

(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4-245683

(43)公開日 平成4年(1992)9月2日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 31/04				
21/205		7739-4M		
21/324	N	7738-4M		
		7376-4M	H 0 1 L 31/04	A
		7376-4M		X

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平3-11198

(22)出願日 平成3年(1991)1月31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 田村 文孝

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1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1丁目3番1

号 東燃株式会社総合研究所内

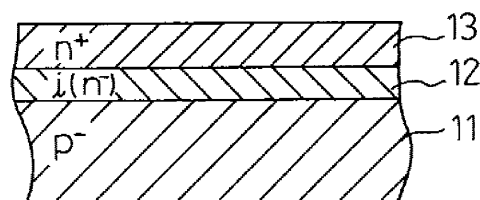
(74)代理人 弁理士 青木 朗 (外5名)

(54)【発明の名称】 太陽電池の製造方法

(57)【要約】

【目的】 p n接合を低温で形成して膜質の低下を抑制するとともに、高キャリア濃度かつ浅いグレーデッド構造を持つp n接合を形成すること。

【構成】 少なくとも表面が一導電型の結晶質シリコン層（例、p型多結晶シリコン層）からなる基板上に、ノンドープ（例、n⁻型α-Si）及び反対導電型のアモルファスシリコン層（例、n⁺型α-Si層）を例えばCVD法で150～300℃程度で堆積した後、600～700℃で（従来の熱拡散法では900～1100℃程度）熱処理して結晶化させ、グレーデッド構造を持つp n接合を形成する。結晶化シリコン層のキャリア濃度は10²¹cm⁻³のオーダーでかつ膜厚は200～2000Åであることができ（従ってp n接合もこの深さ）、しかもグレーデッド構造を持つことにより表面電界効果により短絡光電流の向上をはかることができ、このp n接合は太陽電池として充分に実用できる品質を有する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも表面が第一導電型シリコン結晶層からなる基板上にノンドープのアモルファスシリコン層を堆積し、該ノンドープアモルファスシリコン層上に該第一導電型と反対の導電型である第二導電型のアモルファスシリコン層を堆積し、該ノンドープ及び第二導電型のアモルファスシリコン層を熱処理して結晶質シリコン層に変換し、よってグレーデッド構造のpn接合を形成することを特徴とする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】 本発明は太陽電池の製造方法に係り、より詳しくは、太陽電池のpn接合を固相成長法で形成する太陽電池の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 シリコン多結晶を用いた太陽電池は知られている。シリコン多結晶はシリコン単結晶よりも大面積化が容易であり、かつ安価である利点があり、太陽電池用半導体基板として非常に有望である。シリコン多結晶基板上にpn接合を形成する方法としては、一般的に、p型シリコン基板上にCVD法でn型シリコン層をエピタキシャル成長するか、またはp型シリコン基板に拡散法でn型拡散層を形成する方法がとられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、CVD法でシリコン層をエピタキシャル成長する方法は高温を必要とし、用いる基板に制約があり、プラズマCVD法では低温成長できるが、その後電極ペースト焼成などより高温の熱処理を経るとき膜質が低下する（デバイス特性が低下する）欠点がある。また、拡散法では高温を必要とするだけでなく 10^{20}cm^{-3} 以上の高濃度の拡散層を形成することが困難であり、しかも高濃度になると拡散深さが深くなる、拡散層形成の制御性が低いという欠点がある。

【0004】 そこで、本発明は、低温で、浅い、高濃度の、グレーデッド構造を持つpn接合を形成する方法を提供し、よって高品質の太陽電池を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記目的を達成するために、少なくとも表面が第一導電型シリコン結晶層からなる基板上にノンドープのアモルファスシリコン層を堆積し、該ノンドープアモルファスシリコン層上に該第一導電型と反対の導電型である第二導電型のアモルファスシリコン層を堆積し、該ノンドープ及び第二導電型のアモルファスシリコン層を熱処理して結晶質シリコン層に変換し、よってグレーデッド構造のpn接合を形成することを特徴とする太陽電池の製造方法を提供する。簡単に述べると、本発明は固相成長法でグレーデッド構造のpn接合を形成することを特徴とする太陽電池

の製造方法である。

【0006】 基板は、少なくとも表面が第一導電型シリコン結晶層からなるものである。第一導電型シリコン結晶層は、基板自体でもよいし、または基板表面に成長させた層でもよい。基板表面の第一導電型シリコン結晶層は、 $10^{17}\sim 10^{15}/\text{cm}^3$ 程度のドーパント濃度、抵抗率で $0.1\sim 10\Omega\text{cm}$ 程度のn⁻型又はp⁻型の結晶層とする。

【0007】 基板の表面は、アモルファスシリコン層の堆積前に清浄化処理を行うことが良質のpn接合を固相成長法で形成するために極めて望ましい。具体的には、有機洗浄後、アルカリ性液又は混酸によるエッチングにより清浄な基板表面を出す。この他、インサイトでのプラズマによるエッチングによっても可能である。この表面が第一導電型シリコン結晶層からなる基板上に、先ず、ノンドープのアモルファスシリコン層を堆積する。ここでノンドープとは、試料ガスとして PH_3 などのドーパントガスを含まないもの、あるいは数十から百ppm程度のドーパントガスを含んだものを用いて成膜するもので $10^{16}/\text{cm}^3$ 以下のドーパント濃度の場合を含めていう。この堆積の一般的条件は下記の如くである。

【0008】 シリコン源: SiH_4

ガス流量: $10\sim 50\text{ sccm}$

基板温度: $150\sim 350^\circ\text{C}$

圧力: 200 mTorr

電力: $10\sim 20\text{ W}$

膜厚: $100\sim 1000\text{ \AA}$

この堆積法によれば、低温で、ノンドープのアモルファスシリコン層を所望の厚さに形成することができる。

【0009】 こうして得られたノンドープのアモルファスシリコン層上に、次いで、第一導電型と反対の導電型である第二導電型のアモルファスシリコン層を堆積する。この堆積の一般的条件は下記の如くである。

シリコン源: SiH_4

ドーパント(p型): B_2H_6

ドーパント(n型): PH_3

ドーパント濃度: $0.1\sim 3\%$

ガス流量: $10\sim 50\text{ sccm}$

基板温度: $150\sim 350^\circ\text{C}$

圧力: 200 mTorr

プラズマ電力: $10\sim 20\text{ W}$

膜厚: $100\sim 2000\text{ \AA}$ 或いはそれ以上

この堆積法によれば、低温で、高濃度にドーパしたアモルファスシリコン層を所望の厚さに形成することができる。

【0010】 次に、堆積したノンドープ及び第二導電型のアモルファスシリコン層を熱処理して結晶化させる。この熱処理は結晶シリコン層の堆積の場合（一般に $900\sim 1100^\circ\text{C}$ ）と比べて低温でよく、アモルファスシリコン層の膜質等によるが、典型的には $600\sim 700^\circ\text{C}$ でよい。 500°C 未満では良好な結晶が得られにくく、一方より高

温にするとランダム結晶核発生によりエピタキシャル成長せずに粒径の小さな多結晶となる。熱処理雰囲気は不活性雰囲気、例えばアルゴンであればよい。

【0011】この熱処理により、ノンドープ及び第二導電型のアモルファスシリコン層は結晶化し、グレーデッド構造を持つpn接合が形成される。この方法によれば、先ず、低温でpn接合が形成できるので、半導体膜或いは層の品質を低下させることがない。また、低温であるのでドーパントが基板中に深く拡散することもない。結晶化されるシリコン層の厚さは100 Å程度までは薄くすることができる。従来の熱拡散法では高濃度に拡散しようとするとなんとも5000 Å程度まで達したが、本発明ではドーパント濃度と無関係に薄くすることができる。但し、100 Åより薄くすると開放電圧、短絡電流ともに減少し、太陽電池の変換効率が低下する。結晶化した第二導電型シリコン層のドーパント濃度としては 10^{21} cm^{-3} 程度までは容易に実現できる。従って、基本的に、浅くかつ急峻な濃度勾配を持つpn接合が得られ、しかも、ノンドープ層が介在することによって、第二導電型シリコン層最表面とpn接合間に表面電界が生じその結果として太陽電池の短絡光電流の増加をはかることができる。

【0012】固相成長のための熱処理の後、固相成長温度以上の温度に昇温してドーパした不純物を拡散させて接合界面を改善することもできる。pn接合の形成以外の電極等の形成は、通常の太陽電池と同様にすることができる。

【0013】

【作用】基板上に固相成長法で導電層を形成するので、高濃度でかつ浅いpn接合を形成できる。ノンドープ層を介在させることにより、グレーデッド構造を形成することができ、表面電界効果により短絡光電流の向上をはかることができる。また、低温処理であるので、基板等の結晶品質を低下させることもない。

【0014】

【実施例】図1に示した如き成長装置を用いた。同図中、1はシリコン基板、2は基板ホルダー兼RF電極、3はヒータ、4はガスノズル、5はRF電極、6はガス導入管、7はプラズマ発生領域、8は真空チャンバーである。図2を参照すると、(100)又は(111) Cz 単結晶シリコン（抵抗率2～6 Ωcm）またはキャスト多結晶シリコンを用い、アルカリエッチングした後、製膜前処理として、アセトンによる超音波有機洗浄、純水洗浄、フッ酸による酸化膜除去、純水リンス、そして乾燥窒素ブローを行った。

【0015】このp⁻型シリコン基板11を成長装置中に搭載し、下記の条件でノンドープのアモルファスシリコン層12を堆積した。

ソースガス: SiH₄ ガス

ガス流量: 25 sccm

基板温度: 170 °C

圧力: 200 mTorr

電力: 10 W

膜厚: 300 Å

次いで、下記の条件で、ノンドープアモルファスシリコン層12上に高濃度n⁺型アモルファスシリコン層13を堆積した。

【0016】ソースガス: PH₃ を1%含むSiH₄ ガス

ガス流量: 25 sccm

基板温度: 170 °C

圧力: 200 mTorr

電力: 10 W

膜厚: 700 Å

次いで、アモルファスシリコン層12, 13を堆積した基板11をイメージ炉中で、120 °C/分の速度で昇温し、600 °Cに5分間保持した後、徐冷した。

【0017】得られた結晶化膜の特性として、結晶構造を紫外表面反射及びR-HEED（反射型高エネルギー電子線回折）により、また電気特性をホール効果測定および拡がり抵抗測定により観測した。その結果、表面付近でキャリア濃度 10^{20} cm^{-3} 、抵抗率 $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度で抵抗率（キャリア濃度）がグレーテッドな構造を持つ結晶膜が得られていることが確認された。

【0018】それから、太陽電池を図3を参照して説明すると、次の如く作成した。図3中、21は透明電極、22はくし型表面電極、23はn⁺型結晶質シリコン層、24はn⁻型結晶質シリコン層、25はp⁻型結晶質シリコン層、26は裏面電極である。太陽電池の特性はAM1.5による測定で開放電圧0.56V、短絡光電流は単結晶基板上で32.5mA/cm²、多結晶基板上で29mA/cm²、変換効率はそれぞれ14.5%と13%であった。

【0019】

【発明の効果】本発明によれば、低温プロセスで、高キャリア濃度でかつ浅いグレーデッド構造のpn接合を持ちしかも膜質の優れた太陽電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】アモルファスシリコン層のCVD堆積装置の模式図である。

【図2】実施例のpn接合の形成を示す模式断面図である。

【図3】実施例の太陽電池の模式図である。

【符号の説明】

- 1—基板
- 2—基板ホルダー兼RF電極
- 3—ヒータ
- 4—ガスノズル
- 5—RF電極
- 6—ガス導入管
- 7—プラズマ発生領域
- 8—真空チャンバー

(4)

特開平4-245683

5

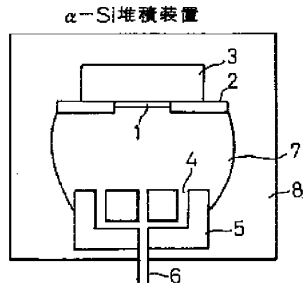
6

11— p^- 型シリコン基板

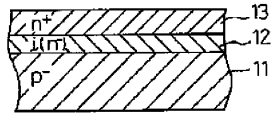
13— n^+ 型アモルファスシリコン層

12—ノンドープアモルファスシリコン層

【図1】



【図2】



【図3】

