

WO 2018/131060 A1

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, ST, 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))

such that there is a semiconductor impurity concentration distribution in the thickness direction of the layer, and a maximum value ($C_D\text{Max}$) of the concentration distribution in the layer. The maximum value ($C_D\text{Max}$) is in the range satisfying equation (1) below, (1) $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3 \leq \text{maximum value } (C_D\text{Max}) \leq 4 \times 10^{20}/\text{cm}^3$, the position of the half value (b1) of the maximum value ($C_D\text{Max}$) is at a depth position (A1) from the surface on the light incidence side of the UV degradation preventing layer, and the depth position (A1) is in the range satisfying equation (3) below, (3) depth position (A0) of the maximum value ($C_D\text{Max}$) < ("depth position (A1)") $\leq 20 \text{ nm}$.

(57) 要約: 【課題】課題の一つは、UV光の照射履歴の影響を受けないか実質的に影響を受けにくく、使用寿命の劣化がないか実質的に劣化がない太陽電池を提供することである。【解決手段】特定条件下にあるUV劣化防止層を層構成要素の一つとして設けた太陽電池である。UV劣化防止層は、半導体極性に寄与する半導体不純物がその層厚方向に濃度分布し且つその内部に濃度分布の極大値($C_D\text{Max}$)を有するように含有されており、その層厚($d1+d2$)が2~60nmの範囲にあり、極大値($C_D\text{Max}$)は以下の範囲にあり、 $1 \times 10^{19} \text{ 個}/\text{cm}^3 \leq \text{極大値 } (C_D\text{Max}) \leq 4 \times 10^{20} \text{ 個}/\text{cm}^3 \cdots \text{式(1)}$ 極大値($C_D\text{Max}$)の半減値(b1)の位置がUV劣化防止層の光入射側の表面からの深さ位置(A1)にあり、その深さ位置(A1)が、極大値($C_D\text{Max}$)の深さ位置(A0) < ("深さ位置(A1)") $\leq 20 \text{ nm} \cdots \text{式(3)}$ の範囲にある。

明 細 書

発明の名称：太陽電池

技術分野

[0001] 本発明は、太陽電池に関するものである。

背景技術

[0002] 自然光、或は人工光を受光することで光起電力を起こして外部に電力を供給する、所謂、太陽電池は、光起電力効果（Photovoltaic effect）を利用し光エネルギーを電力に変換する電力機器であり、環境負荷軽減に優れた再生エネルギー電力機器としての期待度は益々増している。

現在一般的な太陽電池は、P型とN型の半導体を接合した構造（PN接合型太陽電池）を持った、シリコン系、化合物系の太陽電池がある（特許文献1，2）。

本願では、以後において使用される「太陽電池（Solar battery）」の語は、特に断らなければ、単一セル（単一Solar cell）の他、複数セル、セルを複数直並列接続して必要な電圧と電流が得られるようにしたパネル状の製品単体（ソーラーパネルまたはソーラーモジュール、ソーラーアレイといわれている）の何れか若しくは複数を指す意味で使用される。

一方、太陽電池内部に効率よく入射光が吸収されるような試みとして、たとえば、機械的加工法や反応性イオンエッチング法、結晶面方位に依存しないテクスチャ（微小な凹凸）構造形成法、電気化学反応法や化学エッチング法などで形成した多孔質シリコン構造をテクスチャ構造として利用する方法が提案されている（特許文献1～9）。

上記提案の何れもが、微小凹凸構造によって照射光が多重反射されることで、太陽電池内部に効率よく照射光が吸収されるように試みたものである。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平08－204220号公報

特許文献2：特開平10－078194号公報

特許文献3：特開2002－299661号公報

特許文献4：特開2008－05327号公報

特許文献5：特開2012－104733号公報

特許文献6：特開2014－033046号公報

特許文献7：特開2014－229576号公報

特許文献8：特開平05－2218469号公報

特許文献9：WO2013／186945号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、上記のように構造的にいくら工夫して照射光の利用効率を上げて発電効率（以後、光起電力発生効率と称する場合もある。或いはもう少し広い意味で光電変換効率と称する場合もある）を高めても、以下の点において課題が存在する。

即ち、太陽光には、可視光以外に紫外光（UV光）も含まれているが、このUV光、特に350nm程度以下の光波長のUV光は、エネルギーが高い（約3.5eV超）ので、UV光が太陽電池に照射されると、太陽電池内部のシリコン層表面に形成された酸化膜（自然酸化膜）の中や、酸化膜・シリコン層界面に、固定電荷や界面準位ができる。この固定電荷や界面準位は前記酸化膜中や前記界面に残存（蓄積）するため、UV光の照射履歴とともにそれらの残存量が増加する。

この様に固定電荷や界面準位が増加し続けると、シリコン層の表面下付近において光照射により発生する電子または正孔（シリコン層がP型の場合は電子、N型の場合は正孔）をシリコン層表面に移動させる内部電界が生じてくる。そうになると、光照射により発生する電子または正孔は、形成されている内部電界によりシリコン層表面に移動し、シリコン層表面に蓄積されている電子又は正孔と再結合（光発生電子は蓄積正孔と、光発生正孔は蓄積電子と）

して消滅して仕舞うので、光照射により発生する電子または正孔は発電電流に寄与しなくなる。

このため、UV光の照射履歴とともに太陽電池の発電効率の低下が進み何れ実用に耐えない太陽電池になってしまう。このことが、太陽電池の使用寿命を短命にしている。皮肉にも、このUV光の照射による太陽電池の劣化は、赤道など照射光量の多い設置場所になればなる程著しくなり、使用寿命も短命となって投資効率を悪くする。

このようなUV光による劣化を抑制する目的で、紫外線吸収剤等の耐候剤や光安定剤などを含ませた封止材で太陽電池セルを被覆して封止する技術がある。

しかし、この技術は、UV光を有効に利用して発電効率を上げるという視点からは外れるものである上に、太陽電池セルの製造工程数及びコストを増加させる要因となっている。

本願で扱うUV光としては、以下に示される。

紫外線（UV光）は、分類の仕方によって波長領域は多少異なることがあるが、分類される各波長領域の紫外線にはそれぞれ名称が以下の通りにつけられている。

- ・近紫外線（波長380～200nm）
- ・UV-A（波長380～315nm）
- ・UV-B（波長315～280nm）
- ・UV-C（波長280～200nm）
- ・遠紫外線（far UV：FUV）又は、真空紫外線（vacuum UV：VUV）（以後統一して遠紫外線という）（波長200～10nm）
- ・極紫外線若しくは極端紫外線（extreme UV，EUVまたはXUV）（波長10～1nm）但し、フォトリソグラフィやレーザー技術においては、遠紫外線（deep UV：DUV）は上記のFUVとは異なり波長300nm以下の紫外線を指す。

[0005] 本発明は、上記点に鑑み鋭意なされたものであって、その目的の一つは、

UV光の照射履歴の影響を受けないか実質的に影響を受けにくく、使用寿命の劣化がないか実質的に劣化がない太陽電池を提供することである。

本発明の別の目的は、使用劣化を起こすことなく所期の発電効率を維持できる太陽電池を提供することである。

本発明のもう一つの目的は、UV光耐性に優れとともにUV光を有効に利用して発電効率を向上させることが期待できる太陽電池を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の一つの側面は、

n型又はp型のシリコン (Si) 半導体基体、

該半導体基体の極性 (I) と反対の極性 (II) を有し前記半導体基体と半導体接合を形成している半導体層、

該半導体層上に直接設けてあり前記極性 (II) と反対の極性 (III) を有し、その層内に含有される該極性 (III) の半導体不純物の中、極性 (III) に寄与する半導体不純物がその層厚方向に濃度分布し且つその内部に濃度分布の極大値 ($C_D\text{Max}$) を有するように含有されており、その層厚 ($d1+d2$) が $2 \sim 60 \text{ nm}$ の範囲にあるUV劣化防止層、

と備え、前記極大値 ($C_D\text{Max}$) は以下の範囲にあり、

$$1 \times 10^{19} \text{ 個/cm}^3 \leq \text{極大値 } (C_D\text{Max}) \leq 4 \times 10^{20} \text{ 個/cm}^3 \quad \dots$$

式 (1)

前記極大値 ($C_D\text{Max}$) の半減値 ($b1$) の位置が前記UV劣化防止層の光入射側の表面からの深さ位置 ($A1$) にあり、その深さ位置 ($A1$) が、

前記極大値 ($C_D\text{Max}$) の深さ位置 ($A0$)

$$< (\text{「深さ位置 } (A1) \text{」}) \leq 20 \text{ nm} \quad \dots \text{ 式 (3)}$$

の範囲にあることを特徴とする太陽電池にある。

本発明のもう一つの側面は、

半導体接合を備えている光起電力発生層、

該光起電力発生層上に直接設けてあるUV劣化防止層、

とを、備えており、

前記UV劣化防止層は、その層内に半導体不純物を含有し、該半導体不純物の中、該UV劣化防止層の半導体極性に寄与する半導体不純物がその層厚方向に濃度分布し且つその内部に濃度分布の極大値 ($C_D\text{Max}$) を有するように含有されており、その層厚 ($d1+d2$) が $2 \sim 60 \text{ nm}$ の範囲にあり、前記極大値 ($C_D\text{Max}$) は以下の範囲にあり、

$$1 \times 10^{19} \text{ 個/cm}^3 \leq \text{極大値 } (C_D\text{Max}) \leq 4 \times 10^{20} \text{ 個/cm}^3 \quad \dots$$

式 (1)

前記極大値 ($C_D\text{Max}$) の半減値 ($b1$) の位置が前記UV劣化防止層の光入射側の表面からの深さ位置 ($A1$) にあり、その深さ位置 ($A1$) が、

前記極大値 ($C_D\text{Max}$) の深さ位置 ($A0$)

$$< (\text{「深さ位置 } (A1) \text{」}) \leq 20 \text{ nm} \quad \dots \text{ 式 (3)}$$

の範囲にある事の特徴とする太陽電池にある。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、UV光の照射履歴の影響を受けないか実質的に影響を受けにくく、使用寿命の劣化がないか実質的に劣化がない太陽電池を提供することが出来る。更に、使用劣化を起こすことなく所期の発電効率を維持できる太陽電池を提供することもできる。

また、別には、UV光耐性に優れとともにUV光を有効に利用して発電効率を向上させることが期待できる太陽電池を提供することもできる。

本発明のその他の特徴及び利点は、添付図面を参照とした以下の説明により明らかになるであろう。なお、添付図面においては、同じ若しくは同様の構成には、同じ参照番号を付す。

図面の簡単な説明

[0008] 添付図面は明細書に含まれ、その一部を構成し、本発明の実施の形態を示し、その記述と共に本発明の原理を説明するために用いられる。

[図1A]図 1 Aは、本発明の太陽電池の好適な実施態様例の一つの例の構成を説明するための模式的構成説明図である。

[図1B]図 1 Bは、図 1 Aに示す太陽電池の光起電力発生部中に含有される実効半導体不純物分布濃度 (C_D) の好適な例の一つを示すグラフである。

[図1C]図 1 Cは、図 1 Aに示す太陽電池の光起電力発生部中に含有される実効半導体不純物分布濃度 (C_D) の好適な例の一つを示すグラフである。

[図1D]図 1 Dは、図 1 Aに示す太陽電池の光起電力発生部中に含有される実効半導体不純物分布濃度 (C_D) の好適な例の一つを示すグラフである。

[図1E]図 1 Eは、図 1 Aに示す太陽電池の光起電力発生部中に含有される実効半導体不純物分布濃度 (C_D) の好適な例の一つを示すグラフである。

[図1F]図 1 Fは、図 1 Aに示す太陽電池の光起電力発生部中に含有される実効半導体不純物分布濃度 (C_D) の好適な例の一つを示すグラフである。

[図1G]図 1 Gは、図 1 Aに示す太陽電池の光起電力発生部中に含有される実効半導体不純物分布濃度 (C_D) の好適な例の一つを示すグラフである。

[図1H]図 1 Hは、図 1 Aに示す太陽電池の光起電力発生部中に含有される実効半導体不純物分布濃度 (C_D) の好適な例の一つを示すグラフである。

[図1I]図 1 Iは、図 1 Aに示す太陽電池の光起電力発生部中に含有される実効半導体不純物分布濃度 (C_D) の好適な例の一つを示すグラフである。

[図2]図 2は、本発明の太陽電池の好適な実施態様例のもう一つの例の構成を説明するための模式的構成説明図である。

[図2A]図 2 Aは、図 2に示す太陽電池の模式的上面図である。

[図2B]図 2 Bは、本発明の太陽電池の好適な実施態様例の更にもう一つの例

の構成を説明するための模式的構成説明図である。

[図3]図3は、本発明の実施例の分光感度特性の一例を示すグラフである。

[図4]図4は、比較例の分光感度特性の一例を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0009] 図1Aに示される太陽電池100は、基体101、光起電力発生部100a、中間層113、パッシベーション層114を備えている。

光起電力発生部100aは、光起電力発生層102、UV（紫外線）劣化防止層109を備えている。

光起電力発生層102は、半導体で構成される層領域(1)103、層領域(2)104で構成されている。

層領域(1)103、層領域(2)104には、半導体不純物が含有されて所定の半導体極性が付与されている。

例えば、層領域(1)103がn型極性の場合、層領域(2)104はp型極性とされるのが好適な典型例の一例である。

本願において、層領域がn型極性或いはp型極性ということの技術的意味は、層領域の半導体極性に寄与する量（実効半導体不純物含有量）のn型或いはp型の半導体不純物が含有されて層領域がn型或いはp型の半導体極性が付与されていることをいう。

UV劣化防止層109は、層領域(3)110及び層領域(4)111で構成され、且つ、半導体不純物が含有されて所定の半導体極性が付与されている。UV劣化防止層109中に含有されている半導体不純物は、UV劣化防止層109の層厚方向（UV劣化防止層109の上部表面107からの層深さ方向）に濃度分布して含有されている。この場合の濃度分布は、UV劣化防止層109の半導体極性に寄与する半導体不純物の濃度（以後、「実効半導体不純物濃度」ということもある）の分布（以後、「実効半導体不純物濃度分布」ということもある）を意味する。そして、以後、表面107からの深さ(D)における実効半導体不純物濃度を実効半導体不純物分布濃度(C_D)ということもある。

本発明においては、この実効半導体不純物濃度分布を以後の説明のよう
 することで太陽電池 100 の紫外線被爆による光起電力発生力の劣化を効果
 的に防止若しくは実質的に防止することが出来る。

本発明においては、層領域 (4) 111 は、層の深さ方向に高濃度の実効
 半導体不純物濃度 (C_D) の領域を備え、且つ実効半導体不純物分布濃度 (C_D) の極大値 (C_{DMax}) が設けられている。即ち、図 1 B に図示するように層
 領域 (4) 111 内の極大値位置 108 に、実効半導体不純物分布濃度 (C_D) の極大値 (C_{DMax}) が設けられている。

極大値 (C_{DMax}) 及び極大値 (C_{DMax}) の位置する深さ (D_{max}) (=「位置
 A0 の深さ」) の数値範囲は、太陽電池 100 が紫外線被爆履歴による光起電
 力発生力の劣化を最大限に防止するのに重要な技術的ファクターである。

本発明において、好ましい極大値 (C_{DMax}) 及び深さ (D_{max}) は、以下の
 数値範囲にある事が望ましい。

$$[0010] \quad 1 \times 10^{19} \text{個/cm}^3 \leq \text{極大値} (C_{DMax}) \leq 4 \times 10^{20} \text{個/cm}^3 \quad \cdots \text{式} \\ (1)$$

[0011] 極大値 (C_{DMax}) を式 (1) の範囲とすることで、太陽電池内部のシリコ
 ン層表面に形成された酸化膜 (自然酸化膜) の中や、酸化膜・シリコン層界
 面に UV 光の照射によって固定電荷や界面準位が生成されたとしても、層領域
 (4) 111 中のキャリアないし不純物イオンによって、固定電荷との電気
 力線を結合することができるために実質的に内部電界に変化を生じさせるこ
 とがなく、また界面準位が再結合中心とならないように不活性にすることが
 出来る。極大値 (C_{DMax}) が式 (1) の範囲を外れると、上記の効果が効果
 的に得られ難くなるので好ましくない。

$$[0012] \quad 0 < \text{深さ} (D_{max}) \leq 4 \text{ nm} \quad \cdots \text{式} (2)$$

[0013] 極大値 (C_{DMax}) の位置 A0 (=「深さ (D_{max})」) の範囲を式 (2) の範
 囲とすることで、UV 光に対する発電効率を向上させることが出来る。

極大値 (C_{DMax}) の位置 A0 (=「深さ (D_{max})」) が、4 nm を超えると、
 極大値の位置よりもシリコン表面に近い側で光電変換した光電荷は光起電力

発生層 102 へ到達しづらくなる。即ち、シリコン層における侵入長が短い紫外 (UV) 光の照射によって発生する光電荷が再結合によって消滅してしまう確率が高まるため光電変換した光電荷が光起電力の発生に寄与しにくくなるために発電効率の低下傾向が見受けられるようになる。

[0014] 層領域 (4) 111 の層厚 (d1) (nm) は、

(「位置 (A0) の深さ D (A0)」 108 または「深さ (Dmax)」)

$< d1 = (\text{「位置 (A1) の深さ } D(A1)\text{」}) \leq 20 \text{ nm} \dots \text{式 (3)}$

『ただし、「位置 (A1) の深さ D(A1)」とは、実効不純物分布濃度 (C_D) が、極大値 (C_{DMax}) の $1/2$ になる位置の深さと定義される。』

とされるのが好ましい。

[0015] 層厚 (d1) を上記の範囲とすることで、層領域 (4) 111 に含まれる実効不純物の総数が UV 光の照射によって生成される固定電荷数および界面準位数よりも大きくすることが出来る。

層厚 (d1) が、20 nm を超えると、UV 光の照射によって生成される固定電荷および界面準位によって内部電界が変化し、発電効率が低下することとなり好ましくない。

[0016] UV 劣化防止層 109 の層厚 (d1+d2) は、以下の範囲とするのが好ましい。

$2 \text{ nm} \leq (d1+d2) \leq 60 \text{ nm} \dots \text{式 (4)}$

[0017] 層厚 (d1+d2) が 2 nm 未満となると、層領域 (4) に含まれる実効不純物の総数が UV 光の照射によって生成される固定電荷数および界面準位数よりも少なくなることで発電効率が低下してしまうこととなり、また 60 nm を超えると PN 接合によって形成される空乏層による内部電界がシリコン表面近くに形成されづらくなるため光電荷を光起電力発生層へ輸送しづらくなり好ましく

はない。

尚、図 1 A に示す太陽電池 100 では、外部に電力を取り出すための電極（例えば、受光面電極、裏面電極）は省略されている。

UV劣化防止層 109 上に更に別の層を設ける場合に、該別の層を直接 UV劣化防止層 109 上に設けると、場合によっては UV劣化防止層 109 と該別の層との界面若しくは該界面の UV劣化防止層 109 側付近に表面準位若しくはローカル準位が形成され、発電効率を低下させる原因になる。この点を避けるために中間層 113 を適切な材料を用いて適切な製法と条件で形成する。

また、中間層 112 は、上記の目的で設けるほか反射防止機能を持たせて反射防止膜とすることもできる。

被覆層あるいは封止層と呼ばれる表面層 113 は、例えば、太陽電池 100 に耐水性、耐降雨性、耐汚染性などを持たせて発電能力を低下させないようにして耐用年数の低減防止をする目的で設けられる。

[0018] 図 1 B に、光起電力発生部 100 a 中に含有される半導体不純物の実効分布濃度（「実効半導体不純物分布濃度（ C_D ）」）の好適な例の一つを示す。図 1 B において、横軸は、表面 107 から深さ、縦軸は、実効半導体不純物分布濃度（ C_D ）の対数表示である。

以後の図 1 C～図 1 I における横軸、縦軸も同様である。

図 1 B に示される半導体不純物の実効分布濃度の曲線は、3つのピーク（「 $P_{\max}(1)$ 、 $P_{\max}(2)$ 、 $P_{\max}(3)$ 」）を有し、ピークごとに3つの領域に分けることが出来る。

図 1 B に明示す太陽電池 100 は、層領域（1）103、層領域（2）104、UV劣化防止層 109 の3領域を備えており、各領域において、実効半導体不純物分布濃度（ C_D ）の極大値（ピーク）が設けられている。即ち、層領域（1）103 においては深さ D1 の位置に、層領域（1）103 においては深さ D2 の位置に、UV劣化防止層 109 においては深さ 108 の位置にそれぞれ極大値（ピーク）が設けられた実効半導体不純物分布濃度（ C_D ）

)を備えた太陽電池100とされている。

図1Bに示す実効半導体不純物分布濃度(C_D)の曲線は、位置(点)B1(「座標表示で示せば(B1,0)」),C1(「座標表示で示せば(C1,0)」)において変曲点を有している。

層領域(1)103と層領域(2)104、層領域(2)104とUV劣化防止層109との接触面には、半導体接合105(1)、105(2)がそれぞれ形成されている。

本発明において特に技術的に重要なのは、UV劣化防止層109における半導体不純物の実効分布濃度の曲線の形状と横軸・縦軸の値である。

[0019] 本発明に目的を効果的に達成するには、我々発明者のデバイス作成とデバイス特性の測定・検証・シミュレーションとする一連の多くの実験の結果から帰納法的に導きだされた結果によれば、UV劣化防止層109中のピーク $P_{max}(3)$ (極大点)は、表面107を基準にして、UV劣化防止層109の層内4nmまでの層厚内にあり、且つその値(「ピーク値」若しくは「極大値」ということもある)は、少なくとも 1×10^{19} 個/cm³であることが好ましいものである。上限は、 4×10^{20} 個/cm³であるのが好ましい。然も、ピーク $P_{max}(3)$ から左側(「層領域(2)104」側)における半導体不純物の実効分布濃度の曲線は急峻に減少していることが好ましい。

[0020] 本願の発明者らの多くの実験結果から、表面107からのピーク位置をA0(108)とすると、より好ましくは、表面107から深さ位置A1において、少なくとも極大値(C_{DMax})の半減値(個/cm³)に減少しているのが望ましいことが分かった。即ち、図1Bの例で説明すれば、深さ位置A1において、

$$b1 = \text{極大値}(C_{DMax}) \text{の半減値(個/cm}^3\text{)} \cdots \text{式(5)}$$

であることが好ましい。

[0021] 深さ位置A1としては、ピーク $P_{max}(3)$ をできる限り表面107近傍に設けることが技術的に重要であることが実験結果ら分かっている。

そのために本発明においては、好ましくは、式（３）を満足するように設計されるのが望ましい。

深さ位置A1が、深さ位置（A0）１０８以下になる（「ピークPmax（３）」が「層領域（４）１１１」内に存在しない）と層領域（４）１１１に含まれる実効不純物総数がUV光の照射によって生成される固定電荷数および界面準位数よりも少なくなることによって発電効率が低下してしまうこととなる。２０nmを超えると実効半導体不純物分布濃度（ C_D ）の深さ方向の変化によって発生する内部電界が小さくなるため侵入長の短いUV光によって発生する光電荷を光起電力発生層へ輸送しづらくなる。いずれにしても深さ位置（A1）が式（３）に範囲を外れるのは本発明においては好ましくない。

図１Ｂの例においては、例えば、層領域１０３がn型であれば、層領域１０４はp型であり、層領域１０９はn型である。本発明の場合、各層領域のこのn型、p型を入れ替えた極性にしても差し支えないことは容易に想到でき、本発明の範疇である。

図１Ｂの例においては、層領域１０３、１０４の場合も表面１０７からの深さ位置（D1）１０６（１）、深さ位置（D2）１０６（２）に、それぞれ濃度分布曲線にピークPmax(1)、Pmax(2)が設けられている。

[0022] 図１Ｃの例の場合は、層領域１０３に於ける半導体不純物の実効濃度分布が、略フラットになっている以外は、図１Ｂの場合と実質的に同じである。

図１Ｄの場合は、層領域（４）１１１に於ける半導体不純物の実効濃度分布が図示のごとく異なる以外は図１Ｃの場合と実質的に同じである。

図１Ｂ、図１Ｃの場合は、ピークPmax(3)の図での左側の半導体不純物の実効分布濃度曲線は減少傾向のまま縦軸に至っているが、図１Ｄの場合は、一旦減少して極小点Pmin(3)に達した後に再び増加して縦軸上にある点a1に至っている。点a1の分布濃度値は、ピークPmax(3)の分布濃度値と同じか若しくは大きな値である。

[0023] 図１Ｅには、好適な例のもう一つが示される。

図１Ｅは、UV劣化防止層１０９に於ける分布濃度曲線が異なる以外は、図

1 D の場合と実質的に同じである。

図 1 E の場合、一旦減少して極小点 $P_{min}(3)$ に達した後に再び増加して縦軸上にある点 $a1$ に至っている。点 $a1$ の分布濃度値は、ピーク $P_{max}(3)$ の分布濃度値と同じか若しくは大きな値である。

[0024] 図 1 F には、もう一つ別な好適な例が示される。

図 1 F に示される太陽電池 100 F の実効半導体不純物分布濃度 (C_D) の曲線は、図 1 C の場合の実効半導体不純物分布濃度 (C_D) の曲線とは、以下の点で異なっている。

即ち、図 1 F に示す太陽電池の実効半導体不純物分布濃度 (C_D) の曲線は、図 1 C の場合と同様に 3 つの変曲点を有するが、位置 B1 にある変曲点は、横軸上になく、座標点 ($B1, y1$) に設けられている。層領域 (1) 103、層領域 (2) 104、UV 劣化防止層 109 の半導体極性は、図示のごとく、 $n/p/p$ か若しくは $p/n/n$ である。

[0025] 図 1 G には、更にもう一つ別な好適な例が示される。

図 1 G に示される太陽電池 100 G の実効半導体不純物分布濃度 (C_D) の曲線は、図 1 F の場合の実効半導体不純物分布濃度 (C_D) の曲線とは、以下の点で異なっている。

即ち、図 1 G に示す太陽電池の実効半導体不純物分布濃度 (C_D) の曲線は、図 1 F の場合と異なり、変曲点一つしか有さないか若しくは実質的に一つしか有さない。

層領域 (2) 104 と UV 劣化防止層 109 との境界では、実効半導体不純物分布濃度 (C_D) の曲線は、連続的に変化している。そして層領域 (2) 104 と UV 劣化防止層 109 との半導体極性は同極性である。即ち、図 1 G に示す太陽電池は、太陽光の入射側と反対側から $n/p/p$ か $p/n/n$ の半導体極性の層構造を有している。

[0026] 図 1 H には、更にもう一つ別な好適な例が示される。

図 1 H に示される太陽電池 100 H の実効半導体不純物分布濃度 (C_D) の曲線の UV 劣化防止層 109 の部分において、図 1 E の場合の様に、極大ピーク

ク $P_{\max}(3)$ と極小ピーク $P_{\min}(3)$ を有している以外は、図1Gの場合と実質的に同じである。

[0027] 図1Iには、更にもう一つ別な好適な例が示される。

図1Iに示される太陽電池100Iの実効半導体不純物分布濃度(CD)の曲線のUV劣化防止層109の部分において、図1Dの場合の様に、極大ピーク $P_{\max}(3)$ と極小ピーク $P_{\min}(3)$ を有している以外は、図1Gの場合と実質的に同じである。

[0028] 図2には、本発明の好適な実施態様例のもう一つが示される。

図2には太陽電池200の構造が模式的に示される。

図2に示す太陽電池100は、光照射側の層構造が鋸状、ピラミット状、或いは波状の凹凸構造を有している。この様な凹凸構造を設けることで多重反射効果により照射光を太陽電池200内に効率よく取り込むことが出来る。

太陽電池200は、結晶性半導体部201を備えている。結晶性半導体部201は、単結晶、多結晶、マイクロ／ナノ結晶の何れかのシリコン(Si)半導体材料などの半導体材料で構成されるが、好ましくは単結晶のシリコン(Si)半導体材料で構成されるのが望ましい。

結晶性半導体部201は、光起電力発生層202とUV劣化防止層205、裏面高濃度層207を内部に有している。

光起電力発生層202は、層領域(1)203と層領域(2)204を有している。層領域(1)203と層領域(2)204との接触面には半導体接合が形成されている。この半導体接合は、例えば、層領域(1)203と層領域(2)204の何れか一方をある半導体極性とし、他方を該極性と異なる半導体極性とすることで形成される。具体的には、層領域(1)203と層領域(2)204の何れか一方をP型とし他方をN型とする。

結晶性半導体部201は、光照射側(図の上側)に、反射防止層206と受光面電極208、光照射側と反対側(図の下側)に裏面電極209を備えている。

裏面高濃度層 207 は、層領域 (1) 203 と裏面電極 209 と間の電氣的抵抗を可能な限り小さくするか或いは実質的になくし、光起電力の取り出しを可能な限り効率よく行うために設けられる。その目的のために、裏面高濃度層 207 には、所望の半導体極性の半導体不純物が高濃度に含有される。具体的には、例えば、結晶性半導体部 201 が Si 半導体材料で構成される場合は、P⁺型又はN⁺型のSi半導体材料で構成される。

同様な目的で設けられるのが、受光面電極 208 の下部に設けられる上面高濃度層 210 である。

裏面電極 209 は、例えば、アルミニウム (Al) など構成される。

太陽電池 200 では、UV劣化防止層 205 は、遮光される受光面電極 208 の下部には設けられていないが、製造の効率の点で、遮光される受光面電極 208 の下部に設けても差し支えない。

UV劣化防止層 205 中の半導体不純物の濃度分布は、図 1 B 乃至図 1 I で示した濃度分布曲線の何れかのパターンが採用される。

[0029] 図 2 A は、太陽電池 200 の上面 (図 2 の上方側から見た面) を模式的に示したものである。

受光面電極 208 は、太陽電池 200 の周囲と入射面 211 の周囲に図示のように受光面電極 208 の表面 212 が光照射側になるように配されている。受光面電極 208 は、例えば、銀 (Ag) など構成される。

[0030] 図 2 B には、図 2 に示す太陽電池 200 の変形例として本発明の好適な実施態様例のもう一つが示される。

図 2 B に示す太陽電池 200 B は、その層構造と実効半導体不純物分布濃度 (C_D) の曲線が、図 1 G 乃至図 1 I に示す太陽電池の場合と類似している。

[0031] 次に本発明に係る太陽電池の典型的な製造例の一つを具合的に記述する。

以下は図 1 F に実効濃度分布を示す p+pn 型素子構造を有する本発明の太陽電池の主要部の好適な製造例である。

素子構造の極性が逆極性であっても本発明の範疇に入ることは、当該技術

分野においては当然のことである。

本発明の太陽電池は、通常の半導体製造技術で形成する事が出来る。従って、以下の工程での説明では当該分野の技術者のにとって自明のことは省略し要点を簡略に記載することにする。

[0032] ・工程（１）：Siウエハ（半導体基体）を準備する。ここではn型の不純物濃度が $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ のn型Siウエハを用意する。

Siウエハの不純物濃度は低濃度であるほど長光波長帯域の感度が高くなるため好適であるが、 $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ 以外の不純物濃度を用いても良いことは断るまでもない。また、p型のSiウエハを用いても良い。

・工程（２）：半導体基体(n型Siウエハ)表面に7nmの SiO_2 膜を形成する。ここでは 750°C の水分酸化を行うが、化学気相成長法を用いても良い。

また、この工程に先立ち、入射光の反射を抑えるための表面テクスチャ構造を、ウェットエッチング工程等を用いて形成しても良い。

・工程（３）：埋め込みp型の半導体領域を形成するためのイオン注入を行う。

イオン注入条件は、イオン種を B^+ とし、注入エネルギー 20keV 、ドーズ $4 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ とする。

・工程（４）：工程（４）で注入した不純物原子を活性化するために、熱処理を行う。

ここでは、窒素雰囲気において 1000°C の熱処理を5秒間行う。

・工程（５）：UV劣化阻止層を形成するためのイオン注入を行う。

イオン注入条件は、イオン種を BF_2^+ とし、注入エネルギー 8keV 、ドーズ $8.0 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ とする。

・工程（６）：配線層間絶縁膜を形成するここでは、化学気相成長法を用いて 300nm の SiO_2 膜を形成する。

・工程（７）：埋め込みp型の半導体領域と配線を接続するためのコンタクトホールを開口する。

ここでは、ウェットエッチングによって配線層間絶縁膜をエッチングする。

・工程（８）：コンタクトホール開口領域に p^+ 半導体層を形成するためのイオン注入を行う。

ここでは、イオン種を BF_2^+ とし、エネルギー35keV、ドーズ $3.0 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ とする。

・工程（９）：工程（５）および工程（８）で注入した不純物原子を活性化するために、熱処理を行う。ここでは、窒素雰囲気において950℃の熱処理を1秒間行う。

・工程（１０）：Al配線を形成するために、500nm厚のAl膜を、スパッタ法を用いて成膜する。

・工程（１１）：Al配線を形成するために、ドライエッチングによってAlの一部の領域をエッチングしパターニングする。

・工程（１２）：Siウエハ裏面に基体と接続するためのAl電極を形成する。

[0033] 上記の様にして作成される本発明の太陽電池は、200～1100nmの光波長帯域に対して高い感度を有し、特に200～900nmの光波長帯域に対しては理想的な量子効率を有し、さらに、超高压水銀ランプを光源に用いた強い紫外光を照射したとしても感度の劣化が起こらないことが判明している。

図３は本発明に係る太陽電池の受光感度の一典型例を示すグラフである

実施例および比較例

[0034] 以下に、本発明における実施例と比較例を示す。

以下に記述する実施例は本発明に関わる典型的な例であるが、本発明を一義的に限定するものではなく、本発明の優位性を示すものである。

前記工程（５）のドーズ条件のみ変化させた試料（１）～（４）を作成した。試料（１）（本例１）では、ドーズを $2.0 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ とし、試料（２）（本例２）では、ドーズを $8.0 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ とし、試料（３）（比較例１）では、ドーズを $1.0 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ とし、試料（４）（比較例２）では、ドーズを $1.6 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ とした。

他の工程の条件は前記したものと同一である。作成した試料の $C_D \text{Max}$ は、試料（１）では $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 、試料（２）では $4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 、試料（３）では 5×10

18cm^{-3} , 試料(4)では $8\times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ であった。

また、試料(1)～(4)共に、 A_0 は2nm, A_1 は8nmであり、試料(1)～(4)のいずれも式(3)の条件は満たしていた。試料(1)は式(1)の下限を満たし、試料(2)は式(2)の上限を満たし、試料(3)は式(1)の下限を満たさず、試料(4)は式(1)の上限を満たしていなかった。

更なる比較のために、試料(5)(比較例3)を作成した。試料(5)では前記工程(5)において、イオン種を BF_2^+ とし、注入エネルギー25keV, ドーズ $3.0\times 10^{13}\text{cm}^{-2}$ とした。

作成した試料(5)においては、 $C_D\text{Max}$ は $1\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$, A_1 は25nmであり、式(1)の条件は満たすものの、式(3)の条件は満たしていなかった。

試料(1)および(2)は図3と同等の特性を得た。一方、試料(3)においては、初期特性は図3と同等の特性を得たものの、紫外光を照射した後の紫外光帯域における感度の劣化が大きく、好適な特性が得られなかった。また試料(4)においては、固溶度以上の不純物が導入された結果、暗電流が高く好適な特性が得られなかった。また、試料(5)においては、初期特性は図3と同等の特性を得たものの、紫外光を照射した後の紫外光帯域における感度の劣化が大きく、好適な特性が得られなかった。

[0035] 次に、また比較として本発明に係るUV劣化層を有さない太陽電池の製造例および受光感度の特性について記述する。

・工程(1A): Siウエハ(半導体基体)を準備する。ここではp型の不純物濃度が $1\times 10^{14}\text{cm}^{-3}$ のp型Siウエハを用意する。

・工程(2A): 半導体基体(p型Siウエハ)表面を大気中に曝露することで1nm程度の自然酸化膜を形成する。また、この工程に先立ち、入射光の反射を抑えるための表面テクスチャ構造を、ウェットエッチング工程を用いて形成する。

・工程(3A): 光起電力発生層の形成のためにp型の半導体基体とpn接合を形成するためn型の半導体領域を形成するためのイオン注入を行う。

イオン注入条件は、イオン種を As^+ とし、注入エネルギー35keV, ドーズ 3×10^{15}

cm⁻²とする。

・工程（４Ａ）：工程（３Ａ）で注入した不純物原子を活性化するために、熱処理を行う。

ここでは、窒素雰囲気において1000℃の熱処理を5秒間行う。

・工程（５Ａ）：Al配線を形成するために、500nm厚のAlを、スパッタ法を用いて成膜する。

・工程（６Ａ）：Al配線を形成するために、ドライエッチングによってAlの一部の領域をエッチングしパターンニングする。

・工程（７Ａ）：Siウェハ裏面に基体と接続するためのAl電極を形成する。

[0036] 図４は上記工程で作成した太陽電池（比較試料４）の受光感度の一例を示すグラフである。作成初期から光波長450nm以下の波長帯域において理想的な感度特性を下回っている。これは特に侵入長が短い光波長によって発生した光電荷を効率よく光起電力発生層に輸送する内部電界がないためである。また、超高圧水銀ランプを照射した後では380nm以下の光波長帯域における感度が大幅に劣化し、また、600nm以下の波長帯域においても初期特性から感度が劣化した。結果として太陽光の発電効率が初期値と比べて８％程度劣化した。

[0037] 以上、図１Ａ乃至図３を用いて説明した本発明の実施態様の好適な例のいくつかとそれらの変形例は、何れも優れた太陽電池であることが示されたが、本発明はこれらに限定され得るものではないことはこれまでの記述から明白である。

[0038] 本発明は上記実施の形態に制限されるものではなく、本発明の精神及び範囲から離脱することなく、様々な変更及び変形が可能である。従って、本発明の範囲を公にするために、以下の請求項を添付する。

符号の説明

[0039] １００，２００，２００Ｂ・・・太陽電池

１００a・・・光起電力発生部

１０２，２０２，２０２Ｂ・・・光起電力発生層

103, 203, 203B . . . 層領域 (1)
104, 204、204B . . . 層領域 (2)
105 (1), 105 (2) . . . 半導体接合
106 (1), 106 (2) . . . 濃度分布曲線のピーク位置
107 . . . 表面
108 . . . 極大値位置
109, 205, 205B . . . UV劣化防止層
110 . . . 層領域 (3)
111 . . . 層領域 (4)
112 . . . 中間層
113 . . . 表面層
201, 201B . . . 結晶性半導体部
206, 206B . . . 反射防止膜
207, 207B . . . 裏面高濃度層
208, 208B . . . 受光面電極
209, 209B . . . 裏面電極
210、210B . . . 上面高濃度層
211、211B . . . 入射面
212、212B . . . 電極の表面

請求の範囲

[請求項1]

n型又はp型のシリコン（Si）半導体基体、
 該半導体基体の極性（I）と反対の極性（II）を有し前記半導体基体
 と半導体接合を形成している半導体層、
 該半導体層上に直接設けてあり前記極性（II）と反対の極性（III）
 を有し、
 その層内に含有される該極性（III）の半導体不純物の中、極性（III）
 ）に寄与する半導体不純物がその層厚方向に濃度分布し且つその内部
 に濃度分布の極大値（ $C_D\text{Max}$ ）を有するように含有されており、その
 層厚（ $d1+d2$ ）が 2 ～ 6 0 nm の範囲にあるUV劣化防止層、と備
 え、前記極大値（ $C_D\text{Max}$ ）は以下の範囲にあり、

$$1 \times 10^{19} \text{個}/\text{cm}^3 \leq \text{極大値} (C_D\text{Max}) \leq 4 \times 10^{20} \text{個}/\text{cm}^3$$

・・・式（1）

前記極大値（ $C_D\text{Max}$ ）の半減値（ $b1$ ）の位置が前記UV劣化防止層の
 光入射側の表面からの深さ位置（ $A1$ ）にあり、その深さ位置（ $A1$ ）が
 、

$$\text{前記極大値} (C_D\text{Max}) \text{の深さ位置} (A0) < (\text{「深さ位置} (A1)\text{」}) \leq 20 \text{ nm} \cdots \text{式} (3)$$

の範囲にあることを特徴とする太陽電池。

[請求項2]

半導体接合を備えている光起電力発生層、
 該光起電力発生層上に直接設けてあるUV劣化防止層、
 とを、備えており、
 前記UV劣化防止層は、その層内に半導体不純物を含有し、該半導体
 不純物の中、該UV劣化防止層の半導体極性に寄与する半導体不純物

がその層厚方向に濃度分布し且つその内部に濃度分布の極大値（ $C_D \text{Max}$ ）を有するように含有されており、その層厚（ $d1+d2$ ）が2～60 nmの範囲にあり、前記極大値（ $C_D \text{Max}$ ）は以下の範囲にあり、

$$1 \times 10^{19} \text{個/cm}^3 \leq \text{極大値} (C_D \text{Max}) \leq 4 \times 10^{20} \text{個/cm}^3$$

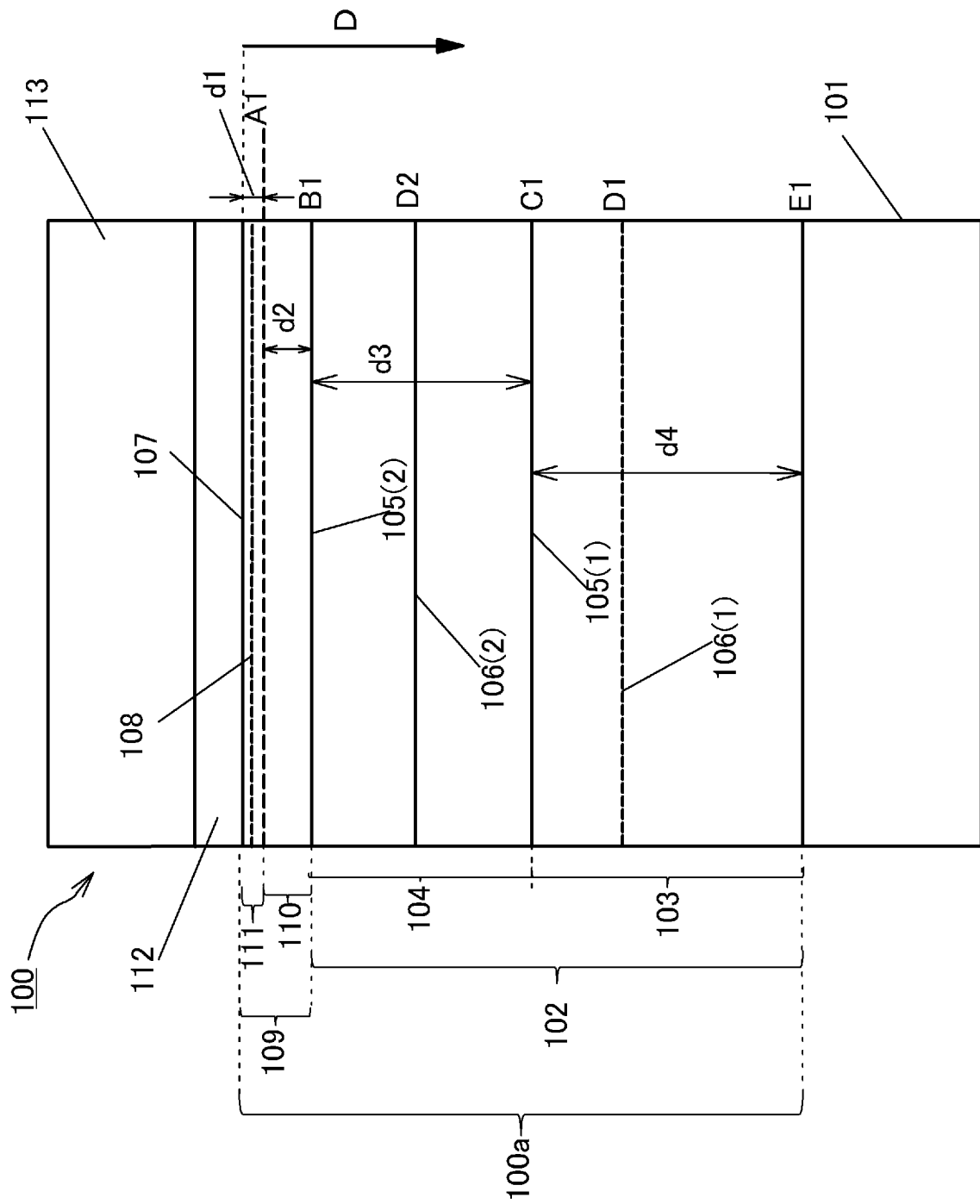
・・・式（1）

前記極大値（ $C_D \text{Max}$ ）の半減値（ $b1$ ）の位置が前記UV劣化防止層の光入射側の表面からの深さ位置（ $A1$ ）にあり、その深さ位置（ $A1$ ）が、

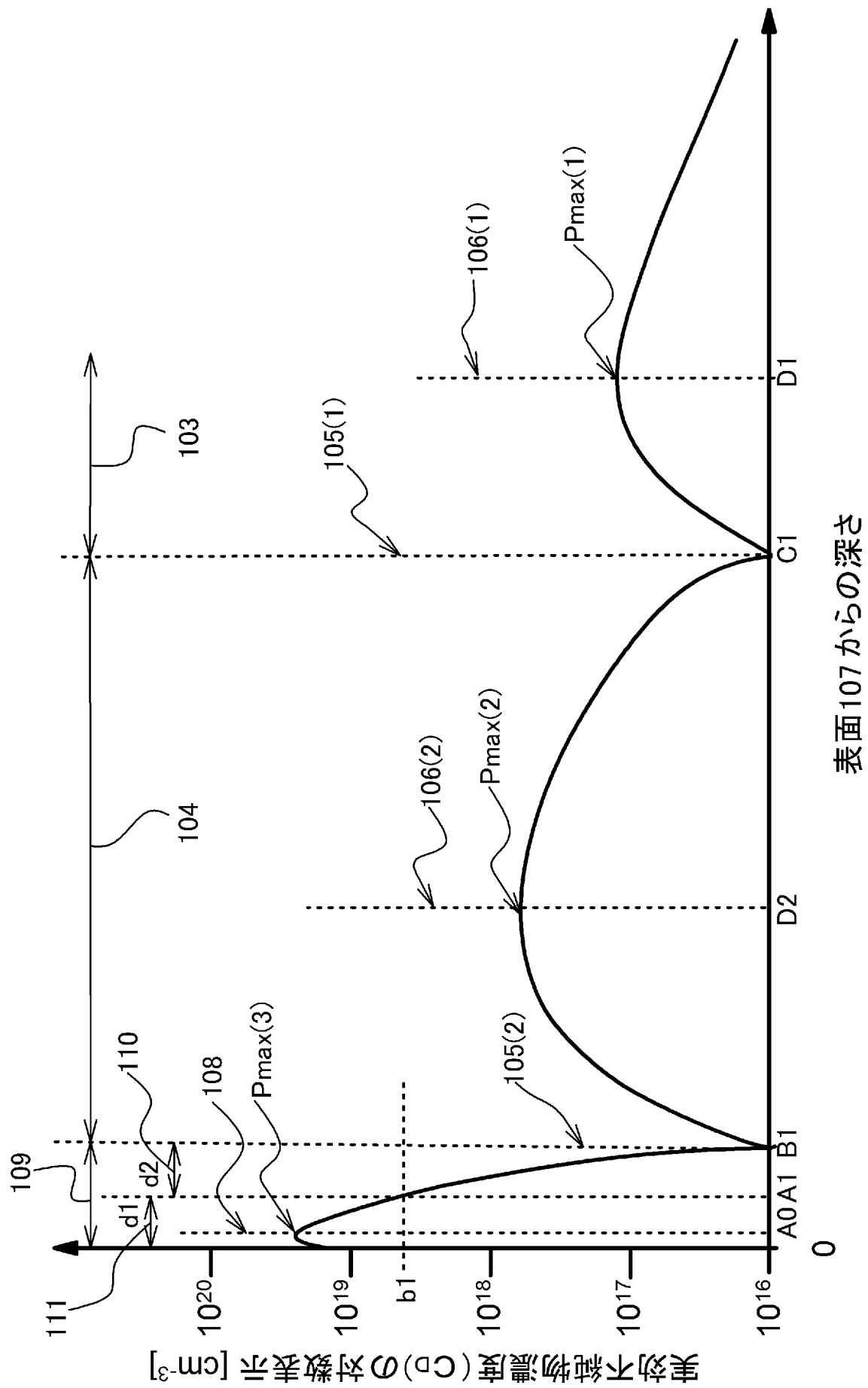
$$\text{前記極大値} (C_D \text{Max}) \text{の深さ位置} (A0) < (\text{「深さ位置} (A1) \text{」}) \leq 20 \text{ nm} \cdots \text{式} (3)$$

の範囲にあることを特徴とする太陽電池。

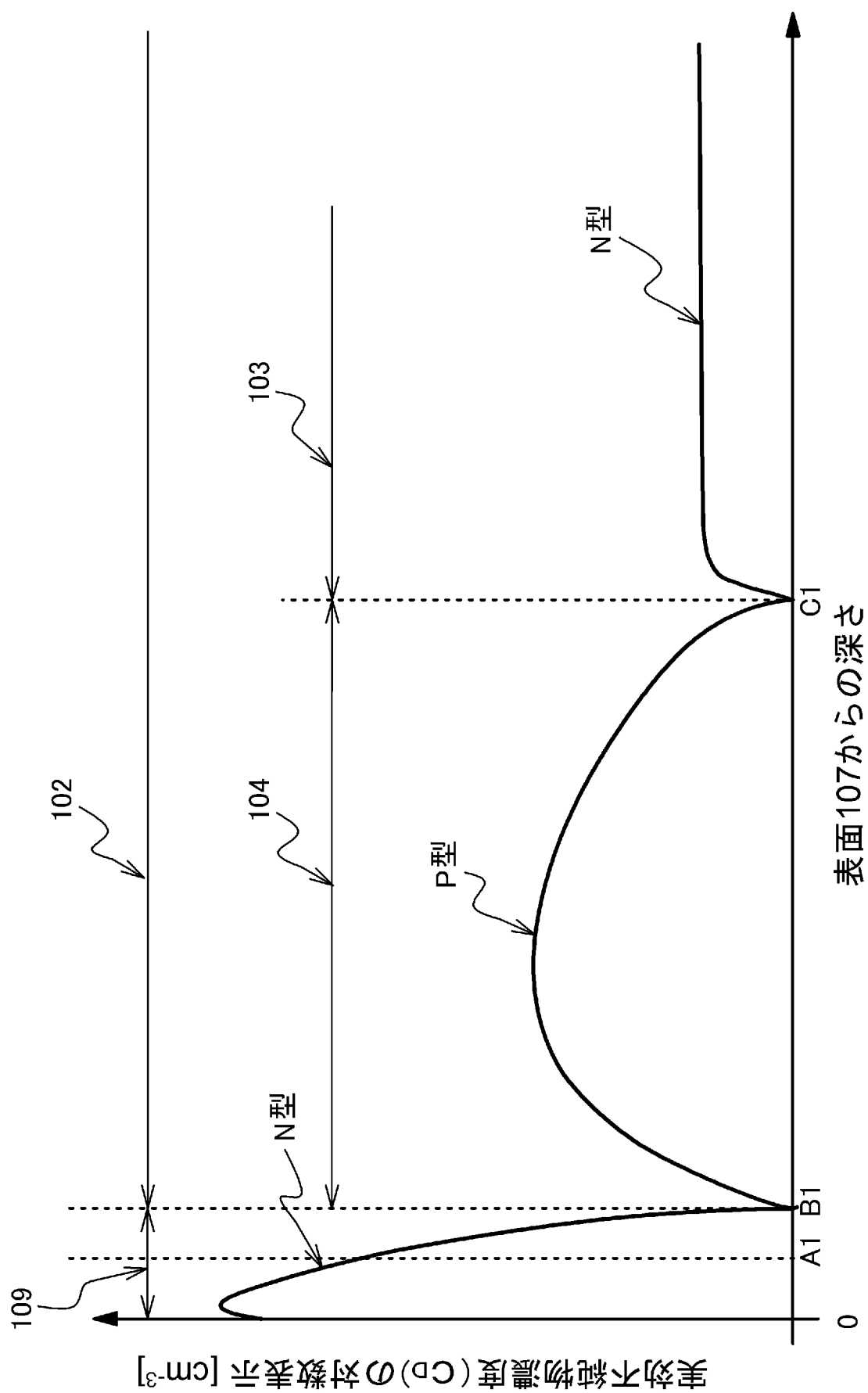
[図1A]



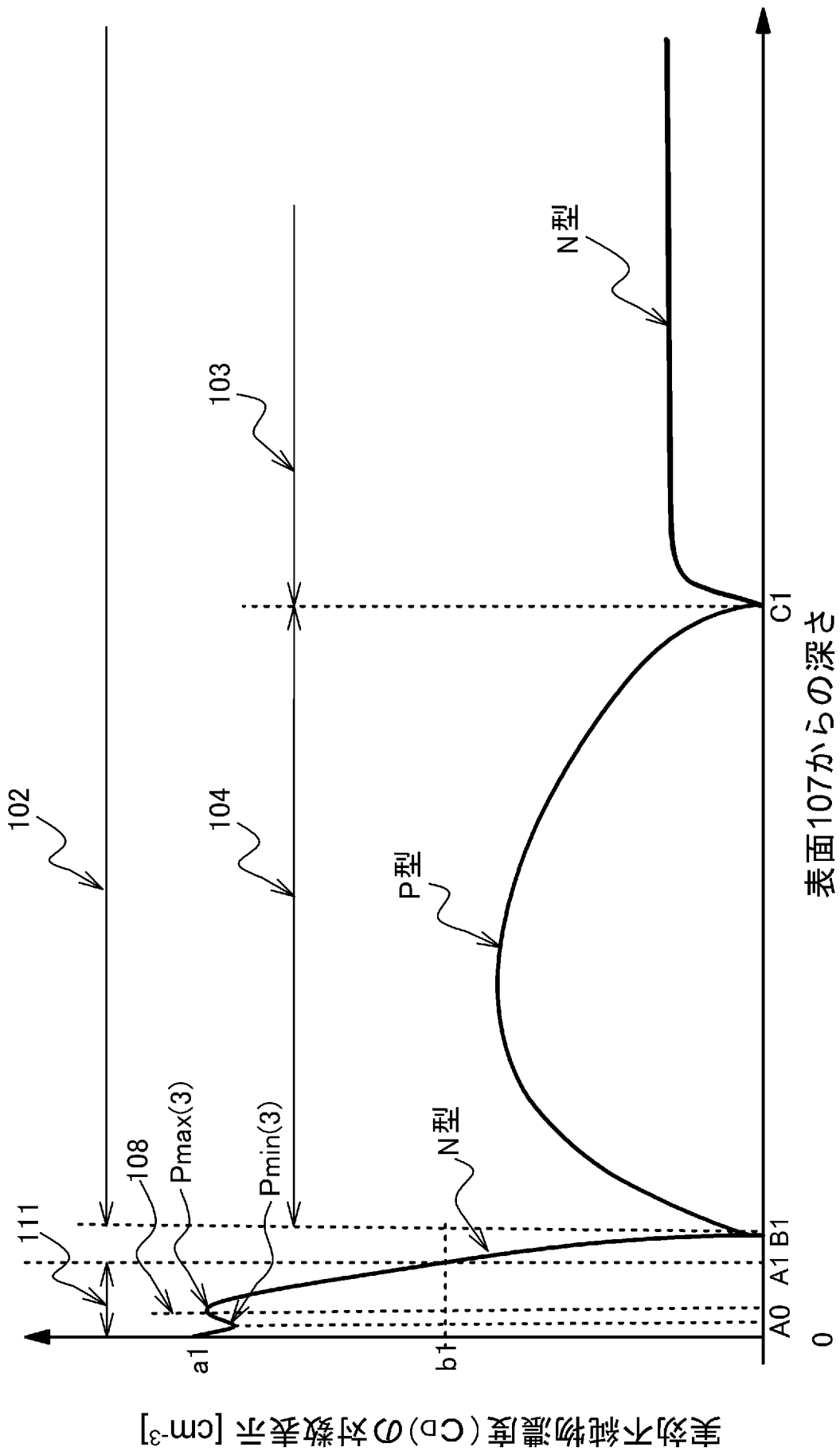
[図1B]



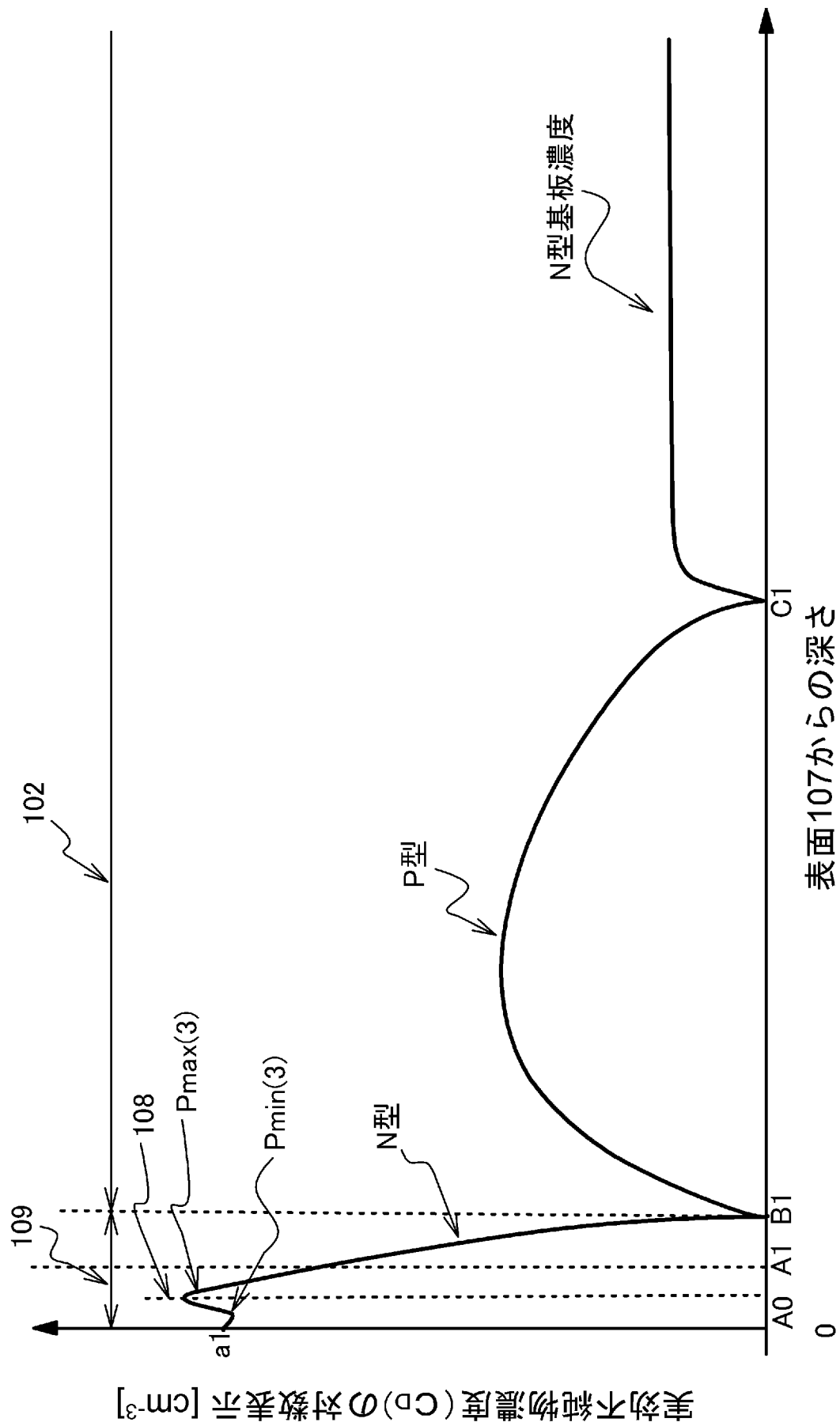
[図1C]



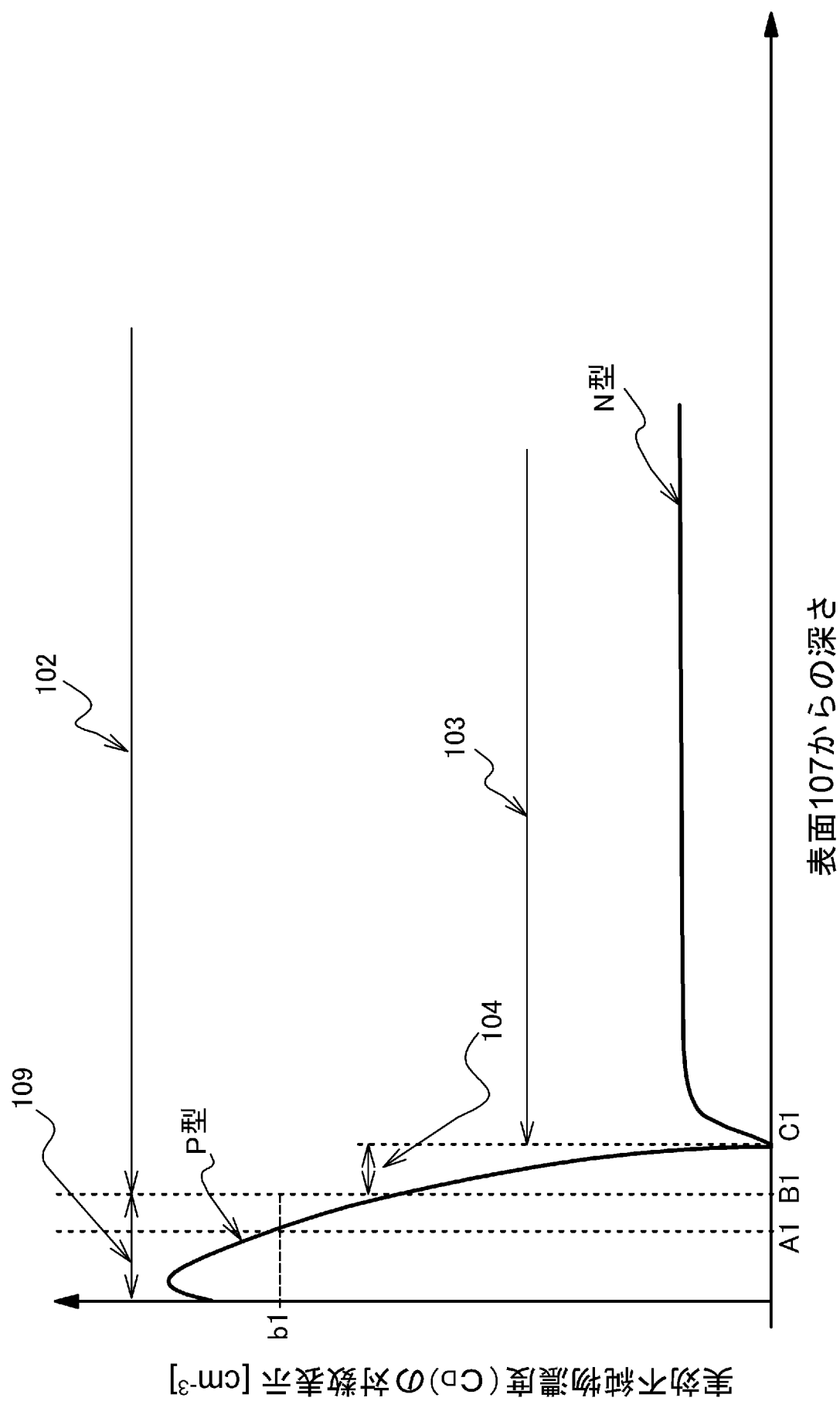
[図1D]



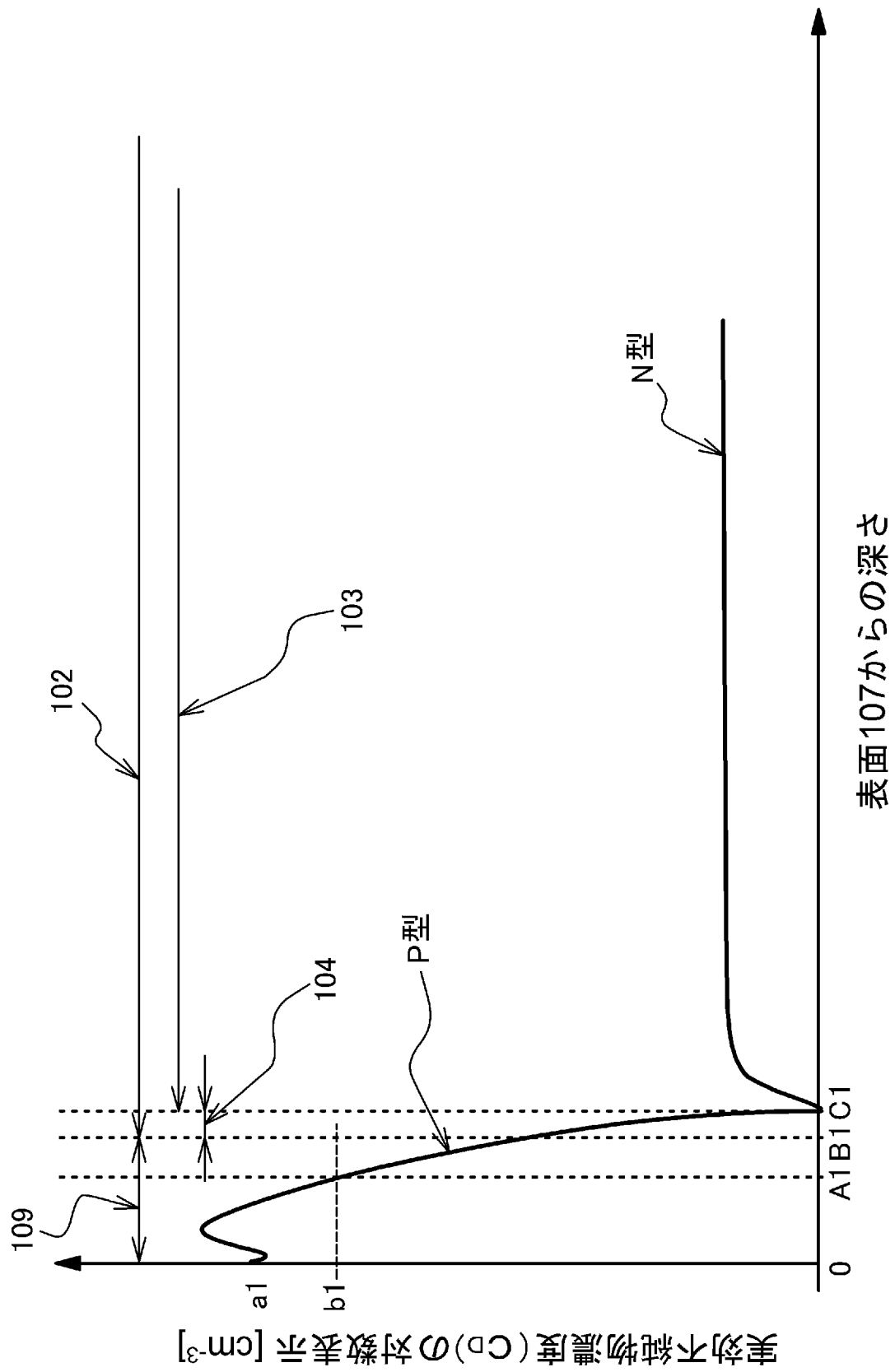
[図1E]



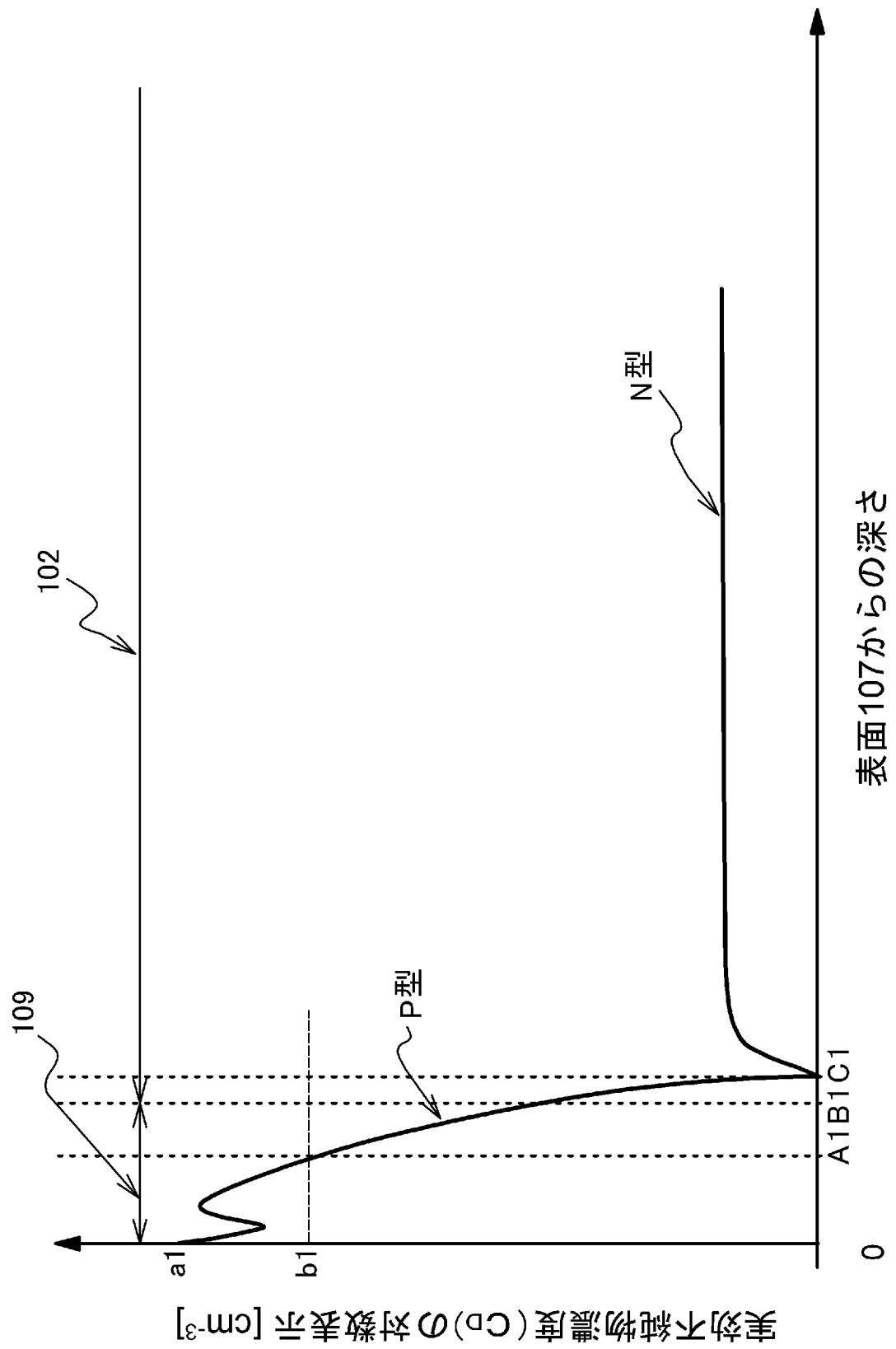
[図1G]



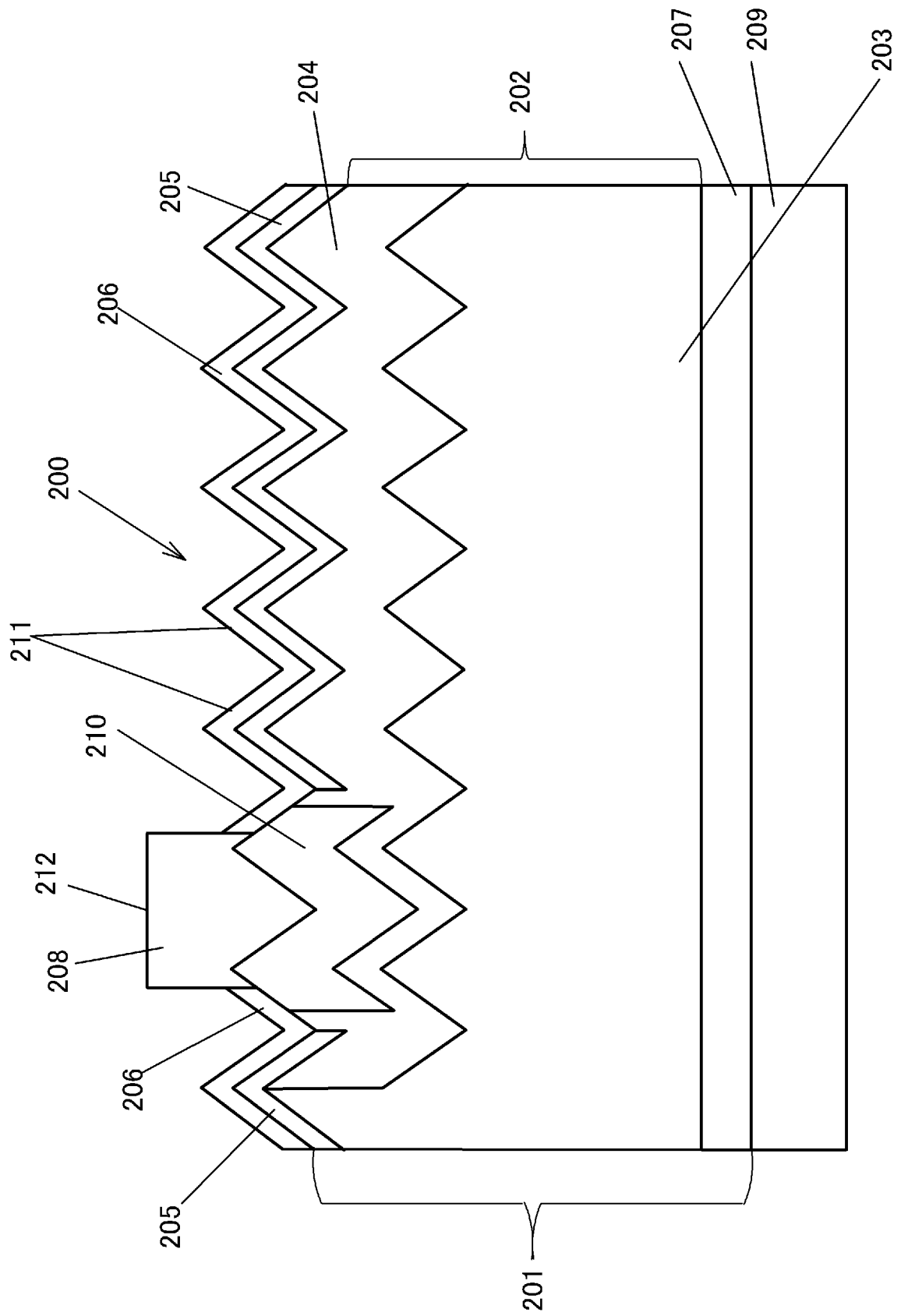
[図1H]



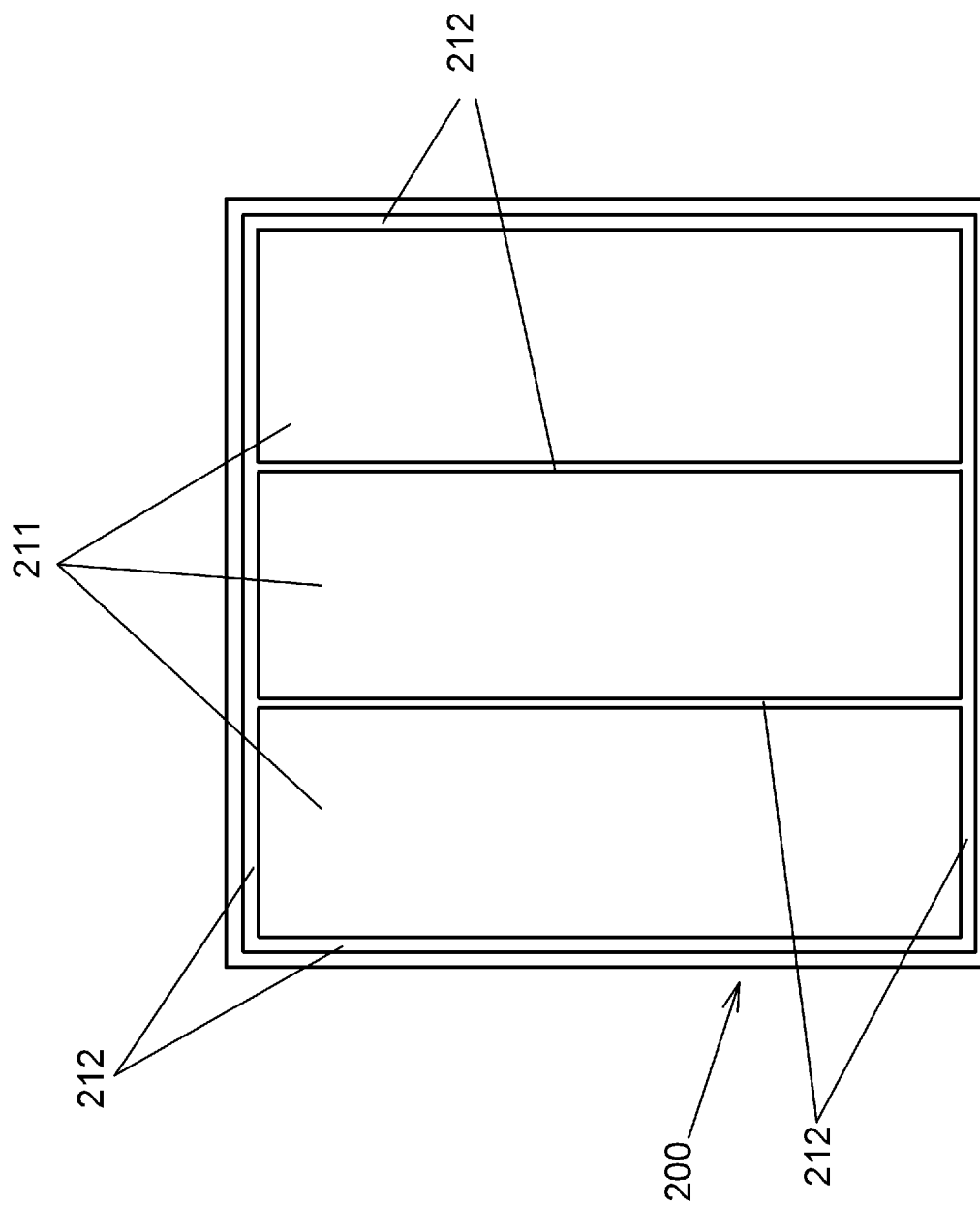
[図1I]



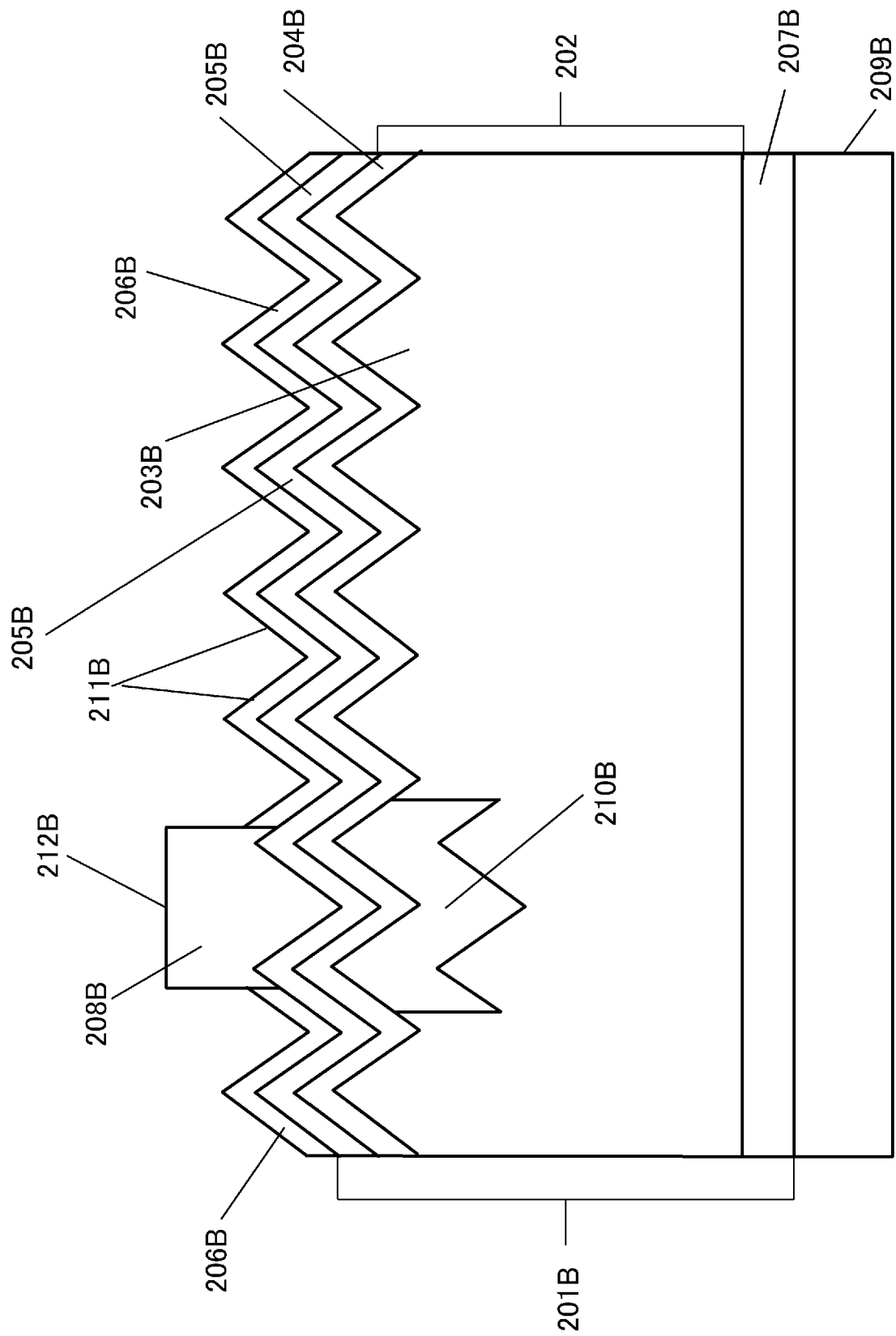
[図2]



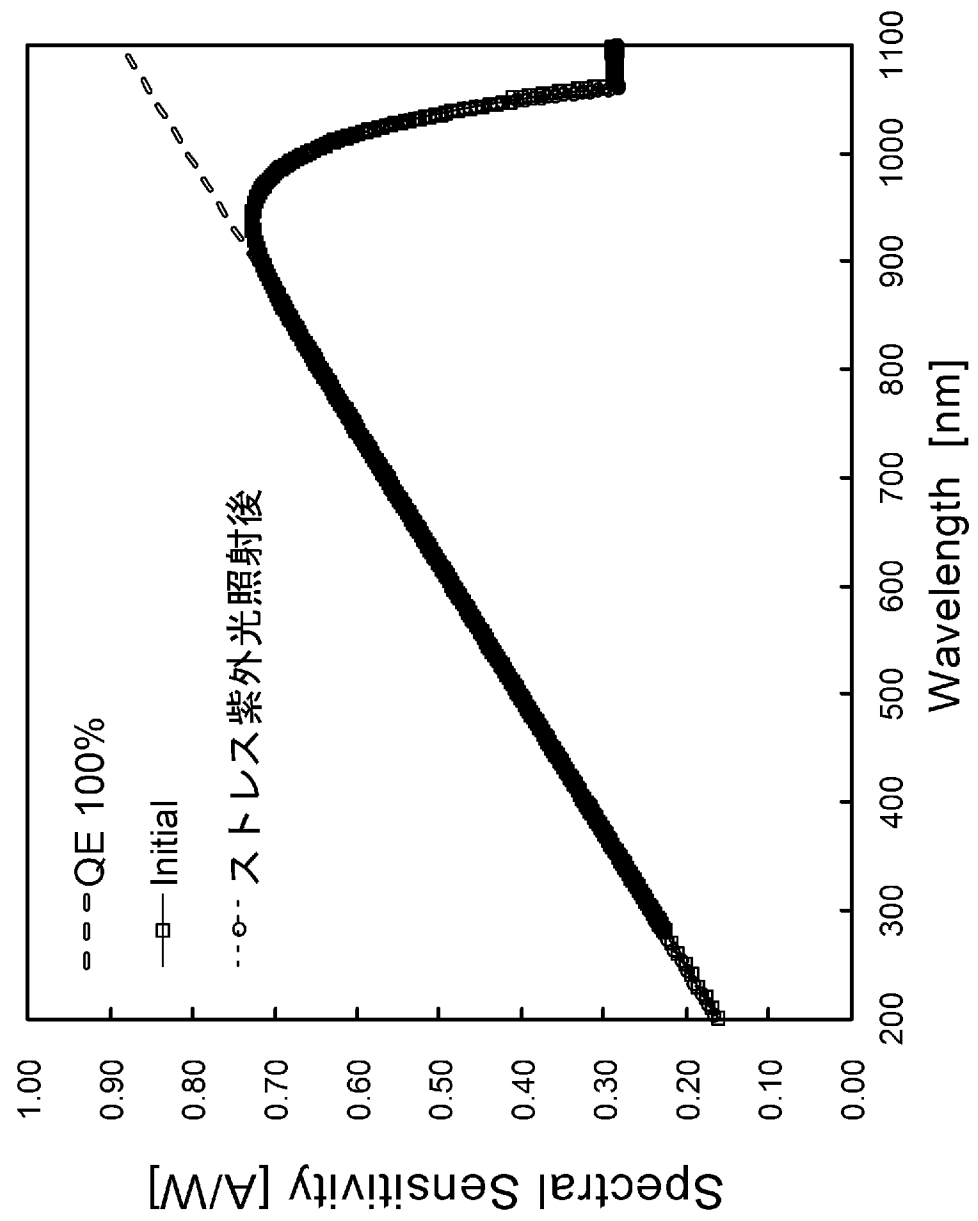
[図2A]



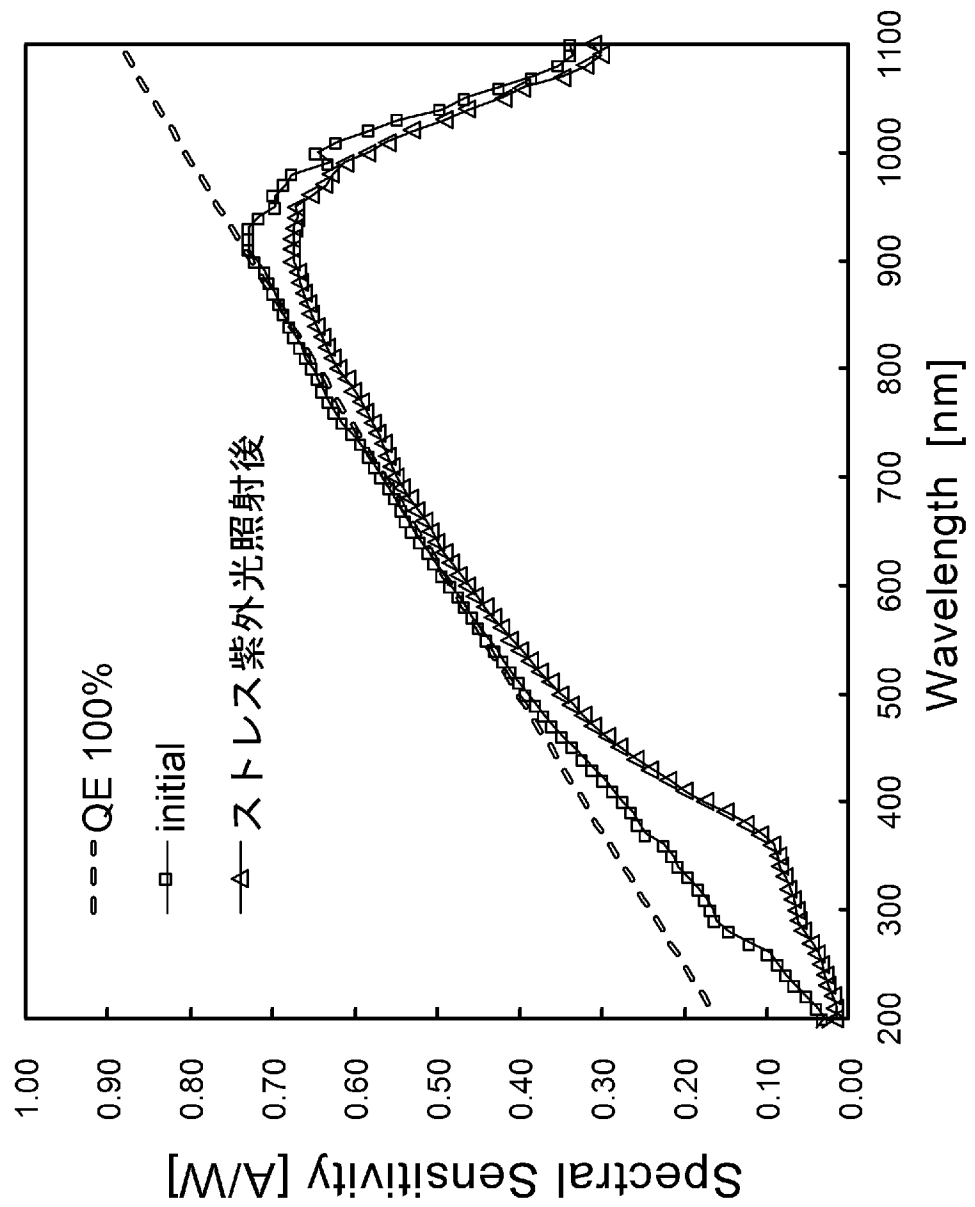
[図2B]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/000401

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/068(2012.01) 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)

H01L31/00-31/20

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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	WO 2015/170698 A1 (Tohoku University), 12 November 2015 (12.11.2015), entire text & TW 201607069 A & KR 10-2017-0005456 A	1-2
X	WO 2015/151198 A1 (Tohoku University), 08 October 2015 (08.10.2015), entire text & TW 201605066 A & CN 106133924 A & KR 10-2016-0138110 A	1-2

☐ 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
01 March 2017 (01.03.17)

Date of mailing of the international search report
14 March 2017 (14.03.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L31/068(2012.01)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（IPC））

Int.Cl. H01L31/00-31/20

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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	WO 2015/170698 A1 (東北大学) 2015.11.12, 全文 & TW 201607069 A & KR 10-2017-0005456 A	1-2
X	WO 2015/151198 A1 (東北大学) 2015.10.08, 全文 & TW 201605066 A & CN 106133924 A & KR 10-2016-0138110 A	1-2

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

01.03.2017

国際調査報告の発送日

14.03.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/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）

濱田 聖司

2 K

9207

電話番号 03-3581-1101 内線 3255