(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3619058号
(P3619058)
(45)発行日　平成17年2月9日(2005.2.9)　(24)登録日　平成16年11月19日(2004.11.19)

(51)Int.Cl.[7]　F I
H01L 31/04　H01L 31/04　A

請求項の数 3　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願平11-159374
(22)出願日　平成11年6月7日(1999.6.7)
(65)公開番号　特開2000-77693(P2000-77693A)
(43)公開日　平成12年3月14日(2000.3.14)
審査請求日　平成15年1月6日(2003.1.6)
(31)優先権主張番号　特願平10-171403
(32)優先日　平成10年6月18日(1998.6.18)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号
(74)代理人　100090538
弁理士　西山　恵三
(74)代理人　100096965
弁理士　内尾　裕一
(72)発明者　水谷　匡希
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号キヤノン株式会社内
(72)発明者　谷川　功
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号キヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】半導体薄膜の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
基板上に形成された半導体薄膜に可撓性を有するフィルムを貼着し、該フィルムを曲面を有する薄膜支持部材の該曲面に密接することにより該半導体薄膜を該薄膜支持部材で支持しつつ、該薄膜支持部材を回動することにより、前記基板から前記半導体薄膜を剥離する半導体薄膜の製造方法であって、前記曲面の曲率半径が剥離の進行に伴って増大することを特徴とする半導体薄膜の製造方法。
【請求項２】
前記半導体薄膜を形成する前に該半導体薄膜の分離層を形成する工程を有することを特徴とする請求項１に記載の半導体薄膜の製造方法。
【請求項３】
前記基板と半導体薄膜との間に剥離補助力を印加することを特徴とする請求項１又は２に記載の半導体薄膜の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は半導体薄膜の製造方法に関し、特に半導体薄膜の剥離方法及び該半導体薄膜を用いた太陽電池の製造方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】

半導体基板上に多孔質層などの剥離層を介して半導体薄膜を形成し、しかるのち半導体基板から半導体薄膜を剥離する技術が知られている。具体的な剥離の方法としてはエッチングによる方法、外力を加えて機械的に剥離する方法が挙げられる。

【０００３】

後者に属するものとして、特開平７－３０２８８９号公報（キヤノン）には第１のシリコンウェファ表面に多孔質層を形成したのちエピタキシャルシリコン層を形成し、該エピタキシャルシリコン層に第２のシリコンウェファを貼り合わせ、さらにそれぞれのシリコンウェファにプレートを接着し、該プレートを引き離すことにより、第１のシリコンウエファからエピタキシャルシリコン層を剥離することが記載されている。

【０００４】

特開平８－２１３６４５（ソニー）には、上と同様に単結晶シリコン基板表面に多孔質層を形成したのちｐｎ接合（太陽電池層）をエピタキシャル成長させ、該単結晶シリコン基板の裏面を接着剤により治具に接着する一方、剥離すべき太陽電池層の側にたとえば金属や石英などからなるもう一つの治具を接着し、しかるのち両治具を引き離すことによりシリコン基板から太陽電池層を剥離することが記載されている。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

従来の技術による半導体薄膜あるいは太陽電池層の剥離は、シリコン基板の側と剥離される半導体薄膜の側のいずれも、剛体あるいは可撓性の小さい平板で支持するため、剥離時に互いに貼着した平板同士を引き離す状態となり多大な力を必要とする。その結果利用すべき半導体薄膜が損傷するおそれがある。また、基板をプレートや治具に固定するために接着剤を塗布・硬化する工程が必要で、生産性を低下させる要因となっている。さらに、接着剤が基板裏面に残り、残った基板を再生利用する場合に該接着剤を除去する工程が必要となり生産性を低下させる。そこで、本発明は半導体薄膜を損傷することなく基板から簡易な方法で剥離する方法を提供することを目的とする。また、本発明は基板を汚損することなく保持する方法を提供することを目的とする。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

本発明は、基板上に形成された半導体薄膜に可撓性を有するフィルムを貼着し、該フィルムを曲面を有する薄膜支持部材の該曲面に密接することにより該半導体薄膜を該薄膜支持部材で支持しつつ、該薄膜支持部材を回動することにより、前記基板から前記半導体薄膜を剥離することを特徴とする半導体薄膜の製造方法である。それにより、半導体薄膜を損傷することなく基板から簡易な方法で剥離することができる。このとき、前記曲面の曲率半径が剥離の進行に伴って増大するようにする。また、本発明は、基板上に形成された半導体薄膜を該基板から剥離する工程を有する半導体薄膜の製造方法において、該半導体薄膜を剥離する外力の大きさが剥離の進行に伴って減少することを特徴とする半導体薄膜の製造方法である。

【０００９】

【発明の実施の形態】

図１は本発明の半導体薄膜の製造方法の実施形態の一例を示す斜視図であり、剥離の途中の様子を示している。以下、図１を参照して本例の剥離の手順について説明する。

【００１０】

（１）まず、基板１の表面に分離層を形成し、該分離層上に半導体薄膜２を形成する。分離層としてはシリコン基板を陽極化成することによって形成した多孔質層や、シリコン基板表面にH^+（水素イオン）を打ち込みアニールすることによって形成した剥離層を用いることができる。また、分離層としてガラスや金属などの基板上に形成したグラファイト層なども用いることができる。このように準備した基板を、図１に示す基板支持部材３と薄膜支持部材５とからなる剥離装置の基板支持部材３上に、半導体薄膜２を上面にして接着剤を介することなく載置・固定する。固定方法としては、物理的な力を利用して密着する方法、具体的には、真空吸着、静電吸着、固定爪などによる機械的な保持、あるいはこ

れらの組み合わせなどを好適に用いることができる。これらの保持方法を用いると、半導体薄膜の剥離後に残る基板を汚損しないため、該基板の再生利用に影響を及ぼさないという利点がある。

【００１１】

（２）次に半導体薄膜の表面に可撓性を有するフィルム４を貼着する。フィルム４は基板２よりも大きなものを用意し、基板２よりも外側に延在するようにしておく。フィルム４としてフィルム基材上に予め接着剤が設けられている接着テープを用いると、接着剤の塗布工程・硬化工程を省くことができ、生産性が著しく向上するので好ましい。また、接着剤を半導体薄膜２に配置した後にフィルム４を載置・固着するようにしてもよい。フィルム４の具体的な材料としてはポリエステル、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－エチルアクリレート共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン－プロピレン共重合体、ポリエチレンテレフタレート、エチレン－テトラフロロエチレン共重合体などを用いることができる。あるいは、鉄、銅、アルミニウム、ステンレス等からなる金属薄膜をフィルム４として用いることができる。その際フィルム４は導電性フィルムとなる。また、フィルム４を半導体薄膜２に貼着するための接着剤としてはアクリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂などを用いることができる。

【００１２】

フィルム４として接着テープを用いた場合、接着テープを構成する接着剤として、活性化エネルギーの供給によって硬化する型の接着剤を用いると強固な接着力が得られるため好適である。活性化エネルギーとしては紫外線、赤外線、電子線、エックス線、あるいは超音波を用いることができる。

【００１３】

接着剤を半導体薄膜２に配置した後、フィルム４を貼着する場合、接着剤としてたとえばエチレン－酢酸ビニル共重合体（ＥＶＡ）、エチレン－エチルアクリレート共重合体（ＥＥＡ）などの透光性に優れた樹脂を用いると、薄膜半導体２を太陽電池に適用する場合に好適である。このような熱可塑性、又は熱硬化性樹脂を用いる場合の一例は、シート状に形成された該接着剤樹脂を半導体薄膜２に載置し、その上にフィルム４を載置し、加熱圧着することによりフィルム４が半導体薄膜２に貼着される。なお、上述の手順（１）（２）は逆にしてもよい。すなわちフィルム４を半導体薄膜２に貼着した後に、基板１を基板支持部材３に固定する手順でもよい。

【００１４】

（３）基板１の外側に延在しているフィルム４の端部を、曲面を有する薄膜支持部材５に固定する。固定方法の一例としては、フィルム４の端部を薄膜支持部材５の表面に設けられた溝７に差し込み、しかるのち板状のフィルム固定部材６でフィルム４を押圧・固定する。薄膜支持部材５は図１に示すように円筒状でもよいし、図２（ａ）に示すように曲面が円周をなしていなくてもよい。半導体薄膜２の剥離開始時には比較的大きな剥離力が必要なので、図３（ａ）に示すように剥離の始まる基板端部に接する部分で曲率半径を小さくし、図３（ｂ）に示すように剥離の進行に伴って曲率半径が漸増するような曲面形状とすることが好ましい。たとえば横断面が図２（ｂ）に示すような楕円形状やサイクロイド曲線、懸垂曲線などとすることにより実現できる。かかる曲面形状により剥離開始時に十分な剥離力を発揮するとともに、半導体薄膜の中心部分では比較的大きな曲率半径で剥離するため半導体薄膜の損傷が小さいという利点がある。剥離開始時に必要な比較的大きな剥離力を得るための別の方法として剥離開始時の剥離速度を比較的大きくし、剥離の進行に伴って剥離速度を小さくする方法が挙げられる。このような剥離速度の調整は薄膜支持部材５を回動する速さを変化させることによって実現できる。

【００１５】

（４）続いて薄膜支持部材５を回動することにより、半導体薄膜２がフィルム４に貼着した状態で剥離される。薄膜支持部材５を回動する際には、これが基板支持部材３の上で滑らずに滑らかに回動することが必要である。このために基板支持部材３と薄膜支持部材５

との当接部分に滑り防止手段を設けることが望ましい。滑り防止手段としては、ローレット加工、ラック・ピニオンギアなどを用いることができる。また、薄膜支持部材５の曲面部分にゴムなどの弾性部材を設けることにより、半導体薄膜２へのダメージを軽減できるとともに、薄膜支持部材５が半導体薄膜２の上で滑ることを防ぐことができる。また、剥離の際に基板１と半導体薄膜２との間に剥離補助力を印加してもよい。剥離補助力の印加方法としては機械的に楔を打ち込む方法、流体の噴流を噴射する方法、電磁波を与える方法などを適用することができる。なお、本発明の方法によって製造された半導体薄膜は太陽電池や発光ダイオード、電界効果トランジスタなどに適用することが出来る。

【００１６】

〈剥離工程〉

上述の一連の製造工程のうち、剥離工程の一例について以下図１０を用いて説明する。図１０は剥離工程の一例を説明するための模式的な断面図である。

【００１７】

まず、表面に分離層（不図示）を介して半導体薄膜２を有する基板１上にフィルム４を貼りつけ、この基板１を真空吸着によって基板支持部材３上に固定する（図１０（１））。なお、フィルム４はその一端が基板１からはみ出すように貼りつけられる。

【００１８】

次に、基板支持部材３を上昇させ基板１上のフィルム４を薄膜支持部材５に接触させる（図１０（２））。

【００１９】

つづいて、薄膜支持部材５に取り付けられているフィルム固定部材６でフィルム４の一端を挟持固定する（図１０（３））。

【００２０】

次に、図１０（４）に示すように基板支持部材３を左に移動させるとともに、薄膜支持部材５がそれに同期するように回動し剥離動作を開始する。なお、基板支持部材３と薄膜支持部材５には、それぞれ、ラック、ピニオンが設けられている。

【００２１】

基板支持部材３がさらに左に移動することで薄膜支持部材５がさらに回動し、剥離が進行する（図１０（５））。

【００２２】

薄膜支持部材５の回動により半導体薄膜２が全て剥離し（図１０（６））た後、基板支持部材３を下降させる（図１０（７））。

【００２３】

〈基板保持の方法〉

次に、真空吸着による基板保持（固定）の例について説明する。図４は真空吸着を用いて基板支持部材３ａ上に基板１を保持した状態を示す模式的な断面図である。同図中、基板支持部材３ａは脱気孔１０を有しており、脱気孔１０から排気することによって真空乃至略真空の状態を現出し、基板１を基板支持部材３ａの上に保持している。ここで、基板１と基板支持部材３ａとの間に弾性部材を配置してもよい。それにより、基板１が多少撓んでも真空を維持できるため、半導体薄膜２の剥離力に対抗する真空吸着力を増大することができる。弾性部材としては、脱気孔１０に対応する孔を有するシリコーン樹脂シートなどを用いることができる。また、基板１の支持・固定のための保持力は剥離開始点近傍で比較的大きくし、剥離開始点から離れるにつれて小さくしてもよい。このような保持力の制御は、たとえば脱気孔１０を剥離開始点近傍で密に配置し、剥離開始点から離れるにつれて疎に配置することにより実現できる。

【００２４】

続いて、単極型の静電吸着による基板保持（固定）の例について説明する。図５は静電吸着を用いて基板支持部材３ｂ上に基板１を保持した状態を示す模式的な断面図である。同図中、基板支持部材３ｂはアルミナなどの絶縁体からなっており、内部に電極１１を有している。そして例えば基板１を接地し、電極１１とアースとの間には直流電源を設ける。

このようにして、電極１１と基板１との間に電位差を与えることにより、基板１を基板支持部材３ｂの上に保持する。

【００２５】

次に、固定爪によって機械的に基板を保持（固定）する例について説明する。図６は基板保持部材３上に固定爪１３を設けて基板１を固定した状態を示す模式的な断面図である。このように固定するには、例えばまず基板の周縁を斜めに削り、固定爪の掴み代を形成しておき、固定爪１２により基板１を基板保持部材３の上に保持する。固定爪を用いた別の保持例の模式的な断面図を図７に示す。本例では、剥離開始点で半導体薄膜２を破断しつつ、ナイフ状の固定爪１３を基板１に食い込ませている。その際、剥離開始点で基板が浮かないように保持されていればその他の周縁部は固定しなくともよい。この方法によれば半導体薄膜の剥離の契機を与えることができると同時に基板保持を行うことができるという利点がある。

【００２６】

〈薄膜支持部材〉

薄膜支持部材５は剥離時の薄膜支持のみならず、フィルム４を半導体薄膜２に貼着する際にフィルム４の押圧手段として用いることもできる。この場合、フィルム４と半導体薄膜２の間に気泡が残ることを防止することができ、接着力の低下を防止することができる。また、フィルム４の接着剤の硬化に加熱が必要な場合、薄膜支持部材５の内部に加熱手段を内蔵させると、フィルム押圧と同時に加熱を行うことができ、作業性を向上させることができる。半導体薄膜２の剥離のために前述のフィルム４を用いる代わりに、薄膜支持部材５の本体に半導体薄膜２の保持固定手段を備えていてもよい。保持固定手段としては前述と同様に真空吸着、静電吸着、固定爪などを用いることができる。フィルム４として金属薄膜を用いる場合には、保持固定手段として電磁石を用いることができる。

【００２７】

〈太陽電池への適用例１〉

次に、本発明の半導体薄膜の製造方法を太陽電池の製造に適用した例を図８を用いて説明する。図８は、本発明の太陽電池の製造方法を説明するための模式的な断面図である。

【００２８】

以下、順を追って説明する。まず、p^+単結晶シリコン基板１を弗酸溶液中で陽極化成することにより表面に多孔質層１６を形成し、これを分離層とする。多孔質層を水素アニールすることにより表面を平坦化した後、p^-シリコン層をエピタキシャル成長させる。次に、このp^-シリコン層上にn^+シリコン層をエピタキシャル成長させるか、p^-シリコン層中にｎ型ドーパントを打ち込むあるいは拡散させる。それにより、ｐｎ接合を有する半導体薄膜２を形成する。そして、この半導体薄膜２上に導電性ペーストをパターン印刷することにより電極１５を形成する。

【００２９】

続いて透光性接着剤１４を介して透光性フィルム４を接着する。透光性接着剤１４としてはシート状に形成したＥＶＡなどを用いることができる。透光性フィルムとしてはエチレン－テトラフルオロエチレン共重合体（ＥＴＦＥ）などからなるフッ素樹脂フィルムを用いることができる。しかるのち、前述の如く本発明の方法によってｐｎ接合を有する半導体薄膜２を基板１から剥離する。その際、多孔質層１６の破壊、あるいは多孔質層１６と基板１との界面又は多孔質層１６と半導体薄膜２との界面での分離によって剥離が生じる。

【００３０】

透光性フィルム４とともに剥離された半導体薄膜（ｐｎ接合）２は、導電性接着剤１７を介してアルミ板などの導電性基板１８に接着され、太陽電池が完成する。接着前に残留している多孔質層１６を除去しておいてもよい。また、基板１は、その表面に残留する多孔質層１６をエッチング、ポリッシングなどにより除去した後、再度半導体薄膜の成長用基板に供される。

【００３１】

本例において、p^-シリコン層をエピタキシャル成長した後、該p^-シリコン層を本発明の方法によって剥離し、しかる後該p^-シリコン層にｐｎ接合を形成し、導電性基板に接着してもよい。又、分離層としてグラファイト層などの異種材料層や、水素イオン打ち込みによる改質層を用いることも出来る。本例によれば剥離のためのフィルム４を除去せずに太陽電池の構成要素の一部として利用することができ、製造工程を大幅に簡略化できる。

【００３２】

〈太陽電池への適用例２〉

続いて、本発明の半導体薄膜の製造方法を太陽電池の製造に適用した別の例を、図９を用いて説明する。図９はフィルム４として不透光性の材料を用いて太陽電池製造に適用した例を説明するための模式的な断面図である。本例では、まずp^+単結晶シリコン基板１を陽極化成して多孔質層１６を形成し、水素アニールした後、n^+シリコン層及びp^-シリコン層をエピタキシャル成長させる。次に、エピタキシャル成長、もしくはp^-シリコン層の表面からのｐ型拡散剤の拡散によりp^+シリコン層を形成する。次に少なくとも表面が導電性を有するフィルム（導電性フィルム）４を貼着する。導電性フィルム４としては樹脂フィルムにアルミニウムなどの金属をスパッタあるいは蒸着したものや、アルミニウム等からなる金属薄膜を用いることができる。これらのフィルム４を半導体薄膜（ｐｎ接合）２に貼着する好適な方法としては、導電性接着剤による接着、加熱しながらの圧着（熱融着）が挙げられる。

【００３３】

次に、導電性フィルム４とともに剥離された半導体薄膜（ｐｎ接合）２の表面（導電性フィルム４と反対側の面）に電極１５を形成して太陽電池が完成する。電極形成前に残留している多孔質層１６を除去しておいてもよいが、本例では残留する多孔質層１６の側が光入射面となるため、残留する多孔質層１６を除去することなく太陽電池のテキスチャ構造として利用することもできる。

【００３４】

【発明の効果】

本発明によれば、基板上に形成された半導体薄膜を該基板から剥離する工程を有する半導体薄膜の製造方法において、半導体薄膜を損傷することなく基板から剥離することができる。また、基板を汚損することなく保持することができ、基板を再生利用する際の生産性を向上させることができる。又本発明の半導体薄膜の製造方法を太陽電池の製造に適用した場合、可撓性を有する太陽電池を簡易な工程で作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の半導体薄膜の製造方法の一例を示す斜視図である。

【図２】本発明に適用できる薄膜支持部材の例を示す模式的な斜視図であり、（ａ）は表面の一部が平面になっている例、（ｂ）は曲率半径を変化させている例である。

【図３】本発明の半導体薄膜の剥離の例を説明する断面図であり、（ａ）は剥離開始時、（ｂ）は剥離中の状態である。

【図４】真空吸着を用いた基板保持方法の一例を示す模式的な断面図である。

【図５】静電吸着を用いた基板保持方法の一例を示す模式的な断面図である。

【図６】固定爪を用いた基板保持方法の一例を示す模式的な断面図である。

【図７】ナイフ状の固定爪を用いた基板保持方法の一例を示す模式的な断面図である。

【図８】本発明の太陽電池の製造方法を説明するための模式的な断面図である。

【図９】本発明の太陽電池の製造方法を説明するための模式的な断面図である。

【図１０】本発明の半導体薄膜の製造方法における剥離工程を説明するための模式的な断面図である。

【符号の説明】

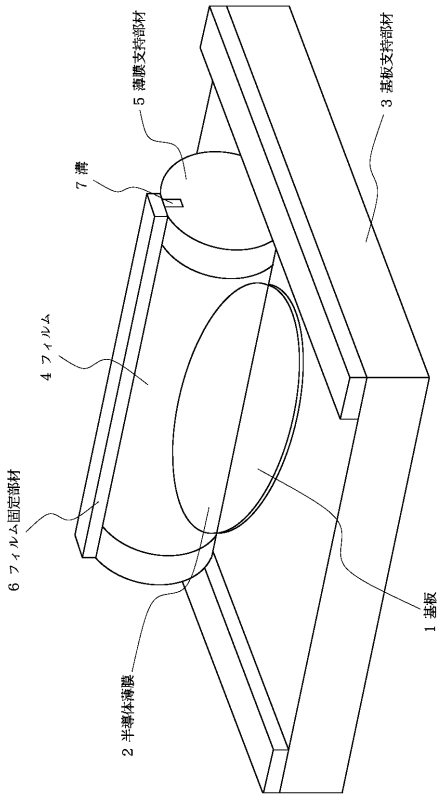
１　基板

２　半導体薄膜

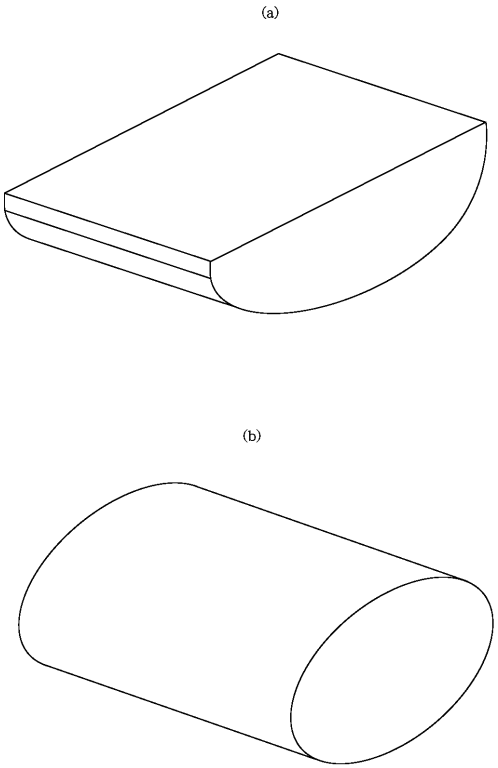
３、３ａ，３ｂ　基板支持部材

４　フィルム
５　薄膜支持部材
６　フィルム固定部材
７　溝
１０　脱気孔
１１　電極
１２　固定爪
１３　ナイフ状の固定爪
１４　透光性接着剤
１５　電極
１６　多孔質層
１７　導電性接着剤
１８　導電性基板

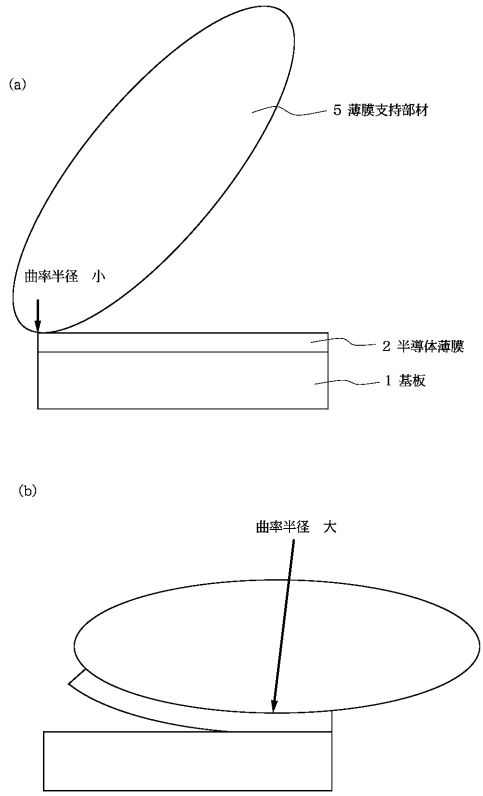
【図１】



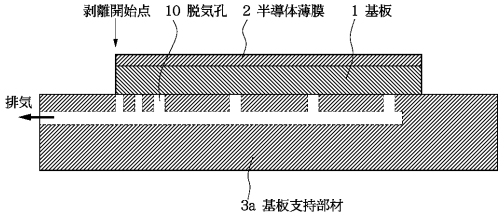
【図２】



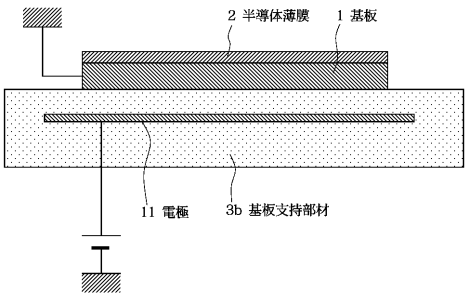
【図３】


(a)
5 薄膜支持部材
曲率半径　小
2 半導体薄膜
1 基板
(b)
曲率半径　大

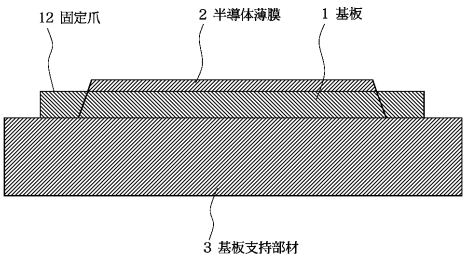
【図４】


剥離開始点
10 脱気孔
2 半導体薄膜
1 基板
排気
3a 基板支持部材

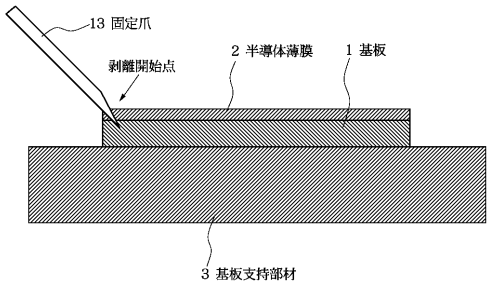
【図５】


2 半導体薄膜
1 基板
11 電極
3b 基板支持部材

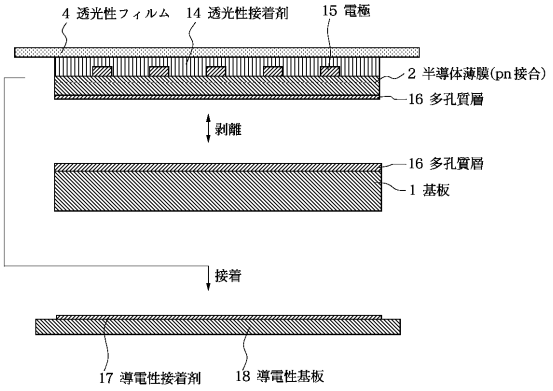
【図６】


12 固定爪
2 半導体薄膜
1 基板
3 基板支持部材

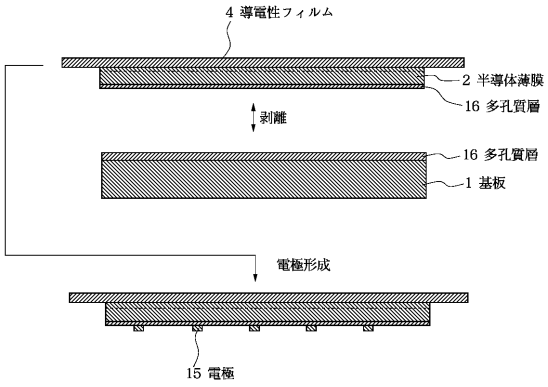
【図７】


13 固定爪
剥離開始点
2 半導体薄膜
1 基板
3 基板支持部材

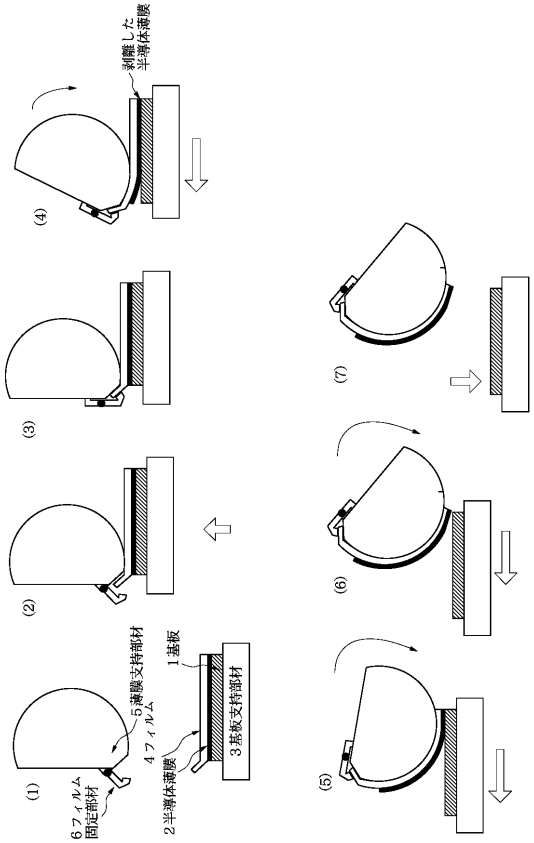
【図８】


4 透光性フィルム
14 透光性接着剤
15 電極
2 半導体薄膜(pn接合)
16 多孔質層
剥離
16 多孔質層
1 基板
接着
17 導電性接着剤
18 導電性基板

【図９】


4 導電性フィルム
2 半導体薄膜
16 多孔質層
剥離
16 多孔質層
1 基板
電極形成
15 電極

【図１０】


剥離した半導体薄膜
(4)
(3)
(7)
(2)
(6)
(1)
6フィルム固定部材
5薄膜支持部材
4フィルム
2半導体薄膜
1基板
3基板支持部材
(5)

フロントページの続き

(72)発明者　庄司　辰美
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号キヤノン株式会社内
(72)発明者　浮世　典孝
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号キヤノン株式会社内
(72)発明者　岩▲崎▼　由希子
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号キヤノン株式会社内
(72)発明者　中川　克己
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号キヤノン株式会社内

審査官　濱田　聖司

(56)参考文献　米国特許第４３０３４６３（ＵＳ，Ａ）
特開平３－１９３７６（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－２３３３５２（ＪＰ，Ａ）
特開平８－２１３６４５（ＪＰ，Ａ）
特開平７－３０２８８９（ＪＰ，Ａ）
特開平６－５８９１（ＪＰ，Ａ）
特開平５－２８３７２２（ＪＰ，Ａ）
特開平４－２９６０６１（ＪＰ，Ａ）
カナダ公開特許公報２２２５１３１号

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
H01L 31/04-31/078
H01L 21/02