

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2013年9月12日(12.09.2013)



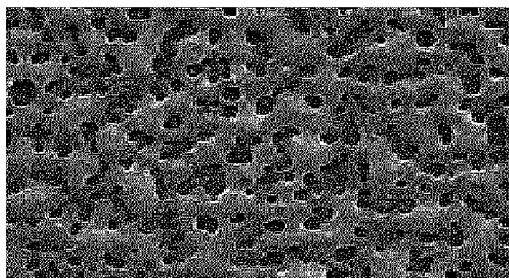
(10) 国際公開番号

WO 2013/133044 A1

- (51) 国際特許分類:  
*H01L 21/20* (2006.01) *H01L 31/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/054489
- (22) 国際出願日: 2013年2月22日(22.02.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2012-049653 2012年3月6日(06.03.2012) JP
- (71) 出願人: 独立行政法人科学技術振興機構(JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県川口市本町四丁目1番8号 Saitama (JP).
- (72) 発明者: 下田 達也 (SHIMODA, Tatsuya); 〒9231211 石川県能美市旭台1-5-0 Ishikawa (JP). 申 仲 ▲ 榮 ▼ (SHEN, Zhongrong); 〒9231245 石川県能美市辰口6-1-2-1 セリオ辰口103 Ishikawa (JP). 増田 貴史 (MASUDA, Takashi); 〒9231211 石川県能美市大口町2-0-2 リトルビレッジ107 Ishikawa (JP).
- (74) 代理人: 河野 広明 (KOUNO, Hiroaki); 〒5300036 大阪府大阪市北区与力町4-8 末広センタービル7F Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: MICROCRYSTALLINE SILICON, MICROCRYSTALLINE-SILICON MANUFACTURING METHOD, AND SOLAR CELL PROVIDED WITH SAID MICROCRYSTALLINE SILICON

(54) 発明の名称: 微結晶シリコン及び微結晶シリコンの製造方法、並びにその微結晶シリコンを備えた太陽電池



(57) Abstract: In one microcrystalline-silicon manufacturing method in the present invention, amorphous silicon containing at least 4 at.% hydrogen is exposed to a laser to form microcrystalline silicon therefrom, said microcrystalline silicon having a textured surface. This makes it possible to provide silicon having a high-haze optical confinement structure that is useful in solar cells and the like and contributes to simplifying the process of manufacturing solar cells and improving the performance thereof.

(57) 要約: 本発明の1つの微結晶シリコンの製造方法は、4 at om%以上の水素を含有するアモルファスシリコンに対して、レーザーを照射して、前記アモルファスシリコンから凹凸形状の表面を備えた微結晶シリコンを形成する。これにより、太陽電池の製造プロセスの簡素化と高性能化に寄与する太陽電池用途等で有効な高ヘイズな光閉じ込め構造を持つシリコンを提供する。



WO 2013/133044 A1

## 明 細 書

発明の名称：

微結晶シリコン及び微結晶シリコンの製造方法、並びにその微結晶シリコンを備えた太陽電池

### 技術分野

[0001] 本発明は、光閉じ込め効果を有する微結晶シリコン及び微結晶シリコンの製造方法、並びにその微結晶シリコンを備えた太陽電池に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、多結晶シリコンや微結晶シリコンに代表されるシリコン層を利用した太陽電池の開発が精力的に行なわれている。太陽電池においては、入射光を効率的に利用するために、いわゆる光閉じ込め構造が一般的に採用されている。従来から、シリコン層を用いた太陽電池においては、太陽電池に入射した光をより有効に利用するために、表面に凹凸構造が形成された透明導電膜又はシリコンが活用される。その一つの代表例は、凹凸構造を備えた透明導電膜である酸化錫（ $\text{SnO}_2$ ）膜である（特許文献1）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開2011-54345号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、従来技術においては、常圧CVD法を用いて、基板（例えば、ガラス基板）上に凹凸形状を備えた酸化錫膜が形成されていた。この常圧CVD法を採用すると、一般的に500℃以上の高温下における処理が行われるため、製造コストが高くなる。一方、これまで、微結晶シリコン層自身が光閉じ込め構造を備えることは困難とされていた。仮に、微結晶シリコン層に対して、直接的に光閉じ込め構造が形成することができるならば、従

来行われていた透明導電膜に対する光閉じ込め構造の形成は不要となる。そうすれば、活用用途が広い、平坦な表面を有する透明導電膜を利用することが可能となるとともに、種々の材料の透明導電膜を選択することが可能となる。

[0005] 本発明は、上述の問題の少なくとも1つを解決することにより、凹凸構造を備えた微結晶シリコンを提供するとともに、代表的には、光閉じ込め構造を持つ微結晶シリコンを備えた太陽電池の実現、及びそのような太陽電池の製造プロセスの簡素化に大きく貢献するものである。

### 課題を解決するための手段

[0006] 本願発明者らの研究と分析によれば、レーザー照射処理によってアモルファスシリコンから微結晶シリコンを製造する場合、アモルファスシリコン中に水素が約2%以上残っている状態でアモルファスシリコンに対してレーザーを照射すると、水素によるシリコンのアブレーションが発生することが知見されている。このアブレーションにより、例えば、アモルファスシリコン層又は微結晶シリコン層の表面が剥がれるという現象が生じるため、これまでは好ましくない条件として発明者らに捉えられてきた。従って、そのようなアブレーションを回避するために、これまでは、レーザー照射処理前に脱水素処理 (dehydrogenation) が行われていた。

[0007] しかしながら、さらに研究と分析を重ねた結果、発明者らは、アモルファスシリコン中の水素の量を適切に管理することにより、そのアブレーションによって形成される微結晶シリコンの表面の凹凸形状が制御可能であることを確認した。また、そのような凹凸形状の表面を持つ微結晶シリコンを、太陽電池に代表されるデバイスに活用できることを発明者らは知見した。本発明は上述の各視点に基づいて創出された。

[0008] 本発明の1つ微結晶シリコンの製造方法は、アモルファスシリコンから微結晶シリコンを製造する方法である。具体的には、この微結晶シリコンの製造方法は、4 atom%以上の水素を含有するアモルファスシリコンに対して、レーザーを照射して、凹凸形状の表面を備えた微結晶シリコンを形成す

るものである。

[0009] 本発明の1つ微結晶シリコンは、表面が複数の凸曲面状と複数のクレータ一状凹形状とを有する。

### 発明の効果

[0010] 本発明の1つ微結晶シリコンの製造方法によれば、例えば、太陽電池における光閉じ込め構造にも適用し得る、特異な凹凸の表面形状を備えた微結晶シリコンを製造することが可能となる。

[0011] また、本発明の1つ微結晶シリコンによれば、例えば、太陽電池における光閉じ込め構造にも適用し得る、特異な凹凸の表面形状を備えた微結晶シリコンを提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0012] [図1]本実施形態における微結晶シリコンの表面形状を示すSEM像である。

[図2]レーザー照射によって得られた微結晶シリコン層表面の凹凸形状を示すSEM像及びAFM像である。

[図3]波長589nmにおける微結晶シリコン層の光透過率を示す図である。

[図4]疑似太陽光における微結晶シリコン層の光伝導度を示す図である。

[図5]各層厚における微結晶シリコン層のレーザー照射前後のRMS粗さの比を示す図である。

[図6]本実施形態における微結晶シリコンからなる層を微結晶シリコン太陽電池の一部の構成として採用した例を示す概略図である。

[図7]本実施形態における微結晶シリコンからなる層をアモルファスシリコン太陽電池の一部の構成として採用した例を示す概略図である。

### 符号の説明

[0013] 10 ガラス基板  
20 透明導電膜  
30, 230 p層又はn層  
40, 240 i層  
50 n層又はp層

60	裏面電極
100	微結晶シリコン太陽電池
200	アモルファスシリコン太陽電池

## 発明を実施するための形態

[0014] 本発明の実施形態である微結晶シリコンを、添付する図面に基づいて詳細に述べる。なお、この説明に際し、全図にわたり、特に言及がない限り、共通する部分には共通する参照符号が付されている。また、図中、本実施形態の要素は必ずしも互いの縮尺を保って記載されるものではない。さらに、各図面を見やすくするために、一部の符号が省略され得る。

[0015] 1. 本実施形態の微結晶シリコンの構成

図1は、本実施形態の微結晶シリコンの表面形状を示すSEM（走査型電子顕微鏡，Scanning Electron Microscope）像である。本実施形態の微結晶シリコンの表面は、図1に示すように、複数の凸曲面状と複数のクレーター状凹形状とを有する。ここで微結晶とは、結晶粒を含む構造をいい、結晶粒径が数nm以上数 $\mu$ m以下のものをいう。

[0016] 2. 本実施形態における微結晶シリコンの製造方法

次に、微結晶シリコンの製造方法を説明する。本実施形態においては、水素を含有するアモルファスシリコンに対して、後述するレーザーが照射される。このレーザーが照射されると、アモルファスシリコンに含有された又はアモルファスシリコンと結合する水素が離脱することによっていわゆるアブレーションが発生する。その結果、図1に示す特異な凹凸形状を表面に備えた微結晶シリコンが形成される。

[0017] ところで、本実施形態のアモルファスシリコンは、シクロペンタシラン、シクロヘキサシラン、シランガス等を出発材料として各種の製造方法により形成され得る。

[0018] 例えば、シクロペンタシラン又はシクロヘキサシランを出発材料とする場合は、まず、基板（例えば、無アルカリガラス又は熔融石英等）上に層状に形成されたシクロペンタシラン及び／又はシクロヘキサシランを溶質とする

溶液層（前駆体層）に対して紫外線を照射することにより、光重合を利用してポリシラン（高次シラン）を作製する。なお、前述の溶液の溶媒には、好適には、シクロオクタン、シクロペンタシラン、又はシクロヘキサシラン等が用いられる。また、基板上の層の形成に際しては、公知のスピンコート法又はインクジェット法が用いられる。その後、ポリシランの層を焼成することによって、アモルファスシリコン層が得られる。なお、最初にポリシランを作製した後に、前述の基板上に層状に該ポリシランの層を形成することも採用し得る他の一態様である。

[0019] 一方、シランガスを出発材料とする場合、アモルファスシリコンは、公知の各種CVD法によって作製される。これらの中で主流のプラズマCVD法では、プラズマにより原料ガスとなるシランガスを分解し、アモルファスシリコン層を基板上に成長させる。

[0020] ここで、本実施形態の表面形状を備える微結晶シリコンを製造するためには、レーザー照射前のアモルファスシリコンが、水素を4 a t o m %以上含有することが好ましい。これは、アモルファスシリコン中の水素含有量が4 a t o m %未満の場合は、形成される微結晶シリコンの表面が凹凸を備えることが極めて困難となるからである。また、アモルファスシリコン中の水素含有量が8 a t o m %以上となることは、より好適な態様である。

[0021] なお、シクロペンタシラン及び／又はシクロヘキサシランを出発材料とするアモルファスシリコンの水素含有量は、アモルファスシリコンの製造過程におけるポリシランの層の焼成温度によって制御することが可能であることが発明者らによって確認されている。シクロペンタシラン及び／又はシクロヘキサシランを出発材料とする場合、その焼成温度が360℃以上600℃以下の範囲内であれば、形成されるアモルファスシリコンの水素含有量を、4 a t o m %以上15 a t o m %以下の範囲とすることが可能となる。

[0022] 本実施形態のレーザーには、エキシマレーザー、グリーンレーザー等を用いることができる。エキシマレーザー及びグリーンレーザーは、瞬間的にアモルファスシリコンが高温になるものの、高温となる時間が極めて短時間で

あるため、該アモルファスシリコンが形成された基板への熱ダメージを極力低減することが可能となる。さらに、エキシマレーザーの影響が及ぶ範囲が表面から数nmであるのに対して、グリーンレーザーの影響が及ぶ範囲は表面から数百nmの深さにまで及ぶため、グリーンレーザーを採用すれば、厚さが数十nmから数百nmまでのいわゆる厚層に対する処理が可能となる。なお、グリーンレーザーを使用する場合は、主として波長515nmにおいて、エネルギー密度0.5J/cm<sup>2</sup>以上1.0J/cm<sup>2</sup>以下の範囲でレーザーを照射することが好ましい。

[0023] <実施例>

以下、上述の実施形態をより詳細に説明するために、実施例をあげて説明するが、上述の実施形態はこれらの例によって限定されるものではない。本実施例においては、上述の実施形態の製造方法に基づき、微結晶シリコンの層（以下、微結晶シリコン層と称する。）を作製した。

[0024] 1. アモルファスシリコン層の作成

まず、シクロオクタンを溶媒とする溶液中のシクロペンタシラン濃度20重量%に対して、波長365nmの紫外線を照射することにより、光重合を利用してポリジヒドロシランを作製した。次に、得られたポリジヒドロシランの層を、石英基板の表面上に、公知のスピンコート法によって形成した。その後、ポリジヒドロシランの層を窒素雰囲気中で、約15分間、400℃で焼成した。その結果、層厚が100nm、水素含有率10atom%のアモルファスシリコン層が得られた。

[0025] 2. 凹凸形状を備える微結晶シリコン層の形成

特異な凹凸形状の表面を備える微結晶シリコンの形成は、上述のアモルファスシリコン層に対してYAGレーザー（グリーンレーザー）を照射することによって実現できた。本実施形態では、Innovavent社製のレーザー照射装置（Solid State Laser Annealing System LAVA 100）を用いてグリーンレーザーの照射が行われた。なお、本実施形態では、主として波長515nmで、そのエネルギー

一密度が、 $0\text{ J/cm}^2$ 以上 $2.0\text{ J/cm}^2$ 以下のグリーンレーザーを照射した。より具体的には、走査方向に少しずつずらしながら、オーバーラップ比80%で間欠照射（パルスショット）することにより、レーザー照射が行われた。

[0026] 3. 実施例の評価

次に、上述の実施例において得られた微結晶シリコン層の物性を、以下の方法によって測定した。

[0027] (1) SEM像及びAFM像による凹凸構造解析

上述のアモルファスシリコン層に対して、グリーンレーザーを、 $0\text{ J/cm}^2$ 以上 $2.0\text{ J/cm}^2$ 以下の範囲のエネルギー密度で照射して、微結晶シリコンの表面の凹凸形状を観察した。なお、得られた微結晶シリコンの表面の凹凸形状は、SEM装置（日立ハイテクフィールドディング製S-4000）及びAFM装置（原子間力顕微鏡 Atomic Force Microscope, セイコーインストルメンツ製SPM-3800）により観察した。

[0028] 図2は、上述の各エネルギー密度のグリーンレーザーを上述のアモルファスシリコン層に照射して得られたアモルファスシリコン層、もしくは微結晶シリコン層の表面の凹凸形状を示すSEM像及びAFM像である。図2の(a)～(h)の各上段の像は、SEM像を示し、各下段の像は、AFM像を示す。また、図2(a)は、エネルギー密度が $0\text{ J/cm}^2$ （照射前）のときの結果であり、図2(b)は、エネルギー密度が $0.3\text{ J/cm}^2$ のときの結果である。また、図2(c)は、エネルギー密度が $0.4\text{ J/cm}^2$ のときの結果であり、図2(d)は、エネルギー密度が $0.5\text{ J/cm}^2$ のときの結果である。また、図2(e)は、エネルギー密度が $0.6\text{ J/cm}^2$ のときの結果であり、図2(f)は、エネルギー密度が $1.0\text{ J/cm}^2$ のときの結果である。さらに、図2(g)は、エネルギー密度が $1.5\text{ J/cm}^2$ のときの結果であり、図2(h)は、エネルギー密度が $2.0\text{ J/cm}^2$ のときの結果である。発明者らによる分析の結果、照射されたレーザーのエネルギー密度が



0.25 J/cm<sup>2</sup>未満では、アモルファスシリコン層に変化はなく、アモルファス状態のままと考えられる状態であることが確認された。また、そのエネルギー密度が0.25 J/cm<sup>2</sup>以上になると、アモルファスシリコンの結晶化が始まるが、そのエネルギー密度が0.3 J/cm<sup>2</sup>未満の場合、その結晶化が不完全な状態であることも判明した。加えて、図2(b)～(c)に示すように、照射されたレーザーのエネルギー密度が0.3 J/cm<sup>2</sup>以上になると、アブレーションが発生した結果、微結晶シリコン層の表面上に複数のクレーター状の穴(凹形状)が観察された。さらに、図2(d)～(h)に示すように、そのエネルギー密度が0.5 J/cm<sup>2</sup>以上になると、結晶化が進むとともに徐々に微結晶シリコン層の表面の形状は変化して、複数の凸曲面状と複数のクレーター状凹形状とからなる凹凸形状が形成されることが確認された。さらに、そのエネルギー密度が0.6 J/cm<sup>2</sup>を超えると、はっきりと、いわば島状の凹凸形状が形成され始め、そのエネルギー密度が2.0 J/cm<sup>2</sup>になると、球状ともいえる突起物が表面上に現れるようになることが分かった。上述のとおり、照射するレーザーのエネルギー密度を高くするにつれて、微結晶シリコン層の表面の穴や突起の大きさや数が増えることが確認された。これは、そのエネルギー密度の上昇に伴い、微結晶シリコン層の表面の空洞化が進んだものと考えられる。

[0029] (2) ヘイズ比

照射するレーザーのエネルギー密度が0 J/cm<sup>2</sup>以上2.0 J/cm<sup>2</sup>以下のグリーンレーザーを照射して得られたアモルファスシリコン層、もしくは微結晶シリコン層のヘイズ比を測定した。本実施例では、ヘイズ比は、日立分光光度計U-4100を用いて可視光(波長380 nm～780 nm)及び疑似太陽光(波長300 nm～2500 nm)におけるヘイズ比が測定された。ヘイズ比の測定結果を表1に示す。

[0030]

[表1]

エネルギー密度 ( $J/cm^2$ )	0	0.3	0.5~0.6	1.8
可視光におけるヘイズ比 (%)	1	2	89	15
太陽光におけるヘイズ比 (%)	1	1	78	12

[0031] 表1より、照射するレーザーのエネルギー密度が $0.5 J/cm^2$ 以上 $0.6 J/cm^2$ 以下であるときに得られた微結晶シリコン層においては、可視光の場合に89%、疑似太陽光の場合に78%のヘイズ比が得られた。加えて、 $0.5 J/cm^2$ 以上 $0.6 J/cm^2$ 以下のエネルギー密度で照射して得られた微結晶シリコン層は、目視においても曇り度が大きく、大半の光が散乱していることが確認された。しかしながら、レーザーのエネルギー密度を $1.8 J/cm^2$ まで大きくすると、ヘイズ比は大きく低下した。従って、 $0.5 J/cm^2$ 以上 $0.6 J/cm^2$ 以下のエネルギー密度で照射すると、少なくとも、可視光に対するヘイズ比が75%以上という極めて良好なヘイズ比が得られることが判明した。

[0032] (3) 光透過率

次に、照射するレーザーのエネルギー密度が $0 J/cm^2$ 以上 $2.0 J/cm^2$ 以下のグリーンレーザーを照射して得られたアモルファスシリコン層、もしくは微結晶シリコン層の光透過率を測定した。本実施例では、光透過率は、ヤーマン製Film Tek-3000を用いて波長589nm（ナトリウムD線）に対する光透過率が測定された。

[0033] 図3は、波長589nmにおける微結晶シリコン層の光透過率を示す図である。図3に示すように、結晶化が開始された状態が観察される、エネルギー密度が $0.25 J/cm^2$ 以上から光透過率が減少し、 $0.5 J/cm^2$ 以上 $1.0 J/cm^2$ 以下のエネルギー密度で照射して得られた微結晶シリコン

層の光透過率が20%以下となることが判明した。特に、エネルギー密度が $0.5 \text{ J/cm}^2$ 照射したときの微結晶シリコン層の光透過率は18%であり、エネルギー密度が $0.6 \text{ J/cm}^2$ で照射したときの微結晶シリコン層の光透過率は、5%であった。従って、 $0.5 \text{ J/cm}^2$ 以上 $0.6 \text{ J/cm}^2$ 以下のエネルギー密度で照射した場合は、その光透過率は、20%以下を実現できることが確認された。一方、照射したレーザーのエネルギー密度をさらに上げていくと、光透過率が再び大きく上昇した。これは、上述のとおり、そのエネルギー密度の上昇に伴い、微結晶シリコン層の表面の空洞化が進んだために生じた現象と考えられる。

[0034] (4) 光伝導度

また、照射するレーザーのエネルギー密度が $0 \text{ J/cm}^2$ 以上 $2.0 \text{ J/cm}^2$ 以下のグリーンレーザーを照射して得られたアモルファスシリコン、もしくは微結晶シリコン層の光伝導度を測定した。本実施例では、光伝導度の測定は、ワコム電創製WXS-50Sを用い、AM (エアマス) 1.5Gの疑似太陽光を $100 \text{ mW/cm}^2$ の強度で照射することにより測定された。

[0035] 図4は、疑似太陽光における微結晶シリコン層の光伝導度を示す図である。図4に示すように、結晶化が開始し、光伝導度の変化が観察される、エネルギー密度が $0.25 \text{ J/cm}^2$ 以上 $0.6 \text{ J/cm}^2$ 以下の範囲においては、光伝導度が上昇した。エネルギー密度が $0.5 \text{ J/cm}^2$ で照射したときの微結晶シリコン層の光伝導度は、 $4.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であり、特に、エネルギー密度が $0.6 \text{ J/cm}^2$ で照射したときの微結晶シリコン層の光伝導度は、 $5.1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ と非常に高い値となった。一方、そのエネルギー密度が $0.6 \text{ J/cm}^2$ を超えると、光伝導度は減少していった。これらの結果から、 $0.5 \text{ J/cm}^2$ 以上 $0.7 \text{ J/cm}^2$ 以下のエネルギー密度で照射して得られた微結晶シリコン層が、高い光伝導度を有することが示された。従って、本実施形態によれば、少なくとも、上述の疑似太陽光における光伝導度が $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上 $1 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 以下であることが確認された一般的な微結晶シリコンを用いたシリコン太陽電池で使用されている

る微結晶シリコンの光電導度は、 $1.3 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 前後であることから、少なくとも $0.5 \text{ J/cm}^2$ 以上 $0.6 \text{ J/cm}^2$ 以下のエネルギー密度でレーザーを照射して得られた本実施例の微結晶シリコン層は、必要十分な光伝導度を有していることが分かった。従って、上述の範囲のエネルギー密度でレーザーを照射して得られた本実施例の微結晶シリコン層は、例えば、太陽電池における発電層や電極層として有効に利用できることが判明した。

[0036] (5) レーザー照射前後の平均二乗平方根 (RMS) 粗さの変化率

さらに、照射するレーザーのエネルギー密度が $0 \text{ J/cm}^2$ 以上 $2.0 \text{ J/cm}^2$ 以下のグリーンレーザーを照射して得られたアモルファスシリコン、もしくは微結晶シリコン層のレーザー照射前後の平均二乗平方根 (RMS: root mean square) 粗さの変化率を測定した。本実施例では、RMS粗さは、層厚が $25 \text{ nm}$ 、 $55 \text{ nm}$ 、 $100 \text{ nm}$ 、及び $145 \text{ nm}$ のアモルファスシリコン、もしくは微結晶シリコン層表面の $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ の領域におけるAFM画像から測定した。

[0037] 図5は、各層厚における微結晶シリコン層のレーザー照射前後のRMS粗さの比を示す図である。上述の各測定結果から導き出される、最適な特性が得られる $0.5 \text{ J/cm}^2$ 以上 $0.6 \text{ J/cm}^2$ 以下のエネルギー密度のレーザー照射による、各層厚の微結晶シリコン薄層のレーザー照射前後のRMS粗さの比は、8以上200以下の範囲であった。なお、 $0.5 \text{ J/cm}^2$ のエネルギー密度のレーザー照射前後における具体的なRMS粗さの比については、層厚が $25 \text{ nm}$ のときに10.5であり、層厚が $55 \text{ nm}$ のときに37.7であり、層厚が $100 \text{ nm}$ のときに129.4であり、層厚が $145 \text{ nm}$ のときに31.2である。また、 $0.6 \text{ J/cm}^2$ のエネルギー密度のレーザー照射前後における具体的なRMSの比については、層厚が $25 \text{ nm}$ のときに8.6であり、層厚が $55 \text{ nm}$ のときに43.6であり、層厚が $100 \text{ nm}$ のときに154.7であり、層厚が $145 \text{ nm}$ のときに45.7である。従って、より好適なRMS粗さの比の範囲は、8以上160以下であることが分かる。

[0038] なお、上述の実施例においては、水素含有量が10 atom%のアモルファスシリコンに対するレーザー照射の例が説明されたが、水素含有量が4 atom%以上であれば、上述の実施例の少なくとも一部の効果が奏され得る。特に、アモルファスシリコン中の水素含有量が8 atom%以上15 atom%以下であれば、上述の実施例とほぼ同様の効果が奏され得る。

[0039] <本発明の応用例>

本実施形態の微結晶シリコンは、代表的には10 nm以上3  $\mu$ m以下の範囲の厚みの層として、例えば、p型、i型、及びn型から選択されるシリコン層の少なくとも1つに用いることが可能である。

[0040] 図6は、本実施形態における微結晶シリコンからなる層を微結晶シリコン太陽電池100の一部の構成として採用した例を示す概略図である。微結晶シリコン太陽電池100は、ガラス基板10上に、ITO又はSnO<sub>2</sub>膜等からなる透明導電膜20、p型又はn型微結晶型シリコンからなるp層又はn層30、本実施形態における微結晶シリコンからなるi層40、n型又はp型微結晶型シリコンからなるn層又はp層50および裏面電極60が、この順で形成されている。このように、本実施形態における微結晶シリコンからなるi層を用いた微結晶シリコン太陽電池は、平らな透明導電膜を使用しながら、光閉じ込め効果の高い構造となる。

[0041] また、図7は、本実施形態における微結晶シリコンからなる層をアモルファスシリコン太陽電池200の一部の構成として採用した例を示す概略図である。アモルファスシリコン太陽電池200は、ガラス基板10上に、透明導電膜20、本実施形態におけるp型又はn型微結晶シリコンからなるp層又はn層230、i型アモルファスシリコンからなるi層240、n型又はp型アモルファスシリコンからなるn層又はp層50、及び裏面電極60が、この順で形成されている。本実施形態における微結晶シリコンからなるp層又はn層を使用したアモルファスシリコン太陽電池も、平らな透明導電膜を使用しながら、光閉じ込め効果の高い構造となる。従って、本実施形態における微結晶シリコンからなる層は、アモルファスシリコン太陽電池用途で

あれば、n型もしくはp型シリコン層（図7における、n層又はp層50）にも適用可能である。

[0042] 上述のとおり、本実施形態によれば、例えば太陽電池に適用可能な、光の散乱が大きく、光閉じ込め効果の高い構造を持つ微結晶シリコンを得ることが可能となる。従って、本実施形態における微結晶シリコンからなる層を太陽電池の一部の層として用いることによって、透明導電膜に対して光閉じ込め構造を形成する必要がなくなる。その結果、製造が容易な平坦な表面を備える透明導電膜を利用できるとともに、種々の材料の透明導電膜の選択が可能となる。従って、本実施形態における微結晶シリコンは、工業性に優れた太陽電池及びその他の半導体装置の提供に大きく貢献するものである。

[0043] 以上述べたとおり、上述の各実施形態の開示は、それらの実施形態の説明のために記載したものであって、本発明を限定するために記載したものではない。加えて、各実施形態の他の組合せを含む本発明の範囲内に存在する変形例もまた、特許請求の範囲に含まれるものである。

## 請求の範囲

- [請求項1] 4 a t o m %以上の水素を含有するアモルファスシリコンに対して、レーザーを照射することにより、前記アモルファスシリコンから凹凸形状の表面を備えた微結晶シリコンを形成する、  
微結晶シリコンの製造方法。
- [請求項2] 前記照射工程において、 $0.5 \text{ J} / \text{cm}^2$ 以上 $0.6 \text{ J} / \text{cm}^2$ 以下の範囲のエネルギー密度を有する主として波長 $515 \text{ nm}$ のレーザーを照射する、  
請求項1に記載の微結晶シリコンの製造方法。
- [請求項3] シクロペンタシラン及びシクロヘキサシランから選択される少なくとも1種が、前記アモルファスシリコンの出発材料として用いられる、  
請求項1または請求項2に記載の微結晶シリコンの製造方法。
- [請求項4] 請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の微結晶シリコンの製造方法によって製造される微結晶シリコンであって、  
前記照射工程前における平均二乗平方根（RMS）粗さに対する前記照射工程後における平均二乗平方根粗さの比率が、8以上160以下である、  
微結晶シリコン。
- [請求項5] 表面が複数の凸曲面状と複数のクレーター状凹形状とを有する、  
微結晶シリコン。
- [請求項6] 可視光に対するヘイズ比が75%以上である、  
請求項4又は請求項5に記載の微結晶シリコン。
- [請求項7] 波長 $589 \text{ nm}$ の透過率が20%以下である、  
請求項4乃至請求項6のいずれか1項に記載の微結晶シリコン。
- [請求項8] 照射強度 $100 \text{ nW} / \text{cm}^2$ の疑似太陽光のAM1.5Gのスペクトルにおける光伝導度が、 $1 \times 10^{-4} \text{ S} / \text{cm}$ 以上 $1 \times 10^{-1} \text{ S} / \text{cm}$ 以下である、

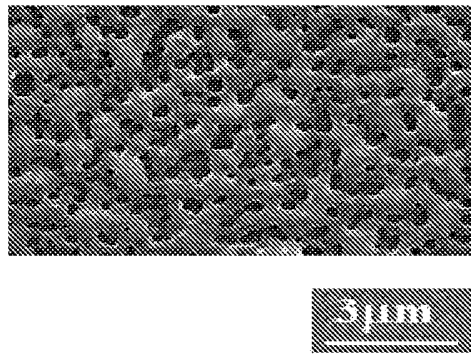
請求項 4 乃至請求項 7 のいずれか 1 項に記載の微結晶シリコン。

[請求項 9]

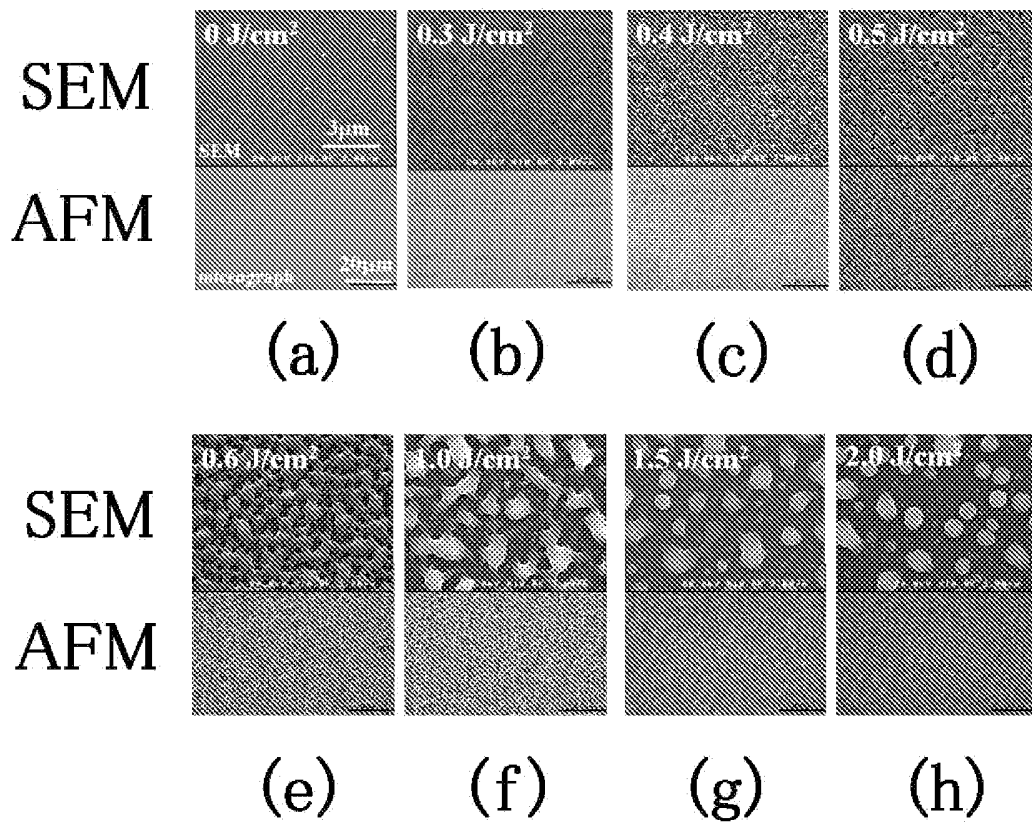
請求項 4 乃至請求項 8 のいずれか 1 項に記載の微結晶シリコンを、  
p 型、 i 型、 及び n 型から選択されるシリコン層の少なくとも 1 つに  
用いた、  
太陽電池。



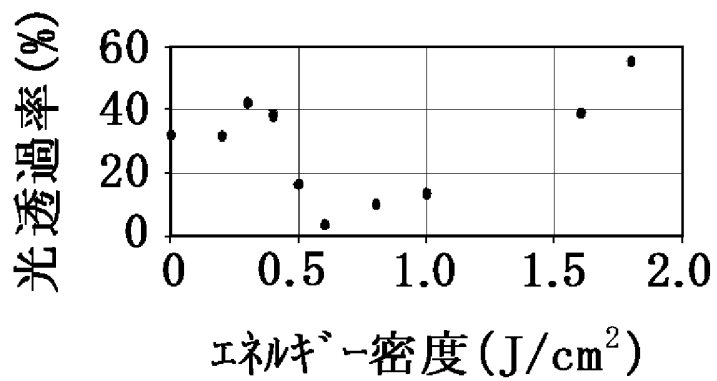
[図1]



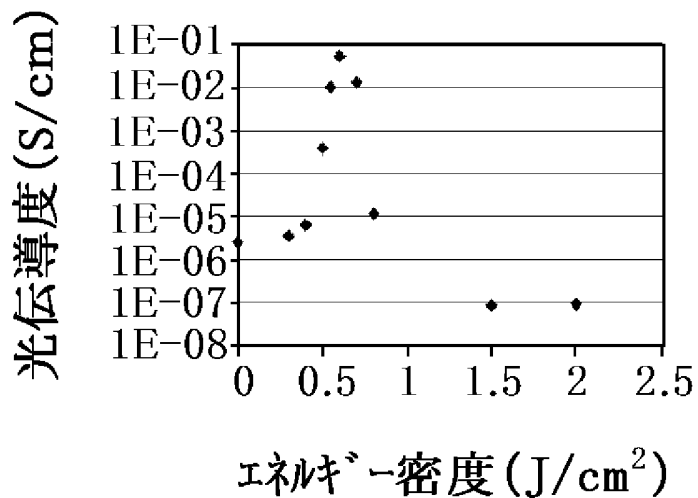
[図2]



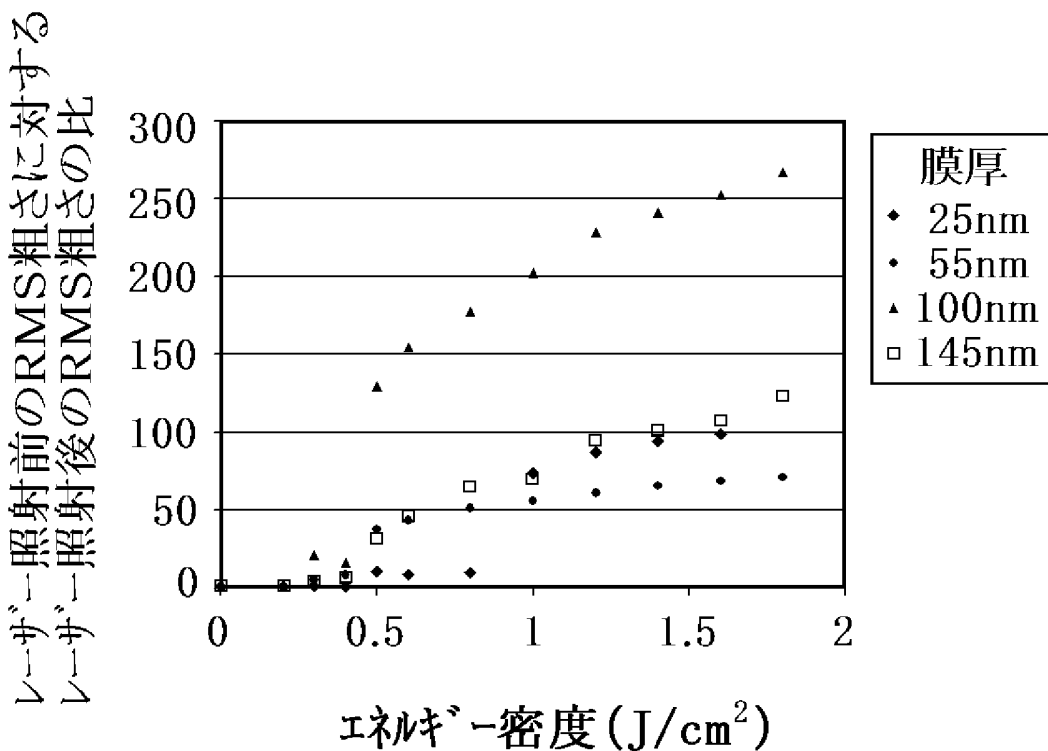
[図3]



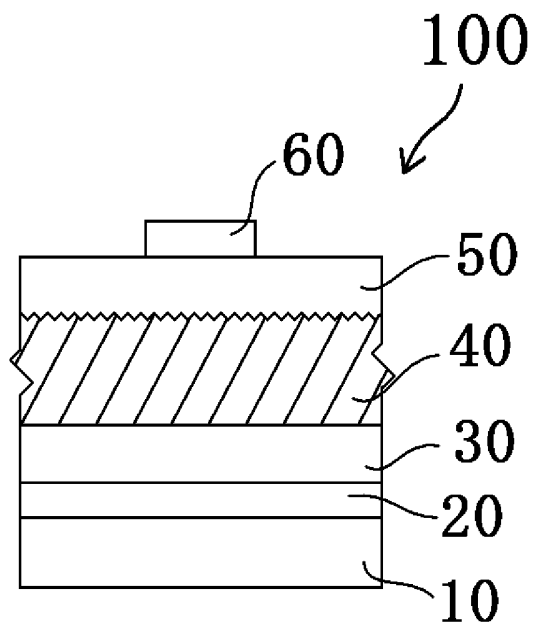
[図4]



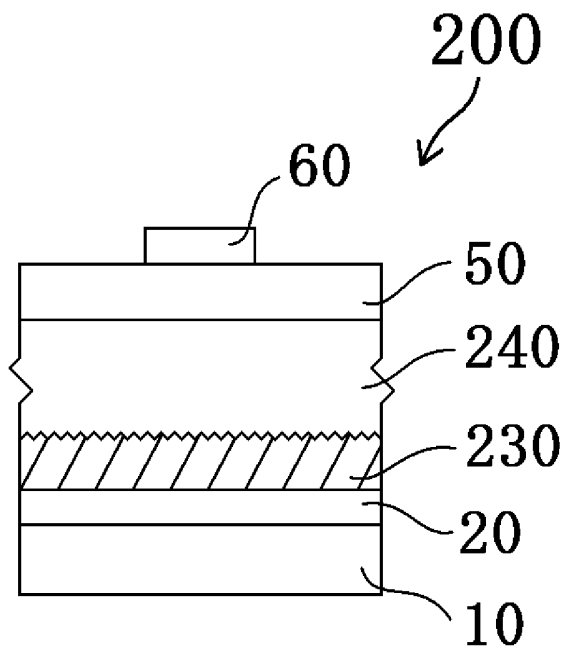
[図5]



[図6]



[図7]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/054489

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/20(2006.01) i, H01L31/04(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/20, H01L31/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 5-129639 A (Mitsubishi Electric Corp.), 25 May 1993 (25.05.1993), paragraphs [0015] to [0020]; fig. 1 (Family: none)	1-9
Y	JP 2000-232234 A (Kaneka Corp.), 22 August 2000 (22.08.2000), paragraphs [0025] to [0026] (Family: none)	1-9
Y	JP 2006-261182 A (Hitachi Cable, Ltd.), 28 September 2006 (28.09.2006), paragraph [0012] (Family: none)	1-9

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
02 April, 2013 (02.04.13)Date of mailing of the international search report  
09 April, 2013 (09.04.13)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/054489

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-87846 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 18 March 2004 (18.03.2004), paragraph [0016] (Family: none)	1-9
Y	JP 2001-274433 A (The Japan Steel Works, Ltd.), 05 October 2001 (05.10.2001), paragraph [0013] (Family: none)	1-9
A	JP 2005-64134 A (Hitachi Cable, Ltd.), 10 March 2005 (10.03.2005), entire text (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L21/20(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L21/20, H01L31/04		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 5-129639 A (三菱電機株式会社) 1993.05.25, [0015]-[0020], [図1] (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2000-232234 A (鐘淵化学工業株式会社) 2000.08.22, [0025]-[0026] (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2006-261182 A (日立電線株式会社) 2006.09.28, [0012] (ファミリーなし)	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 02.04.2013	国際調査報告の発送日 09.04.2013	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 河合 俊英 電話番号 03-3581-1101 内線 3516	5 F 3238

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2004-87846 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2004.03.18, [0016] (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2001-274433 A (株式会社日本製鋼所) 2001.10.05, [0013] (フ ァミリーなし)	1-9
A	JP 2005-64134 A (日立電線株式会社) 2005.03.10, 全文 (ファミリ ーなし)	1-9