

(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	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H01L 31/04		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)

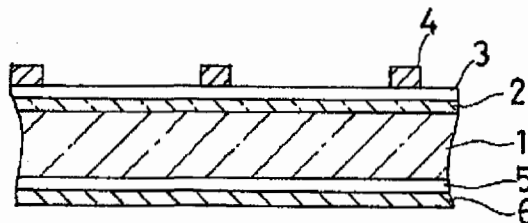
(54)【発明の名称】 B S F 型太陽電池の製造方法

(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 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、低温製膜条件下で良質な 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、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 がドーブされた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 がドーブされた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。

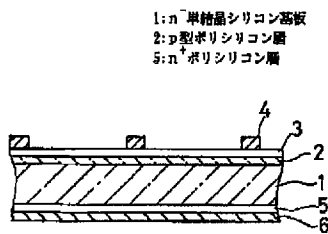
【図 9】 従来の太陽電池の構造をモデル的に記載した構造概念図。

【図 10】 従来の太陽電池のエネルギーバンド図。

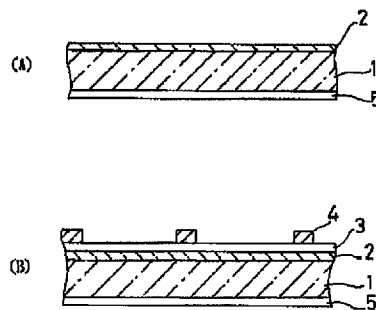
【符号の説明】

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

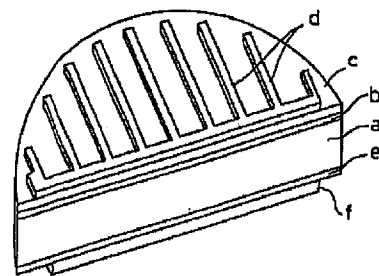
【図 1】



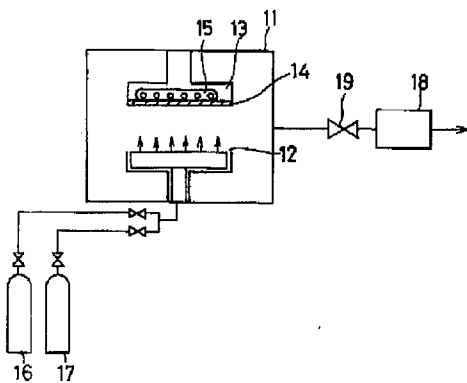
【図 2】



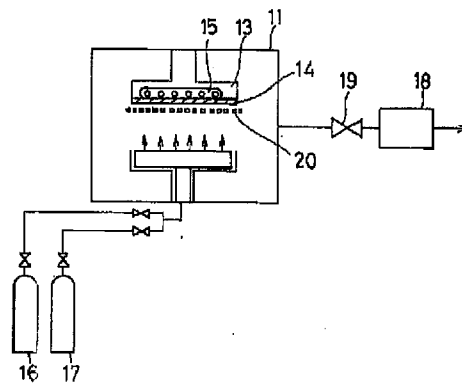
【図 7】



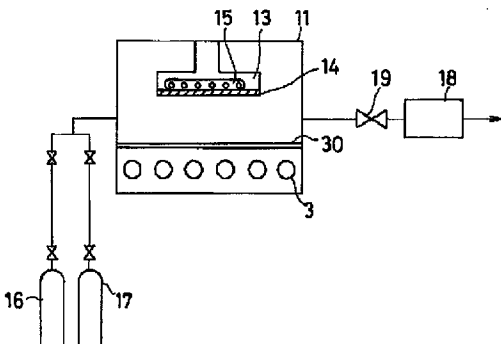
【図 3】



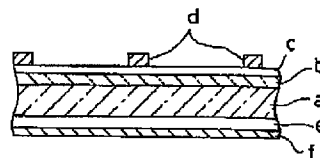
【図 4】



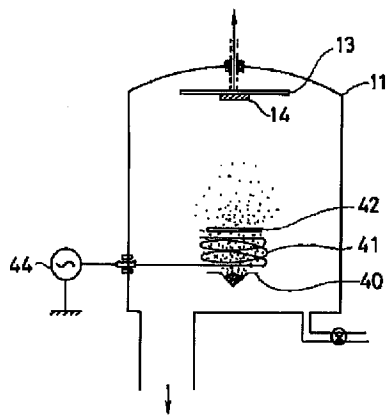
【図 5】



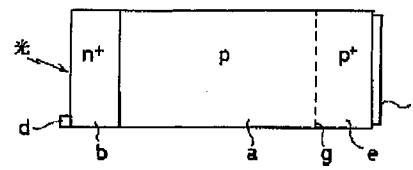
【図 8】



【図6】



【図9】



【図10】

