明　細　書

発明の名称 ： 太陽電池及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、太陽電池及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 太陽電池は、光エネルギーを電力に変換する半導体素子であり、中でもシリコン単結晶系太陽電池は変換効率が高く、比較的容易に製造できることから、一般に普及している太陽電池の主力となっている。シリコン単結晶系太陽電池においては、例えば特開平９－１２９９０７号公報（特許文献１）及び特開平１０－７４９３号公報（特許文献２）に開示されているごとく、反射損失を防止する目的で表面にテクスチャとよばれる微細な突起を形成することが行われている。太陽電池の表面が平坦であった場合、入射した光の一部は反射され、電流に変換されなくなってしまう。しかし、このテクスチャ構造により、反射光の一部を複数回に亘って太陽電池に再入射される機会をもたらす。その結果、太陽電池の受光面の反射率が低下するため、短絡電流は向上し、太陽電池の性能は大きく向上する。

[0003] 上記のようなテクスチャ構造は、特許文献１及び特許文献２に開示されているごとく、シリコン単結晶基板への異方性エッチングにより形成される。異方性エッチングとは、シリコンの面方位によるエッチング速度の差を利用するものである。具体的には、シリコン単結晶基板作製の際のスライス時のワイヤーソー等によって生じたスライス加工履歴に基づくダメージ層をエッチングした後、再度、加熱した水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等のアルカリ性水溶液中に浸漬することにより実施される。なお、上記アルカリ性水溶液中に所定量の２－プロパノールを溶解させて、反応を促進させることも多い。

[0004] 現在、太陽電池に強く要求されているのは、光電変換効率の高効率化及び太陽電池製造工程の簡略化に伴う低コスト化である。上記ダメージエッチン

グ後の基板表面には、スライス時のスラリー、ワイヤーソーの砥粒等が微量残存している場合があり、これらの汚染物質を界面活性剤等で洗浄除去したとしても、微量の混入を排除することは極めて困難である。

[0005] また、この他にもｐ－ｎ接合形成工程、反射防止膜形成工程、表裏面電極形成工程等における重金属等の汚染物質の基板への付着は、例えば塩酸と過酸化水素水を混合させた水溶液による洗浄を施したとしても完全に除去することは難しく、これらはバルクライフタイムを低下させ、太陽電池の高効率化を妨げてきた。

[0006] なお、従来、特開２００５－２０９７２６号公報（特許文献３）に記載されているように、シリコン単結晶インゴットのスライスにより得られるシリコン単結晶基板の第一主表面側に形成されているスライス時の一次ダメージ層を機械的もしくは化学的に除去する一方、前記スライスとは別の機械的加工履歴に基づく新たなダメージを導入することにより、一次ダメージ層よりも薄い二次ダメージ層を形成し、該二次ダメージ層に異方性エッチングを施すことによりテクスチャ構造を形成し、該テクスチャ構造上に受光面側電極を形成する太陽電池の製造方法は公知である。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平９－１２９９０７号公報

特許文献2：特開平１０－７４９３号公報

特許文献3：特開２００５－２０９７２６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] そこで、本発明の課題は、工数を増やすことなく、極めて能率的に、優れたバルクライフタイムを有する高品質で変換効率をより向上できる太陽電池及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、シリコン単結晶インゴットのスライスにより得られるシリコン単結晶基板表面に形成されているスライス時のダメージ層を化学的に完全に除去せず、テクスチャ形成後も基板に好ましくは０．２～５μｍの当該ダメージ層を含ませることが有効であることを見出した。即ち、従来、かかるシリコン単結晶基板作製時のスライス加工履歴に基づくダメージ層は、これを完全に除去しないと表面再結合速度が増大し、太陽電池特性が低下するという欠点を生じると考えられ、従って、テクスチャ形成はスライス時に生ずるダメージ層をアルカリ性水溶液で除去した後になされていた。この場合のスライス時に生じる加工ダメージ層は１０μｍ以上と厚く、該ダメージ層がほぼ完全に除去されるまで深い化学的エッチングが施される。本発明者らの鋭意研究の結果によると、意外なことに、スライス加工履歴に基づくダメージ層を完全に除去しきらず、基板にあえて０．２～５μｍのダメージ層を残すことでゲッタリング効果が増大し、バルクライフタイムが改善され、太陽電池のセル特性が向上することが判明した。

[0010] なお、上記特許文献３にもテクスチャ形成前にダメージ層を形成することが開示されているが、これはスライスによるダメージとは別の機械的加工履歴に基づく新たなダメージを導入することにより、一次ダメージ層よりも薄い二次ダメージ層を形成し、該二次ダメージ層に異方性エッチングを施すことによりテクスチャ構造を形成し、該テクスチャ構造上に受光面側電極を形成するもので、スライス加工履歴に基づくダメージ層を完全にエッチング除去した後に新たに別のダメージ層を設けるものであるから、かなりの手間を要し、また二次ダメージ層の厚さ制御も注意を要するものである。これに対し、本発明のテクスチャ形成後に残るダメージ層はもともとのスライス加工時のものであるから、別途ダメージ層を形成する必要もなく、上述したように、従来、表面再結合速度を低下させるために除去すべきとされたスライス加工時のダメージ層をわずかに残すだけでバルクライフタイムの改善がなし得たものである。

[0011] 従って、本発明は下記の太陽電池及びその製造方法を提供する。

請求項１：

シリコン単結晶基板表面にテクスチャ構造を有する太陽電池であって、該基板の表面近傍にシリコン単結晶基板作製時のスライス加工履歴に基づくダメージ層を有することを特徴とする太陽電池。

請求項２：

前記ダメージ層の深さが０．２～５μｍであることを特徴とする請求項１記載の太陽電池。

請求項３：

前記シリコン単結晶基板は、｛１００｝面が主表面であることを特徴とする請求項１又は２記載の太陽電池。

請求項４：

表面にシリコン単結晶基板作製時のスライス加工履歴に基づくダメージ層を有するシリコン単結晶基板に対し、化学的エッチングによりテクスチャを形成する工程と、ｐ－ｎ接合を形成する工程と、電極を形成する工程とを含み、テクスチャ形成を、前記シリコン単結晶基板作製時のスライス加工履歴に基づくダメージ層を残存させてテクスチャ形成後の基板表面近傍に該ダメージ層が存在するように行うことを特徴とする太陽電池の製造方法。

請求項５：

前記テクスチャ形成後のダメージ深さが０．２～５μｍとなるようにテクスチャを形成することを特徴とする請求項４記載の太陽電池の製造方法。

請求項６：

前記シリコン単結晶基板は主表面が｛１００｝面であり、前記化学的エッチングをアルカリ性水溶液を用いて異方性エッチングを行うことにより、前記テクスチャ構造を４つの｛１１１｝面に囲まれた正四角錘状の突起の集合体として形成することを特徴とする請求項４又は５記載の太陽電池の製造方法。

請求項７：

前記シリコン単結晶基板の表面を化学的エッチングするアルカリ性水溶液が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムのいずれかを含む水溶液であることを特徴とする請求項４乃至６のいずれか１項記載の太陽電池の製造方法。

[0012] 本発明の太陽電池の製造方法によると、テクスチャ上に残されたダメージ層に導入されている結晶欠陥が不純物原子のゲッタリングサイトとして機能するので、少数キャリアライフタイム（バルクライフタイム）が長くなり、変換効率の向上に寄与する。

[0013] なお、形成されるダメージ層の深さは０．２～５μｍが望ましい。５μｍを超えると、ダメージ層が表面再結合速度増大の原因となり太陽電池の特性低下につながる。また、ダメージ層の深さが０．２μｍ未満ではゲッタリング効果が不十分となる場合がある。

[0014] シリコン単結晶基板は主表面が｛１００｝面とすることができる。そして、異方性エッチングをアルカリ性水溶液を用いて行うことにより、テクスチャ構造を４つの｛１１１｝面に囲まれた正四角錘状の突起の集合体として高効率に形成することができ、また、反射防止効果も良好である。

[0015] ダメージ層はスライス加工履歴に基づいたものを用いることができる。この場合、新たにダメージを付与する必要がないため工数は増加しない。

なお、ダメージ層とは、シリコン結晶は理論的には正しいシリコン原子の配列であるが、スライス加工のワイヤーソー等によって生じる転位欠陥や割れ、カケを多く含んだ層である。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、シリコン単結晶基板表面近傍に存する基板作製時のスライス加工履歴に由来するダメージ層は、ゲッタリングサイトとして機能し、基板の少数キャリアのライフタイム向上に寄与する。この効果により太陽電池特性は飛躍的に向上する。また、新たにダメージを付与するのではなく、スライスによるダメージを利用するため工数は増加しない。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明の製造方法の対象となる太陽電池の一実施例を模式的に示した断面図である。

[図2]基板表面に形成されたテクスチャ構造の斜視図である。

[図3]本発明の太陽電池の作製方法の概略を順次説明する説明図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明に係る太陽電池の構造について、図面を参照しながら説明する。但し、本発明は、この構造を持った太陽電池に限られるものではない。

図１において、太陽電池１００は、例えばホウ素をドーパントとしたｐ型シリコン単結晶基板（以下、単に「基板」ともいう）１の第一主表面側（受光面側）に、ｎ型のエミッタ層４２が形成され、基板面内方向にｐ－ｎ接合部４８が形成されている。ｐ－ｎ接合の形成には、ｐ型シリコンに対してｎ型層を形成した構造、あるいは、逆にｎ型シリコン基板に対してｐ型層を形成する構造としてもよい。構造的には違いがないため、以下、ｐ型基板について述べる。

[0019] エミッタ層４２の主表面には、受光面側電極５が形成されている。エミッタ層４２は太陽電池の受光面を形成するので、ｐ－ｎ接合部４８への光の入射効率を高めるために、受光面側電極５は、ＡｌあるいはＡｇ等により、内部抵抗低減のため適当な間隔で形成された太いバスバー電極と、そのバスバー電極から所定間隔で櫛型に分岐するフィンガー電極とを有するものとして構成できる。そして、エミッタ層４２の受光面側電極５の非形成領域が、受光面側絶縁膜４３にて覆われている。他方、基板１の第二主表面（裏面）は、裏面側絶縁膜４６にて覆われてなり、当該裏面側絶縁膜４６の全面がＡｌ等からなる裏面電極４により覆われている。該裏面電極４は、該裏面側絶縁膜４６を貫通する通電部（コンタクトホール）４６ｈを介して基板１の裏面と導通してなる。なお、図中４７は反射防止膜（SiN_x膜）である。

[0020] また、基板１の構成材料であるシリコン単結晶は、波長４００～１，１００ｎｍの領域で、６．００～３．５０の大きな屈折率を持つため、太陽光線が入射したときの反射損失が問題となる。そこで、基板１表面には、図２に

示すように、外面が｛１１１｝面の多数の四角錘状の突起からなるテクスチャ構造が形成されている。

[0021] 以下、本発明の太陽電池の作製方法を図３を用いて説明する。但し、本発明は、この方法で作製された太陽電池に限られるものではない。

[0022] ホウ素あるいはガリウム等のＩＩＩ族元素をドープし、比抵抗０．１～５Ω・ｃｍとしたシリコン単結晶から、主表面｛１００｝面のｐ型シリコン単結晶基板１を、外周刃ソー、内周刃ソー、バンドソー、マルチバンドソー、マルチワイヤーソー等のワイヤーソーによるスライスにより切り出す［図３（Ａ）：工程１］。

[0023] シリコン単結晶は、ホウ素あるいはガリウム等のＩＩＩ族元素をドープしたｐ型シリコン単結晶でも、リンあるいは砒素等のＶ族元素をドープしたｎ型シリコン単結晶のどちらを用いても構わない。

[0024] 本明細書では、ｐ型基板の場合について述べるが、ｎ型基板の場合でもエミッタ層を形成する際にｎとｐを反転して考えればよく何ら問題ない。

[0025] 単結晶シリコン基板は、ＦＺ（Ｆｌｏａｔｉｎｇ Ｚｏｎｅ Ｍｅｌｔｉｎｇ）法及びＣＺ（Ｃｚｏｃｈｒａｌｓｋｉ）法のいずれを用いて作製してもよいが、機械的強度の面から、ＣＺ法で作製されるのが望ましい。

[0026] このスライスにより、基板１の両主表面には深さ１０μｍを超えるダメージ層２が形成される。

[0027] 引き続き工程２に進み、ダメージ層２の除去及びテクスチャ構造３の形成を行う［図３（Ｂ）］。ダメージ層２の除去及びテクスチャ構造３の形成は、加熱した水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等のアルカリ性水溶液（濃度０．１～２０質量％、温度６０～１００℃）中に基板１を１０～３０分程度浸漬して基板表面を異方性エッチングすることにより行われる。なお、上記溶液中に適量の２－プロパノールを溶解させると、エッチング反応を促進することができる。

[0028] この際、ダメージ層はあえて完全に除去せず、基板に０．２～５μｍ程度のダメージ層を残存させる。残存するダメージ層の深さは、エッチング液へ

の浸漬時間及びエッチング液の温度により制御することができる。

[0029] ダメージ層深さは、基板表面を５°程度の傾斜をつけて研磨（アングルポリッシュ）することで顕微鏡又は走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察することができる。また、砥粒で表面研削したシリコン基板を段階的に化学エッチング除去し、Ｘ線トポグラフィで評価することにより、ダメージ層の密度及び深さを推定することができる。これらの方法により受光面に深さ０．２～５μｍの微細なダメージ層２を含んだテクスチャ構造３が形成される。

[0030] このダメージ層２がゲッタリングサイトとして機能し、該ゲッタリングにより不純物をダメージ層２に濃化させることにより、基板１の少数キャリアライフタイム（バルクライフタイム）を向上させることができ、太陽電池の変換効率の向上に寄与する。特に、太陽電池グレードのシリコン基板を用いた場合には、顕著にライフタイムが向上する。

[0031] ダメージ深さは、浅すぎると、上記の効果が発現しない場合があり、また、深すぎると、ダメージ層が表面再結合速度増大の原因となる可能性があり、太陽電池特性の低下を招く場合がある。

[0032] テクスチャ構造を形成後の基板１は、塩酸、硫酸、硝酸、フッ酸もしくはこれらの混合液からなる酸性水溶液中で洗浄される。経済的及び効率的見地から、塩酸中での洗浄が好ましい。洗浄度を向上させるため、塩酸溶液中に１質量％以上５質量％以下の過酸化水素水を混合し、６０℃以上９０℃以下に加熱して洗浄してもよい。

[0033] この基板１の受光面上に、オキシ塩化リンを用いた気相拡散法によりエミッタ層４２（図１）を形成する。第二主表面（以下、裏面と称する）への拡散を防ぐため、裏面同士を重ね合わせ、２枚一組で拡散ボートに並べて気相拡散するのが好ましい。具体的には、オキシ塩化リン雰囲気中で、８２０～８８０℃で数十分熱処理し、受光面にｎ型層を形成する。形成したエミッタ層深さは０．２μｍ以上０．５μｍ以下、シート抵抗は４０Ω／□以上１５０Ω／□以下が好ましい。その後、拡散反応により基板１の第一主表面上に形成されたリンガラスを、２質量％以上５質量％以下のフッ酸中に数分浸漬

して除去する。

[0034] なお、ｎ型基板を用いた際は、例えば９００～１，０００℃で数十分間ＢＢｒ$_3$を気相拡散することによりｐ型エミッタ層を形成することができる。

[0035] 次に、工程３に示すように、基板１の第二主表面に窒化珪素をはじめ、酸化シリコン、窒化シリコン、酸化セリウム、アルミナ、二酸化錫、二酸化チタン、フッ化マグネシウム、酸化タンタル等からなる裏面側絶縁膜４６（図１：図３では図示省略）を形成する。例えば窒化珪素膜をプラズマＣＶＤ装置を用いて８５～１０５ｎｍ程度製膜する。そして、コンタクトホール４６ｈ（図１：図３では図示省略）をフォトリソグラフィー、機械研削、あるいはレーザーアブレーション等の方法によって開口した後、更に裏面電極４を０．５μｍ以上５μｍ以下の厚さにて形成する［図３（Ｃ）］。電極材料には銀や銅等の金属が用いられるが、経済性、加工性、シリコンとの接触性の観点からアルミニウムが最も好ましい。金属の堆積は、スパッタリング法、真空蒸着法、スクリーン印刷法等のいずれの方法でも可能である。

[0036] この後、工程４に示すように、基板１の第一主表面に受光面側絶縁膜４３（図１：図３では図示省略）及び受光面側電極５の形成を行う［図３（Ｄ）］。受光面側絶縁膜４３は反射防止膜の役割を兼ね、酸化シリコン、窒化シリコンをはじめ、酸化セリウム、アルミナ、二酸化錫、二酸化チタン、フッ化マグネシウム、酸化タンタル等で構成できる。また、これらを２種以上組み合わせた積層構造としてもよい。受光面側絶縁膜４３は、ＰＶＤ（Ｐｈｙｓｉｃａｌ　Ｖａｐｏｒ　Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ：スパッタリング等）法あるいはＣＶＤ（Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｖａｐｏｒ　Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）法のいずれの方法でも形成可能であり、高変換効率の太陽電池を作製するためには、窒化珪素をリモートプラズマＣＶＤ法で形成したものが、小さな表面再結合速度が達成可能であり、好ましい。また、受光面側電極５は蒸着法、スパッタリング法、メッキ法、印刷法等で作製可能である。いずれの方法を用いても構わないが、低コストで高スループットのためには、印刷法が好ましい。銀粉末とガラスフリットを有機物バインダと混合した銀ペーストを、

スクリーン印刷した後、熱処理により窒化シリコン膜に銀粉末を貫通させ（ファイアースルー）、受光面側電極５とエミッタ層４２とを導通させる。なお、受光面及び裏面の処理の順序は逆であっても、何ら問題ない。

実施例

[0037] 以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

[0038] 以下、本発明の効果を確認するために行った実験結果について説明する。

まず、厚さ２００μｍのＢドープのｐ型シリコン基板（主表面｛１００｝面、スライス上がり）を用意し、８２℃に加熱した２．２質量％の水酸化ナトリウム水溶液に基板を浸漬させ、異方性エッチングすることによりテクスチャ層の形成を行った。この際、基板を７μｍ程度エッチング（１３分間浸漬）し、ダメージ層約１μｍを残存させたもの１０枚と、１２μｍ程度エッチング（３０分間浸漬）し、ダメージ層を完全に除去したもの１０枚を作製した。

[0039] 次に、これらの基板に対し、オキシ塩化リン雰囲気下、８５０℃で熱処理し、エミッタ層を形成した。これらの基板のバルクライフタイムを出発時、エミッタ層形成後に測定した結果を表１に示す。出発時、及び、熱拡散工程後ともにバルクライフタイムは、ダメージ層を残存させた７μｍ程度エッチングした基板の方が、ダメージ層を完全に除去した１２μｍ程度エッチングした基板に比べ、高い値を示した。これは、残存しているダメージ層によるゲッタリングに由来する効果である。

[0040] [表1]

		バルクライフタイム（μｓ）	
		出発時	エミッタ層形成後
（実施例）	７μｍエッチング基板	589	588
（比較例）	１２μｍエッチング基板	452	327

[0041] この後、プラズマＣＶＤ法を用いて窒化珪素膜を形成し、フィンガー電極及びバスバー電極からなる受光面側電極と裏面電極をスクリーン印刷法によ

り形成することにより太陽電池を作製した。なお、受光面電極材料には銀粉末とガラスフリットを混合した銀ペーストを、裏面電極材料にはアルミニウムペーストを用いた。そして、ソーラーシュミレーターを用い、標準条件下（照射強度：１００ｍＷ／ｃｍ^2、ＡＭ：１．５、温度２５℃）でこれらの太陽電池の電流－電圧特性を測定し、変換効率を求めた。結果を表２に示す。ダメージ層を残存させた７μｍ程度エッチングした基板のものは、短絡電流、開放電圧ともに、ダメージ層を完全に除去した１２μｍ程度エッチングした基板に比べ、高い値を示している。これは、ダメージ層によるゲッタリング効果に由来する効果である。本発明による方法により、高効率の太陽電池が作製できることがわかった。

[0042] [表2]

		短絡電流（mA／cm^2）	開放電圧（mV）	形状因子（%）	変換効率（%）
（実施例）	7μmエッチング基板	36.1	632	79.2	18.1
（比較例）	12μmエッチング基板	36	631	78.8	17.9

符号の説明

[0043] １　基板

２　ダメージ層

３　テクスチャ構造

４　裏面電極

５　受光面側電極

４２　エミッタ層

４３　受光面側絶縁膜

４６　裏面側絶縁膜

４７　反射防止膜

４８　ｐ－ｎ接合部

１００　太陽電池

請求の範囲

[請求項1] シリコン単結晶基板表面にテクスチャ構造を有する太陽電池であって、該基板の表面近傍にシリコン単結晶基板作製時のスライス加工履歴に基づくダメージ層を有することを特徴とする太陽電池。

[請求項2] 前記ダメージ層の深さが０．２～５μｍであることを特徴とする請求項１記載の太陽電池。

[請求項3] 前記シリコン単結晶基板は、｛１００｝面が主表面であることを特徴とする請求項１又は２記載の太陽電池。

[請求項4] 表面にシリコン単結晶基板作製時のスライス加工履歴に基づくダメージ層を有するシリコン単結晶基板に対し、化学的エッチングによりテクスチャを形成する工程と、ｐ－ｎ接合を形成する工程と、電極を形成する工程とを含み、テクスチャ形成を、前記シリコン単結晶基板作製時のスライス加工履歴に基づくダメージ層を残存させてテクスチャ形成後の基板表面近傍に該ダメージ層が存在するように行うことを特徴とする太陽電池の製造方法。

[請求項5] 前記テクスチャ形成後のダメージ深さが０．２～５μｍとなるようにテクスチャを形成することを特徴とする請求項４記載の太陽電池の製造方法。

[請求項6] 前記シリコン単結晶基板は主表面が｛１００｝面であり、前記化学的エッチングをアルカリ性水溶液を用いて異方性エッチングを行うことにより、前記テクスチャ構造を４つの｛１１１｝面に囲まれた正四角錘状の突起の集合体として形成することを特徴とする請求項４又は５記載の太陽電池の製造方法。

[請求項7] 前記シリコン単結晶基板の表面を化学的エッチングするアルカリ性水溶液が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムのいずれかを含む水溶液であることを特徴とする請求項４乃至６のいずれか１項記載の太陽電池の製造方法。