

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4998923号
(P4998923)

(45) 発行日 平成24年8月15日(2012.8.15)

(24) 登録日 平成24年5月25日(2012.5.25)

(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 13 (全 17 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2007-208729 (P2007-208729) (22) 出願日 平成19年8月10日(2007.8.10) (65) 公開番号 特開2008-66719 (P2008-66719A) (43) 公開日 平成20年3月21日(2008.3.21) 審査請求日 平成22年8月9日(2010.8.9) (31) 優先権主張番号 特願2006-217948 (P2006-217948) (32) 優先日 平成18年8月10日(2006.8.10) (33) 優先権主張国 日本国(JP)</p> <p>(出願人による申告)平成18年度、科学技術振興機構(文部科学省)委託研究(戦略的創造研究推進事業)、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願</p>	<p>(73) 特許権者 504171134 国立大学法人 筑波大学 茨城県つくば市天王台一丁目1番1 (74) 代理人 100107191 弁理士 長濱 範明 (72) 発明者 末益 崇 茨城県つくば市天王台一丁目1番1 国立 大学法人筑波大学内</p> <p>審査官 井上 徹</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコンベースの高効率太陽電池およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも一方の表面がSiである基板と、
 前記基板のSi表面のうちの1つの表面上に配置されている、エピタキシャル成長により形成されたBa原子とSi原子とを含有するn型BaSi₂層と、
 前記n型BaSi₂層上に配置されている周期表13~15族に属する少なくとも1種の不純物原子とBa原子とSi原子とを含有するn⁺型BaSi₂層と、
 前記n⁺型BaSi₂層上に配置されている上部電極と、
 前記基板の一方の表面上に配置されている下部電極と、
 を備えることを特徴とするシリコンベースの高効率太陽電池。

10

【請求項2】

前記n型BaSi₂層と該n型BaSi₂層が配置されているSi表面との間に、周期表9~10族に属する少なくとも1種の金属原子とSi原子とを含有する金属シリサイド層をさらに備えることを特徴とする請求項1に記載のシリコンベースの高効率太陽電池。

【請求項3】

前記下部電極が前記金属シリサイド層の一方の表面上に配置されていることを特徴とする請求項2に記載のシリコンベースの高効率太陽電池。

【請求項4】

前記金属シリサイド層がCo原子とSi原子とを含有するCoSi₂層であることを特徴とする請求項2または3に記載のシリコンベースの高効率太陽電池。

20

【請求項 5】

前記 n 型 BaSi₂ 層および / または前記 n⁺ 型 BaSi₂ 層がさらに Sr 原子、Ca 原子および Mg 原子からなる群から選択される少なくとも 1 種のアルカリ土類金属原子を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のうちのいずれか一項に記載のシリコンベースの高効率太陽電池。

【請求項 6】

前記 n 型 BaSi₂ 層の厚みが 0.2 ~ 1.0 μm であり、前記 n⁺ 型 BaSi₂ 層の厚みが 0.01 ~ 0.1 μm であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のうちのいずれか一項に記載のシリコンベースの高効率太陽電池。

【請求項 7】

少なくとも一方の表面が Si である基板の Si 表面のうちの 1 つの表面に Ba 原子を導入して Si 原子と Ba 原子とを反応させてエピタキシャル成長により n 型 BaSi₂ 層を形成する工程と、

前記 n 型 BaSi₂ 層の表面に周期表 13 ~ 15 族に属する少なくとも 1 種の不純物原子と Ba 原子と Si 原子とを反応させて n⁺ 型 BaSi₂ 層を形成する工程と、

前記基板の一方の表面に下部電極を形成する工程と、

前記 n⁺ 型 BaSi₂ 層の表面に上部電極を形成する工程と、

を含むことを特徴とするシリコンベースの高効率太陽電池の製造方法。

【請求項 8】

前記 n 型 BaSi₂ 層を形成する工程において、前記基板の Si 表面のうちの 1 つの表面に Ba 原子を導入して Si 原子と Ba 原子とを反応させてエピタキシャル成長により n 型 BaSi₂ 極薄層を形成した後、さらに前記 n 型 BaSi₂ 極薄層上で Ba 原子と Si 原子とを反応させてエピタキシャル成長により前記 n 型 BaSi₂ 層を形成することを特徴とする請求項 7 に記載のシリコンベースの高効率太陽電池の製造方法。

【請求項 9】

少なくとも一方の表面が Si である基板の Si 表面のうちの 1 つの表面に周期表 9 ~ 10 族に属する金属原子を導入して Si 原子と前記金属原子とを反応させて金属シリサイド層を形成する工程と、

前記金属シリサイド層の表面に Si 極薄層を形成する工程と、

前記 Si 極薄層に Ba 原子を導入して Ba 原子と Si 原子とを反応させてエピタキシャル成長により n 型 BaSi₂ 層を形成する工程と、

前記 n 型 BaSi₂ 層の表面に周期表 13 ~ 15 族に属する少なくとも 1 種の不純物原子と Ba 原子と Si 原子とを反応させて n⁺ 型 BaSi₂ 層を形成する工程と、

前記金属シリサイド層の一方の表面または前記基板の一方の表面に下部電極を形成する工程と、

前記 n⁺ 型 BaSi₂ 層の表面に上部電極を形成する工程と、

を含むことを特徴とするシリコンベースの高効率太陽電池の製造方法。

【請求項 10】

前記 n 型 BaSi₂ 層を形成する工程において、前記 Si 極薄層に Ba 原子を導入して Si 原子と Ba 原子とを反応させてエピタキシャル成長により n 型 BaSi₂ 極薄層を形成した後、さらに前記 n 型 BaSi₂ 極薄層上で Ba 原子と Si 原子とを反応させてエピタキシャル成長により前記 BaSi₂ 層を形成することを特徴とする請求項 9 に記載のシリコンベースの高効率太陽電池の製造方法。

【請求項 11】

前記 n 型 BaSi₂ 層を形成する工程においてエピタキシャル成長させる際に、さらに Sr 原子、Ca 原子および Mg 原子からなる群から選択される少なくとも 1 種のアルカリ土類金属原子を反応させることを特徴とする請求項 8 または 10 に記載のシリコンベースの高効率太陽電池の製造方法。

【請求項 12】

前記 n⁺ 型 BaSi₂ 層を形成する工程においてエピタキシャル成長させる際に、さら

10

20

30

40

50

に Sr 原子、Ca 原子および Mg 原子からなる群から選択される少なくとも 1 種のアルカリ土類金属原子を反応させることを特徴とする請求項 7 ~ 11 のうちのいずれか一項に記載のシリコンベースの高効率太陽電池の製造方法。

【請求項 13】

前記 n 型 BaSi₂ 層の厚みが 0.2 ~ 1.0 μm であり、前記 n⁺ 型 BaSi₂ 層の厚みが 0.01 ~ 0.1 μm であることを特徴とする請求項 7 ~ 12 のうちのいずれか一項に記載のシリコンベースの高効率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、シリコンベースの高効率太陽電池およびその製造方法に関し、より詳しくは、BaSi₂ 系半導体を用いたシリコンベースの高効率太陽電池およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来の太陽電池の 95% 以上は Si 素材の半導体を用いられている。しかしながら、Si 半導体は禁制帯幅が 1.1 eV であり、従来の太陽電池では十分なエネルギー変換効率を得られていない。また、Si 半導体は光吸収係数が小さく、十分な光吸収効率を得るためには 100 μm 以上の厚みが必要であり、太陽電池の薄型化には不向きであった。

【0003】

太陽電池のエネルギー変換効率を向上させるためにシリコンベースの半導体の禁制帯幅を拡げることが試みられている。特開 2005 - 294810 号公報（特許文献 1）には、BaSi₂ に Sr 原子、Ca 原子、Mg 原子などのアルカリ土類金属原子をドーブした混晶半導体薄膜が開示されている。特に、アルカリ土類金属原子として Sr 原子をドーブした混晶半導体薄膜は光吸収係数が大きく、禁制帯幅が約 1.4 eV であることが開示されている。

【特許文献 1】 2005 - 294810 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、薄型でエネルギー変換効率が高いシリコンベースの太陽電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、BaSi₂ 系半導体に特定の原子をドーブすることにより BaSi₂ 系半導体の電子密度を高めることができ、その結果、この高電子密度の BaSi₂ 系半導体を備える太陽電池が高いエネルギー変換効率を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

すなわち、本発明のシリコンベースの高効率太陽電池は、少なくとも一方の表面が Si である基板と、前記基板の Si 表面のうちの 1 つの表面上に配置されている、エピタキシャル成長により形成された Ba 原子と Si 原子とを含有する n 型 BaSi₂ 層と、前記 n 型 BaSi₂ 層上に配置されている周期表 13 ~ 15 族に属する少なくとも 1 種の不純物原子と Ba 原子と Si 原子とを含有する n⁺ 型 BaSi₂ 層と、前記 n⁺ 型 BaSi₂ 層上に配置されている上部電極と、前記基板の一方の表面上に配置されている下部電極と、を備えることを特徴とするものである。

【0007】

本発明のシリコンベースの高効率太陽電池は、前記 n 型 BaSi₂ 層と該 n 型 BaSi₂ 層が配置されている Si 表面との間に、周期表 9 ~ 10 族に属する少なくとも 1 種の金属原子と Si 原子とを含有する金属シリサイド層をさらに備えることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0008】

前記下部電極は前記金属シリサイド層の一方の表面上に配置されていることが好ましい。前記金属シリサイド層はC o原子とS i原子とを含有するC o S i₂層であることが好ましい。

【0009】

前記n型B a S i₂層および/または前記n⁺型B a S i₂層はさらにS r原子、C a原子およびM g原子からなる群から選択される少なくとも1種のアルカリ土類金属原子を含むことが好ましい。

【0010】

前記n型B a S i₂層の厚みは0.2~1.0μmであることが好ましく、前記n⁺型B a S i₂層の厚みは0.01~0.1μmであることが好ましい。

10

【0011】

本発明のシリコンベースの高効率太陽電池の第一の製造方法は、少なくとも一方の表面がS iである基板のS i表面のうちの1つの表面にB a原子を導入してS i原子とB a原子とを反応させてエピタキシャル成長によりn型B a S i₂層を形成する工程と、前記n型B a S i₂層の表面に周期表13~15族に属する少なくとも1種の不純物原子とB a原子とS i原子とを反応させてn⁺型B a S i₂層を形成する工程と、前記基板の一方の表面に下部電極を形成する工程と、前記n⁺型B a S i₂層の表面に上部電極を形成する工程と、を含むことを特徴とするものである。

【0012】

20

前記第一の製造方法では、前記n型B a S i₂層を形成する工程において、前記基板のS i表面のうちの1つの表面にB a原子を導入してS i原子とB a原子とを反応させてエピタキシャル成長によりn型B a S i₂極薄層を形成した後、さらに前記n型B a S i₂極薄層上でB a原子とS i原子とを反応させてエピタキシャル成長により前記n型B a S i₂層を形成することが好ましい。

【0013】

本発明のシリコンベースの高効率太陽電池の第二の製造方法は、少なくとも一方の表面がS iである基板のS i表面のうちの1つの表面に周期表9~10族に属する金属原子を導入してS i原子と前記金属原子とを反応させて金属シリサイド層を形成する工程と、前記金属シリサイド層の表面にS i極薄層を形成する工程と、前記S i極薄層にB a原子を導入してB a原子とS i原子とを反応させてエピタキシャル成長によりn型B a S i₂層を形成する工程と、前記n型B a S i₂層の表面に周期表13~15族に属する少なくとも1種の不純物原子とB a原子とS i原子とを反応させてn⁺型B a S i₂層を形成する工程と、前記金属シリサイド層の一方の表面または前記基板の一方の表面に下部電極を形成する工程と、前記n⁺型B a S i₂層の表面に上部電極を形成する工程と、を含むことを特徴とするものである。

30

【0014】

前記第二の製造方法では、前記n型B a S i₂層を形成する工程において、前記S i極薄層にB a原子を導入してS i原子とB a原子とを反応させてエピタキシャル成長によりn型B a S i₂極薄層を形成した後、さらに前記n型B a S i₂極薄層上でB a原子とS i原子とを反応させてエピタキシャル成長により前記B a S i₂層を形成することが好ましい。

40

【0015】

前記第一および第二の製造方法の前記n型B a S i₂層を形成する工程においてエピタキシャル成長させる際に、さらにS r原子、C a原子およびM g原子からなる群から選択される少なくとも1種のアルカリ土類金属原子を反応させることが好ましい。

【0016】

前記第一および第二の製造方法の前記n⁺型B a S i₂層を形成する工程においてエピタキシャル成長させる際に、さらにS r原子、C a原子およびM g原子からなる群から選択される少なくとも1種のアルカリ土類金属原子を反応させることが好ましい。

50

【0017】

前記第一および第二の製造方法において、前記n型BaSi₂層の厚みを0.2~1.0 μmにすることが好ましく、前記n⁺型BaSi₂層の厚みを0.01~0.1 μmにすることが好ましい。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、電子密度の高いBaSi₂系n⁺型半導体を形成することができ、薄型でエネルギー変換効率が高いシリコンベースの太陽電池を得ることが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下、図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、以下の説明および図面中、同一または相当する要素には同一の符号を付し、重複する説明は省略する。

【0020】

まず、本発明のシリコンベースの高効率太陽電池について説明する。本発明のシリコンベースの高効率太陽電池は、図1および図2に示すように、少なくとも一方の表面がSiである基板1(Si表面は図示なし。他の図面も同様。)と、前記基板1のSi表面のうちの1つの表面上に配置されている、エピタキシャル成長により形成されたBa原子とSi原子とを含有するn型BaSi₂層2と、前記n型BaSi₂層2上に配置されている周期表13~15族に属する少なくとも1種の不純物原子とBa原子とSi原子とを含有するn⁺型BaSi₂層3と、前記n⁺型BaSi₂層3上に配置されている上部電極6と、前記基板1の一方の表面上に配置されている下部電極5と、を備えることを特徴とするものである。前記下部電極5は、図1に示すように、前記基板1のn型BaSi₂層2が配置されている面と反対側の表面上に配置されていてもよいし、図2に示すように、前記基板1のn型BaSi₂層2が配置されている表面上に配置されていてもよい。

【0021】

なお、本発明において、「n型」の半導体とは電子密度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 未満のものを意味し、「n⁺型」の半導体とは電子密度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上のものを意味する。

【0022】

また、本発明のシリコンベースの高効率太陽電池は、図3および図4に示すように、前記n型BaSi₂層2とこのn型BaSi₂層2が配置されているSi表面との間に、周期表9~10族に属する少なくとも1種の金属原子とSi原子とを含有する金属シリサイド層4をさらに備えることが好ましい。前記n型BaSi₂層2を前記金属シリサイド層4上に形成すると結晶品質のよいn型BaSi₂層2が形成でき、金属シリサイドの仕事関数とBaSi₂の電子親和力の差が大きいため、開放電圧が大きな太陽電池を得ることができる。

【0023】

また、下部電極5は前記金属シリサイド層4の一方の表面上または前記基板1の一方の表面上に配置される。具体的には、下部電極5は、前記基板1の金属シリサイド層4が配置されている面と反対側の表面上に配置されていてもよいし(図3)、前記基板1の金属シリサイド層4が配置されている表面上に配置されていてもよい(図面なし)。また、前記金属シリサイド層4のn型BaSi₂層2が配置されている表面上に配置されていてもよいし(図4)、前記金属シリサイド層4のn型BaSi₂層2が配置されている面と反対側の表面上に配置されていてもよい(図面なし)。これらのうち、電極との接触抵抗を含めた太陽電池の全体の直接抵抗の低減の観点から、下部電極5は前記金属シリサイド層4の一方の表面上に配置されていることが好ましい。

【0024】

本発明のシリコンベースの高効率太陽電池は例えば以下の方法により製造できる。図5には下記製造方法の各工程終了時に得られる太陽電池材料または太陽電池の断面図を示す

10

20

30

40

50

【0025】

本発明のシリコンベースの高効率太陽電池の第一の製造方法では、先ず、少なくとも一方の表面がSiである基板1のSi表面のうちの1つの表面にBa原子を導入する。前記基板1は、全体がSiであってもよいが、経済的な観点からガラス基板などの安価な基材の表面にSi層を形成した基板が好ましい。また、前記Ba原子が導入されるSi表面は、結晶品質のよいn型BaSi₂層2が形成できる点でSi(111)表面であることがより好ましい。ガラス基板などの基材の表面にSi(111)層を形成する方法としては、Oliver Nast and Stuart R. Wenham, Journal of Applied Physics, Vol. 88, 124 (2000)に記載の方法が挙げられる。導入されたBa原子は前記Si表面近傍のSi原子と反応してn型BaSi₂極薄層を形成する。このn型BaSi₂極薄層の厚みは通常10~20nmである。

10

【0026】

Ba原子の導入方法としては、従来公知の原子導入方法を採用できるが、液相エピタキシー法、気相エピタキシー法、分子線エピタキシー法などの従来公知のエピタキシー法が好ましい。これらのうち、400~600に加熱した基板1のSi表面にBa原子を超高真空下(好ましくは0.001~0.01MPa)で蒸着させ、Ba原子とSi原子とを反応させてエピタキシャル成長させる方法(熱反応堆積エピタキシー法(RDE法))がより好ましい。この方法により格子欠陥の少ない結晶を得ることができる。Ba原子の蒸着速度は1~2nm/分であることが好ましい。

20

【0027】

第一の製造方法では、前記n型BaSi₂極薄層をそのままn型BaSi₂層2として使用してもよいし、前記n型BaSi₂極薄層上でSi原子とBa原子とを反応させてエピタキシャル成長により厚肉のn型BaSi₂層2を形成してもよい。前記n型BaSi₂層2の厚みは0.2~1.0μmであることが好ましい。n型BaSi₂層2の厚みが上記下限未満になると太陽光を十分に吸収できない傾向にある。他方、上記上限を超えるとn型BaSi₂層に内蔵電場の無い中性領域が存在するため、光照射によって生じた電子・正孔対の大部分が再結合により消滅してしまう傾向にある。

【0028】

エピタキシャル成長させる方法としては、液相エピタキシー法、気相エピタキシー法、分子線エピタキシー法などの従来公知のエピタキシー法が挙げられる。これらのうち、超高真空下(好ましくは0.001~0.01MPa)で、400~600に加熱した前記n型BaSi₂極薄層に直接Ba原子とSi原子とを同時に照射して蒸着させ、Ba原子とSi原子とを反応させる方法(分子線エピタキシー法(MBE法))が好ましい。この方法により格子欠陥の少ない結晶を得ることができる。各原子の蒸着速度比(Ba:Si)は1.0~2.0nm/分:0.5~1.0nm/分であることが好ましい。

30

【0029】

また、第一の製造方法では、前記n型BaSi₂層2にSr原子、Ca原子およびMg原子からなる群から選択される少なくとも1種のアルカリ土類金属原子を含有させることが好ましい。前記n型BaSi₂層2に前記アルカリ土類金属原子を含有させるとn型BaSi₂層2の禁制帯幅を拡大させることができ、光電変換効率に優れた太陽電池を得ることができる。

40

【0030】

また、前記n型BaSi₂層2中のBa原子1molに対する前記アルカリ土類金属原子の含有量は約1molであることが好ましい。前記アルカリ土類金属原子の含有量が上記下限未満になると禁制帯幅が太陽電池としてふさわしい値(1.4eV)にまで拡大しない傾向にある。他方、上記上限を超えるとn型BaSi₂層2の結晶品質が低下する傾向にある。

【0031】

50

前記 n 型 $BaSi_2$ 層 2 に前記アルカリ土類金属原子を含有させる方法としては、例えば、エピタキシャル成長させる際に Ba 原子および Si 原子に加えて前記アルカリ土類金属原子を同時に照射して蒸着させ、 Ba 原子と Si 原子と前記アルカリ土類金属原子とを反応させてエピタキシャル成長させる方法が挙げられる。各原子の蒸着速度比 ($Ba : Si : \text{アルカリ土類金属}$) は $1.0 \sim 2.0 \text{ nm/分} : 0.5 \sim 1.0 \text{ nm/分} : 1.0 \sim 2.0 \text{ nm/分}$ であることが好ましい。

【0032】

図 5 (a) は、このようにして得られた n 型 $BaSi_2$ 層 2 を基板 1 の Si 表面上に備える太陽電池材料の断面図である。

【0033】

次に、この n 型 $BaSi_2$ 層 2 の表面に周期表 13 ~ 15 族に属する少なくとも 1 種の不純物原子と Ba 原子と Si 原子とを反応させて n^+ 型 $BaSi_2$ 層 3 を形成する。 $BaSi_2$ 層に前記不純物原子をドーピングすることにより、より電子密度の高い n^+ 型 $BaSi_2$ 層 3 を形成することができ、電極と太陽電池の接触抵抗が小さいため、直列抵抗による光電変換効率の低下を抑制した太陽電池を得ることができる。また、この観点から Sb 原子、 Ga 原子をドーピングすることが好ましい。

【0034】

前記 n^+ 型 $BaSi_2$ 層 3 中の Si 原子 1 mol に対する前記不純物原子の含有量は $0.1 \sim 3 \text{ mmol}$ であることが好ましく、 $1 \sim 3 \text{ mmol}$ であることがより好ましい。不純物原子の含有量が上記下限未満になると電極と太陽電池の接触抵抗が大きくなる傾向にある。他方、上記上限を超えると n^+ 型 $BaSi_2$ 層の結晶品質が低下する傾向にある。

【0035】

前記 n^+ 型 $BaSi_2$ 層 3 の厚みは $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ であることが好ましい。 n^+ 型 $BaSi_2$ 層 3 の厚みが上記下限未満になると電極と太陽電池の接触抵抗が大きくなる傾向にある。他方、上記上限を超えると太陽電池表面で太陽光が反射され、光電変換効率が低下する傾向にある。

【0036】

前記不純物原子をドーピングする方法としては、前記 n 型 $BaSi_2$ 層 2 の表面に周期表 13 ~ 15 族に属する少なくとも 1 種の不純物原子と Ba 原子と Si 原子とを蒸着させる方法が挙げられる。特に、超高真空下 (好ましくは $0.001 \sim 0.01 \text{ mPa}$) で、 $400 \sim 600$ に加熱した前記 n 型 $BaSi_2$ 層 2 に Ba 原子と Si 原子と前記不純物原子とを直接、同時に照射して蒸着させ、 Ba 原子と Si 原子と前記不純物原子とを反応させる方法が好ましい。この方法により格子欠陥の少ない結晶を得ることができる。各原子の蒸着速度比 ($Ba : Si : \text{不純物}$) は $1.0 \sim 2.0 \text{ nm/分} : 0.5 \sim 1.0 \text{ nm/分} : 0.0001 \sim 0.001 \text{ nm/分}$ であることが好ましい。

【0037】

また、第一の製造方法では、前記 n^+ 型 $BaSi_2$ 層 3 に Sr 原子、 Ca 原子および Mg 原子からなる群から選択される少なくとも 1 種のアルカリ土類金属原子を含有させることが好ましい。前記 n^+ 型 $BaSi_2$ 層 3 に前記アルカリ土類金属原子を含有させると n^+ 型 $BaSi_2$ 層 3 の禁制帯幅を拡大させることができ、光電変換効率に優れた太陽電池を得ることができる。

【0038】

また、前記 n^+ 型 $BaSi_2$ 層 3 中の Ba 原子 1 mol に対する前記アルカリ土類金属原子の含有量は約 1 mol であることが好ましい。前記アルカリ土類金属原子の含有量が上記下限未満になると禁制帯幅が太陽電池としてふさわしい値 (1.4 eV) にまで拡大しない傾向にある。他方、上記上限を超えると n^+ 型 $BaSi_2$ 層 3 の結晶品質が低下する傾向にある。

【0039】

前記 n^+ 型 $BaSi_2$ 層 3 に前記アルカリ土類金属原子を含有させる方法としては、例えば、 Ba 原子、 Si 原子および前記不純物原子を蒸着させる際にこれらの原子に加えて

10

20

30

40

50

前記アルカリ土類金属原子を同時に照射して蒸着させ、Ba原子とSi原子と前記不純物原子と前記アルカリ土類金属原子とを反応させる方法が挙げられる。各原子の蒸着速度比(Ba:Si:不純物:アルカリ土類金属)は1.0~2.0nm/分:0.5~1.0nm/分:0.0001~0.001nm/分:1.0~2.0nm/分であることが好ましい。

【0040】

図5(b)は、このようにして得られたn型BaSi₂層2およびn⁺型BaSi₂層3を基板1のSi表面上に備える太陽電池材料の断面図である。

【0041】

次に、この太陽電池材料に従来公知の方法により電極を形成する。具体的には、前記太陽電池材料の基板1の一方の表面に下部電極5を形成し、前記n⁺型BaSi₂層3の表面に上部電極6を形成する。これらの電極はいずれの順序で形成してもよい。図5(c)は、前記基板1のn型BaSi₂層2が配置されている面と反対側の表面に下部電極5を備える太陽電池材料の断面図であり、図5(d)は、前記基板1のn型BaSi₂層2が配置されている面と反対側の表面に下部電極5を備える、本発明の太陽電池の断面図である。また、下部電極5は、図2に示すように、前記基板1のn型BaSi₂層2が配置されている表面に形成してもよい。前記上部電極6および下部電極5としては、従来公知の太陽電池に用いられる銀電極などの金属電極が好ましい。

【0042】

また、本発明のシリコンベースの高効率太陽電池が、図3および図4に示すように、金属シリサイド層を備える場合には例えば以下の方法によって製造できる。図6には下記製造方法の各工程終了時に得られる太陽電池材料または太陽電池の断面図を示す。

【0043】

本発明のシリコンベースの高効率太陽電池の第二の製造方法では、先ず、少なくとも一方の表面がSiである基板1のSi表面のうちの1つの表面に周期表9~10族に属する金属原子を導入する。前記基板1は、全体がSiであってもよいが、経済的な観点からガラス基板などの安価な基材の表面にSi層を形成した基板が好ましい。また、前記金属原子が導入されるSi表面はSi(111)表面であることがより好ましい。Si(111)表面に前記金属原子を導入すると結晶品質のよい金属シリサイド層4が形成でき、さらに結晶品質のよいn型BaSi₂層2が形成できる。導入された前記金属原子は前記Si表面近傍のSi原子と反応して金属シリサイド層4を形成する。このように基板1のSi表面上に金属シリサイド層4を形成すると前記金属シリサイド層4上に形成されるn型BaSi₂層2の結晶品質が良好となり、金属シリサイドの仕事関数とBaSi₂の電子親和力の差が大きいため、開放電圧が大きな太陽電池を得ることができる。また、この観点から前記金属シリサイドのうち、BaSi₂に近似の格子定数を有する金属シリサイドが好ましく、CoSi₂がより好ましい。

【0044】

前記金属シリサイド層4の厚みは10~40nmであることが好ましい。金属シリサイド層4の厚みが上記下限未満になると金属シリサイドの抵抗が大きくなり、太陽電池の光電変換効率が低下する傾向にある。他方、上記上限を超えると金属シリサイドの結晶品質が低下し、その上のn型BaSi₂層2の結晶の質の低下を招く傾向にある。

【0045】

前記金属原子の導入方法としては、従来公知の原子導入方法を採用できるが、液相エピタキシー法、気相エピタキシー法、分子線エピタキシー法などの従来公知のエピタキシー法が好ましい。これらのうち、室温で基板1のSi表面に前記金属を超高真空下(好ましくは0.001~0.01mPa)で蒸着させ、例えば600~700で5分間アニールすることにより前記金属原子とSi原子とを反応させてエピタキシャル成長させる方法(反応堆積エピタキシー法(RDE法))がより好ましい。この方法により格子欠陥の少ない結晶を得ることができる。前記金属の蒸着速度は1~2nm/分であることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0046】

図6(a)は、このようにして得られた金属シリサイド層4を基板1のSi表面上に備える太陽電池材料の断面図である。

【0047】

次に、この金属シリサイド層4の表面にSi極薄層2aを形成する。このSi極薄層2aをテンプレートとして後述するBaSi₂層を形成することにより結晶性のn型BaSi₂層2を前記金属シリサイド層4上に形成することができる。一方、前記Si極薄層2aを形成せずに金属シリサイド層4上に直接BaSi₂層を形成するとアモルファスのBaSi₂層が形成される。

【0048】

前記Si極薄層2aの厚みは10~15nmであることが好ましい。Si極薄層2aの厚みが上記下限未満になると後述するn型BaSi₂極薄層が薄くなる傾向にある。他方、上記上限を超えるとn型BaSi₂極薄層が厚くなり、結晶品質が低下する傾向にある。

【0049】

Si極薄層2aの形成方法としては、従来公知のSi薄膜形成方法を採用できるが、液相エピタキシー法、気相エピタキシー法、分子線エピタキシー法などの従来公知のエピタキシー法が好ましい。これらのうち、超高真空下(好ましくは0.001~0.01MPa)で、500~600に加熱した前記金属シリサイド層4に直接Si原子を照射して蒸着させ、Si原子を堆積させる方法(分子線エピタキシー法(MBE法))がより好ましい。この方法により格子欠陥の少ない結晶を得ることができる。Si原子の蒸着速度は0.5~1.0nm/分であることが好ましい。

【0050】

図6(b)は、このようにして得られたSi極薄層2aおよび金属シリサイド層4を基板1のSi表面上に備える太陽電池材料の断面図である。

【0051】

次に、このSi極薄層2aにBa原子を導入する。導入されたBa原子は前記Si極薄層2a中のSi原子と反応してn型BaSi₂極薄層を形成する。このn型BaSi₂極薄層の厚みは10~20nmであることが好ましい。Ba原子の導入方法としては前記第一の製造方法と同様の方法が好ましく、格子欠陥の少ない結晶を得ることができる点で反応堆積エピタキシー法(RDE法)がより好ましい。

【0052】

第二の製造方法においても前記第一の製造方法の場合と同様に、前記n型BaSi₂極薄層をそのままn型BaSi₂層2として使用してもよいし、前記n型BaSi₂極薄層上でSi原子とBa原子とを反応させてエピタキシャル成長により厚肉のn型BaSi₂層2を形成してもよい。また、前記n型BaSi₂層2における厚み、エピタキシャル成長方法、アルカリ土類金属原子の含有についても前記第一の製造方法の場合と同様である。

【0053】

図6(c)は、このようにして得られた金属シリサイド層4およびn型BaSi₂層2を基板1のSi表面上に備える太陽電池材料の断面図である。

【0054】

次に、前記第一の製造方法の場合と同様の観点から、前記n型BaSi₂層2の表面に周期表13~15族に属する少なくとも1種の不純物原子とBa原子とSi原子とを含有するn⁺型BaSi₂層3を形成する。また、前記n⁺型BaSi₂層3における不純物原子の含有量、厚み、前記不純物原子のドーピング方法、アルカリ土類金属原子の含有についても前記第一の製造方法の場合と同様である。

【0055】

図6(d)は、このようにして得られた金属シリサイド層4、n型BaSi₂層2およびn⁺型BaSi₂層3を基板1のSi表面上に備える太陽電池材料の断面図である。

10

20

30

40

50

【0056】

その後、前記第一の製造方法の場合と同様に、この太陽電池材料に電極を形成する。上部電極6は前記 n^+ 型 $BaSi_2$ 層3の表面に形成し、下部電極5は前記金属シリサイド層4の一方の表面または前記基板1の一方の表面に形成する。これらの電極はいずれの順序で形成してもよい。図6(e)は、前記基板1の金属シリサイド層4が配置されている面と反対側の表面に下部電極5を備える太陽電池材料の断面図であり、図6(f)は、前記基板1の金属シリサイド層4が配置されている面と反対側の表面に下部電極5を備える、本発明の太陽電池の断面図である。また、下部電極5は、前記基板1の金属シリサイド層4が配置されている表面に形成してもよいし(図面なし)、前記金属シリサイド層4の n 型 $BaSi_2$ 層2が配置されている表面に形成してもよいし(図4)、前記金属シリサイド層4の n 型 $BaSi_2$ 層2が配置されている面と反対側の表面に形成してもよい(図面なし)。前記上部電極6および下部電極5としては、従来公知の太陽電池に用いられる銀電極などの金属電極が好ましい。

10

【0057】

このようにして得られた本発明のシリコンベースの高効率太陽電池は、高電子密度の n^+ 型 $BaSi_2$ 層3が n 型 $BaSi_2$ 層2上に形成されているため、電極との接触抵抗が小さく、直列抵抗による光電変換効率の低下を抑制することができる。また、 $BaSi_2$ の光吸収係数が大きい(Si の100倍)ことから n 型 $BaSi_2$ 層2および n^+ 型 $BaSi_2$ 層3の厚みを薄くしても十分に太陽光を吸収することができ、また、薄くすることにより Si の量を低減でき、さらに光吸収領域全域にわたって大きな内蔵電位を印加できる。さらに、 n 型 $BaSi_2$ 層2の結晶品質が高く、格子欠陥の密度が低いため、基板1の Si 表面または金属シリサイド層4と n 型 $BaSi_2$ 層2との間で形成されるショットキー接合において大きな内蔵電位を得ることができる。これらにより本発明のシリコンベースの高効率太陽電池はエネルギー変換効率に優れたものとなる。

20

【実施例】

【0058】

以下、実施例および比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、得られた太陽電池材料の特性は以下の方法により評価した。

【0059】

(1) 反射高速電子線回折(RHEED)

太陽電池材料の各層形成後の表面の結晶構造を反射高速電子線回折装置(ANELVA社製、型番:VT-580-017)により観察した。

30

【0060】

(2) X線回折(XRD)

太陽電池材料の結晶構造をX線回折((株)リガク製RINT2000シリーズ)により観察した。

【0061】

(3) 伝導型およびキャリア密度

伝導型およびキャリア密度をHall測定により評価した。電流源として(株)アドバンテスト製R6240Aを用い、電圧計として(株)アドバンテスト製R6441Dを用い、磁場発生源として電子磁気工業(株)製の直流電源装置を用い、室温で測定した。

40

【0062】

(4) 電流-電圧特性(暗電流特性)

得られた太陽電池の n^+ 型 $BaSi_2$ 層に対して $CoSi_2$ 層にカーブトレーサー装置(菊水電子社製、型番:5802)を用いて正極の電圧を-9Vから+9Vまで室温で印加し、流れた電流量を前記カーブトレーサー装置を用いて測定した。

【0063】

(実施例1)

図7に示す断面構造を有する太陽電池を作製した。結晶成長には分子線エピタキシー結

50

晶成長装置（RIBER社製、型番：MBE-2300）を使用した。まず、超高真空チャンパー内（0.0001mPa）でp型のSi基板11を850で30分間加熱して基板表面の酸化膜を除去し、Si(111)清浄表面を得た。次いで、室温でCo分子を蒸着速度2nm/分で前記Si(111)清浄表面に蒸着させ、前記Si基板11上に7nm厚のCo層を形成した。この基板を700で5分間アニール処理してCo原子とSi原子とを反応させ、前記Si基板11上に20nm厚のCoSi₂層14を形成した。CoSi₂層14形成後の太陽電池材料のRHEEDパターンを図8に示す。

【0064】

次に、CoSi₂層14を形成した前記太陽電池材料を590で加熱しながらSi原子を蒸着速度1nm/分で前記CoSi₂層14の表面に蒸着させ、前記CoSi₂層14上に10nm厚のSi極薄層を形成した。Si極薄層形成後の太陽電池材料のRHEEDパターンを図9に示す。

10

【0065】

次に、Si極薄層を形成した前記太陽電池材料を550で加熱ながらBa原子を蒸着速度1.5nm/分で前記Si極薄層の表面に蒸着させ、Ba原子とSi原子とを反応させて前記CoSi₂層14上に20nm厚のBaSi₂極薄層を形成した。このBaSi₂極薄層の伝導型および電子密度をHall測定により確認したところ、電子密度が $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ のn型であった。また、このn型BaSi₂極薄層形成後の太陽電池材料のRHEEDパターンを図10に示す。

20

【0066】

次に、前記n型BaSi₂極薄層をテンプレートとしてBaSi₂層を成長させた。具体的には、n型BaSi₂極薄層を形成した前記太陽電池材料を600で加熱ながらBa原子（蒸着速度1.5nm/分）とSi原子（蒸着速度0.8nm/分）とを同時に前記n型BaSi₂極薄層の表面に蒸着させ、Ba原子とSi原子とを反応させて前記CoSi₂層14上に200nm厚のBaSi₂層を形成した。このBaSi₂層の伝導型および電子密度をHall測定により確認したところ、電子密度が $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ のn型であった。このn型BaSi₂層12形成後の太陽電池材料のRHEEDパターンを図11に示す。

【0067】

次に、n型BaSi₂層12を形成した前記太陽電池材料を600で加熱ながらBa原子（蒸着速度1.5nm/分）とSi原子（蒸着速度0.8nm/分）とSb原子（蒸着速度0.001nm/分）とを同時に前記n型BaSi₂層12の表面に蒸着させ、Ba原子とSi原子とSb原子とを反応させて前記n型BaSi₂層12上に20nm厚のSbドープBaSi₂層を形成した。このSbドープBaSi₂層の伝導型および電子密度をHall測定により確認したところ、電子密度が $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ のn⁺型であった。n⁺型BaSi₂層13形成後の太陽電池材料のRHEEDパターンを図12に示す。また、n⁺型BaSi₂層13形成後の太陽電池材料のX線回折パターンを図13に示す。

30

【0068】

その後、図7に示すように、n⁺型BaSi₂層13形成後の太陽電池材料のCoSi₂層14表面上およびn⁺型BaSi₂層13表面上に銀ペーストにより上部電極16および下部電極15を形成して本発明の太陽電池を得た。この太陽電池の暗電流特性を室温で測定した。その結果を図14に示す。

40

【0069】

上述したようにn⁺型BaSi₂層の電子密度は $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であることから、BaSi₂層にSb原子をドープすることにより高電子密度のn⁺型BaSi₂層が形成されたことが確認された。また、図8～図11に示すようにCoSi₂層、Si極薄層、n型BaSi₂極薄層およびn型BaSi₂層のRHEEDパターンは全てストリーク状であり、また-2 X線回折測定では図13に示すようにa軸高配向であることから、これらの層はエピタキシャル成長により形成されたことが確認された。一方、図12に

50

示すように n^+ 型 $BaSi_2$ 層の RHEED パターンはリング状であり、また $-2 \times$ X 線回折測定では図 13 に示すように a 軸配向が乱れているため、この層は多結晶であることが確認された。

【0070】

このような結晶構造を有する太陽電池の暗電流特性は図 14 に示すように、順方向電流が大きく、逆方向電流が少ない明瞭な整流性を示し、本発明の太陽電池はエネルギー変換効率の高いものとして有効であることを確認した。

【産業上の利用可能性】

【0071】

以上説明したように、本発明によれば、光吸収係数大きい $BaSi_2$ 系半導体に周期表 13 ~ 15 族に属する少なくとも 1 種の不純物原子をドーピングすることによって電子密度の高い $BaSi_2$ 系半導体を形成することができる。

【0072】

したがって、本発明のシリコンベースの太陽電池は、光吸収効率が大きく、エネルギー変換効率が高いため、薄型の太陽電池などとして有用である。

【図面の簡単な説明】

【0073】

【図 1】本発明のシリコンベースの高効率太陽電池の断面図である。

【図 2】本発明のシリコンベースの高効率太陽電池の断面図である。

【図 3】本発明のシリコンベースの高効率太陽電池の断面図である。

【図 4】本発明のシリコンベースの高効率太陽電池の断面図である。

【図 5】(a) ~ (d) はそれぞれ、本発明のシリコンベースの高効率太陽電池の第一の製造方法における各工程終了時に得られる太陽電池材料または太陽電池の断面図である。

【図 6】(a) ~ (f) はそれぞれ、本発明のシリコンベースの高効率太陽電池の第二の製造方法における各工程終了時に得られる太陽電池材料または太陽電池の断面図である。

【図 7】実施例において作製した太陽電池の断面図である。

【図 8】実施例において作製した $CoSi_2$ 層形成後の太陽電池材料について RHEED 法により測定された層表面の結晶構造の状態を表す写真である。

【図 9】実施例において作製した Si 極薄層形成後の太陽電池材料について RHEED 法により測定された層表面の結晶構造の状態を表す写真である。

【図 10】実施例において作製した n 型 $BaSi_2$ 極薄層形成後の太陽電池材料について RHEED 法により測定された層表面の結晶構造の状態を表す写真である。

【図 11】実施例において作製した n 型 $BaSi_2$ 層形成後の太陽電池材料について RHEED 法により測定された層表面の結晶構造の状態を表す写真である。

【図 12】実施例において作製した n^+ 型 $BaSi_2$ 層形成後の太陽電池材料について RHEED 法により測定された層表面の結晶構造の状態を表す写真である。

【図 13】実施例において作製した太陽電池材料の X 線回折パターンを示すグラフである。

【図 14】実施例において作製した太陽電池の暗電流特性を示すグラフである。

【符号の説明】

【0074】

1 ... 基板； 2、12 ... n 型 $BaSi_2$ 層； 2a ... Si 極薄層； 3、13 ... n^+ 型 $BaSi_2$ 層； 4 ... 金属シリサイド層； 5、15 ... 下部電極； 6、16 ... 上部電極； 11 ... p 型の Si 基板； 14 ... $CoSi_2$ 層。

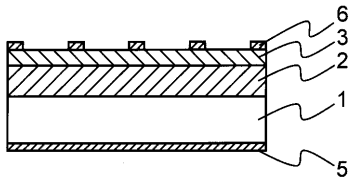
10

20

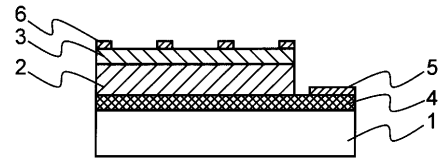
30

40

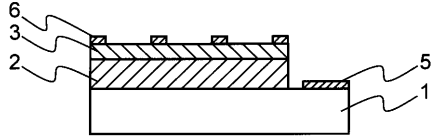
【図 1】



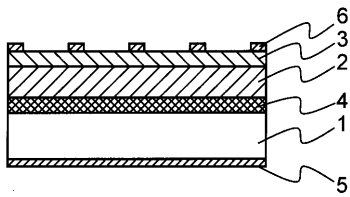
【図 4】



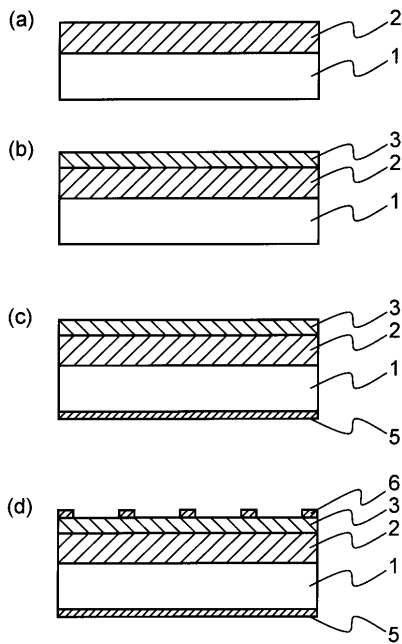
【図 2】



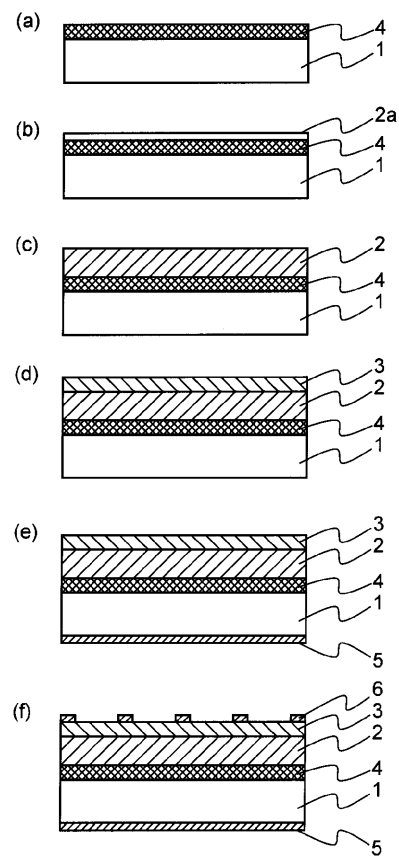
【図 3】



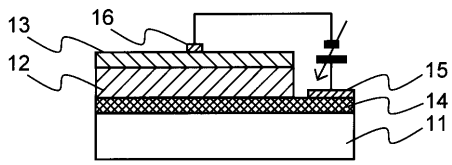
【図 5】



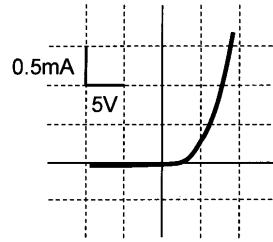
【図 6】



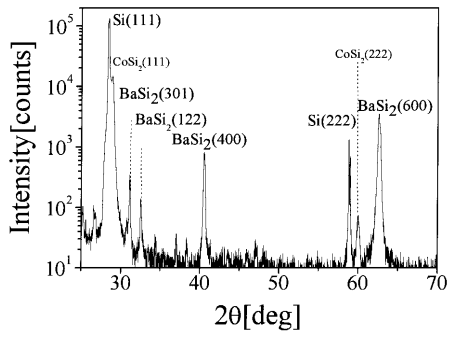
【 図 7 】



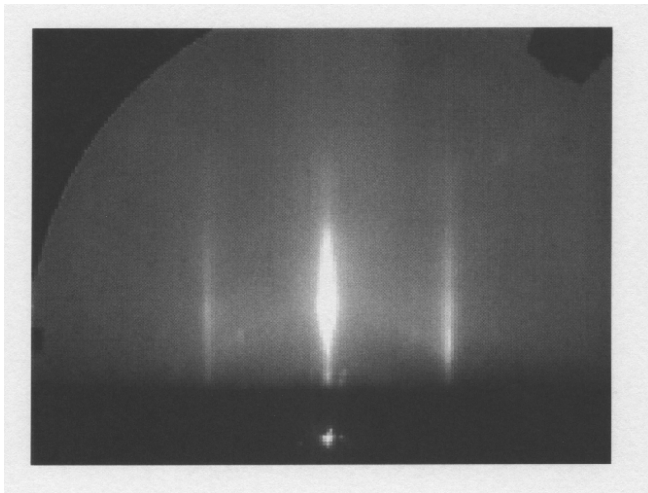
【 図 1 4 】



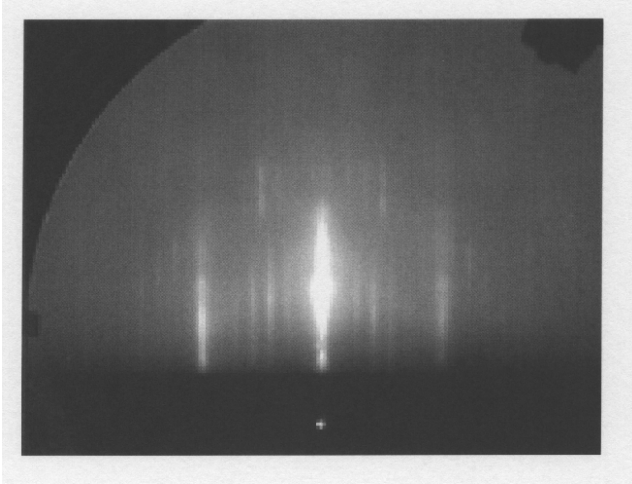
【 図 1 3 】



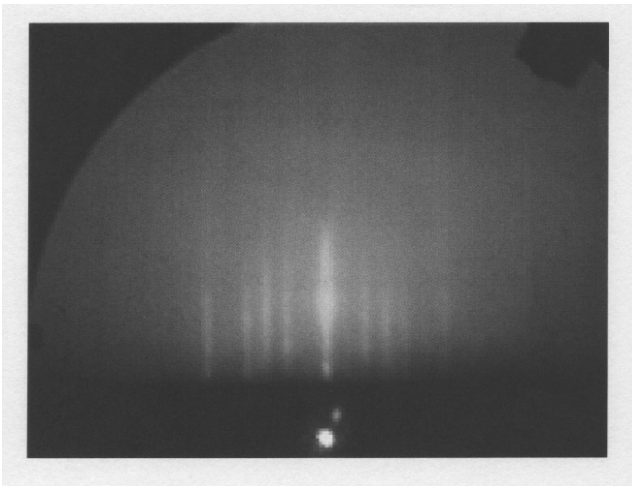
【 図 8 】



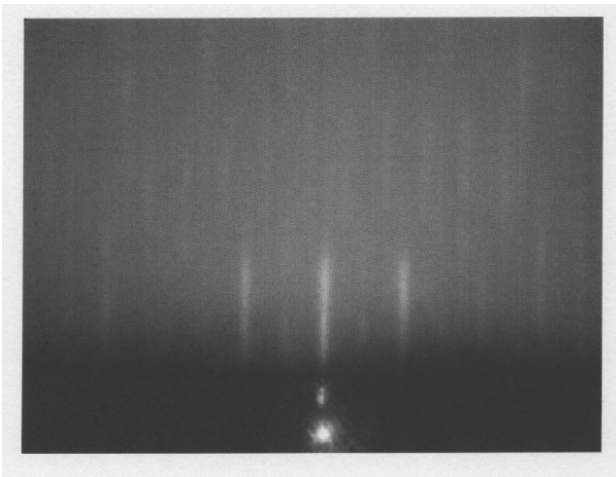
【 9 】



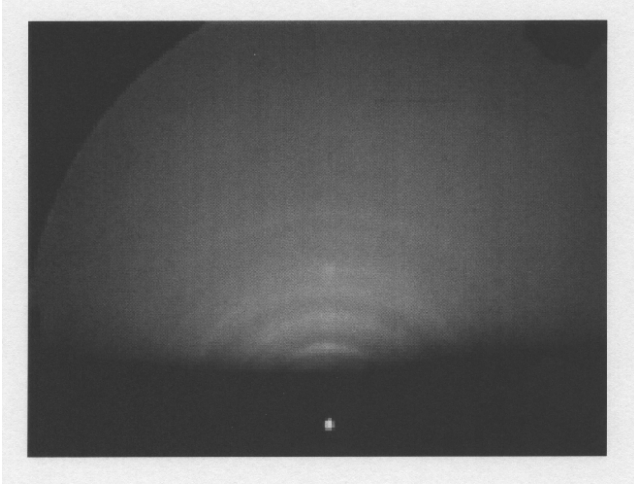
【 1 0 】



【 1 1 】



【 1 2】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2005-294810(JP,A)

M. Kobayashi, K. Morita, T. Suemasu, Growth and characterization of group-III impurity-doped semiconducting BaSi₂ films grown by molecular beam epitaxy, Thin Solid Films, 2007年 8月15日, Volume 515, Issue 22, PP.8242-8245

Yuya Inomata, Takashi Suemasu, Takamasa Izawa and Fumio Hasegawa, Epitaxial Growth of Si-Based Ternary Alloy Semiconductor Ba_{1-x}Sr_xSi₂ Films on Si(111) Substrates by Molecular Beam Epitaxy, Jpn. J. Appl. Phys., 2004年, Vol.43, No.6B, PP.L771-L773

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L31/04-31/078、51/42

IEEE Explore

CiNii

JSTPlus(JDreamII)

JST7580(JDreamII)