

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4657068号
(P4657068)

(45) 発行日 平成23年3月23日(2011.3.23)

(24) 登録日 平成23年1月7日(2011.1.7)

(51) Int. Cl. F I
H O 1 L 31/04 (2006.01) H O 1 L 31/04 A

請求項の数 10 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2005-275927 (P2005-275927)	(73) 特許権者	000005049
(22) 出願日	平成17年9月22日 (2005. 9. 22)		シャープ株式会社
(65) 公開番号	特開2007-88254 (P2007-88254A)		大阪府大阪市阿倍野区長池町2番2号
(43) 公開日	平成19年4月5日 (2007. 4. 5)	(74) 代理人	100064746
審査請求日	平成19年8月22日 (2007. 8. 22)		弁理士 深見 久郎
審判番号	不服2010-1550 (P2010-1550/J1)	(74) 代理人	100085132
審判請求日	平成22年1月25日 (2010. 1. 25)		弁理士 森田 俊雄
早期審理対象出願		(74) 代理人	100083703
			弁理士 仲村 義平
		(74) 代理人	100096781
			弁理士 堀井 豊
		(74) 代理人	100109162
			弁理士 酒井 将行
		(74) 代理人	100111246
			弁理士 荒川 伸夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 裏面接合型太陽電池の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1導電型または第2導電型のシリコン基板の入射光側の表面とは反対側の裏面にpn接合が形成された裏面接合型太陽電池を製造する方法であって、

前記シリコン基板の裏面に酸化シリコン膜からなる第1拡散マスクを形成する工程と、
前記酸化シリコン膜からなる第1拡散マスクをエッチング可能なリン酸であるエッチング成分を含有する第1エッチングペーストを前記酸化シリコン膜からなる第1拡散マスクの表面の一部に印刷する工程と、

前記シリコン基板を第1加熱処理することにより前記酸化シリコン膜からなる第1拡散マスクのうち前記第1エッチングペーストが印刷された部分を除去して前記シリコン基板の裏面の一部を露出させる工程と、

第1導電型不純物を拡散することにより前記シリコン基板の露出した裏面に第1導電型不純物拡散層を形成する工程と、

前記酸化シリコン膜からなる第1拡散マスクを除去する工程と、

前記シリコン基板の裏面に酸化シリコン膜からなる第2拡散マスクを形成する工程と、
前記酸化シリコン膜からなる第2拡散マスクをエッチング可能なリン酸であるエッチング成分を含有する第2エッチングペーストを前記酸化シリコン膜からなる第2拡散マスクの表面の一部に印刷する工程と、

前記シリコン基板を第2加熱処理することにより前記酸化シリコン膜からなる第2拡散マスクのうち前記第2エッチングペーストが印刷された部分を除去して前記シリコン基板

10

20

の裏面の一部を露出させる工程と、

第2導電型不純物を拡散することにより前記シリコン基板の露出した裏面に第2導電型不純物拡散層を形成する工程と、

前記酸化シリコン膜からなる第2拡散マスクを除去する工程と、を含む、裏面接合型太陽電池の製造方法。

【請求項2】

前記リン酸は、前記第1エッチングペースト全体の質量に対して10質量%以上40質量%以下含有されているとともに、前記第2エッチングペースト全体の質量に対して10質量%以上40質量%以下含有されていることを特徴とする、請求項1に記載の裏面接合型太陽電池の製造方法。

10

【請求項3】

前記第1エッチングペーストおよび前記第2エッチングペーストのそれぞれの粘度が10Pa・s以上40Pa・s以下であることを特徴とする、請求項1または2に記載の裏面接合型太陽電池の製造方法。

【請求項4】

前記第1加熱処理および前記第2加熱処理におけるそれぞれの加熱温度が200以上400以下であることを特徴とする、請求項1から3のいずれかに記載の裏面接合型太陽電池の製造方法。

【請求項5】

前記第1加熱処理および前記第2加熱処理におけるそれぞれの処理時間が30秒以上180秒以下であることを特徴とする、請求項1から4のいずれかに記載の裏面接合型太陽電池の製造方法。

20

【請求項6】

前記第1導電型不純物拡散層と前記第2導電型不純物拡散層とは互いに接することがなく、前記第1導電型不純物拡散層と前記第2導電型不純物拡散層との間には10μm以上200μm以下の間隔があげられていることを特徴とする、請求項1から5のいずれかに記載の裏面接合型太陽電池の製造方法。

【請求項7】

前記第1加熱処理後の前記第1エッチングペーストおよび前記第2加熱処理後の前記第2エッチングペーストの少なくとも一方は、超音波洗浄および流水洗浄により除去されることを特徴とする、請求項1から6のいずれかに記載の裏面接合型太陽電池の製造方法。

30

【請求項8】

前記酸化シリコン膜からなる第2拡散マスクを除去した後に、
前記シリコン基板の裏面にパッシベーション膜を形成する工程と、
前記パッシベーション膜をエッチング可能なエッチング成分を含有する第3エッチングペーストを前記パッシベーション膜の表面の一部に印刷する工程と、
前記シリコン基板を第3加熱処理することにより前記パッシベーション膜のうち前記第3エッチングペーストが印刷された部分を除去して前記第1導電型不純物拡散層の少なくとも一部および前記第2導電型不純物拡散層の少なくとも一部をそれぞれ露出させる工程と、

40

を含む、請求項1から7のいずれかに記載の裏面接合型太陽電池の製造方法。

【請求項9】

前記第3エッチングペーストのエッチング成分がフッ化水素、フッ化アンモニウムおよびフッ化水素アンモニウムからなる群から選択された少なくとも1種またはリン酸であることを特徴とする、請求項8に記載の裏面接合型太陽電池の製造方法。

【請求項10】

前記第1導電型不純物拡散層の露出面に接触する第1電極および前記第2導電型不純物拡散層の露出面に接触する第2電極をそれぞれ形成する工程を含む、請求項8または9に記載の裏面接合型太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は裏面接合型太陽電池の製造方法に関し、特にフォトリソグラフィ工程を印刷工程で代替することによって製造コストを低減することができる裏面接合型太陽電池の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、エネルギー資源の枯渇の問題や大気中のCO₂の増加のような地球環境問題などからクリーンなエネルギーの開発が望まれており、特に太陽電池を用いた太陽光発電が新しいエネルギー源として開発、実用化され、発展の道を歩んでいる。

10

【0003】

太陽電池は、従来から、たとえば単結晶または多結晶のシリコン基板の受光面にシリコン基板の導電型と反対の導電型となる不純物を拡散することによってpn接合を形成し、シリコン基板の受光面とその反対側にある裏面にそれぞれ電極を形成して製造されたものが主流となっている。また、シリコン基板の裏面にはシリコン基板と同じ導電型の不純物を高濃度で拡散することによって、裏面電界効果による高出力化を図ることも一般的となっている。

【0004】

また、シリコン基板の受光面には電極を形成せず、シリコン基板の裏面にpn接合を形成するいわゆる裏面接合型太陽電池が開発されている。裏面接合型太陽電池は一般的に受光面に電極を有しないことから、電極によるシャドーロスがなく、シリコン基板の受光面および裏面にそれぞれ電極を有する上記の太陽電池と比べて高い出力を得ることが期待できる。裏面接合型太陽電池は、このような特性を活かしてソーラーカーや集光用太陽電池などの用途に使用されている。

20

【0005】

図4に、裏面接合型太陽電池の一例の模式的な断面図を示す。裏面接合型太陽電池は、たとえばテクスチャ構造にエッチングされたn型のシリコン基板101の受光面に反射防止膜107が形成されており、シリコン基板101の裏面上には酸化シリコン膜109が形成されている。また、シリコン基板101の裏面にはn+層105とp+層106とが裏面に沿って交互に所定の間隔をあけて形成されており、p+層106上にはp電極111が形成され、n+層105上にはn電極112が形成されている。この裏面接合型太陽電池の受光面に太陽光が入射すると、発生したキャリアが裏面に形成されたpn接合(n型のシリコン基板101とp+層106との界面)まで到達した後にpn接合で分離されてp電極111およびn電極112によって収集され、外部に電流として取り出されて裏面接合型太陽電池の出力となる。

30

【0006】

図5に、この裏面接合型太陽電池の製造工程の一例のフローチャートを示す。まず、ステップ1(S1)において、受光面がテクスチャ構造にエッチングされたn型のシリコン基板を用意する。そして、ステップ2(S2)において、APCVD法(常圧CVD法)を用いて、このシリコン基板の受光面および裏面に第1拡散マスクである酸化シリコン膜を堆積させる。

40

【0007】

そして、ステップ3(S3)において、このシリコン基板の裏面にフォトリソグラフィ工程を利用したエッチングによって酸化シリコン膜を一部除去する。その後、ステップ4(S4)において、BBr₃を用いた気相拡散によりp型不純物であるボロンを拡散してシリコン基板の裏面にp+層を形成する。続いて、ステップ5(S5)において、シリコン基板の受光面および裏面の酸化シリコン膜をすべて除去する。そして、ステップ6(S6)において、再度、シリコン基板の受光面および裏面の全面に酸化シリコン膜を堆積させる。

【0008】

50

次いで、ステップ7 (S7)において、シリコン基板の裏面のp+層の間にp+層と向き合うようにしてフォトリソグラフィ工程を利用したエッチングによって酸化シリコン膜を一部除去する。その後、ステップ8 (S8)において、 POCl_3 を用いた気相拡散によりn型不純物であるリンを拡散してシリコン基板の裏面にn+層を形成する。そして、ステップ9 (S9)において、シリコン基板の受光面および裏面の酸化シリコン膜をすべて除去する。そして、ステップ10 (S10)において、再度、シリコン基板の受光面および裏面の全面に酸化シリコン膜を堆積させる。

【0009】

その後、ステップ11 (S11)において、シリコン基板の受光面の酸化シリコン膜を除去した後、プラズマCVD法により反射防止膜として窒化シリコン膜を堆積させる。そして、ステップ12 (S12)において、フォトリソグラフィ工程を利用したエッチングによってシリコン基板の裏面の酸化シリコン膜を一部除去して、その除去部分からp+層およびn+層をそれぞれ露出させる。

10

【0010】

最後に、ステップ13 (S13)において、フォトリソグラフィ工程を利用したエッチングによりシリコン基板の裏面に露出したp+層の領域およびn+層の領域に蒸着法により、p+層上にp電極を、n+層上にn電極を形成する。これにより、裏面接合型太陽電池が完成する。

【特許文献1】特表2003-531807号公報

【特許文献2】特表2004-520713号公報

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

しかしながら、従来の裏面接合型太陽電池の製造においては、上記のようにフォトリソグラフィ工程を多く利用しているため製造コストが高くなるという問題があった。

【0012】

本発明の目的は、フォトリソグラフィ工程を印刷工程で代替することによって製造コストを低減することができる裏面接合型太陽電池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】

【0013】

本発明は、第1導電型または第2導電型のシリコン基板の入射光側の表面とは反対側の裏面にpn接合が形成された裏面接合型太陽電池を製造する方法であって、シリコン基板の裏面に酸化シリコン膜からなる第1拡散マスクを形成する工程と、酸化シリコン膜からなる第1拡散マスクをエッチング可能なリン酸であるエッチング成分を含有する第1エッチングペーストを酸化シリコン膜からなる第1拡散マスクの表面の一部に印刷する工程と、シリコン基板を第1加熱処理することにより酸化シリコン膜からなる第1拡散マスクのうち第1エッチングペーストが印刷された部分を除去してシリコン基板の裏面の一部を露出させる工程と、第1導電型不純物を拡散することによりシリコン基板の露出した裏面に第1導電型不純物拡散層を形成する工程と、酸化シリコン膜からなる第1拡散マスクを除去する工程と、シリコン基板の裏面に酸化シリコン膜からなる第2拡散マスクを形成する工程と、酸化シリコン膜からなる第2拡散マスクをエッチング可能なリン酸であるエッチング成分を含有する第2エッチングペーストを酸化シリコン膜からなる第2拡散マスクの表面の一部に印刷する工程と、シリコン基板を第2加熱処理することにより酸化シリコン膜からなる第2拡散マスクのうち第2エッチングペーストが印刷された部分を除去してシリコン基板の裏面の一部を露出させる工程と、第2導電型不純物を拡散することによりシリコン基板の露出した裏面に第2導電型不純物拡散層を形成する工程と、酸化シリコン膜からなる第2拡散マスクを除去する工程と、を含む、裏面接合型太陽電池の製造方法である。

30

40

【0015】

また、本発明の裏面接合型太陽電池の製造方法においては、リン酸が、第1エッチング

50

ペースト全体の質量に対して10質量%以上40質量%以下含有されているとともに、第2エッチングペースト全体の質量に対して10質量%以上40質量%以下含有されていることが好ましい。

【0016】

また、本発明の裏面接合型太陽電池の製造方法においては、第1エッチングペーストおよび第2エッチングペーストのそれぞれの粘度を10Pa・s以上40Pa・s以下とすることが好ましい。

【0017】

また、本発明の裏面接合型太陽電池の製造方法においては、第1加熱処理および第2加熱処理におけるそれぞれの加熱温度が200以上400以下であることが好ましい。

10

【0018】

また、本発明の裏面接合型太陽電池の製造方法においては、第1加熱処理および第2加熱処理におけるそれぞれの処理時間が30秒以上180秒以下であることが好ましい。

【0024】

また、本発明の裏面接合型太陽電池の製造方法においては、第1導電型不純物拡散層と第2導電型不純物拡散層とは互いに接することがなく、第1導電型不純物拡散層と第2導電型不純物拡散層との間には10μm以上200μm以下の間隔をあけることが好ましい。

【0025】

また、本発明の裏面接合型太陽電池の製造方法においては、第1加熱処理後の第1エッチングペーストおよび第2加熱処理後の第2エッチングペーストの少なくとも一方を超音波洗浄および流水洗浄により除去することができる。

20

【0027】

また、本発明の裏面接合型太陽電池の製造方法は、酸化シリコン膜からなる第2拡散マスクを除去した後に、シリコン基板の裏面にパッシベーション膜を形成する工程と、パッシベーション膜をエッチング可能なエッチング成分を含有する第3エッチングペーストをパッシベーション膜の表面の一部に印刷する工程と、シリコン基板を第3加熱処理することによりパッシベーション膜のうち第3エッチングペーストが印刷された部分を除去して第1導電型不純物拡散層の少なくとも一部および第2導電型不純物拡散層の少なくとも一部をそれぞれ露出させる工程と、を含むことができる。

30

【0028】

また、本発明の裏面接合型太陽電池の製造方法においては、第3エッチングペーストのエッチング成分をフッ化水素、フッ化アンモニウムおよびフッ化水素アンモニウムからなる群から選択された少なくとも1種またはリン酸とすることができる。

【0029】

また、本発明の裏面接合型太陽電池の製造方法は、第1導電型不純物拡散層の露出面に接触する第1電極および第2導電型不純物拡散層の露出面に接触する第2電極をそれぞれ形成する工程を含んでもよい。

【0030】

なお、本発明において「入射光側の表面」とはシリコン基板の表面のうち太陽電池として用いるときに通常、太陽光が入射する側に向けられる表面のことをいう。本明細書においては「入射光側の表面」のことを「受光面」ということもある。

40

【0031】

また、本発明において「第1導電型」とはn型またはp型のいずれかの導電型のことをいい、「第2導電型」はn型またはp型のいずれかの導電型のうち第1導電型とは異なる導電型のことをいう。

【発明の効果】

【0032】

本発明によれば、フォトリソグラフィ工程を印刷工程で代替することによって製造コストを低減することができる裏面接合型太陽電池の製造方法を提供することができる。

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0033】

(実施の形態1)

図1(a)に、本発明の裏面接合型太陽電池の製造方法によって得られる裏面接合型太陽電池の裏面の模式的な平面図を示す。ここで、第2導電型であるn型のシリコン基板1の裏面の端部には第2導電型不純物としてのn型不純物が拡散した第2導電型不純物拡散層としてのn+層5および第1導電型不純物としてのp型不純物が拡散した第1導電型不純物拡散層としてのp+層6がそれぞれ1本の太い帯状に互いに平行となるように間隔をあけて配列されており、その帯状のn+層5およびp+層6からそれぞれ細い帯状のn+層5およびp+層6が複数、シリコン基板1の裏面の内側に向かって伸びている。そして、シリコン基板1の裏面の内側に向かって伸びる細い帯状のn+層5およびp+層6はそれぞれ交互に配列されている。また、n+層5上には第2電極としてのn電極12が形成されており、p+層6上には第1電極としてのp電極11が形成されている。なお、ここでは、n型のシリコン基板1とp+層6とによってpn接合が形成されている。

10

【0034】

図1(b)に、図1(a)のIB-IBに沿った模式的な断面図を示す。ここで、シリコン基板1の受光面はエッチングされてテクスチャ構造が形成され、その受光面上には反射防止膜7が形成されており、シリコン基板1の裏面にはパッシベーション膜である酸化シリコン膜9が形成されている。また、n+層5とp+層6はそれぞれシリコン基板1の裏面に沿って交互に所定の間隔をあけて形成されている。n型のシリコン基板1とp+層6とによってシリコン基板1の裏面にpn接合が形成されている。そして、p+層6上にはp電極11が形成され、n+層5上にはn電極12が形成されている。

20

【0035】

図2(a)~(n)の模式的断面図に、図1(a)および図1(b)に示す裏面接合型太陽電池を得ることができる本発明の裏面接合型太陽電池の製造方法の製造工程の一例を示す。なお、図2(a)~(n)においては説明の便宜のためシリコン基板の裏面にn+層とp+層を1つずつしか形成していないが、実際には複数形成されている。

【0036】

まず、図2(a)に示すように、n型のシリコン基板1を用意する。ここで、シリコン基板1としてはたとえば多結晶シリコンまたは単結晶シリコンなどを用いることができる。また、シリコン基板1はp型であってもよく、シリコン基板1がp型である場合にはシリコン基板1の裏面のn+層とp型のシリコン基板1とによって裏面にpn接合が形成される。なお、シリコン基板1の大きさおよび形状は特に限定されないが、たとえば厚さを100 μ m以上300 μ m以下、1辺100mm以上150mm以下の四角形状とすることができる。また、エッチングペーストの印刷精度を高めるため、図1(a)に示すように、シリコン基板1の裏面には、レーザーマーカにより円状のアライメントマーク2を2つ形成している。なお、アライメントマーク2は、裏面接合型太陽電池の性能を低下させないためにn+層5およびp+層6の形成箇所以外の箇所に設置することが好ましい。

30

【0037】

また、図2(a)に示すシリコン基板1としては、たとえば、スライスされることにより生じたスライスダメージを除去したものなどが用いられる。ここで、シリコン基板1のスライスダメージの除去は、シリコン基板1の表面をフッ化水素水溶液と硝酸の混酸または水酸化ナトリウムなどのアルカリ水溶液などでエッチングを行なうことにより実施される。

40

【0038】

次いで、図2(b)に示すように、シリコン基板1の裏面にテクスチャマスクとしての酸化シリコン膜9を形成し、さらにシリコン基板1の受光面にテクスチャ構造を形成する。このように、シリコン基板1の裏面にテクスチャマスクとして酸化シリコン膜9を形成することによって受光面のみにテクスチャ構造を形成することができ、裏面は平坦にすることができる。ここで、酸化シリコン膜9はたとえばスチーム酸化、常圧CVD法または

50

SOG (スピンオンガラス) の印刷・焼成などによって形成することができる。酸化シリコン膜9の厚さは特に限定されないが、たとえば300nm以上800nm以下の厚さとすることができる。

【0039】

また、テクスチャマスクとしては、酸化シリコン膜以外にも、窒化シリコン膜または酸化シリコン膜と窒化シリコン膜の積層体などを用いることができる。ここで、窒化シリコン膜は、たとえばプラズマCVD法または常圧CVD法などで形成することができる。窒化シリコン膜の厚さは特に限定されないが、たとえば60nm以上100nm以下の厚とすることができる。

【0040】

なお、テクスチャマスクである酸化シリコン膜および/または窒化シリコン膜はその後の不純物拡散工程において第1拡散マスクとして利用することができる。また、テクスチャマスクである酸化シリコン膜および/または窒化シリコン膜はテクスチャ構造の形成後に一旦除去することもできる。

【0041】

また、受光面のテクスチャ構造は、たとえば水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムなどのアルカリ水溶液にイソプロピルアルコールを添加した液をたとえば70以上80以下に加熱したものなどを用いてエッチングすることにより形成することができる。

【0042】

次に、シリコン基板1の裏面の酸化シリコン膜9を一旦フッ化水素水溶液などを用いて除去した後に、図2(c)に示すように、再度シリコン基板1の受光面および裏面のそれぞれに第1拡散マスクとしての酸化シリコン膜9を形成する。そして、シリコン基板1の裏面の酸化シリコン膜9の一部に酸化シリコン膜9をエッチング可能なエッチング成分を含有する第1エッチングペースト3aを印刷する。ここで、第1エッチングペースト3aは、たとえばスクリーン印刷法などによって印刷され、p+層の形成箇所に相当する酸化シリコン膜9の部分に印刷される。

【0043】

ここで、第1エッチングペースト3aはエッチング成分としてリン酸を含み、エッチング成分以外の成分として水、有機溶媒および増粘剤を含んでいる。有機溶媒としては、たとえば、エチレングリコールなどのアルコール、エチレングリコールモノブチルエーテルなどのエーテル、プロピレンカーボネートなどのエステルまたはN-メチル-2-ピロリドンなどのケトンなどの少なくとも1種を用いることができる。また、上記以外の有機溶媒も用いることができるが、特に沸点が200程度であり、印刷時に第1エッチングペースト3aの粘度変化が起こりにくいものを選択することが好ましい。また、増粘剤としては、たとえばセルロース、エチルセルロース、セルロース誘導体、ナイロン6などのポリアミド樹脂またはポリビニルピロリドンなどのビニル基が重合したポリマーなどの少なくとも1種を用いることができる。

【0044】

また、エッチング成分であるリン酸は第1エッチングペースト3a全体の質量に対して10質量%以上40質量%以下含有されていることが好ましい。リン酸の含有量が第1エッチングペースト3a全体の質量に対して10質量%未満である場合には十分なエッチング性能が得られない傾向にあり、リン酸の含有量が第1エッチングペースト3a全体の質量に対して40質量%よりも多い場合には第1エッチングペースト3aの粘度が低くなって印刷性に問題が生ずるおそれがある。

【0045】

また、第1エッチングペースト3aは、エッチング性と印刷性とを両立させるために、上記の材料を適宜選択して調整することによって、粘度を10Pa・s以上40Pa・s以下とすることが好ましい。

【0046】

また、第1拡散マスクとしての酸化シリコン膜9はたとえばスチーム酸化、常圧CVD

10

20

30

40

50

法またはSOG（スピニングガラス）の印刷・焼成などによって形成することができる。ここで、酸化シリコン膜9の厚さは特に限定されないが、たとえば100nm以上300nm以下の厚さとすることができる。また、第1拡散マスクとしては、酸化シリコン膜以外にも、窒化シリコン膜または酸化シリコン膜と窒化シリコン膜の積層体などを用いることができる。ここで、窒化シリコン膜は、たとえばプラズマCVD法または常圧CVD法などで形成することができる。窒化シリコン膜の厚さは特に限定されないが、たとえば40nm以上80nm以下の厚さとすることができる。

【0047】

次いで、第1エッチングペースト3aの印刷後のシリコン基板1を第1加熱処理することにより、図2(d)に示すようにシリコン基板1の裏面の酸化シリコン膜9のうち第1エッチングペースト3aが印刷された部分をエッチングして除去する。ここで、第1拡散マスクが酸化シリコン膜である場合、第1加熱処理における加熱温度は300以上400以下であることが好ましい。第1拡散マスクが酸化シリコン膜であって第1エッチングペースト3aの加熱温度が300未満である場合にはエッチングが不十分となって酸化シリコン膜9が残ってしまう傾向にあり、400を超えている場合には第1エッチングペースト3aがシリコン基板の裏面に焦げ付いて完全に除去できなくなるおそれがある。また、第1拡散マスクが窒化シリコン膜である場合、第1加熱処理における加熱温度は200以上400以下であることが好ましい。第1拡散マスクが窒化シリコン膜であって第1エッチングペースト3aの加熱温度が200未満である場合にはエッチングが不十分となって窒化シリコン膜が残ってしまう傾向にあり、400を超えている場合には第1エッチングペースト3aがシリコン基板の裏面に焦げ付いて完全に除去できなくなるおそれがある。

【0048】

また、第1加熱処理における処理時間は30秒以上180秒以下であることが好ましい。第1加熱処理における処理時間が30秒未満である場合には第1加熱処理における加熱温度を400とした場合でも十分にエッチングできない部分が生じるおそれがある。また、第1加熱処理における加熱温度が400未満であっても長時間の加熱を行なうと、第1エッチングペースト3aが変性して加熱後の除去が難しくなるため、第1加熱処理における処理時間は180秒を超えない範囲で行なうことが好ましい。

【0049】

なお、実験の結果、第1エッチングペースト3aを常圧CVDで製膜した酸化シリコン膜に印刷した後に300で加熱したときのエッチングレートは150nm/分程度であり、第1エッチングペースト3aをプラズマCVDで製膜した窒化シリコン膜に印刷した後に300で加熱したときのエッチングレートは240nm/分程度であった。

【0050】

リン酸をエッチング成分とする第1エッチングペースト3aは常温では反応しにくく、加熱時においてもリン酸が気化しにくいいため印刷箇所以外の箇所をオーバーエッチングしにくい傾向にあり、フォトリソグラフィ工程を利用して行なったエッチングに近い、高アスペクト比のエッチングが可能となる。そのため、後述するn+層とp+層との間の間隔を10μm以上200μm以下、好ましくは10μm以上100μm以下とした精細なパターンを形成することが可能となり、裏面接合型太陽電池の高効率化につながる。

【0051】

なお、第1加熱処理の方法は特に限定されず、たとえばホットプレート、ベルト炉またはオーブンを用いて加熱することにより行なうことができる。上記のように第1エッチングペースト3aのエッチング成分であるリン酸は気化しにくいことから、装置を腐食する心配が少なく、ベルト炉やオーブンの使用が可能となる。特に、ベルト炉またはオーブンによる加熱では、シリコン基板1の周縁部と中心部とで温度差が生じにくくエッチングのばらつきを抑制することができる点で好ましい。

【0052】

第1加熱処理後は、シリコン基板1を水中に浸し、超音波を印加して超音波洗浄を行な

10

20

30

40

50

った後、シリコン基板 1 の裏面を流水で流して流水洗浄を行なうことによって、第 1 加熱処理後の第 1 エッチングペースト 3 a を除去する。これにより、シリコン基板 1 の裏面の一部が露出することになる。なお、流水洗浄に加え、シリコン基板 1 の裏面を一般に知られている R C A 洗浄、硫酸と過酸化水素水の混合液による洗浄、薄いフッ化水素水溶液または界面活性剤を含む洗浄液を用いて洗浄することもできる。

【 0 0 5 3 】

そして、 BBr_3 を用いた気相拡散によってシリコン基板 1 の露出した裏面に第 1 導電型不純物としての p 型不純物であるボロンが拡散して図 2 (e) に示すように第 1 導電型不純物拡散層としての p+層 6 が形成される。その後、図 2 (f) に示すように、シリコン基板 1 の受光面および裏面の酸化シリコン膜 9 並びにボロンが拡散して形成された B S G (ボロンシリケートガラス) をフッ化水素水溶液などを用いてすべて除去する。なお、p+層 6 は、シリコン基板 1 の裏面の露出面にボロンを含んだ溶剤を塗布した後に加熱することによって形成してもよい。

10

【 0 0 5 4 】

続いて、図 2 (g) に示すように、シリコン基板 1 の受光面および裏面の全面に第 2 拡散マスクとして酸化シリコン膜 9 を形成する。なお、第 2 拡散マスクとしては、酸化シリコン膜以外にも、窒化シリコン膜または酸化シリコン膜と窒化シリコン膜の積層体などを用いることができることは言うまでもない。

【 0 0 5 5 】

次いで、図 2 (h) に示すように、シリコン基板 1 の裏面の酸化シリコン膜 9 の一部に第 2 エッチングペースト 3 b を印刷する。ここで、第 2 エッチングペースト 3 b は、たとえばスクリーン印刷法などによって印刷され、n+層の形成箇所に相当する酸化シリコン膜 9 の部分に印刷される。また、第 2 エッチングペースト 3 b はリン酸をエッチング成分とした上記の第 1 エッチングペースト 3 a と同一組成のものを用いることができる。

20

【 0 0 5 6 】

その後、第 2 エッチングペースト 3 b の印刷後のシリコン基板 1 を第 2 加熱処理することにより、図 2 (i) に示すようにシリコン基板 1 の裏面の酸化シリコン膜 9 のうち第 2 エッチングペースト 3 b が印刷された部分をエッチングして除去する。ここで、第 2 拡散マスクが酸化シリコン膜である場合、第 2 加熱処理における加熱温度は 3 0 0 以上 4 0 0 以下であることが好ましい。第 2 拡散マスクが酸化シリコン膜であって第 2 エッチングペースト 3 b の加熱温度が 3 0 0 未満である場合にはエッチングが不十分となって酸化シリコン膜 9 が残ってしまう傾向にあり、4 0 0 を超えている場合には第 2 エッチングペースト 3 b がシリコン基板の裏面に焦げ付いて完全に除去できなくなるおそれがある。また、第 2 拡散マスクが窒化シリコン膜である場合、第 2 加熱処理における加熱温度は 2 0 0 以上 4 0 0 以下であることが好ましい。第 2 拡散マスクが窒化シリコン膜であって第 2 エッチングペースト 3 b の加熱温度が 2 0 0 未満である場合にはエッチングが不十分となって窒化シリコン膜が残ってしまう傾向にあり、4 0 0 を超えている場合には第 2 エッチングペースト 3 b がシリコン基板の裏面に焦げ付いて完全に除去できなくなるおそれがある。

30

【 0 0 5 7 】

また、第 2 加熱処理における処理時間は 3 0 秒以上 1 8 0 秒以下であることが好ましい。第 2 加熱処理における処理時間が 3 0 秒未満である場合には第 2 加熱処理における加熱温度を 4 0 0 とした場合にシリコン基板の裏面の温度分布がばらつくことによりエッチングレートにばらつきが生じるおそれがある。また、第 2 加熱処理における加熱温度が 4 0 0 未満であっても長時間の加熱を行なうと、第 2 エッチングペースト 3 b が変性して加熱後の除去が難しくなるため、第 2 エッチングペースト 3 b の処理時間は 1 8 0 秒を超えない範囲で行なうことが好ましい。

40

【 0 0 5 8 】

そして、第 2 加熱処理後は、シリコン基板 1 を水中に浸し、超音波を印加して超音波洗浄を行なった後、シリコン基板 1 の裏面を流水で流して流水洗浄を行なうことによって、

50

第2加熱処理後の第2エッチングペースト3bを除去する。これにより、シリコン基板1の裏面の一部が露出することになる。なお、ここでも、流水洗浄に加え、シリコン基板1の裏面を一般に知られているRCA洗浄、硫酸と過酸化水素水の混合液による洗浄、薄いフッ化水素水溶液または界面活性剤を含む洗浄液を用いて洗浄することもできる。

【0059】

そして、 POCl_3 を用いた気相拡散によってシリコン基板1の露出した裏面に第2導電型不純物としてのn型不純物であるリンが拡散して図2(j)に示すように第2導電型不純物拡散層としてのn+層5が形成される。その後、図2(k)に示すように、シリコン基板1の受光面および裏面の酸化シリコン膜9並びにリンが拡散して形成されたPSG(リンシリケートガラス)をフッ化水素水溶液などを用いてすべて除去する。なお、n+層5の形成は、シリコン基板1の裏面の露出面にリンを含んだ溶剤を塗布した後に加熱することによって形成してもよい。

【0060】

また、n+層5とp+層6との間の間隔が狭すぎるとn+層5とp+層6とが接触してリーク電流が発生する傾向にあり、その間隔が広すぎると特性が低下する傾向にあるため、裏面接合型太陽電池の歩留と特性を向上させる観点からは、n+層5とp+層6との間の間隔は、 $10\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0061】

その後、シリコン基板1についてドライ酸化(熱酸化)を行ない、シリコン基板1の裏面に図2(l)に示すようにパッシベーション膜としての酸化シリコン膜9を形成する。そして、図2(m)に示すように、受光面上に窒化シリコン膜からなる反射防止膜7を形成するとともに、酸化シリコン膜9の一部を除去してコンタクトホールを形成し、n+層5およびp+層6の一部を露出させる。ここで、酸化シリコン膜9の除去は、シリコン基板1の裏面の酸化シリコン膜9の表面の一部にスクリーン印刷法などを用いて酸化シリコン膜9をエッチング可能な第3エッチングペーストを印刷した後にシリコン基板1について第3加熱処理を行ない、酸化シリコン膜9のうち第3エッチングペーストが印刷された部分を除去することにより行なうことができる。

【0062】

ここで、第3エッチングペーストとしては、上記の第1エッチングペーストおよび/または上記の第2エッチングペーストと同一の組成のものを用いることができ、第3加熱処理の加熱温度および/または処理時間もそれぞれ上記の第1加熱処理および/または上記の第2加熱処理と同一の加熱温度および/または同一の処理時間とすることができる。

【0063】

第3加熱処理後は、シリコン基板1を水中に浸し、超音波を印加して超音波洗浄を行なった後、シリコン基板1の裏面を流水で流して流水洗浄を行なうことによって、第3加熱処理後の第3エッチングペーストを除去する。これにより、n+層5およびp+層6の一部が露出することになる。なお、ここでも、流水洗浄に加え、シリコン基板1の裏面を一般に知られているRCA洗浄、硫酸と過酸化水素水の混合液による洗浄、薄いフッ化水素水溶液または界面活性剤を含む洗浄液を用いて洗浄することもできる。

【0064】

最後に、n+層5の露出面およびp+層6の露出面のそれぞれに銀ペーストを印刷した後に焼成することによって、図2(n)に示すように、n+層5上にn電極12を形成し、p+層6上にp電極11を形成する。これにより、裏面接合型太陽電池が完成する。

【0065】

なお、エッチングペースト3および銀ペーストの印刷は、図1(a)に示すアライメントマーク2を利用することによって印刷精度を上げることができる。

【0066】

このように本発明においては、フォトリソグラフィ工程を印刷工程で代替することにより、裏面接合型太陽電池の製造コストを大幅に低減することができる。

10

20

30

40

50

【0067】

(実施の形態2)

図3(a)~(n)の模式的断面図に、図1(a)および図1(b)に示す裏面接合型太陽電池を得ることができる本発明の裏面接合型太陽電池の製造方法の製造工程の他の一例を示す。本実施の形態においては、実施の形態1とエッチングペーストのエッチング成分が異なることに特徴がある。なお、図3(a)~(n)においては説明の便宜のためシリコン基板の裏面にはn+層とp+層を1つずつしか形成していないが、実際には複数形成されている。

【0068】

まず、図3(a)に示すように、第2導電型であるn型のシリコン基板1を用意する。また、エッチングペーストの印刷精度を高めるため、図1(a)に示すように、シリコン基板1の裏面には、レーザーマーカにより円状のアライメントマーク2を2つ形成している。なお、アライメントマーク2は、裏面接合型太陽電池の性能を低下させないためにn+層5およびp+層6の形成箇所以外の箇所に設置することが好ましい。

【0069】

また、図3(a)に示すシリコン基板1としては、たとえばスライスされることにより生じたスライスダメージを除去したものが用いられる。ここで、シリコン基板1のスライスダメージの除去は、シリコン基板1の表面をフッ化水素水溶液と硝酸の混酸または水酸化ナトリウムなどのアルカリ水溶液などでエッチングを行なうことにより実施される。

【0070】

次いで、図3(b)に示すように、シリコン基板1の裏面にテクスチャマスクとしての酸化シリコン膜9を形成し、さらにシリコン基板1の受光面にテクスチャ構造を形成する。ここで、酸化シリコン膜9はたとえばスチーム酸化、常圧CVD法またはSOG(スピノングラス)の印刷・焼成などによって形成することができる。酸化シリコン膜9の厚さは特に限定されないが、たとえば300nm以上800nm以下の厚さとすることができる。

【0071】

また、テクスチャマスクとしては、酸化シリコン膜以外にも、窒化シリコン膜または酸化シリコン膜と窒化シリコン膜の積層体などを用いることができる。ここで、窒化シリコン膜は、たとえばプラズマCVD法または常圧CVD法などで形成することができる。窒化シリコン膜の厚さは特に限定されないが、たとえば60nm以上100nm以下の厚さとすることができる。

【0072】

なお、テクスチャマスクである酸化シリコン膜および/または窒化シリコン膜はその後の不純物拡散工程において第1拡散マスクとしても利用することができる。また、テクスチャマスクである酸化シリコン膜および/または窒化シリコン膜はテクスチャ構造の形成後に一旦除去することもできる。

【0073】

また、受光面のテクスチャ構造は、たとえば水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムなどのアルカリ水溶液にイソプロピルアルコールを添加した液をたとえば70以上80以下に加熱したものなどを用いてエッチングすることにより形成することができる。

【0074】

次に、シリコン基板1の裏面の酸化シリコン膜9を一旦フッ化水素水溶液などを用いて除去した後に、図3(c)に示すように、再度シリコン基板1の受光面および裏面のそれぞれに第1拡散マスクとして酸化シリコン膜9を形成する。そして、シリコン基板1の裏面の酸化シリコン膜9の一部に第1エッチングペースト4aを印刷する。ここで、第1エッチングペースト4aは、たとえばスクリーン印刷法などによって印刷され、n+層の形成箇所に相当する酸化シリコン膜9の部分に印刷される。

【0075】

ここで、第1エッチングペースト4aはエッチング成分としてフッ化水素、フッ化アン

10

20

30

40

50

モニウムおよびフッ化水素アンモニウムからなる群から選択された少なくとも1種を含み、エッチング成分以外の成分として水、有機溶媒および増粘剤を含んでいる。有機溶媒としては、たとえば、エチレングリコールなどのアルコール、エチレングリコールモノブチルエーテルなどのエーテル、プロピレンカーボネートなどのエステルまたはN-メチル-2-ピロリドンなどのケトンなどの少なくとも1種を用いることができる。また、上記以外の有機溶媒も用いることができるが、特に沸点が200程度であり、印刷時に第1エッチングペースト4aの粘度変化が起こりにくいものを選択することが好ましい。また、増粘剤としては、たとえばセルロース、エチルセルロース、セルロース誘導体、ナイロン6などのポリアミド樹脂またはポリビニルピロリドンなどのビニル基が重合したポリマーなどの少なくとも1種を用いることができる。

10

【0076】

また、エッチング成分であるフッ化水素、フッ化アンモニウムおよびフッ化水素アンモニウムからなる群から選択された少なくとも1種はエッチングペースト4aの全体の質量に対して5質量%以上20質量%以下含有されていることが好ましい。フッ化水素、フッ化アンモニウムおよびフッ化水素アンモニウムからなる群から選択された少なくとも1種の含有量がエッチングペースト全体の質量に対して5質量%未満である場合には十分なエッチング性能が得られない傾向にあり、フッ化水素、フッ化アンモニウムおよびフッ化水素アンモニウムからなる群から選択された少なくとも1種の含有量が第1エッチングペースト4a全体の質量に対して20質量%よりも多い場合には第1エッチングペースト4aの粘度が低くなって印刷性に問題が生ずるおそれがある。ここで、フッ化水素、フッ化アンモニウムまたはフッ化水素アンモニウムの2種類以上が含有されている場合には、その合計質量が、エッチングペースト4aの全体の質量に対して5質量%以上20質量%以下であることが好ましい。

20

【0077】

また、第1エッチングペースト4aは、エッチング性と印刷性とを両立させるために、上記の材料を適宜選択して調整することによって、粘度を10Pa・s以上25Pa・s以下とすることが好ましい。

【0078】

この第1エッチングペースト4aは上記の第1エッチングペースト3aとは異なり、常温であってもエッチングが進行し、エッチング成分が気化する。そのため、常温で放置するだけでエッチングが進行するが、それだけではなく気化したエッチング成分により第1エッチングペースト4aを印刷していない箇所もエッチングされてしまい、放置すると第1拡散マスクが完全にエッチングされてしまうことがある。そのため、第1エッチングペースト4aを加熱することはエッチングレートを高めるためだけでなく、速やかにエッチング成分を気化させて反応を完了させて気化したエッチング成分によるオーバーエッチングを抑える役割を果たす。このように、第1拡散マスクの性能を維持しつつ第1拡散マスクをエッチングするためには、後述する第1拡散マスクの厚さ、第1加熱処理の加熱温度および第1加熱処理の熱処理時間を十分に検討する必要がある。

30

【0079】

また、第1拡散マスクとしての酸化シリコン膜9はたとえばスチーム酸化、常圧CVD法またはSOG(スピニングラス)の印刷・焼成などによって形成することができる。ここで、酸化シリコン膜9の厚さは特に限定されないが、たとえば100nm以上300nm以下の厚さとすることができる。また、第1拡散マスクとしては、酸化シリコン膜以外にも、窒化シリコン膜または酸化シリコン膜と窒化シリコン膜の積層体などを用いることができる。ここで、窒化シリコン膜は、たとえばプラズマCVD法または常圧CVD法などで形成することができる。窒化シリコン膜の厚さは特に限定されないが、たとえば40nm以上80nm以下の厚さとすることができる。

40

【0080】

次いで、第1エッチングペースト4aの印刷後のシリコン基板1を第1加熱処理することにより、図3(d)に示すようにシリコン基板1の裏面の酸化シリコン膜9のうち第1

50

エッチングペースト 4 a が印刷された部分をエッチングして除去する。この場合の第 1 加熱処理における加熱温度は 50 以上 200 以下であることが好ましい。第 1 拡散マスクが酸化シリコン膜であって第 1 エッチングペースト 4 a の加熱温度が 50 未満である場合にはエッチングの完了までに時間がかかりオーバーエッチングが進行してしまう傾向にあり、200 を超えている場合には第 1 エッチングペースト 4 a のエッチング成分が急激に気化して第 1 エッチングペースト 4 a が膨張したり、気泡が発生したりして、印刷パターンが崩れてしまうおそれがある。

【0081】

また、この場合の第 1 加熱処理における処理時間は 10 秒以上 120 秒以下であることが好ましい。上記の第 1 加熱処理における加熱温度を 200 とした場合に第 1 加熱処理の完了までに第 1 エッチングペースト 4 a のエッチング成分を完全に気化して第 1 加熱処理後のオーバーエッチングの進行を防止するためには上記の処理時間を 10 秒以上とすることが好ましい。また、上記の第 1 加熱処理における加熱温度を 50 にした場合には 120 秒加熱することで第 1 加熱処理の完了までに第 1 エッチングペースト 4 a のエッチング成分を完全に気化することができる傾向にある。

【0082】

なお、実験の結果、第 1 エッチングペースト 4 a を常圧 CVD で製膜した酸化シリコン膜に印刷した後に 150 で加熱したときのエッチングレートは 300 nm / 分程度であり、第 1 エッチングペースト 4 a を窒化シリコン膜に印刷した後に 150 で加熱したときのエッチングレートは 150 nm / 分程度であった。

【0083】

なお、この場合の第 1 加熱処理の方法はホットプレートを用いて加熱することにより行なうことが好ましい。第 1 加熱処理における加熱温度をあまり高くする必要がないため、ホットプレートによる加熱でもシリコン基板 1 内の温度分布はあまり大きくなり、また上記の第 1 エッチングペースト 3 a と異なりエッチング成分が気化するため、ベルト炉またはオープンなどを用いると装置が腐食されてしまうおそれがあるためである。なお、上記の実験においては、第 1 加熱処理はホットプレートを用いて加熱することにより行なった。

【0084】

第 1 加熱処理後は、シリコン基板 1 を水中に浸し、超音波を印加して超音波洗浄を行なった後、シリコン基板 1 の裏面を流水で流して流水洗浄を行なうことによって、第 1 加熱処理後の第 1 エッチングペースト 4 a を除去する。これにより、シリコン基板 1 の裏面の一部が露出することになる。なお、ここでも、流水洗浄に加え、シリコン基板 1 の裏面を一般に知られている RCA 洗浄、硫酸と過酸化水素水の混合液による洗浄、薄いフッ化水素水溶液または界面活性剤を含む洗浄液を用いて洗浄することもできる。

【0085】

そして、 BBr_3 を用いた気相拡散によってシリコン基板 1 の露出した裏面に第 1 導電型不純物としての p 型不純物であるボロンが拡散して図 3 (e) に示すように第 1 導電型不純物拡散層としての p+層 6 が形成される。その後、図 3 (f) に示すように、シリコン基板 1 の受光面および裏面の酸化シリコン膜 9 並びにボロンが拡散して形成された BSG (ボロンシリケートガラス) をフッ化水素水溶液などを用いてすべて除去する。なお、p+層 6 は、シリコン基板 1 の裏面の露出面にボロンを含んだ溶剤を塗布した後に加熱することによって形成してもよい。

【0086】

続いて、図 3 (g) に示すように、シリコン基板 1 の受光面および裏面の全面に第 2 拡散マスクとして酸化シリコン膜 9 を形成する。なお、第 2 拡散マスクとしては、酸化シリコン膜以外にも、窒化シリコン膜または酸化シリコン膜と窒化シリコン膜の積層体などを用いることができることは言うまでもない。

【0087】

次いで、図 3 (h) に示すように、シリコン基板 1 の裏面の酸化シリコン膜 9 の一部に

10

20

30

40

50

第2エッチングペースト4bを印刷する。ここで、第2エッチングペースト4bは、たとえばスクリーン印刷法などによって印刷され、n+層の形成箇所に相当する酸化シリコン膜9の部分に印刷される。また、第2エッチングペースト4bはフッ化水素、フッ化アンモニウムおよびフッ化水素アンモニウムからなる群から選択された少なくとも1種をエッチング成分とした上記の第1エッチングペースト4aと同一組成のものをを用いることができる。

【0088】

その後、第2エッチングペースト4bの印刷後のシリコン基板1を第2加熱処理することにより、図3(i)に示すようにシリコン基板1の裏面の酸化シリコン膜9のうち第2エッチングペースト4bが印刷された部分をエッチングして除去する。この場合の第2加熱処理における加熱温度は50以上200以下であることが好ましい。第2拡散マスクが酸化シリコン膜であって第2エッチングペースト4bの加熱温度が50未満である場合にはエッチングの完了までに時間がかかりオーバーエッチングが進行してしまう傾向にあり、200を超えている場合には第2エッチングペースト4bのエッチング成分が急激に気化して第2エッチングペースト4bが膨張したり、気泡が発生したりして、印刷パターンが崩れてしまうおそれがある。

10

【0089】

また、この場合の第2加熱処理における処理時間は10秒以上120秒以下であることが好ましい。上記の第2加熱処理における加熱温度を200とした場合に第2加熱処理の完了までに第1エッチングペースト4aのエッチング成分を完全に気化して第2加熱処理後のオーバーエッチングの進行を防止するためには上記の処理時間を10秒以上とすることが好ましい。また、上記の第2加熱処理における加熱温度を50にした場合には120秒加熱することで第2加熱処理の完了までに第2エッチングペースト4bのエッチング成分を完全に気化することができる傾向にある。

20

【0090】

そして、第2加熱処理後は、シリコン基板1を水中に浸し、超音波を印加して超音波洗浄を行なった後、シリコン基板1の裏面を流水で流して流水洗浄を行なうことにより、第2加熱処理後の第2エッチングペースト4bを除去する。これにより、シリコン基板1の裏面の一部が露出することになる。なお、ここでも、流水洗浄に加え、シリコン基板1の裏面を一般に知られているRCA洗浄、硫酸と過酸化水素水の混合液による洗浄、薄いフッ化水素水溶液または界面活性剤を含む洗浄液を用いて洗浄することもできる。

30

【0091】

そして、 $POCl_3$ を用いた気相拡散によってシリコン基板1の露出した裏面に第2導電型不純物としてのn型不純物であるリンが拡散して図3(j)に示すように第2導電型不純物拡散層としてのn+層5が形成される。その後、図3(k)に示すように、シリコン基板1の受光面および裏面の酸化シリコン膜9並びにリンが拡散して形成されたPSG(リンシリケートガラス)をフッ化水素水溶液などを用いてすべて除去する。なお、n+層5の形成は、シリコン基板1の裏面の露出面にリンを含んだ溶剤を塗布した後に加熱することによって形成してもよい。

40

【0092】

また、n+層5とp+層6との間の間隔が狭すぎるとn+層5とp+層6とが接触してリーク電流が発生する傾向にあり、その間隔が広すぎると特性が低下する傾向にあるため、裏面接合型太陽電池の歩留と特性を向上させる観点からは、n+層5とp+層6との間の間隔は、10 μ m以上200 μ m以下、好ましくは10 μ m以上100 μ m以下であることが好ましい。

【0093】

その後、シリコン基板1についてドライ酸化(熱酸化)を行ない、シリコン基板1の裏面に図3(l)に示すようにパッシベーション膜としての酸化シリコン膜9を形成する。そして、図3(m)に示すように、受光面上に窒化シリコン膜からなる反射防止膜7を形成するとともに、酸化シリコン膜9の一部を除去してコンタクトホールを形成し、n+層

50

5 および p+層 6 の一部を露出させる。ここで、酸化シリコン膜 9 の除去は、シリコン基板 1 の裏面の酸化シリコン膜 9 の表面の一部にスクリーン印刷法などを用いて酸化シリコン膜 9 をエッチング可能な第 3 エッチングペーストを印刷した後にシリコン基板 1 について第 3 加熱処理を行ない、酸化シリコン膜 9 のうち第 3 エッチングペーストが印刷された部分を除去することにより行なうことができる。

【0094】

ここで、第 3 エッチングペーストとしては、上記の第 1 エッチングペーストおよび / または上記の第 2 エッチングペーストと同一の組成のものを用いることができ、第 3 加熱処理の加熱温度および / または処理時間もそれぞれ上記の第 1 加熱処理および / または上記の第 2 加熱処理と同一の加熱温度および / または同一の処理時間とすることができる。

10

【0095】

第 3 加熱処理後は、シリコン基板 1 を水中に浸し、超音波を印加して超音波洗浄を行なった後、シリコン基板 1 の裏面を流水で流して流水洗浄を行なうことによって、第 3 加熱処理後の第 3 エッチングペーストを除去する。これにより、n+層 5 および p+層 6 の一部が露出することになる。なお、ここでも、流水洗浄に加え、シリコン基板 1 の裏面を一般に知られている RCA 洗浄、硫酸と過酸化水素水の混合液による洗浄、薄いフッ化水素水溶液または界面活性剤を含む洗浄液を用いて洗浄することもできる。

【0096】

最後に、n+層 5 の露出面および p+層 6 の露出面のそれぞれに銀ペーストを印刷した後に焼成することによって、図 3 (n) に示すように、n+層 5 上に n 電極 12 を形成し、p+層 6 上に p 電極 11 を形成する。これにより、裏面接合型太陽電池が完成する。

20

【0097】

なお、エッチングペーストおよび銀ペーストの印刷は、図 1 (a) に示すアライメントマーク 2 を利用することによって印刷精度を上げることができる。

【0098】

このように本発明においては、フォトリソグラフィ工程を印刷工程で代替することにより、裏面接合型太陽電池の製造コストを大幅に低減することができる。

【実施例】

【0099】

(実施例 1)

30

まず、N - メチル - 2 - ピロリドン、ナイロン 6 およびリン酸水溶液 (リン酸の濃度は 8.5 質量%) を、N - メチル - 2 - ピロリドン : ナイロン 6 : リン酸水溶液 = 4 : 3 : 3 の質量比で混合して十分に攪拌することによってリン酸をエッチング成分とするエッチングペーストを作製した。また、このエッチングペーストの粘度は 2.5 Pa · s であった。

【0100】

次に、幅 100 mm × 長さ 100 mm × 厚さ 200 μm の正方形の板状に n 型のシリコン単結晶をスライスし、フッ化水素水溶液と硝酸の混酸を用いたエッチングによりスライスタメージを除去することによって第 2 導電型である n 型のシリコン基板を用意した。

【0101】

次いで、シリコン基板の裏面に厚さ 600 nm の酸化シリコン膜を常圧 CVD 法によりテクスチャマスクとして形成し、水酸化ナトリウム水溶液にイソプロピルアルコールを少量添加した液を 80 °C に加熱したエッチング液を用いてシリコン基板の受光面をエッチングすることによって、それぞれのシリコン基板の受光面にテクスチャ構造を形成した。

40

【0102】

続いて、シリコン基板の裏面の酸化シリコン膜を一旦フッ化水素水溶液などを用いて除去した後に、シリコン基板の受光面および裏面に第 1 拡散マスクとして厚さ 150 nm の酸化シリコン膜を形成した。そして、上記で作製したエッチングペーストを第 1 エッチングペーストとしてシリコン基板の裏面の酸化シリコン膜の一部にスクリーン印刷法により印刷した。

【0103】

50

続いて、上記の第1エッチングペーストが印刷されたシリコン基板をベルト炉内において300で60秒間加熱することによって第1加熱処理を行ない、シリコン基板の裏面の酸化シリコン膜のうち第1エッチングペーストが印刷されている箇所をエッチングした。そして、第1加熱処理後は、シリコン基板をそれぞれ水中に浸し、超音波を印加して超音波洗浄を5分間行なった後、シリコン基板の裏面をそれぞれ流水で5分間流して流水洗浄を行なうことによって、第1加熱処理後の第1エッチングペーストを除去し、それぞれのシリコン基板の裏面の一部をエッチング部分から露出させた。

【0104】

そして、950の雰囲気下で BBr_3 を用いた気相拡散を60分間行なうことによってそれぞれのシリコン基板の露出した裏面に第1導電型不純物であるボロンを拡散して、シリコン基板の裏面の露出部に第1導電型不純物拡散層であるp+層を形成した。その後、それぞれのシリコン基板の受光面および裏面の酸化シリコン膜並びにボロンが拡散して形成されたBSG(ボロンシリケートガラス)をフッ化水素水溶液を用いてすべて除去した。ここで、シリコン基板の裏面におけるp+層とn+層との間には一定の間隔が設けられており、その間隔は50 μm であった。

10

【0105】

続いて、それぞれのシリコン基板の受光面および裏面の全面に第2拡散マスクとして厚さ150nmの酸化シリコン膜を形成した。そして、それぞれのシリコン基板の裏面の酸化シリコン膜の一部に上記の第1エッチングペーストと同一の組成の第2エッチングペーストをスクリーン印刷法により印刷した。

20

【0106】

その後、第2エッチングペーストが印刷されたシリコン基板をベルト炉内において第1加熱処理と同一の加熱温度および処理時間で加熱することによって第2加熱処理を行ない、シリコン基板の裏面の酸化シリコン膜の第1エッチングペーストの印刷箇所をエッチングした。そして、第1加熱処理後は、上記と同一の条件で超音波洗浄、流水洗浄およびRCA洗浄を行なって、シリコン基板の裏面の一部をエッチング部分から露出させた。

【0107】

そして、900の雰囲気下で $POCl_3$ を用いた気相拡散を30分間行なうことによってシリコン基板の露出した裏面に第2導電型不純物であるリンを拡散して、シリコン基板の裏面の露出部に第2導電型不純物拡散層であるn+層を形成した。その後、それぞれのシリコン基板の受光面および裏面の酸化シリコン膜並びにリンが拡散して形成されたPSG(リンシリケートガラス)をフッ化水素水溶液を用いてすべて除去した。

30

【0108】

その後、ドライ酸化によって、シリコン基板の裏面にパッシベーション膜としての酸化シリコン膜を形成し、シリコン基板の受光面上には反射防止膜としてプラズマCVD法により窒化シリコン膜を形成した。

【0109】

続いて、シリコン基板の裏面の酸化シリコン膜の一部に上記の第1エッチングペーストおよび第2エッチングペーストと同一の組成の第3エッチングペーストをスクリーン印刷法により印刷した。その後、第3エッチングペーストが印刷されたシリコン基板をベルト炉内において上記の第1加熱処理および第2加熱処理と同一の加熱温度および処理時間で加熱することによって第3加熱処理を行ない、シリコン基板の裏面の酸化シリコン膜の第3エッチングペーストの印刷箇所をエッチングした。そして、第3加熱処理後は、上記と同一の条件で超音波洗浄、流水洗浄を行なって、シリコン基板の裏面の酸化シリコン膜に直径100 μm 程度の円形状のコンタクトホールを形成してn+層およびp+層をそれぞれ露出させた。

40

【0110】

最後に、n+層の露出面およびp+層の露出面のそれぞれに銀ペーストを印刷した後に焼成することによって、n+層上に第2電極としてのn電極を形成し、p+層上に第1電極としてのp電極を形成して実施例1の裏面接合型太陽電池を作製した。

50

【 0 1 1 1 】

そして、実施例 1 の裏面接合型太陽電池の特性をソーラシミュレータにより評価した。その結果を表 1 に示す。また、比較として、第 1 エッチングペースト、第 2 エッチングペーストおよび第 3 エッチングペーストを用いずにフォトリソグラフィ工程を利用したエッチングを用いたことおよびフォトリソグラフィ工程を利用して p 電極および n 電極を蒸着により形成したこと以外は実施例 1 と同様にして比較例 1 の裏面接合型太陽電池を作製し、実施例 1 と同様にして比較例 1 の裏面接合型太陽電池の特性を評価した結果についても表 1 に示す。

【 0 1 1 2 】

表 1 に示すように、実施例 1 の裏面接合型太陽電池の J_{sc} (短絡電流密度) は 38.8 mA/cm^2 であり、 V_{oc} (開放電圧) は 0.649 V であり、 $F.F$ (フィルファクタ) は 0.770 であり、 E_{ff} (変換効率) は 19.40% であった。この実施例 1 の裏面接合型太陽電池の特性は、比較例 1 の裏面接合型太陽電池の特性と同等程度であった。

【 0 1 1 3 】

(実施例 2)

まず、水、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチルセルロースおよびフッ化水素アンモニウムを、水：エチレングリコールモノブチルエーテル：エチルセルロース：フッ化水素アンモニウム = $10 : 4 : 3 : 3$ の質量比で混合して十分に攪拌することによってリン酸をエッチング成分とするエッチングペーストを作製した。また、このエッチングペーストの粘度は $15 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であった。

【 0 1 1 4 】

次に、幅 100 mm × 長さ 100 mm × 厚さ $200 \mu\text{m}$ の正方形の板状に n 型のシリコン単結晶をスライスし、フッ化水素水溶液と硝酸の混酸を用いたエッチングによりスライスダメージを除去することによって第 2 導電型である n 型のシリコン基板を用意した。

【 0 1 1 5 】

次いで、シリコン基板の裏面に厚さ 600 nm の酸化シリコン膜を常圧 CVD 法によりテクスチャマスクとして形成し、水酸化ナトリウム水溶液にイソプロピルアルコールを少量添加した液を 80°C に加熱したエッチング液を用いてシリコン基板の受光面をエッチングすることによって、それぞれのシリコン基板の受光面にテクスチャ構造を形成した。

【 0 1 1 6 】

続いて、シリコン基板の裏面の酸化シリコン膜を一旦フッ化水素水溶液などを用いて除去した後に、シリコン基板の受光面および裏面に第 1 拡散マスクとして厚さ 150 nm の酸化シリコン膜を形成した。そして、上記で作製したエッチングペーストを第 1 エッチングペーストとしてシリコン基板の裏面の酸化シリコン膜の一部にスクリーン印刷法により印刷した。

【 0 1 1 7 】

続いて、上記の第 1 エッチングペーストが印刷されたシリコン基板をホットプレートにおいて 150°C で 30 秒間加熱することによって第 1 加熱処理を行ない、シリコン基板の裏面の酸化シリコン膜のうち第 1 エッチングペーストが印刷されている箇所をエッチングした。そして、第 1 加熱処理後は、シリコン基板をそれぞれ水中に浸し、超音波を印加して超音波洗浄を 5 分間行なった後、シリコン基板の裏面をそれぞれ流水で 5 分間流して流水洗浄を行なうことによって、第 1 加熱処理後の第 1 エッチングペーストを除去し、それぞれのシリコン基板の裏面の一部をエッチング部分から露出させた。

【 0 1 1 8 】

そして、 950°C の雰囲気下で BBr_3 を用いた気相拡散を 60 分間行なうことによってそれぞれのシリコン基板の露出した裏面に第 1 導電型不純物であるボロンを拡散して、シリコン基板の裏面の露出部に第 1 導電型不純物拡散層である p+層を形成した。その後、それぞれのシリコン基板の受光面および裏面の酸化シリコン膜並びにボロンが拡散して形成された BSG (ボロンシリケートガラス) をフッ化水素水溶液を用いてすべて除去し

10

20

30

40

50

た。

【0119】

続いて、それぞれのシリコン基板の受光面および裏面の全面に第2拡散マスクとして厚さ150nmの酸化シリコン膜を形成した。そして、それぞれのシリコン基板の裏面の酸化シリコン膜の一部に上記の第1エッチングペーストと同一の組成の第2エッチングペーストをスクリーン印刷法により印刷した。

【0120】

その後、第2エッチングペーストが印刷されたシリコン基板をホットプレートにおいて第1加熱処理と同一の加熱温度および処理時間で加熱することによって第2加熱処理を行ない、シリコン基板の裏面の酸化シリコン膜の第2エッチングペーストの印刷箇所をエッチングした。そして、第2加熱処理後は、上記と同一の条件で超音波洗浄、流水洗浄を行なって、シリコン基板の裏面の一部をエッチング部分から露出させた。

10

【0121】

そして、900の雰囲気下で POCl_3 を用いた気相拡散を30分間行なうことによってシリコン基板の露出した裏面に第2導電型不純物であるリンを拡散して、シリコン基板の裏面の露出部に第2導電型不純物拡散層であるn+層を形成した。その後、それぞれのシリコン基板の受光面および裏面の酸化シリコン膜並びにリンが拡散して形成されたPSG(リンシリケートガラス)をフッ化水素水溶液を用いてすべて除去した。ここで、シリコン基板の裏面におけるp+層とn+層の間には一定の間隔が設けられており、その間隔は50 μm であった。

20

【0122】

その後、ドライ酸化によって、シリコン基板の裏面にパッシベーション膜としての酸化シリコン膜を形成し、シリコン基板の受光面上には反射防止膜としてプラズマCVD法により窒化シリコン膜を形成した。

【0123】

続いて、シリコン基板の裏面の酸化シリコン膜の一部に上記の第1エッチングペーストおよび第2エッチングペーストと同一の組成の第3エッチングペーストをスクリーン印刷法により印刷した。その後、第3エッチングペーストが印刷されたシリコン基板をホットプレートにおいて上記の第1加熱処理および第2加熱処理と同一の加熱温度および処理時間で加熱することによって第3加熱処理を行ない、シリコン基板の裏面の酸化シリコン膜の第3エッチングペーストの印刷箇所をエッチングした。そして、第3加熱処理後は、上記と同一の条件で超音波洗浄、流水洗浄を行なって、シリコン基板の裏面の酸化シリコン膜に直径100 μm 程度の円形状のコンタクトホールを形成してn+層およびp+層をそれぞれ露出させた。

30

【0124】

最後に、n+層の露出面およびp+層の露出面のそれぞれに銀ペーストを印刷した後に焼成することによって、n+層上に第1電極としてのn電極を形成し、p+層上に第2電極としてのp電極を形成して実施例2の裏面接合型太陽電池を作製した。

【0125】

そして、実施例2の裏面接合型太陽電池の特性を実施例1と同一の方法および同一の条件で評価した。その結果を表1に示す。

40

【0126】

表1に示すように、実施例2の裏面接合型太陽電池の J_{sc} (短絡電流密度)は37.9mA/cm²であり、 V_{oc} (開放電圧)は0.623Vであり、 $F.F$ (フィルファクタ)は0.757であり、 E_{ff} (変換効率)は17.85%であった。

【0127】

【表 1】

	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	F.F	Eff (%)
実施例 1	38.8	0.649	0.770	19.40
実施例 2	37.9	0.623	0.757	17.85
比較例 1	38.2	0.654	0.778	19.43

【0128】

なお、上記の実施例 2 においては、エッチングペーストのエッチング成分としてフッ化水素アンモニウムを用いたが、フッ化水素アンモニウム以外にもフッ化アンモニウム、フッ化水素、フッ化水素とフッ化アンモニウムとの混合物、フッ化水素とフッ化水素アンモニウムとの混合物、フッ化アンモニウムとフッ化水素アンモニウムとの混合物、または、フッ化水素とフッ化アンモニウムとフッ化水素アンモニウムとの混合物のいずれに変更した場合でも、上記の実施例 2 と同様の特性が得られることも確認された。

10

【0129】

今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【産業上の利用可能性】

20

【0130】

本発明によれば、フォトリソグラフィ工程を印刷工程で代替することによって製造コストを低減することができる裏面接合型太陽電池の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0131】

【図 1】(a) は本発明の裏面接合型太陽電池の製造方法によって得られる裏面接合型太陽電池の裏面の模式的な平面図であり、(b) は (a) の I B - I B に沿った模式的な断面図である。

【図 2】図 1 (a) および図 1 (b) に示す裏面接合型太陽電池を得ることができる本発明の裏面接合型太陽電池の製造方法の製造工程の一例を示す模式的な断面図である。

30

【図 3】図 1 (a) および図 1 (b) に示す裏面接合型太陽電池を得ることができる本発明の裏面接合型太陽電池の製造方法の製造工程の他の一例を示す模式的な断面図である。

【図 4】従来の裏面接合型太陽電池の一例の模式的な断面図である。

【図 5】図 4 に示す裏面接合型太陽電池の製造工程の一例のフローチャートである。

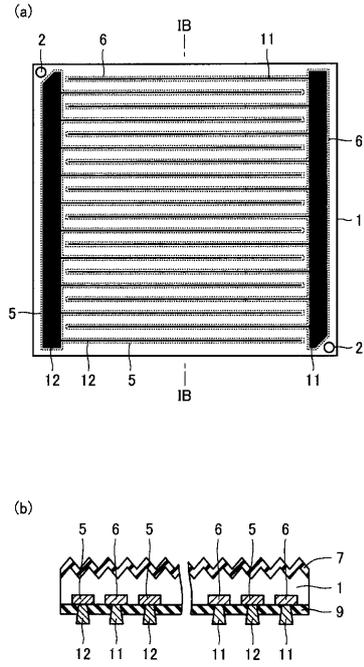
【符号の説明】

【0132】

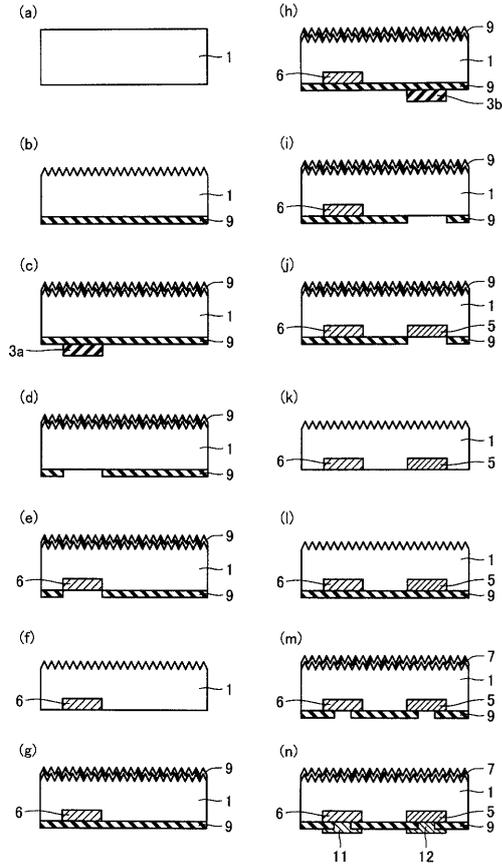
1, 101 シリコン基板、2 アライメントマーク、3 a, 4 a 第 1 エッチングペースト、3 b, 4 b 第 2 エッチングペースト、5, 105 n+層、6, 106 p+層、7, 107 反射防止膜、9, 109 酸化シリコン膜、11, 111 p 電極、12, 112 n 電極。

40

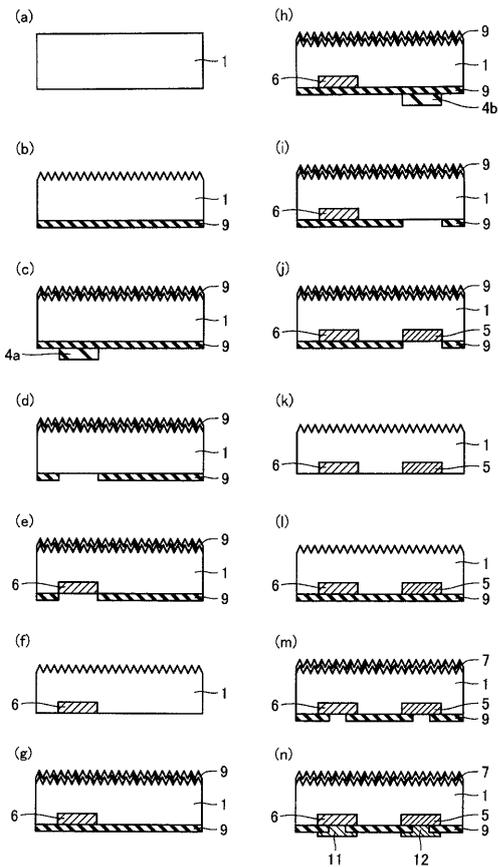
【図1】



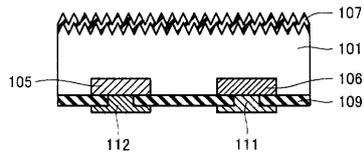
【図2】



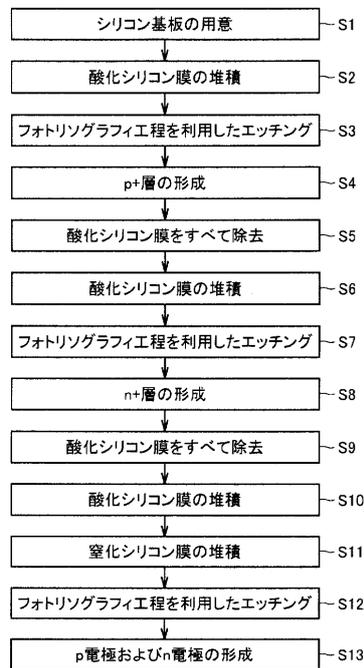
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(74)代理人 100124523

弁理士 佐々木 真人

(72)発明者 船越 康志

大阪府大阪市阿倍野区长池町2番2号 シャープ株式会社内

合議体

審判長 江成 克己

審判官 檀本 英吾

審判官 吉野 公夫

(56)参考文献 特開平11-17201(JP,A)

特表2005-506705(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 31/04

H01L 31/18