する 800 のピーク温度で、3 秒間、ベルト炉中で加熱 / 焼成した。

#### 【0030】

図 1 は、水素化された  $SiN_x$  単層の標準的なパッシベーションと比較して、本発明による  $SiN_x / SiO_x N_y$  スタックを用いて不動態化された p - および n - 型の両方の結晶シリコンウェハについて、少数キャリアの有効寿命  $T_{eff}$  を、マイクロ秒で示す。なお、焼成前および焼成後の両方を、オーブンカラムおよび斜線が付されたカラムでそれぞれ示す。本実験において、 $SiO_x N_y$  層を 20 : 45 の  $N_2O : SiH_4$  比で成膜した。 $SiN_x$  層は、75 nm の厚みであった。n - 型ウェハは、それぞれ 1 ~ 3 オーム・cm である Czochralski (CZ) 品質である一方、p - 型ウェハは、それぞれ 1 ~ 3 オーム・cm である Float-Zone (FZ) 品質であった。 $T_{eff}$  を、 $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  の注入レベルで準定常状態光伝導性の手法を用いて測定し、また、本明細書中に開示された他の少数キャリアの有効寿命データの場合についても、同様とした。図からわかるように、成膜後および高温アニーリング後の両方について、 $SiN_x / SiO_x N_y$  パッシベーションを有する両方の p - および n - 型シリコン材料は、ミリ秒の範囲内の少数キャリア寿命を示し、アニーリング後の寿命の増大を伴っていた。当該寿命は、 $SiN_x$  パッシベーションのみを有する標準試料と比較して、有意に改善された。 $SiN_x / SiO_x N_y$  により不動態化された試料について、アニーリング後の少数キャリア寿命は、p - および n - 型試料それについて、2.3 ミリ秒および 3.2 ミリ秒であった。

#### 【0031】

図 2 a および 2 b において、異なる組成の  $SiO_x N_y$  層の焼成前後それぞれの、フーリエ変換赤外分光法 (FTIR) の手法により測定された波数 の関数としての吸収 A を示す。 $SiN_x$  における吸収と結果を比較する。図中の二つの支配的なピーク、C および D は、一方側における  $SiN_x$  および他方側における  $N_2O : SiH_4$  が 1000 : 13 である流量比とした極端な手段によって得られる、 $835 \text{ cm}^{-1}$  における Si - N (a-s) 結合および  $1080 \text{ cm}^{-1}$  における Si - O (s) 結合をそれぞれ表す。二つの中間の曲線は、 $N_2O : SiH_4$  が 20 : 45 および 20 : 13 の流量比で成膜された層における吸収を示す。 $470 \text{ cm}^{-1}$  におけるピーク A は、Si - O (r) 結合を示し、 $640 \text{ cm}^{-1}$  におけるピーク B は、 $Si_3 - H$  (b) 結合の存在を意味し、 $2300 \text{ cm}^{-1}$  におけるピーク E は、 $Si_3 - H$  (s) 結合を意味し、 $3400 \text{ cm}^{-1}$  におけるピーク F は N - H (s) 結合を示す。図 2 a および 2 b を比較することからわかるように、異なる流量比で化学量論が変化しても、当該層は、高温工程後、非常に安定となるよう見える。これらの結果は、図示しない容量電圧測定の結果と組み合わせて、上記パッシベーションは、主として、結晶シリコン表面におけるダンギリングボンドの化学的なパッシベーションにより得られることを示している。

#### 【0032】

偏光解析法の手法により測定される減衰係数 K を波長 の関数として示す図 3 により示されるように、 $SiO_x N_y$  の光学特性もまた、成膜条件により変化する。比較すると、 $SiO_x N_y$  は、600 ナノメートル以下のスペクトル範囲において、非晶質シリコンよりも有意に低い吸収を有することが示されている。実際には、 $SiO_x N_y$  の吸収は、低屈折である水素化された  $SiN_x$  の吸収に相当する。さらに、最もよいパッシベーション結果が、比較的シリコン部分が多い  $SiO_x N_y$  層、すなわち、本実施例において 20 : 45 として低い  $N_2O : SiH_4$  比で成膜された層について得られた。

#### 【0033】

図 4 は、100 から 400 までの範囲における成膜温度の関数として、先に言及した p - 型シリコンの少数キャリア寿命  $T_{eff}$  を、マイクロ秒で示す。同様に、 $SiO_x N_y$  の成膜速度も示す。 $SiH_4$  に対する  $N_2O$  のガス流量比を 20 : 13 および 20 :

10

20

30

40

50

45として成膜された $\text{SiN}_x / \text{SiO}_x \text{N}_y$ スタックにより不動態化された試料の両方について、 $T_{eff}$ を示す。図示された成膜速度は、20:13の流量比に対応するものである。図からわかるように、流量比を20:45として成膜された $\text{SiO}_x \text{N}_y$ を有する試料について、焼成後の $T_{eff}$ が2.3ミリ秒であったのに対し、 $\text{SiO}_x \text{N}_y$ が20:13のガス流量比で成膜された試料の少数キャリア寿命が最も良好な $T_{eff}$ を示し、焼成後の $T_{eff}$ が1ミリ秒であった。両者の試料についての $T_{eff}$ は、成膜温度をそれぞれ400から130および100まで低減したとき、約2倍となった。図から示される他の有益な効果は、温度の低下と共に、成膜速度が向上することであり、これは、従来技術を考慮すると少々驚くべきことである。例えば、 $\text{N}_2\text{O} : \text{SiH}_4$ の流量比を20:13に保持したまま、成膜温度を400から130まで下げた際、成膜速度が、0.46から0.7nm/sまで向上する。

10

## 【0034】

図5において、準最適条件下において実施された実験における、 $\text{SiO}_x \text{N}_y$ 層の厚みの関数としての少数キャリア寿命 $T_{eff}$ を示す。しかしながら、この結果は、上述した最適条件にて成膜された $\text{SiO}_x \text{N}_y$ 層についてもまた妥当であると考えられる。10ナノメートルよりも厚い $\text{SiO}_x \text{N}_y$ 層についての寿命が、厚さ10ナノメートルの層の寿命と同等である一方で、 $\text{SiO}_x \text{N}_y$ 層の厚み3nmにおいて、少数キャリア寿命のピークがある。

## 【0035】

また、 $\text{SiN}_x$ の成膜条件が、 $\text{SiN}_x / \text{SiO}_x \text{N}_y$ スタックのパッシベーションの質に影響することが示された。 $\text{SiN}_x$ の成膜温度を上げると、パッシベーションの質が改善されることが見いだされた。 $\text{SiN}_x$ キャッピング層を400で成膜した時に、最も良好な少数キャリア寿命が得られ、焼成前と後の両方で、130から400までの成膜温度で、少数キャリア寿命が増大することが示された。 $\text{SiH}_4 : \text{NH}_3$ 流量比の変動が少数キャリア寿命に対して与える影響はほとんどないことが見いだされた一方で、 $\text{SiH}_4 : \text{NH}_3$ 流量比の変動は、 $\text{SiN}_x$ 層の光学特性に影響する。パッシベーションを最適化するため、キャッピング層としての $\text{SiN}_x$ は、約40nm以上の厚みを有する必要があることが見いだされた。

20

## 【0036】

図6a～6bにおいて、本発明のパッシベーションスタックを備えたシリコン太陽電池の種々の例を示す。かような太陽電池の機能性は、当業者に公知であり、したがって、ここでは、詳細な議論は行わない。以下の図面は、簡略化、概略化されて示され、また、図面中の種々の特徴は、一定の縮尺で描かれていない。同一の符号は、図中の同一または類似の特徴を示す。

30

## 【0037】

図6aにおいて、符号1は、通常、標準的なシリコン太陽電池と称される形式のシリコン太陽電池を示す。結晶シリコンウェハ2は、本明細書中、水素化された $\text{SiN}_x$ の形で開示される、水素化された誘電体の第2の層5によりキャップされた $\text{SiO}_x \text{N}_y$ の第1の層3の手段により不動態化されている。第1および第2の層3, 5の重ね合わせは、太陽電池1の前面21上で、パッシベーションおよび反射防止コーティングの組み合わせとしてふるまう。高度にドープされた薄い領域25は、シリコンウェハ2のベースドーピングと共にp-nジャンクション/ダイオードを構築するように、前面21に設けられる。高度にドープされた背面領域27に接触する一連の裏側コンタクト9が背面23に設けられている一方、一連の表側コンタクト7は、太陽電池1の表側21上の第1の層3の上に設けられる。この表側コンタクトは、焼成の前、すなわち、高度にドープされた表面領域25との接続を確立する前に設けられる。

40

## 【0038】

図6bは、 $\text{SiO}_x \text{N}_y$ の第1の層3および $\text{SiN}_x$ の第2の層5により構成されたパッシベーション/反射防止スタックが太陽電池1の両面上に設けられている、いわゆる両面受光型太陽電池1を示す。別の実施形態において、パッシベーションスタック $\text{SiN}_x$

50

/  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  の二つの層 3 , 5 は、前面側 2 1 上のみ、または背面 2 3 上のみに設けられてもよい。

【 0 0 3 9 】

図 6 cにおいて、パッシベーションスタック  $\text{SiN}_x / \text{SiO}_x\text{N}_y$  の上記二つの層 3 , 5 は、裏面パッシベーション型 (passivated emitter rear contact, PERC) 太陽電池の両方の面上に設けられた状態が図示される。他方、図 6 dにおいて、上記二つの層 3 , 5 がバックコンタクトバックジャンクション型太陽電池の両方の面上に用いられた状態が図示される。後者において、両方の極性コンタクト 7 , 9 は、太陽電池の背面 2 3 上に設けられ、通常、反対にドープされたエミッタおよびベース領域 2 9 , 2 9' の形状に従つた、互いにかみ合う電極指パターンにおいて設けられる。これらの実施形態においてもまた、パッシベーションスタック  $\text{SiN}_x / \text{SiO}_x\text{N}_y$  の上記二つの層 3 , 5 は、前面側 2 1 上のみ、または背面 2 3 上のみに設けられていてもよい。

10

【 0 0 4 0 】

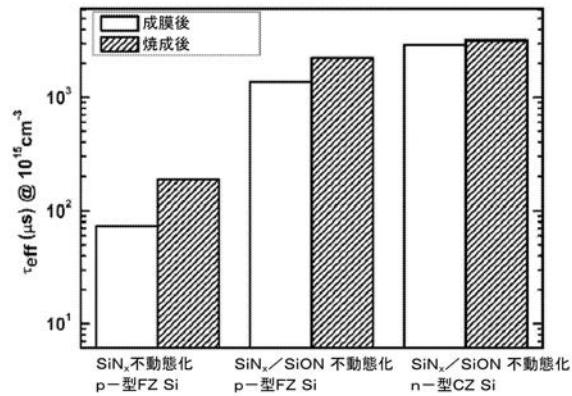
参照

- 1, S. Gatz, H. Plagwitz, P. P. Altermatt, B. Terheiden, and R. Brendel, Thermal stability of amorphous silicon/silicon nitride stacks for passivating crystalline silicon solar cells. *Appl. Phys. Lett.* 2008, 93:173502.
- 2, S. Dauwe, L. Mittlestadt, A. Metz and R. Hezel, Experimental evidence of parasitic shunting in silicon nitride rear surface passivated solar cells, *Prog. Photovoltaic Res. Appl.* 2002, 10:271.
- 3, G. Dingemans and W. M. M. Kessels, Status and prospects of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -based surface passivation schemes for silicon solar cells, *J. Vac. Sci. Technol. A* 2012, 30 (4): 040802.
- 4, YB Park, JK Kang, SW Rhee, Effect of  $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$  ratio on the properties of low-temperature silicon oxide films from remote plasma chemical vapour deposition, *Thin Solid Films* 1996, 280: 43.
- 5, B. Hallam, B. Tjahjono, S. Wenham, Effect of PECVD silicon oxynitride film composition on the surface passivation of silicon wafers, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2012, 96: 173.
- 6, A. Laades, M. Blech, H. C. Biank, C. Maier, M. Roczen, C. Leschinski, H. Strutzberg , A. Lawerenz, Fundamental study of silicon oxynitrides for photovoltaic applications, 26<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburg, Germany 5<sup>th</sup> Sep. 2011
- 7, S. Koch, C. Seidel, P. Grunow, S. Krauter, M. Schoppa, Polarization effects and Tests for Crystalline Silicone Solar Cells, 26<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburg, Germany 5<sup>th</sup> Sep. 2011

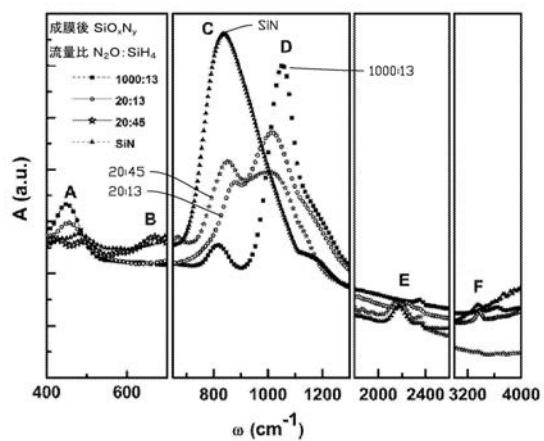
20

30

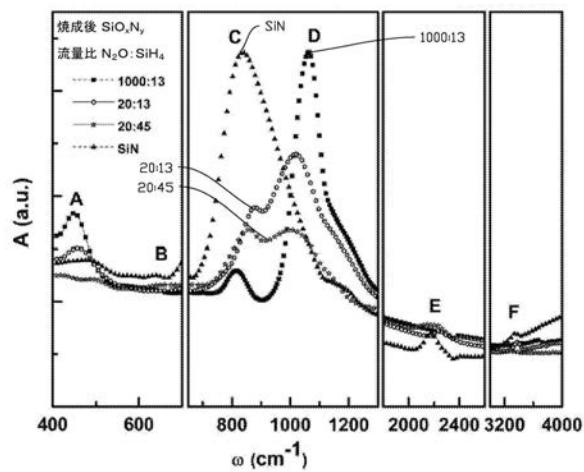
【図1】



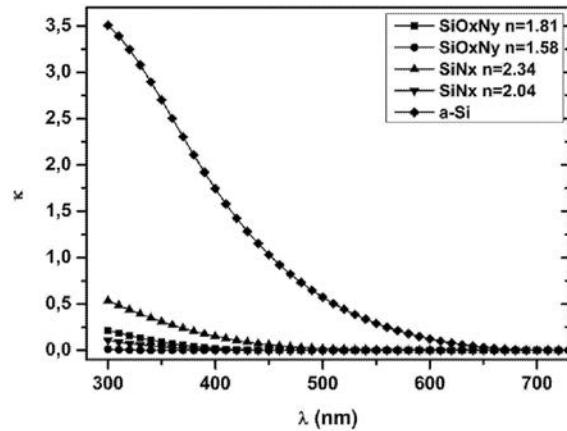
【図2 a】



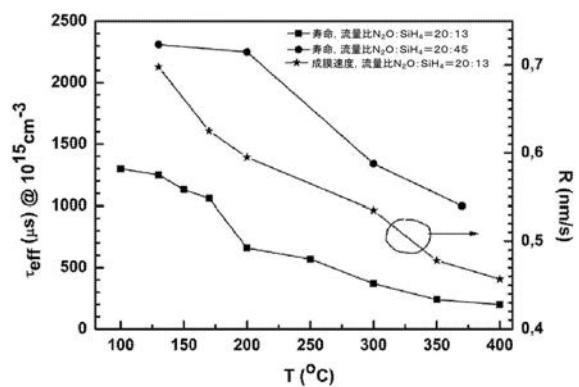
【図2 b】



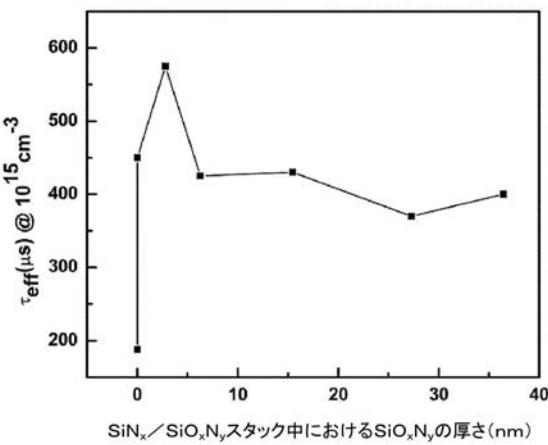
【図3】



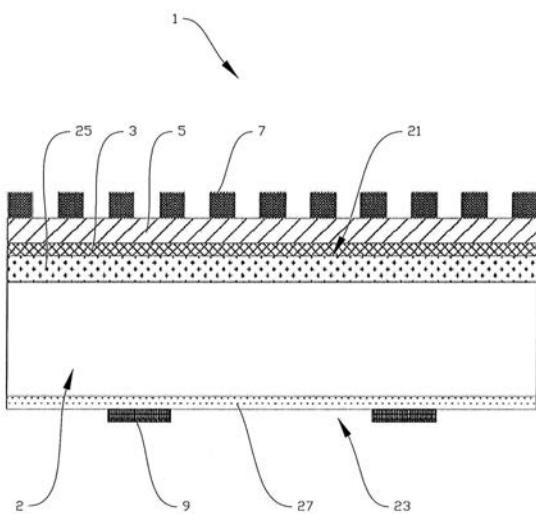
【図4】



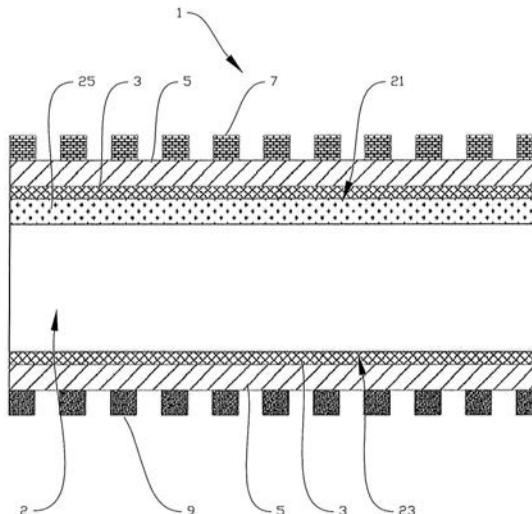
【図5】



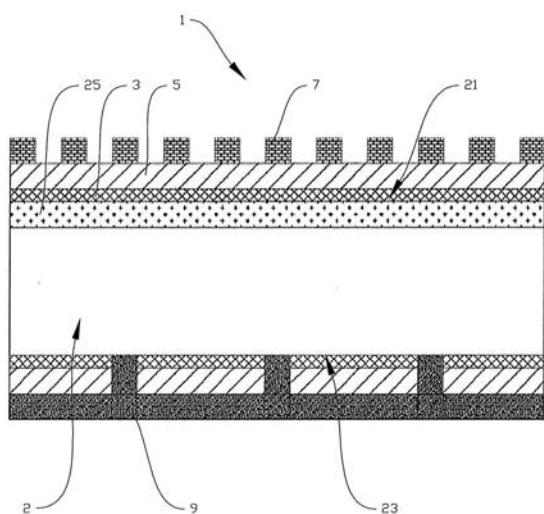
【図6 a】



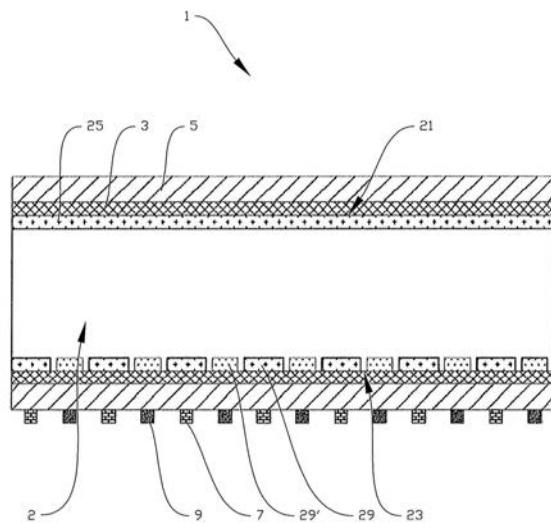
【図6 b】



【図 6 c】



【図 6 d】



## 【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT   |   | International application No.<br>PCT/NO2014/050215           |
|---|---|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER   |   |  |
| IPC: see extra sheet<br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC   |   |  |
| B. FIELDS SEARCHED<br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>IPC: H01L  |   |  |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>SE, DK, FI, NO classes as above  |   |  |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>EPO-Internal, PAJ, WPI data   |   |  |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  |   |  |
| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.  |
| A   | US 20110284068 A1 (MOSLEHI MEHRDAD M ET AL), 24 November 2011 (2011-11-24); abstract; paragraphs [0021], [0028], [0029]; claims 1, 2, 4, 6, 8, 10, 16, 20, 21, 27, 30<br>-- | 1-11   |
| A   | US 20090056800 A1 (ULYASHIN ALEXANDER ET AL), 5 March 2009 (2009-03-05); abstract; paragraphs [0022]-[0026]; claims 1, 5<br>--  | 1-11   |
| A   | EP 1304748 A2 (RWE SOLAR GMBH - (B1) SCHOTT SOLAR AG [DE]), 23 April 2003 (2003-04-23); abstract; paragraph [0008]; claims 1, 9, 10, 14, 25<br>--                           | 1-11   |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.  |   | <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. |
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> |   |  |
| Date of the actual completion of the international search<br><b>01-04-2015</b>  | Date of mailing of the international search report<br><b>01-04-2015</b>   |  |
| Name and mailing address of the ISA/SE<br>Patent- och registreringsverket<br>Box 5055<br>S-102 42 STOCKHOLM<br>Facsimile No. + 46 8 666 02 86   | Authorized officer<br><b>Rune Bengtsson</b><br>Telephone No. + 46 8 782 25 00   |  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**International application No.  
PCT/NO2014/050215

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |   |                       |
|---|---|-----------------------|
| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
| A   | GB 2185626 A (RCA CORP- (B) RCA CORP), 22 July 1987 (1987-07-22); abstract; page 1, line 104 - page 1, line 107; page 2, line 33 - page 2, line 36; page 2, line 68 - page 2, line 117; claims 10, 14<br>-- | 1-11                  |
| A   | GB 2471128 A (REC SOLAR AS), 22 December 2010 (2010-12-22); abstract; claim 1<br>--<br>-----  | 1-11                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

|  |
|--|
| International application No.<br>PCT/NO2014/050215 |
|--|

**Continuation of:** second sheet  
**International Patent Classification (IPC)**  
***H01L 31/18* (2006.01)**  
***H01L 31/0216* (2014.01)**

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
**PCT/NO2014/050215**

|    |             |    |            |    |             |    |            |
|----|-------------|----|------------|----|-------------|----|------------|
| US | 20110284068 | A1 | 24/11/2011 | EP | 2561558     | A4 | 16/04/2014 |
|    |             |    |            | KR | 20130036010 | A  | 09/04/2013 |
|    |             |    |            | KR | 20130056364 | A  | 29/05/2013 |
|    |             |    |            | KR | 101381305   | B1 | 07/04/2014 |
|    |             |    |            | WO | 2011133965  | A3 | 02/02/2012 |
| US | 20090056800 | A1 | 05/03/2009 | EP | 1872413     | A1 | 02/01/2008 |
|    |             |    |            | US | 20150068597 | A1 | 12/03/2015 |
|    |             |    |            | US | 8916768     | B2 | 23/12/2014 |
|    |             |    |            | WO | 2006110048  | A1 | 19/10/2006 |
| EP | 1304748     | A2 | 23/04/2003 | AT | 465517      | T  | 15/05/2010 |
|    |             |    |            | DE | 10152707    | A1 | 08/05/2003 |
|    |             |    |            | DE | 50214383    | D1 | 02/06/2010 |
|    |             |    |            | ES | 2344936     | T3 | 10/09/2010 |
|    |             |    |            | JP | 2003158283  | A  | 30/05/2003 |
|    |             |    |            | JP | 4020748     | B2 | 12/12/2007 |
|    |             |    |            | NO | 20025034    | A  | 22/04/2003 |
|    |             |    |            | NO | 325995      | B1 | 01/09/2008 |
|    |             |    |            | TW | 561629      | B  | 11/11/2003 |
|    |             |    |            | US | 20040081747 | A1 | 29/04/2004 |
|    |             |    |            | US | 6746709     | B2 | 08/06/2004 |
| GB | 2185626     | A  | 22/07/1987 | CA | 1259530     | A1 | 19/09/1989 |
|    |             |    |            | DE | 3700620     | A1 | 23/07/1987 |
|    |             |    |            | US | 4717631     | A  | 05/01/1988 |
| GB | 2471128     | A  | 22/12/2010 | WO | 2010147483  | A1 | 23/12/2010 |

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(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,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,D0,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,IDL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,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

(72)発明者 ハウ , ハルバード

ノルウェー , N - 0 4 7 3 オスロ , サンダカーヴェイエン 2 2 G

(72)発明者 ステンスルード , マースティン , エリック

ノルウェー , N - 2 0 2 0 スキッドスマーコルセット , テルドステン 1 0

(72)発明者 フォス , ショーン , エリック

ノルウェー , N - 2 0 2 0 スキッドスマーコルセット , テルドステン 2 1

(72)発明者 ワン , ウエンジン

中華人民共和国 , 1 0 0 0 3 7 , ベイジン ウエスト シティ ディストリクト , ユ タン ベイジ , ビルディング 1 1 4 0 7 , A 1

(72)発明者 チョウ , チュンラン

中華人民共和国 , 1 0 0 1 9 0 ベイジン , ベイエールチャオ チョンガンクン ナンバー 6

F ターム(参考) 5F058 BC11 BF07 BF23 BF29 BF30 BF37 BJ03

5F151 AA02 AA03 CB12 DA03 HA20

【要約の続き】

発明の方法により得られる結晶シリコン太陽電池デバイスもまた開示される。

【選択図】図 6 a