

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 9 月 29 日(29.09.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/152228 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/0236 (2006.01) *H01L 31/0747* (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/051852
- (22) 国際出願日: 2016 年 1 月 22 日(22.01.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-061768 2015 年 3 月 24 日(24.03.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社カネカ(KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目 3 番 1 8 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 宇都 俊彦(UTO, Toshihiko); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西 5 丁目 1 - 1 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 末崎 恭(SUEZAKI, Takashi); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西 5 丁目 1 - 1 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 吉田 航(YOSHIDA, Wataru); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西 5 丁目 1 - 1 株式会社カネカ内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 新宅 将人, 外(SHINTAKU, Masato et al.); 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町 4 丁目 5 - 7 東亜ビル いざなぎ国際特許事務所 Osaka (JP).

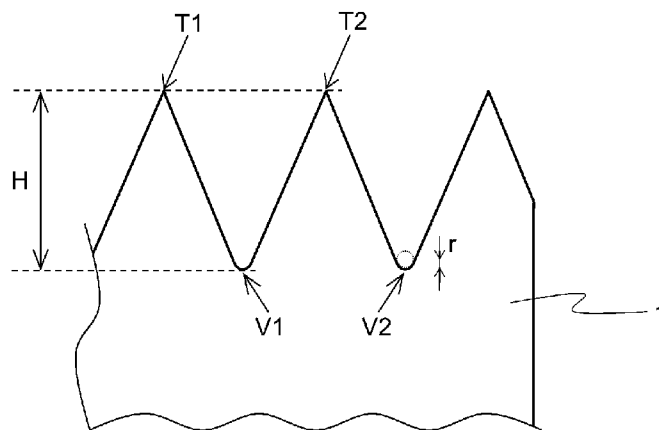
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING CRYSTALLINE SILICON SUBSTRATE FOR SOLAR CELL, METHOD FOR MANUFACTURING CRYSTALLINE SILICON SOLAR CELL, AND METHOD FOR MANUFACTURING CRYSTALLINE SILICON SOLAR CELL MODULE

(54) 発明の名称: 太陽電池用結晶シリコン基板の製造方法、結晶シリコン系太陽電池の製造方法および結晶シリコン系太陽電池モジュールの製造方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a monocrystalline silicon substrate for solar cells. The method of the present invention includes: forming a texture on the surface of a monocrystalline silicon substrate by bringing an alkaline solution into contact with the surface of the monocrystalline silicon substrate; bringing an acidic solution into contact with the surface of the monocrystalline silicon substrate to perform an acid treatment thereon; and then by bringing ozonated water into contact with the surface of the monocrystalline silicon substrate to perform an ozone treatment thereon. The acidic solution used for the acid treatment is hydrochloric acid. The ozone treatment is preferably performed by immersing the monocrystalline silicon substrate in the ozonated water.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/152228 A1

本発明は、太陽電池用の単結晶シリコン基板の提供を目的とする。本発明の方法では、単結晶シリコン基板の表面にアルカリ溶液を接触させて、単結晶シリコン基板の表面にテクスチャを形成し、単結晶シリコン基板の表面に酸性溶液を接触させて酸処理を実施し、その後に、単結晶シリコン基板の表面にオゾン水を接触させてオゾン処理を実施する。酸処理に用いられる酸性溶液は塩酸である。単結晶シリコン基板をオゾン水浴に浸漬することによりオゾン処理が実施されることが好ましい。

明 細 書

発明の名称：

太陽電池用結晶シリコン基板の製造方法、結晶シリコン系太陽電池の製造方法および結晶シリコン系太陽電池モジュールの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、太陽電池用結晶シリコン基板の製造方法、太陽電池の製造方法および太陽電池モジュールの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 結晶シリコン基板を用いた結晶シリコン系太陽電池は、光電変換効率が高く、太陽光発電システムとして実用化されている。単結晶シリコン基板の表面に非晶質シリコン等の非単結晶シリコン系半導体薄膜を製膜することにより p n 接合が形成されたヘテロ接合太陽電池は、変換効率に優れている。中でも、単結晶シリコン基板と非晶質シリコン薄膜との間に真性非晶質シリコン薄膜を備えるヘテロ接合太陽電池は、変換効率が最も高い太陽電池の 1 つとして注目されている。

[0003] ヘテロ接合太陽電池等の単結晶シリコン基板を用いた結晶シリコン系太陽電池では、シリコン基板の表面を異方性エッチングすることにより、テクスチャと呼ばれる四角錐状（ピラミッド状）の凹凸構造を形成し、表面反射率の低減および結晶シリコン基板に入射する光の光路長増大により、光電流を増大させて、高効率化を図っている（いわゆる光閉じ込め）。テクスチャ形成後の単結晶シリコン基板は、半導体薄膜や拡散層の形成前に、テクスチャの形状調整や表面の清浄化等を目的として、さらに他の処理に供される。

[0004] 例えば、特許文献 1 には、異方性エッチングにより単結晶シリコン基板の表面にテクスチャを形成後、 HF / HNO_3 等の酸化性の水溶液を用いて等方性エッチングを行い、テクスチャの凹部を丸くする方法が開示されている。特許文献 1 では、テクスチャの凹部を丸くすることにより、その上に形成される非晶質シリコン薄膜の膜厚が均一となり、太陽電池の開放電圧および曲

線因子が向上することが記載されている。

[0005] 特許文献2では、テクスチャ形成後、必要に応じてテクスチャの凹部を丸くする処理を行い、その後に、単結晶シリコン基板をオゾン水に浸漬して酸化膜を形成する方法が開示されている。酸化膜形成後のシリコン基板をHF水溶液に浸漬すれば、異方性エッチングによるテクスチャ形成時に混入した金属や有機物が酸化膜とともに除去され、シリコン基板の表面が清浄化される。

[0006] 特許文献3では、アルカリによる異方性エッチング後のシリコン基板の表面に高濃度のシリコン溶解生成物（ゲル）の層が形成されるため、オゾン処理による表面の清浄化が困難となる場合があることが指摘されている。特許文献3では、連続的にオゾン水を供給し、オゾン水のオゾン濃度を一定とすることにより、オゾンの自己分解による効率低下を補完して、オゾン処理による表面清浄性を向上することが提案されている。また、特許文献3（図12参照）には、オゾン水浴中にオゾンガスを供給することにより、オゾン水のオゾン濃度を一定として、処理効率を高める方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平10-545421号公報

特許文献2：WO2009/120631号国際公開パンフレット

特許文献3：特開2014-90087号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 異方性エッチング後に等方性エッチングを行いテクスチャの凹部を丸くした結晶シリコン基板を用いた場合、開放電圧および曲線因子の向上に効果がある反面、凹部が丸くなることにより反射防止効果が低減し、太陽電池の短絡電流が減少する傾向がある。特にテクスチャサイズが小さく、基板表面の凹部の密度が高い場合（凹凸の数が多い場合）、凹部を丸くすることによる

曲線因子および開放電圧の向上よりも、短絡電流減少の影響の方が大きくなり、太陽電池の変換効率が低下する傾向がある。

[0009] 本発明者らの検討によると、異方性エッチング後に等方性エッチングを行うことなく、オゾン洗浄を行う場合は、特許文献3に記載されているように、オゾン水を連続供給してオーバーフローさせオゾン濃度を高く維持しなければ、シリコン基板の表面の清浄化が不十分となる傾向がみられた。しかし、オゾン水をオーバーフローさせる方法は、大量のオゾン水廃液が生じ、廃液処理のコストや環境負荷が大きく、実用性が高いとはいえない。

[0010] 一方、異方性エッチング後に等方性エッチングを行わず、オゾン水浴中にオゾンガスをバブリングしながらオゾン洗浄を行った場合は、オゾン水をオーバーフローさせる方法に比べてオゾン水による洗浄効果が低く、シリコン基板表面への金属イオンや有機物の残留がみられた。

[0011] これらに鑑み、本発明は、テクスチャの凹部が丸くなく（すなわち、テクスチャ凹部の曲率半径が小さく）光閉じ込め性に優れ、かつ清浄性の高い太陽電池用の単結晶シリコン基板、ならびにそれを用いた結晶シリコン系太陽電池および結晶シリコン系太陽電池モジュールの提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、異方性エッチングによるテクスチャ形成とオゾン処理との間に、塩酸による洗浄を行うことにより、テクスチャの底部を丸くすることなく、オゾン処理による清浄化効果が高められることを見出し、本発明に至った。本発明は、太陽電池用結晶シリコン基板の製造方法に関し、異方性エッチングにより単結晶シリコン基板の表面にテクスチャを形成後、表面に塩酸を接触させる処理、および表面にオゾン水を接触させる処理が、この順に行われることを特徴とする。

[0013] 単結晶シリコン基板をオゾン水浴に浸漬することにより、上記オゾン処理が行われることが好ましい。一形態では、オゾン水浴にオゾンガスを供給することにより、オゾン処理中のオゾン水の濃度が調整される。

[0014] オゾン処理後の単結晶シリコン基板は、表面のテクスチャサイズが0.1

μm 以上 $5\mu\text{m}$ 未満であることが好ましい。テクスチャの凹部の曲率半径は、 5nm 未満が好ましい。

[0015] 酸処理における塩酸の濃度は、 $1\text{重量}\%\sim 15\text{重量}\%$ が好ましい。塩酸の温度は、 $30^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ が好ましい。

[0016] 本発明の一形態では、オゾン処理後に、単結晶シリコン基板の表面がフッ化水素酸で処理される。

[0017] さらに、本発明は、上記の単結晶シリコン基板を用いた結晶シリコン系太陽電池の製造方法に関する。一形態では、単結晶シリコン基板のテクスチャ形成面上に、導電型非単結晶シリコン系薄膜が製膜される。導電型非単結晶シリコン系薄膜上には、透明導電層が製膜されることが好ましい。

[0018] 好ましくは、単結晶シリコン基板上に、導電型非単結晶シリコン系薄膜が製膜される前に、真性非単結晶シリコン薄膜が製膜される。このようにして得られる結晶シリコン系太陽電池は、単結晶シリコン基板と導電型非単結晶シリコン系薄膜との間に、真性非単結晶シリコン薄膜を備える。

[0019] 一形態では、単結晶シリコン上に、真性非単結晶シリコン薄膜の少なくとも一部を製膜後、導電型非単結晶シリコン系薄膜を製膜する前に、水素プラズマ処理が実施される。

[0020] 上記の結晶シリコン系太陽電池の複数を接続し、封止材により封止を行うことにより、太陽電池モジュールが得られる。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、テクスチャ形成後の単結晶シリコン基板の表面を酸処理後にオゾン処理が行われるため、オゾン水へのアルカリ金属等の不純物の持ち込みが少なく、オゾン処理の効率が高められる。そのため、清浄性に優れた太陽電池用結晶シリコン基板が得られる。また、塩酸を用いて酸処理が行われるため、テクスチャの底部が過度に丸くならない。そのため、本発明により得られる単結晶シリコン基板を用いた太陽電池は、光閉じ込め効果に優れ、高い変換効率を示す。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]テクスチャが形成された単結晶シリコン基板の表面形状の一例を示す模式的断面図である。

[図2]オゾン処理装置の一形態を示す概念図である。

[図3]オゾン処理装置の一形態を示す概念図である。

[図4]一実施形態に係る結晶シリコン系太陽電池を示す模式的断面図である。

発明を実施するための形態

[0023] [テクスチャ基板の作製]

本発明の太陽電池用結晶シリコン基板は、導電型（p型またはn型）の単結晶シリコン基板である。単結晶シリコン基板は、例えばチョクラルスキー法等によって作製されたシリコンインゴットを、ワイヤーソー等を用いて所定の厚みにスライスすることにより作製される。表面にテクスチャを形成するために、単結晶シリコン基板は、受光面が（100）面であるように切り出されていることが好ましい。これは、単結晶シリコン基板がエッチングされる場合に、（100）面と（111）面のエッチングレートが異なることを応用した異方性エッチングによって、容易にテクスチャ構造が形成されるためである。

[0024] 単結晶シリコン基板の厚みは特に限定されないが、一般に50～500 μ m程度である。なお、テクスチャ形成後の単結晶シリコン基板の厚みDは、単結晶シリコン基板の一方の主面のテクスチャの凸部側頂点を結んだ直線と、他方の主面のテクスチャの凸部側頂点を結んだ直線との距離で算出される（図4参照）。本発明における単結晶シリコン基板の厚みは、250 μ m以下が好ましく、200 μ m以下がより好ましく、170 μ m以下がさらに好ましい。厚みを小さくすることにより、単結晶シリコン基板内でのキャリア再結合確率が低減するため、太陽電池の開放電圧および曲線因子が向上する傾向がある。

[0025] （前処理）

インゴットからスライスされたシリコン基板（アズスライス基板）は、異方性エッチングによるテクスチャ形成前に、必要に応じて前処理に供される

。前処理は、スライスの際のソーワイヤー等に由来する金属の付着物や、スライスによるダメージ層の除去等を目的として実施される。例えば、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリ水溶液や、フッ化水素酸と硝酸の混合液等を用いて、単結晶シリコン基板 1 表面を等方性エッチングすることにより、前処理が行われる。また、スライス時の切り粉や研磨剤等を除去する目的で洗浄を行ってもよい。

[0026] (異方性エッチング)

単結晶シリコン基板の表面に、異方性エッチング用添加剤を含むアルカリ溶液（異方性エッチング液）を接触させることにより、異方性エッチングが行われ、表面にテクスチャが形成される。異方性エッチング液として、市販の異方性エッチング液を使用してもよい。

[0027] アルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。中でも、水酸化カリウムが好ましい。異方性エッチング液には、2 種以上のアルカリが含まれていてもよい。異方性エッチング液の pH は、12～16 程度が好ましく、13～15 程度がより好ましい。アルカリとして水酸化カリウムが用いられる場合、水酸化カリウムの濃度は、2～10 重量%が好ましく、2.5～8 重量%がより好ましく、3～6 重量%がさらに好ましい。

[0028] 異方性エッチング用添加剤は、結晶シリコンの (110) 面のエッチング速度を低下させ、(100) 面のエッチング速度を相対的に大きくする作用を有する。異方性エッチング用添加剤としては、イソプロピルアルコール等の低級アルコール類や各種の界面活性剤等、表面張力を低下させる働きを有するものが好ましく用いられる。異方性エッチング液には、2 種以上の異方性エッチング用添加剤が含まれていてもよい。異方性エッチング用添加剤としてイソプロピルアルコールが用いられる場合、イソプロピルアルコールの濃度は、0.5～20 重量%が好ましく、0.8～18 重量%がより好ましく、1～15 重量%がさらに好ましい。

[0029] 単結晶シリコン基板の表面にエッチング液を接触させる方法としては、エ

エッチング液に単結晶シリコン基板を浸漬する方法、単結晶シリコン基板の表面にエッチング液を塗布する方法（例えば、エッチング液をスプレーする方法）等が挙げられる。これらの中で、エッチング液に単結晶シリコン基板を浸漬する方法が好ましい。エッチング液への浸漬は、エッチング液を含むエッチング浴中に、基板を浸漬することにより行われる。

[0030] エッチング速度や、エッチング深さ等を適切に調整する観点から、異方性エッチングの処理温度（異方性エッチング液の温度）は、70～95℃が好ましく、80～90℃がより好ましい。異方性エッチングの処理時間（異方性エッチング液への浸漬時間）は、アルカリ濃度や温度等を考慮して適宜決定すればよく、例えば、10～30分間程度が好ましい。

[0031] 単結晶シリコン基板の表面に形成されるテクスチャサイズは、エッチングが進行するほど大きくなる傾向がある。例えば、異方性エッチング用添加剤の種類を変更することにより、テクスチャサイズを調整できる。また、エッチング時間を長くする、アルカリ濃度を高くする、あるいは処理温度を高くすると、テクスチャサイズが大きくなる傾向がある。

[0032] （酸処理）

異方性エッチングによりテクスチャが形成された単結晶シリコン基板の表面に、酸性溶液を接触させることにより酸処理が行われる。アルカリ溶液により異方性エッチングが行われた直後の単結晶シリコン基板の表面には、高濃度のシリコン溶解生成物（水ガラス）が付着している。この溶解生成物は、高粘度のゲル層を形成しており、水洗を行っても容易には除去できない。このゲル層には、スライス時にシリコン基板の表面に付着した金属、エッチング時に溶解したシリコン基板中の金属、異方性エッチング中のアルカリ金属（カリウム等）や添加剤（有機物）等が含まれている。

[0033] 酸処理を行うことにより、アルカリ性となっているシリコン基板の表面を中和し、ゲル化した水ガラスを溶解除去できる。そのため、その後のオゾン処理の際に、オゾン水中に持ち込まれる金属や有機物等の不純物量を低減でき、オゾン処理の効率が高められる。また、オゾンは水酸化物イオン（OH-

）との反応により自己分解しやすくなる傾向があるため、事前の酸処理により基板表面を中和して OH^- 濃度を減少させれば、オゾン洗浄の際のオゾン濃度の低下を抑制でき、オゾン処理効率の向上に加えて、酸化膜の膜厚を均一化できる。

[0034] 硫酸 (H_2SO_4)、硝酸 (HNO_3) 等の無機酸は、酸化性が強い。シリコン基板のテクスチャ形成表面に、このような酸化性の酸を接触させると、等方性エッチングが進行し、テクスチャの凹部が丸くなる（凹部の曲率半径が大きくなる）傾向がある。一方、塩酸は、硫酸、硝酸等に比べると、酸化性の弱い酸である。そのため、塩酸で酸処理を行えば、単結晶シリコン基板の等方性エッチングが進行し難い。

[0035] アルカリによる異方性エッチング後に、酸性溶液として塩酸を用いて酸処理が行われることにより、テクスチャの凹部を丸くすることなくシリコン基板の表面を中和し、水ガラスを除去して清浄性を高めることができる。そのため、清浄性が高く、反射防止効果に優れる単結晶シリコン基板が得られる。特に、テクスチャサイズが小さく、ピラミッド状の凹凸の凹部の数密度が大きい場合に、反射防止効果の向上が顕著であり、太陽電池の短絡電流密度が高くなる傾向がある。また、塩酸（塩化水素）の塩素原子（塩化物イオン）は、硫酸の硫黄原子や硝酸の窒素原子に比べて、キャリア再結合中心不純物としての作用が小さい。そのため、塩酸による酸洗浄は、シリコン基板の清浄化による開放電圧や曲線因子向上の観点からも好ましい。

[0036] 酸処理に用いられる酸性溶液は、 pH 調整等の目的で、塩化水素以外の酸を含んでいてもよい。ただし、塩化水素以外の無機酸は酸化性が強くシリコン基板を等方性エッチングする作用があり、有機酸はシリコン基板に取り込まれるとキャリア再結合不純物として作用する傾向がある。そのため、酸性溶液中の、塩化水素以外の酸の濃度は、1重量%以下が好ましく、0.5重量%以下がより好ましく、0.1重量%以下がさらに好ましく、0.05重量%以下が特に好ましい。

[0037] 酸性溶液には、洗浄効率向上等を目的として、界面活性剤等の添加剤が含

まれていてもよい。ただし、有機物や金属塩等の添加剤は、シリコン基板に不純物として取り込まれると、有機酸はシリコン基板に取り込まれるとキャリア再結合不純物として作用する傾向がある。そのため、酸性溶液中の添加剤の含有量は、1重量%以下が好ましく、0.5重量%以下がより好ましく、0.1重量%以下がさらに好ましく、0.05重量%以下が特に好ましい。酸洗浄に用いられる酸性溶液は、工業的に生産される塩酸およびその希釈に用いられる水に含まれる不可避免の不純物以外に、他の酸や添加剤を含まない塩酸（HCl水溶液）であることが好ましい。

[0038] シリコン基板表面のシリコン溶解生成物の除去性を高める観点から、酸処理に用いられる酸性溶液中の塩酸の濃度（HCl濃度）は、1重量%以上が好ましい。シリコン基板のエッチングの抑制や、作業環境の悪化を抑制する観点から、塩酸濃度は、15重量%以下が好ましい。塩酸の濃度は、2～12重量%がより好ましく、3～10重量%がさらに好ましい。

[0039] 単結晶シリコン基板の表面に酸性溶液（塩酸）を接触させる方法としては、酸性溶液に単結晶シリコン基板を浸漬する方法が好ましい。酸性溶液への浸漬は、酸性水溶液を含む酸性浴中に、基板を浸漬することにより行われる。

[0040] シリコン溶解生成物の除去性を高め、かつ塩酸の揮発による作業環境の悪化や濃度低下を抑制する観点から、酸処理の温度（酸性水溶液の温度）は、30～80℃が好ましく、35～75℃がより好ましく、40～70℃がさらに好ましい。酸処理の温度を高くすることにより、酸洗浄の効率が高められ、太陽電池の変換効率が高められる傾向がある。特に、単結晶シリコン基板上に真性のシリコン薄膜を備えるヘテロ接合太陽電池の製造においては、シリコン基板の酸洗浄温度を高くすることにより、変換効率が高められる傾向がある。中でも、ヘテロ接合太陽電池の製造において、シリコン薄膜の少なくとも一部を製膜後に水素プラズマ処理を行う場合、シリコン基板の酸洗浄温度を高くすることにより、水素プラズマ処理による変換特性の向上が顕著となる傾向がある。酸処理の時間（酸性水溶液への浸漬時間）は、塩酸濃

度や温度等を考慮して適宜決定すればよく、例えば、5～20分間程度が好ましい。

[0041] (オゾン処理)

塩酸による酸処理後、単結晶シリコン基板の表面に、オゾン水を接触させることによりオゾン処理が行われる。オゾン処理を行うことで、基板表面のシリコンが酸化され、厚みが0.2～5nm程度の酸化膜が形成され、基板の表面に付着した不純物等が酸化膜に取り込まれる。オゾン処理後に、フッ化水素酸によるエッチング等で、この酸化膜を除去することにより、シリコン基板の表面が清浄化される。

[0042] 単結晶シリコン基板の表面にオゾン水を接触させる方法としては、オゾン水に単結晶シリコン基板を浸漬する方法が好ましい。オゾン水への浸漬は、オゾン水を含むオゾン水浴中に、基板を浸漬することにより行われる。

[0043] オゾン処理による酸化膜形成効率を高める観点から、オゾン水のオゾン濃度は、5ppm以上が好ましく、10ppmがより好ましく、15ppm以上がさらに好ましい。オゾンは水への溶解性が低く、かつ水中で自己分解しやすいため、オゾン水のオゾン濃度は短時間で減少する傾向がある。オゾン水のオゾン濃度を上記範囲に保つためには、オゾン水浴にオゾンを供給しながらオゾン処理が行われることが好ましい。オゾン水浴にオゾンを供給する方法としては、オゾン水浴に高濃度のオゾン水を供給する方法や、オゾン水浴へのオゾンガスのバブリング等の方法が挙げられる。

[0044] オゾン処理の温度（オゾン水浴中のオゾン水の温度）は特に限定されないが、例えば、15～40℃程度が好ましく、20～30℃がより好ましい。オゾン処理の時間（オゾン水への基板の浸漬時間）は、オゾン濃度や処理温度等を考慮して適宜決定すればよく、例えば、5～30分間程度である。

[0045] 図2は、シリコン基板のオゾン処理を実施するためのオゾン処理装置の一形態を示す概念図である。オゾン処理装置100はオゾン水浴110を備え、オゾン水浴110にはオゾン水112が含まれている。複数のシリコン基板116がセットされたカセット114をオゾン水112に浸漬することに

よりオゾン処理が行われる。オゾン水浴 110 には、オゾン水供給管 146 が接続されており、オゾン水生成部 144 から高濃度のオゾン水が供給される。オゾン水浴 110 の上部には、オゾン水 112 をオーバーフローさせるための排出管 121, 122 が接続されている。このように、オゾン水の供給と排出を行うことにより、オゾン水 112 のオゾン濃度を高く維持できる。

[0046] 排出管から排出されたオゾン水は、そのままオゾン水廃液として処理してもよいが、オゾン水廃液を低減させる観点からは、オゾン濃度を高めて再利用することが好ましい。例えば、排出管 121, 122 から排出されたオゾン水を、オゾン水生成部 144 に供給してオゾン濃度を高めた後、オゾン水供給管 146 からオゾン水浴 110 に供給することにより、オゾン水を再利用できる。図 2 に示す装置 100 では、オゾン水浴 110 から排出されたオゾン排水は、排水供給管 126, 127 から排水タンク 130 に供給される。排水タンク 130 のオゾン排水 132 は、ポンプ 145 を介してオゾン水生成部 144 に供給され、オゾン濃度が高められた後、オゾン水供給管 146 からオゾン水浴 110 に供給される。

[0047] 前述のように、シリコン基板 116 は、アルカリによる異方性エッチング後に塩酸による酸処理が行われ、表面の水ガラスが除去されている。そのため、シリコン基板を浸漬してオゾン処理を開始した後も、オゾン水浴 110 中のオゾン水 112 の、シリコン酸化物、金属イオン、有機物等の不純物濃度の上昇を抑制できる。オゾン排水 132 の不純物濃度が低いため、オゾン水を再利用しても、オゾン水 112 の不純物濃度を低く保つことができ、オゾン処理を高効率化できるとともに、オゾン水中の不純物の酸化膜への取り込みが抑制され、高い清浄化効果を維持できる。

[0048] なお、オゾン水浴 110 への再供給のために、オゾン排水 132 のオゾン濃度を高める処理は、オゾン排水タンク 130 内で行ってもよい。例えば、排水タンク 130 内にオゾンガスをバブリングすることにより、オゾン濃度を高めることができる。また、排水タンク 130 のオゾン排水 132 は、オ

ゾン水浴 110 に再供給される前に、オゾン濃度を高める処理とは別の処理が行われてもよい。例えば、不純物除去部 149 において、脱イオンやろ過等の処理を行うことにより、オゾン水中の不純物濃度を低減できる。本発明においては、酸処理により表面の水ガラス等が除去されたシリコン基板 116 がオゾン処理に供されるため、オゾン排水中のシリコン酸化物等の不純物濃度が低く、脱イオンやろ過等による不純物除去を容易になし得る。

[0049] オゾン水浴 110 中のオゾン水 112 のオゾン濃度を調整するために、各種の制御が行われてもよい。例えば、オゾン水浴 110、排出管 121、122（あるいは排水供給管 126、127）、排水タンク 130 等に、オゾン濃度検出部（不図示）を設けてオゾン濃度をモニタし、検出されたオゾン濃度に基づいて、オゾン水生成部 144 でのオゾン水の作製量やオゾン濃度、あるいはポンプ 145 によるオゾン水の供給量（循環速度）等を P I D 制御等により調整することにより、オゾン水 112 のオゾン濃度を一定範囲内に維持できる。

[0050] 図 3 は、シリコン基板のオゾン処理を実施するためのオゾン処理装置の他の形態を示す概念図である。この形態では、オゾン水浴にオゾン水を供給する構成に代えて、オゾン水浴にオゾンガスを供給してバブリングすることにより、オゾン水のオゾン濃度が高められる。

[0051] オゾン処理装置 200 はオゾン水浴 210 を備え、オゾン水浴 210 にはオゾン水 212 が含まれている。複数のシリコン基板 116 がセットされたカセット 114 をオゾン水 212 に浸漬することによりオゾン処理が行われる。オゾン水浴 210 には、オゾンガス供給管 246 が設置されている。オゾンガス発生部 244 で生成したオゾンガスを、オゾンガス供給管 246 を介してオゾン水浴 210 内にバブリングすることにより、オゾン水 212 のオゾン濃度を高めることができる。

[0052] 本形態においても、オゾン水浴 210 中のオゾン水 212 のオゾン濃度を調整するために、各種の制御が行われてもよい。例えば、オゾン水浴 110 に、オゾン濃度検出部（付図示）を設けてオゾン濃度をモニタし、検出され

たオゾン濃度に基づいて、オゾンガス発生部 244 で生成させるオゾンガスを PID 制御等により調整することにより、オゾン水 212 のオゾン濃度を一定範囲内に維持できる。

[0053] オゾン水浴 210 にオゾンガスをバブリングする方法は、気体の状態でオゾン水浴にオゾンが供給されるため、オゾン水を供給する方法に比べて、水浴への供給前のオゾンの自己分解を抑制できる。また、オゾン水 212 をオゾン飽和状態に保つことができるため、オゾン処理の効率が高められる。さらに、オゾンガスをバブリングする方法は、オゾン水を循環再利用する場合に比べて、オゾン処理装置 200 の構成が簡便であるため、プロセスの簡素化やコストダウンにも寄与し得る。

[0054] 本発明の方法において、シリコン基板は、アルカリによる異方性エッチング後、オゾン処理の前に、塩酸による酸処理が行われ表面の水ガラスが除去されている。そのため、オゾン水のオーバーフローによる入れ替えを行わずにオゾンガスをバブリングする場合でも、オゾン水浴 210 中のオゾン水 212 の不純物濃度の上昇を抑制でき、オゾン処理を高効率化できるとともに、オゾン水中の不純物の酸化膜への取り込みが抑制され、高い清浄化効果を維持できる。

[0055] 図 2 および図 3 では、シリコン基板がセットされたカセットをオゾン水に浸漬するバッチ式処理の形態を示したが、水平搬送法等によりシリコン基板を連続的搬送しながら、オゾン処理を行ってもよい。

[0056] (酸化膜除去)

オゾン処理後には、シリコン基板の表面に形成された酸化膜の除去が行われることが好ましい。酸化膜を除去することにより、シリコン基板表面の不純物を酸化膜ごと除去することができ、シリコン基板表面の清浄性が高められる。酸化膜の除去は、オゾン処理後の単結晶シリコン基板の表面に、酸を接触させることにより行われることが好ましく、中でもフッ化水素酸が好ましく用いられる。

[0057] 単結晶シリコン基板の表面に酸を接触させる方法としては、フッ化水素酸

等の酸を含む水浴中に単結晶シリコン基板を浸漬する方法が好ましい。フッ化水素酸への浸漬により酸化膜の除去を行う場合、酸化膜の除去を確実に、かつ過度のエッチングを抑制する観点から、フッ化水素酸の濃度は、1～10重量%が好ましく、1.5～5重量%がより好ましく、2～5重量%がさらに好ましい。処理温度は特に限定されず、例えば、20～30℃程度である。処理時間は、酸化膜の膜厚や、酸濃度、温度等を考慮して適宜決定すればよく、例えば、1～10分間程度に設定される。

[0058] フッ化水素酸処理における酸濃度が高い場合や、処理時間が長い場合、酸化膜除去後もエッチングが進行するため、酸化膜除去後の単結晶シリコン基板の表面がエッチングされる場合がある。フッ化水素酸による単結晶シリコン基板のエッチングは等方性であるため、基板のエッチングが進むと、テクスチャの凹部が丸くなり、太陽電池の短絡電流密度が低下する傾向がある。そのため、フッ化水素酸による処理は、オゾン処理により形成された酸化膜を確実に除去し、かつ単結晶シリコン基板のエッチングが過度に進行しないように、酸化膜の膜厚等に応じて処理条件が設定されることが好ましい。

[0059] 本発明においては、オゾン濃度を制御しながら、オゾン水によるオゾン処理を行うことができるため、酸化膜の膜厚を制御できる。酸化膜の膜厚を所定の範囲内に制御できるため、酸化膜を確実に除去しつつ、単結晶シリコン基板の等方性エッチングが過度に進行しないようなフッ化水素酸処理の条件を容易に設定できる。そのため、清浄性が高く、かつテクスチャの凹部の等方性エッチングが抑制された単結晶シリコン基板が得られる。

[0060] (基板のリンス)

本発明においては、上記の異方性エッチング、酸処理、オゾン処理および酸化膜除去以外の処理が行われてもよい。例えば、エッチング液、塩酸、オゾン水、フッ化水素酸等の液体から取り出された単結晶シリコン基板を、他の液体に浸漬する前に、純水等によるリンスが行われてもよい。シリコン基板の表面をリンスすることにより、他の工程への液体の持ち込み量を低減し、処理の高効率化が図られるとともに、液交換の頻度を低減して、各工程の

効率を高めることができる。

[0061] [単結晶シリコン基板のテクスチャ形状]

図1は、テクスチャが形成された単結晶シリコン基板1の表面形状の一例を示す模式的断面図である。テクスチャは、連続的に形成されていることが好ましい。連続とは、構造が実質的に平坦部を有することなく、テクスチャの凸部が隣接している状態を意味する。テクスチャが連続形状であれば、高い反射防止効果が得られ、太陽電池の短絡電流密度が向上する。

[0062] テクスチャサイズの範囲は特に限定されないが、一般には $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度である。単結晶シリコン基板の表面に真性シリコン系薄膜を製膜してヘテロ接合太陽電池を形成する場合、テクスチャサイズは $5 \mu\text{m}$ 未満が好ましく、 $4 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $3.5 \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。テクスチャサイズが $5 \mu\text{m}$ 未満であれば、テクスチャの凸部上と凹部上の真性シリコン系薄膜の膜厚の差が小さく、開放電圧および曲線因子の高い太陽電池が得られる。十分な光閉じ込め効果を得るために、テクスチャサイズは $0.1 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $1 \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $1.5 \mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。

[0063] 単結晶シリコン基板表面のテクスチャサイズは、凸部の頂点と凹部の谷の高低差から求められる。高低差Hは、隣接する凹凸構造のそれぞれの凸部の頂点T1とT2とを結んだ線と、両頂点間の凹部の谷V1との距離で定義される。

[0064] テクスチャサイズは、原子間力顕微鏡を用いて基板の表面形状を測定することにより特定できる。具体的には、高低差Hは、原子間力顕微鏡（AFM）により単結晶シリコン基板の表面を $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ 程度の面積で走査して、表面形状を測定することにより求められる。測定された平面形状（AFM像）から、無作為にテクスチャの凸部の頂点T1を選択し、頂点T1と隣接する1つのテクスチャの凸部の頂点をT2、T1とT2との間の凹部の谷をV1として、直線T1-T2とV1との距離により高低差Hを算出すればよい。基板面内でテクスチャサイズに分布がある場合、20箇所で高低差を算

出してその平均値を求め、この平均値をテクスチャサイズHとすればよい。

[0065] オゾン処理後の単結晶シリコン基板のテクスチャの凹部の曲率半径は、5 nm未満が好ましい。テクスチャの凹部の曲率半径は、3 nm未満がより好ましく、2.5 nm未満がさらに好ましい。テクスチャの凹部の曲率半径の下限は特に限定されないが、等方性エッチングにより凹部を丸くする処理を行わない場合でも、凹部の曲率半径は一般に0.1 nm以上である。オゾン処理後に、フッ化水素酸等による酸化膜除去が行われる場合、酸化膜除去後の単結晶シリコン基板のテクスチャの凹部の曲率半径も上記範囲内であることが好ましい。

[0066] テクスチャの凹部の曲率半径は、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて基板の断面形状を観察することにより特定できる。テクスチャの凹部の観察像（TEM像）から、凹部近傍の形状を仮想円の弧で近似する。そのときの仮想円の半径が曲率半径 r である（図1参照）。仮想円は、断面観察像の2値化処理により境界を定め、凹部の谷V2近傍の境界の座標に基づいて最小二乗法により中心座標および半径を算出する方法により、決定できる。テクスチャの凹部の曲率半径に分布がある場合、20箇所曲率半径を算出してその平均値を求め、この平均値をテクスチャの凹部の曲率半径とすればよい。

[0067] 前述のように、異方性エッチングの条件（添加剤の種類、アルカリの濃度、温度、時間等）を調整することにより、テクスチャサイズを調整できる。テクスチャの凹部の曲率半径は、等方性エッチングの有無等により調整でき、テクスチャ形成後に等方性エッチングを行えば、曲率半径が大きくなる傾向がある。本発明においては、異方性エッチング後の酸処理において塩酸が用いられるため、等方性エッチングが進行し難く、テクスチャ凹部の曲率半径を小さくできる。

[0068] 基板の等方性エッチングが進行すると、凹部の曲率半径が大きくなる。一方、オゾン処理により形成される酸化膜の厚みは0.2～5 nm程度（通常は1～2 nm程度）であるため、フッ化水素酸等を用いたエッチングにより酸化膜除去を行った場合でも、テクスチャの凹部が過度に丸くなることはな

い。また、本発明においては、オゾン濃度を調整しながらオゾン水によるオゾン処理を行い、オゾン酸化膜の膜厚を制御できるため、単結晶シリコン基板の等方性エッチングが過度に進行しないようなフッ化水素酸処理の条件設定が容易である。そのため、フッ化水素酸等によるテクスチャの凹部の等方性エッチングを抑制して、テクスチャの凹部が過度に丸くなることを防止し、酸化膜除去後も凹部の曲率半径を5 nm未満とすることができる。

[0069] 塩酸による酸処理後にオゾン水処理が行われるため、本発明の方法により得られる単結晶シリコン基板は、高い清浄性を有する。また、テクスチャサイズが小さいことにより、太陽電池の作製時に、テクスチャ上に製膜される真性シリコン系薄膜の膜厚が均一となり、高いパッシベーション効果が得られやすい。さらに、等方性エッチングが抑制され、テクスチャの凹部の曲率半径が小さい（凹部が過度に丸くない）ため、高い光閉じ込め効果を有し、短絡電流密度の高い太陽電池を作製できる。

[0070] [太陽電池]

上述の方法により作製されたシリコン基板は、結晶シリコン系太陽電池の製造に用いられる。結晶シリコン系太陽電池は、例えば、p型結晶シリコン基板の一方の主面に拡散層としてn層を形成し、他方の主面にp+層を形成することにより作製できる。また、シリコン基板の表面に非単結晶シリコン半導体薄膜を製膜することにより、ヘテロ接合型の結晶シリコン系太陽電池を作製できる。

[0071] 中でも、本発明の方法により作製された単結晶シリコン基板のテクスチャ形成面上に、導電型非単結晶シリコン系薄膜を備え、かつ単結晶シリコン基板と導電型非単結晶シリコン系薄膜との間に真性非単結晶シリコン系薄膜を備えるヘテロ接合太陽電池は、高い変換効率を実現可能である。非単結晶シリコン系薄膜の材料としては、非晶質シリコンや微結晶シリコン等が挙げられる。

[0072] 本発明により得られるシリコン基板は、表面の清浄性が高く欠陥が少ないため、ヘテロ接合太陽電池に用いた場合は、シリコン基板とシリコン系薄膜

との界面の特性が改善され、真性シリコン系薄膜によるパッシベーション効果等を向上できる。そのため、開放電圧および曲線因子の高いヘテロ接合太陽電池が得られる。

[0073] 図4は、ヘテロ接合太陽電池の一例を示す模式的断面図である。図4に示すヘテロ接合太陽電池は、 n 型単結晶シリコン基板1の一方の面に第一真性シリコン系薄膜2を備え、他方の面に第二真性シリコン系薄膜4を備える。第一真性シリコン系薄膜2上および第二真性シリコン系薄膜4上のそれぞれには、 p 型シリコン系薄膜3および n 型シリコン系薄膜5が形成されている。 n 型単結晶シリコン基板1に代えて p 型単結晶シリコン基板を用いることもできる。

[0074] 真性シリコン系薄膜2, 4は、実質的に真性なノンドープシリコン系薄膜であり、実質的にシリコンおよび水素からなる真性水素化非晶質シリコンであることが好ましい。単結晶シリコン基板1の表面に真性シリコン系薄膜2, 4が形成されることにより、導電型シリコン系薄膜3, 5製膜時の単結晶シリコン基板1への不純物拡散が抑制されるとともに、単結晶シリコン基板表面のパッシベーションを有効に行うことができる。

[0075] 真性シリコン系薄膜2, 4の膜厚は、 $3 \sim 16 \text{ nm}$ が好ましく、 $4 \sim 14 \text{ nm}$ がより好ましく、 $5 \sim 12 \text{ nm}$ がさらに好ましい。真性シリコン系薄膜の膜厚が上記範囲であれば、単結晶シリコン基板表面のカバレッジが良好であり、導電型シリコン系薄膜3, 5中の不純物原子の単結晶シリコン基板面への拡散が抑制されるとともに、直列抵抗による電氣的ロスや光吸収による光学ロスを低減できる。

[0076] シリコン系薄膜の製膜方法としては、プラズマCVDが好ましい。プラズマCVDによるシリコン系薄膜の製膜には、原料ガスとして、 SiH_4 、 Si_2H_6 等のシリコン含有ガス、またはシリコン含有ガスと H_2 の混合ガスが用いられる。 CH_4 、 CO_2 、 NH_3 、 GeH_4 等の異種元素を含むガスを上記ガスに添加することにより、シリコンカーバイド、シリコンオキサイド、シリコンナイトライド、シリコンゲルマニウム等のシリコン合金を形成することも

できる。導電型（p型またはn型）のシリコン系薄膜を形成するためのドーパントガスとしては、 B_2H_6 や PH_3 等が好ましく用いられる。PやB等の不純物の添加量は微量でよいので、ドーパントガスが予め原料ガスや H_2 等で希釈された混合ガスを用いることもできる。プラズマCVD法によるシリコン系薄膜の製膜条件としては、例えば、基板温度 $100\sim300^{\circ}C$ 、圧力 $20\sim2600Pa$ 、高周波パワー密度 $0.003\sim0.5W/cm^2$ が好ましく用いられる。

[0077] 一実施形態では、真性シリコン系薄膜2，4に対して、水素を主成分とするガス雰囲気中でプラズマ処理（水素プラズマ処理）が行われる。具体的には、真性シリコン系薄膜2，4を製膜後、導電型シリコン系薄膜3，5の製膜前に、水素プラズマ処理を行う方法；真性シリコン系薄膜2，4の製膜を途中で一旦停止した後、水素プラズマ処理を行い、その後に真性シリコン系薄膜の製膜を再開する方法（導電側シリコン系薄膜の製膜前にさらに水素プラズマ処理を行ってもよい）等が挙げられる。中でも、真性シリコン系薄膜の製膜を途中一旦停止して、水素プラズマ処理を行い、その後に製膜を再開する方法が好ましい。この場合、水素プラズマ処理の前後に製膜される真性シリコン系薄膜の合計膜厚を上記の膜厚範囲とすることが好ましい。例えば、合計膜厚の $40\sim60\%$ の膜厚を製膜後、水素プラズマ処理を行い、その後に残りの膜厚部分を製膜することが好ましい。

[0078] 真性シリコン系薄膜2，4に対して水素プラズマ処理を行うことにより、真性シリコン系薄膜のエピタキシャル成長が抑制され、非晶質状態を維持できるため、高いパッシベーション効果を維持できる。また、真性シリコン系薄膜の一部の膜厚部分を製膜後に水素プラズマ処理を行うことにより、単結晶シリコン基板1へのプラズマダメージを低減しつつ、単結晶シリコン基板1の表面および単結晶シリコン基板1と真性シリコン系薄膜2，4との界面にも水素プラズマによるパッシベーション効果を及ぼすことができる。

[0079] 水素プラズマ処理の条件としては、例えば、基板温度 $100\sim300^{\circ}C$ 、圧力 $20\sim2600Pa$ が好ましい。水素プラズマ処理工程における高周波

パワー密度や水素プラズマ処理時間は、上記効果が得られる範囲で適宜に設定し得る。水素プラズマ処理工程における「水素を主成分とするガス雰囲気」とは、雰囲気中の水素濃度が70体積%以上であれば、窒素やヘリウム、アルゴン等の不活性ガスが含まれていてもよい。一方、水素プラズマ処理の際には、 SiH_4 等の原料ガスがチャンバー内に導入されず、かつ真性シリコン系薄膜の製膜に用いられた原料ガスがチャンバー内に残留していないことが好ましい。水素プラズマ処理のガス雰囲気に原料ガスが含まれている場合であっても、プラズマ放電中に、シリコン系薄膜が実質的に製膜されないことが好ましい。水素プラズマ処理時の原料ガス量の許容範囲は、他の製膜パラメータにも依存するが、体積比で、水素ガスの $1/100$ 以下が好ましく、 $1/500$ 以下がより好ましく、 $1/2000$ 以下がさらに好ましい。

[0080] 前述のように、真性シリコン系薄膜は非晶質シリコンであることが好ましいが、水素プラズマ処理により、一部が結晶化されてもよい。真性シリコン系薄膜の製膜と、水素プラズマ処理とは、同一の製膜チャンバー内で続けて行われることが好ましい。真性シリコン系薄膜を形成後、水素プラズマ処理を開始する前には、一旦プラズマ放電が停止されることが好ましい。すなわち、プラズマ放電が停止された状態で原料ガスの供給が停止され、チャンバー内が水素を主成分とするガス雰囲気となった後に放電が再開されて、水素プラズマ処理が開始されることが好ましい。この方法によれば、水素プラズマ処理の際の真性シリコン系薄膜の製膜を抑制できる。

[0081] 水素プラズマ処理は、第一真性シリコン系薄膜2および第二真性シリコン系薄膜4のいずれか一方に対して行ってもよく、両方に対して行ってもよい。第一真性シリコン系薄膜2および第二真性シリコン系薄膜4の両方に対して水素プラズマ処理を行うことにより、さらなる変換効率の向上が期待できる。

[0082] 本発明による結晶シリコン基板を用いた太陽電池の製造では、真性シリコン系薄膜に対する水素プラズマ処理を行うことによる変換特性（主に開放電圧および曲線因子）の向上効果が顕著となる傾向がある。これは、シリコン

基板の表面が清浄であるために水素プラズマによる界面のパッシベーション効果が得られ易いためと推定される。また、テクスチャの凹部の曲率半径が小さい（凹部が丸くない）ことに起因する開放電圧や曲線因子の低下（真性シリコン系薄膜の膜厚の不均一や、テクスチャの凹部分での欠陥等に起因する特性低下）が、水素プラズマ処理により修復されることも、変換特性の向上に寄与していると考えられる。

[0083] 第一真性シリコン系薄膜 2 上には、p 型シリコン系薄膜 3 が製膜される。第二真性シリコン系薄膜 4 上には、n 型シリコン系薄膜 5 が製膜される。これらの導電型シリコン系薄膜は、非単結晶シリコン系薄膜であり、その材料としては、非晶質シリコン、非晶質シリコンカーバイド、非晶質シリコンオキサイド、非晶質シリコンナイトライド等の非晶質シリコン系材料や、微結晶シリコン、微結晶シリコンカーバイド、微結晶シリコンオキサイド、微結晶シリコンナイトライド等の微結晶シリコン系材料が挙げられる。導電型シリコン系薄膜 3, 5 の膜厚は、3 ~ 50 nm が好ましく、5 ~ 30 nm がより好ましい。

[0084] 導電型シリコン系薄膜 3, 5 上には、第一透明導電層 6 および第二透明導電層 8 が形成される。透明性と導電性を両立する観点から、透明導電層 6, 8 の膜厚は、10 ~ 140 nm が好ましい。透明導電層の材料としては、酸化インジウムや酸化錫、酸化亜鉛、酸化チタンや、これらの複合酸化物等の透明導電性金属酸化物が好ましく用いられる。中でも、酸化インジウムを主成分とするインジウム系複合酸化物が好ましく、高い導電率と透明性を両立する観点から、酸化インジウム錫（ITO）が特に好ましい。透明導電層の製膜方法としては、スパッタリング法、イオンプレーティング法、有機金属化学気相堆積（MOCVD）法、熱CVD法、プラズマCVD法、分子線ビームエピタキシー（MBE）法やパルスレーザー堆積（PLD）法等が挙げられる。ITO等のインジウム系酸化物の製膜方法は、スパッタリング法が好ましい。

[0085] 透明導電層 6, 8 上には、電流取り出しのための集電極 7, 9 が形成され

ることが好ましい。集電極は、インクジェット、スクリーン印刷、導線接着、スプレー、めっき等の公知技術によって作製できる。受光面側の集電極は、太陽電池の受光面積を大きくするために、楕形パターン等の形状にパターン化されていることが好ましい。受光側と反対側の集電極は、パターン化されていてもよく、パターン化されていなくともよい。

[0086] [太陽電池モジュール]

上記のように製造された結晶シリコン系太陽電池は、実用に供するに際して、モジュール化されることが好ましい。太陽電池のモジュール化は、適宜の方法により行われる。例えば、集電極にタブ電極等のインターコネクタを介してバスバーが接続されることによって、複数の太陽電池セルが直列または並列に接続され、封止材およびガラス板により封止されることにより、結晶シリコン系太陽電池モジュールが得られる。

実施例

[0087] 以下、実施例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0088] [単結晶シリコン基板の作製例]

[実施例 1]

(異方性エッチング)

受光面の面方位が(100)で、厚みが $200\mu\text{m}$ のn型単結晶シリコン基板の表面をアルカリ洗浄した後、 80°C に保持された異方性エッチング液($\text{KOH}/\text{イソプロピルアルコール}=3/1$ (重量%比)水溶液)に30分間浸漬して、表面にテクスチャを形成した。その後、超純水によるリンスが2回行われた。

[0089] (酸処理)

テクスチャ形成後の単結晶シリコン基板を、 20°C に保持された5重量%塩酸に10分間浸漬した。その後、超純水によるリンスが2回行われた。

[0090] (オゾン処理)

酸処理後の単結晶シリコン基板を、 25°C に保持されたオゾン水(初期濃

度：15 ppm)に浸漬し、オゾン濃度を維持するために、オゾン水浴にオゾン水（オゾン水製造装置出口のオゾン濃度：15 ppm）を連続供給してオーバーフローさせながら、10分間の浸漬処理を行った。オゾン水浴中のオゾン水の濃度を、紫外線式オゾン水濃度計（オキトロテック社製 OZM-5000L）によりモニタリングしたところ、シリコン基板の浸漬直後にオゾン濃度が4 ppmまで低下し、その後6 ppmで一定となった。

[0091] オゾン水浴からシリコン基板を取り出した後、超純水によるリンスが2回行われた。オゾン処理後のシリコン基板の表面を、原子間力顕微鏡（パシフィックナノテクノロジー社製）により観察したところ、ピラミッド型のテクスチャが均一に形成されていた。シリコン基板のテクスチャの高低差H（テクスチャサイズ）は、2 μ mであった。透過型電子顕微鏡（TEM）観察によりテクスチャの凹部の曲率半径rを求めたところ、1 nmであった。

[0092] （酸化膜除去）

オゾン処理後の結晶シリコン基板を、25℃に保持された2重量%のHF水溶液に2分間浸漬した。その後、超純水によるリンスが2回行われた。HF水溶液による酸化膜除去後のシリコン基板の表面を、原子間力顕微鏡により観察したところ、シリコン基板のテクスチャの高低差Hは、酸化膜除去前から変化していなかった。テクスチャ凹部の曲率半径は2 nmであった。

[0093] [実施例2]

実施例2では、オゾン水の連続供給に代えて、オゾン水浴中にオゾンガスをバブリングすることにより、オゾン濃度の維持を図った。シリコン基板の浸漬直後にオゾン濃度が13 ppmまで低下し、その後15 ppmで一定となった。オゾン処理方法が変更されたこと以外は、上記実施例1と同様にし、単結晶シリコン基板の異方性エッチング、酸処理、オゾン処理および酸化膜除去が行われた。

[0094] [実施例3]

塩酸による酸処理時の温度を60℃に変更したこと以外は、上記実施例2と同様にし、単結晶シリコン基板の異方性エッチング、酸処理、オゾン処

理および酸化膜除去が行われた。

[0095] [比較例 1, 2]

異方性エッチング後、塩酸による酸処理を行わずに、オゾン処理が行われた。それ以外は上記実施例 1, 2 と同様にして、単結晶シリコン基板の異方性エッチング、オゾン処理および酸化膜除去が行われた。

[0096] [比較例 3, 4]

酸処理において、塩酸に代えて HF / HNO_3 (5 重量% / 60 重量%) 水溶液が用いられた。それ以外は上記実施例 1, 2 と同様にして、単結晶シリコン基板の異方性エッチング、酸処理、オゾン処理および酸化膜除去が行われた。

[0097] 上記の単結晶シリコン基板の作製例における酸処理の条件およびオゾン処理の条件、ならびにオゾン処理後および HF 処理後のテクスチャの形状（テクスチャ高さおよび凹部曲率半径）を表 1 に示す。

[0098] <オゾン処理後のシリコン基板表面のアルカリ金属濃度の測定>

フッ化水素酸と硝酸の混合液 ($2 \text{ mL} / \text{cm}^2$) で、オゾン処理後のシリコン基板の表面を溶解処理し、処理後の溶液を誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) で分析した。実施例 3 のシリコン基板表面を処理後の溶液のアルカリ金属濃度は、検出限界 (0.02 ppm) 以下であった。一方、比較例 2 のシリコン基板表面を処理後の溶液のアルカリ金属濃度は、 0.18 ppm であった。

[0099] [ヘテロ接合太陽電池の作製例]

上記各実施例および比較例の単結晶シリコン基板を用い、以下の方法によりヘテロ接合太陽電池を作製した。

[0100] [実施例 1 A (水素プラズマ処理なし)]

実施例 1 で作製された単結晶シリコン基板が CVD 装置へ導入され、一方の面（受光面側）に、受光面側真性非晶質シリコン薄膜が 8 nm の膜厚で製膜された。製膜条件は、基板温度が 150°C 、圧力 120 Pa 、 $\text{SiH}_4 / \text{H}_2$ 流量比が $3 / 10$ 、高周波パワー密度が $0.011 \text{ W} / \text{cm}^2$ であった。受

光面側真性非晶質シリコン薄膜上にp型非晶質シリコン薄膜が10nmの膜厚で製膜された。p型非晶質シリコン薄膜の製膜条件は、基板温度が150℃、圧力60Pa、 SiH_4 /希釈 B_2H_6 流量比が1/3、高周波パワー密度が0.011W/cm²であった。なお、上記希釈 B_2H_6 ガスとしては、 H_2 により B_2H_6 濃度が5000ppmまで希釈されたガスが用いられた。

[0101] 単結晶シリコン基板の他方の面（裏面側）に、裏面側真性非晶質シリコン薄膜が8nmの膜厚で製膜された。裏面側真性非晶質シリコン薄膜の製膜条件は、受光面真性非晶質シリコン薄膜の製膜条件と同一であった。裏面側真性非晶質シリコン薄膜上にn型非晶質シリコン薄膜が10nmの膜厚で製膜された。n型非晶質シリコン薄膜の製膜条件は、基板温度が150℃、圧力60Pa、 SiH_4 /希釈 PH_3 流量比が1/2、高周波パワー密度が0.011W/cm²であった。なお、上記希釈 PH_3 ガスとしては、 H_2 により PH_3 濃度が5000ppmまで希釈されたガスが用いられた。

[0102] p型非晶質シリコン薄膜上およびn型非晶質シリコン薄膜上のそれぞれに、透明導電層として、インジウム錫複合酸化物（ITO）が100nmの膜厚で製膜された。ITOの製膜には、ターゲットとして酸化インジウムと酸化スズの焼結体（酸化錫含有量が5重量%）が用いられた。キャリアガスとしてアルゴンが100sccmで導入され、基板温度は室温、圧力0.2Pa、高周波パワー密度0.5W/cm²の条件で製膜が行われた。

[0103] 上記の透明導電層のそれぞれの表面に、集電極として、銀ペーストがスクリーン印刷された。その後、銀ペーストを固化するために、150℃の大気下にて60分間加熱が行われて、楕形の集電極が形成された。集電極の間隔は10mmとした。

[0104] [実施例1B（水素プラズマ処理あり）]

実施例1Bでは、単結晶シリコン基板上への真性非晶質シリコン薄膜の形成において、膜厚の一部を製膜後に一旦成膜が中止され、水素プラズマ処理が行われた後、真性非晶質シリコン薄膜の膜厚の残部が形成された。

[0105] 実施例1で作製された単結晶シリコン基板の一方の面（受光面側）に、非

晶質シリコン薄膜が4 nmの膜厚で製膜された。製膜後、一旦プラズマ放電が停止され、 SiH_4 の供給が停止された。約30秒間、水素ガスのみがCVD装置へ供給されて、装置内のガス置換が行われた。その後、プラズマ放電が再開され、水素プラズマ処理が行われた。水素プラズマ処理の条件は、基板温度150℃、圧力120 Pa、高周波パワー密度0.026 W/cm²であり、処理時間は60秒であった。その後、 SiH_4 の供給が再開され、真性非晶質シリコン薄膜の残部が4 nmの膜厚で製膜され、合計膜厚が8 nmの受光面側非晶質シリコン薄膜が形成された。これらの真性非晶質シリコン薄膜の製膜条件（基板温度、圧力、ガス流量、および高周波パワー密度）は、実施例1と同一であった。

[0106] 単結晶シリコン基板の他方の面（裏面側）にも、上記と同様に真性非晶質シリコン薄膜が4 nmの膜厚で製膜され、水素プラズマ処理が行われた後、製膜が再開され、膜厚4 nmの非晶質シリコン薄膜が製膜された。水素プラズマ処理の条件は、受光面側と同一であった。

[0107] 真性非晶質シリコン薄膜の製膜途中に水素プラズマ処理が行われたこと以外は、上記の実施例1Aと同様にして、結晶シリコン系太陽電池を作製した。

[0108] [実施例2A, 3Aおよび比較例1A, 2A, 3A, 4A（水素プラズマ処理なし）]

実施例2, 3および比較例1, 2, 3, 4で作製された単結晶シリコン基板が用いられたこと以外は、上記実施例1Aと同様にして、結晶シリコン系太陽電池を作製した。

[0109] [実施例2B, 3Bおよび比較例1B, 2B, 3B, 4B（水素プラズマ処理あり）]

実施例2, 3および比較例1, 2, 3, 4で作製された単結晶シリコン基板が用いられたこと以外は、上記実施例1Bと同様にして、結晶シリコン系太陽電池を作製した。

[0110] ソーラーシミュレータを用いて、上記各実施例および比較例の結晶シリコ

ン系太陽電池の変換特性（短絡電流密度（ J_{sc} ）、開放端電圧（ V_{oc} ）、曲線因子（ FF ）および変換効率（ E_{ff} ）を測定した。結果を表1に示す。なお、表1の各光電変換特性は、比較例1に対する相対値として示されている。また、同一の実施例で得られたシリコン基板を用いた実施例および比較例の、非晶質真性シリコン薄膜形成時の水素プラズマ処理の有無による変換効率（ E_{ff} ）の上昇率を、表1にあわせて示す。

上昇率（％）＝ $100 \times \{ (\text{水素プラズマ処理有の } E_{ff} / \text{水素プラズマ処理無の } E_{ff}) - 1 \}$

[0111]

[表1]

シリコン基板洗浄										ヘテロ接合太陽電池						
	酸処理条件		オゾン処理条件		オゾン処理後 テクスチャ形状		HF処理後 テクスチャ形状			i層 フラスマ 処理	変換特性				上昇率	
	酸	温度 (°C)	オゾン 供給方法	平衡 濃度 (ppm)	高さ (nm)	凹部 曲率 半径 (nm)	高さ (nm)	凹部 曲率 半径 (nm)			Jsc	Voc	FF	Eff		
実施例1	HCl	20	オゾン水 供給	6	2	1	2	2	実施例1A	なし	1.004	1.008	1.007	1.019	1.8%	
									実施例1B	あり	1.006	1.013	1.018	1.037		
実施例2	HCl	20	オゾンガス バブリング	15	2	1	2	2	実施例2A	なし	1.005	1.013	1.012	1.030	1.5%	
									実施例2B	あり	1.006	1.015	1.024	1.046		
実施例3	HCl	60	オゾンガス バブリング	15	2	1	2	2	実施例3A	なし	1.004	1.015	1.019	1.038	3.3%	
									実施例3B	あり	1.006	1.031	1.034	1.072		
比較例1	—	—	オゾン水 供給	6	2	1	2	2	比較例1A	なし	1	1	1	1	0.9%	
									比較例1B	あり	0.997	1.005	1.007	1.009		
比較例2	—	—	オゾンガス バブリング	15	2	1	2	2	比較例2A	なし	1.002	1.008	1.008	1.018	0.5%	
									比較例2B	あり	1.001	1.01	1.012	1.023		
比較例3	HF/ HNO ₃	20	オゾン水 供給	6	2	200	2	200	比較例3A	なし	0.989	1.011	1.009	1.009	0.4%	
									比較例3B	あり	0.989	1.014	1.01	1.013		
比較例4	HF/ HNO ₃	20	オゾンガス バブリング	15	2	200	2	200	比較例4A	なし	0.991	1.015	1.012	1.018	0.1%	
									比較例4B	あり	0.988	1.016	1.015	1.019		

- [0112] 実施例1～3の基板を用いた太陽電池は、オゾン処理前に酸洗浄が行われなかった比較例1、比較例2の基板を用いた太陽電池に比べて、 V_{oc} および FF が向上し、高い変換効率を有することが分かる。
- [0113] 上述のように、実施例3のシリコン基板は表面のアルカリ金属濃度が、比較例2の $1/10$ あるいはそれ以下であったことから、オゾン処理前に酸洗浄を実施することにより、不純物濃度が低減していることが分かる。これらの結果から、オゾン処理前に酸洗浄が行われることにより、オゾン水浴中への不純物の持ち込み量が低減したために、シリコン基板表面の不純物が低減し、 V_{oc} および FF の向上に寄与していると考えられる。
- [0114] フッ化水素酸と硝酸による酸処理後にオゾン処理が行われた比較例3、4では、実施例に比べて、テクスチャの凹部の曲率半径が大きくなっている。これは、酸化性の酸を用いた酸処理により、等方性エッチングが進行したためである。比較例3、比較例4の基板を用いた太陽電池は、 V_{oc} および FF は実施例1～3の基板を用いた太陽電池と同等であるが、 J_{sc} が低いことが分かる。これは、上記の酸処理により、テクスチャの凹部が丸くなり、基板の反射率が高くなったためと推定される。
- [0115] これに対し、実施例1～3では、塩酸により酸処理が行われたため、テクスチャの凹部の曲率半径が、酸処理を行わない場合（比較例1、2）と同等であり、テクスチャの凹部の曲率半径が大きい比較例3、4に比べて、 J_{sc} が向上し、変換効率の高い太陽電池が得られることが分かる。
- [0116] 実施例1と実施例2の対比から、オゾン水を供給する場合に比べて、オゾンガスをバブリングする方法では、オゾン水のオゾン濃度を高めることができ、オゾン洗浄効果が高いために、 V_{oc} および FF の高い太陽電池が得られると考えられる。また、本発明では、オゾン処理の前に酸洗浄が行われ、オゾン水浴への不純物の持ち込み量が小さいため、オーバーフローによりオゾン水の入れ替えを行わなくとも、不純物濃度を低く維持できる。そのため、オゾンガスのバブリングにより、高オゾン濃度を維持しながら、オゾン処理を行うことができ、変換効率に優れる太陽電池が得られることに加えて、

オゾン廃水を低減できるとの利点も有する。

[0117] 実施例3では、酸洗浄の温度を高くすることにより、酸洗浄の効果がさらに高められ、オゾン水浴への不純物の持ち込みが低減するために、より高効率の太陽電池が得られたと考えられる。

[0118] 太陽電池の作製の際の、非晶質シリコン薄膜へのプラズマ処理の有無による変換特性の差異に着目すると、実施例1～3では、比較例1～4に比べて、水素プラズマ処理による変換効率の上昇率が高いことが分かる。いずれも水素プラズマ処理が行われなかった、実施例1Aと比較例3Aを対比すると、比較例3Aの方がV_{oc}およびFFが高いことが分かる。これに対して、いずれもプラズマ処理が行われた実施例1Bと比較例3Bを対比すると、実施例1BのV_{oc}およびFFは、比較例3Bと同等あるいはそれ以上であった。

[0119] 実施例2の基板を用いた太陽電池と比較例4の基板を用いた太陽電池との対比でも、水素プラズマ処理の有無に関して、同様の傾向がみられた。これらの結果から、塩酸を用いた酸処理ではテクスチャの凹部が丸くならないために、太陽電池のJ_{sc}が高められるとともに、非晶質シリコン薄膜に水素プラズマ処理を行うことにより、V_{oc}およびFFが大幅に向上して、変換効率の高い太陽電池が得られることが分かる。また、高温で酸処理が行われた実施例3では、水素プラズマ処理によるV_{oc}およびFFの向上効果がより顕著であることが分かる。

符号の説明

- [0120]
- | | |
|----------|------------|
| 1 | 単結晶シリコン基板 |
| 2, 4 | 真性シリコン系薄膜 |
| 3, 5 | 導電型シリコン系薄膜 |
| 6, 8 | 透明導電層 |
| 7, 9 | 集電極 |
| 100, 200 | オゾン処理装置 |
| 110, 210 | オゾン水浴 |

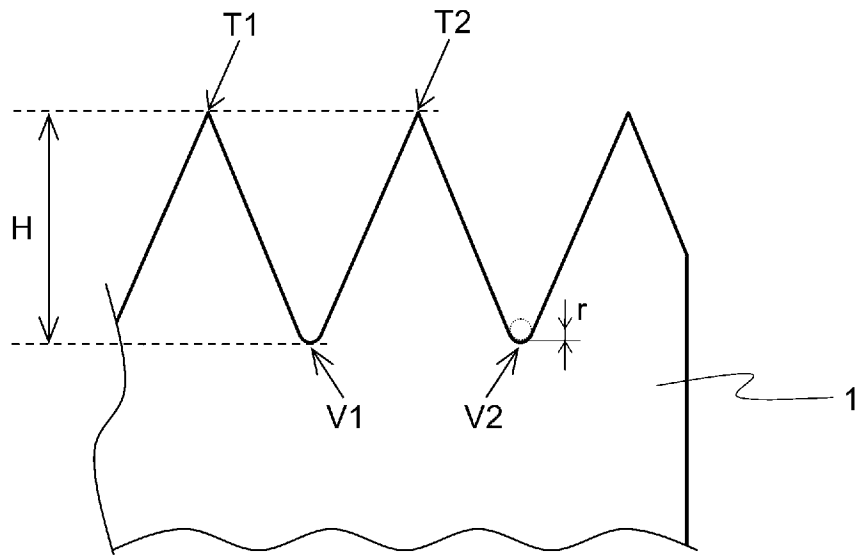
1 1 2, 2 1 2 オゾン水
1 1 6 シリコン基板
1 2 1, 1 2 2 排出管
1 2 6, 1 2 7 排水供給管
1 3 0 排水タンク
1 4 4 オゾン水生成部
2 4 4 オゾンガス発生部
1 4 6 オゾン水供給管
2 4 6 オゾンガス供給管
1 4 9 不純物除去部

請求の範囲

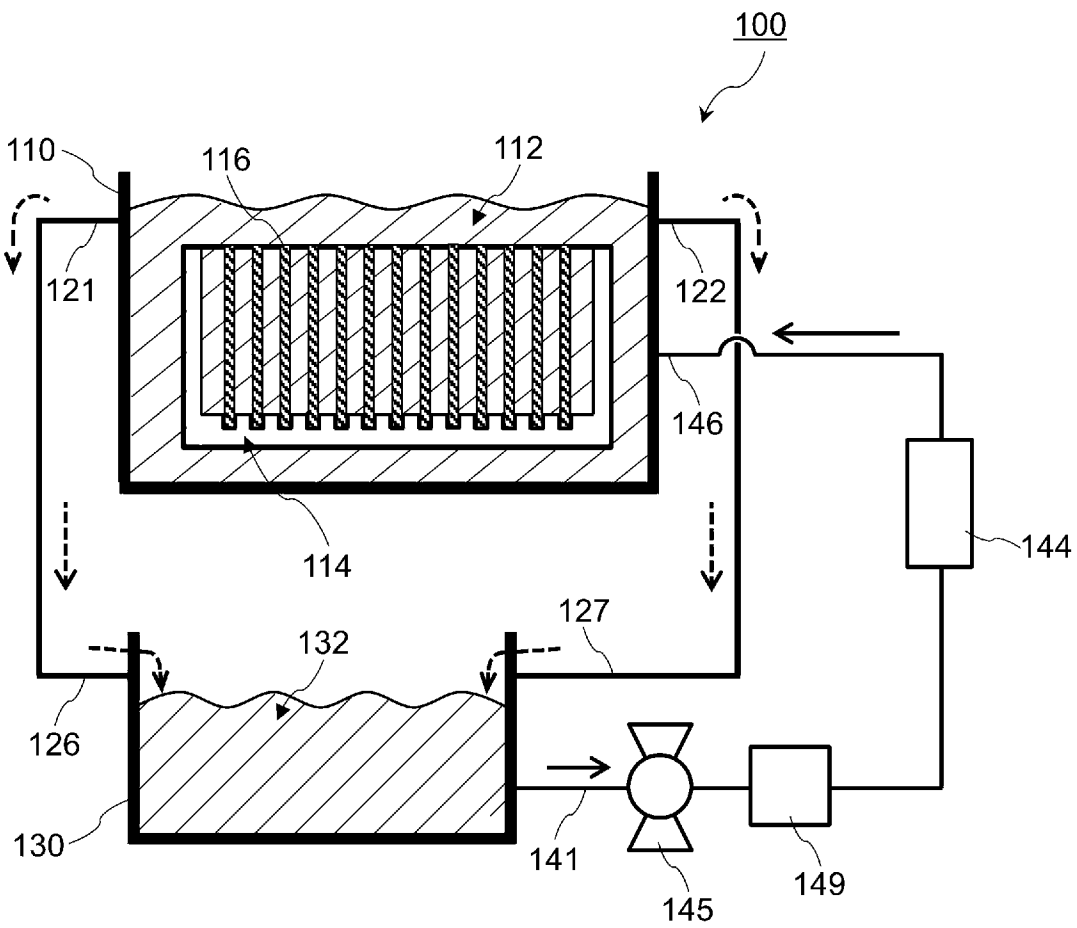
- [請求項1] 単結晶シリコン基板の表面にアルカリ溶液を接触させて、前記単結晶シリコン基板の表面にテクスチャを形成する異方性エッチング工程；
- ；
- 前記単結晶シリコン基板の表面に、塩酸を接触させる酸処理工程；
- および
- 前記単結晶シリコン基板の表面に、オゾン水を接触させるオゾン処理工程、
- をこの順に有する、太陽電池用結晶シリコン基板の製造方法。
- [請求項2] 前記オゾン処理工程において、前記単結晶シリコン基板を、オゾン水浴に浸漬することを特徴とする、請求項1に記載の太陽電池用結晶シリコン基板の製造方法。
- [請求項3] 前記オゾン処理工程において、オゾン水浴にオゾンガスを供給することにより、前記オゾン水の濃度が調整される、請求項2に記載の太陽電池用結晶シリコン基板の製造方法。
- [請求項4] 前記酸処理工程における塩酸の濃度が1重量%～15重量%である、請求項1～3のいずれか1項に記載の太陽電池用結晶シリコン基板の製造方法。
- [請求項5] 前記酸処理工程における塩酸の温度が、30℃～80℃である、請求項1～4のいずれか1項に記載の太陽電池用結晶シリコン基板の製造方法。
- [請求項6] 前記オゾン処理工程後に、前記単結晶シリコン基板の表面にフッ化水素酸を接触させる、酸化膜除去工程をさらに有する、請求項1～5のいずれか1項に記載の太陽電池用結晶シリコン基板の製造方法。
- [請求項7] 前記オゾン処理工程後の前記単結晶シリコン基板は、表面のテクスチャサイズが0.1 μm 以上5 μm 未満であり、前記テクスチャの凹部の曲率半径が5 nm未満である、請求項1～6のいずれか1項に記載の太陽電池用結晶シリコン基板の製造方法。

- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の方法により表面にテクスチャを有する単結晶シリコン基板を得るステップ；および
- 前記単結晶シリコン基板のテクスチャ形成面上に、導電型非単結晶シリコン系薄膜を製膜するステップ、
- を有する、結晶シリコン系太陽電池の製造方法。
- [請求項9] 前記導電型非単結晶シリコン系薄膜上に、透明導電層を製膜するステップをさらに有する、請求項8に記載の結晶シリコン系太陽電池の製造方法。
- [請求項10] 前記単結晶シリコン基板と前記導電型非単結晶シリコン系薄膜との間に、真性非単結晶シリコン薄膜を製膜するステップをさらに有する、請求項8または9に記載の結晶シリコン系太陽電池の製造方法。
- [請求項11] 前記真性非単結晶シリコン薄膜の少なくとも一部を製膜後、前記導電型非単結晶シリコン系薄膜を製膜する前に、
- 水素を主成分とするガス雰囲気中で、前記真性非単結晶シリコン薄膜に対してプラズマ処理が実施される、請求項10に記載の結晶シリコン系太陽電池の製造方法。
- [請求項12] 請求項8～11のいずれか1項に記載の方法により太陽電池を製造するステップ；および
- 前記太陽電池の複数を接続し、封止材により封止するステップ、
- を有する、結晶シリコン系太陽電池モジュールの製造方法。

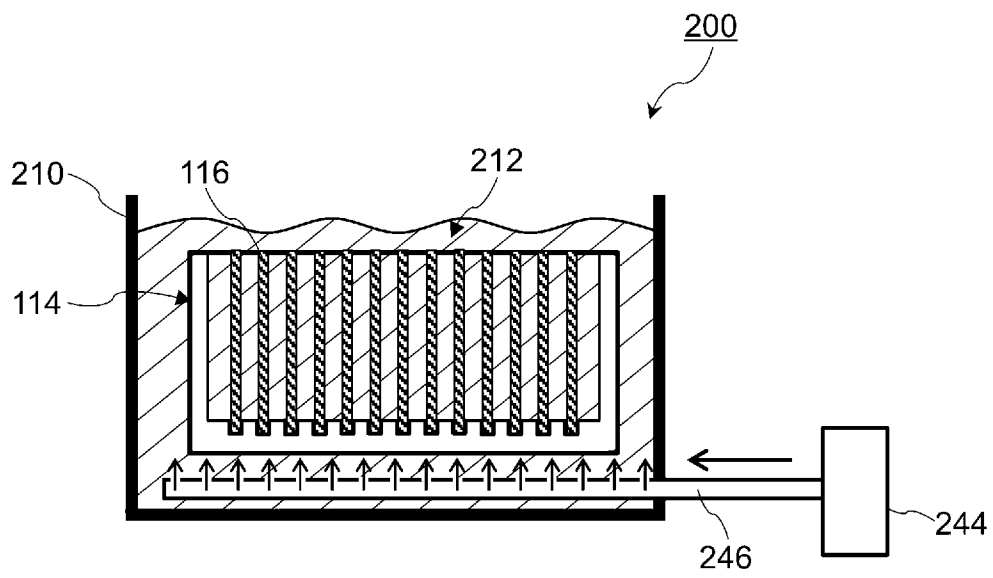
[図1]



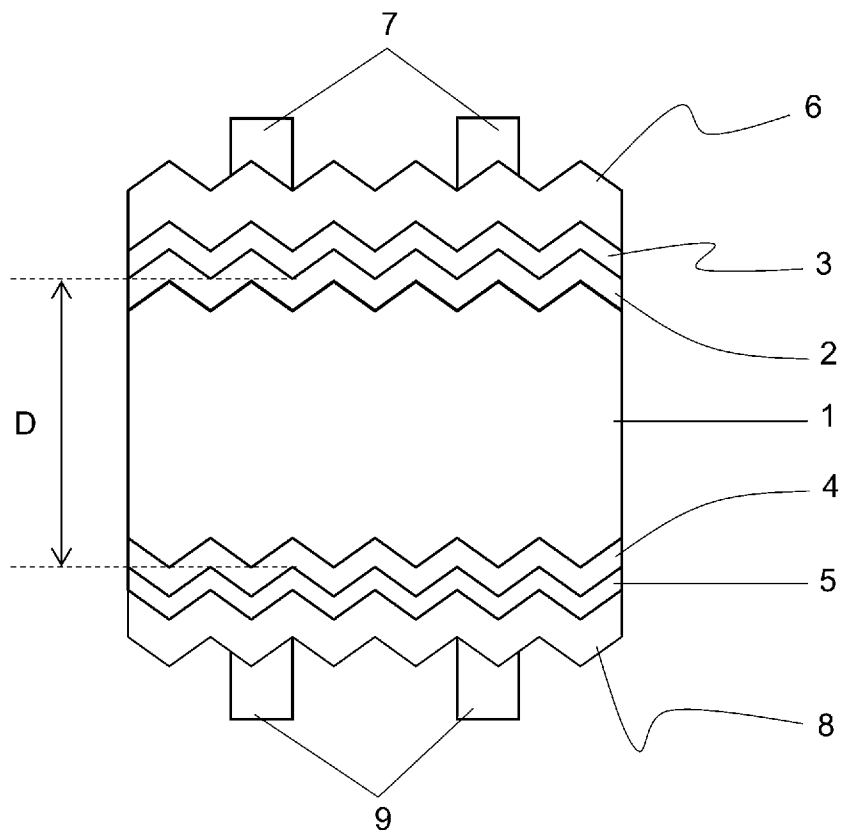
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/051852

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/0236(2006.01)i, H01L31/0747(2012.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L31/00-31/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2011-515872 A (Applied Materials, Inc.), 19 May 2011 (19.05.2011), paragraphs [0013] to [0035] & WO 2009/120631 A2 & US 2009/0280597 A1 & TW 201001508 A & KR 10-2010-0125448 A & CN 102017176 A & US 2011/0272625 A1	1-2, 4-7 3, 8-12
Y	JP 2008-34583 A (Kyocera Corp.), 14 February 2008 (14.02.2008), paragraphs [0029] to [0073] (Family: none)	1-12
Y	JP 2014-96459 A (Mitsubishi Electric Corp.), 22 May 2014 (22.05.2014), paragraphs [0014] to [0033] (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 February 2016 (26.02.16)

Date of mailing of the international search report
22 March 2016 (22.03.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/051852

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2012/036002 A1 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 22 March 2012 (22.03.2012), paragraphs [0021] to [0036] & TW 201232793 A & AU 2011304166 A & SG 188972 A & CN 103201847 A & EP 2618382 A1 & US 2013/0247974 A1 & KR 10-2013-0113454 A	1-7
Y	JP 2012-33856 A (Namics Corp.), 16 February 2012 (16.02.2012), paragraphs [0070] to [0074] & CN 102315286 A & KR 10-2012-0004912 A & TW 201202367 A	1-7
Y	WO 2011/002086 A1 (Kaneka Corp.), 06 January 2011 (06.01.2011), entire text & US 2012/0097244 A1 & EP 2450961 A1 & CN 102473750 A	8-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. H01L31/0236(2006.01)i, H01L31/0747(2012.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L31/00-31/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2011-515872 A (アプライド マテリアル) 2011.05.19, [0013]-[0035]	1-2, 4-7
Y	& WO 2009/120631 A2 & US 2009/0280597 A1 & TW 201001508 A & KR 10-2010-0125448 A & CN 102017176 A & US 2011/0272625 A1	3, 8-12
Y	JP 2008-34583 A (京セラ) 2008.02.14, [0029]-[0073] (ファミリーなし)	1-12

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

26.02.2016

国際調査報告の発送日

22.03.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

濱田 聖司

2 K

9207

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2014-96459 A (三菱電機) 2014.05.22, [0014]-[0033] (ファミリーなし)	1-7
Y	WO 2012/036002 A1 (信越化学工業) 2012.03.22, [0021]-[0036] & TW 201232793 A & AU 2011304166 A & SG 188972 A & CN 103201847 A & EP 2618382 A1 & US 2013/0247974 A1 & KR 10-2013-0113454 A	1-7
Y	JP 2012-33856 A (ナミックス) 2012.02.16, [0070]-[0074] & CN 102315286 A & KR 10-2012-0004912 A & TW 201202367 A	1-7
Y	WO 2011/002086 A1 (カネカ) 2011.01.06, 全文 & US 2012/0097244 A1 & EP 2450961 A1 & CN 102473750 A	8-12