



TRANSLATOR'S CERTIFICATE OF TRANSLATION

Questel-Orbit, Incorporated
2331 Mill Road, Suite 600
Alexandria, VA 22314, U.S.A.
www.questel.com

Questel Project Number: GBTNJ1610014HQ
Date: June 13, 2024

To whom it may concern:

I, Dwaine Palmer, a translator fluent in the Japanese and English languages, on behalf of Questel, do solemnly and sincerely declare that I made the translation of the following document, and that the translation is, to the best of my knowledge and belief, a true and correct translation of the document(s) listed below in a form that best reflects the intention and meaning of the original text.

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true. I further declare that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code.

The document translated is :

- Japanese Patent Publication Number: 7-106611 (Okayasu)

Signed this 13th day of June, 2024

Signature

Dwaine Palmer

Name

(12) Japanese Unexamined Patent
Application Publication (A)

(11) Patent Application Publication No.
Japanese Unexamined Patent
Application Publication H7-106611
(43) Date of Publication: April 21, 1995

(51) Int.Cl. ⁶	Identification code	Agency reference number	FI	Technical Indications
H01L 31/04				

7376-4M H01L 31/04 A

Examination Request Status: Not Yet Requested No. of Claims: 5 OL (10 pages total)

(21) Application Number	Patent Application H5-243040	(71) Applicant	390022998
(22) Filing Date	September 29, 1993		Tonen Corporation
			1-1, Hitotsubashi 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo
		(72) Inventor	SAMUKAWA Yasunori
			c/o Tonen Corporation, General Research Facility, 3-1, Nishitsurugaoka 1-chome, Oi-cho, Iruma-gun, Saitama Prefecture
		(72) Inventor	OKAYASU Yoshinobu
			c/o Tonen Corporation, General Research Facility, 3-1, Nishitsurugaoka 1-chome, Oi-cho, Iruma-gun, Saitama Prefecture
		(74) Agent	KUBOTA Kohei, Patent Attorney (and 1 other)

(54) [TITLE OF THE INVENTION] METHOD FOR
MANUFACTURING BSE SOLAR CELL

(57) Abstract

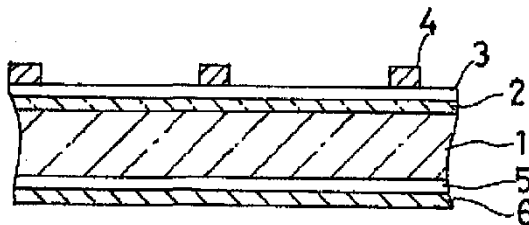
PURPOSE

To provide a method for stably manufacturing BSF solar cells with high photoelectric conversion efficiency.

SOLUTION

A method for manufacturing a BSF solar cell having an n⁺ phase single crystal silicon (hereinafter referred to as "Si") substrate 1, a p-type poly-Si layer 2 provided on a light input side surface of the substrate, and an n⁺ poly-Si layer 5 on an opposite side surface of the substrate that forms an HL junction with the Si substrate, wherein the n⁺ poly-Si layer is formed using B₂H₆/SiH₄/SiF₄ as a raw material gas. This method can prevent generation of suspended contaminants in the film formation chamber even though SiF₄ that emits halogen atoms is used, and enables reducing the substrate heating temperature even though the thermal CVD method is used, which has the effect of improving the film quality of the n⁺ poly-Si layer and enables stable production of BSF 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 of manufacturing a BSF solar cell containing an n-type or p-type silica substrate, an n-type or p-type silicon layer provided on the light-input side surface of the silicon substrate, forming a p-n junction with the silicon substrate, and an n- or p-silicon layer provided on an opposite side of the silicon substrate, forming a HL junction with the silicon substrate; the method comprising:

supplying a film forming gas containing silicon atoms, an 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 is installed; thermally decomposing the supplied gases by bringing into proximity with the heated silicon substrate; and

forming the n^+ or p^+ silicon layer on the n-type or p-type silicon substrate surface while using a fluorine radical generated by reacting the radical component of the thermally decomposed film forming gas and the SiF_4 gas as an etching component.

Claim 2 A method of manufacturing a BSF solar cell containing an n-type or p-type silica substrate, an n-type or p-type silicon layer provided on the light-input side surface of the silicon substrate, forming a p-n junction with the silicon substrate, and an n- or p-silicon layer provided on an opposite side of the silicon substrate, forming a HL junction with the silicon substrate; the method comprising:

supplying a film forming gas primarily containing silicon hydride and a fluorinated silane gas expressed 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 is installed; thermally decomposing the supplied gases by bringing into proximity with the heated silicon substrate; and

forming the n^+ or p^+ silicon layer on the n-type or p-type silicon substrate surface while using a fluorine radical generated by reacting a fluorine based radical generated by thermal decomposition of the fluorinated silane gas, a radical component of the thermally decomposed film forming gas, and the fluorinated silane gas, as an etching component.

Claim 3 A method for manufacturing a BSF solar cell according to claim 1 or 2, wherein a net-like heating member is placed in the spatial area proximal to the n-type or p-type silicon substrate installed in the film forming chamber so as to cover the substrate.

Claim 4 A method of manufacturing a BSF solar cell containing an n-type or p-type silica substrate, an n-type or p-type silicon layer provided on the light-input side surface of the silicon substrate, forming a p-n junction with the silicon substrate, and an n- or p-silicon layer provided on an opposite side of the silicon substrate, forming a HL junction with the silicon substrate; the method comprising:

forming the n^+ or p^+ silicon layer on the heated silicon substrate surface by photo-CVD method.

Claim 5 A method of manufacturing a BSF solar cell containing an n-type or p-type silica substrate, an n-type or p-type silicon layer provided on the light-input side surface of the silicon substrate, forming a p-n junction with the silicon substrate, and an n^+ or p^+ silicon layer provided on an opposite side of the silicon substrate, forming a HL junction with the silicon substrate; the method comprising:

supplying a fluorinated silane gas expressed by $\text{SiH}_m\text{F}_{4-m}$ (where m is 1 to 3) to a film forming chamber in which an n-type or p-type silicon substrate is installed; and

forming the n^+ or p^+ silicon layer on the heated silicon substrate surface by an ion plating method under conditions where the fluorinated silane gas or SiF_4 gas exist.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

[0001]

FIELD OF INDUSTRIAL USE

The present invention relates to a method for manufacturing a BSF (Back Surface Field) type solar cell, and in particular, to a method for manufacturing a BSF type solar cell that can stably produce BSF type solar cells with high photoelectric conversion efficiency.

[0002]

CONVENTIONAL TECHNOLOGY

As depicted in FIGS. 7 and 8, for example, the main parts of this type of BSF solar cell include a p-type single crystal silicon substrate a, an n^+ silicon layer b provided on the light input side of the silicon substrate a to form a pn junction with the silicon substrate a, an anti-reflection layer c of indium tin oxide (ITO) uniformly deposited on the n^+ silicon layer b, a comb-like electrode d provided on the anti-reflection layer c, and a p^+ silicon layer e provided on the opposite side of the silicon substrate a to form a high-low (HL) junction with the silicon substrate. A structure is also known where the electrons and holes generated by light incidence are extracted from the above electrodes d and f as electric current.

[0003] Note that FIG. 9 depicts a conceptual structural model of a BSF solar cell structure, and FIG. 10 depicts the energy band diagram of a BSF solar cell having this structure.

[0004] Furthermore, with this BSF solar cell, the built-in electric field between the silicon substrate a and the p^+ silicon layer e, which forms the HL junction g, acts as a barrier to the diffusion of minority carriers (in this case, electrons) to the back electrode f, apparently increasing the diffusion length of the electrons, and since the p^+ silicon layer e becomes an ohmic electrode with low resistance to holes, the series resistance is reduced, thus providing an advantage of improving the photoelectric conversion efficiency.

[0005] Incidentally, the p^+ silicon layer e, which increases the open circuit voltage, has conventionally been formed by the "thermal diffusion method". In other words, the single-crystal silicon substrate a was introduced into a reaction chamber filled with p-type dopant gas containing B (boron) or the like, and this dopant gas was thermally diffused and

formed into the silicon substrate a under high temperature conditions of around 1000°C, or a p-type dopant layer of Al (aluminum) or the like was stacked on the single-crystal silicon substrate a surface and baked under high temperature conditions of around 1000°C to form a p⁺ silicon layer e.

[0006] However, when the p⁺ silicon layer e is formed by this "thermal diffusion method", it is difficult to control the thickness of the p⁺ silicon layer e and the layer thickness tends to be large, ranging from several hundred angstroms to several micrometers, and the diffusion distance of dopant gases such as B and Al tends to change due to slight variations in the thermal conditions, so the characteristics of the silicon substrate a are prone to variation.

[0007] Furthermore, with the above "thermal diffusion method," dopant gases can easily wrap-around, and the dopant gas may thermally diffuse into the n-silicon layer b which forms a pn junction with the silicon substrate, and the silicon substrate is exposed to high temperatures of around 1000°C, causing thermal degradation of the substrate, and the like.

[0008] Against this technical background, the patent applicant has already proposed a manufacturing method for BSF solar cells in which an n⁺ or p⁺ silicon layer that forms an HL junction with the n- or p-type silicon substrate is formed by the plasma CVD method. In other words, this manufacturing method has the advantage of improving the photoelectric conversion efficiency because the thermal conditions during the formation of the n⁺ or p⁺ silicon layer are relaxed compared to the conventional thermal diffusion method, so degradation of the silicon substrate properties does not easily occur. Furthermore, this method has the advantage of improving the photoelectric conversion efficiency because the thickness of the n- silicon layer or p⁺ silicon layer can be reduced to a few tens of angstroms to a few hundred angstroms.

[0009]

PROBLEM TO BE SOLVED BY THE INVENTION

Incidentally, this manufacturing method using the plasma CVD method has the aforementioned advantages of low-temperature film formation of the n⁺ silicon or p⁺ silicon layers and thinning of the layers, but on the other hand, this method can easily generate a large amount of suspended contaminants in the film formation chamber during the film formation process of the n⁺ silicon or p⁺ silicon layers, and these suspended contaminants become mixed into the n⁺ silicon or p⁺ silicon layers during the film formation process and cause deterioration of the film properties.

[0010] In other words, with this manufacturing method using the plasma CVD method, the plasmaized raw material gas is uniformly distributed in the plasma forming region in the film forming chamber and the plasmaized raw material gas is in an excited state, so the raw material gases react with each other in any space in the film forming chamber to generate silicon powder. In addition, the plasma gas reacts with the raw material gases in areas other than the substrate, for example, the inner walls of the film forming chamber, causing silicon to precipitate and peel off in a powdery form, or the like, and thus a large amount of floating foreign material is easily generated in powder form.

[0011] Furthermore, with the plasma CVD method, halogen gas is sometimes added in addition to SiH₄ gas, which is the film forming gas, and the etching action of the halogen atoms easily corrodes the inner wall surfaces of the film forming chamber and internal tool surfaces, causing these corroded surfaces to peel off and join the floating particles described above.

[0012] Therefore, while the above manufacturing method using the plasma CVD method has the aforementioned advantages, there is difficulty in forming a good quality n⁺ silicon layer or p⁺ silicon layer, and as a result, the photoelectric conversion efficiency of the BSF-type solar cells obtained has certain limitations.

[0013] In light of the foregoing, an object of the present invention is to resolve these problems, and to provide a method to stably manufacture BSF solar cells with further improved photoelectric conversion efficiency by selecting a thermal CVD method, optical CVD method, or an ion plating method that can form high-quality n⁺ or p⁺ silicon layers under low-temperature film forming conditions.

[0014]

MEANS FOR SOLVING THE PROBLEM

In other words, the invention according to claim 1 is based on a method of manufacturing a BSF solar cell containing an n-type or p-type silica substrate, an n-type or p-type silicon layer provided on the light-input side surface of the silicon substrate, forming a p-n junction with the silicon substrate, and an n⁺ or p⁺ silicon layer provided on an opposite side of the silicon substrate, forming a HL junction with the silicon substrate; the method including: supplying a film forming gas containing silicon atoms, an 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 is installed; thermally decomposing the supplied gases by bringing into proximity with the heated silicon substrate; and forming the n⁺ or p⁺ silicon layer on the n-type or p-type silicon substrate while using a fluorine radical generated by reacting the radical component of the thermally decomposed film forming gas and the SiF₄ gas as an etching component. Furthermore, the invention according to claim 2 is based on a method of manufacturing a BSF solar cell containing an n-type or p-type silica substrate, an n-type or p-type silicon layer provided on the light-input side surface of the silicon substrate, forming a p-n junction with the silicon substrate, and an n⁺ or p⁺ silicon layer provided on an opposite side of the silicon substrate, forming a HL junction with the silicon substrate; the method comprising: supplying a film forming gas primarily containing silicon hydride and a fluorinated silane gas expressed 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 is installed; thermally decomposing the supplied gases by bringing into proximity with the heated silicon substrate; and forming the n- or p- silicon layer on the n-type or p-type silicon substrate surface while using a fluorine radical generated by reacting a fluorine based radical generated by thermal decomposition of the fluorinated silane gas, a radical component of the thermally decomposed film forming gas, and the fluorinated silane gas, as an etching component.

[0015] Furthermore, with the invention according to claim 1, SiF₄ gas, which is not subject to thermal decomposition, is used as the gas that releases halogen atoms, and in the invention according to claim 2, fluorinated silane gas, which has a higher thermal decomposition temperature than the film forming gas, is used as the gas that releases halogen atoms. Therefore, thermal decomposition of SiF₄ and fluorinated silane gas does not readily occur in regions with low temperature distribution away from the substrate in the film forming chamber, and the concentration of fluorinated radicals in this area is low.

[0016] Therefore, compared to the conventional manufacturing method using a plasma CVD method, there is less possibility that the film forming gas reacts with fluorine radicals to form silicon powder in any space in the film forming chamber, or that the inner wall surface of the chamber or the internal tool surface is corroded by the fluorine radicals. Therefore, it is possible to prevent the generation of floating particles in the film forming chamber even though SiF₄ or fluorinated silane gas, which releases halogen atoms, is used.

[0017] On the other hand, with the invention according to claim 1, while the SiF₄ gas is not susceptible to thermal decomposition, thermal decomposition is accelerated by reaction with the radical components of the film forming gas such as thermally decomposed silane compounds, and the like. Therefore, decomposition can easily occur in regions where radical components are abundant, namely, the region near the n-type or p-type silicon substrate, which leads to an uneven distribution of high concentrations of fluorine radicals in these regions. Furthermore, with the invention according to claim 2, the fluorinated silane gas such as SiH₂F₂ is easily thermally decomposed in the high temperature region near the n-type or p-type silicon substrate, and decomposition is accelerated by the reaction with radical components (SiH_x radical, H radical, and the like) of the thermally decomposed film forming gas. This causes a high concentration of fluorine radicals to be unevenly distributed in the region near the substrate.

[0018] Therefore, only impurities mixed 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 are selectively etched and removed by the action of the fluorine radical, and thus the invention according to claim 1 or 2 can reduce the substrate heating temperature in spite of the use of the thermal CVD method, which normally requires high temperature heating to remove the impurities.

[0019] Note that if the invention according to claim 1 or 2 is provided with heating means for heating the substrate in the space near the substrate in 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 reason.

[0020] In other words, the invention according to claim 3 is based on the method for manufacturing a BSF solar cell according to claim 1 or 2, wherein a net-like heating member is provided in the spatial area proximal to the n-type or p-type silicon substrate installed in the film forming chamber so as to cover the substrate.

[0021] Furthermore, the above-mentioned 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 the film formation of the n⁺ or p⁺ silicon layer even if it is placed so as to cover the entire substrate surface, and is composed of a material that generates enough heat to cause the film forming gas such as silicon hydride or the like to thermally decompose in the area near the substrate. Therefore, specific examples include mesh-shaped thermal filaments made of tungsten, thoriated tungsten, or the like.

[0022] Furthermore, with the thermal CVD method of the invention according to claims 1 to 3, an exhaust process is continuously performed during the film forming process downstream of the film forming chamber to maintain a constant vacuum in the film forming chamber, and fluorine radicals used for etching and excess fluorine radicals are removed from the chamber by the above exhaust process.

[0023] Here, in the invention according to claims 1 to 3, an amorphous silicon layer, a polysilicon layer, or a single crystal silicon layer in which an n- or p-type dopant gas is introduced is used as the n⁺ or p⁺ silicon layer that forms the HL junction with the n-type or p-type silicon substrate. In this case, a single crystal silicon layer with low resistance is preferable to a polysilicon layer, from the viewpoint of reducing internal resistance, and a polysilicon layer with low resistance is preferable to an amorphous silicon layer.

[0024] Compounds containing Sb (antimony), As (arsenic), and P (phosphorus) in Group III of the periodic table of elements can be used as the n-type dopant gas, and specific examples include SbH₃, SbCl₃, AsH₃, As₂H₄, PH₃, and the like. Compounds containing Ga (gallium), B (boron), In (indium), and Al (aluminum) in Group V of the periodic table of elements can be used as the p-type dopant gas, and specific examples include B₂H₆, Ga(CH₃)₃, In(CH₃)₃, and Al(CH₃)₃.

[0025] Furthermore, in the invention according to claim 1 or 3, the film forming gas containing silicon atoms can be a silicon hydride such as SiH₄, Si₂H₆, Si₃H₈, or the like, which are easily thermally decomposed, or a halogenated silane such as SiH_mX_{4-m} (where m is 1 to 3, preferably 2 to 3, and X represents a Cl or F atom, preferably an F atom). Note that hydrogen gas may be added to the film-forming gas. This is because hydrogen radicals act on the SiF₄ gas to accelerate decomposition. When the latter type of silane halide gas is used as the film forming gas, a blending ratio of this silane halide gas that is too high may cause the floating foreign material described above to be generated in the film forming chamber. Therefore, when a halogenated silane gas indicated by SiH_mX_{4-m} is used, the blending ratio should be lower than that of SiF₄.

[0026] Furthermore, SiH₄, Si₂H₅, and Si₃H₈, and the like can be used as the silicon hydride that constitutes the main part of the film forming gas in the invention according to claim 2 or 3. Furthermore, hydrogen gas may be added to the film forming gas as in the invention according to claim 1 or 3. This is because the hydrogen radical also reacts with fluorinated silane gas such as SiH₂F₂ and promotes thermal decomposition thereof.

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

[0028] Furthermore, in the method for manufacturing BSF solar cells according to the invention of claims 1 to 3, the vacuum level in the film forming chamber before starting film formation is set to a level where impurities slightly remain in the chamber (about 10^{-5} Torr), and the temperature of the installed n-type or p-type silicon substrate is set to about 500°C to 700°C. Next, at least the film forming gas, SiF₄ gas, and n-type or p-type dopant gas are supplied, or at least the above film forming gas, fluorinated silane gas expressed by SiH_mF_{4-m} (where m is 1 to 3), and the n- or p-type dopant gas are supplied to form the n⁺ or p⁺ silicon layer on the n-type or p-type silicon substrate. In this case, even if the substrate heating temperature is set to a low temperature of 500°C to 700°C, impurities are selectively removed by the etching action of the fluorine radicals, and there is almost no possibility of adverse effects on the film properties of the n⁺ or p⁺ silicon layer because hardly any floating contamination occurs.

[0029] Therefore, this has the advantage of enabling stable production of BSF solar cells with further improved photoelectric conversion efficiency.

[0030] Next, the invention according to claims 4 to 5 relates to a method for manufacturing BSF solar cells in which optical CVD or ion plating methods are used instead of the thermal CVD method used for forming the n⁺ or p⁺ silicon layers in the invention according to claims 1 to 3.

[0031] First, the invention according to claim 4 is based on a method of manufacturing a BSF solar cell containing an n-type or p-type silica substrate, an n-type or p-type silicon layer provided on the light-input side surface of the silicon substrate, forming a p-n junction with the silicon substrate, and an n- or p-silicon layer provided on an opposite side of the silicon substrate, forming a pn junction with the silicon substrate; the method including: forming the n- or p- silicon layer on the heated silicon substrate surface by photo-CVD method.

[0032] In other words, as depicted in FIG. 5, this optical CVD device includes, as main parts, a film forming chamber 11, a UV irradiation lamp 31 installed in the film forming chamber 11 through a quartz window 30, a substrate holder 13 installed on the opposite side of the UV irradiation lamp 31 and incorporating a heater 15, gas supply sources 16, 17 that supply a film forming gas such as SiH₄, appropriate dopant gas, hydrogen gas, and the like into the film forming chamber 11, and a pressure reducing pump 18 connected via a regulator valve 19. The method includes providing an n-type or p-type silicon substrate 14 in the film forming chamber 11, heating the silicon substrate 14 to approximately 500 to 600°C, and forming an n⁺ or p⁺ silicon layer on the n-type or p-type silicon substrate 14 by supplying film forming gas, dopant gas, and the like from the gas supply sources 16 and 17, and then irradiating with ultraviolet rays.

[0033] Furthermore, the manufacturing method of the invention according to claim 4 has the advantage of stably manufacturing BSF solar cells with further improved photoelectric conversion efficiency similar to the invention according to claims 1 to 3, because n⁺ or p⁺ silicon layers with good film quality can be formed on the p-type silicon substrate 14 under low temperature film formation conditions.

[0034] Next, the invention according to claim 5 is based on a method of manufacturing a BSF solar cell containing an n-type or p-type silica substrate, an n-type or p-type silicon layer provided on the light-input side surface of the silicon substrate, forming a p-n junction with the silicon substrate, and an n⁺ or p⁺ silicon layer provided on an opposite side of the silicon substrate, forming a pn junction with the silicon substrate; the method comprising: supplying a fluorinated silane gas expressed 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 is installed; and forming the n- or p- silicon layer on the heated silicon substrate surface by an ion plating method under conditions where the fluorinated silane gas or SiF₄ gas exist.

[0035] In other words, as depicted in FIG. 6, this ion plating device includes as main parts, a film forming chamber 11, a resistance heating and evaporating source 40 installed in the lower part of the film forming chamber 11 and containing a Si target mixed with a dopant as a film forming material, an RF coil 41 provided in the upper space of the resistance heating and evaporating source 40, a shutter 42 that adjusts the amount supplied from the resistance heating and evaporating source 40, and a substrate holder 43 installed in the upper part of the film forming chamber 11 for heating a silicon substrate 14 to about 600 to 700°C. The RF coil 41 is connected to a high-frequency power supply 44, and the substrate holder 43 is connected to a positive high-voltage power supply (not shown). Furthermore, the n-type or p-type silicon substrate 14 is placed in the film forming chamber 11, fluorinated silane gas or SiF₄ gas is supplied into the chamber 11, and the above silicon substrate 14 is heated to about 600 to 700°C. Next, the dopant and silicon are evaporated from the resistance heating and evaporating source 40 to form an n⁺ or p⁺ silicon layer on the n-type or p-type silicon substrate 14.

[0036] In the invention according to claim 5, as in the inventions according to claims 1 to 3, fluorinated silane gas or SiF₄ gas, which does not easily thermally decompose, is used as the gas that releases halogen atoms, so a high concentration of fluorine radicals is unevenly distributed in the region near the n-type or p-type silicon substrate. In other words, radical components of thermally decomposed silicon molecules are unevenly distributed proximal to the n-type or p-type silicon substrate, so high concentrations of fluorine radicals are unevenly distributed due to the reaction of these radical components with the fluorinated silane gas or SiF₄ gas. Furthermore, only impurities mixed 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 are selectively etched away by the action of the fluorine radical, so n⁺ or p⁺ silicon layers with good film quality can be formed on the n-type or p-type silicon substrate under low temperature film forming conditions. Therefore, there is an advantage of stably producing BSF solar cells with further improved photoelectric conversion efficiency, similar to the inventions according to claims 1 to 4.

[0037]

EFFECTS

With the invention according to claim 1, SiF_4 gas, which does not easily undergo thermal decomposition, is used as the gas that releases halogen atoms, and since this gas is difficult to thermally decompose, the concentration of fluorine radicals is low in the film forming chamber. Therefore, compared to a conventional manufacturing method using a plasma CVD method, the possibility is extremely low that the film forming gas reacts with fluorine radicals to form silicon powder in any space in the film forming chamber, or that the inner wall surface of the chamber or the internal tool surface is corroded by the fluorine radicals. Therefore, it is absolutely possible to prevent the generation of floating particles in the film forming chamber even though SiF_4 gas, which releases halogen atoms, is used.

[0038] On the other hand, the thermal decomposition of the SiF_4 gas is accelerated by the reaction with radical components (SiH_x radicals, H radicals, and the like) of the film forming gas, so high concentrations of fluorine radicals tend to be unevenly distributed in the vicinity of the n-type or p-type silicon substrate where these radical components are abundant. Due to the action of these fluorine-based radicals, only the impurities mixed on the substrate or in the growing n^+ or p^+ silicon layer are selectively etched and removed. Therefore, the substrate heating temperature can be reduced even though the thermal CVD method, which normally requires high-temperature heating to remove the impurities, is used.

[0039] Furthermore, with the invention according to claim 2, a fluorinated silane gas, which has a higher thermal decomposition temperature than the film forming gas, is used as the gas that releases halogen atoms, and since fluorinated silane gas does not easily thermally decompose as compared to the film forming gas, the concentration of fluorine radicals is low in the film forming chamber. Therefore, compared to a conventional manufacturing method using a plasma CVD method, the possibility is low that the film forming gas reacts with fluorine radicals to form silicon powder in any space in the film forming chamber, or that the inner wall surface of the chamber or the internal tool surface is corroded by the fluorine radicals. Therefore, it is possible to prevent the generation of floating contaminants in the film forming chamber even though a fluorinated silane gas, which releases halogen atoms, is used.

[0040] On the other hand, the fluorinated silane gas is easily thermally decomposed in the high temperature region near the n-type or p-type silicon substrate, and decomposition is accelerated by the reaction with the radical components (SiH_x radical, H radical, and the like) of the thermally decomposed film forming gas, so a high concentration of fluorine radicals is unevenly distributed near the n-type or p-type silicon substrate. Since only the impurities mixed 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 fluorine radicals, it is possible to reduce the substrate heating temperature even though the thermal CVD method is used, similar to the invention according to claim 1.

[0041] Furthermore, according to the invention according to claim 3, a net-shaped heating member is provided in the space near the n-type or p-type silicon substrate placed in the film forming chamber such that the above substrate is covered, so the thermal energy emitted by the heating member significantly promotes the thermal decomposition of the film forming gas in the area near the substrate. This, together with the etching action of the fluorinated radicals, makes it possible to further reduce the substrate heating temperature.

[0042] Next, with the invention according to claim 4, the n^+ or p^+ silicon layer is formed on the heated silicon substrate surface by the optical CVD method, so it is possible to form an n^- or p^- silicon layer with good film quality on the n-type or p-type silicon substrate under low temperature film forming conditions.

[0043] Furthermore, with the invention according to claim 5, the n^+ or p^+ silicon layer is formed on the heated silicon substrate surface by an ion plating method in the presence of fluorinated silane gas or SiF_4 gas, so it is possible to form an n^+ or p^+ silicon layer with good film quality under low temperature film forming conditions on the above n-type or p-type silicon substrate.

[0044]

EXAMPLES

Examples of the present invention are described below in detail. As depicted in FIG. 1, the BSF solar cell of this example contains an n-single crystal silicon substrate (100 orientation, specific resistance 1 to 10 $\Omega \cdot \text{cm}$) 1, a p-type amorphous silicon or polysilicon layer 2 provided on the light-entering side of the silicon substrate 1 to form a p-n junction with the silicon substrate 1, an anti-reflection layer 3 uniformly deposited on the p-type amorphous silicon or polysilicon layer 2 and formed of ITO (indium tin oxide), a comb-shaped electrode 4 on the anti-reflection layer 3, formed of silver paste, an n^+ amorphous silicon or polysilicon layer 5, which is provided on the opposite side of the silicon substrate 1 and forms an HL junction with the silicon substrate 1, and a back electrode 6, which is uniformly provided on the back side of the n^+ amorphous silicon or polysilicon layer 5 and is formed primarily of aluminum.

[0045] Furthermore, this BSF solar cell is manufactured by the following process.

[0046] [Example 1]

FIG. 3 depicts a schematic diagram of the thermal CVD device used in the present example, in which 11 represents a film forming chamber, 13 represents a substrate holder with a heater 15, 14 represents an n-single crystal silicon substrate attached to the substrate holder 13, 16 and 17 are feed sources for the raw material gas, and 18 is a pressure reducing pump connected to the film forming chamber 11 via a pressure regulator valve 19.

[0047] First, the film forming chamber 11 is evacuated to a vacuum of 1×10^{-5} Torr. Then, the following raw material gases are introduced into the film forming chamber 11. A p-type polysilicon layer 2 is deposited on one surface based on the following film forming conditions, and a n^+ polysilicon layer 5 is deposited on the other side (see FIG. 2A).

[0048] (Manufacturing conditions of p-type polysilicon layer 2)

Type and composition of raw material gas: $\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4/\text{SiF}_4 = 0.1/10/500$

Feed rate of raw material gas: 5 sccm to 100 sccm

Pressure of raw material gas: 50 mtorr to 1 torr

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

(Manufacturing conditions of n^+ polysilicon layer 5)

Type and composition of raw material gas: $\text{PH}_3/\text{SiH}_4/\text{SiF}_4 = 0.1/10/330$

Feed rate of raw material gas: 5 sccm to 100 sccm

Pressure of raw material gas: 50 mtorr to 1 torr

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

Next, as depicted in FIG. 2(B), an antireflection layer 3 was formed by depositing ITO on the p-type polysilicon layer 2 by the sputtering method, a comb-shaped electrode 4 was formed on this surface using silver paste, and an aluminum film was uniformly formed on the back side of the n^+ polysilicon layer 5 by the sputtering method to form a back electrode 6, thereby forming an example of a BSF solar cell according to the Example (see FIG. 1).

[0049] Furthermore, when the properties of this cell were evaluated, the properties of a conventional cell using the plasma CVD method as the film forming method of the n-polysilicon layer were 0.57 V to 0.58 V, and 35 mA to 37 mA, while the properties of the BSF solar cell of this example were 0.59 V to 0.60 V, and 37 mA to 39 mA.

[0050] [Example 2]

This example was essentially the same as Example 1, except that a p-type amorphous silicon layer and an n-amorphous silicon layer were applied instead of the p-type polysilicon layer 2 and the n^+ polysilicon layer 5, and the film formation conditions were as follows.

[0051] Furthermore, even in the BSF solar cell of this example, the properties were 0.59 V to 0.60 V and 37 mA to 39 mA, which was better than the conventional example.

[0052] (Manufacturing conditions of p-type amorphous silicon layer 2)

Type and composition of raw material gas: $\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4/\text{SiF}_4/\text{H}_2 = 0.1/10/100/400$

Feed rate of raw material gas: 5 sccm to 100 sccm

Pressure of raw material gas: 50 mtorr to 1 torr

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

(Manufacturing conditions of n^+ amorphous silicon layer 5)

Type and composition of raw material gas: $\text{PH}_4/\text{SiH}_4/\text{SiF}_4/\text{H}_2 = 0.1/10/100/400$

Feed rate of raw material gas: 5 sccm to 100 sccm

Pressure of raw material gas: 50 mtorr to 1 torr

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

[Example 3]

This example was essentially the same as Example 2, except that the film forming conditions for the p-type amorphous silicon layer 2 and the n- amorphous silicon layer 5 were as follows.

[0053] Furthermore, even in the BSF solar cell of this example, the properties were 0.58 V to 0.59 V and 36 mA to 38 mA, which was better than the conventional example.

[0054] (Manufacturing conditions of p-type amorphous silicon layer 2)

Type and composition of raw material gas: $\text{In}(\text{CH}_3)_3/\text{SiH}_4/\text{SiH}_2\text{F}_2/\text{argon} = 0.1/10/100/400$

Feed rate of raw material gas: 5 sccm to 100 sccm

Pressure of raw material gas: 50 mtorr to 1 torr

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

(Manufacturing conditions of n^- amorphous silicon layer 5)

Type and composition of raw material gas: $\text{SbCl}_3/\text{SiH}_4/\text{SiH}_2\text{F}_2/\text{argon} = 0.1/10/100/400$

Feed rate of raw material gas: 5 sccm to 100 sccm

Pressure of raw material gas: 50 mtorr to 1 torr

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

[Example 4]

This example was essentially the same as Example 2, except that the film forming conditions for the p-type amorphous silicon layer 2 and the n- amorphous silicon layer 5 were as follows.

[0055] Furthermore, even in the BSF solar cell of this example, the properties were 0.58 V to 0.59 V and 36 mA to 38 mA, which was better than the conventional example.

[0056] (Manufacturing conditions of p-type amorphous silicon layer 2)

Type and composition of raw material gas: $\text{Al}(\text{CH}_3)_3/\text{SiH}_4/\text{SiH}_2\text{F}_2/\text{H}_2/\text{argon} = 0.1/10/100/300/100$

Feed rate of raw material gas: 5 sccm to 100 sccm

Pressure of raw material gas: 50 mtorr to 1 torr

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

(Manufacturing conditions of n^- amorphous silicon layer 5)

Type and composition of raw material gas: $\text{PH}_3/\text{SiH}_4/\text{SiH}_2\text{F}_2/\text{H}_2/\text{argon} = 0.1/10/100/300/100$

Feed rate of raw material gas: 5 sccm to 100 sccm

Pressure of raw material gas: 50 mtorr to 1 torr

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

[Example 5]

This example was essentially the same as Example 1, except that instead of the device depicted in FIG. 3, a thermal CVD device in which 20 tungsten thermal filaments were arranged in the space near the substrate as depicted 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.

[0057] Furthermore, even in the BSF solar cell of this example, the properties were 0.59 V to 0.60 V and 37 mA to 39 mA, which was better than the conventional example.

[0058] (Manufacturing conditions of p-type polysilicon layer 2)

Type and composition of raw material gas: $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3/\text{SiH}_4/\text{SiF}_4/\text{H}_2 = 0.1/10/100/400$

Feed rate of raw material gas: 5 sccm to 100 sccm

Pressure of raw material gas: 50 mtorr to 1 torr

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

(Manufacturing conditions of n⁺ polysilicon layer 5)

Type and composition of raw material gas: $\text{AsH}_3/\text{SiH}_4/\text{SiF}_4/\text{H}_2 = 0.1/10/100/400$

Feed rate of raw material gas: 5 sccm to 100 sccm

Pressure of raw material gas: 50 mtorr to 1 torr

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

[Example 6]

This example was essentially the same as Example 1, except that the thermal CVD device depicted 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] Furthermore, even in the BSF solar cell of this example, the properties were 0.58 V to 0.59 V and 36 mA to 38 mA, which was better than the conventional example.

[0060] (Manufacturing conditions of p-type polysilicon layer 2)

Type and composition of raw material gas: $\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4/\text{SiH}_2\text{F}_2/\text{H}_2/\text{argon} = 0.1/10/100/400/100$

Feed rate of raw material gas: 5 sccm to 100 sccm

Pressure of raw material gas: 50 mtorr to 1 torr

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

(Manufacturing conditions of n⁺ polysilicon layer 5)

Type and composition of raw material gas: $\text{PH}_3/\text{SiH}_4/\text{SiH}_2\text{F}_2/\text{H}_2/\text{argon} = 0.1/10/100/400/100$

Feed rate of raw material gas: 5 sccm to 100 sccm

Pressure of raw material gas: 50 mtorr to 1 torr

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

[Example 7]

This example was essentially the same as Example 2, except that the optical CVD device depicted in FIG. 5 was used, and the film forming conditions for the p-type amorphous silicon layer 2 and the n⁺ amorphous silicon layer 5 were as follows.

[0061] Furthermore, even in the BSF solar cell of this example, the properties were 0.59 V to 0.60 V and 37 mA to 39 mA, which was better than the conventional example.

[0062] (Manufacturing conditions of p-type amorphous silicon layer 2)

Pressure in the film forming chamber: 1 to 10 mTorr

Type and composition of raw material gas: $\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4/\text{H}_2 = 0.1/10/300$

Feed rate of raw material gas: 5 sccm to 100 sccm

Pressure of raw material gas: 50 mtorr to 1 torr

UV light source: Hg lamp

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

(Manufacturing conditions of n⁺ amorphous silicon layer 5)

Pressure in the film forming chamber: 1 to 10 mTorr

Type and composition of raw material gas: $\text{PH}_3/\text{SiH}_4/\text{H}_2 = 0.1/10/300$

Feed rate of raw material gas: 5 sccm to 100 sccm

Pressure of raw material gas: 50 mtorr to 1 torr

UV light source: Hg lamp

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

[Example 8]

This example was essentially the same as Example 1, except that the ion plating device depicted in FIG. 6 was used, SiF_4 gas was supplied into 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] Furthermore, even in the BSF solar cell of this example, the properties were 0.58 V to 0.59 V and 36 mA to 38 mA, which was better than the conventional example.

[0064] (Manufacturing conditions of p-type polysilicon layer 2)

Pressure in the film forming chamber: 1 to 10 mTorr

Target: B_2H_6 -doped Si

Power input to RF coil: 50 to 200W

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

(Manufacturing conditions of n⁻ polysilicon layer 5)

Pressure in the film forming chamber: 1 to 10 mTorr

Target: PH₃-doped Si

Power input to RF coil: 50 to 200W

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

[0065]

EFFECT OF THE INVENTION

The invention according to claims 1 and 2 can reliably prevent the generation of suspended particles in the film forming chamber even though SiF₄ gas or fluorinated silane gas that releases halogen atoms is used, and can enable reducing the substrate heating temperature even though the thermal CVD method is used.

[0066] Furthermore, the invention according to claim 3 significantly enhances thermal decomposition of the film-forming gas by the action of a heating member provided in the space near the n-type or p-type silicon substrate in the film-forming chamber, which, in synergy with the etching action of fluorine radicals, enables a further reduction in the substrate heating temperature.

[0067] Therefore, it is possible to form n⁻ or p⁻ silicon layers with good film quality on the n-type or p-type silicon substrate under low temperature film forming conditions, which has the effect of enabling stable manufacturing of BSF solar cells with high photoelectric conversion efficiency.

[0068] Next, with the invention according to claim 4, the n⁺ or p⁻ silicon layer is formed on the heated silicon substrate surface by the optical CVD method, and with the invention according to claim 5, the n⁺ or p⁺ silicon layer is formed on the heated silicon substrate surface by the ion plating method under the conditions where fluorinated silane gas or SiF₄ gas is present. Therefore 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 forming conditions, similar to the inventions according to claims 1 to 3, and this has an effect of stably producing BSF solar cells with high photoelectric conversion efficiency.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

FIG. 1 is a cross-sectional view of the BSF solar cell according to an example.

FIG. 2(A) and 2(B) are manufacturing process diagrams for the BSF solar cell.

FIG. 3 is an explanatory diagram of the thermal CVD device used in Example 1.

FIG. 4 is an explanatory diagram of the thermal CVD device used in Example 5.

FIG. 5 is an explanatory diagram of the optical CVD device used in Example 7.

FIG. 6 is an explanatory diagram of the ion plating device used in Example 8.

FIG. 7 is a perspective view of a conventional solar cell.

FIG. 8 is a cross-sectional view of a conventional solar cell.

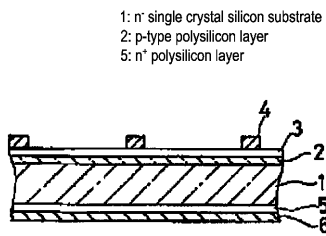
FIG. 9 is a conceptual diagram depicting a model of the structure of a conventional solar cell.

FIG. 10 is an energy band diagram of a conventional solar cell.

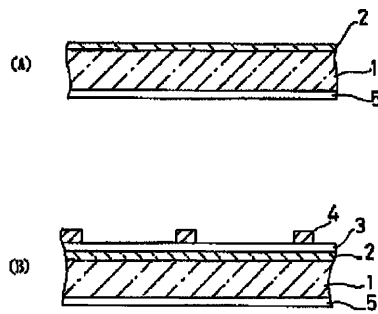
DESCRIPTION OF CODES

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

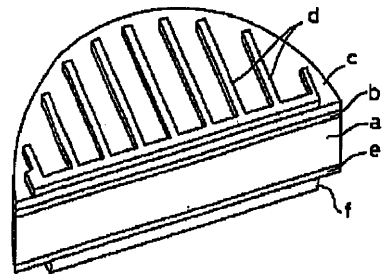
[FIG. 1]



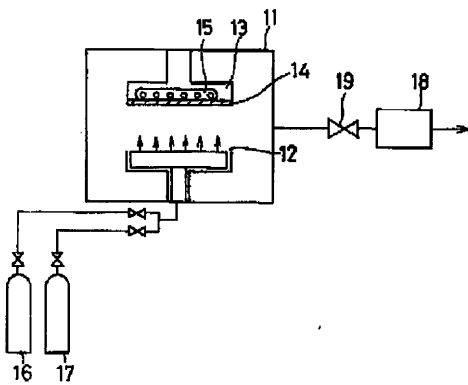
[FIG. 2]



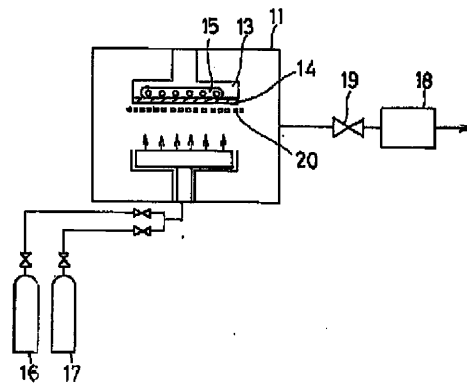
[FIG. 7]



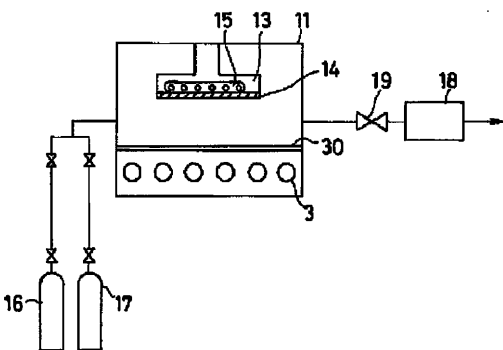
[FIG. 3]



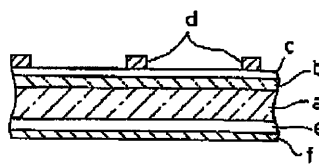
[FIG. 4]



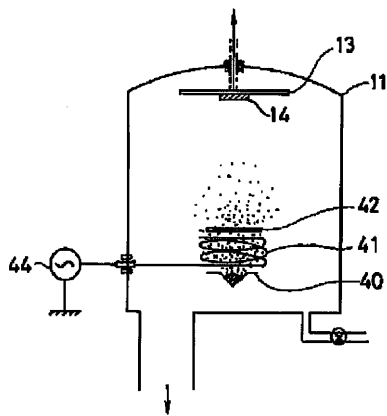
[FIG. 5]



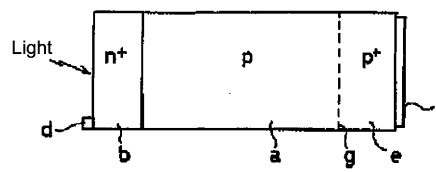
[FIG. 8]



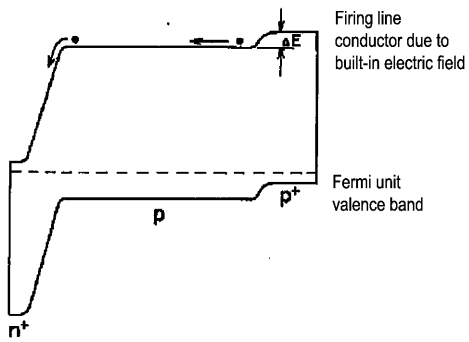
[FIG. 6]



[FIG. 9]



[FIG. 10]



(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

片内整理番号

F I

技術表示箇所

7376-4M

H01L 31/04

A

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

(22)出願日 平成5年(1993)9月29日

(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

(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)

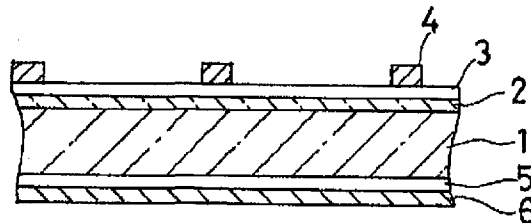
(54)【発明の名称】 B S F 型太陽電池の製造方法

(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る。

【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、Al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pn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HL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BSF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内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内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BSF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BSF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BSF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る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る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、36
 mA～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、37
 mA～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S
 iF_4 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、36
 mA～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 SiF_4 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 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。

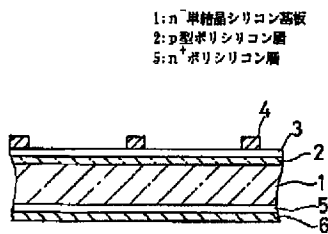
【図 9】 従来の太陽電池の構造をモデル的に記載した構造概念図。

【図 10】 従来の太陽電池のエネルギーバンド図。

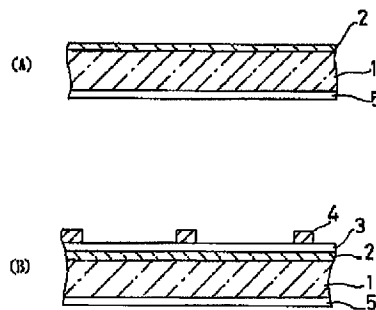
【符号の説明】

- | | |
|---|--------------------------|
| 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 |

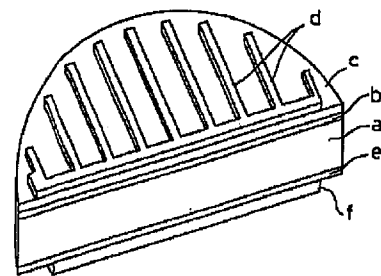
【図 1】



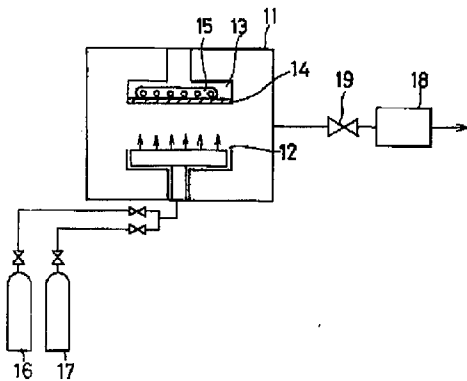
【図 2】



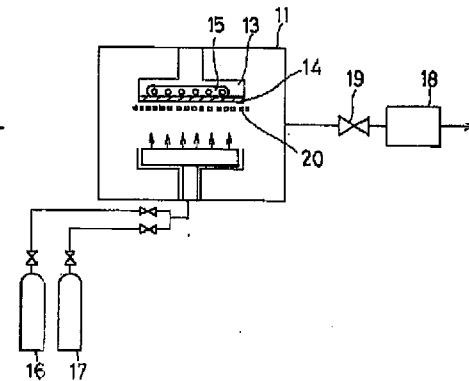
【図 7】



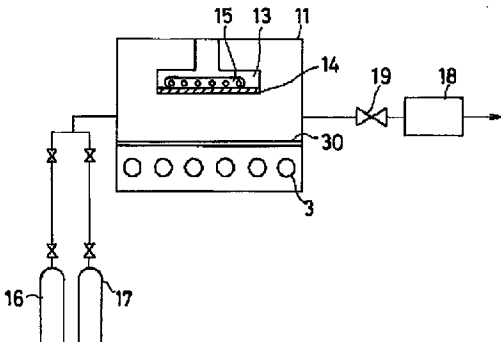
【図 3】



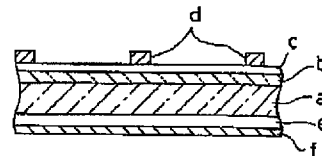
【図 4】



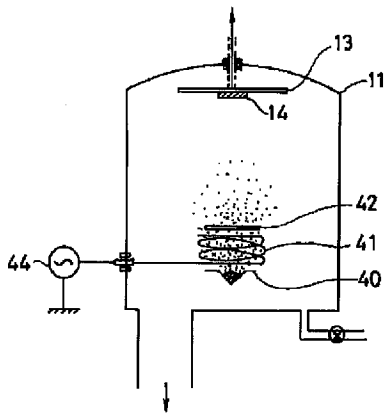
【図 5】



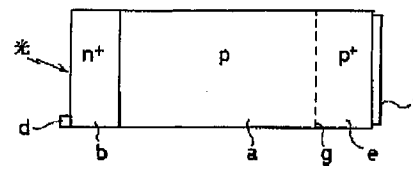
【図 8】



【図6】



【図9】



【図10】

