

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-258656

(P2007-258656A)

(43) 公開日 平成19年10月4日(2007.10.4)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 21/308 (2006.01)	H O 1 L 21/308 B	5 F O 4 3
H O 1 L 31/04 (2006.01)	H O 1 L 31/04 H	5 F O 5 1
	H O 1 L 31/04 B	

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2006-176958 (P2006-176958)	(71) 出願人	000001889
(22) 出願日	平成18年6月27日 (2006. 6. 27)		三洋電機株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2006-46332 (P2006-46332)		大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(32) 優先日	平成18年2月23日 (2006. 2. 23)	(74) 代理人	100095382
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 目次 誠
		(74) 代理人	100086597
			弁理士 宮▲崎▼主税
		(72) 発明者	井上 広匡
			大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
		(72) 発明者	田口 幹朗
			大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

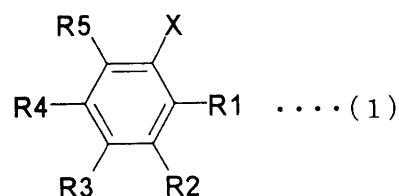
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 凹凸基板の製造方法及び光起電力素子の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 エッチング液のロット毎のばらつきが少なく、安定して一定の凹凸構造を表面に形成することができる凹凸基板の製造方法及びそれを用いた光起電力素子の製造方法を得る。

【解決手段】 アルカリ性溶液中に結晶系シリコン基板を浸漬し、該基板の表面を異方性エッチングすることにより、該基板の表面に凹凸構造を形成して凹凸基板を製造する方法であって、アルカリ性溶液に、以下の一般式(1)で表わされる添加剤が含有されている。



(Xは、カルボキシ基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基、及び四級アンモニウム、R1～R5は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、及びアルコキシ基である)

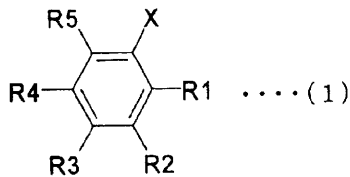
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルカリ性溶液中に結晶系シリコン基板を浸漬し、該基板の表面を異方性エッチングすることにより、該基板の表面に凹凸構造を形成して凹凸基板を製造する方法であって、前記アルカリ性溶液に、以下の一般式（１）で表わされる添加剤が含有されていることを特徴とする凹凸基板の製造方法。

【化 1】



10

（式中 X は、カルボキシル基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基、及び四級アンモニウムのいずれかであり、R 1～R 5 は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、及びアルコキシ基のいずれかであり、R 1～R 5 のうちの少なくとも 1 つは炭素数 3 以上である。）

【請求項 2】

前記一般式（１）において、R 1～R 5 のうちのいずれか 1 つが炭素数 3 以上のアルキル基、アルケニル基またはアルコキシ基であり、それ以外は水素原子あるいは炭素数 2 以下のアルキル基、アルケニル基、またはアルコキシ基であることを特徴とする請求項 1 に記載の凹凸基板の製造方法。

20

【請求項 3】

前記添加剤の前記アルカリ性溶液中の濃度が、1～0.0001 モル／リットルであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の凹凸基板の製造方法。

【請求項 4】

前記アルカリ性溶液が、水酸化ナトリウム水溶液または水酸化カリウム水溶液であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の凹凸基板の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の方法により表面に凹凸構造を有する結晶系シリコン基板を製造する工程と、

30

前記結晶系シリコン基板の前記凹凸構造が形成された表面上に、該結晶系シリコン基板と半導体接合を形成する半導体層を形成する工程とを備えることを特徴とする光起電力素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光起電力素子において基板として用いることができる、表面に凹凸構造を有する結晶系シリコン基板の製造方法及びそれを用いた光起電力素子の製造方法に関するものである。

40

【背景技術】

【0002】

太陽電池においては、光の反射を小さくするため、表面を粗面化することが重要である。結晶系の太陽電池においては、シリコン基板表面をアルカリ性溶液中で異方性エッチングすることにより、表面にピラミッド状のテクスチャ構造を形成し反射率を低減することができる。

【0003】

従来より、界面活性剤を含むアルカリ性溶液を用いて結晶系半導体基板の表面をエッチングし、該基板の表面にテクスチャ構造と呼ばれる凹凸を形成する方法が知られている。特許文献 1 においては、カプリル酸またはラウリン酸を主成分とする界面活性剤を含むア

50

ルカリ溶液中に結晶系半導体基板を浸漬することによって、該基板の表面をエッチングし、凹凸構造を形成している。カプリル酸またはラウリン酸はアルカリ溶液中でテクスチャ処理を行う温度（約 80℃）において分解せず安定であるので、同じエッチング液を繰り返して使用し、再現性のよいテクスチャ化を行うことができる。

【0004】

カプリル酸やラウリン酸は天然物のヤシ油から生産される。ヤシ油には、炭素数が 8 から 18 程度の脂肪酸が含まれる。平均的なヤシ油中の各脂肪酸の含有率は表 1 に示す通りである。

【0005】

【表 1】

脂肪酸名	炭素数	含有率	沸点
カプロン酸	6	0.4%	205℃
カプリル酸	8	7.7%	239℃
カプリン酸	10	6.2%	269℃
ラウリン酸	12	47%	298℃
ミステリン酸	14	18%	326℃
パルミチン酸	16	9.5%	351℃
ステアリン酸	18	2.9%	361℃
オレイン酸	18	6.9%	360℃

10

【0006】

カプリル酸やラウリン酸は、このヤシ油を蒸留することにより得られるが、表 1 に示すように脂肪酸の沸点は炭素数による違いがあまり大きくないことから、蒸留により完全に純水な脂肪酸を得ることはできず、炭素鎖の異なる脂肪酸が不純物として含まれる。

20

【0007】

原料中の各成分の含有率が一定であれば、含まれる不純物の種類と量もほぼ一定となるが、原料のヤシ油は天然物であり、その産地や採取時期によって含まれる成分が変化するため、含まれる不純物も一定ではない。従って、カプリル酸やラウリン酸中の脂肪酸不純物の種類及び量は、その生産ロットによって異なっており、一定ではない。

【0008】

また、カプリル酸やラウリン酸には、アルカンやケトンやアルデヒドなどの不純物も含まれるが、これらも原料が天然物であるという理由からロットにより含まれる量が一定ではない。

30

【0009】

市販のカプリル酸に含まれる成分を分析した結果を表 2 に示す。

【0010】

【表 2】

	カプロン酸	カプリル酸	カプリン酸	ラウリン酸	その他
ロット1	—	99.4	0.4	0.2	—
ロット2	—	99.7	0.2	—	0.1
ロット3	—	99.7	0.2	—	0.1
ロット4	—	99.7	0.2	—	0.1
ロット5	—	99.7	0.2	—	0.1
ロット6	—	99.7	0.2	—	0.1
ロット7	—	99.6	0.4	—	—
ロット8	0.04	99.7	0.3	—	—
ロット9	—	99.9	0.1	—	—
ロット10	0.1	99.9	0	—	—
ロット11	—	99.9	0.1	—	—
ロット12	—	100	—	—	—
ロット13	—	99.5	0.1	0.3	0.1

40

【0011】

50

表 2 に示すように、炭素数が 6 のカプロン酸、炭素数が 10 のカプリン酸、炭素数が 12 のラウリル酸、その他の成分などが含まれており、その種類と量はロットによって異なることがわかる。

【0012】

一般に脂肪酸の塩などの界面活性剤はごく少量の添加により作用することが知られている。従って、シリコン基板をアルカリ性溶液でエッチングする際に、アルカリ性溶液中に不純物の脂肪酸がごく少量でも含まれていても、テクスチャの形成が阻害される。従って、カプリル酸やラウリン酸を用いたエッチング液でシリコン基板表面をエッチングする場合、不純物として炭素数の異なる脂肪酸が含まれると、テクスチャの形状及び密度に悪影響を与え、また良好なテクスチャを作る最適な濃度が変化する。ロット間でこのような大きな影響を与える不純物の種類及び濃度にばらつきがあると、安定して一定の凹凸構造を表面に形成することができず、コストの増大や作業の非効率化の原因となる。

10

【特許文献 1】特開 2002-57139 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の目的は、エッチング液のロット毎でのばらつきが少なく、安定して一定の凹凸構造を表面に形成することができる凹凸基板の製造方法及びそれを用いた光起電力素子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】

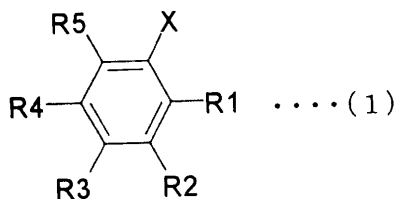
20

【0014】

本発明の凹凸基板の製造方法は、アルカリ性溶液中に結晶系シリコン基板を浸漬し、該基板の表面を異方性エッチングすることにより、該基板の表面に凹凸構造を形成して凹凸基板を製造する方法であって、アルカリ性溶液に、以下の一般式 (1) で表わされる添加剤が含有されていることを特徴としている。

【0015】

【化 1】



30

【0016】

(式中 X は、カルボキシル基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基、及び四級アンモニウム of のいずれかであり、R1～R5 は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、及びアルコキシ基のいずれかであり、R1～R5 のうちの少なくとも 1 つは炭素数 3 以上である)。

【0017】

40

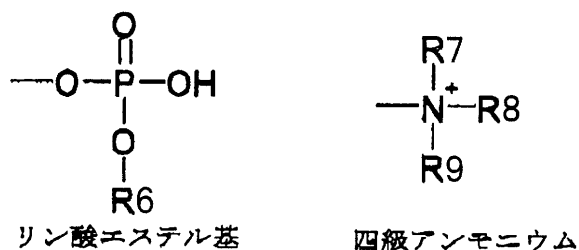
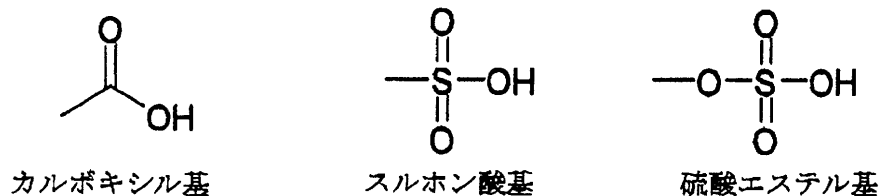
本発明に従い上記一般式 (1) で表わされる添加剤を含有するアルカリ性溶液を用いて結晶系シリコン基板の表面をエッチングすることにより、エッチング液のロット毎でのばらつきが少なくなり、安定して一定の凹凸構造を結晶系シリコン基板の表面に形成することができる。

【0018】

上記一般式 (1) における X は、アルカリ性水溶液でイオン化する官能基であり、以下に示す構造を有するカルボキシル基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基、及び四級アンモニウム of のいずれかである。

【0019】

【化 2】



10

【0020】

(式中 R 6 は、水素またはアルキル基であり、R 7、R 8 及び R 9 はアルキル基である)

R 6 ~ R 9 は、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であることがさらに好ましい。上記一般式 (1) において、R 1 ~ R 5 のうちのいずれか 1 つが炭素数 3 以上のアルキル基、アルケニル基またはアルコキシ基であり、それ以外は水素原子あるいは炭素数 2 以下のアルキル基、アルケニル基またはアルコキシ基であることが好ましい。また、炭素数 3 以上のアルキル基、アルケニル基またはアルコキシ基は、炭素数 3 以上 8 以下のアルキル基、アルケニル基またはアルコキシ基であることがさらに好ましい。

20

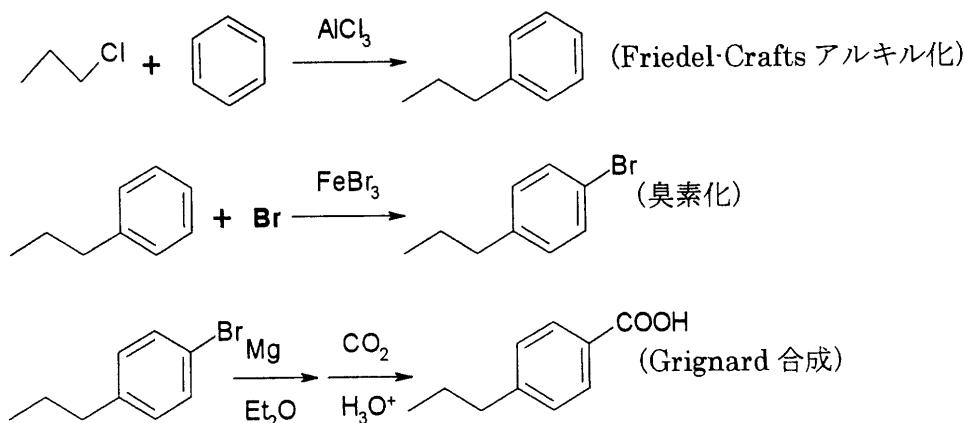
【0021】

本発明において用いる一般式 (1) で示される添加剤は、主に、石油または石炭を原料とした化学合成により生産することができる。例えば、4-プロピル安息香酸は、以下の反応式に示すように、一般的なフリーデルクラフツ-アルキル化反応、臭素化反応、及びグリニヤール合成により生産することができる。原料である 1-クロロプロパンとベンゼンはいずれも石油または石炭から製造することができるものであり、高純度のものが安定して供給されている。また、出発原料である 1-クロロプロパンを他のハロゲン化アルカンに置き換えることにより、安息香酸に種々のアルキル基を導入し、本発明における添加剤を合成することができる。

30

【0022】

【化 3】



40

【0023】

本発明で用いる添加剤は、上述のように、石油あるいは石炭由来の原料を用いて合成す

50

ることができるものであるので、原料の産地や採取時期などによる影響で、ロット毎に含まれる不純物が異なるようなことがない。

【0024】

また、テクスチャ形成に影響を与え易い脂肪酸の不純物も含まれていない。従って、本発明によれば、生産時に使用不可となるロットを少なくすることができ、エッチング液のロット毎でのばらつきを低減させることができる。

【0025】

本発明において、添加剤のアルカリ性溶液中の濃度は1～0.0001モル／リットルの範囲内であることが好ましい。

【0026】

添加剤の濃度が1モル／リットルを超えると、添加剤がアルカリ性溶液による結晶系シリコン基板のエッチングを阻害するため、凹凸構造の大きさが小さくなる、あるいは凹凸構造の均一性が低下する、といった問題が生じる。

【0027】

添加剤の濃度が0.0001モル／リットルよりも小さいと、エッチング速度が大きくなりすぎ、凹凸構造の形状を制御できない、あるいは凹凸構造の均一性が低下する、といった課題が生じる。

【0028】

〔化1〕で示した添加剤において、R1～R5に含まれる炭素数のうち最大の炭素数が3～4の添加剤を用いる場合には、添加剤のアルカリ性溶液中の濃度は、0.1～0.01モル／リットルの範囲内であることがより好ましい。

【0029】

また、〔化1〕で示した添加剤において、R1～R5に含まれる炭素数のうち最大の炭素数が5～6の添加剤を用いる場合には、添加剤のアルカリ性溶液中の濃度は、0.1～0.001モル／リットルの範囲内であることがより好ましい。

【0030】

また、〔化1〕で示した添加剤において、R1～R5に含まれる炭素数のうち最大の炭素数が7～8の添加剤を用いる場合には、添加剤のアルカリ性溶液中の濃度は、0.01～0.0001モル／リットルの範囲内であることがより好ましい。

【0031】

用いる添加剤の種類に応じ、添加剤のアルカリ性溶液中での濃度をこのようにすることで、より安定して所望の凹凸構造を結晶系シリコン基板の表面に再現性良く形成することができる。

【0032】

また、本発明においてアルカリ性溶液は、水酸化ナトリウム水溶液または水酸化カリウム水溶液であることが好ましい。水酸化ナトリウム水溶液または水酸化カリウム水溶液である場合、その濃度は例えば、0.05～2.0モル／リットルの範囲であることが好ましい。

【0033】

本発明において、エッチングする結晶系シリコン基板としては、単結晶及び多結晶系のシリコン基板が挙げられるが、特に単結晶シリコン基板であることが好ましい。エッチングする基板表面の面方位は(100)であることが好ましい。このような面方位を選ぶことにより、良好なテクスチャ構造の凹凸を基板表面に形成することができる。

【0034】

本発明の光起電力素子の製造方法は、上記本発明の方法により表面に凹凸構造を有する結晶系シリコン基板を製造する工程と、結晶系シリコン基板の上記凹凸構造が形成された表面上に、該結晶系シリコン基板と半導体接合を形成する半導体層を形成する工程とを備えることを特徴としている。

【0035】

本発明の光起電力素子の製造方法においては、上記本発明の凹凸基板の製造方法に従い

10

20

30

40

50

、結晶系シリコン半導体基板の表面に凹凸構造を形成しているので、エッチング液のロット毎でのばらつきが少なく、安定して一定の凹凸構造を基板表面に形成することができる。従って、本発明の光起電力素子の製造方法によれば、光電変換特性の高い光起電力素子を安定して製造することができ、コストの低減及び作業の効率化を図ることができる。

【発明の効果】

【0036】

本発明の凹凸基板の製造方法によれば、エッチング液のロット毎でのばらつきを少なくすることができ、安定して一定の凹凸形状を結晶系シリコン基板の表面に形成することができる。

【0037】

本発明の光起電力素子の製造方法によれば、上記本発明の凹凸基板の製造方法により、表面に凹凸構造を有する結晶系シリコン基板を用いて、光起電力素子を製造しているので、光電変換特性の高い光起電力素子を再現性よく製造することができ、不良品の発生率を低減させ、効率的に光起電力素子を製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0038】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

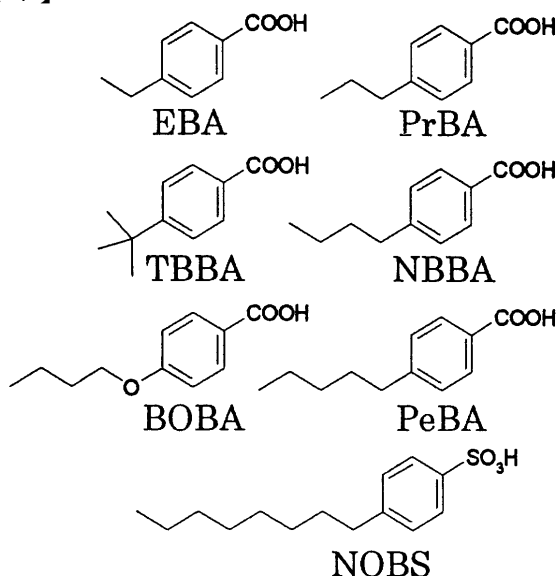
【0039】

(実施例1)

5重量%の水酸化ナトリウム水溶液に、以下に示す構造を有する4-プロピル安息香酸(PrBA)、4-tert-ブチル安息香酸(TBBA)、4-n-ブチル安息香酸(NBBA)、4-ペンチル安息香酸(PeBA)、4-ブトキシ安息香酸(BOBA)、及び4-n-オクチルベンゼンスルホン酸(NOBS)の各添加剤を添加して溶解し、基板エッチング液を調製した。また、比較の添加剤として2-エチル安息香酸(EBA)を同様に水酸化ナトリウム水溶液に添加して比較のエッチング液を調製した。添加剤の濃度は、1~0.0001モル/リットルの範囲とし、具体的には、PrBA、TBBA、NBBA、PeBA、BOBAは0.05モル/リットル、NOBSは0.0004モル/リットルとした。

【0040】

【化4】



【0041】

エッチング溶液を加温し、このエッチング溶液にn型単結晶シリコン基板を約85℃の温度で約30分間浸漬し、基板の表面をエッチングすることにより、表面に凹凸構造を形成した。凹凸構造を形成した単結晶シリコン基板の表面を光学顕微鏡を用いて観察した。

10

20

30

40

50

上記濃度範囲において、基板全面にわたって略同一形状のピラミッド形状の凹凸が形成されているものを「良」とし、基板表面に比較的平坦な部分が存在するものを「不良」として判定した。評価結果を表3に示す。

【0042】

表3において○で示したものが良であり、×で示したものが不良である。

【0043】

【表3】

	テクスチャ形成可否
EBA	×
PrBA	○
TBBA	○
NBBA	○
BOBA	○
PeBA	○
NOBS	○

10

【0044】

表3に示す結果から明らかなように、炭素数3以上のアルキル基またはアルコキシ基を有する添加剤であるPrBA、TBBA、NBBA、PeBA、BOBA及びNOBSを用いた場合には、結晶系シリコン基板の表面に良好なテクスチャが形成されている。

20

【0045】

(実施例2)

4-ブトキシ安息香酸(BOBA)について、ロットの異なる4種類のものを用い、ロットによる影響を検討した。エッチング液としては、NaOH5重量%水溶液に、4-ブトキシ安息香酸を0.05モル/リットルとなるように溶解させたものを用いた。このエッチング溶液を約85℃に加温し、加温したエッチング溶液に、(100)面を有するn型単結晶シリコン基板を約30分間浸漬し、基板の表面をエッチングした。

【0046】

エッチング後の基板表面について反射率を測定し、測定結果を表4に示した。なお、反射率は、分光光度計で測定した。

30

【0047】

結果を表4に示す。また、反射率が、13%以下の範囲のものを使用可とし、この範囲外のものを使用不可として評価した。

【0048】

【表4】

	反射率	使用
ロット1	12.0%	可
ロット2	11.9%	可
ロット3	12.3%	可
ロット4	11.8%	可

40

【0049】

表4に示すように、ロット1～ロット4のいずれについても、反射率は11～12%台であり、凹凸基板として使用することができるものであった。本発明に従う4-ブトキシ安息香酸を用いることにより、ロット毎におけるばらつきが少なく、より効率的に生産可能であることがわかる。

【0050】

(比較例1)

比較として、カプリル酸を用いたエッチング液を調製し、評価した。NaOH1.5重量%水溶液に、カプリル酸が0.05モル/リットルとなるように溶解してエッチング液

50

を調製した。このエッチング液を約 85℃ に加温し、n 型単結晶シリコン基板を約 30 分間浸漬して、基板の表面をエッチングした。

【0051】

実施例 2 と同様に、4 つの異なるロットのカプリル酸を用いて、それぞれエッチングを行った。

【0052】

上記実施例 2 と同様にしてエッチング後の基板表面の反射率を測定し、測定結果を表 5 に示した。

【0053】

【表 5】

10

	反射率	使用
ロット1	25%	不可
ロット2	23.3%	不可
ロット3	12.5%	可
ロット4	17.7%	不可

【0054】

表 5 に示すように、カプリル酸を用いた場合に、ロット毎に基板表面のテクスチャ構造の反射率に大きなばらつきが生じることがわかった。表 5 に示すように、4 つのロットのうちのロット 3 のみが使用可であり、残りのロットはテクスチャが一部形成されず平坦部が残っており、反射率の高いものであるため、使用不可であった。

20

【0055】

(実施例 3)

以上のようにして、より効率的に生産できる本発明の方法で表面にテクスチャ構造を形成した基板の上に、該基板と半導体接合を形成する半導体層を形成することにより、良好な光電変換特性を有する光起電力素子を製造することができる。

【0056】

図 1 は、本発明の製造方法により製造される光起電力素子の一例を示す模式的断面図である。図 1 を参照して、(100) 面を有する n 型単結晶シリコン基板 1 の表面 1a には、上述のようにして、良好なピラミッド形状の凹凸形状が形成されている。この表面 1a には、例えば、20～200 Å の膜厚の真性非晶質シリコン薄膜 2 が形成され、その上に、例えば 20～100 Å の膜厚の p 型非晶質シリコン薄膜 3 が形成される。この p 型非晶質シリコン薄膜 3 の上には、例えば ITO、ZnO、SnO₂ 等からなる膜厚約 1000 Å の透明導電膜 4 がスパッタリング法により形成される。

30

【0057】

また、基板 1 の裏面 1b 上には、例えば、20～200 Å の膜厚の真性非晶質シリコン薄膜 5 が形成され、さらにその上に、例えば、20～200 Å の膜厚の n 型非晶質シリコン薄膜 6 が形成される。この n 型非晶質シリコン薄膜 6 の上には、例えば、ITO、ZnO、SnO₂ 等からなる膜厚約 1000 Å の透明導電膜 7 がスパッタリング法により形成される。さらに、表及び裏の両面の透明導電膜 4 及び 7 の上に、Ag ペーストを用いて、楕形状の集電極 8 がスクリーン印刷法により形成される。

40

【0058】

ロットの異なる 3 種類の 4-ブトキシ安息香酸 (BOBA) を用いて、実施例 2 と同様にして単結晶シリコン基板の表面及び裏面をエッチングし、得られた表面及び裏面に凹凸構造を有するシリコン基板を用いて、図 1 に示す光起電力素子を作製した。なお、真性非晶質シリコン薄膜 2 及び 5 の膜厚は 100 Å とし、p 型非晶質シリコン薄膜 3 の膜厚は 50 Å、n 型非晶質シリコン薄膜 6 の膜厚は 200 Å とした。また、透明導電膜 4 及び 7 は、ITO から形成した。

【0059】

以上のようにして得られた 3 種類の光起電力素子について、短絡電流 (I_{sc})、開放

50

電圧（ V_{oc} ）、フィルファクター（ $F.F.$ ）、及び変換効率を測定し、測定結果を表6に示した。

【0060】

【表6】

	$I_{sc}(mA/cm^2)$	$V_{oc}(V)$	$F.F.$	変換効率(%)
ロット1	37.5	0.696	0.773	20.2
ロット2	37.5	0.702	0.761	20.1
ロット3	36.7	0.696	0.786	20

【0061】

10

表6に示すように、本発明に従い製造した光起電力素子においては、 I_{sc} 、 V_{oc} 、 $F.F.$ 、及び変換効率ともにばらつきが±2%以内であり、ロット間のばらつきがなく、良好な光電変換特性を示すことがわかる。

【0062】

本発明により製造される光起電力素子は、上記実施例に限定されるものではなく、例えば、表面に凹凸構造が形成されたp型単結晶シリコン基板の表面に、リン（P）を熱拡散させることにより、n型層を形成し、その上に半導体接合を形成したものであってもよい。

【図面の簡単な説明】

【0063】

20

【図1】本発明に従う一実施例において製造した光起電力素子を示す模式的断面図。

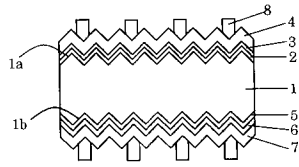
【符号の説明】

【0064】

- 1…基板
- 1a…基板の表面
- 1b…基板の裏面
- 2…真性非晶質シリコン薄膜
- 3…p型非晶質シリコン薄膜
- 4…透明導電膜
- 5…真性非晶質シリコン薄膜
- 6…n型非晶質シリコン薄膜
- 7…透明導電膜
- 8…集電極

30

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 吉村 直記

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5F043 AA02 BB02 FF10

5F051 AA02 AA05 BA14 CA02 CA03 CB21 CB27 DA04 GA04 GA15