

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6740246号
(P6740246)

(45) 発行日 令和2年8月12日(2020.8.12)

(24) 登録日 令和2年7月28日(2020.7.28)

(51) Int.Cl. F I
 HO 1 L 31/0236 (2006.01) HO 1 L 31/04 280
 HO 1 L 21/3065 (2006.01) HO 1 L 21/302 105B

請求項の数 9 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2017-550987 (P2017-550987)	(73) 特許権者	591001248
(86) (22) 出願日	平成27年12月3日 (2015.12.3)		ソルヴェイ (ソシエテ アノニム)
(65) 公表番号	特表2018-503267 (P2018-503267A)		ベルギー・B-1120・ブリュッセル・
(43) 公表日	平成30年2月1日 (2018.2.1)		リュ・ドゥ・ランスベーク・310
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/078463	(74) 代理人	110002077
(87) 国際公開番号	W02016/102165		園田・小林特許業務法人
(87) 国際公開日	平成28年6月30日 (2016.6.30)	(72) 発明者	ピットロフ, ミヒャエル
審査請求日	平成30年11月2日 (2018.11.2)		ドイツ国 30539 ハノーファー,
(31) 優先権主張番号	14199551.4		ミラベレンガルテン 25
(32) 優先日	平成26年12月22日 (2014.12.22)	(72) 発明者	シュヴァルツェ, トーマス
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		ドイツ国 31275 アールテン, プ
			ランエーテンシュトラーセ 80
		審査官	原 俊文
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 太陽電池の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

0.5 ~ 5 体積%の F₂ と、5 ~ 100 ppmv の HF と、100 体積% までの残部である 1 種以上の不活性気体と、からなる気体混合物でシリコンウエハーをエッチングする工程を含む、シリコンウエハーからの太陽電池の製造方法。

【請求項 2】

0.1 ~ 2.0 体積%の F₂ と、2.5 ~ 1,000 ppmv の HF と、任意選択的な追加的な気体と、100 体積% までの残部である 1 種以上の不活性気体と、からなる気体混合物でシリコンウエハーをエッチングする工程を含み、前記気体混合物で前記シリコンウエハーをエッチングする工程が熱的に行われ、好ましくは 200 ~ 400 の温度で熱的に行われる、シリコンウエハーからの太陽電池の製造方法。

【請求項 3】

前記任意選択的な追加的な気体が、O₂、N₂O、NO、NO₂、NO₃、及び NF₃ から選択される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記気体混合物が、0.5 ~ 5 体積%の F₂ と、5 ~ 100 ppmv の HF と、100 体積% までの残部である 1 種以上の不活性気体とからなる、請求項 2 又は 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記気体混合物が、1 ~ 5 体積%の F₂ と、10 ~ 50 ppmv の HF と、100 体積

10

20

%までの残部である1種以上の不活性気体とからなる、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

前記気体混合物で前記シリコンウエハーをエッチングする工程が、前記太陽電池の効率を増加させるのに適切な、太陽電池ウエハーの表面をテクスチャリングする工程である、請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】

前記1種以上の不活性気体が N_2 又は Ar から選択され、好ましくは前記不活性気体が窒素である、請求項1～6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】

請求項1～7のいずれか1項に記載の方法によって2つ以上の太陽電池を製造する工程と、前記2つ以上の太陽電池を組み立てる工程とを含む、ソーラーパネルの製造方法。

【請求項9】

シリコンウエハー表面のテクスチャリングのための、規定されたHF含量を有する気体混合物の使用であって、前記気体混合物が、0.5～5体積%の F_2 と、5～100ppmvのHFと、100体積%までの残部である1種以上の不活性気体とからなる、使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2014年12月22日に出願された欧州特許出願第14199551.4号に基づく優先権を主張し、この出願の全内容は、あらゆる目的のために参照により本明細書に組み込まれる。本発明は、フッ素、フッ化水素、1種以上の不活性気体、及び任意選択的な1種以上の追加的な気体を含む特定の気体混合物でシリコンウエハーをエッチングする工程を含む、シリコンウエハーからの太陽電池の製造方法に関する。

【0002】

太陽電池は太陽光を電流に変換するために利用される。これらは一般的に、ホウ素でドーパされたケイ素(P型ドーパ)の単結晶の塊から、あるいは鑄造シリコンインゴット(多結晶シリコン、ホウ素によりP型ドーパされたもの)から、バルク材料からウエハーを望ましいサイズに切り出すことによって製造される。

【0003】

このようにして得られたウエハーは、国際公開第2009/092453号パンフレットに記載されているように、任意選択的には単体フッ素(F_2)又はフッ化カルボニル(COF_2)で処理することができる。

【0004】

しかしながら、シリコンウエハー表面を改質するための改良された方法が未だ求められている。

【0005】

そのため、本発明は、向上したエッチングレート、向上したシリコンウエハーの中へのエッチング深さ、及び/又は向上した表面のテクスチャリングを有利にもたらす方法を提供する。このようにして得られる太陽電池は、有利なことには向上した効率及び/又は向上した耐久性を示す。

【0006】

したがって本発明は、第1の態様においては、0.1～20体積%の F_2 と、2.5～1,000ppmvのHFと、任意選択的な追加的な気体と、100体積%までの残部である1種以上の不活性気体と、からなる気体混合物でシリコンウエハーをエッチングする工程を含む、シリコンウエハーからの太陽電池の製造方法に関する。

【0007】

好ましい実施形態においては、気体混合物は0.5～5体積%の F_2 と、5～100ppmvのHFと、100体積%までの残部である1種以上の不活性気体とからなり、より好ましくは、気体混合物は1～5体積%の F_2 と、10～50ppmvのHFと、100

10

20

30

40

50

体積%までの残部である1種以上の不活性気体とからなる。

【0008】

用語「ppmv」は、体積基準のパーツパーミリオン、すなわち100万部の体積に対する1部の体積を意味することが意図されている。同様に、用語「体積%」は気体混合物の総体積のうちのある割合を意味することが意図されている。

【0009】

気体混合物は、別々の単一の成分を反応器の中に導入することによってスタティックミキサーにより自然に反応器の中で形成することができ、あるいは、個別の成分の気体混合物を形成した後にこれを反応器の中に導入する。そのような予め混合された形態で気体が反応器に導入される場合、均一又はほぼ均一な混合物を反応チャンバー全体に供給することができる。通常、気体混合物は加圧された瓶から供給することができる。そのような加圧された瓶の中では均一な混合物が形成される。反応器に気体成分を別々に導入することも可能である。いくつかの成分と予め混合された気体混合物を、別の気体又は気体混合物と一緒に反応器へ同時に導入することも可能である。

10

【0010】

本発明の文脈において、用語「気体混合物」とは、予め混合されている気体混合物だけでなくプラズマ反応器の中で形成される混合物のことも意味する。気体混合物中のHFは、希釈されていないHFとして予め形成された気体混合物に添加されてもよいし、あるいは追加の他の成分に添加されてもよいことに留意すべきである。あるいは、HFは対応する量の水/水分をフッ素含有気体混合物に添加することによって供給することもでき、これによりHFはF₂と水との反応の反応生成物として形成される。この場合、この反応からの他の反応生成物(例えば酸素)を含む1種以上の追加的な気体が気体混合物の中に含まれる。

20

【0011】

シリコンウエハー用の製造場所、すなわちクリーンルームの雰囲気は、通常は標準の温度及び湿度に維持するように制御されている。したがって、HFは、所定の時間及び管長で、プラスチック製の管に、好ましくはPTFE又はPVDF製の管に気体混合物を通すことによって制御されたレベルで生成させることもできる。クリーンルームの中の条件は一定であることから、水分の取り込みも一定である。したがって、ある特定の水又はHFの濃度のガスポンペを準備する代わりに、気体混合物又はその成分の1つ(例えば不活性気体)を、所定の時間及び管長でプラスチック製の管に通すことができる。その後、水分を上で説明したとおりF₂と反応させることによってHFに変換する。コストを下げる代替方法の例として、一定量のHF又は水と混合する必要なしに、市販の電子グレードのN₂を使用することができる。

30

【0012】

用語「不活性気体」は、存在する他の気体とも太陽電池ウエハーとも反応しない気体を意味することが意図されている。好適な例としては、N₂、Ar、He、Ne、Kr及びこれらの混合物が挙げられ、好ましくはN₂及び/又はArであり、特にはN₂である。

【0013】

追加的な気体も任意選択的には混合物の中に存在していてもよい。好適な例としては、O₂、COF₂、N₂O、SF₆、NF₃が挙げられる。

40

【0014】

追加的な気体には、NO、NO₂、及びNO₃も含まれ得る。

【0015】

好ましい追加的な気体は、N₂O、NO、NO₂、及びNO₃などの酸素含有気体である。「F₂」対「追加的な気体(好ましくは酸素を含有する追加的な気体)」の体積比は、好ましくは20:1~1:1、より好ましくは10:1~3:1、最も好ましくは約6:1の範囲である。

【0016】

酸素を有する気体を添加すると、m-Siエッチングレート及び深さ、並びにそれらの

50

混合が増加する。

【 0 0 1 7 】

別の好ましい実施形態においては、気体混合物でシリコンウエハーをエッチングする工程は、太陽電池の効率を増加させるのに適切な、太陽電池ウエハー表面をテクスチャリングする工程である。特定の理論に拘束されるものではないが、テクスチャリング工程はシリコンウエハー材料中に規定の深さ及び形状のクレーターを形成すると考えられる。このテクスチャリング工程によってシリコンウエハー材料に太陽光をより高い割合で吸収させることができる。

【 0 0 1 8 】

本発明で指定されているような規定量のHFを使用すると、驚くべきことには、本発明の気体混合物で達成されるエッチング深さだけでなくエッチングレートに関してもある利な効果をもたらされることが見出された。更に、気体混合物中にHFが存在すると、シリコンウエハー表面のテクスチャーが、これらのシリコンウエハーから作製される太陽電池の効率を更に向上させるようなテクスチャーになる。エッチングによるウエハー表面のテクスチャリングが反射率を低下させ、その結果太陽電池の効率が高められると考えられる。反射率は、入射光の強度を反射光で割ることで表される半球全反射率（全波長について平均化）が、未処理のシリコンウエハーと比べて表面処理されたシリコンウエハーでより小さい場合に減少したと見なされる。

10

【 0 0 1 9 】

理論に拘束されるわけではないが、HFはエッチング工程において少なくともある程度の触媒活性を有すると考えられる。HFはシリコンウエハーの SiO_2 とより速く反応し、 SiF_4 及び水などの生成物を形成すると考えられる。生成する水は、引き続き気体混合物中に存在するフッ素と反応して追加的な量のHFを形成することができる。

20

【 0 0 2 0 】

エッチング処理は、乾燥エッチング工程での大量生産のために望ましい表面テクスチャーを得るのに十分な時間行われる。好ましくは、その処理は1秒以上行われる。好ましくは、その処理は10分以下、好ましくは5分以下行われる。エッチングは、好ましくは表面が約 $0.1\mu m$ 以上エッチングによって取り除かれるまで行われる。好ましくは、これは $500\mu m$ 以下、好ましくは $100\mu m$ 以下がエッチングにより表面から取り除かれるまで、特に $20\mu m$ 以下がエッチングによって取り除かれるまで行われる。多くの場合、数 μm 、例えば10以下、更には $5\mu m$ 以下がエッチングによって取り除かれる。

30

【 0 0 2 1 】

シリコンウエハーは、 $200mm$ 、 $300mm$ 、 $400mm$ 、又は $500mm$ の直径のものであってもよい。

【 0 0 2 2 】

気体混合物の流速は、 $1,000\sim 50,000\text{ sccm}$ から選択され、好ましくは $20,000\text{ sccm}$ である。

【 0 0 2 3 】

エッチングは、下に記述するような、取り付けられる電極の接着性を向上させるために、太陽電池の裏面に対しても行うことができる。

40

【 0 0 2 4 】

エッチングは、そのような目的のために使用される任意の従来の装置で行うことができる。エッチングは、熱的に行ってもよいし、プラズマ源により補助されてもよい。好ましくは、エッチングは熱的に行われる。

【 0 0 2 5 】

エッチング処理時、ウエハーは熱くなる場合がある。そのため、必要に応じて、過熱の恐れがある場合にはウエハーを冷却してもよく、あるいはウエハーが冷めるまで時々処理処置を中断する必要がある。好ましくは、気体混合物を用いたシリコンウエハーのエッチング工程は、 $200\sim 400$ の温度で行われる。したがって、シリコンウエハーをこの温度まで加熱するか、この温度まで冷却する必要がある。より好ましくは、この工程は約

50

250、300、又はあるいは350の温度で行われる。

【0026】

エッチングチャンバー内部の圧力は、好ましくは大気圧である。すなわち、740~760 Torrから選択される。あるいは、エッチングは大気圧未満の圧力で、例えば10、20、50、100、200、300、400、又は500 Torrで行われてもよい。

【0027】

本発明に従って処理され作製されたシリコンウエハーは、太陽電池を製造するために更に処理することができる。特に、接触電極が取り付けられる。これらの接触電極は、電池から電流（通常は直流）を取り出すために必要とされる。接触電極を取り付けるための好ましい方法は、米国特許第A4249957号明細書に記載されているような、ウエハー上への金属の蒸着である。チタン-パラジウム-銀由来の接触電極が非常に適している。接触電極を設けるために使用することができる代替方法も存在する。例えば、導電性粒子（例えば銀粒子）を含むペーストを塗布してウエハー上にパターンを形成し、ウエハーを焼くことで、電極として機能する導電性のパターンがウエハー上に形成される。この代替方法は、欧州特許出願公開第A-0542148号明細書に記載されている。

【0028】

本発明のもう1つの態様は、本発明の方法によって得られる太陽電池である。一実施形態においては、表面がエッチングされたウエハーを含む電池は、非常に低い反射率を有する。本発明は、本発明の方法で得られる複数の太陽電池を組み立てることによって得られるソーラーパネルにも関する。「複数」は、少なくとも2つの太陽電池を意味する。上限は実用的な理由から与えられる。好ましくは、ソーラーパネルを得るために、10個以下の太陽電池、より好ましくは少なくとも20個の太陽電池が組み立てられる。

【0029】

驚くべきことに、テクスチャリング工程のために使用される気体混合物中のHF含量が、エッチング工程のエッチングレート、エッチング深さ、及びエッチングパターンに大きな影響を与えることが見出された。したがって、本発明のもう1つの態様は、シリコンウエハー表面をテクスチャリングするための、規定含量のHFを有する気体混合物の使用又は使用方法である。好ましくは、気体混合物は、0.1~20体積%のF₂と、2.5~1,000 ppmvのHFと、任意選択的な追加的な気体と、100体積%までの残部である1種以上の不活性気体と、からなる。この態様の好ましい実施形態においては、気体混合物は、0.5~5体積%のF₂と、5~100 ppmvのHFと、100体積%までの残部である1種以上の不活性気体とからなり、より好ましくは、気体混合物は、1~5体積%のF₂と、10~50 ppmvのHFと、100体積%までの残部である1種以上の不活性気体とからなる。

【0030】

以下の実施例は、本発明を限定する意図なしに本発明を更に説明することが意図されている。

【実施例】

【0031】

実施例1：シリコンウエハーのテクスチャリング

構造がない200mmの平坦なシリコンウエハーを、Seco Semiconductor Equipment GmbH, Austria製のマイクロ波プラズマエッチャーでドライエッチングする。

【0032】

ウエハーはエッチング前後に秤量し、重量差はエッチングレートを示す。テクスチャリングによって得られるエッチング深さは光学的なレーザー測定によって測定する。これはProforma 200SA (MTI instruments inc.)上で行うことができる。

ウエハーは300の温度に維持されたエッチングチャンバー及びヒーターの中に置く。

熱的エッチング、すなわちプラズマ源の電源を切った状態でのエッチングは、20体積%の F_2 と、200ppmvのHFと、100体積%までの残部である N_2 とからなる気体混合物を用いて、大気圧(755 Torr)で20sccmの流速で開始する。熱的エッチング工程は60秒間行う。対照実験は、1ppm未満のHF含量である20体積%の F_2 と80体積%の N_2 とからなる超高純度の気体混合物を使用して上に記載したのと同じパラメーターを使用して行う。

【0033】

エッチング深さ分析は、200ppmvのHFを含有する気体混合物を用いて得られたエッチング深さが、1ppmvのHFを含有する超高純度気体混合物と比較して最大4倍の向上を示すことを示す。

10

【0034】

実施例2：処理されたウエハーへの電極の取り付け

実施例1で概説した手順に従って処理したシリコンウエハーを、欧州特許出願公開第A-0542148号明細書に記載の通りに電極を取り付けるために更に処理する。銀と、無機バインダーとしての酸化鉛及び二酸化ケイ素とを含むペーストを、望ましい電極構造のパターンに従ってスクリーン印刷することによってウエハーの表面に塗布する。裏面には、アルミニウムを更に含む同様の電極ペーストを塗布する。その後、ウエハーを約800で焼き付ける。その後パターンを塩化銀及びチオ硫酸ナトリウムを含む浴の中でめっきする。

【0035】

20

このようにして製造される太陽電池は、未処理のシリコンウエハーを使用して製造された太陽電池と比較して向上した効率を示す。

フロントページの続き

- (56)参考文献 中国特許出願公開第103000763(CN,A)
特開2010-245405(JP,A)
特表2012-521075(JP,A)
特表2009-508688(JP,A)
特開2014-204052(JP,A)
特開2006-332427(JP,A)
中国特許出願公開第103972327(CN,A)
特表2011-510501(JP,A)
国際公開第2012/145473(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

- H01L 31/00 - 31/20
H01L 21/306 - 21/308