

DECLARATION OF FRANK MCGEE

I, Frank McGee, pursuant to 28 U.S.C. § 1746 and 37 C.F.R. § 1.68, hereby declare as follows:

1. I am a Translator for Sun IP.
2. I submit this declaration to certify the accuracy of the English translation of Okayasu & Sagawa, *BSF-Type Solar Cell Production Method*, JP Patent App. H07-106611 (Apr. 21, 1995).
3. I am qualified to perform Japanese to English translations and certify the accuracy of Japanese to English translations.
4. My statements are based on personal knowledge and my review of Okayasu & Sagawa, *BSF-Type Solar Cell Production Method*, JP Patent App. H07-106611 (Apr. 21, 1995) and its Japanese to English translation. If called as a witness about the facts contained in these statements, I could testify competently based on such personal knowledge and the investigation I have conducted.
5. Attached as **Exhibit A** is a true and accurate copy of Okayasu & Sagawa, *BSF-Type Solar Cell Production Method*, JP Patent App. H07-106611 (Apr. 21, 1995).
6. Attached as **Exhibit B** is a true and accurate copy of an English translation of Okayasu & Sagawa, *BSF-Type Solar Cell Production Method*, JP Patent App. H07-106611 (Apr. 21, 1995) (hereinafter “Okayasu Translation”), which I translated based on Exhibit A and my personal knowledge of the Japanese and English languages.
7. Okayasu Translation is, to the best of my knowledge and ability, a true and accurate translation of Okayasu & Sagawa, *BSF-Type Solar Cell Production Method*, JP Patent App. H07-106611 (Apr. 21, 1995).

HANWHA 1032

8. All statements made herein of my own knowledge are true, and all statements made on information and belief are believed to be true.

9. I have been warned and am aware that these statements are made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under 18 U.S.C. § 1001.

10. I understand that by submitting this declaration I may be asked to appear for a deposition asking me questions limited to the material in my declaration. With my signature below, I agree to make reasonable efforts to make myself available for such a deposition at a reasonable place and time.

* * *

I declare under the penalty of perjury that the foregoing is true and correct. Executed on July 23, 2024, in New Hampshire, United States.



Frank McGee

EXHIBIT A

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-106611

(43)公開日 平成7年(1995)4月21日

(51)Int.Cl. ⁶ H01L 31/04	識別記号 7376-4M	序内整理番号 H01L 31/04	F I A	技術表示箇所
--	-----------------	----------------------	----------	--------

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全10頁)

(21)出願番号	特願平5-243040	(71)出願人	390022998 東燃株式会社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号
(22)出願日	平成5年(1993)9月29日	(72)発明者	寒川 泰紀 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内
		(72)発明者	岡安 良宣 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内
		(74)代理人	弁理士 久保田 耕平 (外1名)

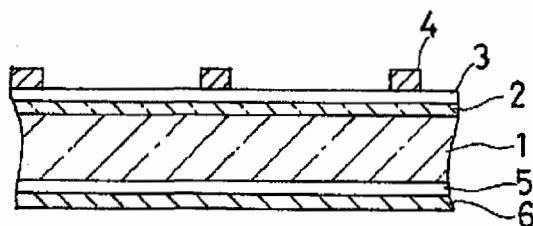
(54)【発明の名称】 B S F 型太陽電池の製造方法

(57)【要約】

【目的】 光電変換効率の高いB S F 型太陽電池を安定して製造できる方法を提供すること。

【構成】 n^{-} 単結晶シリコン(以下、Si)基板1と、この光入射側面に設けられたp型のポリSi層2と、反対側面に設けられSi基板との間でH L 接合を形成する n^{+} ポリSi層5を備えるB S F 型太陽電池の製造方法であり、上記 n^{+} ポリSi層を $B_2H_6/SiH_4/SiF_4$ を原料ガスとする熱C V D 法により形成することを特徴とする。この方法によれば、ハロゲン原子を放出する SiF_4 を適用しているにも拘らず製膜室内における浮遊異物の発生を防止でき、かつ、熱C V D 法を適用しているにも拘らず基板加熱温度の低減を図ることが可能となるため、 n^{+} ポリSi層の膜質が改善されて光電変換効率の高いB S F 型太陽電池を安定して製造できる効果を有している。

1: n^{-} 単結晶シリコン基板
2: p型ポリシリコン層
5: n^{+} ポリシリコン層



【特許請求の範囲】

【請求項1】 n型又はp型シリコン基板と、このシリコン基板の光入射面側に設けられシリコン基板との間でpn接合を形成するp型又はn型シリコン層と、上記シリコン基板の反対面に設けられシリコン基板との間でHL接合を形成するn⁺又はp⁺シリコン層とを備えるBSF型太陽電池の製造方法において、

n型又はp型シリコン基板を配置した製膜室内にシリコン原子が含まれる製膜ガスとSiH₄・F₄（但しmは1～3）で示されるフッ素化シランガス又はSiF₄ガスを供給し、かつ、上記供給ガスを加熱されたシリコン基板近傍で熱分解させると共に、熱分解された製膜ガスのラジカル成分と上記SiF₄ガスとの反応により生じたフッ素系ラジカルをエッチング成分として作用させながらn型又はp型シリコン基板面に上記n⁺又はp⁺シリコン層を形成することを特徴とするBSF型太陽電池の製造方法。

【請求項2】 n型又はp型シリコン基板と、このシリコン基板の光入射面側に設けられシリコン基板との間でpn接合を形成するp型又はn型シリコン層と、上記シリコン基板の反対面に設けられシリコン基板との間でHL接合を形成するn⁺又はp⁺シリコン層とを備えるBSF型太陽電池の製造方法において、

n型又はp型シリコン基板を配置した製膜室内に水素化珪素を主成分とする製膜ガスとSiH₄・F₄（但しmは1～3）で示されるフッ素化シランガス及びn型又はp型のドーパントガスを供給し、かつ、上記供給ガスを加熱されたシリコン基板近傍で熱分解させると共に、フッ素化シランガスの熱分解により生じたフッ素系ラジカル、及び、熱分解された製膜ガスのラジカル成分が上記フッ素化シランガスと反応して生じたフッ素系ラジカルをエッチング成分として作用させながらn型又はp型シリコン基板面に上記n⁺又はp⁺シリコン層を形成することを特徴とするBSF型太陽電池の製造方法。

【請求項3】 製膜室内に配置されたn型又はp型シリコン基板近傍の空間部位に上記基板が覆われるように網状の発熱部材を配置したことを特徴とする請求項1又は2記載のBSF型太陽電池の製造方法。

【請求項4】 n型又はp型シリコン基板と、このシリコン基板の光入射面側に設けられシリコン基板との間でpn接合を形成するp型又はn型シリコン層と、上記シリコン基板の反対面に設けられシリコン基板との間でHL接合を形成するn⁺又はp⁺シリコン層とを備えるBSF型太陽電池の製造方法において、加熱されたシリコン基板面に上記n⁺又はp⁺シリコン層を光CVD法により形成することを特徴とするBSF型太陽電池の製造方法。

【請求項5】 n型又はp型シリコン基板と、このシリコン基板の光入射面側に設けられシリコン基板との間でpn接合を形成するp型又はn型シリコン層と、上記シリコン基板の反対面に設けられシリコン基板との間でHL

接合を形成するn⁺又はp⁺シリコン層とを備えるBSF型太陽電池の製造方法において、

n型又はp型シリコン基板を配置した製膜室内にSiH₄・F₄（但しmは1～3）で示されるフッ素化シランガス又はSiF₄ガスを供給し、かつ、このフッ素化シランガス又はSiF₄ガスが存在する条件下においてイオンプレーティング法により加熱されたシリコン基板面に上記n⁺又はp⁺シリコン層を形成することを特徴とするBSF型太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はBSF（Back Surface Field）型太陽電池の製造方法に係り、特に、光電変換効率の高いBSF型太陽電池を安定して製造できるBSF型太陽電池の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 この種のBSF型太陽電池としては、例えば、図7～8に示すようにp型単結晶シリコン基板aと、このシリコン基板aの光入射面に設けられシリコン基板aとの間でpn接合を形成するn⁺シリコン層bと、このn⁺シリコン層b上に一様に成膜されたITO（酸化インジウム錫）の反射防止層cと、この反射防止層c上に設けられた櫛歯状電極dと、上記シリコン基板aの反対側面に設けられシリコン基板aとの間でHL（High-Low）接合を形成するp⁺シリコン層eと、このp⁺シリコン層eの背面側に一様に設けられた裏面電極fとでその主要部が構成され、光入射に伴って発生した電子とホールが上記電極d、fから電流として取出される構造のものが知られている。

【0003】 尚、図9はこのBSF型太陽電池の構造をモデル的に記載した構造概念図であり、また、図10はこの構造を有するBSF型太陽電池のエネルギーバンド図を示している。

【0004】 そして、p⁺シリコン層eを具備しない構造の太陽電池と較べてこのBSF型太陽電池においては、HL接合gを形成するシリコン基板aとp⁺シリコン層e間に存在する内蔵電界が少数キャリア（この場合、電子）の裏面電極fへの拡散の障壁となり見掛け上電子の拡散長が増加し、かつ上記p⁺シリコン層eがホールに対して低抵抗のオーム性電極になるためシリーズ抵抗が低下し、従って、その光電変換効率を向上できる利点を有するものとされていた。

【0005】 ところで、開放電圧を上昇させる上記p⁺シリコン層eについては、従来『熱拡散法』により形成されていた。すなわち、B（ボロン）等を含むp型ドーパントガスで満たされた反応室内に上記単結晶シリコン基板aを導入し、このドーパントガスをシリコン基板a内に1000℃前後の高温条件下で熱拡散させて形成したり、単結晶シリコン基板a面にAl（アルミニウム）

等の p 型ドーパント層を積層しこれを 1000℃前後の高温条件下で焼成して p⁺ シリコン層 e を形成していた。

【0006】しかし、この『熱拡散法』により p シリコン層 e を形成した場合、p⁺ シリコン層 e の厚み制御が難しくその層厚が数百オングストローム～数 μm と大きくなり易く、かつ、熱的条件の僅かなばらつきで B、A1 等ドーパントガスの拡散距離が変動し易いためシリコン基板 a の特性がばらつき易い欠点があった。

【0007】更に、上記『熱拡散法』ではドーパントガスの回り込みも起こり易く、シリコン基板との間で p n 接合を形成する n シリコン層 b 内へも上記ドーパントガスが熱拡散してしまうことがあり、また、シリコン基板が 1000℃前後の高温に晒されることから基板の熱劣化を引起す等の欠点もあった。

【0008】このような技術的背景の下、本出願人は上記 n 型又は p 型シリコン基板との間で H L 接合を形成する n⁺ シリコン層又は p⁺ シリコン層をプラズマ CVD 法により形成する B S F 型太陽電池の製造方法を既に提案している。すなわち、この製造方法によれば、従来の熱拡散法による場合に較べて n⁺ シリコン層又は p⁺ シリコン層形成時における熱的条件が緩和されるためシリコン基板の特性劣化が起こり難くなると共に、上記 n⁺ シリコン層又は p⁺ シリコン層の厚さを従来より薄い数十オングストローム～数百オングストローム程度に形成することが可能になるためその光電変換効率の向上が図れる利点を有する方法であった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】ところで、プラズマ CVD 法を適用した上記製造方法においては n⁺ シリコン層又は p⁺ シリコン層の低温製膜とその薄膜化が図れることから上述した利点を有していたが、その反面、上記 n シリコン層又は p⁺ シリコン層の製膜工程中において粉状の浮遊異物が製膜室内に多量に発生し易く、この浮遊異物が製膜途上の n⁺ シリコン層又は p⁺ シリコン層内に混入されてその膜特性を劣化させてしまう欠点があった。

【0010】すなわち、プラズマ CVD 法を適用したこの製造方法においては製膜室内のプラズマ形成領域にプラズマ化された原料ガスが一様に分布しかつこのプラズマ化された原料ガスは励起状態にあるため、製膜室内の任意の空間において原料ガスが互いに反応してシリコンの粉状体を生成したり、基板以外の部位すなわち製膜室の内壁面においてプラズマ化された原料ガスが反応してシリコンが析出しこれが粉状体となって剥離する等粉状の浮遊異物が多量に発生し易い状態にある。

【0011】また、プラズマ CVD 法においては製膜ガスである SiH₄ ガス等に加えてハロゲンガスを配合する場合があり、このハロゲン原子のエッチング作用により製膜室の内壁面や内部治具表面が腐食され易いためこ

の腐食面が剥離して上記浮遊異物に加わることになる。

【0012】このため、プラズマ CVD 法を適用した上記製造方法においては上述した利点を有している反面、良質な n⁺ シリコン層又は p⁺ シリコン層を形成することが困難なためこれに起因して得られた B S F 型太陽電池の光電変換効率も一定の限界を有する問題点があった。

【0013】本発明はこのような問題点に着目してなされたもので、その課題とするところは、低温製膜条件で良質な n⁺ シリコン層又は p⁺ シリコン層が形成できる熱 CVD 法、光 CVD 法、及び、イオンプレーティング法を選択することにより光電変換効率が更に向上した B S F 型太陽電池を安定して製造できる方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】すなわち、請求項 1 に係る発明は、n 型又は p 型シリコン基板と、このシリコン基板の光入射面側に設けられシリコン基板との間で p n 接合を形成する p 型又は n 型シリコン層と、上記シリコン基板の反対面に設けられシリコン基板との間で H L 接合を形成する n⁺ 又は p⁺ シリコン層とを備える B S F 型太陽電池の製造方法を前提とし、n 型又は p 型シリコン基板を配置した製膜室内にシリコン原子が含まれる製膜ガスと SiF₄ ガス及び n 型又は p 型のドーパントガスを供給し、かつ、上記供給ガスを加熱されたシリコン基板近傍で熱分解させると共に、熱分解された製膜ガスのラジカル成分と上記 SiF₄ ガスとの反応により生じたフッ素系ラジカルをエッチング成分として作用させながら n 型又は p 型シリコン基板に上記 n⁺ 又は p⁺ シリコン層を形成することを特徴とするものであり、また、請求項 2 に係る発明は、n 型又は p 型シリコン基板と、このシリコン基板の光入射面側に設けられシリコン基板との間で p n 接合を形成する p 型又は n 型シリコン層と、上記シリコン基板の反対面に設けられシリコン基板との間で H L 接合を形成する n⁺ 又は p⁺ シリコン層とを備える B S F 型太陽電池の製造方法を前提とし、n 型又は p 型シリコン基板を配置した製膜室内に水素化珪素を主成分とする製膜ガスと SiH₃F₃ (但し m は 1～3) で示されるフッ素化シランガス及び n 型又は p 型のドーパントガスを供給し、かつ、上記供給ガスを加熱されたシリコン基板近傍で熱分解させると共に、フッ素化シランガスの熱分解により生じたフッ素系ラジカル、及び、熱分解された製膜ガスのラジカル成分が上記フッ素化シランガスと反応して生じたフッ素系ラジカルをエッチング成分として作用させながら n 型又は p 型シリコン基板に上記 n⁺ 又は p⁺ シリコン層を形成することを特徴とするものである。

【0015】そして、請求項 1 に係る発明においてはハロゲン原子を放出するガスとして熱分解を受け難い SiF₄ ガスが適用されており、また、請求項 2 に係る発明においてはハロゲン原子を放出するガスとして上記製膜

ガスよりその熱分解温度が高いフッ素化シランガスを適用しているため、製膜室内の基板から離れた温度分布の低い領域においては SiF_4 、及びフッ素化シランガスの熱分解が起り難く、その分、この領域のフッ素系ラジカル濃度は低い状態になっている。

【0016】従って、プラズマCVD法を適用した従来の製造方法に較べて、製膜室内の任意の空間において上記製膜ガスがフッ素系ラジカルと反応してシリコン粉状体を生成したり、あるいは、製膜室の内壁面や内部治具表面が上記フッ素系ラジカル作用を受けて腐食される可能性が低いため、ハロゲン原子を放出する SiF_4 、又はフッ素化シランガスを適用しているにも拘らず製膜室内における浮遊異物の発生を防止することが可能となる。

【0017】一方、請求項1に係る発明において上記 SiF_4 ガスは熱分解を受けにくい反面、熱分解されたシラン化合物等製膜ガスのラジカル成分との反応によりその熱分解が促進されるため、上記ラジカル成分の多い領域、すなわちn型又はp型シリコン基板近傍領域において分解を受け易くこの領域に高濃度のフッ素系ラジカルが偏在することになる。また、請求項2に係る発明においても上記 SiH_2F_2 等フッ素化シランガスはn型又はp型シリコン基板近傍の高温領域において熱分解を受け易いと共に、熱分解された製膜ガスのラジカル成分 (SiH 、ラジカル、H系ラジカル等) との反応によりその分解が促進されるため、基板近傍領域に高濃度のフッ素系ラジカルが偏在することになる。

【0018】従って、このフッ素系ラジカル作用によりn型又はp型シリコン基板上若しくは成長中の n^+ 又は p^+ シリコン層に混入された不純物のみが選択的にエッチングを受けて取除かれることとなるため、本来、この不純物を取除くための高温加熱処理が必要となる熱CVD法を適用しているにも拘らず請求項1又は2に係る発明においては基板加熱温度の低減が図れる。

【0019】尚、請求項1又は2に係る発明において製膜室内の基板近傍の空間部位に上記基板を加熱する発熱手段を設けると、製膜ガスの熱分解が促進されるため基板加熱温度を更に低減することが可能となる。請求項3に係る発明はこのような技術的理由に基づきなされている。

【0020】すなわち、請求項3に係る発明は、請求項1又は2記載の発明に係るBSE型太陽電池の製造方法を前提とし、製膜室内に配置されたn型又はp型シリコン基板近傍の空間部位に上記基板が覆われるように網状の発熱部材を配置したことを特徴とするものである。

【0021】そして、n型又はp型シリコン基板近傍の空間部位に配置される上記発熱部材とは、基板全面を覆うように配置されても n^+ 又は p^+ シリコン層の製膜に支障を来さないような形状を備え、かつ水素化珪素等の製膜ガスを基板近傍領域で熱分解させる程度に発熱する材

料で構成されているもので、具体例としてタングステン、トリウムタングステン等から成る網状の熱フィラメントが挙げられる。

【0022】また、請求項1〜3に係る発明の熱CVD法においては、製膜処理中にこの製膜室内の真空度を略一定に維持するためその下流側において継続して排気処理を行っており、エッチング作用に供されたフッ素系ラジカルあるいは余剰のフッ素系ラジカルは上記排気処理により製膜室から外部へ排除されている。

10 【0023】ここで、請求項1〜3に係る発明においてn型又はp型シリコン基板との間でHL接合を形成する n^+ シリコン層又は p^+ シリコン層としては、n型又はp型ドーパントガスが導入されたアモルファスシリコン層、ポリシリコン層、あるいは、単結晶シリコン層が適用できる。この場合、内部抵抗を下げる観点からポリシリコン層よりはその抵抗値の低い単結晶シリコン層が望ましく、また、アモルファスシリコン層よりはその抵抗値の低いポリシリコン層が望ましい。

20 【0024】尚、n型のドーパントガスとしては元素周期率表III族のSb (アンチモン)、As (ヒ素)、及び、P (リン) 等を含む化合物が適用でき、具体例としては、 SbH_3 、 SbCl_3 、 AsH_3 、 As_2H_4 、及び、 PH_3 等が挙げられる。また、p型のドーパントガスとしては元素周期率表V族のGa (ガリウム)、B (ボロン) In (インジウム)、及び、Al (アルミニウム) 等を含む化合物が適用でき、具体例としては、 B_2H_6 、 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ 、及び、 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 等が挙げられる。

30 【0025】また、請求項1又は3に係る発明においてシリコン原子が含まれる上記製膜ガスとしては、熱分解され易い SiH_4 、 Si_2H_6 、及び、 Si_3H_8 等の水素化珪素や $\text{SiH}_m\text{X}_{4-m}$ (但し、mは1〜3、好ましくは2〜3、XはCl又はF原子、好ましくはF原子である) で示されるハロゲン化シラン等が適用できる。尚、この製膜ガス内に水素ガスを添加してもよい。この水素系ラジカルも SiF_4 ガスに作用してその分解を促進させるからである。ここで、製膜ガスとして後者のハロゲン化シランガスを適用した場合、このハロゲン化シランガスの配合割合が高過ぎると製膜室内に上述した浮遊異物が生ずることがある。従って、 $\text{SiH}_m\text{X}_{4-m}$ で示されるハロゲン化シランガスを適用する場合にはその配合割合を上記 SiF_4 より少なく設定することが望ましい。

40 【0026】また、請求項2又は3に係る発明において上記製膜ガスの主要部を構成する水素化珪素としては、 SiH_4 、 Si_2H_6 、及び、 Si_3H_8 等が適用できる。また、請求項1又は3に係る発明と同様、上記製膜ガス内に水素ガスを添加してもよい。この水素系ラジカルも上記 SiH_2F_2 等のフッ素化シランガスと反応しその熱分解を促進させるからである。

50 【0027】尚、請求項1〜3に係る発明において上記

製膜ガス中に希釈ガスとして、ヘリウム、ネオン、アルゴン等の不活性ガスを加えてもよい。

【0028】そして、請求項1〜3記載の発明に係るBSF型太陽電池の製造方法においては、製膜開始前における製膜室の真空度をこの製膜室内に不純物が若干残留する程度（ 10^{-5} Torr程度）に設定し、かつ、配置されたn型又はp型シリコン基板の温度を500℃〜700℃程度に設定した後、少なくとも上記製膜ガスとSiF₄ガス及びn型又はp型のドーパントガスを供給するか、あるいは、少なくとも上記製膜ガスとSiH₄F₄（但しmは1〜3）で示されるフッ素化シランガス及びn型又はp型のドーパントガスを供給して上記n型又はp型シリコン基板上にn⁺又はp⁺シリコン層を形成する。このとき、基板加熱温度を500℃〜700℃程度の低温条件に設定しても上記フッ素系ラジカルのエッチング作用により不純物は選択的に除去され、また、浮遊異物の発生も殆ど起らずn⁺又はp⁺シリコン層内への混入が起こり難いため上記n⁺又はp⁺シリコン層の膜特性に悪影響を及ぼす可能性がほとんどない。

【0029】従って、光電変換効率が更に向上したBSF型太陽電池を安定して製造できる利点を有している。

【0030】次に、請求項4〜5に係る発明は、請求項1〜3に係る発明においてn⁺又はp⁺シリコン層の製膜に適用された熱CVD法に代えて光CVD法及びイオンプレーティング法を適用したBSF型太陽電池の製造方法に関する。

【0031】まず、請求項4に係る発明は、n型又はp型シリコン基板と、このシリコン基板の光入射面側に設けられシリコン基板との間でpn接合を形成するp型又はn型シリコン層と、上記シリコン基板の反対面に設けられシリコン基板との間でHL接合を形成するn⁺又はp⁺シリコン層とを備えるBSF型太陽電池の製造方法を前提とし、加熱されたシリコン基板面に上記n⁺又はp⁺シリコン層を光CVD法により形成することを特徴とするものである。

【0032】すなわち、この光CVD装置は、図5に示すように製膜室11と、この製膜室11内に石英窓30を介し配設された紫外線照射ランプ31と、この紫外線照射ランプ31の対向側に設けられヒータ15が組込まれた基板ホルダー13と、製膜室11内へSiH₄等の製膜ガスと、適宜ドーパントガスと、水素ガス等を供給するガス供給源16、17と、調圧弁19を介して接続された減圧ポンプ18とでその主要部が構成されており、上記製膜室11内にn型又はp型シリコン基板14を配置すると共に、このシリコン基板14を500〜600℃程度に加熱した後、上記ガス供給源16、17から製膜ガス、ドーパントガス等を供給し、かつ、紫外線を照射して上記n型又はp型シリコン基板14上にn⁺又はp⁺シリコン層を形成する方法である。

【0033】そして、この請求項4記載の発明に係る製

造方法によれば、低温製膜条件で膜質良好なn⁺又はp⁺シリコン層をp型シリコン基板14上に形成できるため、請求項1〜3に係る発明と同様、光電変換効率が更に向上したBSF型太陽電池を安定して製造できる利点を有している。

【0034】次に、請求項5に係る発明は、n型又はp型シリコン基板と、このシリコン基板の光入射面側に設けられシリコン基板との間でpn接合を形成するp型又はn型シリコン層と、上記シリコン基板の反対面に設けられシリコン基板との間でHL接合を形成するn⁺又はp⁺シリコン層とを備えるBSF型太陽電池の製造方法を前提とし、n型又はp型シリコン基板を配置した製膜室内にSiH₄F₄（但しmは1〜3）で示されるフッ素化シランガス又はSiF₄ガスを供給し、かつ、このフッ素化シランガス又はSiF₄ガスが存在する条件下においてイオンプレーティング法により加熱されたシリコン基板面に上記n⁺又はp⁺シリコン層を形成することを特徴とするものである。

【0035】すなわち、このイオンプレーティング装置は、図6に示すように製膜室11と、この製膜室11内の下方側に設けられ製膜材料であるドーパント混入のSiターゲットが収容された抵抗加熱蒸発源40と、この抵抗加熱蒸発源40の上方側空間部に設けられたRFコイル41と、上記抵抗加熱蒸発源40からの供給量を調整するシャッター42と、製膜室11内の上方側に設けられシリコン基板14を600〜700℃程度に加熱する基板ホルダー43とでその主要部が構成されており、かつ、RFコイル41には高周波電源44が、また、基板ホルダー43には正の高圧電源（図示せず）が接続されている。そして、上記製膜室11内にn型又はp型シリコン基板14を配置し、かつ、この製膜室11内にフッ素化シランガス又はSiF₄ガスを供給すると共に、上記シリコン基板14を600〜700℃程度に加熱した後、抵抗加熱蒸発源40からドーパントとシリコンを蒸発させてn型又はp型シリコン基板14上にn⁺又はp⁺シリコン層を形成する方法である。

【0036】この請求項5に係る発明においても、請求項1〜3に係る発明と同様、ハロゲン原子を放出するガスとして熱分解を受け難いフッ素化シランガス又はSiF₄ガスが適用されているためn型又はp型シリコン基板近傍領域において高濃度のフッ素系ラジカルが偏在することになる。すなわち、n型又はp型シリコン基板の近傍領域においては熱分解されたシリコン分子のラジカル成分が偏在しているため、このラジカル成分と上記フッ素化シランガス又はSiF₄ガスとの反応により高濃度のフッ素系ラジカルが偏在している。そして、このフッ素系ラジカル作用によりn型又はp型シリコン基板上若しくは成長中のn⁺又はp⁺シリコン層に混入された不純物のみが選択的にエッチングを受けて取除かれることになるため、低温製膜条件で膜質良好なn⁺又はp⁺シ

リコン層をn型又はp型シリコン基板上に形成することが可能となり、請求項1〜4に係る発明と同様、光電変換効率が更に向上したBSF型太陽電池を安定して製造できる利点を有している。

【0037】

【作用】請求項1に係る発明によれば、ハロゲン原子を放出するガスとして熱分解を受け難い SiF_4 ガスが適用されており、このガスが熱分解され難い分、製膜室内におけるフッ素系ラジカル濃度は低い状態になっているため、プラズマCVD法を適用した従来の製造方法に較べて製膜室内の任意の空間において製膜ガスがフッ素系ラジカルと反応してシリコン粉状体を生成したり、あるいは、製膜室内の内壁面や内部治具表面が上記フッ素系ラジカル作用を受けて腐食される可能性が極端に低くなり、ハロゲン原子を放出する SiF_4 ガスを適用しているにも拘らず製膜室内における浮遊異物の発生を確実に防止することが可能となる。

【0038】一方、上記 SiF_4 ガスは製膜ガスのラジカル成分(SiH_x ラジカル、 H 系ラジカル等)との反応によりその熱分解が促進されることからこのラジカル成分の多いn型又はp型シリコン基板近傍領域に高濃度のフッ素系ラジカルが偏在し易くなり、このフッ素系ラジカル作用により上記基板上若しくは成長中の n^+ 又は p^+ シリコン層に混入された不純物のみが選択的にエッチンを受けて取除かれるため、本来、この不純物を取除くための高温加熱処理が必要となる熱CVD法を適用しているにも拘らず基板加熱温度の低減を図ることが可能となる。

【0039】また、請求項2に係る発明によれば、ハロゲン原子を放出するガスとして上記製膜ガスよりその熱分解温度が高いフッ素化シランガスを適用しており、製膜室内の基板から離れた温度分布の低い領域においては上記製膜ガスに較べてこのフッ素化シランガスの熱分解が起り難くフッ素系ラジカル濃度は低い状態になっているため、プラズマCVD法を適用した従来の製造方法に較べて製膜室内の任意の空間において製膜ガスがフッ素系ラジカルと反応してシリコン粉状体を生成したり、あるいは、製膜室内の内壁面や内部治具表面が上記フッ素系ラジカル作用を受けて腐食される可能性が低くなり、ハロゲン原子を放出するフッ素化シランガスを適用しているにも拘らず製膜室内における浮遊異物の発生を防止することが可能となる。

【0040】一方、上記フッ素化シランガスはn型又はp型シリコン基板近傍の高温領域において熱分解を受け易いと共に熱分解された製膜ガスのラジカル成分(SiH_x ラジカル、 H 系ラジカル等)との反応によりその分解が促進されることからn型又はp型シリコン基板近傍領域に高濃度のフッ素系ラジカルが偏在し易くなり、このフッ素系ラジカル作用により上記基板上若しくは成長中の n^+ 又は p^+ シリコン層に混入された不純物のみが

選択的にエッチンを受けて取除かれるため、請求項1に係る発明と同様、熱CVD法を適用しているにも拘らず基板加熱温度の低減を図ることが可能となる。

【0041】更に、請求項3に係る発明によれば、製膜室内に配置されたn型又はp型シリコン基板近傍の空間部位に上記基板が覆われるように網状の発熱部材を配置していることから、この発熱部材が発する熱エネルギー的作用により上記基板近傍領域においては製膜ガスの熱分解が著しく促進されているため、上記フッ素系ラジカルのエッチング作用と相乗して基板加熱温度を更に低減させることが可能となる。

【0042】次に、請求項4に係る発明によれば、加熱されたシリコン基板面に n^+ 又は p^+ シリコン層を光CVD法により製膜しているため、低温製膜条件で膜質良好な n^+ 又は p^+ シリコン層を上記n型又はp型シリコン基板上に形成することが可能となる。

【0043】また、請求項5に係る発明によれば、フッ素化シランガス又は SiF_4 ガスが存在する条件下においてイオンプレーティング法により加熱されたシリコン基板面上に上記 n^+ 又は p^+ シリコン層を製膜しているため、低温製膜条件で膜質良好な n^+ 又は p^+ シリコン層を上記n型又はp型シリコン基板上に形成することが可能となる。

【0044】

【実施例】以下、本発明の実施例について詳細に説明するとこの実施例に係るBSF型太陽電池は、従来同様、図1に示すように n^+ 単結晶シリコン基板(100配向、比抵抗 $1 \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$)1と、このシリコン基板1の光入射側面に設けられシリコン基板1との間でpn接合を形成するp型アモルファスシリコン又はポリシリコン層2と、このp型アモルファスシリコン又はポリシリコン層2上に一様に成膜されITO(酸化インジウム錫)にて形成された反射防止層3と、この反射防止層3上に設けられ銀ペーストにて形成された櫛歯状電極4と、上記シリコン基板1の反対側面に設けられシリコン基板1との間でHL接合を形成する n^+ アモルファスシリコン又はポリシリコン層5と、この n^+ アモルファスシリコン又はポリシリコン層5の背面側に一様に設けられアルミニウムにて形成された裏面電極6とでその主要部が構成されているものである。

【0045】そしてこのBSF型太陽電池は以下の工程に従って製造されたものである。

【0046】【実施例1】図3はこの実施例で適用された熱CVD装置の概略構成を示した説明図で、図中11は製膜室、13はヒータ15が組込まれた基板ホルダー、14はこの基板ホルダー13に取付けられた n^+ 単結晶シリコン基板、16、17は原料ガスの供給源、及び、18は調圧弁19を介し製膜室11に接続された減圧ポンプをそれぞれ示している。

【0047】まず、この製膜室11を排気して 1×10

$^{-5}$ Torrの真空にし、次いで、この製膜室11内に下記原料ガスを導入すると共に下記の製膜条件に従ってその一面側にp型ポリシリコン層2を、他方の面にn⁺ポリシリコン層5をそれぞれ製膜した(図2A参照)。

【0048】(p型ポリシリコン層2の製膜条件)

原料ガスの種類と組成： $B_2H_6/SiH_4/SiF_4=0.1/10/500$

原料ガスの供給速度： $5sccm\sim100sccm$

原料ガスの圧力： $50mtorr\sim1torr$

n⁻単結晶シリコン基板の加熱温度： $700^{\circ}C$

(n⁺ポリシリコン層5の製膜条件)

原料ガスの種類と組成： $PH_3/SiH_4/SiF_4=0.1/10/330$

原料ガスの供給速度： $5sccm\sim100sccm$

原料ガスの圧力： $50mtorr\sim1torr$

n⁻単結晶シリコン基板の加熱温度： $700^{\circ}C$

次に、図2(B)に示すようにスパッタリング法にてp型ポリシリコン層2上にITOを着膜させて反射防止層3を形成し、かつ、この面上に銀ペーストにより歯状電極4を形成すると共に、n⁺ポリシリコン層5の背面側にスパッタリング法によりアルミニウムを一樣に製膜して裏面電極6を形成し実施例に係るBSF型太陽電池を求めた(図1参照)。

【0049】そして、この電池の特性を調べたところ、n⁺ポリシリコン層の製膜手段にプラズマCVD法を適用した従来のものの特性が $0.57V\sim0.58V$ 、 $35mA\sim37mA$ であったのに対し、この実施例に係るBSF型太陽電池の特性は $0.59V\sim0.60V$ 、 $37mA\sim39mA$ であった。

【0050】[実施例2] p型ポリシリコン層2とn⁺ポリシリコン層5に代えてp型アモルファスシリコン層とn⁻アモルファスシリコン層を適用し、かつ、その製膜条件が下記である点を除き実施例1と略同一である。

【0051】そして、この実施例に係るBSF型太陽電池においてもその特性が $0.59V\sim0.60V$ 、 $37mA\sim39mA$ であり従来例に較べて良好であった。

【0052】(p型アモルファスシリコン層2の製膜条件)

原料ガスの種類と組成： $B_2H_6/SiH_4/SiF_4/H_2=0.1/10/100/400$

原料ガスの供給速度： $5sccm\sim100sccm$

原料ガスの圧力： $50mtorr\sim1torr$

n⁻単結晶シリコン基板の加熱温度： $600^{\circ}C$

(n⁻アモルファスシリコン層5の製膜条件)

原料ガスの種類と組成： $PH_3/SiH_4/SiF_4/H_2=0.1/10/100/400$

原料ガスの供給速度： $5sccm\sim100sccm$

原料ガスの圧力： $50mtorr\sim1torr$

n⁻単結晶シリコン基板の加熱温度： $600^{\circ}C$

[実施例3] p型アモルファスシリコン層2とn⁻アモ

ルファスシリコン層5の製膜条件が下記である点を除き実施例2と略同一である。

【0053】そして、この実施例に係るBSF型太陽電池においてもその特性が $0.58V\sim0.59V$ 、 $36mA\sim38mA$ であり従来例に較べて良好であった。

【0054】(p型アモルファスシリコン層2の製膜条件)

原料ガスの種類と組成： $In(CH_3)_3/SiH_4/SiH_2F_2/アルゴン=0.1/10/100/400$

10 原料ガスの供給速度： $5sccm\sim100sccm$

原料ガスの圧力： $50mtorr\sim1torr$

n⁻単結晶シリコン基板の加熱温度： $650^{\circ}C$

(n⁻アモルファスシリコン層5の製膜条件)

原料ガスの種類と組成： $SbCl_3/SiH_4/SiH_2F_2/アルゴン=0.1/10/100/400$

原料ガスの供給速度： $5sccm\sim100sccm$

原料ガスの圧力： $50mtorr\sim1torr$

n⁻単結晶シリコン基板の加熱温度： $650^{\circ}C$

20 [実施例4] p型アモルファスシリコン層2とn⁻アモルファスシリコン層5の製膜条件が下記である点を除き実施例2と略同一である。

【0055】そして、この実施例に係るBSF型太陽電池においてもその特性が $0.58V\sim0.59V$ 、 $36mA\sim38mA$ であり従来例に較べて良好であった。

【0056】(p型アモルファスシリコン層2の製膜条件)

原料ガスの種類と組成： $Al(CH_3)_3/SiH_4/SiH_2F_2/H_2/アルゴン=0.1/10/100/300/100$

30 原料ガスの供給速度： $5sccm\sim100sccm$

原料ガスの圧力： $50mtorr\sim1torr$

n⁻単結晶シリコン基板の加熱温度： $700^{\circ}C$

(n⁻アモルファスシリコン層5の製膜条件)

原料ガスの種類と組成： $PH_3/SiH_4/SiH_2F_2/H_2/アルゴン=0.1/10/100/300/100$

原料ガスの供給速度： $5sccm\sim100sccm$

原料ガスの圧力： $50mtorr\sim1torr$

n⁻単結晶シリコン基板の加熱温度： $700^{\circ}C$

40 [実施例5] 図3に示された装置に代えて図4に示すように基板近傍の空間部位にタングステンの熱フィラメント20が配置された熱CVD装置を適用すると共に、上記p型ポリシリコン層2とn⁺ポリシリコン層5の製膜条件が下記である点を除き実施例1と略同一である。

【0057】そして、この実施例に係るBSF型太陽電池においてもその特性が $0.59V\sim0.60V$ 、 $37mA\sim39mA$ であり従来例に較べて良好であった。

【0058】(p型ポリシリコン層2の製膜条件)

原料ガスの種類と組成： $Ga(CH_3)_3/SiH_4/SiF_4/H_2=0.1/10/100/400$

原料ガスの供給速度：5 sccm～100 sccm
 原料ガスの圧力：50 mtorr～1 torr
 n^- 単結晶シリコン基板の加熱温度：650℃
 (n⁺ポリシリコン層5の製膜条件)
 原料ガスの種類と組成： $AsH_3/SiH_4/SiF_4/H_2=0.1/10/100/400$
 原料ガスの供給速度：5 sccm～100 sccm
 原料ガスの圧力：50 mtorr～1 torr
 n^- 単結晶シリコン基板の加熱温度：650℃
 【実施例6】図4に示された熱CVD装置を適用した点と、p型ポリシリコン層2とn⁺ポリシリコン層5の製膜条件が下記である点を除き実施例1と略同一である。
 【0059】そして、この実施例に係るBSF型太陽電池においてもその特性が0.58V～0.59V、36mA～38mAであり従来例に較べて良好であった。
 【0060】(p型ポリシリコン層2の製膜条件)
 原料ガスの種類と組成： $B_2H_6/SiH_4/SiH_2F_2/H_2/アルゴン=0.1/10/100/400/100$
 原料ガスの供給速度：5 sccm～100 sccm
 原料ガスの圧力：50 mtorr～1 torr
 n^- 単結晶シリコン基板の加熱温度：650℃
 (n⁺ポリシリコン層5の製膜条件)
 原料ガスの種類と組成： $PH_3/SiH_4/SiH_2F_2/H_2/アルゴン=0.1/10/100/400/100$
 原料ガスの供給速度：5 sccm～100 sccm
 原料ガスの圧力：50 mtorr～1 torr
 n^- 単結晶シリコン基板の加熱温度：650℃
 【実施例7】図5に示された光CVD装置を適用した点と、p型アモルファスシリコン層2とn⁺アモルファスシリコン層5の製膜条件が下記である点を除き実施例2と略同一である。
 【0061】そして、この実施例に係るBSF型太陽電池においてもその特性が0.59V～0.60V、37mA～39mAであり従来例に較べて良好であった。
 【0062】(p型アモルファスシリコン層2の製膜条件)
 製膜室内の圧力：1～10 mTorr
 原料ガスの種類と組成： $B_2H_6/SiH_4/H_2=0.1/10/300$
 原料ガスの供給速度：5 sccm～100 sccm
 原料ガスの圧力：50 mtorr～1 torr
 紫外光の照射光源：Hgランプ
 n^- 単結晶シリコン基板の加熱温度：600℃
 (n⁺アモルファスシリコン層5の製膜条件)
 製膜室内の圧力：1～10 mTorr
 原料ガスの種類と組成： $PH_3/SiH_4/H_2=0.1/10/300$
 原料ガスの供給速度：5 sccm～100 sccm

原料ガスの圧力：50 mtorr～1 torr
 紫外光の照射光源：Hgランプ
 n^- 単結晶シリコン基板の加熱温度：600℃
 【実施例8】図6に示されたイオンプレーティング装置を適用し、かつ、このイオンプレーティング装置内にSiF₄ガスを供給した点と、p型ポリシリコン層2とn⁺ポリシリコン層5の製膜条件が下記である点を除き実施例1と略同一である。
 【0063】そして、この実施例に係るBSF型太陽電池においてもその特性が0.58V～0.59V、36mA～38mAであり従来例に較べて良好であった。
 【0064】(p型ポリシリコン層2の製膜条件)
 製膜室内の圧力：1～10 mTorr
 ターゲット： B_2H_6 がドーピングされたSi
 RFコイルへの投入電力：50～200W
 n^- 単結晶シリコン基板の加熱温度：700℃
 (n⁺ポリシリコン層5の製膜条件)
 製膜室内の圧力：1～10 mTorr
 ターゲット： PH_3 がドーピングされたSi
 RFコイルへの投入電力：50～200W
 n^- 単結晶シリコン基板の加熱温度：700℃
 【0065】
 【発明の効果】請求項1～2に係る発明によれば、ハロゲン原子を放出するSiF₄ガスあるいはフッ素化シランガスを適用しているにも拘らず製膜室内における浮遊異物の発生を確実に防止でき、かつ熱CVD法を適用しているにも拘らず基板加熱温度の低減を図ることが可能となる。
 【0066】また、請求項3に係る発明によれば、製膜室内に配置されたn型又はp型シリコン基板近傍の空間部位に設けられた発熱部材の作用により製膜ガスの熱分解が著しく促進されるため、フッ素系ラジカルのエッチング作用と相乗して基板加熱温度を更に低減させることが可能となる。
 【0067】従って、低温製膜条件で膜質良好なn⁺又はp⁺シリコン層をn型又はp型シリコン基板上に形成することが可能になるため、光電変換効率の高いBSF型太陽電池を安定して製造できる効果を有している。
 【0068】次に、請求項4に係る発明によれば、加熱されたシリコン基板面上に上記n⁺又はp⁺シリコン層を光CVD法により製膜し、また、請求項5に係る発明によれば、フッ素化シランガス又はSiF₄ガスが存在する条件下においてイオンプレーティング法により加熱されたシリコン基板面上に上記n⁺又はp⁺シリコン層を製膜しているため、請求項1～3に係る発明と同様、低温製膜条件で膜質良好なn⁺又はp⁺シリコン層をn型又はp型シリコン基板上に形成することが可能となり、光電変換効率の高いBSF型太陽電池を安定して製造できる効果を有している。
 【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例に係る B S F 型太陽電池の断面図。

【図 2】 図 2 (A) ~ (B) は B S F 型太陽電池の製造工程図。

【図 3】 実施例 1 において適用された熱 C V D 装置の説明図。

【図 4】 実施例 5 において適用された熱 C V D 装置の説明図。

【図 5】 実施例 7 において適用された光 C V D 装置の説明図。

【図 6】 実施例 8 において適用されたイオンプレーティ

ング装置の説明図。

【図 7】 従来の太陽電池の斜視図。

【図 8】 従来の太陽電池の断面図。

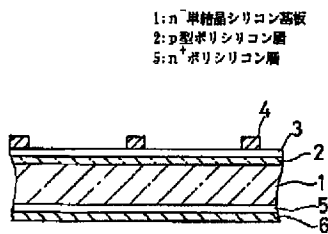
【図 9】 従来の太陽電池の構造をモデル的に記載した構造概念図。

【図 10】 従来の太陽電池のエネルギーバンド図。

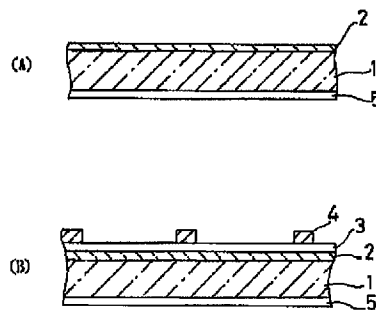
【符号の説明】

- | | |
|---|--------------------------|
| 1 | n ⁻ 単結晶シリコン基板 |
| 2 | p 型ポリシリコン層 |
| 5 | n ⁺ ポリシリコン層 |

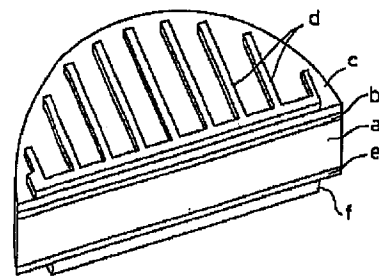
【図 1】



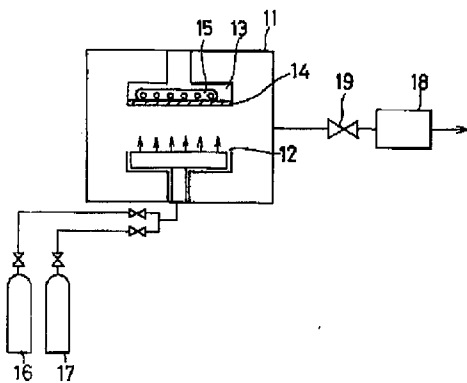
【図 2】



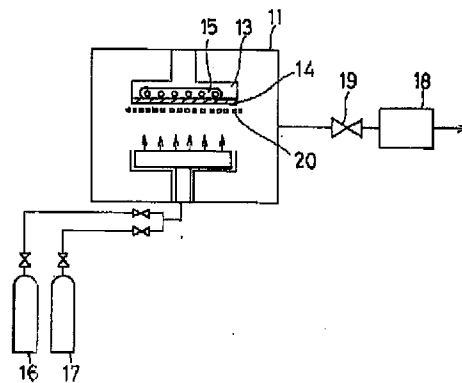
【図 7】



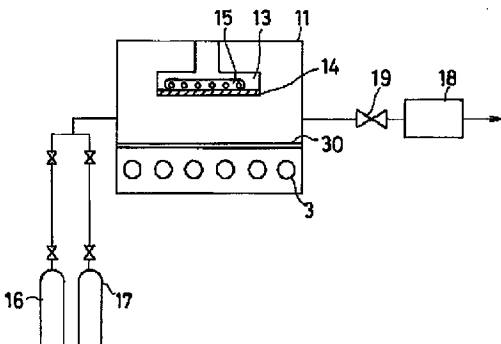
【図 3】



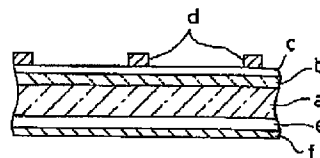
【図 4】



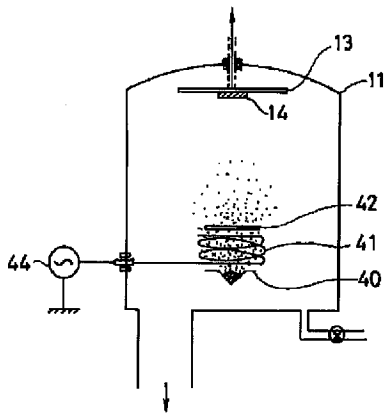
【図 5】



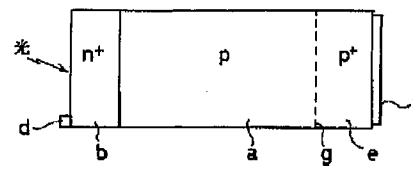
【図 8】



【図6】



【図9】



【図10】

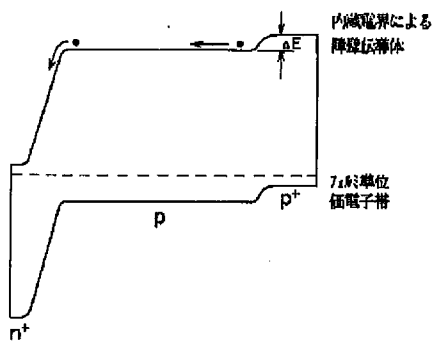


EXHIBIT B

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) Gazette of Unexamined
Patent Applications (A)

(11) Publication Number
H07-106611

(43) Publication Date April 21, 1995

(51) Int.Cl. ⁶	ID Codes	Int. Ref. Nos.	FI	Theme Codes (Ref.)
H01L 31/04		7376-4M	H01L 31/04	A
Examination Request Not Yet Received No. of Claims 5 OL (Total of 10 Pages)				

(21) Application No. H05-243040
(22) Filing Date September 29, 1993

(71) Applicant
390022998
Tonen Corporation
1-1-1, Hitotsubashi, Chiyoda-ku, Tokyo
(72) Inventor
Yasunori SAGAWA
Tonen Corporation, Research &
Development Center, 1-3-1,
Nishitsurugaoka, Oi-machi, Irima-gun,
Saitama-ken
(72) Inventor
Yoshinori OKAYASU
Tonen Corporation, Research &
Development Center, 1-3-1,
Nishitsurugaoka, Oi-machi, Irima-gun,
Saitama-ken
(74) Agent
Attorney Kohei KUBOTA (and 1 other)

(54) [Title of the Invention]
BSF-Type Solar Cell Production Method

(57) [Abstract]

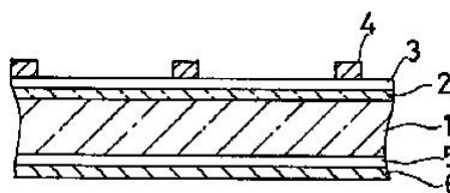
[Problem]

To provide a method that enables the stable production of BSF-type solar cells with high photoelectric conversion efficiency.

[Solution]

Provided is a method for producing a BSF-type solar cell comprising an n⁻ single crystal silicon (Si) substrate 1, a p-type poly-Si layer 2 on the light-entering side of the substrate, and an n⁺ poly-Si layer 5 on the opposite side forming an HL junction with the Si substrate, the method characterized by forming the n⁺ poly-Si layer by thermal CVD using B₂H₆/SiH₄/SiF₄ as a feedstock gas. Because the production of suspended particles in the film-forming chamber can be prevented despite the use of halogen atom-emitting SiF₄ and the substrate heating temperature can be reduced despite the use of thermal CVD, this method improves the film quality of the n⁺ poly-Si layer and enables the stable production of BSF-type solar cells with high photoelectric conversion efficiency.

1: n⁻ single crystal silicon substrate
2: p-type polysilicon layer
5: n⁺ polysilicon layer



[Claims]

[Claim 1] A method for producing a BSF-type solar cell provided with an n-type or p-type silicon substrate, a p-type or n-type silicon layer provided on the light-entering side of the silicon substrate and forming a p-n junction with the silicon substrate, and an n⁺ or p⁺ silicon layer provided on the opposite side of the silicon substrate and forming an HL junction with the silicon substrate, the method comprising supplying a film-forming gas containing silicon atoms, SiF₄ gas, and an n-type or p-type dopant gas to a film-forming chamber in which an n-type or p-type silicon substrate has been arranged, and thermally decomposing the supplied gas in the vicinity of the heated silicon substrate while allowing the fluorine radicals generated by the reaction between the radical component of the thermally decomposed film-forming gas and the SiF₄ gas to act as etching components to form an n⁺ or p⁺ silicon layer on the n-type or p-type silicon substrate surface.

[Claim 2] A method for producing a BSF-type solar cell provided with a n-type or p-type silicon substrate, a p-type or n-type silicon layer provided on the light-entering side of the silicon substrate and forming a p-n junction with the silicon substrate, and an n⁺ or p⁺ silicon layer provided on the opposite side of the silicon substrate and forming an HL junction with the silicon substrate, the method comprising supplying a film-forming gas consisting primarily of silicon hydride and fluorinated silane gas represented by SiH_mF_{4-m} (where m is 1 to 3) and an n-type or p-type dopant gas to a film-forming chamber in which an n-type or p-type silicon substrate has been arranged, and thermally decomposing the supplied gas in the vicinity of the heated silicon substrate while allowing the fluorinated radicals generated by the thermal decomposition of the fluorinated silane gas and fluorinated radicals generated by the reaction of radical components of the thermally decomposed film-forming gas with the fluorinated silane gas to act as etching components to form an n⁺ or p⁺ silicon layer on the n-type or p-type silicon substrate surface.

[Claim 3] The method for producing a BSF-type solar cell according to claims 1 or 2, wherein a mesh-like heat-generating member is arranged in the space near the n-type or p-type silicon substrate placed inside the film-forming chamber so that the substrate is covered.

[Claim 4] A method for producing a BSF-type solar cell provided with a n-type or p-type silicon substrate, a p-type or n-type silicon layer provided on the light-entering side of the silicon substrate and forming a p-n junction with the silicon substrate, and an n⁺ or p⁺ silicon layer

provided on the opposite side of the silicon substrate and forming an HL junction with the silicon substrate, the method comprising forming the n⁺ or p⁺ silicon layer on the heated silicon substrate surface by optical CVD.

[Claim 5] A method for producing a BSF-type solar cell provided with a n-type or p-type silicon substrate, a p-type or n-type silicon layer provided on the light-entering side of the silicon substrate and forming a p-n junction with the silicon substrate, and an n⁺ or p⁺ silicon layer provided on the opposite side of the silicon substrate and forming an HL junction with the silicon substrate, the method comprising supplying fluorinated silane gas represented by SiH_mF_{4-m} (where m is 1 to 3) or SiF₄ gas to a film-forming chamber in which an n-type or p-type silicon substrate has been arranged, and forming an n⁺ or p⁺ silicon layer on the heated silicon substrate surface by ion plating in the presence of the fluorinated silane gas or SiF₄ gas.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Applicability] The present invention relates to a method for producing a back surface field (BSF) type solar cell, and in particular, to a method for producing a BSF type solar cell that enables stable production of a BSF type solar cell with high photoelectric conversion efficiency.

[0002]

[Prior Art] As shown, for example, in Fig. 7 and Fig. 8, a BSF type solar cell has, as its main components, a p-type single crystal silicon substrate (a), an n⁺ silicon layer (b) provided on the light-entering side of the silicon substrate (a) and forming a p-n junction with the silicon substrate (a), an indium tin oxide (ITO) antireflection layer (c) uniformly formed on the n⁺ silicon layer (b), a comb-shaped electrode (d) provided on the antireflection layer (c), a p⁺ silicon layer (e) provided on the opposite side of the silicon substrate (a) and forming a high-low (HL) junction with the silicon substrate (a), and a back side electrode (f) uniformly provided on the back side of the p⁺ silicon layer (e), and a structure in which electrons and holes generated by incidence light are taken out as electric current from electrodes (d) and (f) is known.

[0003] Fig. 9 is a conceptual diagram used to describe the structure of this BSF type solar cell in modeling terms, and Fig. 10 is an energy band diagram of a BSF type solar cell with this structure.

[0004] Such a BSF type solar cell has the advantage of improving photoelectric conversion efficiency compared to solar cells with a structure not equipped with a p⁺ silicon

layer (e) because the built-in electric field between the silicon substrate (a) and the p⁺ silicon layer (e) forming the HL junction (g) acts as a barrier to the diffusion of minority carriers (in this case, electrons) to the back electrode f, increasing the apparent diffusion length of electrons, and the series resistance is reduced because the p⁺ silicon layer (e) becomes an ohmic electrode with low resistance to holes.

[0005] A p⁺ silicon layer (e) that increases the open circuit voltage has been formed in the past by using the "thermal diffusion method". Here, a single-crystal silicon substrate (a) is introduced into a reaction chamber filled with a p-type dopant gas containing, for example, B (boron), the dopant gas is thermally diffused into the silicon substrate a under high-temperature conditions of around 1,000°C, a p-type dopant layer such as aluminum (Al) is laminated on the surface of the single-crystal silicon substrate (a), and firing is conducted under high-temperature conditions of around 1,000°C to form a p⁺ silicon layer (e).

[0006] However, there are disadvantages when the p⁺ silicon layer (e) is formed using the "thermal diffusion method." The thickness of the p⁺ silicon layer (e) is difficult to control and tends to be thicker, ranging from several hundred angstroms to several micrometers, and the diffusion distance of dopant gases such as B, Al, etc. tends to easily change due to slight variations in thermal conditions, making the characteristics of silicon substrate (a) susceptible to variation.

[0007] There are additional disadvantages with the "thermal diffusion method," such as the dopant gas readily becoming trapped and the dopant gas thermally diffusing into the n⁺ silicon layer (b) to form a p-n junction with the silicon substrate. The silicon substrate is also disadvantageously exposed to high temperatures of around 1,000°C, which causes thermal decomposition of the substrate.

[0008] Against this technical background, the present applicant has already proposed a production method for BSF solar cells in which an n⁺ or p⁺ silicon layer forming an HL junction with such an n-type or p-type silicon substrate is formed by plasma CVD. This production method provides advantages in that it has more relaxed thermal conditions during formation of the n⁺ or p⁺ silicon layer than the conventional thermal diffusion method, making degradation of the characteristics of the silicon substrate less likely, and in that the thickness of the n⁺ or p⁺ silicon layer can be reduced to several dozen to several hundreds of angstroms, which improves the photoelectric conversion efficiency.

[0009]

[Problem to be Solved by the Invention] This production method using plasma CVD provides these advantages because it allows for lower temperature film formation of n⁺ and p⁺ silicon layers and can be used to produce thinner n⁺ and p⁺ silicon layers. However, there is also a disadvantage in that during the film formation process of the n⁺ or p⁺ silicon layer, a large amount of powdery suspended foreign matter is readily generated in the film formation chamber, and these suspended particles can enter the n⁺ or p⁺ silicon layer during film formation and degrade the film properties.

[0010] In the plasma CVD method, the plasma-forming feedstock gases are uniformly distributed in the plasma-forming region inside the film-forming chamber, and the plasma-forming feedstock gases are in an excited state. As a result, the feedstock gases react with each other in any space inside the film-forming chamber to produce silicon powder. Silicon is deposited by the reaction of the plasma-forming feedstock gases on the inner walls of the film-forming chamber, that is, somewhere other than on the substrate, and a large amount of powdery suspended foreign matter is readily generated which, for example, delaminates as a powdery substance.

[0011] In the plasma CVD method, halogen gas may be mixed with, for example, SiH₄ gas to serve as a film-forming gas, but the etching action of the halogen atoms easily corrodes the inner walls of the film-forming chamber and the surfaces of the internal tools, causing these corroded surfaces to delaminate and join the floating particles mentioned above.

[0012] Therefore, while the production method using plasma CVD has the advantages described above, it has difficulty forming good quality n⁺ or p⁺ silicon layers, and as a result, the photoelectric conversion efficiency of the resulting BSF solar cells has certain limitations.

[0013] It is an object of the present invention to address these problems by providing a method that allows for stable production BSF solar cells with improved photoelectric conversion efficiency by selecting thermal CVD, optical CVD, and ion plating, which are able to form high-quality n⁺ or p⁺ silicon layers under low-temperature film formation conditions.

[0014]

[Means for Solving the Problem] The invention according to claim 1 is premised on a method for producing a BSF-type solar cell provided with a n-type or p-type silicon substrate, a p-type or n-type silicon layer provided on the light-entering side of the silicon substrate and forming a p-n junction with the silicon substrate, and an n⁺ or p⁺ silicon layer provided on the

opposite side of the silicon substrate and forming an HL junction with the silicon substrate, and is characterized by supplying a film-forming gas containing silicon atoms, SiF_4 gas, and an n-type or p-type dopant gas to a film-forming chamber in which an n-type or p-type silicon substrate has been arranged, and thermally decomposing the supplied gas in the vicinity of the heated silicon substrate while allowing the fluorine radicals generated by the reaction between the radical component of the thermally decomposed film-forming gas and the SiF_4 gas to act as etching components to form an n^+ or p^+ silicon layer on the n-type or p-type silicon substrate surface. The invention according to claim 2 is premised on a method for producing a BSF-type solar cell provided with a n-type or p-type silicon substrate, a p-type or n-type silicon layer provided on the light-entering side of the silicon substrate and forming a p-n junction with the silicon substrate, and an n^+ or p^+ silicon layer provided on the opposite side of the silicon substrate and forming an HL junction with the silicon substrate, and is characterized by supplying a film-forming gas consisting primarily of silicon hydride and fluorinated silane gas represented by $\text{SiH}_m\text{F}_{4-m}$ (where m is 1 to 3) and an n-type or p-type dopant gas to a film-forming chamber in which an n-type or p-type silicon substrate has been arranged, and thermally decomposing the supplied gas in the vicinity of the heated silicon substrate while allowing the fluorinated radicals generated by the thermal decomposition of the fluorinated silane gas and fluorinated radicals generated by the reaction of radical components of the thermally decomposed film-forming gas with the fluorinated silane gas to act as etching components to form an n^+ or p^+ silicon layer on the n-type or p-type silicon substrate surface.

[0015] Because the invention according to claim 1 uses SiF_4 gas, which is not very susceptible to thermal decomposition, as a halogen atom-releasing gas, and the invention according to claim 2 uses fluorinated silane gas, which has an even higher thermal decomposition temperature, as a halogen atom-releasing gas, thermal decomposition of SiF_4 and fluorinated silane gas is much less likely to occur in the low-temperature distribution regions away from the substrate in the film-forming chamber, and the concentration of fluorinated radicals in these regions is thus low.

[0016] Therefore, compared to the conventional production method using plasma CVD, the film-forming gas is less likely to react with fluorine radicals in other spaces inside the film-forming chamber to generate silicon powder, and corrosion of the inner wall surfaces of the film-

forming chamber and internal tool surfaces due to the action of these fluorinated radicals is less likely to occur. As a result, despite using SiF_4 or fluorinated silane gas, which releases halogen atoms, the generation of suspended particles in the film-forming chamber can be prevented.

[0017] In the invention according to claim 1, while the SiF_4 gas is less susceptible to thermal decomposition, thermal decomposition is accelerated by the reaction with radical components of the film-forming gas such as thermally decomposed silane compounds. As a result, regions with a high concentration of these radical components, that is, the regions near the n-type or p-type silicon substrate, are susceptible to decomposition, resulting in a high concentration of unevenly distributed fluorine radicals toward these regions. Also, in the invention according to claim 2, fluorinated silane gases such as SiH_2F_2 are susceptible to thermal decomposition near the n-type or p-type silicon substrate at high temperatures, and decomposition is accelerated by the reaction with radical components (SiH_x radicals, H-based radicals, etc.) of the thermally decomposed film-forming gas, resulting in a high concentration of unevenly distributed fluorine radicals toward the region near the substrate.

[0018] Therefore, because only impurities mixed into the n^+ or p^+ silicon layer on the n-type or p-type silicon substrate or the growing n^+ or p^+ silicon layer are selectively etched away due to the action of the fluorine radicals, the invention according to claim 1 or 2 allows for a reduction in the substrate heating temperature despite use of thermal CVD, which requires high-temperature heat treatment to remove these impurities.

[0019] If the invention according to claims 1 or 2 is provided with a heating means for heating the substrate in the space near the substrate inside the film-forming chamber, the substrate heating temperature can be further reduced because the thermal decomposition of the film-forming gas is accelerated. The invention according to claim 3 is based on this technical rationale.

[0020] The invention according to claim 3 is premised on the method for producing a BSF-type solar cell according to claim 1 or 2, and is characterized by a mesh-like heat-generating member arranged in the space near the n-type or p-type silicon substrate placed inside the film-forming chamber so that the substrate is covered.

[0021] This heat-generating member, which is placed in the space near the n-type or p-type silicon substrate, has a shape that does not interfere with film formation of the n^+ or p^+

silicon layer even if arranged so as to cover the entire substrate surface, and the heat generating member is composed of a material that generates heat to the extent that the film-forming gas, for example, silicon hydride, is thermally decomposed in the region near the substrate. Examples include reticulated thermal filaments made of tungsten, thoriated tungsten, etc.

[0022] In the thermal CVD method according to claims 1 to 3, the vacuum in the chamber is continuously evacuated downstream of the chamber during the film-forming process to maintain a constant vacuum level, and to remove fluorine radicals used in the etching process or excess fluorine radicals from the film-forming chamber in the exhaust.

[0023] In the invention according to claims 1 to 3, the n^+ or p^+ silicon layer forming a HL junction with the n-type or p-type silicon substrate can be amorphous silicon layers, polysilicon layers, or single-crystal silicon layers with introduced n-type or p-type dopant gases. Here, from the standpoint of reducing internal resistance, a single-crystal silicon layer with low resistance is preferable to a polysilicon layer, and a polysilicon layer with low resistance is preferable to an amorphous silicon layer.

[0024] Compounds containing antimony (Sb), arsenic (As), and phosphorus (P) from Group III of the periodic table of elements can be used as n-type dopant gases. Specific examples include SbH_3 , $SbCl_3$, AsH_3 , As_2H_4 , and PH_3 . Compounds containing gallium (Ga), boron (B), indium (In), and aluminum (Al) from Group V of the periodic table of elements can be used as p-type dopant gases. Specific examples include B_2H_6 , $Ga(CH_3)_3$, $In(CH_3)_3$, and $Al(CH_3)_3$.

[0025] The film-forming gas containing silicon atoms used in the invention according to claims 1 or 3 can be easily thermally decomposed silicon hydrides such as SiH_4 , Si_2H_6 , and Si_3H_8 , or silane halide represented by SiH_mX_{4-m} (where m is 1 to 3, preferably 2 to 3, and X is a Cl or F atom, preferably a F atom). Hydrogen gas may be added to the film-forming gas. Hydrogen radicals act on SiF_4 gas to accelerate its decomposition. When a silane halide gas is used as the film-forming gas, a mixing ratio for the silane halide gas that is too high may cause floating foreign matter described above to be produced in the film-forming chamber. Therefore, when halogenated silane gas represented by SiH_mX_{4-m} is used, the mixing ratio should be set so as to be less than that of SiF_4 .

[0026] In the invention according to claim 2 or 3, SiH_4 , Si_2H_6 , and Si_3H_8 , etc. can be used as the silicon hydride constituting the primary

component of the film-forming gas. As in the invention according to claim 1 or 3, hydrogen gas may be added to the film-forming gas. This is because hydrogen radicals also react with fluorinated silane gases such as SiH_2F_2 to promote their thermal decomposition.

[0027] Note that an inert gas such as helium, neon, or argon may be added as a dilution gas to the film-forming gas in the invention according to claims 1 to 3.

[0028] In the method for producing a BSF solar cell according to the invention described in claims 1 to 3, the vacuum in the film-forming chamber before the start of film formation is set to a level at which some impurities remain in the chamber (about 10^{-5} Torr) and the temperature of the n-type or p-type silicon substrate placed in the chamber is set to about 500°C to 700°C . Then, either at least the film-forming gas described above, SiF_4 gas, and n-type or p-type dopant gas are supplied, or at least the film-forming gas described above, fluorinated silane gas represented by SiH_mF_{4-m} (where m is 1 to 3) and n-type or p-type dopant gas are supplied to form an n^+ or p^+ silicon layer on a n-type or p-type silicon substrate. At this time, impurities are selectively removed by the etching action of the fluorinated radicals even when the substrate heating temperature is set to low temperature conditions of 500°C to 700°C . In addition, because hardly any floating foreign matter is produced that is likely to become mixed into the n^+ or p^+ silicon layer, there is little possibility of it adversely affecting the film properties of the n^+ or p^+ silicon layer.

[0029] This has the advantage of enabling the stable production of BSF solar cells with improved photoelectric conversion efficiency.

[0030] The invention according to claims 4 to 5 relates to a method for producing a BSF solar cell in which optical CVD or ion plating are used instead of thermal CVD as in the invention according to claims 1 to 3 to form an n^+ or p^+ silicon layer.

[0031] The invention according to claim 4 is premised on a method for producing a BSF-type solar cell provided with an n-type or p-type silicon substrate, a p-type or n-type silicon layer provided on the light-entering side of the silicon substrate and forming a p-n junction with the silicon substrate, and an n^+ or p^+ silicon layer provided on the opposite side of the silicon substrate and forming an HL junction with the silicon substrate, and is characterized by forming the n^+ or p^+ silicon layer on the heated silicon substrate surface by optical CVD.

[0032] As shown in Fig. 5, the optical CD device has, as its main components, a film-forming chamber 11, a UV lamp 31 provided in the film-

forming chamber 11 via a quartz window 30, a substrate holder 13 provided on the opposite side of the UV lamp 31 and incorporating a heater 15, gas supply sources 16, 17 that supply film-forming gases such as SiH_4 , a dopant gas if appropriate, and hydrogen gas, etc. to the film-forming chamber 11, and a vacuum pump 18 connected via a pressure regulating valve 19. In this method, an n-type or p-type silicon substrate 14 is placed in the film-forming chamber 11, the silicon substrate 14 is heated to about 500 to 600°C, film-forming gases, dopant gases, etc. are supplied from the gas supply sources 16, 17, UV light irradiation is performed, and an n^+ or p^+ silicon layer is formed on the n-type or p-type silicon substrate 14.

[0033] Because an n^+ or p^+ silicon layer with good film quality can be formed on a p-type silicon substrate 14 under low-temperature film formation conditions, the production method according to the invention described in claim 4 provides the same advantage as the invention according to claims 1 to 3, namely, stable production of BSF solar cells with improved photoelectric conversion efficiency.

[0034] The invention according to claim 5 is premised on a method for producing a BSF-type solar cell provided with an n-type or p-type silicon substrate, a p-type or n-type silicon layer provided on the light-entering side of the silicon substrate and forming a p-n junction with the silicon substrate, and an n^+ or p^+ silicon layer provided on the opposite side of the silicon substrate and forming an HL junction with the silicon substrate, and is characterized by supplying fluorinated silane gas represented by $\text{SiH}_m\text{F}_{4-m}$ (where m is 1 to 3) or SiF_4 gas to a film-forming chamber in which an n-type or p-type silicon substrate has been arranged, and forming an n^+ or p^+ silicon layer on the heated silicon substrate surface by ion plating in the presence of the fluorinated silane gas or SiF_4 gas.

[0035] As shown in Fig. 6, the ion plating device has, as its main components, a film-forming chamber 11, a resistance heating vaporization source 40 provided in the lower end of the film-forming chamber 11 and containing a Si target mixed with dopants as the film-forming material, an RF coil 41 provided in the upper space of the resistance heating vaporization source 40, a shutter 42 that adjusts the amount supplied from the resistance heating vaporization source 40, and a substrate holder 43 provided in the upper end of the film-forming chamber 11 to heat the silicon substrate 14 to about 600 to 700°C. Here, a high-frequency power supply 44 is connected to the RF coil 41, and a positive high-voltage power supply (not shown) is

connected to the substrate holder 43. In this method, an n-type or p-type silicon substrate 14 is placed in the film-forming chamber 11, fluorinated silane gas or SiF_4 gas is supplied to the film-forming chamber 11, the silicon substrate 14 is heated to about 600 to 700°C, dopants and silicon are vaporized from the resistance heating vaporization source 40, and an n^+ or p^+ silicon layer is formed on an n-type or p-type silicon substrate 14.

[0036] In the invention according to claim 5, as in the invention according to claims 1 to 3, because fluorinated silane gas or SiF_4 gas, which is less likely to experience thermal decomposition, is used as a halogen atom-releasing gas, a high concentration of fluorine radicals is unevenly distributed toward the region near the n-type or p-type silicon substrate. In other words, because the radical component of thermally decomposed silicon molecules is unevenly distributed toward the region near the n-type or p-type silicon substrate, the reaction of the radical components with the fluorinated silane gas or SiF_4 gas results in a high concentration of unevenly distributed fluorinated radicals. Also, because the fluorine radicals selectively etch and remove only impurities in the n^+ or p^+ silicon layer on the n-type or p-type silicon substrate or in the growing n^+ or p^+ silicon layer, an n^+ or p^+ silicon layer with good film quality can be formed on an n-type or p-type silicon substrate under low-temperature film formation conditions and, as in the invention according to claims 1 to 4, this provides the advantage of stable production of BSF solar cells with improved photoelectric conversion efficiency.

[0037]

[Operation] In the invention according to claim 1, SiF_4 gas, which is resistant to thermal decomposition, is used as a halogen atom-releasing gas, and the concentration of fluorine radicals in the film-forming chamber is low with respect to the portion of this gas that is less likely to experience thermal decomposition. As a result, the film-forming gas reacting with fluorine radicals to form silicon powder in any space inside the film-forming chamber and the inner wall surfaces of the chamber or internal tool surfaces becoming corroded by fluorine radicals is much less likely to occur compared to the conventional production methods using plasma CVD, and the production of suspended particles in the film-forming room can be reliably prevented despite using halogen atom-releasing SiF_4 gas.

[0038] However, because thermal decomposition of SiF_4 gas is accelerated by the reaction with radical components (SiH_x radicals,

H radicals, etc.) in the film-forming gas, a high concentration of fluorine radicals is more likely to be unevenly distributed toward the vicinity of the n-type or p-type silicon substrate, where the radical components are high, and because only impurities in the n⁺ or p⁺ silicon layer on the substrate or in the growing n⁺ or p⁺ silicon layer are selectively etched and removed by the action of the fluorine radicals, the substrate heating temperature can be reduced despite use of thermal CVD, which requires high-temperature heat treatment to remove these impurities.

[0039] In the invention according to claim 2, fluorinated silane gas, which has a higher thermal decomposition temperature than the film-forming gas above, is used as a halogen atom-releasing gas, thermal decomposition of the fluorinated silane gas is less likely to occur and the concentration of fluorinated radicals is lower in the regions with a low-temperature distribution away from the substrate in the film-forming chamber compared to the film-forming gas above. As a result, film-forming gas reacting with fluorine radicals to form silicon powder in any space in the film-forming chamber or the inner wall surfaces of the chamber or internal tool surfaces becoming corroded by the fluorine radicals is less likely to occur compared to the conventional production method using plasma CVD. The production of suspended particles can also be prevented in the film-forming chamber despite using a halogen atom-releasing fluorinated silane gas.

[0040] However, because thermal decomposition of the fluorinated silane gas is accelerated by the reaction with radical components (SiH_x radicals, H radicals, etc.) in the film-forming gas in the high-temperature region near the n-type or p-type silicon substrate, a high concentration of fluorine radicals is more likely to be unevenly distributed toward the vicinity of the n-type or p-type silicon substrate, where the radical components are high, and only impurities on the substrate or in the growing n⁺ or p⁺ silicon layer are selectively removed by the action of this fluorine radical through etching. Therefore, as in the invention according to claim 1, the substrate heating temperature can be reduced despite use of thermal CVD.

[0041] In the invention according to claim 3, because a mesh-like heat-generating member is placed in the space near the n-type or p-type silicon substrate arranged inside the film-forming chamber so that the substrate is covered, the thermal energy emitted by the heat-generating member significantly accelerates the thermal decomposition of the

film-forming gas in the region near the substrate above. As a result, the substrate heating temperature can be reduced further due to the synergy with the etching action of the fluorinated radicals.

[0042] In the invention according to claim 4, because an n⁺ or p⁺ silicon layer is formed on the heated silicon substrate surface by optical CVD, an n⁺ or p⁺ silicon layer with good film quality can be formed on the n-type or p-type silicon substrate under low-temperature film formation conditions.

[0043] In the invention according to claim 5, because an n⁺ or p⁺ silicon layer is formed on the heated silicon substrate surface by ion plating under the conditions in which fluorinated silane gas or SiF₄ gas is present, an n⁺ or p⁺ silicon layer with good film quality can be formed on the n-type or p-type silicon substrate under low-temperature film formation conditions.

[0044]

[Examples] The present invention will now be described in greater detail with reference to examples. In these examples, as in the prior art and as shown in Fig. 1, the BSF type solar cell in these examples has, as its main components, an n⁻ single crystal silicon substrate (100 orientation, specific resistance 1 to 10 Ω·cm) 1, a p-type amorphous silicon or polysilicon layer 2 on the light-entering side of the silicon substrate 1 and forming a p-n junction with the silicon substrate 1, an antireflection layer 3 made of indium tin oxide (ITO) uniformly deposited on the p-type amorphous silicon or polysilicon layer 2, a comb-shaped electrode 4 formed with silver paste on the antireflection layer 3, an n⁺ amorphous silicon or polysilicon layer 5 provided on the opposite side of the silicon substrate 1 and forming an HL junction with the silicon substrate 1, and a backside electrode 6 uniformly provided on the back side of the n⁺ amorphous silicon or polysilicon layer 5 and formed of aluminum.

[0045] This BSF solar cell is produced using the following process.

[0046] [Example 1] Fig. 3 is a diagram used to explain the thermal CVD device used in this example. In this figure, 11 is a film-forming chamber, 13 is a substrate holder containing a heater 15, 14 is an n⁻ single crystal silicon substrate attached to the substrate holders 13, 16, and 17 are feedstock gas sources, and 18 is a vacuum pump connected to the film-forming chamber 11 via a pressure regulating valve 19.

[0047] First, the film-forming chamber 11 was evacuated to a vacuum of 1 × 10⁻⁵ Torr. Then, the feedstock gas was introduced to the film-forming chamber 11, and a p-type polysilicon

layer 2 was formed on one side and an n⁺ polysilicon layer 5 was formed on the other side under the following film-forming conditions (see Fig. 2A).

[0048] (Film formation conditions for p-type polysilicon layer 2)

Composition of feedstock gas: B₂H₆/SiH₄/SiF₄ = 0.1/10/500

Feed rate of feedstock gas: 5 sccm to 100 sccm

Pressure of feedstock gas: 50 mtorr to 1 torr

Heating temperature of n⁻ single crystal silicon substrate: 700°C

(Film formation conditions for n⁺ polysilicon layer 5)

Composition of feedstock gas: PH₃/SiH₄/SiF₄ = 0.1/10/330

Feed rate of feedstock gas: 5 sccm to 100 sccm

Pressure of feedstock gas: 50 mtorr to 1 torr

Heating temperature of n⁻ single crystal silicon substrate: 700°C

Next, as shown in Fig. 2 (B), an antireflection layer 3 was formed by depositing ITO on the p-type polysilicon layer 2 using the sputtering method, and a comb-shaped electrode 4 was formed on this surface using silver paste. The backside electrode 6 was formed by uniformly applying an aluminum film on the back side of the n⁺ polysilicon layer 5 using the sputtering method to obtain the BSF solar cell in this example (see Fig. 1).

[0049] When the characteristics of this cell were examined, the characteristics of a cell obtained by applying the conventional plasma CVD method to n⁺ polysilicon layer film formation were 0.57 V to 0.58 V and 35 mA to 37 mA, while the characteristics of the BSF solar cell in this example were 0.59 V to 0.60 V and 37 mA to 39 mA.

[0050] [Example 2] A cell was obtained in the same manner as in Example 1, except that a p-type amorphous silicon layer and an n⁺ amorphous silicon layer were used instead of a p-type polysilicon layer 2 and an n⁺ polysilicon layer 5, and the film formation conditions were as follows.

[0051] The characteristics of the BSF solar cell in this example were 0.59 V to 0.60 V and 37 mA to 39 mA, which are better than the example of the prior art mentioned above.

[0052] (Film formation conditions for p-type amorphous silicon layer 2)

Composition of feedstock gas: B₂H₆/SiH₄/SiF₄/H₂ = 0.1/10/100/400

Feed rate of feedstock gas: 5 sccm to 100 sccm

Pressure of feedstock gas: 50 mtorr to 1 torr

Heating temperature of n⁻ single crystal silicon substrate: 600°C

(Film formation conditions for n⁺ amorphous silicon layer 5)

Composition of feedstock gas: PH₃/SiH₄/SiF₄/H₂ = 0.1/10/100/400

Feed rate of feedstock gas: 5 sccm to 100 sccm

Pressure of feedstock gas: 50 mtorr to 1 torr

Heating temperature of n⁻ single crystal silicon substrate: 600°C

[Example 3] A cell was obtained in the same manner as in Example 2, except that the film formation conditions for the p-type amorphous silicon layer 2 and the n⁺ amorphous silicon layer 5 were as follows.

[0053] The characteristics of the BSF solar cell in this example were 0.58 V to 0.59 V and 36 mA to 38 mA, which are better than the example of the prior art mentioned above.

[0054] (Film formation conditions for p-type amorphous silicon layer 2)

Composition of feedstock gas: In(CH₃)₃/SiH₄/SiH₂F₂/Ar = 0.1/10/100/400

Feed rate of feedstock gas: 5 sccm to 100 sccm

Pressure of feedstock gas: 50 mtorr to 1 torr

Heating temperature of n⁻ single crystal silicon substrate: 650°C

(Film formation conditions for n⁺ amorphous silicon layer 5)

Composition of feedstock gas: SbCl₃/SiH₄/SiH₂F₂/Ar = 0.1/10/100/400

Feed rate of feedstock gas: 5 sccm to 100 sccm

Pressure of feedstock gas: 50 mtorr to 1 torr

Heating temperature of n⁻ single crystal silicon substrate: 650°C

[Example 4] A cell was obtained in the same manner as in Example 2, except that the film formation conditions for the p-type amorphous silicon layer 2 and the n⁺ amorphous silicon layer 5 were as follows.

[0055] The characteristics of the BSF solar cell in this example were 0.58 V to 0.59 V and 36 mA to 38 mA, which are better than the example of the prior art mentioned above.

[0056] (Film formation conditions for p-type amorphous silicon layer 2)

Composition of feedstock gas: Al(CH₃)₃/SiH₄/SiH₂F₂/H₂/Ar = 0.1/10/100/300/100

Feed rate of feedstock gas: 5 sccm to 100 sccm

Pressure of feedstock gas: 50 mtorr to 1 torr

Heating temperature of n⁻ single crystal silicon substrate: 700°C

(Film formation conditions for n⁺ amorphous silicon layer 5)

Composition of feedstock gas: PH₃/SiH₄/SiH₂F₂/H₂/Ar = 0.1/10/100/300/100

Feed rate of feedstock gas: 5 sccm to 100 sccm

Pressure of feedstock gas: 50 mtorr to 1 torr

Heating temperature of n⁻ single crystal silicon substrate: 700°C

[Example 5] A cell was obtained in the same manner as in Example 1, except that a thermal

CVD device with tungsten thermal filaments 20 placed in the space near the substrate as shown in Fig. 4 was used instead of the device shown in Fig. 3, and the film-forming conditions for the p-type polysilicon layer 2 and the n⁺ polysilicon layer 5 were as follows.

[0057] The characteristics of the BSF solar cell in this example were 0.59 V to 0.60 V and 37 mA to 39 mA, which are better than the example of the prior art mentioned above.

[0058] (Film formation conditions for p-type polysilicon layer 2)

Composition of feedstock gas: $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3/\text{SiH}_4/\text{SiF}_4/\text{H}_2 = 0.1/10/100/400$

Feed rate of feedstock gas: 5 sccm to 100 sccm

Pressure of feedstock gas: 50 mtorr to 1 torr

Heating temperature of n⁻ single crystal silicon substrate: 650°C

(Film formation conditions for n⁺ polysilicon layer 5)

Composition of feedstock gas: $\text{AsH}_3/\text{SiH}_4/\text{SiF}_4/\text{H}_2 = 0.1/10/100/400$

Feed rate of feedstock gas: 5 sccm to 100 sccm

Pressure of feedstock gas: 50 mtorr to 1 torr

Heating temperature of n⁻ single crystal silicon substrate: 650°C

[Example 6] A cell was obtained in the same manner as in Example 1, except that the thermal CVD device shown in Fig. 4 was used and the film-forming conditions for the p-type polysilicon layer 2 and the n⁺ polysilicon layer 5 were as follows.

[0059] The characteristics of the BSF solar cell in this example were 0.58 V to 0.59 V and 36 mA to 38 mA, which are better than the example of the prior art mentioned above.

[0060] (Film formation conditions for p-type polysilicon layer 2)

Composition of feedstock gas: $\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4/\text{SiH}_2\text{F}_2/\text{H}_2/\text{Ar} = 0.1/10/100/400/100$

Feed rate of feedstock gas: 5 sccm to 100 sccm

Pressure of feedstock gas: 50 mtorr to 1 torr

Heating temperature of n⁻ single crystal silicon substrate: 650°C

(Film formation conditions for n⁺ polysilicon layer 5)

Composition of feedstock gas: $\text{PH}_3/\text{SiH}_4/\text{SiH}_2\text{F}_2/\text{H}_2/\text{Ar} = 0.1/10/100/400/100$

Feed rate of feedstock gas: 5 sccm to 100 sccm

Pressure of feedstock gas: 50 mtorr to 1 torr

Heating temperature of n⁻ single crystal silicon substrate: 650°C

[Example 7] A cell was obtained in the same manner as in Example 2, except that the optical CVD device shown in Fig. 5 was used and the film formation conditions for the p-type amorphous silicon layer 2 and the n⁺ amorphous silicon layer 5 were as follows.

[0061] The characteristics of the BSF solar cell in this example were 0.59 V to 0.60 V and 37 mA to 39 mA, which are better than the example of the prior art mentioned above.

[0062] (Film formation conditions for p-type amorphous silicon layer 2)

Pressure inside film-forming chamber: 1 to 10m Torr

Composition of feedstock gas: $\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4/\text{H}_2 = 0.1/10/300$

Feed rate of feedstock gas: 5 sccm to 100 sccm

Pressure of feedstock gas: 50 mtorr to 1 torr

UV light source: Hg lamp

Heating temperature of n⁻ single crystal silicon substrate: 600°C

(Film formation conditions for n⁺ amorphous silicon layer 5)

Pressure inside film-forming chamber: 1 to 10m Torr

Composition of feedstock gas: $\text{PH}_3/\text{SiH}_4/\text{H}_2 = 0.1/10/300$

Feed rate of feedstock gas: 5 sccm to 100 sccm

Pressure of feedstock gas: 50 mtorr to 1 torr

UV light source: Hg lamp

Heating temperature of n⁻ single crystal silicon substrate: 600°C

[Example 8] A cell was obtained in the same manner as in Example 1, except that the ion plating device shown in Fig. 6 was used, SiF_4 gas was supplied to the ion plating device, and the film-forming conditions for the p-type polysilicon layer 2 and the n⁺ polysilicon layer 5 were as follows.

[0063] The characteristics of the BSF solar cell in this example were 0.58 V to 0.59 V and 36 mA to 38 mA, which are better than the example of the prior art mentioned above.

[0064] (Film formation conditions for p-type polysilicon layer 2)

Pressure inside film-forming chamber: 1 to 10m Torr

Target: B_2H_6 -doped Si

Power input to RF coil: 50 to 200 W

Heating temperature of n⁻ single crystal silicon substrate: 700°C

(Film formation conditions for n⁺ polysilicon layer 5)

Pressure inside film-forming chamber: 1 to 10m Torr

Target: PH_3 -doped Si

Power input to RF coil: 50 to 200 W

Heating temperature of n⁻ single crystal silicon substrate: 700°C

[0065]

[Effects of the Invention] In the invention according to claims 1 and 2, the production of suspended particles in the film-forming chamber can be prevented despite the use of halogen atom-emitting SiF_4 gas or fluorinated

silane gas and the substrate heating temperature can be reduced despite the use of thermal CVD.

[0066] In the invention according to claim 3, thermal decomposition of the film-forming gas is accelerated significantly by the action of a heat-generating member installed inside the space near the n-type or p-type silicon substrate placed in the film-forming chamber. As a result, there is synergy with the etching action of fluorinated radicals and the substrate heating temperature can be further reduced.

[0067] Therefore, n^+ or p^+ silicon layers with good film quality can be formed on an n-type or p-type silicon substrate under low-temperature film formation conditions, which enables stable production of BSF solar cells with high photoelectric conversion efficiency.

[0068] In the invention according to claim 4, this n^+ or p^+ silicon layer is formed on a heated silicon substrate surface by optical CVD, and in the invention according to claim 5, this n^+ or p^+ silicon layer is formed on a heated silicon substrate surface by ion plating in the presence of fluorinated silane gas or SiF_4 gas. As a result, as in the invention according to claims 1 to 3, n^+ or p^+ silicon layers with good film quality can be formed on an n-type or p-type silicon substrate under low-temperature film formation conditions, which enables stable production of BSF solar cells with high photoelectric conversion efficiency.

[Brief Description of the Drawings]

[Fig. 1] Fig. 1 is a cross-sectional view of the BSF solar cell in the examples.

[Fig. 2] Fig. 2 (A) and (B) show the BSF-type solar cell production process.

[Fig. 3] Fig. 3 is a diagram used to explain the thermal CVD device used in Example 1.

[Fig. 4] Fig. 4 is a diagram used to explain the thermal CVD device used in Example 5.

[Fig. 5] Fig. 5 is a diagram used to explain the optical CVD device used in Example 7.

[Fig. 6] Fig. 6 is a diagram used to explain the ion plating device used in Example 8.

[Fig. 7] Fig. 7 is a perspective view of a conventional solar cell.

[Fig. 8] Fig. 8 is a cross-sectional view of a conventional solar cell.

[Fig. 9] Fig. 9 is a conceptual diagram used to describe the structure of a conventional solar cell in modeling terms.

[Fig. 10] Fig. 10 is an energy band diagram of a conventional solar cell.

[Explanation of Reference Numbers]

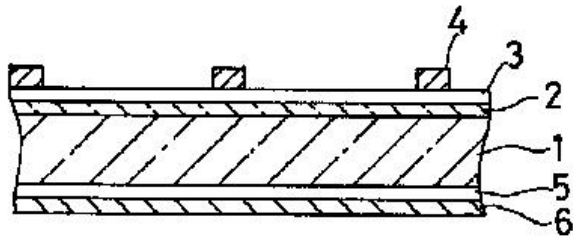
1: n^- single crystal silicon substrate

2: p-type polysilicon layer

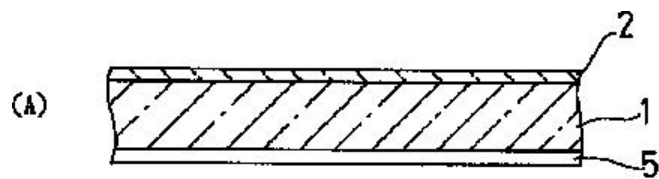
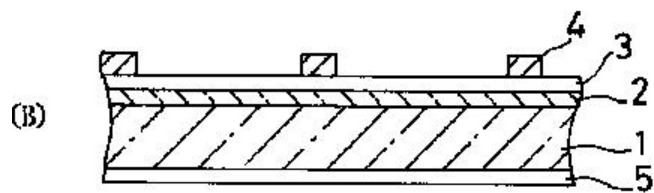
5: n^+ polysilicon layer

[Fig. 1]

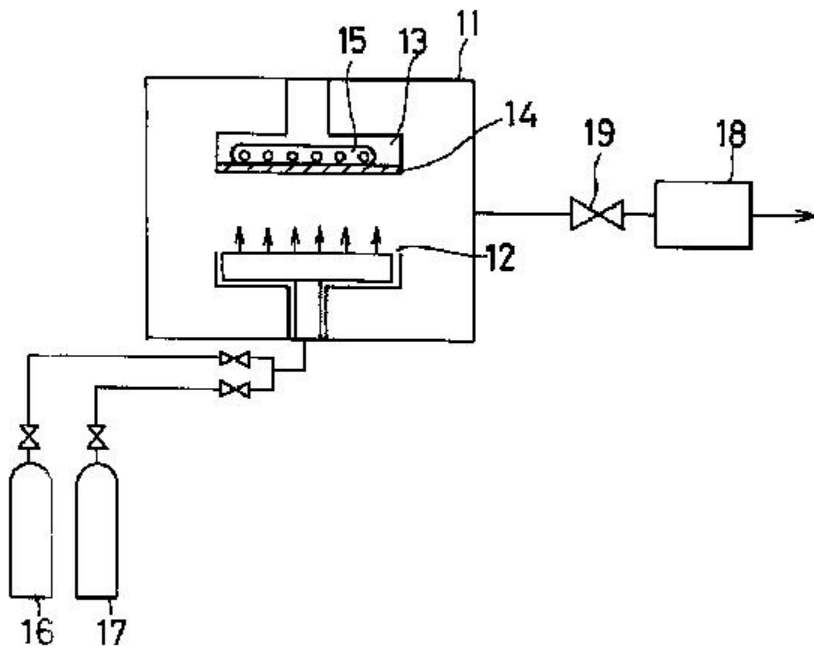
- 1: n⁻ single crystal silicon substrate
2: p-type polysilicon layer
5: n⁺ polysilicon layer



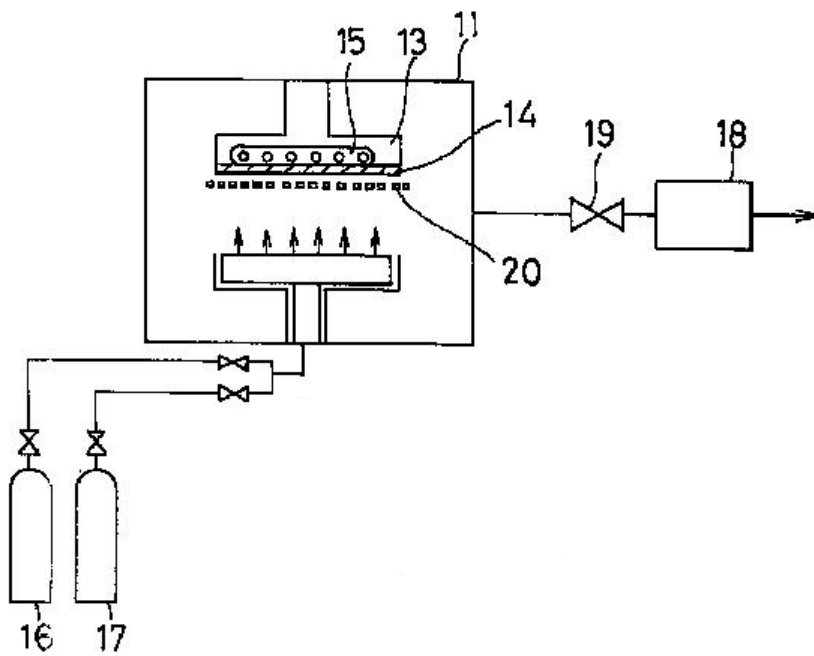
[Fig. 2]



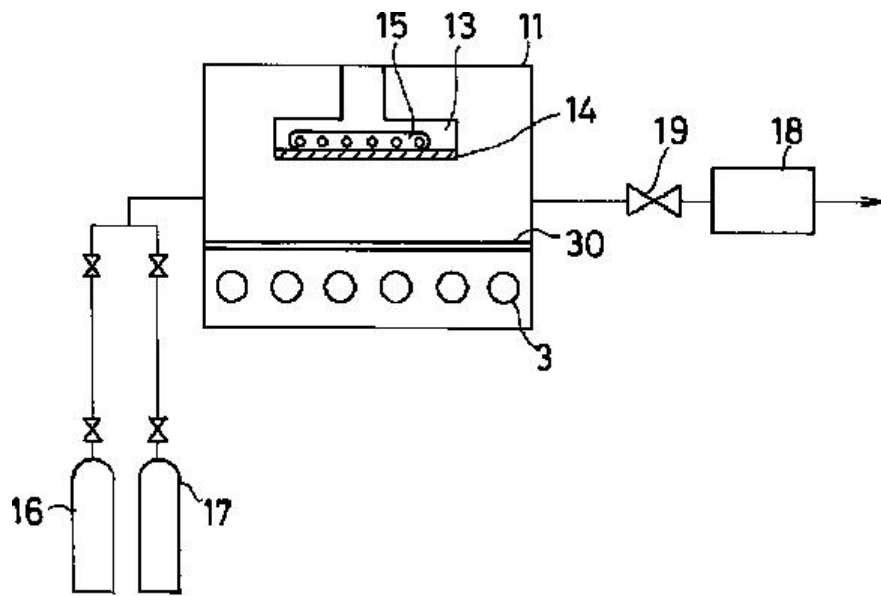
[Fig. 3]



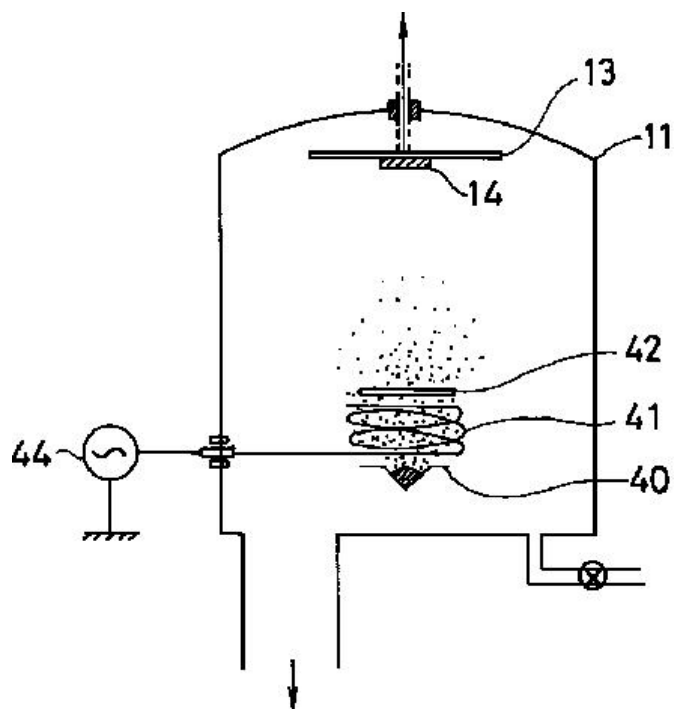
[Fig. 4]



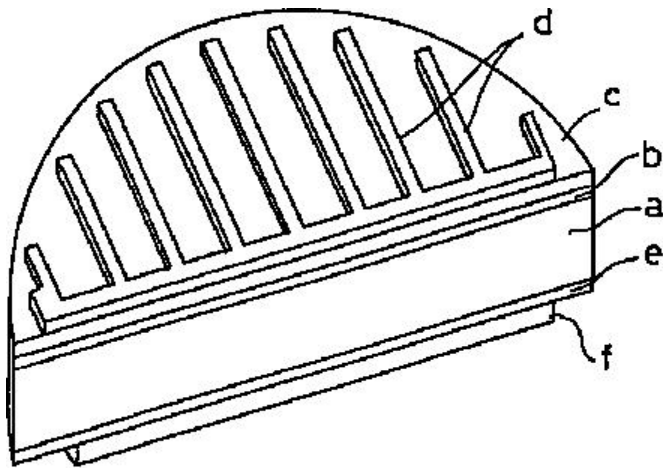
[Fig. 5]



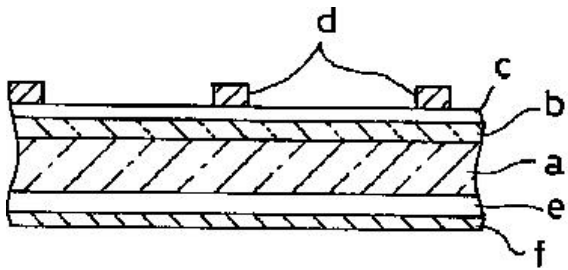
[Fig. 6]



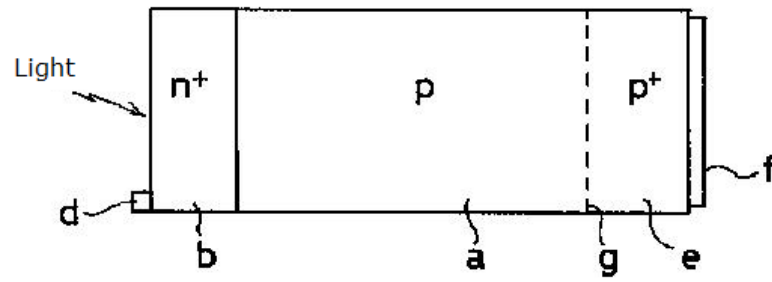
[Fig. 7]



[Fig. 8]



[Fig. 9]



[Fig. 10]

