

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5301115号
(P5301115)

(45) 発行日 平成25年9月25日 (2013. 9. 25)

(24) 登録日 平成25年6月28日 (2013. 6. 28)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 5 D	5/00	(2006. 01)	C 2 5 D	5/00	1 0 1
C 2 5 D	7/12	(2006. 01)	C 2 5 D	7/12	
C 2 5 D	3/38	(2006. 01)	C 2 5 D	3/38	
C 2 5 D	3/46	(2006. 01)	C 2 5 D	3/46	
C 2 5 D	3/48	(2006. 01)	C 2 5 D	3/48	

請求項の数 11 外国語出願 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2007-148193 (P2007-148193)
 (22) 出願日 平成19年6月4日 (2007. 6. 4)
 (65) 公開番号 特開2008-57035 (P2008-57035A)
 (43) 公開日 平成20年3月13日 (2008. 3. 13)
 審査請求日 平成22年5月27日 (2010. 5. 27)
 (31) 優先権主張番号 60/810954
 (32) 優先日 平成18年6月5日 (2006. 6. 5)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 11/588520
 (32) 優先日 平成18年10月27日 (2006. 10. 27)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 591016862
 ローム・アンド・ハース・エレクトロニッ
 ク・マテリアルズ, エル. エル. シー,
 アメリカ合衆国、マサチューセッツ 01
 752、マールボロ、フォレスト・ストリ
 ート 455
 (74) 代理人 110000589
 特許業務法人センダ国際特許事務所
 (72) 発明者 ジョージ・アール・アラルダイス
 イギリス、ウォリックシャー州、シーブ
 イ11・6エフエイチ、ナニートン、ニュ
 ークウェー・クローズ・2

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 めっき方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ウェーハの主要表面の1つが光に暴露されるとき、負の電荷が第1の主要表面に集まり且つ正の電荷が第2の主要表面に集まるようにウェーハ中に形成された光起電接合を有する、少なくとも2つの主要表面を有する半導体ウェーハを提供することと、前記ウェーハをシアン化物非含有金属めっき浴に接触させることと、前記めっき浴に電位を適用し且つ前記ウェーハを光に暴露して前記第1主要表面上に金属層を堆積させることを含む、光起電効果を示す感光性デバイス上の電氣的接触部をめっきする方法であって、

前記めっき浴が水性溶液であり、および金属イオンと；少なくとも1種類の水溶性ニトロ含有化合物と；少なくとも1種類の界面活性剤と；少なくとも1種類のアミド化合物と；水溶性アミノ酸、水溶性スルホン酸、およびその混合物から選択される少なくとも1種類の成分とを含む、方法。

【請求項 2】

前記ウェーハをシアン化物非含有金属めっき浴に接触させる前に、前記ウェーハをスルホン酸を含む溶液に接触させる工程をさらに含む、請求項1記載の方法。

【請求項 3】

前記スルホン酸がメタンスルホン酸である、請求項2記載の方法。

【請求項 4】

前記光が連続的またはパルス状である、請求項1記載の方法。

【請求項 5】

10

20

前記ウェーハが前記第 1 主要表面を覆っている反射防止コーティングを有する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】

前記反射防止コーティングが、酸化ケイ素層、窒化ケイ素層、および酸化ケイ素層と窒化ケイ素層の組み合わせの 1 つ以上を含む、請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

前記浴が緩衝剤をさらに含み、および前記浴が pH 7 ~ 14 である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 8】

前記金属が銀、金および銅から選択される、請求項 1 記載の方法。

10

【請求項 9】

前記第 1 主要表面が複数の電気的接触部を含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 10】

ウェーハを前記シアン化物非含有金属めっき浴に接触させる前に、前記第 2 主要表面上に金属のコーティングを提供することをさらに含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 11】

前記めっき浴が 1 種類以上のビタミンをさらに含む、請求項 1 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は一般に金属めっきの分野に関する。さらに詳細には本発明は光起電デバイスの金属めっきの分野に関する。

【背景技術】

【0002】

太陽電池をはじめとする光起電デバイスはしばしば単一の大きな PN 接合を形成する半導体ウェーハを含む。その接合上に入射する太陽光などの電磁放射線は、デバイス中に電子キャリアを生成して電流を発生し、それらは収集して外部回路に移さなければならない。発生した電流は入射放射線におおよそ比例する。PN 接合の 2 つの側にオーム接触する金属パターンが電流を収集する。かかる金属パターンは、発生した電流の抵抗損失を最小にするために低い抵抗路を提供する必要がある。金属パターンは、特にデバイスの前面で、入射放射線エネルギーの遮蔽、すなわち、電流発生の目的にとってエネルギー損失となる表面積を最小化するために、その物理的広がりを制限しなければならない。典型的に、前面の金属パターンは非常に伝導性の高い材料の細いストリップを含む。

30

【0003】

平板シリコン太陽電池の製造において、満足できる金属パターンは、オーム接触およびバリア層材料の、薄いパターン化層を適用し、続いて金属化することによって達成することができる。1 つの金属化手法はスクリーン印刷された銀ペーストであり、これは多くの用途で十分低い抵抗の厚い導体を提供する。しかし、銀ペースト自体は太陽電池の最適な性能を提供する十分低い抵抗をもたない。太陽電池の効率を下げる抵抗損失を最小にするためには、めっき銀または銅などさらに伝導性の高い材料が必要である。放射エネルギーの使用を通じて電流がデバイス自体に発生した場所に、電解的に銀が光起電デバイス上に堆積される。かかる電解的銀めっき工程において、デバイスの一方の表面に電圧を適用し、同時にデバイスの反対側の表面を放射エネルギーで照射する場合に、均一な銀層の堆積が得られる。

40

【0004】

かかる光アシストめっきに用いられる従来の銀電気めっき浴は、シアン化物を含有する。しかし、シアン化物含有めっき浴の使用は、取り扱い、廃棄物処理、および環境問題など多くの問題を引き起こす。かかるめっき浴がシアン化物を含まず、光起電デバイスの光アシストめっきに用いるのに好適なめっき浴が当業界で求められている。米国特許第 5, 882, 435 号 (Holdermann) は結晶ケイ素から作られた太陽電池の電気め

50

つき工程を開示する。この特許はシアン化物含有銀メッキ浴の使用を例示する。この特許は、シアン化物を含まない銀めっき浴が使用できると述べているが、かかるシアン化物を含まない銀浴は、照射条件下で安定性が不十分であると述べている。

【特許文献1】米国特許第5,882,435号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

したがって、当業界には、放射エネルギーによる照射を伴う電気めっき工程に使用することができ、且つかかるめっき浴が使用条件下で十分な安定性を有する、好適なシアン化物非含有金属めっき浴、特に銀めっき浴が依然として必要とされている。

10

【課題を解決するための手段】

【0006】

上述の欠点を補足する本発明は、少なくとも2つの主要表面を有する半導体ウェーハの主要表面の1つが光に暴露されるとき、負の電荷が第1の主要表面に集まり、正の電荷が第2の主要表面に集まるようにウェーハ中に形成された光起電接合を有する、少なくとも2つの主要表面を有する半導体ウェーハを提供する工程と、ウェーハをシアン化物非含有金属めっき浴に接触させる工程と、めっき浴に電位を適用し且つウェーハを光に暴露して第1主要表面上に金属層を堆積させる工程とを含む、光起電効果を示す(「光起電デバイス」)感光性デバイス上に電氣的接触部をめっきする方法であって、該めっき浴は水性溶液であり、金属イオンと、少なくとも1種類の水溶性ニトロ含有化合物と、少なくとも1種類の界面活性剤と、少なくとも1種類のアミド化合物と、並びに水溶性アミノ酸、水溶性スルホン酸、およびその混合物から選択される少なくとも1種類の成分とを含む方法を提供する。

20

【0007】

他の実施形態において、ウェーハをシアン化物非含有金属めっき浴に接触させる前に、第2主要表面上に金属のコーティングが提供される。この実施形態において、金属の移動が、第2主要表面上のコーティングからめっき浴へ、次いで負に荷電した第1主要表面へ起きる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

30

本発明に用いられるシアン化物非含有金属めっき浴は光援用電気めっきに用いられる照射条件下で十分な安定性を有し、所望の仕様を満足する金属堆積を光起電デバイス上に提供する。

【0009】

本明細書を通して用いられる用語「めっき」は、文脈が示すように、例えば電気めっきまたは無電解めっきによるような、金属層の堆積を指す。「堆積」および「めっき」は本明細書を通して互換性をもって用いられる。以下の略語は文脈が他を明確に示さない限り、以下の意味を有する： °C = 摂氏度； g = グラム； mL = ミリリットル； L = リットル； A = アンペア； dm = デシメートル； μm = マイクロメートル； nm = ナノメートル。全てのパーセントおよび比率は特に他に記載しない限り重量基準である。全ての範囲は、境界値を含み、かかる数字範囲が合計で100%までに制限されることが明らかであることを除いて、任意の順序で組み合わせが可能である。

40

【0010】

広範囲の様々な光起電デバイス、例えば、太陽電池などを本発明に用いることができる。かかる光起電デバイスは典型的に半導体ウェーハなどの半導体基体を用いて製造される。一実施形態において、太陽電池は単結晶または多結晶または非晶質ケイ素ウェーハから構成される。他の実施形態において、太陽電池は多結晶ケイ素ウェーハから構成される。以下の説明はシリコンウェーハに関するものであるが、当業者であれば、砒化ガリウム、シリコン-ゲルマニウム、ゲルマニウムなどの他の好適な半導体ウェーハを本発明に好適に用いることができることを理解する。シリコンウェーハが用いられるとき、それらは、

50

典型的に p - 型系ドーピングを有する。

【 0 0 1 1 】

ウェーハは円形、四角形、もしくは矩形の形状とすることができ、または他の任意の好適な形状とすることができる。かかるウェーハは広範囲の様々な寸法を有することができる。例えば、円形ウェーハは 1 5 0 n m、2 0 0 n m、3 0 0 n m、4 0 0 n m またはそれ以上の直径を有することができる。

【 0 0 1 2 】

ウェーハの裏面は金属化される。裏面全体は金属でコーティングすることができ、または裏面の一部を金属でコーティングすることができ、例えば格子などを形成することができる。かかる裏面金属化は様々な技術により提供することができ、ウェーハの前面の金属化の前に行うことができ、またはウェーハの前面の金属化と同時に進行することができる。一実施形態において、金属コーティングは、例えば銀含有ペースト、アルミニウム含有ペースト又は銀とアルミニウム含有ペーストなどの導電性ペーストの形で裏面に適用される。かかる伝導性ペーストは典型的にガラスマトリックスまたは有機バインダーに埋め込まれた伝導性粒子を含む。伝導性ペーストはスクリーン印刷などの様々な技術によってウェーハに適用され得る。ペーストが適用された後、それを焼成して有機バインダーが取り除かれる。アルミニウムを含有する伝導性ペーストが用いられると、アルミニウムは部分的にウェーハの裏面に拡散し、または銀も含むペーストが用いられるならば、銀と合金化することができる。かかるアルミニウム含有ペーストの使用は、抵抗性接触を改善し「p +」ドープ領域を提供する。前もってアルミニウムまたはホウ素を適用し続く相互拡散を伴うことにより、大きくドープされた「p +」型領域も製造することができる。一実施形態において、アルミニウム含有ペーストを裏面に適用し、裏面金属コーティングの適用の前に焼成することができる。焼成したアルミニウム含有ペーストからの残渣は、場合によって裏面金属コーティングの適用の前に除去してもよい。代替の実施形態において、シード層をウェーハの裏面に堆積させ、無電解または電解めっきによってシード層の上に金属コーティングを堆積することができる。ウェーハ裏面のシード層上のかかる金属は、本発明を用いてウェーハの前面上の金属堆積と同時に進行することができる。

【 0 0 1 3 】

ウェーハの前面は、場合によって結晶配列テクスチャーエッチングを行い、反射を低減する改善された光入射幾何形状を前面に付与してもよい。半導体接合を生成するために、ウェーハの前面にリン拡散またはイオン注入して n ドープ領域を生成し、ウェーハに P N 接合が設けられる。

【 0 0 1 4 】

場合によって、誘電体層をウェーハの前面に加えてもよい。かかる誘電体層は不動態層および反射防止層の両方の働きをすることができる。好適な誘電体層は、例えば SiO_x などの酸化ケイ素層；例えば Si_3N_4 などの窒化ケイ素層；酸化ケイ素層と窒化ケイ素層の組み合わせ； TiO_x などの酸化チタン層と共に、酸化ケイ素層および/または窒化ケイ素層の組み合わせ；を含むが、これらに限定されない。前述の式において、x は酸素原子の数である。かかる誘電体層は、例えば様々な気相堆積法などの多くの技術によって堆積することができる。

【 0 0 1 5 】

ウェーハの前面は典型的に金属化されたパターンを含む。例えば、ウェーハの前面は電流収集線および電流バスバーから構成され得る。電流収集線は、典型的にバスバーを横断し、典型的に電流バスバーに比べて相対的に微細な構造（すなわち寸法）を有する。

【 0 0 1 6 】

一実施形態において、ウェーハの前面は伝導性ペーストを用いて金属化することができ、ウェーハの裏面上に用いられる任意の伝導性ペーストと同じか、または異なるものとすることができる。ウェーハの前面を金属化するために用いられる任意の伝導性ペーストは、典型的にアルミニウムを含まない。ウェーハの裏面および前面上に用いられる任意の伝導性ペーストの焼成は 1 回の作業または別々の複数の作業で行うことができる。ペースト

10

20

30

40

50

の焼成に用いられる温度は、他の要因の中でも、使用される特定のペースト、使用される任意の誘電体（または反射防止）層の厚さに依存する。かかる温度の選択は当業者の能力範囲内である。また、当業者であれば、焼成工程が酸素含有雰囲気中、不活性雰囲気中、減圧雰囲気中、またはこれらの任意の組み合わせで実施できることを理解する。例えば、焼成は僅かの酸素を含む雰囲気中で第1温度で実施し、次いで不活性雰囲気または減圧雰囲気中で第1温度よりも高い第2温度で行うことができる。

【0017】

焼成工程に続いて、ウェーハは場合によって、例えば緩衝フッ化水素酸溶液などの緩衝酸溶液に接触させて、焼成手段の過程において生成したあらゆる酸化物を除去してもよい。かかる接触はウェーハ上への溶液噴霧、もしくはかかる溶液中へのウェーハの浸漬または他の適切な手段によることができる。

10

【0018】

他の実施形態において、ウェーハの前面は場合によって窒化ケイ素などの反射防止層でコーティングされる。次いで、トレンチパターンが前面に画定される。トレンチパターンは反射防止（または誘電体）層を通してウェーハの半導体本体に到達する。トレンチはウェーハの半導体本体の中へ深さ1～25 μmまで達することができる。より深いまたはより浅いトレンチ深さを用いることができる。トレンチパターンの形成には、例えばこれらに制限されないが、レーザーアブレーション、機械的手段、リソグラフィ工程をはじめとする、当分野で既知の様々な技術を用いることができる。かかる機械的手段はソーイングまたはスクラッチングを含む。典型的なフォトリソグラフィ工程は、画像形成性材料をウェーハの前面に配置する工程と、画像形成性材料をパターン化してトレンチを形成する工程と、トレンチパターンをウェーハに転写する工程と、トレンチパターン中に金属層を堆積して画像形成性材料を除去する工程とを含む。一実施形態において、画像形成性材料はトレンチパターン中に金属層を堆積する工程の前に除去される。他の実施形態において、画像形成性材料はトレンチパターン中に金属層を堆積する工程の後に除去される。金属堆積工程中に画像形成性材料が存在するとき、かかる画像形成性材料は、金属堆積工程中に用いられる放射線波長を吸収する、例えばコントラスト染料などのあらゆる染料を避けるべきである。めっき工程中に存在する画像形成性材料は、めっき工程中に用いられる放射線の波長を通す染料を含むべきである。

20

【0019】

画像形成性材料が液体であるとき、かかる材料は、例えばこれらに制限されないがスピンコーティング、ドクターブレードイング、カーテンコーティング、およびローラーコーティングなどの任意の好適な技術によってウェーハの表面上に堆積させることができる。画像形成性材料がドライフィルムであるとき、それらの材料は積層によってウェーハの表面上に堆積させることができる。

30

【0020】

画像形成性材料は、画像形成性材料をマスクを通して化学線に暴露することによってパターン化される。化学線の選択は、選択した個々の画像形成性材料に依存する。化学線の好適な波長は、500 nm～200 nm未満、例えば430 nm、405 nm、365 nm、248 nm及び193 nmなど、並びに極端紫外線（「EUV」）およびe-ビームを含むがこれらに制限されない。また、レーザーも画像形成性材料のパターン化に用いることができる。

40

【0021】

画像形成性材料中のパターンは、次にウェーハ基体に転写される。パターン転写は湿式化学的エッチング技術を用いて、またはドライエッチング技術を用いて行うことができる。好適なドライエッチング技術は、例えば反応性イオンエッチングなどのプラズマエッチングを含むが、これらに制限されない。典型的にトレンチパターンは、電流収集線である比較的狭い断面寸法の線と、バスバーである比較的厚い断面寸法の線から構成される。バスバーは電流収集線を横断する。

【0022】

50

画像形成性材料は、任意の好適なポリマー除去剤（例えばローム・アンド・ハース・エレクトロニック・マテリアルズ（マサチューセッツ州マールボロ）によって販売されるものなど）を用いて除去することができる。かかる除去剤はアルカリ性、酸性、または本質的に中性とすることができる。

【0023】

トレンチパターンの形成に用いられる技術の如何にかかわらず、それらのトレンチは、場合によって酸（例えばフッ化水素酸など）またはアルカリに接触させてトレンチ表面をテクスチャー化または粗化してもよい。場合によって、 n 型ドーパントを用いる他の拡散工程を行って、トレンチ領域に「 $n++$ 」ドーピングを得ることができる。

【0024】

伝導性ペーストは典型的にウェーハの前面のトレンチ中に堆積される。ウェーハの裏面は、前面金属化の前、前面金属化の後、または前面と同時に金属化することができる。裏面が伝導性ペーストを用いて金属化されるとき、前面および裏面は典型的に一回の工程で焼成される。

【0025】

ウェーハの前面および裏面パターンが伝導性ペーストを用いて金属化された後、次いで、金属の層が前面の伝導性パターン上に堆積される。かかる金属層は、任意の好適な伝導性金属、例えば金、銀、または銅などとすることができ、典型的にそれは銀である。一実施形態において、堆積された金属層は伝導性ペーストに用いられる金属と同じものとしてすることができる。例えば、銀層は銀含有伝導性ペースト上に堆積される。

【0026】

焼成された伝導性ペースト上に堆積された金属層を含むパターン、および特に電氣的に堆積された金属層は、焼成された伝導性ペーストのみから構成されるパターンに比べて効率が高い。加えて、焼成伝導性ペースト上の堆積金属層を使用することによって、電流収集線およびバスバーの両方の幅の縮小が可能であり、これは入射光に暴露することのできる太陽電池の表面をさらに大きくすることができ、したがって、さらに多くの電流発生が得られる。より小さな金属線は、入射光を遮蔽する表面上の金属がより少ないことを意味する。

【0027】

図1は太陽電池などの、本発明の代表的な光起電デバイス5を示す。デバイス5は、 P N 接合並びに裏面11および前面12を有する半導体ウェーハ10を有する。裏面11は例えば銀などで金属化される。前面12はバスバー14および電流収集線15からなる金属パターン（例えば銀パターンなど）を含む。金属パターンは銀含有伝導性ペースト上に堆積された銀の層から構成される。金属パターンは前面12とオーム性接触をしている。典型的に、前面12は、例えば窒化ケイ素または他の誘電体材料をはじめとする反射防止コーティング（図示されない）でコーティングされる。

【0028】

ここで、ウェーハは前面のパターン上および金属化された裏面上を金属層でめっきするための準備がされる。本発明において、半導体ウェーハを入射光に付させながら、シアン化物非含有めっき浴を用いて、金属層、特に銀層が焼成伝導性ペースト上に堆積される。本発明に有用なめっき浴は水性溶液であり、金属イオン；少なくとも1種類の水溶性ニトロ含有化合物；少なくとも1種類の界面活性剤；少なくとも1種類のアミド化合物；並びに水溶性アミノ酸、水溶性スルホン酸およびその混合物から選択される少なくとも1種類の成分；を含む。本発明による銀めっき浴は、マサチューセッツ州マールボロのローム・アンド・ハース・エレクトロニック・マテリアルズ製のENLIGHT（商標）銀めっき600として入手可能である。

【0029】

本めっき浴における金属イオンは任意の好適な溶液可溶性金属化合物、典型的に金属塩を用いて提供することができる。かかる金属化合物としては、これらに制限されることはないが、ハロゲン化金属；硝酸金属塩；酢酸金属塩、蟻酸金属塩、およびグルコン酸金属

10

20

30

40

50

塩などのカルボン酸金属塩；金属システイン錯体などのアミノ酸金属錯体；メタンスルホン酸金属塩およびエタンスルホン酸金属塩などのアルキルスルホン酸金属塩；アルキロールスルホン酸金属塩；トリルスルホン酸金属塩；およびフェノールスルホン酸金属塩が挙げられ得る。例示的金属化合物としては銅化合物、金化合物、および銀化合物が挙げられる。一実施形態において、金属化合物は銀化合物である。特に、好適な金属化合物としては、硝酸銀、銀 - システイン錯体、メタンスルホン酸銀塩、エタンスルホン酸銀塩、プロパンスルホン酸銀塩、フェノールスルホン酸銀塩および酢酸銀が挙げられる。当業者であれば、かかる金属が銀であるとき、塩の限られた溶解性のため、金属塩は典型的にハロゲン化銀ではないことを理解する。金属化合物の混合物は本発明のめっき浴に用いることができる。かかる混合物は、例えば硝酸銀と銀システイン錯体の混合物などの、同じ金属を有するが異なる化合物である金属化合物とすることができ、または例えば銀システイン錯体とグルコン酸銅塩の混合物などの、異なる金属を有する金属化合物とすることができ、異なる金属を有する、異なる金属化合物が混合物で用いられるとき、本金属めっき浴は異なる金属の合金を堆積する。

10

【0030】

金属化合物は、めっき浴中に 0.1 ~ 60 g/L、より典型的には 0.5 ~ 50 g/L、さらに典型的には 1 ~ 50 g/L の金属イオン濃度を提供するのに十分な量がめっき浴に添加される。金属イオンが銀イオンであるとき、浴中の銀イオンの濃度は典型的に 2 ~ 40 g/L の量である。かかる金属化合物は、一般に様々な供給源、例えば Aldrich chemical company (ウィスコンシン州ミルウォーキー) など、から商業的に入手可能である。

20

【0031】

本金属めっき浴は電気めっき浴であり電解質を含有する。酸および塩基をはじめとする任意の広範囲の様々な電解質を本金属めっき浴に用いることができる。例示的電解質としては、これらに制限されないが、例えばメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸などのアルカンスルホン酸；アルキロールスルホン酸；例えばトルエンスルホン酸、フェニルスルホン酸、およびフェノールスルホン酸などのアリールスルホン酸；例えばアミドスルホン酸などのアミノ含有スルホン酸；スルファミン酸；無機酸；例えば蟻酸およびハロ酢酸などのカルボン酸；ハロゲン化水素酸；およびピロリン酸が挙げられる。当業者であれば、酸と塩基の塩は電解質として使用できることを理解する。さらに、電解質は酸の混合物、塩基の混合物、または 1 種類以上の酸と 1 種類以上の塩基の混合物を含むことができる。それらの電解質は、一般に様々な供給源、例えば Aldrich chemical company など、から商業的に入手可能である。

30

【0032】

理論に拘束される意図はないが、本めっき浴中のニトロ含有化合物は浴を安定化し錯体化する働きをすると考えられる。任意の広範囲の様々な水溶性ニトロ含有物を用いることができる。かかるニトロ含有化合物としては、これらに制限されないが、ニトロ含有カルボン酸とその塩、並びにニトロ含有スルホン酸とその塩が挙げられる。かかるニトロ含有化合物は 1 種類以上のニトロ基を含むことができる。水溶性ニトロ含有化合物は、典型的に少なくとも 1 種類の複素環基を有する。さらに他の実施形態において、ニトロ含有化合物は芳香族複素環化合物である。例示的なニトロ含有化合物としては、これらに限定されないが、2 - ニトロフタル酸、3 - ニトロフタル酸、4 - ニトロフタル酸および / または m - ニトロベンゼンスルホン酸が挙げられる。典型的に、ニトロ含有化合物は浴の 0.1 ~ 200 g/L の量、より典型的には 0.5 ~ 175 g/L、さらに典型的には 1 ~ 150 g/L の量で使用される。かかるニトロ含有化合物は、一般に様々な供給源、例えば Aldrich chemical company など、から商業的に入手可能である。

40

【0033】

本発明において広範囲の様々な界面活性剤を用いることができる。任意のアニオン性、カチオン性、両性および非イオン性界面活性剤を用いることができる。例示的な非イオン性界面活性剤としてはコハク酸のエステルが挙げられる。一実施形態において、界面活性

50

剤はカチオン性および両性界面活性剤から選択される。例示的なカチオン性界面活性剤としては、これに制限されないが、TEGOTAIN（商標）の商標でDegussaから入手可能な1,3-ジデシル-2-メチルイミダゾリウムクロリドが挙げられる。他の実施形態において、界面活性剤は両性であり、例えばTEGOTAIN（商標）の商標でDegussaから入手可能なアルキルベタインなどである。界面活性剤の混合物を用いることもできる。それらの界面活性剤は、めっき浴中に典型的に0.1~5 g/Lの量で存在する。

【0034】

場合によって、本めっき浴はビタミンを含むことができる。それらは脂溶性または水溶性であってもよい。典型的に水溶性ビタミンが用いられる。好適な脂溶性ビタミンとしては、A、D₁、D₂、D₃、K₁、K₂およびEが挙げられる。好適な水溶性ビタミンとしては、C、B₁、B₂、B₃、B₆およびB₁₂が挙げられる。例示的なビタミンとしては、これらに限定されないが、レチノール、ステロール、エルゴカルシフェロール、コレカルシフェロール、フィトナジオン、マルチプレニルメナキノン(multiprenylmenaquinone)、 α -トコフェロール、 β -トコフェロール、アスコルビン酸、チアミン、ニコチン酸、リボフラビン、パントテン酸、ピオチン、ピリドキシン、葉酸、およびシアノコバラミンが挙げられる。特に好適なビタミンとしてはアスコリビン酸、チアミン、ニコチン酸、リボフラビン、パントテン酸、ピオチン、ピリドキシン、および葉酸が挙げられる。本明細書に用いられる用語「ビタミン」はビタミンの塩を含むことが意図される。

【0035】

一般に、ビタミンが浴に加えられるとき、ビタミンはめっき浴中に0.01~150 g/Lの量、典型的に0.5~100 g/Lの量、さらに典型的に1~100 g/Lの量で存在する。ビタミンは一般に様々な供給源、例えばAldrich chemical companyなど、から商業的に入手可能である。

【0036】

本めっき浴には広範囲の様々なアミド化合物を用いることができる。好適なアミド含有化合物としては、これらに限定されないが、例えばコハク酸スルファミドなどのスルホン酸アミド、およびコハク酸アミド(スクシンアミド酸)などのカルボン酸アミドが挙げられる。

【0037】

一般に、アミド化合物は浴中に0.01~150 g/L、典型的に0.5~100 g/L、さらに典型的に1~100 g/Lの量で存在する。アミド化合物は一般に様々な供給源、例えばAldrich chemical companyなど、から商業的に入手可能である。さらに、アミド化合物は、例えば、スクシンイミドなどのイミドからインサイチューで生成することができる。理論に拘束されることは意図しないが、浴の温度でアルカリ性浴に加えられたイミドはその対応するアミド化合物に変換する。これはイミドの炭素-窒素結合(C-N)に、水酸化イオン(OH⁻)が求核攻撃することによって行われると考えられる。

【0038】

アミノ酸の誘導体およびアミノ酸の塩を包含する、任意のアミノ酸を本めっき浴に好適に用いることができる。本発明のアミノ酸は1つ以上のアミノ基に加えて1つ以上のメルカプト基を含有することができる。好適なアミノ酸の例としては、これらに限定されないが、グリシン、アラニン、システイン、メチオニン、および4-アミノ-ニコチン酸が挙げられる。本めっき浴にアミノ酸が用いられるとき、それは0.1~150 g/L、より典型的に0.5~150 g/L、さらに典型的に0.5~125 g/Lの量で使用される。アミノ酸の混合物を用いることができる。かかる金属化合物は一般に様々な供給源、例えばAldrich chemical companyなど、から商業的に入手可能である。金属が銀であるとき、水溶性アミノ酸化合物は典型的に銀の化学量論的な量を超えて存在する。

【 0 0 3 9 】

本めっき浴には広範囲の様々な水溶性スルホン酸を用いることができる。例示的なスルホン酸としては電解質用に上述した任意のスルホン酸が挙げられる。スルホン酸が電解質として用いられるとき、追加のスルホン酸は必要ではない。典型的に、スルホン酸は 0 . 1 ~ 2 0 0 g / L の量で存在する。

【 0 0 4 0 】

場合によって、本めっき浴は 1 種類以上の追加の成分を含むことができる。それらの追加の成分としては、これらに限定されないが、光沢剤、結晶成長抑制剤、延性向上剤、変色防止剤、凍結防止剤が挙げられる。スルホン含有化合物は光沢剤として用いることができる。特に、好適なスルホン含有化合物はスルホン基上に 1 つまたは 2 つの芳香環を含む。それらの芳香環は、場合によってニトロ、アミノ、ハロ、アルキル、および金属から選択される 1 つ以上の置換基で置換されていてもよい。存在するとき、スルホン含有化合物は典型的にめっき浴に 0 . 0 0 1 ~ 5 g / L の量で用いられる。

10

【 0 0 4 1 】

本めっき浴には場合によって、広範囲の様々な変色防止剤を用いることができる。好適な変色防止剤としては、これらに限定されないが、トリアゾール、ベンゾトリアゾール、テトラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、およびインダゾールが挙げられる。特に有用な変色防止剤としては (C ₁ ~ C ₁₆) アルキルイミダゾールおよびアリールイミダゾールが挙げられる。例示的な変色防止剤としては、これらに限定されないが、メチルイミダゾール、エチルイミダゾール、プロピルイミダゾール、ヘキシルイミダゾール、デシルイミダゾール、ウンデシルイミダゾール、1 - フェニルイミダゾール、4 - フェニルイミダゾール、ヒドロキシベンゾトリアゾール、アミノベンゾトリアゾール、2 - イミダゾールカルボキシアルデヒド、ベンゾトリアゾールカルボン酸、2 - グアニジノベンズイミダゾール、2 - アミノインダゾール、クロロベンゾトリアゾール、ヒドロキシエチルベンゾトリアゾール、ヒドロキシエチルイミダゾール、ヒドロキシベンズイミダゾール、および 1 , 2 , 4 - トリアゾールが挙げられる。変色防止剤の混合物を本めっき浴に有利に用いることができる。一般に、変色防止剤が用いられるとき、それは 0 . 0 0 5 ~ 5 0 g / L の量で存在する。

20

【 0 0 4 2 】

さらに他の実施形態において、金属めっき浴は場合によって緩衝剤を含むことができる。例示的な緩衝剤としては、ホウ酸塩緩衝剤 (例えばホウ砂など)、リン酸塩緩衝剤、クエン酸塩緩衝剤、及び炭酸塩緩衝剤が挙げられるが、これらに限定されない。使用される緩衝剤の量はめっき浴の pH を望ましいレベルに維持するのに十分な量であり、その量は当業者にはよく知られている。

30

【 0 0 4 3 】

さらに他の実施形態において、場合によって、合金化金属をめっき浴に加えてもよい。任意の適切な合金化金属を用いることができる。かかる合金化金属は当業者にはよく知られている。

【 0 0 4 4 】

本めっき浴は典型的に 7 ~ 1 4 の範囲の pH、より典型的には 7 ~ 1 2、さらに典型的には 9 ~ 1 2 の pH を有する。本めっき浴の作業温度は典型的に 1 0 ~ 3 0 の範囲である。めっき浴が銀めっき浴であるとき、作業温度は典型的に 1 0 ~ 2 0 の範囲、さらに典型的には 1 5 ~ 2 0 である。典型的に、冷却機を用いてめっき浴を室温未満の温度に維持する。

40

【 0 0 4 5 】

本発明に用いられるシアン化物非含有金属めっき浴は、光起電デバイス上に所望の仕様を満足する金属堆積を提供する、光アシスト電気めっきに用いられる照射条件下で十分な安定性を有する。さらに、本金属めっき浴はシアン化物を含まないので、従来の光誘起めっき浴よりも環境的な利点を有する。本発明のさらに他の利点は、金属めっきされた光起電デバイスで高い電流出力も可能であるので、金属電気めっき工程中に用いられるエネル

50

ギー量を低減することができ、それによって作業コストが低減されることである。さらなる利点は、本めっき浴が、その使用を可能にする光誘起めっきの条件下で十分安定なことである。

【0046】

ここで、パターン形成されたウェーハ5はその上に金属の厚い層を堆積させるための準備がされる。図2は本発明による金属層の光誘起電気めっき装置の概要を示す。上述のようにして調製された、パターン形成されたウェーハ5は、めっきセル20中に含まれるめっき浴21中に浸漬される。パターン形成されたウェーハ5はめっきセル中ではカソードである。めっき浴21は上述の通りである。光源25は数字27で全体的に示される放射エネルギーでウェーハ5を照射するように配置される。電源24の正の端子は銀アノード22に接触し、負の端子はウェーハ5の後部、すなわちP側に接触する。パターン形成されたウェーハ5がシリコン太陽電池であるならば、例えば、光源25は、シリコン太陽電池が光起電に感受性のある太陽スペクトルと類似のエネルギーを提供する石英ハロゲンランプとすることができる。例えば、これらに制限されないが、250ワットランプなどの白熱ランプ、および水銀ランプなど、様々な他の光源を用いることができる。光エネルギー27は連続またはパルスのいずれかとすることができる。パルス状照射は、例えば、光を機械的なチョッパーで遮断することによって達成することができる。

10

【0047】

めっきセル20は浴21に対して化学的に不活性な材料であることが必要で、また、光エネルギー27に通す必要がある。代わりに、ウェーハはめっきセル20中に水平に配置して浴の上方から照射することができ、この場合めっきセル20は透明である必要はない。図示したように、単一のシリコンウェーハ5上に銀をめっきするために、石英ピーカーは好適なめっきセル20である。例えば銀シートなどの銀アノード22は浴に溶解し、めっきが進行すると浴を銀で飽和状態に保つ。

20

【0048】

ウェーハ5の前面を光エネルギー27で照射することによって、および電源24からめっきセルに電位を適用することによって、めっきはウェーハ5の前面と裏面に同時に行われる。適用電位は連続またはパルスとすることができる。入射光エネルギーは太陽電池に電流を発生させる。ウェーハ5の前面上のめっき速度は、発生する電流が入射強度に比例するので、ウェーハに入射する放射線の強度の関数である。前面と裏面のめっき速度は、光強度と外部電流密度を調節することによって、それぞれ独立に制御可能である。集光太陽電池 (concentrator solar cell) にとって、厚さ1~25 μ mの銀層が一般に望ましく、正確な厚さは、例えば用途、セルサイズ、パターン幾何形状などの様々な要因に依存する。

30

【0049】

本発明に使用される適用電位は、電流密度範囲を有し得る。典型的な電流密度は0.1 A/dm² ~ 10 A/dm² であり、さらに典型的には0.1 A/dm² ~ 5 A/dm² である。特定の電流要件は用いられるウェーハの個々のサイズに依存する。ウェーハの前面が照射され、外部電位が約50ミリアンペア以下まで下げられると、めっきは通常前面で継続されるが、ウェーハの裏面でめっきは行われない。前面の照射は裏面めっきの均一性を向上させ、電気接触部から離れた点へのシード層を通るオーム降下に伴う困難の全てを克服する。当業者であれば、本めっき工程が、場合によって、パルス周期的逆めっき工程などの1種類以上の逆めっき工程を含むことができるのを理解する。

40

【0050】

上記工程は特に銀層のめっきを参照して説明した。本技術は、例えば銅、金、またはスズとニッケルの混合物などの他の材料のめっきにも同様に良好に働く。スズとニッケルの混合物は、塩化第一スズ、塩化ニッケル、水酸化アンモニウム、およびフッ化アンモニウムを含む水性浴からめっきすることができる。スズニッケル混合物は他の金属層上の環境的に不活性なキャップとしての用途が見出された。

【0051】

50

上述の実施形態は太陽電池に用いられるシリコンウェーハに関して説明したが、本発明はそれらの限られた用途に解釈すべきではない。必要であれば、例えば用いられる光エネルギー源に適切な変更を加えて、ケイ素以外の材料から製作される光起電デバイスも用いることができる。しかし、光起電を受け持つデバイスが存在しなければ工程は機能しない。例えば、焼成された銀ペーストパターンを含むシリコンウェーハを本めっき浴に接触させ、照射無しで 0.5 V の電圧を加えたとき、めっきは皆無であるか、僅かしか観察されない。また、PN 接合をもたない単純なシリコンウェーハを図 2 の装置に配置しても、照射された表面はめっきされない。焼成された銀ペーストパターンを含むシリコンウェーハを本めっき浴に接触させ、電圧を適用しないで化学線に曝すと、めっきは非常に僅かしか観察されない。しかし、焼成された銀ペーストパターンを含むシリコンウェーハを本めっき浴に接触させ、0.5 V の電圧を適用して放射線に曝すと、容易に金属めっきが生成する。

10

【実施例】

【0052】

以下の実施例は本発明の様々な態様を示すものである。

【0053】

実施例 1

以下の成分を組み合わせ、1 リットルの溶液を作るのに十分な脱イオン（「DI」）水を加えることによって銀電気めっき浴を調製する。

【0054】

20

【表 1】

グルコン酸銀として 8 g/L の銀	2 g/L の m- ニトロベンゼンスルホン酸
10 g/L のメタンスルホン酸溶液 (70%, 水酸化カリウム溶液で中和)	25 g/L のスクシン酸アミド
4 g/L のメチオニン	1 mL/L の TEGOTAIN 485 (1% 水性溶液)
20 g/L のホウ砂	0.1 mL/L のスルホン誘導体 (1% 水性溶液)
20 g/L のスクシン酸スルファミド	

30

【0055】

めっき浴の pH は 9 ~ 12 の範囲に維持される。めっき浴の温度は 25 ~ 35 °C に維持される。

【0056】

実施例 2

以下の成分を組み合わせ、1 リットルの溶液を作るのに十分な DI 水を加えることによって銀電気めっき浴を調製する。

【0057】

【表 2】

40

メタンスルホン酸銀として 9 g/L の銀	4 g/L の 4- ニトロフタル酸
15 g/L のメタンスルホン酸溶液 (70%, 水酸化カリウム溶液で中和)	15 g/L のニコチン酸アミド
10 g/L のグリシン	5 mL/L の TEGOTAIN 485 (1% 水性溶液)
25 g/L のホウ砂	

【0058】

50

めっき浴のpHは9.5～10.5の範囲に維持される。めっき浴の温度は25～35に維持される。

【0059】

実施例3

以下の成分を組み合わせ、1リットルの溶液を作るのに十分なDI水を加えることによって銀電気めっき浴を調製する。

【0060】

【表3】

メタンスルホン酸銀として10 g/Lの銀	2 g/Lの2-ニトロフタル酸
5 g/Lのメタンスルホン酸溶液 (70%, 水酸化カリウム溶液で中和)	25 g/Lのニコチン酸アミド
5 g/Lのシステイン	3 mL/LのTEGOTAIN 485 (1%水性溶液)
20 g/Lのホウ砂	0.1 mL/Lのスルホン酸誘導体 (1%水性溶液)

10

【0061】

めっき浴のpHは9.5～10.5の範囲に維持される。めっき浴の温度は25～35に維持される。

20

【0062】

実施例4

メチオニンをアルコキシル化アミノ酸(アミノ酸誘導体)で置換することを除いて実施例1の手順を繰り返す。

【0063】

実施例5

焼成銀ペーストから形成される電流収集線とバスバーのパターンを有する図1に示したウェーハを25容量%の水性メタンスルホン酸溶液に接触させ、次いでDI水で洗浄する。

【0064】

30

銀メッキ浴(ENLIGHT(商標)銀メッキ600)を収容し、250ワットのランプと銀アノードを備えるめっきセルを提供する。パターン化されたウェーハをめっき浴中に浸漬する。照射しながら1～5 A/dm²の電流密度を適用する。めっきを30分間継続し、ライトを浴から取り外し、ウェーハをめっき浴から取り出した後、DI水で1分間洗浄し、次いで乾燥する。厚さ2～3 μmの電気めっきされた銀の層が焼成銀ペーストの上に得られる。

【0065】

めっき浴は多数のウェーハをめっきするために4～5ヶ月にわたって用いられる。浴は、例えば消耗成分の補充、アノードなどの交換などの、定常的な保守を受ける。この期間中、浴の安定性に低下は観察されない。

40

【図面の簡単な説明】

【0066】

【図1】本発明の光起電デバイスを示す図である。

【図2】本発明による光起電デバイス上に金属コーティングを提供する工程の概要を示す図である。

【符号の説明】

【0067】

- 5 ウェーハ
- 10 半導体ウェーハ
- 11 裏面

50

- 1 2 前面
- 1 4 バスバー
- 1 5 電流収集線
- 2 0 めっきセル
- 2 1 めっき浴
- 2 2 銀アノード
- 2 4 電源
- 2 5 光源
- 2 7 光エネルギー

【図 1】

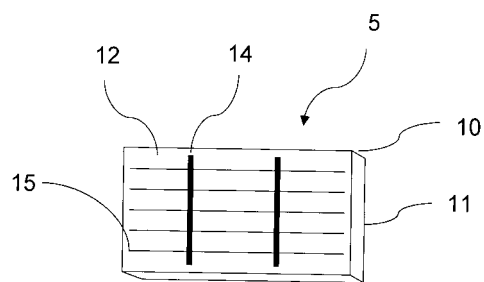


図 1

【図 2】

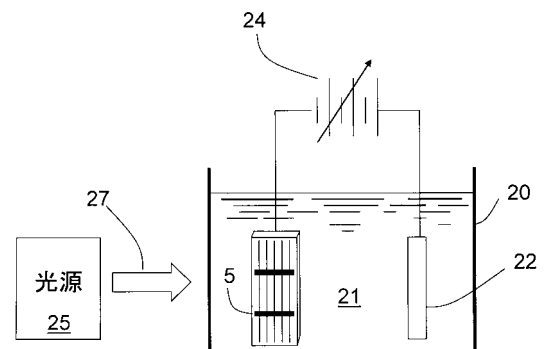


図 2

フロントページの続き

- (72)発明者 ケビン・バス
イギリス，レスターシャー州，エルイー１１・３エイチエックス，ラフバラ，フォレスト・ロード
・２３２
- (72)発明者 ジョアヒム・ラッシュ
ドイツ連邦共和国，バト・ウエバーキンゲン，デー - ７３３３７，ガイスリンガー・ストラッセ・
４１

審査官 瀧口 博史

- (56)参考文献 特表平０４ - ５０４０３３（ＪＰ，Ａ）
特開２００１ - ２７４４３９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１ - ０７６６７８（ＪＰ，Ａ）
特開２００３ - ２１３４７８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２ - ２９３７１７（ＪＰ，Ａ）
特開昭４９ - ０７２１３７（ＪＰ，Ａ）
特開平０１ - １３８７１７（ＪＰ，Ａ）
特開平０１ - ２５９５３２（ＪＰ，Ａ）

- (58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C 2 5 D 5 / 0 0
C 2 5 D 3 / 0 0