

プラズマCVDによる パッシベーション膜・窒化シリコン(SiN_x)膜の形成／特許技術調査

- (1) 光電変換装置およびその製造方法 特開平10-229211／日立
- (2) 太陽電池素子の製造方法 特許4837662／京セラ
- (3) 太陽電池および太陽電池の製造方法 特許4540447／シャープ
- (4) 太陽電池および太陽電池の製造方法 特許5004932／シャープ
- (5) 太陽電池およびその製造方法 特許5019397／シャープ
- (6) 太陽電池素子 特許2989923／京セラ

平成29年11月

APT代表

村田正義

光電変換装置およびその製造方法

特開平10-229211／日立

【従来の技術】

- ・光電変換素子の出力電流を高めるためには、入射光により発生した少数キャリアを電流収集端子まで効率よく導く必要がある。
- ・太陽電池のように自己バイアスで動作する光電変換装置や、光電変換素子のチップサイズが小さく表面や端面の影響が大きい光電変換装置では、少数キャリアが電流収集端子に到達する前に再結合で消滅することを避けなければならない。
- ・特に、単結晶シリコンや多結晶シリコンの基板を用いた結晶性シリコン光電変換装置において、切り出した光電変換素子チップ端面での少数キャリア再結合損失を抑える工夫が必要である。

(出典)特開平10-229211／日立

光電変換装置およびその製造方法 特開平10-229211／日立

【発明が解決しようとする課題】

・光電変換素子を単独で使用する場合は、上記従来技術に記載されているチップサイズを大きくする方法を用いることにより、素子端面でのキャリア再結合の影響をある程度抑えることが出来る。

・しかし、複数の光電変換素子をアレイ状に配置したモジュールを構成する場合には、素子端面に余分なスペースを確保することは困難である。また、素子単体で使用する場合も、素子面積をなるべく低減することにより、光電変換効率の向上やコスト低減を図る必要がある。

(出典)特開平10-229211／日立

光電変換装置およびその製造方法 特開平10-229211／日立

【課題を解決するための手段】

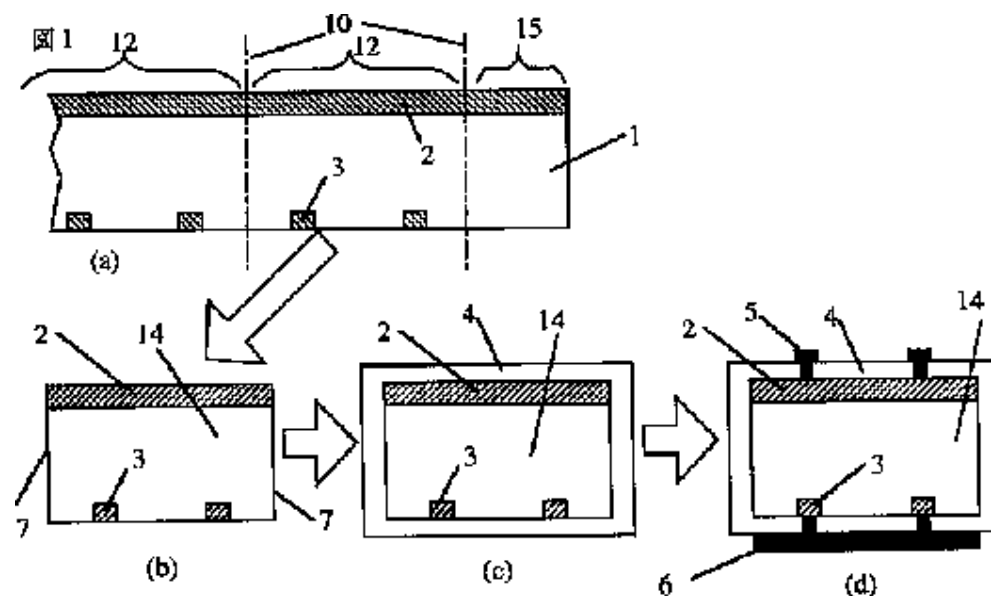
- ・光電変換素子チップの基板部分の端面を、これに接する誘電体からなるパッシベーション膜で被覆する。
- ・この被覆は、例えば、チップ化工程後に、チップの基板部分の少なくとも露出端面に接するようにパッシベーション膜を形成することにより成される。

(出典) 特開平10-229211／日立

光電変換装置およびその製造方法

特開平10-229211／日立

- ・まず、基板1に拡散工程によって基板1と反対の導電型を持つ第1の半導体層2を形成し、
- ・次に裏面に基板と同じ導電型を持つ第2の半導体層3を形成する(図1(a))。
- ・この基板1から1個以上の光電変換素子チップを取り出すために、単位素子領域12の分離面10に沿ってダイシングソーやレーザーカッターなどを用いて光電変換素子チップ基板14を分離する(図1(b))。

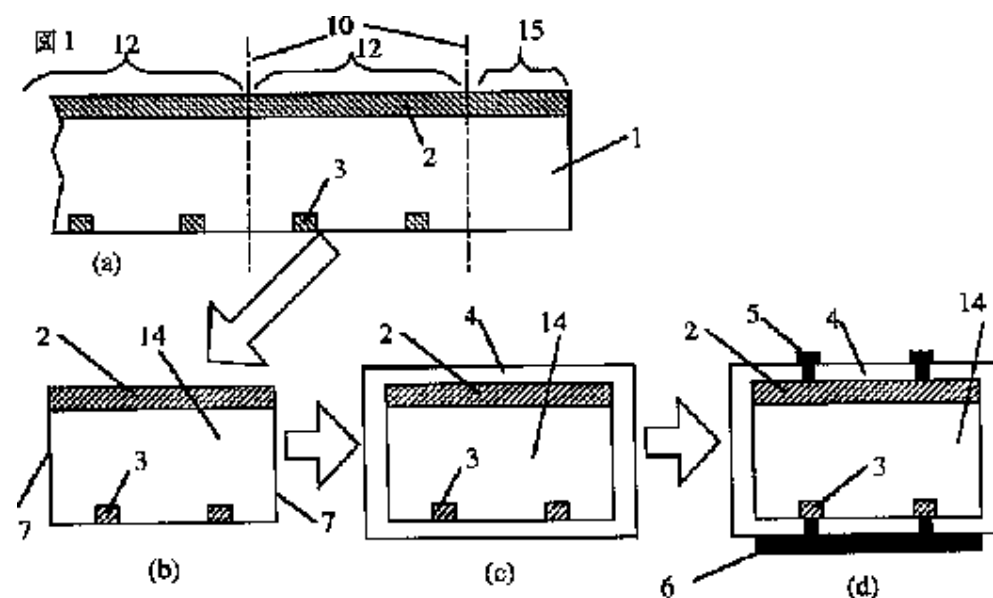


(出典)特開平10-229211／日立

光電変換装置およびその製造方法

特開平10-229211／日立

- ・次に分離した光電変換素子チップの少なくとも基板部分14の露出端面7に誘電体膜からなる**第1のパッシベーション膜4**を形成する(図1(c))。
- ・次に表面電極5と裏面電極6を形成する(図1(d))。
- ・これにより、**端面が露出している場合に比べて、漏えい電流が格段に減少し光電変換素子の出力電流、電圧が共に向上するため、光電変換素子の光電変換効率の向上が図れる。**



(出典)特開平10-229211／日立

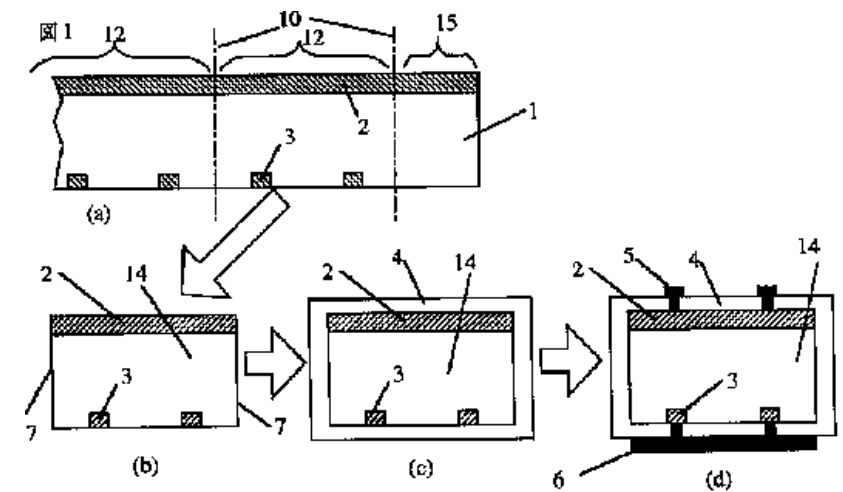
光電変換装置およびその製造方法

特開平10-229211／日立

・また、第1のパッシベーション膜4が $1 \times 10^{12} / \text{cm}^2$ 以上の界面電荷密度を持つようにその材料や形成条件を選択することにより、露出端面7での少数キャリア密度を低減し、キャリア再結合を更に低減することができる。

・しかし、ダイシングソーやレーザーカッターなどの機械的加工法で切断すると、露出端面7に凹凸面や劈開面などが形成され、これから基板内面に向かって結晶欠陥が多数形成される。

・このため、露出端面7に第1のパッシベーション膜4を形成する前に化学エッチング法により数ミクロン～数十ミクロンの深さでエッチングを行うことが望ましい。

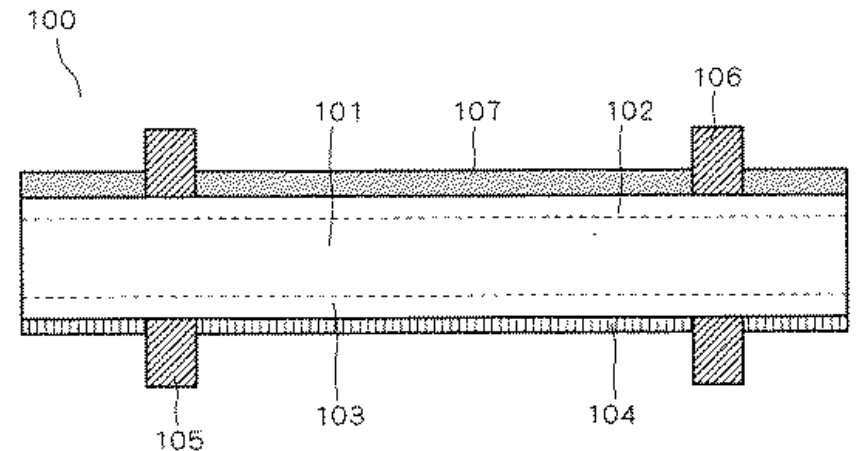


(出典)特開平10-229211／日立

太陽電池素子の製造方法 特許4837662／京セラ

従来の太陽電池素子100

- ・例えば多結晶シリコンなどからなるp型の半導体基板101の表面全体に、一定の深さまでn型不純物を拡散させることにより、n型を呈する拡散層102が設けられている。
- ・半導体基板101の表面には反射防止膜107が設けられている。さらに半導体基板101の表面には、表面電極106が設けられている。
- ・一方、半導体基板101の裏面には、集電電極104と出力取出電極105とで構成される裏面電極(104、105)が設けられている。
- ・また、半導体基板101の裏面には、高濃度のp型拡散層であるBSF(Back Surface Field)層103が形成されている。



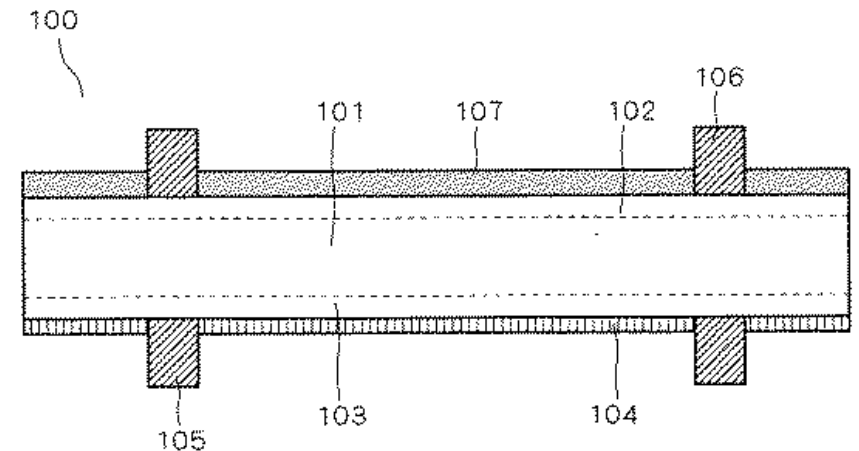
(出典)特開平10-229211／日立

太陽電池素子の製造方法 特許4837662／京セラ

従来の太陽電池素子100

・BSF層103は通常、半導体基板101の裏面にアルミニウムを主成分とする集電電極材料を塗布し、これを焼き付けることによって半導体基板101の裏面に集電電極104を形成する過程で、集電電極材料中のアルミニウムが半導体基板101中に拡散することによって形成される。

・このような従来の太陽電池素子100では、半導体基板101を構成する材料と、集電電極104を構成する材料の熱収縮率の違いによって発生する応力が、半導体基板101に反りを生じさせ、係る反りが原因となって半導体基板101に割れが生じるという問題があった。



(出典)特開平10-229211／日立

太陽電池素子の製造方法 特許4837662／京セラ

上記課題を解決するため、

受光面および非受光面を有する半導体基板の非受光面の上に、アルミニウムを含む集電電極材料層を形成する第1工程と、

前記集電電極材料層の少なくとも一部を覆うように水素を含むパッシベーション膜を形成する第2工程と、該第2工程の後に、前記集電電極材料層を焼成することによって集電電極を得る第3工程と、を備えるようにした。

(出典)特許4837662／京セラ

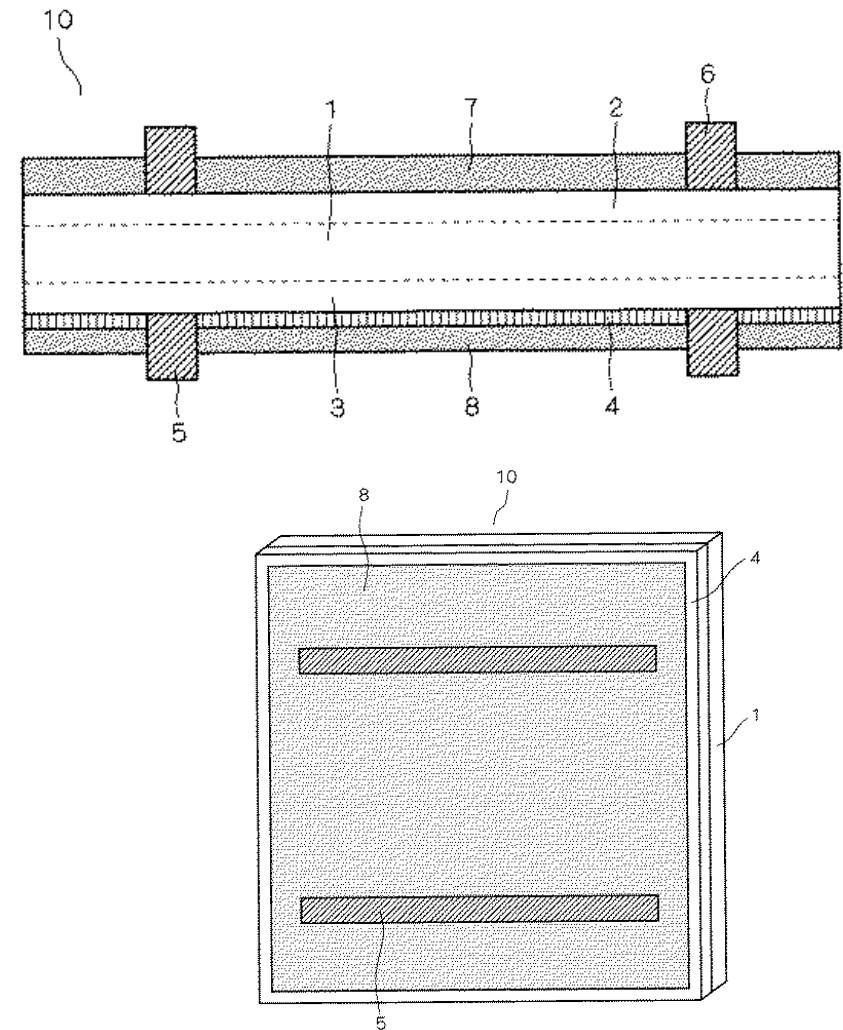
太陽電池素子の製造方法 特許4837662／京セラ

- ・これにより、太陽電池素子においては、**パッシベーション膜**から半導体基板の厚み方向へと**水素が拡散し、半導体基板中に存在するダングリングボンドと水素が結合することでキャリアの再結合が低減する、パッシベーション効果**が得られることになるので、太陽電池素子における出力特性が向上する。
- ・また、このように**パッシベーション効果**が得られるので、集電電極の形成に際しては、BSF層が必ずしも十分にBSF効果を奏するように形成されずとも、従来よりも優れた出力特性を有する太陽電池素子を得ることができるようになる。
- ・これは、集電効果を奏する範囲で集電電極の厚みを従来よりも薄くしても、従来よりも優れた出力特性を有する太陽電池素子を得ることができることを意味している。
- ・すなわち、第1の態様によれば、半導体基板の反りが低減されてなり、かつ、出力特性の優れた太陽電池素子を得ることができる。

(出典)特許4837662／京セラ

太陽電池素子の製造方法 特許4837662／京セラ

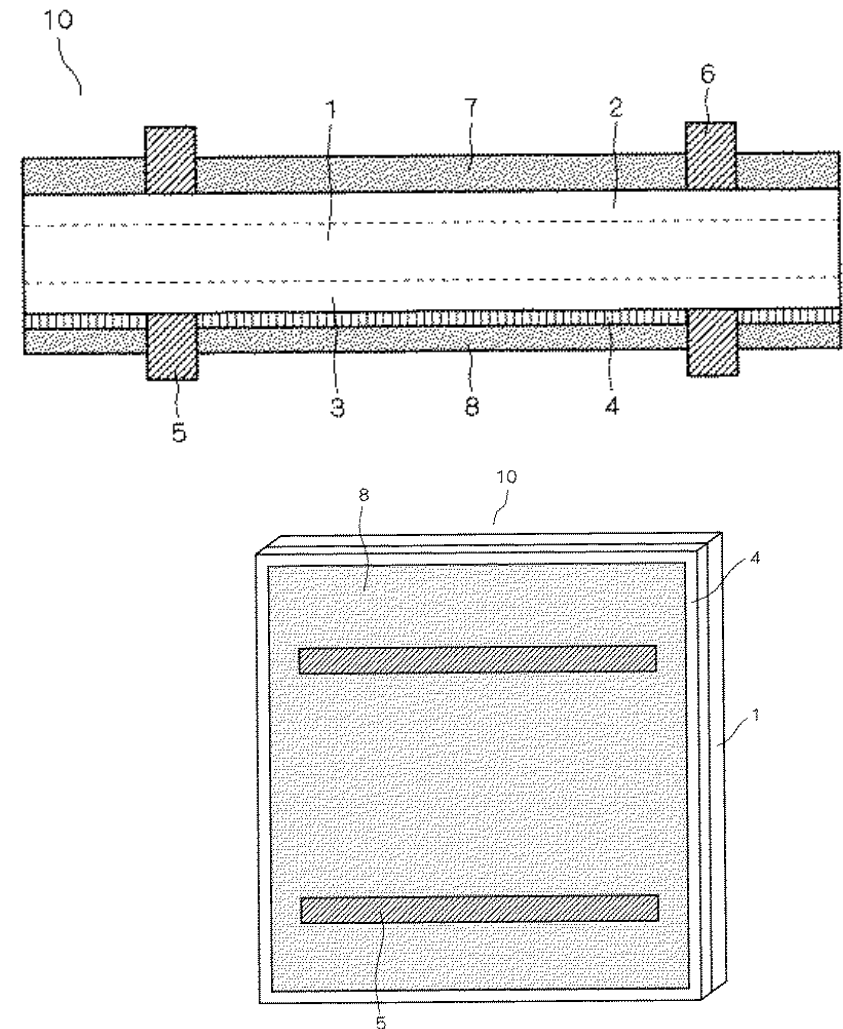
- ・右図は本実施の形態に係る太陽電池素子10の断面を示す図である。
- ・半導体基板1と、拡散層2と、BSF層3と、集電電極4と、出力取出電極5と、表面電極6と、反射防止膜7と、パッシベーション膜8とを備える。
- ・半導体基板1の表面とは受光面を、裏面とは非受光面を示すものとする。
- ・上側の主面が表面であり、下側の主面が裏面の場合を例示している。
- ・下図は、太陽電池素子10を裏面側から見たときの外観斜視図である。



(出典)特許4837662／京セラ

太陽電池素子の製造方法 特許4837662／京セラ

- ・右図は本実施の形態に係る太陽電池素子10の断面を示す図である。
- ・半導体基板1と、拡散層2と、BSF層3と、集電電極4と、出力取出電極5と、表面電極6と、反射防止膜7と、パッシベーション膜8とを備える。
- ・半導体基板1の表面とは受光面を、裏面とは非受光面を示すものとする。
- ・上側の主面が表面であり、下側の主面が裏面の場合を例示している。
- ・下図は、太陽電池素子10を裏面側から見たときの外観斜視図である。



(出典)特許4837662／京セラ

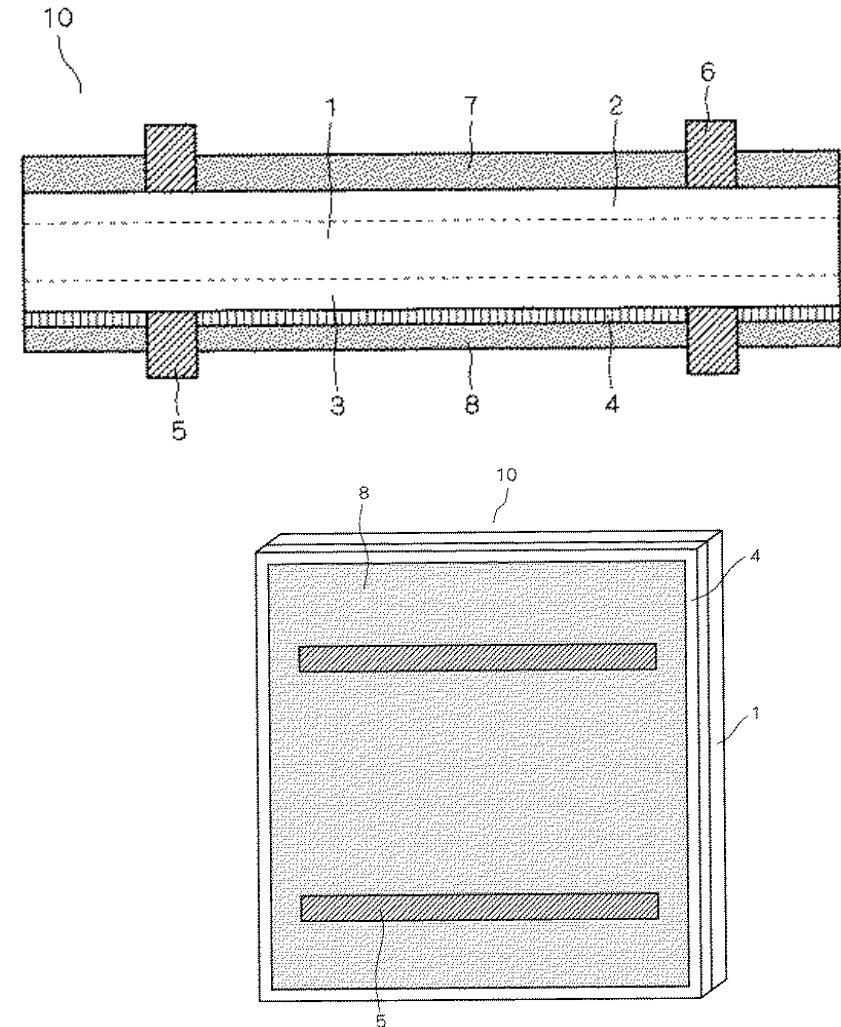
太陽電池素子の製造方法 特許4837662／京セラ

・**反射防止膜7**は、 Si_3N_4 、 TiO_2 、 SiO_2 、 MgO 、 ITO 、 SnO_2 、 ZnO などで形成することができる。その形成には、プラズマCVD法、蒸着法、スパッタ法などの成膜手法を用いることができる。プラズマCVD法を用い、 $400^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ の温度範囲で形成するのが、その通常の形成態様である。

・ **Si_3N_4 膜をプラズマCVD法**にて形成することによって反射防止膜7を設ける場合であれば、例えばシラン(SiH_4)とアンモニア(NH_3)との混合ガスを窒素(N_2)で希釈した原料ガスを、グロー放電分解してプラズマ化させ、生成した Si_3N_4 を半導体基板1上に堆積させることで、反射防止膜7としての Si_3N_4 膜を得ることができる。

・**プラズマCVD法にて形成した Si_3N_4 膜は、このパッシベーション効果を奏することから、反射防止膜7として好適である。**

(出典)特許4837662／京セラ

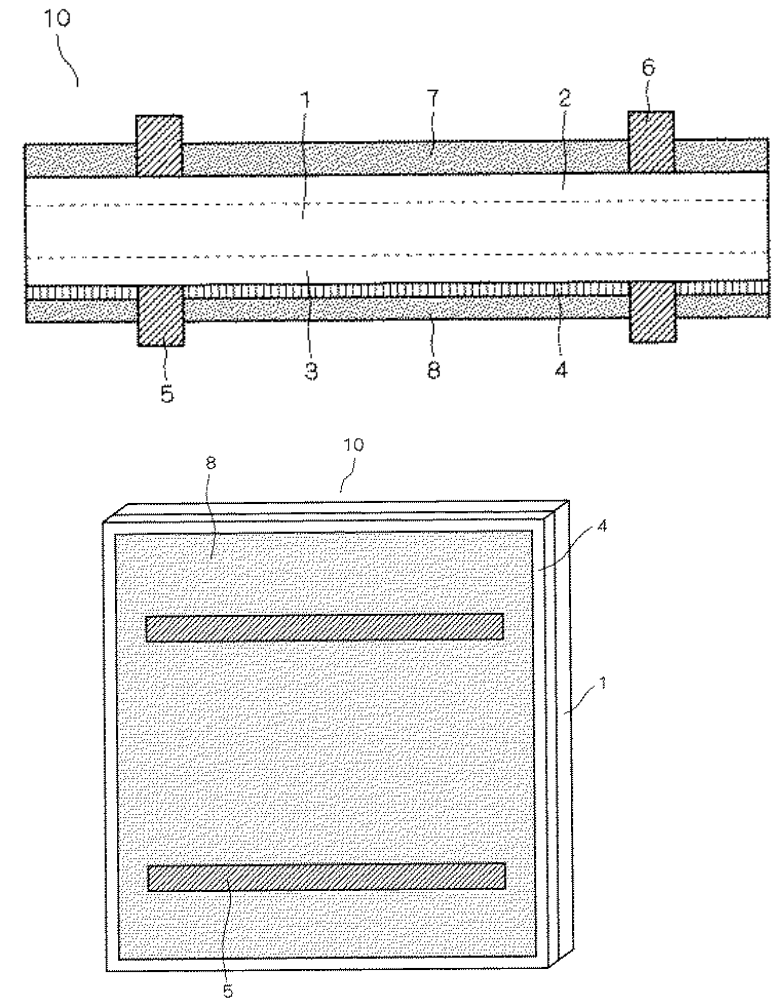


太陽電池素子の製造方法 特許4837662／京セラ

- ・**パッシベーション膜8は、**

半導体基板1の裏面側であって集電電極4よりも外側に形成されてなる。パッシベーション膜8は、上述したパッシベーション効果を得ることを目的として設けられてなる。

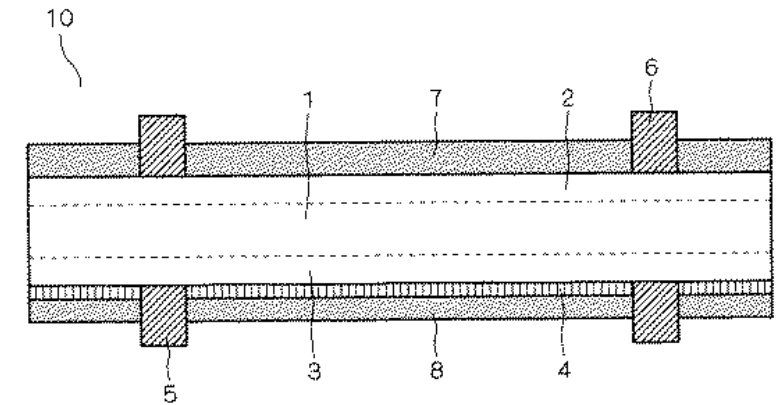
- ・すなわち、パッシベーション膜8の成膜時およびその後の加熱時に、**パッシベーション膜8から半導体基板1の厚み方向へと水素を拡散させ、半導体基板1中に存在するダングリングボンド(余った化学結合手)と結合させることで、キャリアがダングリングボンドに捕まる(再結合する)確率を低減させる効果が得られる**



(出典)特許4837662／京セラ

太陽電池素子の製造方法 特許4837662／京セラ

- ・パッシベーション膜8は、 Si_3N_4 膜をプラズマCVD法にて形成することによって設けられるのが好適な一態様である。
 - ・ただし、パッシベーション効果を同様に得ることができるのであれば、他の材質の膜の形成や他の形成手法を除外するものではない。
 - ・例えば、 SiO_2 膜、 TiO_2 膜、 MgF_2 膜などに、水素を含有されている態様であってもよい。あるいはさらに、複数の材質の膜を適宜に組み合わせによる積層構造を有する態様であってもよい。
- なお、パッシベーション膜8は、 $100\text{ \AA} \sim 2000\text{ \AA}$ 程度の厚みに、より好ましくは $200\text{ \AA} \sim 1500\text{ \AA}$ 程度の厚みに設けられるのが好ましい。



(出典)特許4837662／京セラ

太陽電池および太陽電池の製造方法 特許4540447／シャープ

【請求項1】

シリコン基板の受光面上に形成されたパッシベーション膜と、前記パッシベーション膜上に形成された反射防止膜と、を含み、

前記パッシベーション膜の屈折率が前記反射防止膜の屈折率よりも高く、前記パッシベーション膜および前記反射防止膜が共に窒化シリコン膜からなり、前記パッシベーション膜の屈折率が2.9以上であることを特徴とする、太陽電池。

【請求項2】

前記パッシベーション膜の膜厚が10nm以下であることを特徴とする、請求項1に記載の太陽電池。

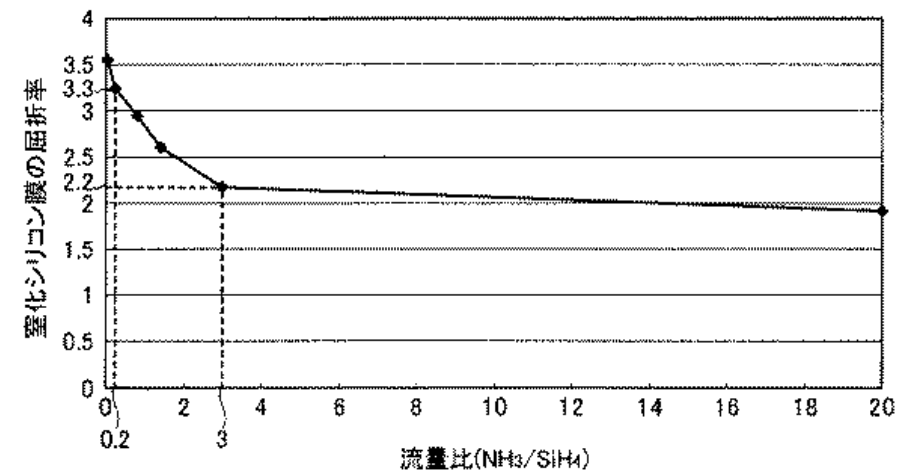
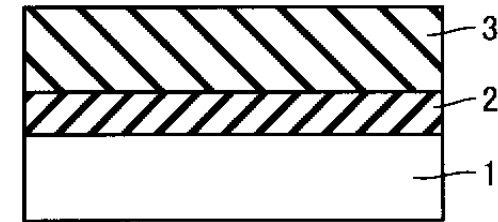
【請求項3】

請求項1または2に記載の太陽電池を製造するための方法であって、第1のガスを用いたプラズマCVD法により前記シリコン基板の受光面上に前記パッシベーション膜を形成する工程と、前記第1のガスと組成が異なる第2のガスを用いたプラズマCVD法により前記パッシベーション膜上に前記反射防止膜を形成する工程と、を含む、太陽電池の製造方法。

(出典)特許4540447／シャープ

・ガスの流量比(NH_3/SiH_4)が大きくなる程、形成された窒化シリコン膜の屈折率が低くなる傾向が見られた。

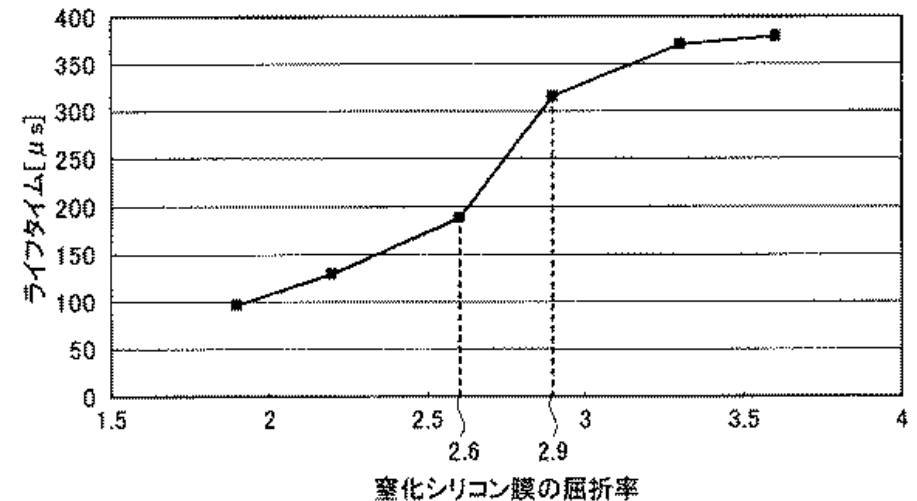
・したがって、プラズマCVD装置内に導入されるガスの組成を変化させることによって、**シリコン基板の受光面上に屈折率の高い窒化シリコン膜**からなるパッシベーション膜と、このパッシベーション膜上に**屈折率の低い窒化シリコン膜**からなる反射防止膜とをプラズマCVD法を用いて形成することが可能になる。



(出典) 特許4540447 / シャープ

・ガスの組成を変えてプラズマCVD法によりシリコン基板の表面上に屈折率の異なる窒化シリコン膜を形成したときの窒化シリコン膜の屈折率と少数キャリアのライフタイムとの関係を示す。ここで、縦軸は**少数キャリアのライフタイム**を示し、横軸は**窒化シリコン膜の屈折率**を示している。

・シリコン基板の表面上に形成された窒化シリコン膜の屈折率が高い程、少数キャリアのライフタイムが長くなる傾向が見られた。特に、窒化シリコン膜の屈折率が2.6以上である場合、より好ましくは2.9以上である場合には少数キャリアのライフタイムが格段に長くなる傾向にあった。

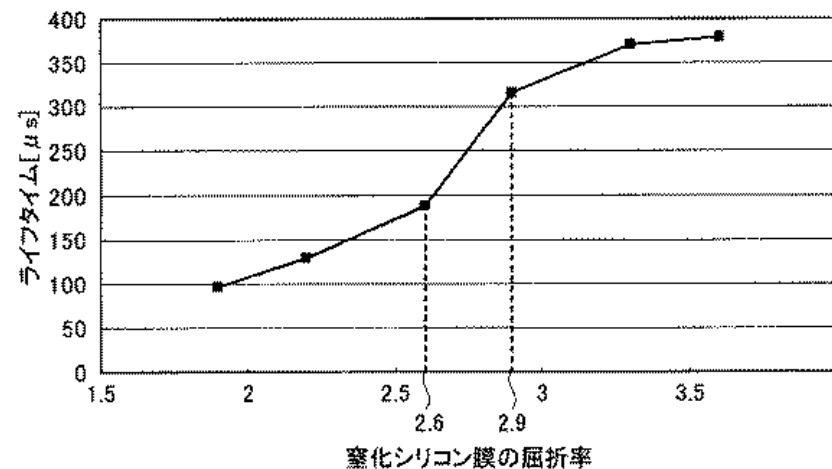
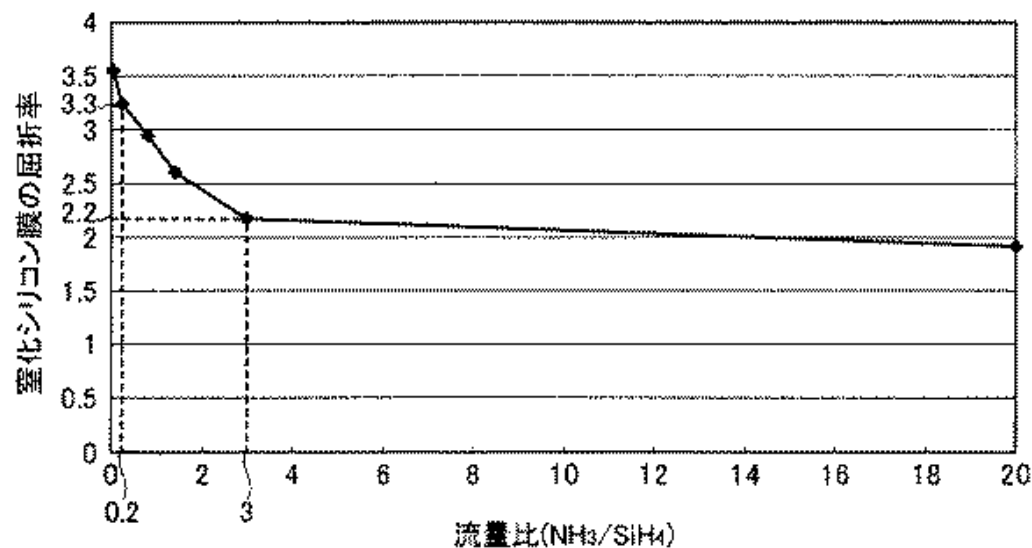
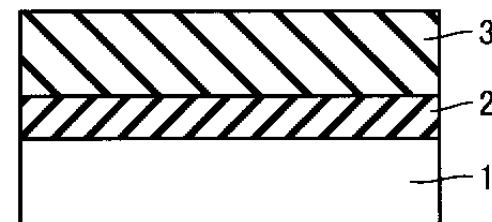


(出典)特許4540447／シャープ

・第1のガスを用いたプラズマCVD法によりシリコン基板の受光面上にパッシベーション膜を形成する工程と、第1のガスと組成が異なる第2のガスを用いたプラズマCVD法によりパッシベーション膜上に反射防止膜を形成する工程と、を含む、太陽電池の製造方法である

・パッシベーション膜の形成時におけるRFパワー密度が反射防止膜の形成時におけるRFパワー密度よりも小さいことが好ましい。

・パッシベーション膜の膜厚が10nm以下であることが好ましい。

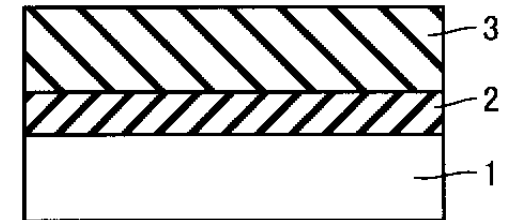


(出典)特許4540447／シャープ

太陽電池および太陽電池の製造方法 特許5004932／シャープ

【背景技術】

シリコン太陽電池の最大電力向上のためには、シリコン基板の内部での少数キャリアの損失を防止するだけでなく、**シリコン基板の表面での少数キャリアの損失を防止することが試みられている**。特に、シリコン基板の表面での少数キャリアの損失の防止に関して、シリコン基板の表面上に**酸化シリコン膜**を形成して少数キャリアの再結合を防止するパッシベーション技術が開発されている(たとえば非特許文献1参照)。また、シリコン基板の表面上に**窒化シリコン膜を形成するパッシベーション技術**も開発されている(たとえば非特許文献2参照)。



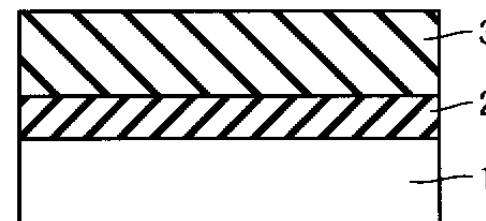
【非特許文献1】Jianhua Zhao, Aihua Wang, Martin A.Green, "24.7% EFFICIENT PERL SILICON SOLAR CELLS AND OTHER HIGH EFFICIENCY SOLAR CELL AND MODULE RESEARCH AT THE UNIVERSITY OF NEW SOUTH WALES", Applied Physics Letters, Vol.44(12), pp.1163-1164 【非特許文献2】Jan Schmidt, Mark Kerr, Andres Cuevas, "Surface passivation of silicon solar cells using plasma-enhanced chemical-vapour-deposited SiN films and thin thermal SiO₂/plasma SiN stacks", Semicond.Sci.Technol., 16(2001), pp.164-170

(出典)特許5004932／シャープ

太陽電池および太陽電池の製造方法 特許5004932／シャープ

【請求項1】

p型不純物拡散領域およびn型不純物拡散領域が裏面側に形成されたシリコン基板と、前記シリコン基板の裏面側に形成された裏面側パッシベーション膜と、前記シリコン基板の受光面上に形成された受光面側パッシベーション膜と、前記受光面側パッシベーション膜上に形成された反射防止膜とを含み、前記受光面側パッシベーション膜の屈折率が前記反射防止膜の屈折率よりも高く、前記受光面側パッシベーション膜および前記反射防止膜が共に窒化シリコン膜からなり、前記裏面側パッシベーション膜が酸化シリコン膜からなり、前記受光面側パッシベーション膜の屈折率が2.9以上であることを特徴とする、太陽電池。



【請求項2】

前記裏面側パッシベーション膜が熱酸化シリコン膜からなることを特徴とする、請求項1に記載の太陽電池。

【請求項3】前記受光面側パッシベーション膜の膜厚が10nm以下であることを特徴とする、請求項1または2に記載の太陽電池。

(出典)特許5004932／シャープ

太陽電池およびその製造方法 特許5019397／シャープ

【背景技術】

裏面接合型太陽電池では、pn接合が裏面に存在するため、少数キャリアを効率よく収集するには、基板バルク層の少数キャリア寿命の長寿命化と、基板表面での少数キャリア再結合の抑制とが重要となる。

すなわち、このタイプの太陽電池において優れた光電変換効率を得るためには、受光により基板で発生した少数キャリアを長寿命化することが必要とされる。

基板表面での少数キャリアの再結合を抑制する方法としてパッシベーション膜を形成する方法が用いられる

。しかし、裏面接合型太陽電池ではp領域とn領域が同一面に形成されているため、p領域およびn領域のどちらにも効果的なパッシベーション膜の開発が強く望まれている。

特許文献1(特開平10-229211号公報)には、シリコン基板の上に形成するパッシベーション膜がシリコンナイトライドから構成される技術が開示されている。さらに、該パッシベーション膜を多層構造にすることでパッシベーション膜とシリコン基板の露出端面との界面における固定電荷によるパッシベーション効果を有効に発揮する技術が開示されている。

【特許文献1】特開平10-229211号公報

(出典)特許5019397／シャープ

太陽電池およびその製造方法 特許5019397／シャープ

【請求項1】シリコン基板(1)の受光面の反対面に窒化シリコン膜からなる第1パッシベーション膜が形成され、その屈折率が2.6以上である太陽電池(10)。

【請求項2】前記シリコン基板(1)の前記受光面の前記反対面にpn接合が形成された裏面接合型である請求の範囲第1項に記載の太陽電池(10)。

【請求項3】前記シリコン基板(1)と前記第1パッシベーション膜との間に、酸化シリコン膜および／または酸化アルミニウム膜を含む第2パッシベーション膜を形成した請求の範囲第1項に記載の太陽電池(10)。

【請求項4】シリコン基板(1)の受光面の反対面に窒化シリコン膜からなる第1パッシベーション膜が形成され、その屈折率が2.6以上である太陽電池(10)の製造工程に、第1ガスと第2ガスとを含む混合ガスを用いたプラズマCVD法を用いた前記第1パッシベーション膜を形成する工程を含み、前記混合ガスの中の前記第2ガス／前記第1ガスの混合比は、1.4以下であり、前記混合ガスは窒素を含み、前記第1ガスはシランガスを含み、前記第2ガスはアンモニアガスを含む太陽電池(10)の製造方法。

(出典)特許5019397／シャープ

太陽電池およびその製造方法 特許5019397／シャープ

<パッシベーション膜>

本発明の第1パッシベーション膜は窒化シリコン膜からなり、その屈折率は2.6以上、更に好ましくは2.8以上である。

第2パッシベーション膜は、酸化シリコン膜および／または酸化アルミニウム膜を含むものである。

第2パッシベーション膜は、酸化シリコン膜と酸化アルミニウム膜との積層体であっても良いし、酸化アルミニウム膜のみからなるものであっても良いし、酸化シリコン膜のみからなるものであっても良い。

ただし、第2パッシベーション膜は、酸化シリコン膜のみからなるものが特に好ましい。

(出典)特許5019397 / シャープ

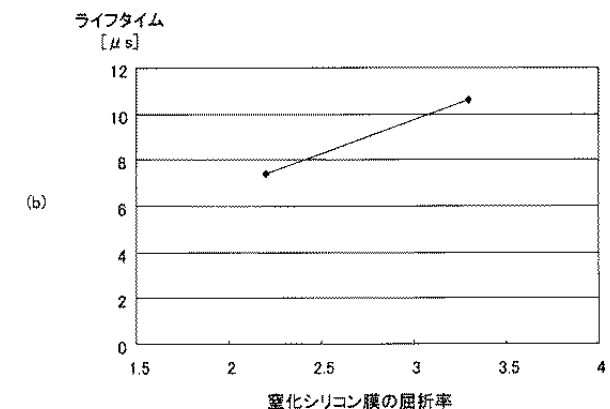
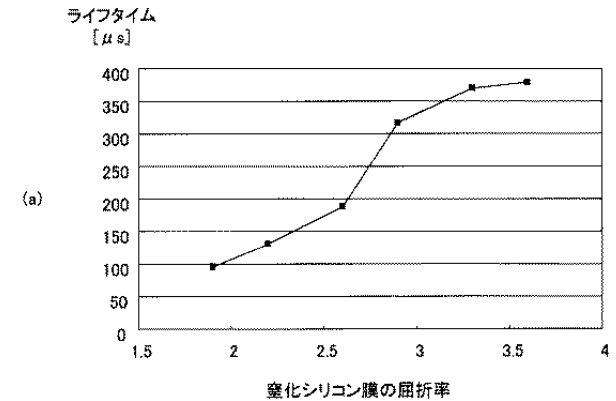
太陽電池およびその製造方法 特許5019397／シャープ

《第1パッシベーション膜》

右図(a)は、n型のシリコン基板上に形成した窒化シリコン膜の屈折率と、該シリコン基板の少数キャリアのライフタイムとの関係を示し、右図(b)は、表面にp領域を形成したn型のシリコン基板上に形成した窒化シリコン膜の屈折率と、該シリコン基板の少数キャリアのライフタイムとの関係を示す。

右図(a)および(b)における横軸は窒化シリコン膜の屈折率の値を示し、縦軸はシリコン基板の少数キャリアのライフタイム(単位はマイクロ秒)を示す。

なお、一般的にシリコン基板などの半導体のパッシベーション膜として利用されている窒化シリコン膜の屈折率は、2程度のものである。



(出典) 特許5019397 / シャープ

太陽電池およびその製造方法 特許5019397／シャープ

《第2パッシベーション膜》

・第2パッシベーション膜は、第1パッシベーション膜とシリコン基板との間に形成される。

第2パッシベーション膜は、上述のとおり酸化シリコン膜および／または酸化アルミニウム膜を含む。ただし、第2パッシベーション膜は、酸化シリコン膜のみからなるものが特に好ましい。

・これには、以下の理由がある。まず、酸化シリコン膜の中でも、特に熱酸化膜は、高温で形成されるため、太陽電池の製造工程における高温過程においてもその性質を変化させることなく十分なパッシベーション効果を示す。そして、酸化アルミニウム膜は、これに含まれるアルミニウムがシリコン基板に不純物として取り込まれてp領域を形成する虞があるため、n領域のパッシベーション膜としては適していない。

・また、酸化シリコン膜、特に熱酸化膜は、高いパッシベーション効果を有する。したがって、第2パッシベーション膜として熱酸化膜を形成することは、より高いパッシベーション効果を提供することができる。

・本発明の太陽電池における第2パッシベーション膜とp領域との間の表面準位密度は、第1パッシベーション膜とp領域との間の表面準位密度よりも小さいことが好ましい。そして、第2パッシベーション膜に含まれる酸化シリコン膜は、熱酸化法で形成されることが好ましい。

(出典) 特許5019397 / シャープ

太陽電池素子 特許2989923／京セラ

【従来の技術およびその問題点】

・反射防止膜としては、酸化シリコン膜、酸化チタン膜、酸化タンタル膜、あるいはフッ化マグネシウム膜などを単層にしたり、二層にしたりする。この場合、反射防止膜の屈折率、太陽電池素子を被覆するカバーガラスの屈折率、空気の屈折率の順で徐々に小さくなるように反射防止膜の材料を選択すればよいが、

反射防止膜としては、単層のものより二層のものが効果的である。

酸化シリコン膜を一層目の屈折率が例えば $n=2.1$ 以上のものとなり、二層目が $n=2.1$ 以下のものとなるような二層構造に形成すると、反射率を低下させることはできるものの、太陽電池素子の出力特性はむしろ低下するという問題があった。

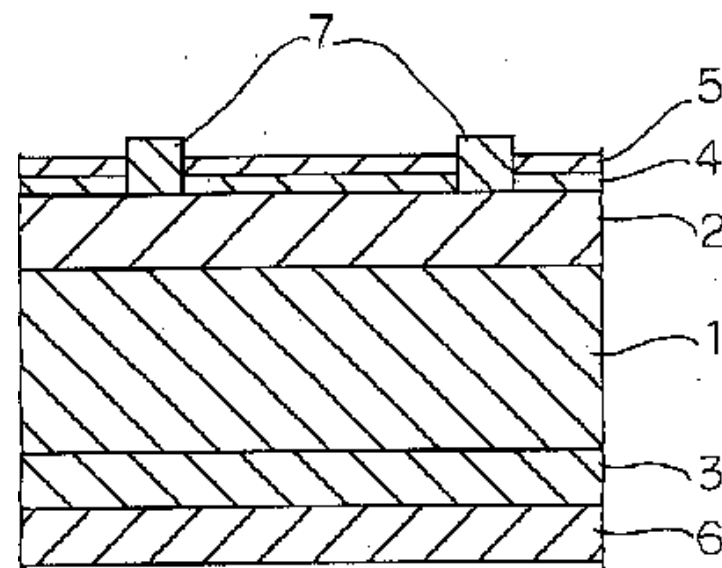
(出典) 特許2989923／京セラ

太陽電池素子 特許2989923／京セラ

【請求項1】

シリコンから成る半導体基板内にp-n接合部を形成して受光面側と裏面側に電極を形成するとともに受光面側に反射防止膜を形成して成る太陽電池素子において、前記反射防止膜を屈折率 $n=2.1$ 以下の第1の窒化シリコン膜と、

この第1の窒化シリコン膜よりも屈折率の大きい第2の窒化シリコン膜とを順次積層して形成したことを特徴とする太陽電池素子。



- 1:シリコン基板、2:n+層、3:p+層、
4:第1の窒化シリコン膜、5:第2の窒化シリコン膜、
6:裏面側電極、7:表面側電極

(出典)特許2989923／京セラ