

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第5735093号
(P5735093)

(45) 発行日 平成27年6月17日 (2015. 6. 17)

(24) 登録日 平成27年4月24日 (2015. 4. 24)

(51) Int. Cl. F I
 HO 1 L 31/0224 (2006. 01) HO 1 L 31/04 2 6 0
 HO 1 L 31/18 (2006. 01) HO 1 L 31/04 4 2 2

請求項の数 16 (全 18 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2013-265871 (P2013-265871)</p> <p>(22) 出願日 平成25年12月24日 (2013. 12. 24)</p> <p>審査請求日 平成26年10月2日 (2014. 10. 2)</p> <p>早期審査対象出願</p>	<p>(73) 特許権者 513114571 株式会社マテリアル・コンセプト 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-4 0-408</p> <p>(74) 代理人 100126000 弁理士 岩池 満</p> <p>(74) 代理人 100182925 弁理士 北村 明弘</p> <p>(72) 発明者 小池 淳一 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-4 0-408</p> <p>(72) 発明者 須藤 祐司 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 太陽電池及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シリコン基板を有するシリコン太陽電池において、
 前記シリコン基板上に形成された金属酸化物層と、
 前記金属酸化物層上に形成された銅を主体とする配線と、
 を備え、
 前記金属酸化物層は、(a)チタンまたはマンガンのいずれか1種と、(b)バナジウム、ニオブ、タンタルまたはシリコンのいずれか1種と、(c)銅およびニッケルの少なくとも一種と、を含み、
 前記銅およびニッケルの総量が、5原子%以上20原子%以下であり、
 前記銅または前記ニッケルが、金属粒子として金属酸化物層の内部に分散している、
 シリコン太陽電池。

10

【請求項 2】

シリコン基板を有するシリコン太陽電池において、
 前記シリコン基板上に形成され、開口部を有する反射防止膜と、
 少なくとも前記開口部内の前記シリコン基板上に形成された金属酸化物層と、
 少なくとも前記金属酸化物層上に形成された銅を主体とする配線と、
 を備え、
 前記金属酸化物層は、(a)チタンまたはマンガンのいずれか1種と、(b)バナジウム、ニオブ、タンタルまたはシリコンのいずれか1種と、(c)銅およびニッケルの少な

20

くとも一種と、を含み、

前記銅およびニッケルの総量が、5原子%以上20原子%以下であり、
前記銅または前記ニッケルが、金属粒子として金属酸化物層の内部に分散している、
シリコン太陽電池。

【請求項3】

前記反射防止膜の前記開口部は、前記配線の形状を有している、請求項2に記載のシリ
コン太陽電池。

【請求項4】

前記金属酸化物層は、前記反射防止膜上に延在して形成されている、請求項2または3
に記載のシリコン太陽電池。

10

【請求項5】

前記配線は、前記反射防止膜上に延在して形成されている、請求項2～4のいずれか1
項に記載のシリコン太陽電池。

【請求項6】

前記金属酸化物層は、バナジウム、ニオブまたはタンタルを2原子%以上10原子%
以下含む、請求項1～5のいずれか1項に記載のシリコン太陽電池。

【請求項7】

前記金属酸化物層は、シリコンを20原子%以上60原子%以下含む、請求項1～5のい
ずれか1項に記載のシリコン太陽電池。

20

【請求項8】

前記配線は、多結晶組織を有しており、空隙体積率が30%以下であり、平均結晶粒
径が0.5μm以上3.0μm以下である、請求項1～7のいずれか1項に記載のシリコン
太陽電池。

【請求項9】

シリコン基板を有するシリコン太陽電池の製造方法において、
前記シリコン基板上に金属酸化物層を形成する工程と、
前記金属酸化物層上に銅を主体とする配線を形成する工程と、
を含み、
前記金属酸化物層は、(a)チタンまたはマンガンのいずれか1種と、(b)バナジウ
ム、ニオブ、タンタルまたはシリコンのいずれか1種と、(c)銅およびニッケルの少な
くとも一種と、を含み、

30

前記金属酸化物層を形成する工程は、前記金属酸化物の構成元素の原料溶液を湿式塗布
法によって前記シリコン基板の上に塗布した後、酸素を含む雰囲気において、400以上
700以下の温度で熱処理を行い、前記金属酸化物層を形成することを含む、
シリコン太陽電池の製造方法。

【請求項10】

シリコン基板を有するシリコン太陽電池の製造方法において、
前記シリコン基板の上に、開口部を有する反射防止膜を形成する工程と、
少なくとも前記開口部内の前記シリコン基板の上に金属酸化物層を形成する工程と、
少なくとも前記金属酸化物層上に銅を主体とする配線を形成する工程と、
を含み、

40

前記金属酸化物層は、(a)チタンまたはマンガンのいずれか1種と、(b)バナジウ
ム、ニオブ、タンタルまたはシリコンのいずれか1種と、(c)銅およびニッケルの少な
くとも一種と、を含み、

前記金属酸化物層を形成する工程は、前記金属酸化物の構成元素の原料溶液を湿式塗布
法によって前記シリコン基板の上に塗布した後、酸素を含む雰囲気において、400以上
700以下の温度で熱処理を行い、前記金属酸化物層を形成することを含む、
シリコン太陽電池の製造方法。

【請求項11】

前記反射防止膜の前記開口部は、前記配線の形状を有している、請求項10に記載のシ

50

リコン太陽電池の製造方法。

【請求項 1 2】

前記金属酸化物層を形成する工程は、前記金属酸化物層を形成した後に、一酸化炭素、アルコール、または水素を含む雰囲気において、350 以上600 以下の温度で熱処理を行い、銅またはニッケルの金属粒子を還元析出することを含む、請求項9～11のいずれか1項に記載のシリコン太陽電池の製造方法。

【請求項 1 3】

前記配線を形成する工程は、前記金属酸化物層上に銅ペーストを印刷塗布した後、酸素を含む雰囲気において、350 以上600 以下の温度で第一段階の熱処理を行い、次いで、一酸化炭素、アルコール、あるいは水素を含む雰囲気において、350 以上600 以下の温度で第二段階の熱処理を行う、請求項9～12のいずれか1項に記載のシリコン太陽電池の製造方法。

【請求項 1 4】

前記配線を形成する工程は、前記金属酸化物層上に銅ペーストを印刷塗布した後、酸素を含む雰囲気において、350 以上600 以下の温度で第一段階の熱処理を行い、次いで、一酸化炭素、アルコール、あるいは水素を含む雰囲気において、350 以上600 以下の温度で第二段階の熱処理を行い、前記第二段階の熱処理によって、前記金属酸化物層内に銅またはニッケルの金属粒子を還元析出することを含む、請求項9～11のいずれか1項に記載のシリコン太陽電池の製造方法。

【請求項 1 5】

前記金属酸化物層を形成する工程は、化学気相成長法またはスパッタ法を用いる、請求項9または10に記載のシリコン太陽電池の製造方法。

【請求項 1 6】

前記反射防止膜の前記開口部を、レーザーアブレーション法または化学エッチング法により配線形状に形成する、請求項10または11に記載のシリコン太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、銅を主体とする金属配線からなるシリコン太陽電池とその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

シリコンを基板とする太陽電池は、一般に集電電極配線として銀を用いている。近年は銀の原料価格が高騰しており、太陽電池全体の材料価格の2割以上を占めていることから、太陽電池の低価格化を図るため、原料価格の安い銅への転換が望まれている。

【0003】

しかし、銅(Cu)とシリコン(Si)は、相互拡散を起こして銅シリサイドを形成する。また、銅は、シリコン領域内を高速拡散して、シリコンのバンドギャップ中の深いエネルギー位置にアクセプター準位を形成する。これらの現象は、太陽電池の特性を劣化させる原因となるので、銅とシリコンの相互拡散を抑制するために銅とシリコンとの間に拡散バリア層が必要となる。

【0004】

また、銅とシリコンは、相互の仕事関数の差に起因して、銅領域とシリコン領域の界面における電氣的接触特性がショットキー接触となり、高い接触抵抗を有する界面を形成する。このため、シリコンセルの内部で発生した電力を外部に取り出す際には大きな電力損失を伴うことになる。この電力損失を極力低減するためには、シリコンの接触領域における不純物濃度を高めて低抵抗化する手法を採用する必要がある。さらに、上記の拡散バリア層を電氣的に低抵抗化して、界面の電氣的接触特性をオーミック接触とすることが必要である。

【0005】

10

20

30

40

50

また、セルとセルを接続してモジュールとする際は、配線用線材（タブリボン）をはんだ付け（タブ付け）して、セルをつなぎ合わせる（ストリング）ので、銅配線とシリコン基板とが良好な密着性を有することが必要である。

【0006】

このような条件を満たす界面層の形成に関して、従来多くの報告がなされている。

【0007】

界面層の第一の種類として、金属の合金や化合物が提案されている。

例えば、非特許文献1は、シリコン基板上に無電解メッキ法によってニッケルを成膜し、その後の熱処理によってニッケルシリサイドを形成し、さらにその後に電解メッキ法によって銅を形成して電極としている。

非特許文献2も同様に無電解メッキ法でニッケルを形成することを提案している。

非特許文献3は、シリコン基板上に置換メッキ法によって金を成膜し、その後に電解メッキ法によって銅を形成して電極としている。

非特許文献4は、シリコン基板上に熱蒸着法によってチタン薄膜と銅薄膜の積層を形成し、その後に電解メッキ法によって銅の厚膜を形成して電極としている。

【0008】

特許文献1（特開2011-238903号公報）は、シリコン基板上にニッケルまたはコバルトを成膜して急速加熱することでシリサイド層を形成し、オーミック接触を得る。さらにNiP、CoP、CoWPのいずれかを形成して拡散バリア層とし、その後にCuを成膜することを提案している。

特許文献2（特開2012-60123号公報）は、シリコン基板上に蒸着法を用いて第一の金属膜としてアルミニウム（Al）を成膜し、さらに第二の金属膜としてチタンタングステン（TiW）を成膜して拡散バリア層としている。

特許文献3（特開2004-266023号公報）は、シリコン基板上に蒸着法を用いてTi、Ni、Cr、Ptのいずれかを成膜して拡散バリア層とすることを提案している。

特許文献4（特表2006-523025号公報）は、Ti、W、Crのいずれかを成膜して拡散バリア層とすることを提案している。

【0009】

上記のいずれの場合においても、界面層の電気抵抗が低い値となり、オーミック接触特性が得られる。しかし、界面層全体あるいは界面層の粒界を拡散経路として銅がシリコン中に拡散するので、界面層は、良好な拡散バリア性を得ることはできない。そのため、太陽電池に要求される長期的信頼性が劣るという問題がある。

【0010】

界面層の第二の種類として、透明導電膜（TCO）が提案されている。

特許文献5（特開2000-58888号公報）は、不純物を高濃度ドーブして低抵抗にした非晶質シリコン半導体層の表面に透明導電膜を形成し、その上に金属の集電電極を形成することで、集電電極と非晶質シリコンとの通電を容易にしている。この場合のTCOは、インジウム錫酸化物（ITO）、亜鉛酸化物（ZnO）、錫酸化物（SnO₂）であり、酸素含有量を調整して電気抵抗の低減を図っている。

特許文献6（特開2011-199045号公報）は、非晶質シリコン半導体層の表面にTCOを形成し、その上に透光性絶縁層を形成し、さらにその上にメッキ法によって集電電極を形成し、透光性絶縁層に設けられた溝状の開口部を通して非晶質シリコン半導体と接触する方法が取られている。TCOは、特定されておらず、透光性絶縁層は、SiO₂、SiN、TiO₂、Al₂O₃であるとしている。

特許文献7（米国特許出願公開第2012/0305060号明細書）は、n型シリコン基板の表面に量子トンネルバリア層を形成し、その上に不純物を高濃度ドーブした非晶質シリコンからなる表面電界層を形成し、その上にTCOを形成し、さらにその上に銅あるいはニッケルからなる電極を形成する。量子トンネルバリア層は、SiO_x、SiN_x、AlO_x、SiONであり、TCOは、ITO、SnO_x、Al添加ZnO（AZO）

10

20

30

40

50

、Ga添加ZnO(GZO)であるとしている。

【0011】

上記のいずれの場合においても、TCO界面層の電気抵抗が低い値となり、オーミック接触特性が得られる。しかし、TCOとなる酸化物は、 SiO_2 より不安定であるため、集電電極を高温焼成して形成する際に、TCOは、シリコンにより還元されて変質し、界面には絶縁性の SiO_2 が形成され、オーミック接触特性が劣化するという問題がある。

さらに、銅配線と透明導電膜との密着性が充分でないという問題がある。特許文献6は、拡散バリア性との密着性を得るために、Ti、TiN、TiW、Ta、Ta₂N₅、WN、Coからなる界面層を追加して形成することを提案している。

【0012】

近年は、チタン酸化物が新たなTCO材料として注目されている。 TiO_2 は、 SiO_2 より安定な酸化物であるから、高温下でシリコンと接しても還元されることがないという利点がある。

非特許文献5は、Nbを添加した TiO_2 からなるTCO層を n^+ 多結晶シリコン層と量子ドット層の界面に形成することを提案している。量子ドット層を形成するには、900℃での熱処理が必要であり、その際にTCO層があることによって、 n^+ 多結晶シリコン層の不純物元素である燐(P)が量子ドット層に拡散することを防止できるとしている。

非特許文献6は、Pを添加した TiO_2 を用いて、Pに対する拡散バリア性を報告している。

特許文献8(米国特許第7,888,594号明細書)は、Nbを添加した TiO_x 、またはAlあるいはNbを添加した TiZnO_x が、 TiO_x と比較して屈折率ならびに光透過率が大きいこと、太陽電池の変換効率が改善すると報告している。

TiO_2 は、さらに色素増感型太陽電池の電極としても利用されている。

非特許文献7は、Nb、Ge、Zrを添加した TiO_2 を電極に用いることで、色素増感太陽電池の効率が改善すると報告している。

【0013】

しかし、これらの先行文献には、銅配線を有するシリコン太陽電池において、Ti酸化物が銅とシリコンの拡散バリア層になり得るかについて言及した報告は無く、実現できたという報告も無い。

【0014】

界面層の第三の種類として、太陽電池とは用途が異なるものの、類似する積層構造を有するものとして、半導体集積回路(LSI)の拡散バリア層がある。マンガンとシリコンを含む酸化物がCuと SiO_2 の間の拡散バリア層として有効であることが報告されている。

例えば、非特許文献8は、 SiO_2 絶縁体層上にCu-Mn合金を蒸着し、熱処理によって界面に形成した MnSi_xO_y がCuと SiO_2 間の相互拡散に対して優れた拡散バリア性を有することが報告されている。

特許文献9(特開2005-277390号公報)は、 Mn_xO_y 、 $\text{Mn}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Mn}_x\text{C}_y\text{O}_z$ 、及び $\text{Mn}_x\text{F}_y\text{O}_z$ からなる群から選択された材料を主成分とする拡散バリア層が提案され、Cuを主成分とする配線層と、Si、C、F、Oのいずれかから成る層間絶縁層との間の相互拡散を抑制する効果があるとしている。

特許文献10(特開2009-231739号公報)は、Cu合金中のMnがSiOC絶縁層と反応した結果、MnとCとHを含む酸化物が形成され、CuとSiOC間の相互拡散を抑制する効果があるとしている。

【0015】

しかし、これらの報告ならびに発明は、 SiO_2 およびSiOCなどの絶縁層とCuとの拡散バリア性を有する界面層に関するものであり、界面層の電気的特性は絶縁性であることが求められる。したがって、これらの界面層を太陽電池に適用すれば、銅とSi基板との電氣的伝導性、すなわち良好なオーミック接触特性が得られないという課題がある。

10

20

30

40

50

【0016】

これらの報告に対して、コンタクトプラグ構造を対象とし、絶縁層を介することなく、シリコン基板とCuとの拡散バリア性および電氣的伝導性を両立させることを試みた報告がある。

特許文献11(特開2011-61187号公報)は、高濃度ドーパされたn型Si基板上にNiあるいはCoのシリサイドを形成してSi基板とのオーミック接触特性を実現し、さらにシリサイド上にMn酸化物を形成して拡散バリア層としての機能を付与したことを報告している。しかし、シリサイドが均一な厚さで形成されないため、Si基板表面近傍のエミッター層を不均一に浸食し、太陽電池の性能が劣化するという問題がある。

特許文献12(特開2011-171334号公報)は、シリサイド表面に酸素プラズマ処理を施して酸化物を形成して界面密着性を改善するとともに、MnSiOとMnO_xの積層酸化物を形成することにより、優れた拡散バリア性が得られたとしている。しかし、シリサイド表面に形成される酸化物は高抵抗であるので、その厚さを1.5nm以下に限定する必要がある。そのため、太陽電池セルの全面積に均一な厚さで形成することができず、十分な拡散バリア性が得られないという課題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0017】

【特許文献1】特開2011-238903号公報

【特許文献2】特開2012-60123号公報

【特許文献3】特開2004-266023号公報

【特許文献4】特表2006-523025号公報

【特許文献5】特開2000-58888号公報

【特許文献6】特開2011-199045号公報

【特許文献7】米国特許出願公開第2012/0305060号明細書

【特許文献8】米国特許第7,888,594号明細書

【特許文献9】特開2005-277390号公報

【特許文献10】特開2009-231739号公報

【特許文献11】特開2011-61187号公報

【特許文献12】特開2011-171334号公報

【非特許文献】

【0018】

【非特許文献1】E. J. Lee et al., Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 74, pp. 65 - 70 (2002)

【非特許文献2】J. - H. Guo and J. E. Cotter, Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 86, pp. 485 - 498 (2005)

【非特許文献3】S. K. Matlow and E. L. Ralph, Solid - State Electronics, vol. 2, pp. 202 - 208 (1961)

【非特許文献4】J. Kang et al., Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 74, pp. 91 - 96 (2002)

【非特許文献5】S. Yamada et al., Proceedings of 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC 2011)

【非特許文献6】B. S. Richards et al., Proceedings of 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC 2000)

【非特許文献7】Imahori et al., Langmuir, vol. 22,

10

20

30

40

50

pp. 11405 - 11411 (2006)

【非特許文献8】J. Koike and M. Wada, Applied Physics Letters, vol. 87, 041911 (2005)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

銅を集電電極とし、シリコンを基板とする太陽電池において、銅とシリコンの相互拡散を抑止し、優れた密着強度を有し、良好なオーミック接触特性を有する界面層が必要である。特許文献1～4、非特許文献1～4に、金属の合金や化合物からなる界面層が開示されているが、長期使用に耐え得る十分な拡散バリア性を有していないという課題がある。

10

【0020】

特許文献5～8、非特許文献5～7に、透明導電膜(TCO)からなる界面層が開示されているが、密着性と拡散バリア性が充分でなく、Ti酸化物についてはバリア性に関する性質が明らかでない。

【0021】

特許文献9～10、非特許文献8に、LSIの拡散バリア層において、マンガンとシリコンを含む酸化物が開示されているが、この酸化物は絶縁性物質であるから、オーミック接触特性に課題がある。

【0022】

本発明は、このような状況を鑑みてなされたものであり、太陽電池として用いるシリコン基板と銅電極配線との間の相互拡散を抑止し、銅配線の密着性を高め、オーミック接触特性を得るための界面層を提供すること、および界面層の形成方法を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0023】

本発明は、シリコン基板を有するシリコン太陽電池において、前記シリコン基板上に形成された金属酸化物層と、前記金属酸化物層上に形成された銅を主体とする配線と、を備え、前記金属酸化物層は、(a)チタンまたはマンガンのいずれか1種と、(b)バナジウム、ニオブ、タンタルまたはシリコンのいずれか1種と、(c)銅およびニッケルの少なくとも一種と、を含むことを特徴とする。

30

銅を主体とする配線(以下、「銅配線」という。)とシリコン基板との間に上記(a)～(c)の各元素を含む金属酸化物層を備えることにより、銅配線とシリコン基板との間に銅の進入を抑制する拡散バリア機能が付与された界面層が形成されるので、安価な銅を太陽電池の配線として使用できる。また、当該金属酸化物層は、良好な密着性を有しており、低い電気抵抗を有するので、太陽電池の変換効率を増加させることができる。

【0024】

本発明は、上記のシリコン基板を備えたシリコン太陽電池において、前記シリコン基板上に形成され、開口部を有する反射防止膜と、少なくとも前記開口部内の前記シリコン基板上に形成された金属酸化物層と、少なくとも前記金属酸化物層上に形成された銅を主体とする配線と、を備え、前記金属酸化物層は、(a)チタンまたはマンガンのいずれか1種と、(b)バナジウム、ニオブ、タンタルまたはシリコンのいずれか1種と、(c)銅およびニッケルの少なくとも一種と、を含むことを特徴とする。

40

シリコン基板上に反射防止膜を備えることにより、シリコン基板の表面におけるキャリアの再結合を抑制し、入射光の反射を低減するので、変換効率の向上が可能となる。

【0025】

本発明は、前記反射防止膜の前記開口部が、前記配線の形状を有するものを含む。

本発明は、前記配線が、前記金属酸化物層上に形成されるとともに前記反射防止膜上に延在して形成されているものを含む。

本発明は、前記金属酸化物層が、前記開口部内の前記シリコン基板上に形成されるとともに、前記反射防止膜上に延在して形成されているものを含む。

50

反射防止膜の一部に開口部を設けることにより、銅配線が充填可能となる。前記配線は、反射防止膜の開口部内の金属酸化物層上に形成されるが、反射防止膜の表面まで延在して被覆することにより密着性を高めることができる。

【0026】

本発明は、前記金属酸化物層が、バナジウム、ニオブまたはタンタルを2原子%以上10原子%以下含むことができる。金属酸化物層を構成するバナジウム、ニオブ、タンタルは、2原子%以上10原子%以下を含有するので、電気抵抗率を1 cm以下の低い範囲にすることができる。

【0027】

本発明は、前記金属酸化物層が、シリコンを20原子%以上60原子%以下含むことができる。この範囲で含有されたシリコンは、シリコン基板との密着性向上に寄与する。

【0028】

本発明は、前記金属酸化物は、銅およびニッケルの総量が5原子%以上20原子%以下を含むことができる。この範囲で銅およびニッケルを含有することにより、銅配線とシリコン基板との間の密着性および拡散バリア性を良好なものにできる。

【0029】

本発明は、前記金属酸化物層が、銅またはニッケルが金属粒子として金属酸化物層の内部に分散していることを特徴とする。

金属粒子が金属酸化物層の内部に分散させることにより、金属酸化物層の電気抵抗をさらに低減できるとともに、銅配線とシリコン基板間の密着強度を高めることができる。

【0030】

本発明は、前記配線が、多結晶組織を有しており、空隙体積率が30%以下であり、平均結晶粒径が0.5 μm以上3.0 μm以下であるものを含む。

空隙体積率が30%以下であると、銅配線の電気抵抗率は5 μm以下にすることができる。また、平均粒径が3.0 μm以下であると、テクスチャーを形成したシリコン基板上の銅配線の断線発生を抑制できる。0.5 μm以上であると、銅配線を印刷した後の配線底部の広がりを抑制できる。

【0031】

本発明は、シリコン基板を有するシリコン太陽電池の製造方法において、前記シリコン基板上に金属酸化物層を形成する工程と、前記金属酸化物層上に銅を主体とする配線を形成する工程と、を含み、前記金属酸化物層は、(a)チタンまたはマンガンのいずれか1種と、(b)バナジウム、ニオブ、タンタルまたはシリコンのいずれか1種と、(c)銅およびニッケルの少なくとも一種と、を含むことを特徴とする。

【0032】

本発明は、シリコン基板を有するシリコン太陽電池の製造方法において、前記シリコン基板上に、開口部を有する反射防止膜を形成する工程と、少なくとも前記開口部内の前記シリコン基板上に金属酸化物層を形成する工程と、少なくとも前記金属酸化物層上に銅を主体とする配線を形成する工程と、を含み、前記金属酸化物層は、(a)チタンまたはマンガンのいずれか1種と、(b)バナジウム、ニオブ、タンタルまたはシリコンのいずれか1種と、(c)銅およびニッケルの少なくとも一種と、を含むことを特徴とする。

【0033】

本発明は、前記金属酸化物層を形成する工程が、前記金属酸化物の構成元素の原料溶液を湿式塗布法によって前記シリコン基板上に塗布した後、酸素を含む雰囲気において、400以上700以下の温度で熱処理を行い、前記金属酸化物層を形成することを含む。

湿式塗布法により原料溶液を塗布し、所定条件で焼成することにより、金属酸化物層を形成することができる。

【0034】

本発明の製造方法は、前記金属酸化物層を形成する工程が、前記金属酸化物層を形成し

10

20

30

40

50

た後に、一酸化炭素、アルコール、または水素を含む雰囲気において、350 以上600 以下の温度で熱処理を行い、銅またはニッケルの金属粒子を還元析出することを含むものである。

金属酸化物層を還元雰囲気の中で所定条件で熱処理を行うことにより、金属酸化物層の内部において金属粒子が微細に析出した組織が得られる。

【0035】

本発明は、前記配線を形成する工程が、前記金属酸化物層上に銅ペーストを印刷塗布した後、酸素を含む雰囲気において、350 以上600 以下の温度で第一段階の熱処理を行い、次いで、一酸化炭素、アルコール、あるいは水素を含む雰囲気において、350 以上600 以下の温度で第二段階の熱処理を行うものを含む。

10

本発明は、前記第二段階の熱処理によって、前記金属酸化物層内に銅またはニッケルの金属粒子を還元析出するものを含む。

銅粒子を含む銅ペーストを用いて湿式塗布法により塗布した後、酸化雰囲気で第一段階の熱処理により焼成を行って溶媒や樹脂を除去し、次いで、還元雰囲気の中で第二段階の熱処理により焼成を行って銅粒子を焼結することにより、金属酸化物層上に銅配線の層を形成できる。また、当該第二段階の熱処理条件によっては、金属酸化物層内で銅またはニッケルの金属粒子を還元析出させたものが得られる。

【0036】

本発明は、前記金属酸化物層を形成する工程が、化学気相成長法またはスパッタ法を用いるものを含む。

20

本発明は、前記反射防止膜の前記開口部が、レーザーアブレーション法または化学エッチング法により配線形状に形成するものを含む。

【発明の効果】

【0037】

本発明は、シリコン基板上に形成された金属酸化物層を上記(a)~(c)の各元素を組み合わせ構成し、金属酸化物層上に銅配線が形成されたシリコン太陽電池である。この金属酸化物層により、シリコン基板と銅配線との間の相互拡散を抑制することができる。さらに、当該金属酸化物層は、銅配線との密着性およびシリコン基板との密着性に優れており、また、低い電気抵抗を有するので、銅配線とシリコン基板との間で電流が流れる際に、ロスの少ない良好なオーミック接触特性が得られる。安価な銅を主体とする金属配線を有しているため、大幅なコスト削減が可能であり、配線抵抗とコンタクト抵抗が低いので、セルの直列抵抗を低減でき、変換効率が向上できる。また、シリコン基板上に形成した反射防止膜を併用することにより、キャリア再結合が抑制され、入射光反射が低減されたので、変換効率をさらに向上できる。

30

本発明は、シリコン基板上に上記(a)~(c)の各元素を組み合わせ金属酸化物層を形成し、金属酸化物層上に銅配線を形成するシリコン太陽電池の製造方法であり、また、シリコン基板上に反射防止膜を形成することを含む製造方法である。湿式塗布、化学気相成長法、スパッタ法などの薄膜形成方法を用いることにより、上記の特性に優れた所定の層を積層した電極構造を効率的に製造できる。

【図面の簡単な説明】

40

【0038】

【図1】本発明の太陽電池に関して、シリコン基板上に金属酸化物層、配線が形成された形態を示す図である。

【図2】本発明の太陽電池に関して、金属酸化物層中に金属粒子が分散して形成された形態を示す図である。

【図3】本発明の太陽電池に関して、シリコン基板上に反射防止膜、金属酸化物層、配線が形成された形態を示す図である。

【図4】本発明の太陽電池に関して、シリコン基板上に反射防止膜、金属酸化物層、配線が形成された別の形態を示す図である。

【発明を実施するための形態】

50

【 0 0 3 9 】

以下、本発明の太陽電池とその製造方法について詳細に説明する。

【 0 0 4 0 】

本発明の太陽電池は、シリコン基板上に形成した金属酸化物層に特徴がある。図 1 に、シリコン基板 1 の上に金属酸化物層 1 0 0 が形成され、当該金属酸化物層 1 0 0 の上に銅配線が形成された場合の模式図を示す。これは、銅配線 1 0 とシリコン基板 1 との界面に金属酸化物層 1 0 0 が形成された構造を示したものである。なお、実用に供される太陽電池のシリコン基板は、その上部表面がアルカリ液等によってエッチングされて凹凸状のテクスチャー組織を有するが、本図面ではテクスチャー組織を省略している。

図 1 に示した金属酸化物層 1 0 0 は、シリコン基板 1 の表面上に所定の方法により形成され、(a) チタンまたはマンガンのいずれか 1 種と、(b) バナジウム、ニオブ、タンタル、またはシリコンのいずれか 1 種と、(c) 銅およびニッケルの少なくとも 1 種とを含有する。

金属酸化物層 1 0 0 は、かかる成分を含む酸化物であることにより、シリコン基板 1 と銅配線 1 0 との密着性を高めるとともに、銅配線の銅原子がシリコン基板へ進入するのを抑制する拡散バリア層としての役割を果たし、さらに、界面接触抵抗を低減して変換効率を改善することができる。

【 0 0 4 1 】

金属酸化物層はシリコン基板上に配置されるが、その配置領域は、シリコン基板と銅配線との界面に限定されない。シリコン基板表面の全面にわたって形成されて配置してもよい。金属酸化物層がシリコン基板の表面の全面に存在することによって、シリコン表面におけるキャリア再結合を抑制するとともに、反射防止効果も発現することができる。

【 0 0 4 2 】

シリコン基板上に形成された金属酸化物層については、還元雰囲気中で熱処理を施すことにより、金属酸化物層に含まれる銅またはニッケルが、金属粒子として析出して、金属酸化物層中に微細に分散した形態が得られる。図 2 に、金属酸化物層の内部に銅またはニッケルからなる金属粒子を分散した模式図を示す。

チタンまたはマンガンを含む金属酸化物 1 0 0 の内部に、銅、ニッケルの少なくとも 1 種からなる金属粒子 1 0 1 が微細に分散して存在するので、金属粒子 1 0 1 が良好な導電経路になるとともに、銅配線と金属酸化物層との密着性を高めることができる。また、金属粒子 1 0 1 にニッケルが含まれている場合は、シリコン基板 1 と接する部分にニッケルシリサイドが形成されるので、さらに好適である。

【 0 0 4 3 】

図 3 に、シリコン基板 1 の表面に、開口部を有する反射防止膜 2 0 が形成され、当該反射防止膜 2 0 の開口部内のシリコン基板の上に金属酸化物層 1 0 0 が形成され、当該金属酸化物層 1 0 0 の上に銅配線 1 0 が形成された場合の模式図を示す。反射防止膜は、その一部に開口部を有しており、当該開口部は、銅配線の形状に合わせた形状を有している。

銅配線は、金属酸化物層の上に配置されるが、開口部内の反射防止膜を被覆してもよく、さらには、開口部周囲の反射防止膜上に延在して被覆してもよい。

開口部に配置された金属酸化物層は、シリコン基板 1 と銅配線 1 0 との密着性を高めるとともに、銅配線の銅原子がシリコン基板へ進入するのを抑制する拡散バリア層としての役割を果たし、さらに、界面接触抵抗(コンタクト抵抗とも言う)を低減して変換効率を改善することができる。

【 0 0 4 4 】

金属酸化物層は、開口部以外の反射防止膜の表面に被覆することもできる。図 4 に、シリコン基板 1 の表面に、開口部を有する反射防止膜 2 0 が形成され、当該反射防止膜 2 0 の開口部内のシリコン基板の上および反射防止膜 2 0 の上に、金属酸化物層 1 0 0 が形成され、当該金属酸化物層 1 0 0 の上に銅配線 1 0 が形成された場合の模式図を示す。

金属酸化物層 1 0 0 は、開口部内のシリコン基板の上に配置されるが、開口部内の反射防止膜を被覆してもよく、さらには、開口部周囲の反射防止膜上に延在して被覆してもよ

10

20

30

40

50

い。金属酸化物層 100 は、90%以上の可視光透過率を有するので、反射防止膜の表面の全面に形成しても実用上必要な光電変換効率を達成できる。

【0045】

(シリコン基板)

単結晶シリコン基板にホウ素(B)等のアクセプター型不純物をドーピングしたp型シリコン基板を使用できる。あるいはリン(P)等のドナー型不純物をドーピングしたn型シリコン基板を使用してもよい。

【0046】

(金属酸化物層)

本発明の金属酸化物層は、(a)チタンまたはマンガンのいずれか1種と、(b)バナジウム、ニオブ、タンタルまたはシリコンのいずれか1種と、(c)銅およびニッケルの少なくとも一種と、を含むものである。

これらの元素の組み合わせにより、金属酸化物層は、銅がシリコン基板に拡散するのを抑制するバリア層として機能する。(a)のチタン、マンガンは、主に拡散バリア性に寄与する。(b)のバナジウム、ニオブ、タンタルは、金属酸化物層の導電性に寄与し、シリコンは、下地のシリコン基板との濡れ性に優れており、均一かつ均質な酸化物層の形成に寄与する。(c)の銅、ニッケルは、銅配線との密着性およびシリコン基板との密着性を高めることができ、ピール強度1N/mm以上が得られる。

また、金属酸化物の電子エネルギーバンドギャップが2.5eV以上となるため、可視光透過率を90%以上にすることができる。

【0047】

好ましい元素の組み合わせは、チタンに対してバナジウム、ニオブ、タンタルのいずれかを添加し、マンガンに対してバナジウム、シリコンのいずれかを添加するとよい。さらに好ましい元素の組み合わせは、チタンに対してニオブを添加し、マンガンに対してシリコンを添加するとよい。銅およびニッケルは、どの元素の組み合わせに添加してもよい。

【0048】

金属酸化物層を構成するバナジウム、ニオブ、タンタルは、2原子%以上10原子%以下の含有により、電気抵抗率を1cm以下の低い範囲にできるので、変換効率を増加できる。さらに好ましくは、4原子%以上7原子%以下であり、電気抵抗率を0.1cm以下に低下できる。

金属酸化物層を構成するシリコンは、シリコン基板との密着性を良好にするために、20原子%以上60原子%以下を含むことが好ましい。

【0049】

金属酸化物の組成の一例として、 $(Ti_{1-x-y}Nb_xCu_y)O_{2-z}$ がある。電気抵抗率、拡散バリア性、密着性、可視光透過性の観点からすると、 $x=0.02\sim 0.1$ 、 $y=0.05\sim 0.2$ 、 $z=0\sim 0.05$ の範囲が好適である。さらには、 $x=0.04\sim 0.08$ であれば、電気抵抗率が 10^{-4} cmとなり、 $y=0.08\sim 0.13$ であれば、密着強度の指標であるピール強度が1.5N/mm以上となり、かつ、可視光透過率を90%以上に維持できるので、さらに好適である。 $(Ti_{1-x-y}Nb_xCu_y)O_{2-z}$ において、Nbに代えてVあるいはTaを用いてもよく、Cuに代えてNiを用いてもよい。さらには、CuとNiの元素をともに添加して用いてもよい。いずれも同等の効果が得られる。

【0050】

また、 $(Mn_{1-x-y}Si_xCu_y)O_z$ であっても、同等の効果が得られる。この場合、 $x=0.2\sim 0.6$ 、 $y=0.05\sim 0.2$ 、 $z=1\sim 2$ の範囲が好適である。また、上記と同様に、Cuに代えてNiを用いてもよく、さらには、CuとNiの元素をともに添加して用いてもよく、いずれも同等の効果が得られる。

【0051】

金属酸化物層は、銅あるいはニッケルが金属酸化物中に固溶した状態で用いることができる。銅、ニッケルの配合により、銅配線との金属結合が増加し、ピール強度が1N/mm

10

20

30

40

50

m以上になり、銅配線との密着性を高めることができる。さらに、密着強度を高める必要があれば、熱処理によって金属粒子を還元析出させて分散させる形態とすることもできる。

いずれの場合でも、銅、およびニッケルを合算した濃度は、5原子%以上20原子%以下が好ましく、ピール強度1N/mm以上が得られる。さらに好ましくは、8原子%以上15原子%以下であり、ピール強度を2N/mm以上にすることができる。

5原子%より少ないと、ピール強度が十分でなく、20原子%より大きいと、添加した銅等がシリコン基板に拡散し、銅配線とシリコン基板間の拡散バリア性が損なわれ、また、可視光透過率を90%未満に低下させるので、好ましくない。

金属酸化物層は、平均厚さが10nm以上80nm以下が好ましい。厚さが80nm以下であれば、良好な導電性を示し、銅配線とシリコン基板間で良好なオーミック接触特性が得られる。また、厚さを10nm以上とすることによって拡散バリア性を確保できる。

【0052】

(銅配線)

銅配線は、銅ペーストに混合された銅粒子の焼結により形成されるので、多結晶組織を有する。その空隙体積率は、配線の電気抵抗率を低くするために30%以下が好ましく、5 μ m以下の電気抵抗率が得られる。

銅配線の平均結晶粒径は、0.5 μ m以上3.0 μ m以下が好ましい。平均粒径が3.0 μ mを超えると、線幅60 μ m以下の細かいグリッド線をテクスチャー付きシリコン基板に形成する場合、テクスチャーの凹凸に対して連続的に配線を形成できないので、断線が生じる恐れがある。平均結晶粒径が0.5 μ m未満では、配線厚さを15 μ mとするには多数回の繰り返し印刷と熱処理工程が必要となり効率的でなく、また、銅配線を印刷した後の配線底部に広がり生じる恐れがある。結晶粒の平均粒径は、原料の銅粉末の平均粒子径にほぼ等しいので、それに見合う銅粉末を使用することができる。

銅配線は、配線頂点部における厚さが10 μ m以上80 μ m以下が好ましい。厚さが10 μ mより薄いと、シリコン基板に形成したテクスチャーの凹凸状起伏に対して、配線厚さの均一性が確保できなくなり、銅配線の断線を生じる場合があるので好ましくない。一方で、80 μ mより厚い配線を形成しようとする、銅ペーストの粘性を過度に高める必要があり、スクリーン印刷時のマスク開口部からのペーストの吐出を困難にするので、配線形状の不均一性が確保できなくなるとともに、マスクの寿命を損ねることになり、好ましくない。

【0053】

(反射防止膜)

反射防止膜は、シリコン基板の表面におけるキャリアの再結合を抑制するとともに、入射光の反射を低減してシリコン基板への光の入射量を増加させるものである。窒化ケイ素(SiN)、酸化ケイ素(SiO₂)、酸化アルミニウム(Al₂O₃)などを使用できる。

【0054】

本発明の太陽電池を製造する方法としては、湿式塗布法、化学気相成長法、スパッタ法など公知の薄膜形成方法を用いることができる。

【0055】

(金属酸化物層の形成)

湿式塗布法により金属酸化物層を形成する場合は、原料溶液として、チタン、ニオブ、銅等を成分として含有する有機化合物あるいは金属塩化物を適当な濃度になるように秤量して混合液を作製する。有機化合物の中では特に、アルコキシド系有機化合物が好ましく、テトラボトキシド、エトキシド、イソプロポキシドなどの有機系化合物を使用できる。

【0056】

湿式塗布法による形成方法には、スプレーコーティング法、ディップコーティング法、スピンドコーティング法、スリットコーティング法、インクジェット法などを用いることができる。

10

20

30

40

50

一例として、スリットコーティング法による金属酸化物の形成法について説明する。スリットコーティング法とは、金属製の容器に原料溶液を充填し、容器に不活性ガスを流入して圧力を付加することによって、容器下部に形成したスリット形状の開口部から原料溶液を吐出する方法である。吐出しながら基板を移動させることにより、原料溶液を基板表面全体に薄く均一に塗布できる。また、開口部の形状や寸法を変更したり、吐出圧力をパルス状に変化させて制御することにより、所望の塗布パターンが得られる。

【0057】

シリコン基板上に原料溶液を所定のパターンで塗布した基板は、所定温度で乾燥した後、焼成する熱処理を行い、溶媒を揮発させるとともに、化学反応により酸化物を形成する。乾燥温度は、150 ~ 300 が好ましい。焼成する熱処理温度は、400 ~ 700 が好ましい。熱処理温度が400 より低いと、金属酸化物層に溶液由来の炭素が残存して銅配線との密着性や界面接触抵抗値を劣化させる。700 より高いと、金属酸化物層とシリコン基板との界面反応が生じるので、シリコン基板のpn接合を損ない、発電効率を劣化させる。熱処理時間は、5分以上30分以下が好ましい。特に密着性向上の観点からすると、10分以上20分以下がより好ましい。

10

【0058】

焼成する熱処理時の雰囲気は、酸素を含む雰囲気が好ましく、酸素濃度100ppm以上の酸化雰囲気为好適である。全圧が大気圧の場合ならば100ppm以上の酸素濃度は、100Pa以上の酸素分圧に対応する。100ppmより低いと、酸化が十分に進行しないので、熱処理温度の範囲であっても、溶液由来の炭素が残存して銅配線の密着性を損なう恐れがある。

20

【0059】

(銅配線の形成)

銅粉末に樹脂と溶媒を混合した銅ペーストを用いて、スクリーン印刷法によってシリコン基板上に銅配線を印刷する。印刷後の試料は、150 ~ 250 の温度で乾燥することにより、揮発性の高い溶媒を除去する。その後、第一段階の熱処理として、酸素を含む雰囲気中で350 ~ 600 の温度で焼成(焙焼)することにより、樹脂成分を除去するとともに、銅粒子は酸化銅となる。次いで、第二段階の熱処理として、一酸化炭素、アルコール、あるいは水素を含む雰囲気中で350 ~ 600 の温度で焼成することにより、酸化銅粒子が銅粒子に還元されて銅粒子の焼結が行われる。熱処理温度は、350 より低いと、配線中に樹脂が残存してシリコン基板との密着性が悪化するだけでなく、配線抵抗が高くなる。また、600 より高いと、金属酸化物の拡散バリア性が損なわれて、銅がシリコン基板中に拡散する。よって、焙焼と焼結を行う温度は、350 以上600 以下が好ましい。さらに、焙焼速度を上げるために370 以上とし、拡散バリア性の信頼性を上げるために550 以下とするのが好ましい。第一段階(焙焼)、第二段階(還元焼結)の各熱処理時間は、いずれも1分以上15分以下が好ましい。

30

【0060】

形成された銅配線は、原料の銅粉末粒子を焼結したものとなるので、多結晶組織を有する。各熱処理工程で設定された温度に達するまでの加熱速度を調整することにより、空隙体積率や平均結晶粒径を制御することができる。

40

【0061】

(金属酸化物層内における金属粒子の析出)

金属酸化物層内に銅またはニッケルの金属粒子が析出させたものは、銅配線、金属酸化物層、シリコン基板の密着性が高まるとともに、金属酸化物層が低抵抗化する。そのため、金属酸化物層に対して所定の還元雰囲気中で熱処理を施し、金属酸化物を還元して金属酸化物層内に銅またはニッケルの金属粒子を微細に析出させる。

還元析出させる熱処理温度は、350 以上600 以下が好ましく、ピール強度が1.5N/mm以上となり、密着強度の改善が得られる。350 より低い温度では、還元作用が充分でなく、析出する金属粒子数が少ないため、密着性の向上が少ない。600 より高い温度では、析出した銅、ニッケル等がシリコン基板に拡散する傾向が強まるので

50

、密着性や界面接触抵抗性の点で好ましくない。還元性雰囲気としては、窒素ガスあるいは不活性ガス中に一酸化炭素、アルコールまたは水素を含む雰囲気を使用できる。

【0062】

還元性雰囲気で金属酸化物層内に金属粒子を析出させる熱処理としては、二通りの方法を使用できる。第一は、銅ペーストを印刷する前に所定の熱処理を行い、還元析出させる方法である。

第二は、銅ペーストを印刷して第一段階の熱処理を行い焙焼した後、還元性雰囲気で第二段階の熱処理による焼結処理の際に、15分を超える長時間の熱処理を行うことにより還元析出させる方法である。酸化銅を還元させて銅粒子を焼結させる場合は、短時間(1分程度)の熱処理でも十分に可能であるが、銅配線の下部に位置する金属酸化物層中の銅またはニッケルは、還元ガス成分が到達しにくいことに加えて、金属酸化物層内に強く結合して存在するため、還元析出するのに時間を要するので、酸化銅の還元焼結よりも長い熱処理時間を設定する必要がある。還元析出を含む場合の第二段階の熱処理時間は、15分~30分が好ましい。

10

【0063】

(反射防止膜の形成)

反射防止膜は、気相成長法によりシリコン基板上に形成される。プラズマ化学気相成長法(PECVD)、原子層堆積法(ALD)などを使用できる。その後、銅配線を形成する部分に開口部が形成される。レーザーアブレーション法、フッ酸、リン酸などの酸性溶液による化学エッチング法を使用できる。膜厚は、30~100nmが好ましい。

20

【実施例】

【0064】

以下に実施例を挙げて、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により制限されるものではない。

【0065】

(実施例1)

シリコン基板は、縦156mm×横156mm×厚さ0.2mmの単結晶のp型シリコンウェハを用いた。p型不純物は、ホウ素(B)であり、不純物濃度は、約 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であった。このウェハの上部表面をKOH溶液によってエッチングし、凹凸状のテクスチャー組織を形成した。次いで、上部表面に POCl_3 を塗布した後、高温で熱処理を行い、シリコン中にリン(P)を拡散させてn+領域を形成した。Pの濃度は、最大で約 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった。このようにして、n-p接合を有するシリコン基板を作製した。

30

原料溶液として、Ti系アルコキシド化合物、Nb系アルコキシド化合物、溶剤を含む混合溶液を調製した。スリットコーティング装置を用いて、シリコン基板上に均一に原料溶液塗布した。塗布した基板は、約200℃で乾燥した後、酸素を含む大気圧雰囲気中で、600℃、10分の熱処理により焼成して、 $(\text{Ti}_{1-x-y}\text{Nb}_x\text{Cu}_y)\text{O}_{2-z}$ からなる金属酸化物層を約30nmの厚さに形成した。

次に、平均粒径約1μmの銅粉末、エチルセルロース(バインダー樹脂)、ブチルカルビトールアセテート(溶媒)を混合して、有機ビヒクルが銅粒子に対して10重量%、樹脂が7重量%の銅ペーストを調製した。この銅ペーストを用いて、スクリーン印刷法によりシリコン基板上に銅配線を印刷した。印刷後の試料は、約200℃で乾燥した後、酸素を含む雰囲気中で約370℃、10分で第一段階の熱処理を行って樹脂成分を除去し、次いで、水素を含む雰囲気中で約500℃、5分で第二段階の熱処理を行って銅粒子の焼結を行った。

40

得られた金属酸化物層の組成は、 $(\text{Ti}_{0.82}\text{Nb}_{0.06}\text{Cu}_{0.12})\text{O}_{2-z}$ であった。

【0066】

電気抵抗率、密着性、可視光透過性、拡散バリア性に関して測定を行い評価した。

(電気抵抗率)

50

試験体における銅配線の電気抵抗率は、バス電極の長手方向の中心部と両端部の3か所を直流四探針法を用いて測定した。電気抵抗率を計算する際に用いる配線の断面積は、レーザー顕微鏡を用いて配線の3次元形状を得ることによって算出した。

【0067】

(密着性)

銅配線の密着性は、JIS規格D0202-1988に従って実施した。ナイフによって銅配線の層に等間隔で網目状の切り込みを形成し、10マス×10マスの領域に分断した。その表面にセロハンテープを接着して引き剥がした。

また、密着強度の定量評価は、JIS規格5016-1994に準拠して実施した。銅配線の端部をシリコン基板から引き剥がして引張り試験機の掴み治具に固定し、基板面に対して垂直方向に引っ張った時の引き剥し力(N)を配線幅(mm)で除して密着強度(N/mm)とした。

【0068】

(可視光透過性)

金属酸化物層の可視光透過性は、JIS規格R3106-1998に準拠した方法で測定した。測定に用いた装置は日本分光社製の紫外可視近赤外分光光度計V-670であり、波長領域が紫外、可視、近赤外領域にある190nm~2700nmの各波長における光の透過率を測定した。シリコン基板は透過率が良くないため、この測定では、透過率に優れる石英ガラス基板上に膜厚が約30nmの金属酸化物層を形成した試験体を用いた。透過率の基準値には、金属酸化物層を配置しないで測定した大気的光透過強度を用い、これを100%とした。この試験体の透過率を測定した後に、石英ガラス基板単体を試料として透過率を測定し、前者から後者を算術的に引くことによって金属酸化物層の光透過率を得た。特に、波長が500nmの透過率を可視光透過率と定義した。

【0069】

(拡散バリア性)

金属酸化物層などを形成したシリコン基板を真空中に保持し、500℃で30分間の熱処理を行った後に、シリコン基板の裏面側を研磨して薄くし、二次イオン質量分析器(SIMS)を用いて厚さ方向の組成分布を分析した。シリコン基板中への銅原子の拡散の有無を精密に解析するため、スパッタセクションングをシリコン基板側から行い、逐次SIMS分析を行った。このようにシリコン基板中における銅原子の二次イオン強度を測定することによって、高温長時間の熱処理における銅とシリコンの相互拡散の程度を評価した。

【0070】

実施例1の銅配線の電気抵抗率は $3.2 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ 、銅配線の密着強度は 2.3 N/mm 、金属酸化物層の波長500nmにおける可視光透過率は93%であった。また、500℃で30分の熱処理後において銅原子は検出限度以下であり、CuとSiの相互拡散は見られず、拡散バリア性は良好であった。

また、形成された銅配線は、膜厚が約 $28 \mu \text{m}$ で多結晶組織を有しており、その空隙体積率は約15%であった。空隙体積率は、配線の一部をイオンビームによって加工して断面を露出させ、走査電子顕微鏡を用いて得た断面組織の画像を解析することによって測定した。平均結晶粒径は、約 $1.6 \mu \text{m}$ であった。平均結晶粒径の測定は、走査電子顕微鏡に付属した電子後方散乱パターン(EBSP)観測装置を用いて得た結晶方位分布像を解析することによって行った。

【0071】

(実施例2)

実施例1のn-p接合を有するシリコン基板を用いて、プラズマ化学気相成長法(PECVD)によって基板表面に反射防止用のSiN膜を80nmの厚さで成膜した。その後、銅配線を形成する部分をレーザーアブレーション法によって除去した。

反射防止膜が形成された上記のシリコン基板において、実施例1と同様の条件で、金属酸化物の形成と銅配線の形成を行った。

銅配線の電気抵抗率は $3.3 \mu \text{ cm}$ 、銅配線の密着強度は 1.9 N/mm 、金属酸化物層の波長 500 nm における可視光透過率は 92% であった。また、 500 で 30 分の熱処理後において銅原子は検出限度以下であり、 Cu と Si の相互拡散は見られず、拡散バリア性は良好であった。

【0072】

(実施例3)

実施例1と同様の条件でシリコン基板上に銅、チタン、ニオブからなる金属酸化物層を約 30 nm の厚さに形成した後、窒素に 5% の水素を混合した還元雰囲気中において、雰囲気の圧力を 10^4 Pa 、温度を 500 で 10 分間の熱処理を行った。熱処理後の組織には、チタンとニオブを含有する金属酸化物中に銅粒子が析出していた。銅粒子の平均直径は約 5 nm であった。

10

その後、実施例1に記載の方法で銅配線を形成した。銅配線の電気抵抗率は $3.0 \mu \text{ cm}$ 、銅配線の密着強度は 4.2 N/mm 、金属酸化物層の波長 500 nm における可視光透過率は 90% であった。また、 500 で 30 分の熱処理後において銅原子は検出限度以下であり、 Cu と Si の相互拡散は見られず、拡散バリア性は良好であった。

熱処理後の組織は、集束イオン顕微鏡によって作製した薄片を透過電子顕微鏡によって観察した。析出した銅粒子の平均直径は、透過電子顕微鏡の明視野像に観察された 20 個の銅粒子を解析対象とし、各粒子の最大直径と最少直径を測定してそれらの平均値を算出することによって測定した。

【0073】

20

(実施例4)

実施例1と同様の条件でシリコン基板上に銅、チタン、ニオブからなる金属酸化物層を約 30 nm の厚さに形成した。次の銅配線形成においては、金属酸化物層上に銅ペーストを印刷し、酸化雰囲気において 370 の第一段階の熱処理を施した後、第二段階の熱処理として、窒素に 5% の水素を混合した還元雰囲気中において、雰囲気の圧力を 10^4 Pa 、温度を 500 で 20 分間の熱処理を行った。熱処理後の組織には、銅配線下部のチタンとニオブを含有する金属酸化物中に銅粒子が析出していた。銅粒子の平均直径は約 7 nm であった。

銅配線の電気抵抗率は $2.9 \mu \text{ cm}$ 、銅配線の密着強度は 3.8 N/mm 、金属酸化物層の波長 500 nm における可視光透過率は 91% であった。また、 500 で 30 分の熱処理後において銅原子は検出限度以下であり、 Cu と Si の相互拡散は見られず、拡散バリア性は良好であった。

30

【0074】

(実施例5)

化学気相成長装置により金属酸化物層をシリコン基板上に形成した。原料となる前駆体を約 80 に加熱し、アルゴンガスをキャリアガスとして成膜室に導入した。それと同時に、アルゴンガスをキャリアガスとして少量の水蒸気を成膜室に導入した。成膜室の真空度を約 10^{-4} Pa で行った。アルゴンガス流量を調整することによって、形成される金属酸化物の組成を調整した。シリコン基板を約 300 に維持し、成膜時間を約 20 分で約 30 nm の厚さの金属酸化物層を形成した。

40

その後、金属酸化物を有するシリコン基板において、実施例1と同様の条件で、銅配線を形成した。銅配線の電気抵抗率は $3.0 \mu \text{ cm}$ 、銅配線の密着強度は 2.2 N/mm 、金属酸化物層の波長 500 nm における可視光透過率は 92.5% であった。また、 500 で 30 分の熱処理後において銅原子は検出限度以下であり、 Cu と Si の相互拡散は見られず、拡散バリア性は良好であった。

なお、成膜後の膜厚は、成膜時間に対して直線的に増加し、成膜時間を 1 分、 5 分、 10 分、 15 分、 20 分に対して、それぞれ 1.5 nm 、 7.8 nm 、 16.0 nm 、 26.3 nm 、 30.0 nm であった。

【0075】

(実施例6)

50

高周波マグネトロンスパッタ装置により金属酸化物層をシリコン基板上に形成した。スパッタターゲットには、構成元素の酸化物粉末を適当な比率に混合した焼結体を使用した。スパッタガスには、アルゴン+5体積%酸素の混合ガスを使用した。成膜室の真空度は約 10^{-6} Paであった。スパッタパワーを50Wに設定して、厚さが約30nmの金属酸化物を成膜した。金属酸化物の組成は、焼結体ターゲットの組成を変化して調整した。

その後、実施例1と同様の条件で、銅配線を形成した。銅配線の電気抵抗率は $2.9 \mu\text{cm}$ 、銅配線の密着強度は 3.4 N/mm 、金属酸化物層の波長500nmにおける可視光透過率は92%であった。また、500℃で30分の熱処理後において銅原子は検出限度以下であり、CuとSiの相互拡散は見られず、拡散バリア性は良好であった。

【符号の説明】

【0076】

- 1 シリコン基板
- 10 銅配線
- 100 金属酸化物層
- 20 反射防止膜

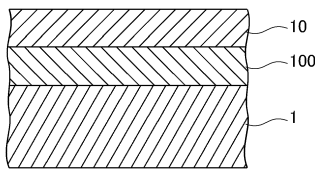
【要約】

【課題】太陽電池として用いるシリコン基板と銅電極配線との間の相互拡散を抑止し、銅配線の密着性を高め、オーミック接触特性を得るための界面層を提供する。

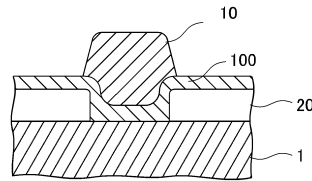
【解決手段】シリコン基板1を有するシリコン太陽電池において、前記シリコン基板上に形成された金属酸化物層100と、前記金属酸化物層上に形成された銅を主体とする配線10と、を備え、前記金属酸化物層は、(a)チタンまたはマンガンのいずれか1種と、(b)バナジウム、ニオブ、タンタルまたはシリコンのいずれか1種と、(c)銅およびニッケルの少なくとも一種とを含む。また、前記金属酸化物層は、銅またはニッケルが金属粒子として金属酸化物層の内部に分散するものを含む。

【選択図】図1

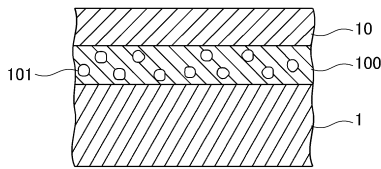
【図1】



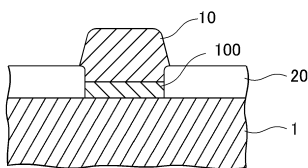
【図4】



【図2】



【図3】



10

20

フロントページの続き

(72)発明者 安藤 大輔

宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内

(72)発明者 ホアン チ ハイ

宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内

審査官 井上 徹

(56)参考文献 国際公開第2013/172362(WO, A1)

特開2012-222171(JP, A)

特開2010-230965(JP, A)

特開2012-227183(JP, A)

特開2010-287791(JP, A)

特開2013-219380(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 31/02 - 31/078、31/18 - 31/20、
51/42 - 51/48

H02S 10/00 - 10/40、30/00 - 50/15、99/00

H01L 21/28 - 21/288、21/44 - 21/445、
29/40 - 29/64

IEEE Xplore

CiNii

Science Direct