

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4518731号
(P4518731)

(45) 発行日 平成22年8月4日 (2010.8.4)

(24) 登録日 平成22年5月28日 (2010.5.28)

(51) Int.Cl.	F I
H O 1 L 31/04 (2006.01)	H O 1 L 31/04 A
H O 1 L 21/205 (2006.01)	H O 1 L 21/205

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-140026 (P2002-140026) (22) 出願日 平成14年5月15日 (2002.5.15) (65) 公開番号 特開2003-332605 (P2003-332605A) (43) 公開日 平成15年11月21日 (2003.11.21) 審査請求日 平成17年3月22日 (2005.3.22)	(73) 特許権者 000005049 シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町2番2号 (74) 代理人 100064746 弁理士 深見 久郎 (72) 発明者 栗本 祐司 大阪府大阪市阿倍野区長池町2番2号 シャープ株式会社内 (72) 発明者 山崎 一郎 大阪府大阪市阿倍野区長池町2番2号 シャープ株式会社内 審査官 加藤 昌伸
(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願 (平成13年7月2日付委託契約に基づく開発項目「即効的・革新的エネルギー環境技術研究開発 即効型高効率太陽電池技術開発 (高効率セル化技術開発)」委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)	
最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 多結晶シリコン基板表面の凹凸形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

多結晶シリコン基板に表面から元素を導入する工程と、基板の表面に水素ラジカルを照射してエッチングすることにより、前記基板の表面に凹凸を形成する工程とをこの順に含み、前記凹凸の振幅が10nm以上100nm以下であることを特徴とする多結晶シリコン基板表面の凹凸形成方法。

【請求項2】

前記多結晶シリコン基板は、純度6-nine以上のシリコン基板であることを特徴とする請求項1に記載の多結晶シリコン基板表面の凹凸形成方法。

【請求項3】

多結晶シリコン基板にその表面から元素を導入する前記工程は、熱拡散法により行なうことを特徴とする請求項1に記載の多結晶シリコン基板表面の凹凸形成方法。

【請求項4】

基板の表面に水素ラジカルを照射する前記工程は、CATCVD法またはプラズマCVD法により行なうことを特徴とする請求項1に記載の多結晶シリコン基板表面の凹凸形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体基板表面の凹凸形成方法に関し、特に太陽電池の製造に用いる結晶シリ

10

20

コン基板の表面における凹凸形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

シリコン太陽電池の一般的な製造方法は、図4に示すように、

- (a) シリコン基板の不純物濃度の低減
- (b) 表面での光の反射低減のための凹凸構造の形成
- (c) 熱拡散法による p n 接合の形成
- (d) 欠陥の修復
- (e) 反射防止膜の形成
- (f) 表面電極および裏面電極の形成

10

の工程からなる。本発明は、これらの工程のうち、(a) 不純物濃度の低減、(b) 表面凹凸構造の形成、および (d) 欠陥の修復、の3工程を有機的に結合することにより製造工程を短縮し、製造コストの低減を図るものである。つぎに、本発明の技術的背景を補足するために、(a)、(b) および (d) の各工程における技術の現状を個別に述べる。

【0003】

(a) 不純物濃度の低減

基板内の有害不純物を除去することにより基板品質を向上させることができる。太陽電池において問題となる不純物には、Na、Li、Kなどのアルカリ金属、Fe、Cu、Au、Crなどの重金属がある。これらの不純物はいずれもシリコン基板内の拡散速度が速く、かなり低温で侵入することが知られている。そこで、ウェハのある部分にゲッターシンクをつくり、熱処理によってゲッターシンクに不純物を吸着させた後、高濃度不純物層をエッチングで除去することにより、シリコン基板内の不純物濃度を低減することが可能となる。ゲッターシンクとしては、結晶中の格子歪みが用いられることが多く、格子歪みを結晶シリコン内に導入するために、いくつかの方法がある。たとえば、サンドブラスト法、レーザビームによる溶解法、タングステン球により振動を与えるなどして機械的損傷を与えて歪みを造り出す方法、ウェハをPOCl₃、P₂O₅などの雰囲気中で照射し、リンを高濃度に拡散することによりシリコン内部にミスフィット転移を作り出す方法(IEEE Transactions on Electron Devices 37(1990)382.)などである。いずれにしても以上の工程の後、混酸によるエッチングなどを行ない、不純物高濃度層を除去する必要がある。

20

【0004】

(b) 表面凹凸構造の形成

従来より用いられてきたアルカリ溶液によるエッチングに加えて、ダイサーなどによる機械加工、レーザ加工、フォトリソグラフィによる化学エッチング部分の限定加工、プラズマとガス反応の併用によるエッチング加工(RIE)など、低い反射率を有する凹凸構造の形成が検討されている。特開平10-303443号公報には、エッチング速度の調整剤となるリン酸もしくはカルボン酸を、硝酸とフッ酸に混合する方法、または界面活性剤を添加した硝酸とフッ酸の混酸を用いる方法が紹介されている。この方法により、微小な球面状の凹部から構成されるテクスチャ表面が得られる。

30

【0005】

(d) 欠陥の修復

水素をシリコン基板に接触させることにより、シリコン基板における欠陥個所を水素終端し、多結晶シリコン基板の品質を向上させる試みがなされている。水素をシリコンに供給する方法として、特開昭58-23487号公報、特開昭58-64035号公報、特開昭58-137218号公報、特開昭59-136926号公報および特開平3-283472号公報には、水素プラズマ中でのシリコン基板の照射および加速電界を用いてイオンを打ち込む方法が紹介されている。また、特開平3-120725号公報には、水を含む雰囲気中でシリコン基板を加熱することにより、水素とシリコンとを結合する方法が紹介されている。また、特開平10-214845号公報には、シリコン基板の表面に水素吸蔵合金を形成し、水素を吸蔵させた後、水素プラズマ処理を施すことにより、水素をシリコン内部へ拡散する方法が紹介されている。さらに、特開平10-256335号公報

40

50

には、シリコン基板をフッ化重水素溶液に浸すことにより重水素により欠陥を終端する方法が紹介されている。

【0006】

近年、シリコン太陽電池の製造工程を改良し、製造の効率化を図る試みがなされている。たとえば、特開昭60-202921号公報には、pn接合の形成をリンイオン打ち込みで行ない、反射防止膜を溶液塗布で行なうことにより、製造工程におけるシリコン基板の加熱回数を減らす方法が紹介されている。また、特開平7-176774号公報には、pn接合形成のときに拡散雰囲気ガスを片面から吹き付けることにより、電極形成工程で必要となる端面処理を不要にする方法が紹介されている。さらに、特開平1-248675号公報には、電極形成工程において複数の基板の切断を同時に行ない、製造工程を効率化する方法が紹介されている。これらの方法はいずれも、pn接合の形成、反射防止膜の形成および電極の形成など、個々の工程の効率化を図るものである。

10

【0007】

しかし、これらの方法は、工程同士を結合することにより工程を短縮するものではない。さらに、基板の品質を高めるための不純物濃度の低減および欠陥の修復についての処理には言及していない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、(a) 不純物濃度の低減、(b) 表面凹凸構造の形成、および(d) 欠陥の修復、の3工程を有機的に結合することにより、半導体基板表面に凹凸を形成するための工程を短縮し、製造コストを削減することにある。

20

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の半導体基板表面の凹凸形成方法は、半導体基板に表面から元素を導入する工程と、基板の表面に水素ラジカルを照射する工程とを含むことを特徴とする。

【0010】

半導体基板は、純度6-nine以上のシリコン基板が好ましく、半導体基板に表面から元素を導入する工程は、熱拡散法により行ない、基板の表面に水素ラジカルを照射する工程は、CATCVD法(Catalyzed Chemical Vapor Deposition法)またはプラズマCVD法により行なうことが好ましい。

30

【0011】

凹凸形成後の半導体基板表面の凹凸の振幅は、10nm~500nmであることが好ましい。

【0012】

本発明の太陽電池は、これらのいずれかの方法により得られた半導体を用いて製造される。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明の半導体基板表面の凹凸形成方法は、半導体基板に表面から元素を導入する工程と基板の表面に水素ラジカルを照射する工程とを含む。以下、太陽電池の製造に用いられる半導体基板を例に取り挙げて説明する。

40

【0014】

太陽電池用の半導体基板の表面に凹凸を形成する本発明の方法は、pまたはn型半導体基板の表面から、半導体基板と異なる導電型の不純物元素を導入する工程と、基板の表面に水素ラジカルを照射する工程との2工程を含むことを特徴とする。太陽電池用の半導体基板の表面に凹凸を形成する従来の方法は、図4に示すとおり、(a) 基板の不純物濃度の低減工程、(b) 表面での光の反射低減のための凹凸構造の形成工程、(c) pn接合の形成工程および(d) 欠陥の修復工程の合計4工程を含む。したがって、本発明の方法によれば、従来法における(a)~(d)の4工程を、不純物元素導入工程と水素ラジカル照射工程の2工程にまで短縮し、製造コストを削減することができる。また、半導体基板

50

の表面に形成される凹凸は、従来の方法による場合と同等以上の品質を有する。

【0015】

pまたはn型半導体基板の表面から、半導体基板と異なる導電型の不純物元素を導入する第1の工程は、たとえば、p型のシリコン基板の受光面側の表面から、不純物としてリンなどのV族元素を拡散させて厚さ $0.3\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ のn層を形成する。この場合、n型のシリコン基板を用い、不純物としてホウ素などのIII族元素を拡散させてp層を形成してもよい。この第1の工程により、不純物ゲッターシンクが形成され、図2(a)に示すように、不純物の吸着により半導体基板1中に高濃度不純物層2が形成される。このため、高濃度不純物層2以外の部分において不純物濃度の低減を図ることができる。また、不純物元素の導入により、pn接合3を形成することができる。したがって、本発明の第1の工程により、従来法における不純物濃度の低減(図4(a))およびpn接合の形成(図4(c))を達成することができる。

10

【0016】

第1の工程により、半導体基板の不純物濃度を低減することができるが、当初より半導体基板として、純度6-nine以上のシリコン基板を使用する方が、最終的に得られる太陽電池の基板純度を高めることができる点で好ましい。

【0017】

基板の表面に水素ラジカルを照射する第2の工程は、高濃度不純物層が形成されている基板の表面に対して水素ラジカルを照射する。この第2工程により、水素ラジカルがエッチングにより高濃度不純物層2を除去し、図2(b)に示すように、凹凸構造4を形成し、また、水素ラジカルによりシリコン粒界欠陥5が修復され、修復後の粒界6が得られる。修復後の粒界6に付着している粒は、水素ラジカルにより水素終端した部分を示し、粒界不活性化の様子を示している。したがって、本発明の第2工程により、従来法における表面凹凸構造の形成(図4(b))および欠陥の修復(図4(d))を達成することができる。

20

【0018】

水素ラジカルを基板表面に照射する工程は、CATCVD法またはプラズマCVD法により行なうことが好ましいが、CATCVD法の方がプラズマCVD法よりも、水素ラジカルによるシリコンなどの基板表面のエッチングが顕著である点でより好ましい。CATCVD法よれば、プラズマCVD法に比べて、ガスの分解効率が高く、より高濃度の水素ラジカルを生成し、エッチングの作用がより大きいからであると考えられる。

30

【0019】

水素ラジカルのエッチングによりシリコンなどの基板表面に凹凸構造が形成され、基板表面における光の反射を低減することができるが、効果的に光の反射を低減するためには、凹凸形成後の凹凸の振幅は $10\text{nm}\sim 500\text{nm}$ であることが好ましく、 $50\text{nm}\sim 100\text{nm}$ であることがより好ましい。水素ラジカルのエッチングにより、凹凸の振幅を $50\text{nm}\sim 100\text{nm}$ に容易に調整することができる。

【0020】

水素ラジカルは基板表面への照射により、水素ラジカルは基板上のダングリングボンドを終端して欠陥を不活性化し、修復する。基板表面に凹凸構造が形成される条件で水素ラジカルを照射することにより、キャリアの拡散長の2割程度を改善することができる。

40

【0021】

水素ラジカルのエッチングにより、太陽電池に不可欠なpn接合をも除去してしまわないようにするため、あらかじめリンなどの不純物拡散層の厚さを大きくしておくことが必要である。すなわち、水素ラジカル照射工程と、その前工程である不純物導入工程との間で、処理条件をマッチングさせておくことが重要である。したがって、不純物元素を導入する第1の工程は、基板温度および拡散炉温度が $800^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ であり、拡散時間が10分～4時間で熱拡散を行なう。拡散時間が10分以下であるときは、pn接合を安定した深さで形成することが困難になる。また、拡散時間が4時間を超えると、拡散表面に荒れが生じ、水素ラジカル照射による基板表面の凹凸形成が困難になる。水素ラジカ

50

ルを照射する第2の工程をCATCVD法により行なうときは、キャタライザ温度1650℃～2000℃、基板温度300℃～600℃、圧力0.3Pa～10Paおよび照射時間30分～3時間で行なうことが好ましい。また、第2工程をプラズマCVD法により行なうときは、入射RF電力密度0.1W/cm²～1.0W/cm²、基板温度300℃～600℃、圧力133Pa～1330Paおよび照射時間30分～10時間で行なうことが好ましい。

【0022】

本発明の方法により得られた半導体を用いて太陽電池を製造することができる。従来の太陽電池は、図4に示すとおり、(a)～(f)の合計6工程からなる方法により製造されているが、本発明の太陽電池は、図1に示すとおり、(g)、(h)、(e)および(f)の合計4工程からなる方法により製造される。したがって、製造工程を短縮し、製造コストを削減することができる。この例では、p型半導体基板に、不純物としてリンを熱拡散法により導入している。反射防止膜の形成および電極の形成は、通常の方法を使用することができる。たとえば、反射防止膜は、弗化マグネシウム、硫化亜鉛または酸化チタンを真空蒸着法により形成することができる。また、電極は、たとえば、Alペーストまたは銀ペーストを印刷し、乾燥し、焼成することにより形成することができる。

【0023】

【実施例】

実施例1

p型多結晶シリコン基板（厚さ350μm、抵抗率1Ωcm）をRCA法で洗浄し、リンの熱拡散により厚さ1.0μm、不純物濃度 $1.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ のn型シリコン層を形成した。熱拡散時のシリコン基板の温度および拡散炉の温度は950℃とし、拡散時間は1時間に設定した。

【0024】

つぎに、図3に模式的に示すCATCVD装置8に、多結晶シリコン基板7を搬送し、処理室の内部を 10^{-5} Pa まで減圧した。つづいて、ガス導入路9よりH₂を100SCCM（標準状態でcm³/分）導入し、ガス排出路10からのガス排出量を調整することによりCATCVD装置8内の圧力を4Paとした。基板温度を500℃に設定し、0.4mm径のタングステンワイヤーからなるキャタライザ11に直流電流（11A）を流し、ワイヤー温度を1650℃とした。ワイヤーに接触したH₂は分解し、水素ラジカルとなって多結晶シリコン基板7に照射された。水素ラジカルの照射は30分続いた。その後、多結晶シリコン基板7の表面における凹凸を接触段差計（東京精密株式会社製サーフコム1400）を用いて測定した。その結果を図5に示す。図5における左側のグラフは、水素ラジカルの照射中にマスクをし、水素ラジカルが照射しないようにした部分の測定結果である。一方、図5における右側のグラフは、水素ラジカルを照射した部分の測定結果である。図5の結果から明らかなとおり、水素ラジカルを照射した部分は、水素ラジカルを照射しなかった部分に比べて、基板の表面から平均170nmエッチングされており、凹凸構造が形成され、凹凸の振幅は50nm～100nmであることがわかった。

【0025】

続いて、光入射面となる表側のn型拡散層を樹脂マスクで保護し、裏側のn型拡散層を化学エッチングにより除去した。つぎに、表側のn型拡散層の上にTiO₂からなる反射防止膜を形成した後、裏側にはAlペーストを、また、表側には銀ペーストを印刷し、ベルト焼成炉で乾燥し、温度700℃で焼成し、電極を形成し、半田用Sn溶解液にディップし、電極を厚くした。最後に、電極にリード線を付けて、太陽電池を得た。得られた太陽電池の特性および製造に要した時間について、従来法によるものと比較した結果を表1に示す。

【0026】

【表1】

10

20

30

40

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	F. F	効率 (%)	製造時間 (人・時間)
実施例 1	34.1	604	0.72	14.8	11.1
実施例 2	33.8	604	0.71	14.5	13.6
従来法	33.3	605	0.74	14.9	15.8

10

20

30

【0027】

表1の結果から明らかとなっており、太陽電池の特性について大幅な向上は見られなかったが、工程の短縮により製造時間を70%程度に短縮することができた。

【0028】

実施例2

p型多結晶シリコン基板（厚さ350 μ m、抵抗率1 Ω cm）をRCA法で洗浄し、リンの熱拡散により厚さ1.0 μ m、不純物濃度 1.2×10^{20} cm⁻³のn型シリコン層を形成した。熱拡散時のシリコン基板の温度および拡散炉の温度は950℃とし、拡散時間は1時間に設定した。

40

【0029】

つぎに、プラズマCVD装置に、多結晶シリコン基板を搬送し、処理室の内部を 10^{-5} Paまで減圧した。つづいて、ガス導入路よりH₂を100SCCM（標準状態下cm³/分）導入し、ガス排出路からのガス排出量を調整することによりプラズマCVD装置内の圧力を133Paとした。基板温度を500℃に設定し、0.5w/cm²のRF電力を平行平板間に導入した。プラズマ中の電子との衝突によりH₂は分解し、水素ラジカルとなって多結晶シリコン基板に照射された。水素ラジカルの照射は2.5時間行なった。その

50

後、多結晶シリコン基板の表面における凹凸を接触段差計（東京精密株式会社製サーフコム1400）を用いて測定した。基板の表面から平均150nmエッチングされており、凹凸構造が形成され、凹凸の振幅は70nm～100nmであることがわかった。

【0030】

続いて、光入射面となる表側のn型拡散層を樹脂マスクで保護し、裏側のn型拡散層を化学エッチングにより除去した。つぎに、表側のn型拡散層の上にTiO₂からなる反射防止膜を形成した後、裏側にはAlペーストを、また、表側には銀ペーストを印刷し、ベルト焼成炉で乾燥し、温度700℃で焼成し、電極を形成し、半田用Sn溶融液にディップし、電極を厚くした。最後に電極にリード線を付けて太陽電池を得た。得られた太陽電池の特性および製造時間について、従来法によるものと比較した結果を表1に示す。

10

【0031】

表1の結果から明らかとなっており、太陽電池の特性について大幅な向上は見られなかったが、工程の短縮により製造時間を86%程度に短縮することができた。

【0032】

今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【0033】

【発明の効果】

20

本発明によれば、半導体基板表面に凹凸を形成するための工程を短縮し、製造コストを削減することができるから、容易かつ安価に太陽電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の太陽電池の製造方法を示す工程図である。

【図2】 本発明の各工程における半導体基板の内部の状態を示す模式図であり、（a）は半導体基板に表面から元素を導入した直後の状態を示し、（b）は水素ラジカルを照射した直後の状態を示す。

【図3】 CATCVD装置の構造を示す模式図である。

【図4】 従来の太陽電池の製造方法を示す工程図である。

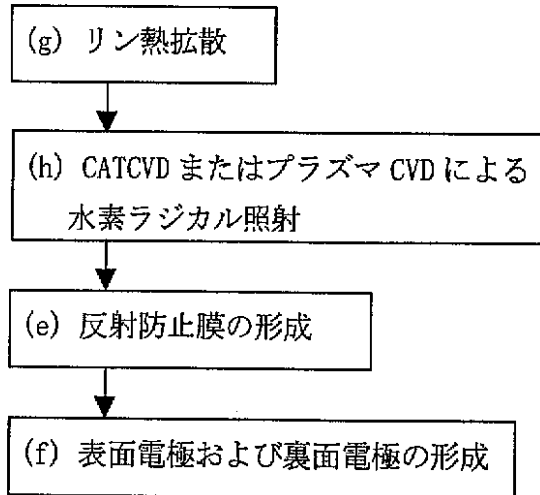
【図5】 接触段差計による測定結果を示す図である。

30

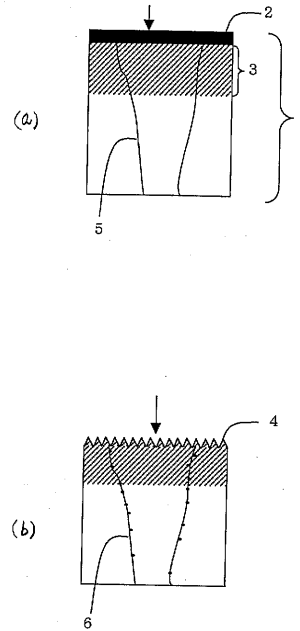
【符号の説明】

1 半導体基板、2 高濃度不純物層、3 pn接合、4 凹凸構造、5 粒界欠陥、6 修復後の粒界、7 多結晶シリコン基板、8 CATCVD装置、9 H₂ガス導入路、10 ガス排出路、11 キャタライザ。

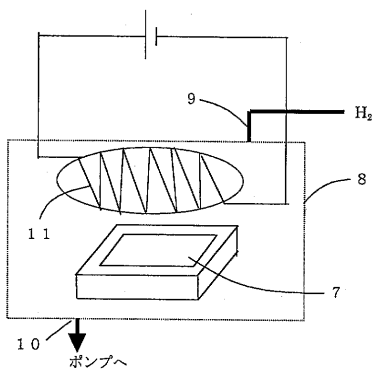
【図 1】



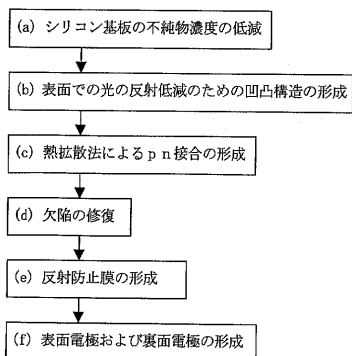
【図 2】



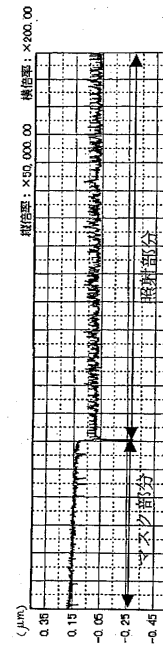
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平07-142749 (JP, A)
特開昭61-096772 (JP, A)
特開2002-075877 (JP, A)
特開平05-267698 (JP, A)
特開平11-274535 (JP, A)
特開平03-283471 (JP, A)
特開2000-150379 (JP, A)
特開2001-352082 (JP, A)
特開平02-143467 (JP, A)
特開平05-206491 (JP, A)
特開平09-027632 (JP, A)
特開2002-009312 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 31/04

H01L 21/205