



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I494971 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：101102893

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 01 月 30 日

(51)Int. Cl. : H01L21/02 (2006.01)

H01L21/08 (2006.01)

H01L27/04 (2006.01)

(30)優先權：2011/01/26 日本

2011-014496

2011/06/01 日本

2011-123295

(71)申請人：勝高股份有限公司 (日本) SUMCO CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：奧內茂 OKUUCHI, SHIGERU (JP)

(74)代理人：詹銘文

(56)參考文獻：

TW 201001500

TW 201031009A1

JP 6-169097A

JP 2006-140426A

審查人員：王安邦

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：10 共 50 頁

(54)名稱

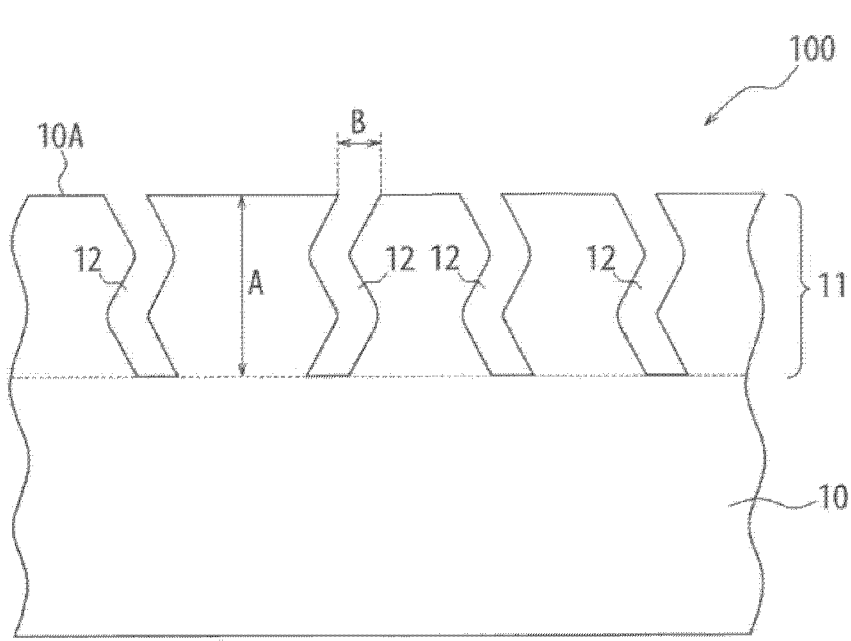
太陽電池用晶圓及其製造方法

WAFER FOR SOLAR CELL AND FABRICATING METHOD THEREOF

(57)摘要

本發明提供一種在以矽晶圓為首的半導體晶圓的表面具有多孔質層而可進一步降低該表面的光的反射損失的太陽電池用晶圓。本發明的太陽電池用晶圓 100 的特徵在於：在半導體晶圓 10 的至少單面 10A，具有孔徑為 10nm 以上 45nm 以下、層厚超過 50nm 且 450nm 以下的多孔質層 11。

The invention provides a wafer for a solar cell with a porous layer on the surface of semiconductor wafer, commencing with a silicon wafer and capable of reducing the light reflection loss of the surface. The characteristic of the wafer 100 for solar cell in the invention is that at least one surface 10A of the semiconductor wafer 10 has a porous layer 11 with a pore diameter more than 10 nm and not more than 45 nm, and a thickness over 50 nm and under 450 nm.



10 . . . 半導體晶圓
10A . . . 半導體晶圓的表面
11 . . . 多孔質層
12 . . . 孔
100 . . . 太陽電池用晶圓
A . . . 某特定的孔的深度
B . . . 某特定的孔的直徑

圖 8

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明第一是有關於一種太陽電池用晶圓 (wafer) 的製造方法、太陽電池單元 (cell) 的製造方法、及太陽電池模組的製造方法。

本發明第二是有關於一種太陽電池用晶圓、太陽電池單元及太陽電池模組。

【先前技術】

一般而言，太陽電池單元使用以矽晶圓為首的半導體晶圓而形成。為了提高太陽電池單元的轉換效率，必需降低由太陽電池單元的受光面反射的光及透過太陽電池單元的光。此處，例如在使用矽晶圓製作結晶系太陽電池的情況下，就矽晶圓而言，因有助於光電轉換的可視光的透過率低，故為了提高轉換效率，可考慮將成為受光面的矽晶圓表面的可見光的反射損失抑制得低，以將入射的光有效地封入太陽電池中。

作為降低矽晶圓表面的入射光的反射損失的技術，有在表面形成抗反射膜的技術、及在表面形成被稱作紋理 (texture) 結構的微稜錐型的凹凸等的凹凸結構的技術。在後者的技術中，在表面形成紋理結構的方法為適合於單晶矽的方法，具有代表性的是利用鹼性液對 (100) 單晶矽表面進行蝕刻的方法。該方法在使用了鹼的蝕刻中，利用了 (111) 面的蝕刻速度比 (100) 面、(110) 面的蝕刻速度慢這一情況。進而，作為後者的技術，近年來提出有藉

由將矽表面多孔質化，而在表面形成凹凸結構從而降低入射光的反射損失的方法。

專利文獻 1 中記載了如下方法：藉由將單晶矽基板作為陽極、Pt 作為陰極且在氫氟酸中流通電流的陽極化成處理（anode chemical conversion coating），而在表面形成多個微細孔。而且，專利文獻 2 中記載了如下方法：藉由反應性離子蝕刻（reactive-ion etching, RIE），形成多孔質層，該多孔質層包含與晶圓表面垂直的方向上的多個有規則的孔。

進而，專利文獻 3 中記載了如下技術：在形成著微米尺寸（micron size）的紋理結構的矽基板表面形成更微細的次微米級（submicron）的凹凸，在該表面將金屬粒子非電解鍍敷（plating）後，利用氧化劑及氫氟酸的混合水溶液對基板進行蝕刻。具體而言，使實施了鹼性紋理處理的 p 型單晶矽基板浸漬於包含過氯酸銀與氫氧化鈉的水溶液中，在表面形成銀微粒子。然後，浸漬於雙氧水、氫氟酸及水的混合溶液中，從而形成次微米級的凹凸。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻 1：日本專利特開平 6-169097 號公報

專利文獻 2：日本專利特表 2004-506330 號公報

專利文獻 3：日本專利特開 2007-194485 號公報

然而，自第一中的製造方法的觀點考慮，上述技術中存在以下的問題。首先，專利文獻 1 的藉由陽極化成處理

的方法中，大型且高價的直流電源是必需的，而且，因使用有機溶劑與氫氟酸的混合溶液，故沖洗處理時的操作性、安全性尚存在問題。專利文獻 2 的藉由反應性離子蝕刻的方法中，必需有確保製程專用的離子注入裝置，從而成本方面存在問題。而且，在為專利文獻 3 所記載的方法的情況下，必需使混合水溶液中含有氧化劑，但一般而言氧化劑的價格高，從而存在試藥成本增高的問題。尤其在使用雙氧水來作為氧化劑的情況下，因廢液限制，而必需對雙氧水進行考慮了對生態系統的影響的特殊廢液處理，因而不僅在成本方面存在問題，而且亦存在排水處理變得複雜的問題。因此，實際情況是為了降低入射光的反射損失而將矽表面多孔質化的方法至今尚未得以實用化。

因期待藉由將矽表面多孔質化而降低入射光的反射損失的方法，能夠比形成通常的紋理結構進一步降低反射損失，故尋求消除安全方面或成本方面的問題的新的多孔質化的方法。

而且，自第二中的太陽電池用晶圓的觀點考慮，在利用該些多孔質化方法所獲得的太陽電池用晶圓中，入射光的反射損失的降低效果不充分。在尋求轉換效率更高的太陽電池單元的現有狀況下，尋求可進一步降低入射光的反射損失的太陽電池晶圓。

【發明內容】

對此，本發明的第 1 目的是鑒於上述第 1 課題，提供一種安全且廉價地將以矽晶圓為首的半導體晶圓的表面多

孔質化，從而可降低表面的光的反射損失的太陽電池用晶圓的製造方法，以及包含該方法的太陽電池單元的製造方法及太陽電池模組的製造方法。

而且，本發明的第 2 目的是鑒於上述第 2 課題，提供一種在以矽晶圓為首的半導體晶圓的表面具有多孔質層，而可進一步降低該表面的光的反射損失的太陽電池用晶圓、太陽電池單元及太陽電池模組。

為了達成上述第 1 目的，本發明者進行了積極研究，利用各種多孔質化處理方法反覆進行試驗，結果發現藉由以下所示的方法，可在半導體晶圓表面形成次微米級（sub-micro order）的凹凸，可有效地降低表面的光的反射損失，從而完成了本發明的第 1 發明群。本發明的第 1 發明群基於上述發現及研究而完成，其主旨構成為以下所示。

本發明的太陽電池用晶圓的製造方法是將半導體晶圓的至少單面多孔質化而製造太陽電池用晶圓的方法，其特徵在於包括：第 1 步驟，使低級醇液與上述半導體晶圓至少上述單面接觸；以及第 2 步驟，在該第 1 步驟後，使含有金屬離子的氫氟酸與上述半導體晶圓的至少上述單面接觸。

本發明中，較佳為上述半導體晶圓為矽晶圓，上述金屬離子為比 Si 貴的金屬的離子。

本發明中，較佳為更包括第 3 步驟，該第 3 步驟在上述第 2 步驟後，使不含有上述金屬離子的氫氟酸與上述半導體晶圓的至少上述單面接觸。

本發明中，較佳為上述第 2 步驟及/或第 3 步驟在光照射環境下進行。

本發明中，較佳為包括於上述第 2 步驟後使如下溶液與上述半導體晶圓的至少上述單面接觸的步驟，該溶液將已自上述金屬離子析出的金屬自上述單面去除。

本發明中，較佳為上述金屬的濃度為 10 ppm 以上 1000 ppm 以下。

本發明中，較佳為上述第 2 步驟的浸漬時間為 30 分鐘以下。

本發明的太陽電池單元的製造方法中，除上述太陽電池用晶圓的製造方法的步驟以外，更包括利用該太陽電池用晶圓製作太陽電池單元的步驟。

本發明的太陽電池模組的製造方法中，除上述太陽電池單元的製造方法的步驟以外，更包括由該太陽電池單元製作太陽電池模組的步驟。

為了達成上述第 2 目的，本發明者進行了積極研究，利用各種多孔質化處理方法反覆進行了試驗，結果發現藉由形成規定的結構的多孔質層的太陽電池用晶圓，可有效地降低表面的光的反射損失，從而完成了本發明的第 2 發明群。根據本發明者的研究可知，在藉由本發明的第 1 發明群的製造方法而獲得的太陽電池用晶圓中，尤其能夠降低光的反射損失的晶圓相當於該第 2 發明群的太陽電池用晶圓。本發明的第 2 發明群基於上述發現而完成，其主旨構成為以下所示。

本發明的太陽電池用晶圓的特徵在於：在半導體晶圓的至少單面，具有孔徑為 10 nm 以上 45 nm 以下且層厚超過 50 nm 且 450 nm 以下的多孔質層。

本發明中，較佳為上述多孔質層的孔蜿蜒。而且，較佳為波長 600 nm 下的表面反射率為 10% 以下。

本發明的太陽電池單元的特徵在於包括上述太陽電池用晶圓、以及形成於該晶圓上的電極。

本發明的太陽電池模組是將上述太陽電池單元在基板上配置多個而成。

[發明的效果]

根據本發明的第 1 發明群，無需直流電源或離子注入裝置這樣的大型裝置，且無需使氫氟酸與有機溶劑混合或者一併使用氫氟酸及氧化劑。由此，可獲得比先前技術更安全且廉價地將以矽晶圓為首的半導體晶圓的表面多孔質化，從而降低了表面的光的反射損失的太陽電池用晶圓。

根據本發明的第 2 發明群的太陽電池用晶圓，可進一步降低入射光的反射損失。

【實施方式】

以下，參照圖式對本發明的第 1 發明群進行更詳細說明。圖 1 是依據本發明的第 1 發明群的具代表性的太陽電池用晶圓的製造方法的流程圖。首先，本發明的第 1 發明群中所使用的半導體晶圓未作特別限定，以下作為一實施形態，說明使用單晶或多晶矽晶圓（以下，統一簡稱為「晶圓」），對該些單晶或多晶矽晶圓實施多孔質化處理，來製

造單晶或多晶矽太陽電池用晶圓的方法。

就單晶矽晶圓而言，可使用將藉由柴式長晶法（Czochralski, CZ 法）等培育成的單晶矽錠利用線鋸（wire saw）等切片所得的單晶矽晶圓。而且，關於晶圓表面的面方位，亦可根據需要而選擇（100）、（001）及（111）等。多晶矽晶圓可藉由自多晶矽錠進行切片加工而獲得。

在為單晶矽晶圓、多晶矽晶圓任一者的情況下，自錠切出的晶圓表面會產生因切片加工而向矽層導入的裂紋或結晶應變等的損傷。因此，較佳為於切片加工後，清洗晶圓，並利用酸或鹼對晶圓表面實施蝕刻處理，從而去除產生損傷的表面。由切片加工引起的上述損傷的滲入深度是根據切片加工條件而決定的因數，為大致 10 μm 以下的深度。由此，一般而言，藉由 KOH 等的鹼性或者氫氟酸（HF）/硝酸（ HNO_3 ）混合酸實施的蝕刻處理便可應對。

本發明的第 1 發明群是將晶圓的至少單面多孔質化而製作太陽電池用晶圓的方法。亦即，本說明書中，「太陽電池用晶圓」是指已對晶圓的至少單面進行多孔質化處理的狀態的晶圓。該單面是在太陽電池單元中成為受光面的面。而且，本發明的第 1 發明群的特徵性步驟包括：使低級醇液與晶圓的至少單面接觸的第 1 步驟（步驟 S1）；以及在該第 1 步驟後，使含有金屬離子的氫氟酸與該晶圓的至少上述單面接觸的第 2 步驟（步驟 S2）。

以下，將採用上述特徵性步驟的技術性含義及作用效果一併在具體例中加以說明。詳細的步驟在以後的實例中

進行敘述，但本發明者發現：在酸蝕刻處理後，使已風乾的 p 型（100）單晶矽晶圓在 2-丙醇（異丙醇：IPA）等的低級醇中浸漬規定時間，然後在溶解了銅（Cu）的氫氟酸中浸漬規定時間，之後外觀上晶圓表面變黑，在可視光全域的波長下反射率降低。而且，確認晶圓表面的掃描型電子顯微鏡（scanning electron microscope, SEM）像之後，在數 μm 程度的凹凸表面上形成更微細的多個凹凸。本發明者基於該見解而完成了本發明的第 1 發明群。

可藉由此種表面處理來將半導體晶圓表面多孔質化的理由未必清楚，但本發明者推測是利用以下的反應機制而實現多孔質化。在第 2 步驟中，若使晶圓浸漬於溶解了 Cu 的氫氟酸，則會以晶圓表面的任一核作為基點，Cu 作為微粒子而大量析出。該反應為 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ 的還原反應，伴隨此時的電荷移動，自晶圓表面的 Si 奪去電子，在 Cu 微粒子的析出部位發生 Si 的溶解。此處，關於氫氟酸的作用被認為是：使在 Si 的溶解部位 Si 與水發生反應而生成的 SiO_2 每次瞬間溶解從而形成多孔質結構的模式（大見模式）、及氟離子使 Si 直接氧化的模式（Chemla 模式）。上述反應的詳細內容詳細地記載於 J.Electrochem.Soc（電化學學會期刊）.144,3275（1997）“The Role of Metal Induced Oxidation for Copper Deposition on Silicon Surface（用於矽表面上銅沈積的金屬誘導氧化規則）”及 J.Electrochem.Soc.144,4175（1997）“Electrochemical and radiochemical study of copper contamination mechanism

from HF solution onto silicon substrates(關於矽基板上的由 HF 溶液引起的銅污染機制的電化學和放射化學研究)”。而且，本發明的第 1 發明群中，認為在第 1 步驟中利用作為無極性溶劑的低級醇進行處理，藉此對晶圓表面的表面電位進行控制，而可成為在氫氟酸浸漬時金屬析出容易進行的狀態，可均一地促進第 2 步驟中的 Si 溶解反應。進而，認為利用低級醇進行處理，藉此將晶圓表面的有機物去除，亦具有使上述反應進行的作用。

本發明的第 1 發明群中，無需直流電源或離子注入裝置這樣的大型的裝置，且無需使氫氟酸與有機溶劑混合或者一併使用氫氟酸及氧化劑。藉此，可獲得相比於先前技術可更安全且廉價地將以矽晶圓為首的半導體晶圓的表面多孔質化，從而可降低表面的光的反射損失的太陽電池用品圓。

本實施形態中，較佳為在第 2 步驟後，進而進行使不含有金屬離子的氫氟酸與該晶圓的至少上述單面接觸的第 3 步驟（步驟 S3）。具體而言，可使第 2 步驟後的晶圓在不含有金屬離子的氫氟酸中浸漬規定時間。藉由該步驟，可對第 2 步驟中形成的表面凹凸的深度進行控制。

而且，第 2 步驟及/或第 3 步驟較佳為在光照射環境下進行。藉由將第 2 步驟在光照射環境下進行，是為了可進一步促進利用上述反應機制的表面的多孔質化。而且，將第 3 步驟在光照射環境下進行，是為了藉由對該照射條件進行控制，而可使晶圓表面成為所期望的表面狀態。具體

而言，在光照射環境下，可藉由將螢光燈光、鹵素光等照射至反應表面而得出。

進而，較佳為在至少第 2 步驟後，本實施形態中在第 3 步驟後，進而進行如下步驟（步驟 S4）：使溶液與該晶圓的至少上述單面接觸，其中該溶液是將已自上述金屬離子析出的金屬（微粒子）自該單面去除。例如，在使用第 2 步驟中溶解了 Cu 的氫氟酸的情況下，為了將殘留在上述單面的 Cu 微粒子去除，而使硝酸溶液與上述單面接觸。

藉由該步驟，可將殘存並附著於晶圓表面的金屬粒子去除。

本實施形態中，經由上述步驟後，形成晶圓表面已多孔質化的太陽電池用晶圓。以下，對各步驟的較佳的態樣進行說明。再者，將第 1 步驟的低級醇處理、第 2 步驟的含有金屬離子的氫氟酸處理、及第 3 步驟的不含有金屬離子的氫氟酸處理在本說明書中一併稱作「多孔質化處理步驟」。

（第 1 步驟：低级醇處理）

本說明書中，「低级醇」是指碳數 10 以下的直鏈或分支的任意的醇。若碳數超過 10，則醇的黏性增高，醇會塗覆晶圓表面。只要碳數為 10 以下，則作為黏性低的無極性溶劑可使晶圓表面成為無極性狀態。典型而言，可列舉甲醇、乙醇、2-丙醇、正甲基吡咯烷酮（N-methylpyrrolidone）、乙二醇（ethylene glycol）、丙三醇（glycerine）、苄醇（benzyl alcohol）、苯醇（phenyl alcohol）等，若考慮到毒性方面、

價格方面，則較佳為使用乙醇及 2-丙醇（異丙醇：IPA）。處理時間、亦即使低級醇液與晶圓接觸的時間（以下，將各步驟中與處理液的接觸時間稱作「處理時間」）未作特別限制，但較佳為設為 0.5 分鐘以上 10 分鐘以下，更佳為設為 3 分鐘以下。只要為 0.5 分鐘以上則可充分獲得反射率的降低效果，這是因為即便超過 10 分進行處理反射率的降低效果也會飽和。低級醇液的溫度只要為醇不會蒸發或凝固的溫度即可，可設為常溫。

（第 2 步驟：含有金屬離子的氫氟酸處理）

本實施形態中，金屬離子較佳為比 Si 貴的金屬，例如為 Cu、Ag、Pt、Au 等的離子。這是因為，藉此在第 2 步驟中，可有效地引起金屬的微粒子向晶圓表面的析出及 Si 向晶圓表面的溶析。若考慮到價格方面，則較佳為 Cu 的離子。自可充分獲得反射率的降低效果的觀點考慮，以下列舉較佳的條件。在溶解了金屬的氫氟酸中，金屬濃度較佳為 10 ppm 以上 1000 ppm 以下，更佳為 100 ppm 以上 400 ppm 以下。而且，氫氟酸的濃度較佳為 2 wt%（重量百分比）以上 50 wt%以下，更佳為 10 wt%以上 40 wt%以下，進而較佳為 20 wt%以上 30 wt%以下。進而，處理時間較佳為 0.5 分鐘以上 30 分鐘以下，更佳為 1 分鐘以上 10 分鐘以下，進而較佳為 3 分鐘以下。可考慮處理時間或蒸發損失等來適當選擇含有金屬離子的氫氟酸的溫度，較佳為常溫～100℃。

（第 3 步驟：不含有金屬離子的氫氟酸處理）

本實施形態中，為了使形成於晶圓表面的凹凸的深度擴展至適合的深度為止，氫氟酸的濃度較佳為 2 wt% 以上 50 wt% 以下，更佳為 20 wt% 以上 30 wt% 以下。而且，本說明書中，所謂「不含有金屬離子的氫氟酸」不僅嚴格地指金屬離子的含有量為零的情況，而且亦包括含有小於 10 ppm 的金屬作為雜質的情況。只要例如 Cu、Ag、Pt、Au 等的比 Si 貴的金屬的離子小於 10 ppm，則相比於該些金屬微粒子新析出而在晶圓表面形成新的凹凸，使第 2 步驟中已形成的凹凸更深地反應變得具有支配性。處理時間可根據製程稼動時間 (tact time) 來設定，較佳為 0.5 分鐘以上 60 分鐘以下。不含有金屬離子的氫氟酸的溫度可考慮處理時間或蒸發損失等來適當選擇，較佳為常溫 $\sim$ 100 $^{\circ}$ C。

(去除溶液中的金屬的處理)

本實施形態中，在第 2 步驟中使用 Cu 作為金屬的情況下，可在硝酸 (HNO_3) 溶液中進行 Cu 微粒子的去除。此時，硝酸濃度較佳為 0.001% $\sim$ 70% 的範圍內，更佳為 0.01% $\sim$ 0.1% 的範圍內。處理時間可根據製程稼動時間來設定，較佳為 0.5 分鐘以上 10 分鐘以下，更佳為 1 分鐘以上且小於 3 分鐘。硝酸溶液的溫度可考慮處理時間或蒸發損失等來適當選擇，較佳為常溫 $\sim$ 100 $^{\circ}$ C。該步驟中所使用的處理液並不限定於硝酸，可根據要去除的對象的金屬，而選擇可溶解該金屬的溶液。例如在為 Ag、Pt、Au 的情況下，可使用王水 (HCl/HNO_3) 或碘化鉀溶液 (KI) 等。就較佳的濃度及處理時間而言，與 Cu 的情況相同。

各步驟中，作為使處理液與晶圓表面接觸的方法，例如可列舉浸漬法、噴霧法。而且，亦可使用將處理液滴至成為受光面的晶圓的單面的鑄造法。

而且，多孔質化處理步驟亦可在第 1 步驟～第 3 步驟的至少 1 個步驟後，利用水進行清洗步驟。

以上，關於本發明的第 1 發明群的太陽電池用晶圓的製造方法，對包含作用效果在內進行了說明，而作為該製造方法的附加效果，則可列舉以下的兩點。第一，該製造方法不僅可應用於單晶矽晶圓，亦可應用於多晶矽晶圓。如上述般，形成紋理結構的方法為適合於單晶矽的方法，而關於在表面出現各種面方位的多晶矽，則難以在晶圓的整個面形成均一的紋理結構。然而，藉由該多孔質化處理，可在晶圓表面形成比至今的紋理結構更微細的凹凸，因此可安全且廉價地充分抑制多晶矽晶圓的表面的反射率。第二，該製造方法中無需使用過氧化氫等的氧化劑來作為處理液。藉此，可避免排水處理的複雜性。

而且，至此已對由單晶或多晶矽晶圓製造結晶系矽太陽電池中所使用的太陽電池用晶圓進行了說明，但本發明並不限定於結晶系矽，當然可應用於非晶矽太陽電池或薄膜系太陽電池中所使用的太陽電池用晶圓。

（太陽電池單元的製造方法）

依據本發明的第 1 發明群的太陽電池單元的製造方法，除至此說明的依據本發明的第 1 發明群的太陽電池用晶圓的製造方法的步驟以外，更包括利用該太陽電池用晶

圓製作太陽電池單元的步驟。單元製作步驟至少包括在摻雜劑擴散熱處理中形成 pn 接面的步驟、及形成電極的步驟。摻雜劑擴散熱處理使磷相對於 p 基板熱擴散。

再者，pn 接面形成步驟亦可在多孔質化處理步驟前進行。亦即，在用於去除因切片加工而造成的損傷的蝕刻處理後，在摻雜劑擴散熱處理中形成 pn 接面的晶圓的狀態下，進行多孔質化處理。亦可相對於如此而獲得的太陽電池用晶圓形成電極，從而形成太陽電池單元。

根據依據本發明的第 1 發明群的太陽電池單元的製造方法，可抑制單元的受光面的入射光的反射損失，從而可獲得高轉換效率的太陽電池單元。

（太陽電池模組的製造方法）

依據本發明的第 1 發明群的太陽電池模組的製造方法，除上述太陽電池單元的製造方法的步驟以外，更包括由該太陽電池單元製作太陽電池模組的步驟。模組製作步驟包括：排列多個太陽電池單元而將電極配線的步驟；對在強化玻璃基板上配線的太陽電池單元進行配置，並由樹脂與保護膜進行密封的步驟；以及組裝鋁框架從而將端子電纜與配線電性連接的步驟。

根據依據本發明的第 1 發明群的太陽電池模組的製造方法，可抑制太陽電池單元的受光面的入射光的反射損失，從而可獲得高轉換效率的太陽電池模組。

（第 2 發明群：太陽電池用晶圓）

以下，一面參照圖式一面對本發明的第 2 發明群的太

陽電池用晶圓的實施形態進行說明。圖 8 是依據本發明的第 2 發明群的太陽電池用晶圓 100 的示意性剖面圖。圖 8 中，相對於半導體晶圓 10 的厚度而將多孔質層 11 的厚度及孔 12 的尺寸誇大描繪。

本發明的第 2 發明群為在半導體晶圓的至少單面具有多孔質層的太陽電池用晶圓。亦即，本說明書中「太陽電池用晶圓」是指對半導體晶圓的至少單面進行多孔質化處理的狀態的晶圓。該單面是在太陽電池單元中成為受光面的面。亦即，太陽電池用晶圓 100 在半導體晶圓 10 的單面 10A 具有多孔質層 11。

半導體晶圓 10 未作特別限定，例如可列舉如第 1 發明群所述的單晶或多晶矽晶圓。

太陽電池用晶圓 100 的特徵的構成是在其表面 10A 具有孔徑為 10 nm 以上 45 nm 以下、層厚超過 50 nm 且 450 nm 以下的多孔質層 11。本發明者嘗試比起藉由先前的多孔質化處理方法而獲得的太陽電池用晶圓而進一步降低入射光的反射損失，而發現根據形成了上述規定的結構的多孔質層 11 的太陽電池用晶圓 100，表面外觀成為黑色，可視光全域的波長下可使反射率顯著降低，從而完成了本發明的第 2 發明群。

亦即，根據本發明者的研究，在多孔質層 11 中的孔 12 的孔徑小於 10 nm 的情況下，光未到達多孔質層內的孔內部，在多孔質層表層附近光發生反射，因此無法充分降低可視光的反射率，而在上述孔徑大於 45 nm 的情況下，

光容易到達多孔質層的底部為止，且向比底部更表層方向發生光的反射，因而仍然無法充分降低可視光的反射率。而且，自進一步降低反射率的觀點考慮，孔徑較佳為 20 nm～40 nm 的範圍內。

在多孔質層 11 的層厚為 50 nm 以下的情況下，光容易到達多孔質層的底部為止，且向比底部更表層方向發生光的反射，因而無法充分降低可視光的反射率，而在上述多孔質層 11 的層厚大於 450 nm 的情況下，成為與可視光波長相同程度的孔深度，因此在多孔質層中會發生共振作用 (resonant action)，從而仍然無法充分降低可視光的反射率。而且，自進一步降低反射率的觀點考慮，多孔質層 11 的層厚較佳為 100 nm～400 nm 的範圍內，更佳為 150 nm～400 nm 的範圍內，進而較佳為 250 nm～350 nm 的範圍內。

本發明的第 2 發明群的特徵在於設置多個比先前小的孔徑的微細孔來作為多孔質層。如專利文獻 1 般，在利用陽極酸化進行多孔質化的情況下，其實例中記載了多孔質層的厚度為 50 μm 或 25 μm ，且在表面形成著尺寸與本發明大不相同的大的孔的多孔質層。而且，專利文獻 3 中並未記載多孔質層的層厚及孔的孔徑，但根據 SEM 像觀察的孔徑為比本發明大的孔徑。

此處，本說明書中的「孔徑」，是關於利用掃描型電子顯微鏡 (SEM) 觀察太陽電池晶圓的任意的表面時所顯示的多個孔的半導體晶圓表面的開口部分的直徑的平均值。

圖 9 是藉由 SEM 觀察本發明的第 2 發明群的一實例的太陽電池用晶圓的表面所得的照片。該情況下，針對該照片中顯示的多個孔，分別求出開口部分的直徑，並算出其平均值，從而可求出孔徑。圖 9 中，(B) 表示某特定的孔的直徑。

而且，本說明書中「多孔質層的層厚」設為利用透過型電子顯微鏡 (transmission electron microscopy, TEM) 觀察太陽電池晶圓的任意的剖面時所顯示的多個孔的平均的深度(自表面至孔底為止的最短距離)。圖 10 是藉由 TEM 觀察本發明的第 2 發明群的一實例的太陽電池用晶圓的剖面所得的照片。該情況下，針對該照片中所顯示的多個孔，分別求出孔的深度，並算出其平均值，藉此可求出多孔質層的層厚。圖 10 中，(A) 表示某特定的孔的深度。

較佳為多孔質層 11 中的孔 12 蜿蜒。藉由光碰到孔內壁等的半導體晶圓表面而產生光的吸收，因此入射至孔內的光的反射次數越多，則越可有效地吸收入射光，從而降低反射損失的效果高。此處，孔蜿蜒的情況相比於具有直線性的孔的情況，入射至孔內的光的反射次數增多。因此，在以同一層厚進行比較的情況下，可進一步降低晶圓表面的反射率。為了藉由包含直線性的孔的多孔質層而獲得與具有蜿蜒性的孔的多孔質層同等的光吸收性，必需將層厚增厚，但孔的縱橫比會增大，孔的相對於深度方向的橫方向的強度會降低，因而孔壁強度方面出現問題。

而且，多孔質層 11 中的多個孔 12 各自蜿蜒的方向性

無規則，較佳為以發泡海綿狀的形態形成。藉此，可充分確保多孔質層 11 的強度，相對於因接觸等而引起的外部壓力，多孔質層 11 不易破壞。

自充分獲得入射光的反射率降低的效果的觀點考慮，多孔質層 11 中的孔 12 的密度，作為自多孔質層表面觀察的孔數，較佳為 50~300 (個/ μm^2) 左右。

在此種太陽電池用晶圓 100 中，在可視光全域中可獲得低反射率，尤其波長 600 nm 下的表面反射率較佳為 10% 以下，更佳為 5% 以下。太陽光中包含大量的波長 500 nm ~ 700 nm 的光，因而在作為太陽電池用晶圓的性能評估中可使用該波長區域中的反射率。

此種太陽電池用晶圓 100 可藉由例如上述第 1 發明群的太陽電池用晶圓製造方法而獲得。

根據本發明者的研究，關於藉由本發明的第 1 發明群的製造方法而獲得太陽電池用晶圓，在對多孔質層的結構與反射率的關係進行詳細研究後發現，這些太陽電池用晶圓中具有如上述般規定結構的多孔質層的太陽電池用晶圓中，可獲得特別低的反射率。

可藉由第 1 發明群的製造方法形成小孔徑的孔的理由在於，伴隨著反應的進行，在晶圓內部進行上述的還原反應，結果可形成為反應孔小的孔徑的孔。

(第 1 步驟：低級醇處理)

第 1 步驟的條件只要如上述孔徑及層厚般進行適當設定即可，例如設為如上述般的孔徑及層厚。

(第 2 步驟：含有金屬離子的氫氟酸處理)

第 2 步驟的條件亦可如上述孔徑及層厚般進行適當設定。此處，越延長該第 2 步驟中的處理時間，則孔徑、層厚均會越大。由此，因對該第 2 步驟中的處理時間進行調節，且其他條件為固定，藉此可控制多孔質層的孔的孔徑及層厚。尤其孔徑依存於該第 2 步驟中的處理時間及金屬濃度，從而藉由處理時間進行的控制較為合適。在特定的條件下，可將處理時間設為 0.5 分鐘以上且小於 10 分鐘，較佳設為 1 分鐘以上 7 分鐘以下。

而且，亦可在第 2 步驟後，進而進行第 1 發明群中已述的第 3 步驟。藉由該步驟，可對第 2 步驟中形成的孔的深度進行控制。

(第 3 步驟：不含有金屬離子的氫氟酸處理)

第 3 步驟的條件亦可如上述孔徑及層厚般進行適當設定。處理時間越長則孔越深，因此可根據作為目標的多孔質層的層厚來進行設定，一般而言設為 0.5 分鐘以上 60 分鐘以下。

亦可在該些步驟後，進而進行使鹼性溶液與該晶圓的至少上述單面接觸的步驟，亦可對多孔質化結構實施輕度的蝕刻。藉此，可減小多孔質層的層厚，並設定為作為目標的多孔質層的層厚。

(鹼性溶液處理)

鹼的種類未作特別限定。例如，關於無機鹼，可為包含氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化銨、肼(hydrazine)

中的一種以上的溶液，作為有機鹼，可為包含氫氧化四甲銨、膽鹼等的鹼的一種以上的溶液。而且，該鹼性溶液的 pH 值及處理時間可配合作為目標的多孔質層的層厚並根據蝕刻的厚度來進行設定。pH 值例如為 9.0~14.0 的範圍內，更佳為 10.0~12.0 的範圍內。處理時間例如為 600 秒以下，例如設為 10 秒~140 秒的範圍內，較佳設為 30 秒~120 秒的範圍內。

（第 2 發明群：太陽電池單元）

其次，對本發明的第 2 發明群的太陽電池單元的實施形態進行說明。本發明的第 2 發明群的太陽電池單元包括至此所說明的依據本發明的第 2 發明群的太陽電池用晶圓、及形成於該晶圓上的電極。該太陽電池單元可藉由對該太陽電池用晶圓實施單元製作步驟而製造。單元製作步驟可為上述般。

根據依據本發明的第 2 發明群的太陽電池單元，可進一步降低單元的受光面的入射光的反射損失。

（第 2 發明群：太陽電池模組）

其次，對本發明的第 2 發明群的太陽電池模組的實施形態進行說明。本發明的第 2 發明群的太陽電池模組在基板上配置多個上述太陽電池單元而成。太陽電池模組可藉由上述的方法而獲得。

根據依據本發明的第 2 發明群的太陽電池模組，可進一步降低太陽電池單元的受光面的入射光的反射損失。

以上，對本發明進行了說明，但該些表示代表性的實

施形態的示例，本發明並不限定於該些實施形態，在發明的主旨的範圍內可進行各種變更。

實例

(第 1 發明群)

對第 1 發明群的實例、比較例進行說明。

(實驗例 1-1：低級醇處理)

<試樣的製作>

實例 1

首先，準備 20 mm 見方的 p 型 (100) 單晶矽晶圓，使用藉由 50 wt% 的氫氟酸/70 wt% 的硝酸/水 = 1 : 4 : 5 (體積比) 調合的酸性溶液，在室溫中實施 3 分鐘的蝕刻處理，然後使晶圓乾燥。以後的步驟全部在室溫下進行。使該晶圓在 100 wt% 的 2-丙醇 (異丙醇：IPA) 中浸漬 10 分鐘。然後，使該晶圓在含有 1000 ppm 的 Cu 的硝酸銅溶液 10 mL、50 wt% 的氫氟酸 10 mL、及水 10 mL 的混合液中浸漬 10 分鐘。再者，該步驟在通常的室內環境亦即光照射環境下進行。然後，使該晶圓在 0.1 wt% 的硝酸中浸漬 5 分鐘，從而製造太陽電池用晶圓。

實例 2

除代替 100 wt% 的 2-丙醇，而設為相同的低級醇即 99 wt% 的乙醇 (ETOH) 這一點以外，利用與實例 1 相同的方法製造太陽電池用晶圓。

比較例 1

除不進行在 100 wt% 的 2-丙醇中浸漬 10 分鐘的步驟

(不進行本發明中的第 1 步驟) 以外，利用與實例 1 相同的方法製造太陽電池用晶圓。

比較例 2

除代替 100 wt% 的 2-丙醇，而設為並非為低級醇的 30 wt% 雙氧水這一點以外，利用與實例 1 相同的方法製造太陽電池用晶圓。

<評估 1：外觀照片>

藉由目視來觀察晶圓的被處理面。圖 2 (a) 是在利用酸性溶液的蝕刻後，對本發明的多孔質化處理前的矽晶圓的表面進行拍攝所得的照片。圖 2 (b) 是對比較例 1 的矽晶圓的表面進行拍攝所得的照片。圖 2 (c) 及圖 2 (d) 分別是對實例 1 及實例 2 的矽晶圓的表面進行拍攝所得的照片。如此處所示，實例 1 及實例 2 中為外觀上漆黑的狀態。因此，預想實例 1、實例 2 的表面中可視光域的反射率減少。另一方面，比較例 1 中外觀上幾乎未發現變化。比較例 2 (未圖示) 亦同樣。

<評估 2：SEM>

藉由掃描型電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) 對晶圓的被處理面進行觀察。圖 3 (a) ~ 圖 3 (d) 分別是圖 2 (a) ~ 圖 2 (d) 中的矽晶圓表面的 SEM 像。如圖 3 (a) 所示，在本發明的多孔質化處理前的矽晶圓的表面存在數 μm 程度的凹凸。該凹凸為藉由酸蝕刻處理而形成的凹凸形狀。比較例 1 (圖 3 (b)) 及比較例 2 (未圖示) 中，觀察到藉由氫氟酸而凹凸表面稍微

粗糙的情形。另一方面，實例 1（圖 3（c））及實例 2（圖 3（d））中，可知在數 μm 程度的凹凸表面上形成更微細的多個凹凸結構。

<評估 3：反射率測定>

藉由反射率測定器（島津製作所公司製造：SolidSpec3700），在 300 nm~1200 nm 的範圍內測定晶圓的被處理面的反射光譜。因太陽光中包含大量的波長 500 nm~700 nm 的光，故較理想的是在該波長區域中反射率低。對此，將波長 600 nm 與 700 nm 的相對反射率表示於表 1 中。表 1 中「as ET」是在圖 2（a）及圖 3（a）所示的利用酸性溶液的蝕刻後，本發明的多孔質化處理前的矽晶圓的表面。

[表 1]

	600 nm 反射率 (%)	700 nm 反射率 (%)	備考
-	26.59	25.34	as ET
比較例 1	30.84	29.67	未處理
比較例 2	28.75	27.59	H ₂ O ₂ 處理
實例 1	4.20	4.01	IPA 處理
實例 2	4.44	4.49	ETOH 處理

根據表 1 可知，比較例 1、比較例 2 中，相比於處理前反射率稍微增加。另一方面，實例 1、實例 2 中，相比於處理前可明顯降低反射率。這是因為，如圖 3（c）、圖 3（d）所示將表面多孔質化。根據該結果可知，若利用比先前更安全且廉價的該方法來進行多孔質化處理，則可降低入射光的反射損失，從而可製作轉換效率高的太陽電池。

(實驗例 1-2：低級醇處理時間與反射率的關係)

<試樣的製作>

首先，準備 20 mm 見方的 p 型 (100) 單晶矽晶圓，使用藉由 50 wt% 的氫氟酸/70 wt% 的硝酸/水 = 1 : 4 : 5 (體積比) 調合的酸性溶液，在室溫下實施 3 分鐘蝕刻處理，然後使晶圓乾燥。以後的步驟全部在室溫下進行。使該晶圓在 99 wt% 的乙醇 (ETOH) 中浸漬規定時間。然後，使該晶圓在包含 1000 ppm 的 Cu 的硝酸銅溶液 10 mL、50 wt% 的氫氟酸 10 mL、及水 10 mL 的混合液中浸漬 10 分鐘。再者，該步驟在通常的室內環境亦即光照射環境下進行。然後，使該晶圓在 0.1 wt% 的硝酸中浸漬 5 分鐘，從而製造太陽電池用晶圓。將上述規定時間設為 0 分鐘、1 分鐘、3 分鐘、5 分鐘、10 分鐘而製作 5 種試樣。再者，0 分鐘表示不進行該步驟。

<評估：反射率測定>

與實驗例 1-1 同樣地，測定 5 種試樣的反射光譜，將波長 600 nm 與 700 nm 的相對反射率表示於表 2 中。

[表 2]

乙醇 處理時間 (分鐘)	600 nm 反射率 (%)	700 nm 反射率 (%)	備考
0	27.75	25.47	比較例
1	3.12	2.96	實例
3	3.78	3.84	實例
5	3.88	3.68	實例
10	3.57	3.36	實例

根據表 2 可知，乙醇處理時間一分鐘便足夠，在 10 分鐘以下的範圍內，反射率降低效果持續。

（實驗例 1-3：金屬的種類與反射率的關係）

<試樣製作>

首先，準備 20 mm 見方的 p 型（100）單晶矽晶圓，使用藉由 50 wt% 的氫氟酸/70 wt% 的硝酸/水 = 1 : 4 : 5（體積比）調合的酸性溶液，在室溫下實施 3 分鐘蝕刻處理，然後使晶圓乾燥。以後的步驟全部在室溫下進行。使該晶圓在 99 wt% 的乙醇（ETOH）中浸漬 1 分鐘。然後，使該晶圓在包含 1000 ppm 的規定的金屬的硝酸鹽溶液（Cr 的情況下，為鉻酸鉀溶液）10 mL、50 wt% 氫氟酸 10 mL、及水 10 mL 的混合液中浸漬 3 分鐘。再者，該步驟在通常的室內環境亦即光照射環境下進行。然後，使該晶圓在 0.1 wt% 的硝酸中浸漬 5 分鐘，從而製造太陽電池用晶圓。將上述規定的金屬設為 Al、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 而製作 7 種試樣。

<評估：反射率測定>

與實驗例 1-1 同樣地，測定 7 種試樣的反射光譜，將波長 600 nm 與 700 nm 的相對反射率表示於表 3 中。再者，表 3 中「as ET」是在圖 2（a）及圖 3（a）所示的利用酸性溶液的蝕刻後，本發明的多孔質化處理前的矽晶圓的表面。

[表 3]

金屬類別	600 nm 反射率 (%)	700 nm 反射率 (%)
as ET	25.83	24.48
Al	24.96	23.59
Cr	26.18	24.79
Mn	26.61	25.27
Fe	23.37	21.95
Co	22.87	21.52
Ni	24.78	23.42
Cu	3.09	3.27

根據表 3 可知，在為 Cu 以外的金屬的情況下，幾乎未獲得反射率降低效果。

（實驗例 1-4：Cu 濃度與反射率的關係）

<試樣製作>

首先，準備 20 mm 見方的 p 型（100）單晶矽晶圓，使用藉由 50 wt% 的氫氟酸/70 wt% 的硝酸/水 = 1 : 4 : 5（體積比）調合的酸性溶液，在室溫下實施 3 分鐘蝕刻處理，然後使晶圓乾燥。以後的步驟全部在室溫下進行。使該晶圓在 99 wt% 的乙醇（ETOH）中浸漬 1 分鐘。然後，使該晶圓在溶解了規定濃度的 Cu 的硝酸銅溶液 10 mL、50 wt% 的氫氟酸 10 mL、及水 10 mL 的混合液中浸漬 3 分鐘。再者，該步驟在通常的室內環境亦即光照射環境下進行。然後，使該晶圓在 0.1 wt% 的硝酸中浸漬 5 分鐘，從而製造太陽電池用晶圓。上述規定濃度（ppm）設為 33.3、83.3、166.7、250.0、333.3、500.0、666.7 而製作 7 種試樣。

<評估：反射率測定>

與實驗例 1-1 同樣地，測定 7 種試樣的反射光譜，將

波長 600 nm 與 700 nm 的相對反射率分別表示於圖 4 (a) 及圖 4 (b) 中。可知圖 4 (a)、圖 4 (b) 均為在 Cu 濃度為 100 ppm~400 ppm 的範圍內反射率為最小，若超過 400 ppm 則反射率降低效果會稍微減小。因此可知，在 Cu 濃度為 100 ppm~400 ppm 的範圍內可獲得尤其高的反射率降低效果。

(實驗例 1-5：氫氟酸的濃度與反射率的關係)

<試樣製作>

首先，準備 20 mm 見方的 p 型 (100) 單晶矽晶圓，使用藉由 50 wt% 的氫氟酸/70 wt% 硝酸/水 = 1 : 4 : 5 (體積比) 調合的酸性溶液，在室溫下實施 3 分鐘蝕刻處理，然後使晶圓乾燥。以後的步驟全部在室溫下進行。使該晶圓在 99 wt% 的乙醇 (ETOH) 中浸漬 1 分鐘。然後，使該晶圓在溶解了 1000 ppm 的 Cu 的硝酸銅溶液 5 mL、調合為規定濃度的氫氟酸、及水的混合液 25 mL 的混合溶液中浸漬 3 分鐘。再者，該步驟在通常的室內環境亦即光照射環境下進行。然後，使該晶圓在 0.1 wt % 的硝酸中浸漬 5 分鐘，從而製造太陽電池用晶圓。上述規定濃度 (wt%) 設為 1.7、8.3、16.7、25.0、33.3 而製作 5 種試樣。

<評估：反射率測定>

與實例 1-1 同樣地，測定 5 種試樣的反射光譜，將波長 600 nm 與 700 nm 的相對反射率分別表示於圖 5 (a) 及圖 5 (b) 中。可知圖 5 (a)、圖 5 (b) 均為在氫氟酸的濃度為 10% 以上的情況下，可獲得尤其高的反射率降低效果。

(實驗例 1-6：第 2 步驟處理時間與反射率的關係)

<試樣製作>

首先，準備 20 mm 見方的 p 型 (100) 單晶矽晶圓，使用藉由 50 wt% 的氫氟酸/70 wt% 的硝酸/水 = 1 : 4 : 5 (體積比) 調合的酸性溶液，在室溫下實施 3 分鐘蝕刻處理，然後使晶圓乾燥。以後的步驟全部在室溫下進行。使該晶圓在 99% 的乙醇 (ETOH) 中浸漬 1 分鐘。然後，使該晶圓在溶解了 1000 ppm 的 Cu 的硝酸銅溶液 10 mL、50 wt% 的氫氟酸 10 mL、及水 10 mL 的混合液中浸漬規定時間。再者，該步驟在通常的室內環境亦即光照射環境下進行。然後，使該晶圓在 0.1 wt% 的硝酸中浸漬 5 分鐘，從而製造太陽電池用晶圓。上述規定時間設為 0 分鐘、1 分鐘、3 分鐘、5 分鐘、10 分鐘、20 分鐘、30 分鐘而製作 7 種試樣。再者，0 分鐘是指不進行該步驟。

<評估：反射率測定>

與實驗例 1-1 同樣地，測定 7 種試樣的反射光譜，將波長 600 nm 與 700 nm 的相對反射率分別表示於圖 6 (a) 及圖 6 (b) 中。可知圖 6 (a)、圖 6 (b) 均為處理時間在 1 分鐘～30 分鐘的範圍內可獲得低於 0 分鐘的反射率，處理時間在 1 分鐘～10 分鐘的範圍內可獲得尤其高的反射率降低效果。

(實驗例 1-7：藉由第 3 步驟 (不含有金屬離子的氫氟酸處理步驟) 而進行的凹凸深度的控制)

試樣 1 (實例)

首先，準備 20 mm 見方的 p 型 (100) 單晶矽晶圓，使用藉由 50 wt% 的氫氟酸/70 wt% 的硝酸/水 = 1 : 4 : 5 (體積比) 調合的酸性溶液，在室溫下實施 3 分鐘蝕刻處理，然後使晶圓乾燥。以後的步驟全部在室溫下進行。使該晶圓在 100 wt% 的 2-丙醇 (異丙醇: IPA) 中浸漬 10 分鐘。進而使該晶圓在含有 1000 ppm 的 Cu 的硝酸銅溶液 10 mL、50 wt% 的氫氟酸 10 mL、及水 10 mL 的混合液中浸漬 3 分鐘。再者，該步驟在通常的室內環境亦即光照射環境下進行。將該狀態的矽晶圓表面的 SEM 像表示於圖 7 (a) 中。這是本發明中的多孔質化處理的第 2 步驟已結束的階段。

試樣 2 (實例)

在與試樣 1 相同的步驟後，作為本發明的第 3 步驟，使該晶圓在未溶解 Cu 的 50 wt% 的氫氟酸 15 mL 與水 15 mL 的混合液中浸漬 1 小時。再者，該步驟在應遮斷光的暗室內進行。然後，使該晶圓在 0.1 wt% 的硝酸中浸漬 5 分鐘，從而製造太陽電池用晶圓。將該狀態的矽晶圓表面的 SEM 像表示於圖 7 (b) 中。

試樣 3 (實例)

除將第 3 步驟在通常的室內環境亦即光照射環境下進行以外，利用與試樣 2 相同的方法製造試樣 3 的太陽電池用晶圓。將該狀態的矽晶圓表面的 SEM 像表示於圖 7 (c) 中。

根據圖 7 (b)、圖 7 (c) 可確認，藉由將第 3 步驟 (不

含有金屬離子的氫氟酸處理步驟) 進行 1 小時, 從而與圖 7 (a) 中所觀察到的數 μm 的凹凸進行比較, 可在晶圓表面僅形成更微細的凹凸結構。而且, 可藉由光照射有無來對表面狀態進行控制, 在已控制了光照射條件的環境下進行第 3 步驟, 藉此可確認可向所期望的表面狀態改質。

(第 2 發明群)

對第 2 發明群的實例、比較例進行說明。

(實驗例 2-1)

<試樣的製作>

首先, 準備 20 mm 見方的 p 型 (100) 單晶矽晶圓 (厚度: 4.25 mm), 使用藉由 50 wt% 的氫氟酸/70 wt% 的硝酸/水 = 1:4:5 (體積比) 調合的酸性溶液, 在室溫下實施 3 分鐘蝕刻處理, 然後使晶圓乾燥。以後的步驟全部在室溫下進行。使該晶圓在 99 wt% 的乙醇中浸漬 1 分鐘。然後, 使該晶圓在含有 1000 ppm 的 Cu 的硝酸銅溶液 5 mL、50 wt% 的氫氟酸 15 mL、及水 5 mL 的混合液中浸漬規定時間。再者, 該步驟在通常的室內環境亦即光照射環境下進行。然後, 使該晶圓在 0.1 wt% 的硝酸中浸漬 5 分鐘, 然後在氮環境氣體中乾燥, 從而製造太陽電池用晶圓。上述規定時間設為 10 秒、1 分鐘、3 分鐘、5 分鐘、7 分鐘、10 分鐘, 從而製作 6 種試樣。

<評估 1: 電子顯微鏡觀察>

對各試樣, 藉由掃描型電子顯微鏡 (SEM) 及透過型電子顯微鏡 (TEM) 觀察晶圓的被處理面後, 各試樣均在

數 μm 程度的凹凸表面上形成包含更微細的多個孔的多孔質層。將對將上述規定時間設為 3 分鐘的試樣，藉由 SEM 觀察晶圓表面所得的照片表示於圖 9 中，將藉由 TEM 觀察晶圓表面附近的剖面所得的照片表示於圖 10 中。根據圖 9，藉由測定圖中 (B) 的距離而求出孔徑，即，為 20 nm。而且，根據圖 10，藉由求出圖中 (A) 的距離而求出層厚，即，為 260 nm。關於其他試樣亦同樣地求出孔徑及層厚。將結果表示於表 4 中。而且，根據圖 10 可知，構成多孔質層的孔蜿蜒，其方向性無規則。

<評估 2：反射率測定>

藉由反射率測定器（島津製作所公司製造：SolidSpec3700），對各試樣，在 300 nm~1200 nm 的範圍內測定晶圓的被處理面的反射光譜，將波長 600 nm 的相對反射率表示於表 4。根據本實例，可將孔徑設為 10 nm 以上 45 nm 以下，且可將層厚設為超過 50 nm 且 450 nm 以下。而且，實例相比於比較例可降低波長 600 nm 下的反射率，從而可獲得 10% 以下的反射率。

[表 4]

含有 Cu 的 HF 溶液 處理時間	孔徑 (nm)	層厚 (nm)	600 nm 反射率 (%)	備考
10 秒	5	70	20.5	比較例
1 分鐘	10	180	4.91	實例
3 分鐘	20	260	2.95	實例
5 分鐘	30	350	4.78	實例
7 分鐘	40	390	9.11	實例
10 分鐘	50	520	10.32	比較例

(實驗例 2-2)

<試樣的製作>

首先，準備 20 mm 見方的 p 型 (100) 單晶矽晶圓 (厚度：4.25 mm)，使用藉由 50 wt% 的氫氟酸/70 wt% 的硝酸/水 = 1 : 4 : 5 (體積比) 調合的酸性溶液，在室溫下實施 3 分鐘蝕刻處理，然後使晶圓乾燥。以後的步驟全部在室溫下進行。使該晶圓在 99 wt% 的乙醇中浸漬 1 分鐘。然後，使該晶圓在含有 1000 ppm 的 Cu 的硝酸銅溶液 5 mL、50 wt% 的氫氟酸 15 mL、及水 10 mL 的混合液中浸漬 10 分鐘。再者，該步驟在通常的室內環境亦即光照射環境下進行。然後，使該晶圓在 0.1 wt% 的硝酸中浸漬 5 分鐘，然後在氮環境氣體下使之乾燥。而且，作為鹼性溶液處理，在 0.1 wt% 的 KOH 中浸漬規定時間，然後在氮環境氣體下乾燥，從而製造太陽電池用晶圓。上述規定時間設為 5 秒、10 秒、20 秒、30 秒、60 秒、90 秒、120 秒、125 秒、150 秒、180 秒而製作 10 種試樣。

<評估>

與實驗例 2-1 同樣地，進行利用電子顯微鏡照片的觀察與反射率測定。各試樣均為在數 μm 程度的凹凸表面上形成包含更微細的多個孔的多孔質層。將關於各試樣的孔徑、層厚、波長 600 nm 的相對反射率表示於表 5 中。根據本實例，可將層厚設為超過 50 nm 且 450 nm 以下，將孔徑設為 10 nm 以上且 45 nm 以下。而且，實例相比於比較例可降低波長 600 nm 下的反射率，從而可獲得 10% 以

下的反射率。

[表 5]

鹼性溶液 處理時間 (秒)	孔徑 (nm)	層厚 (nm)	600 nm 反射率 (%)	備考
180	25	20	20.43	比較例
150	29	50	10.36	比較例
125	30	52	9.75	實例
120	31	100	8.56	實例
90	35	200	7.00	實例
60	37	300	3.58	實例
30	40	400	8.58	實例
20	42	420	9.78	實例
10	44	450	9.95	實例
5	50	500	10.76	比較例

(產業上之可利用性)

根據本發明的第 1 發明群，可獲得安全且廉價地將以矽晶圓為首的半導體晶圓的表面多孔質化而降低表面的光的反射損失的太陽電池用晶圓。

根據本發明的第 2 發明群的太陽電池用晶圓，可進一步降低入射光的反射損失。

【圖式簡單說明】

圖 1 是依據本發明的第 1 發明群的具代表性的太陽電池用晶圓的製造方法的流程圖。

圖 2 (a) 是藉由酸性溶液進行蝕刻後，對本發明的第 1 發明群的多孔質化處理前的矽晶圓的表面進行拍攝所得的照片。圖 2 (b) 是對比較例 1 的矽晶圓的表面進行拍攝所得的照片。圖 2 (c) 是對實例 1 的矽晶圓的表面進行拍攝所得的照片。圖 2 (d) 是對實例 2 的矽晶圓的表面進行

拍攝所得的照片。

圖 3 (a) ~ 圖 3 (d) 分別是圖 2 (a) ~ 圖 2 (d) 的矽晶圓表面的 SEM 像。

圖 4 (a)、圖 4 (b) 是表示第 2 步驟中的 Cu 濃度與矽晶圓表面的相對反射率的關係的圖表，圖 4 (a) 將波長 600 nm 下的相對反射率設為縱軸，圖 4 (b) 將波長 700 nm 下的相對反射率設為縱軸。

圖 5 (a)、圖 5 (b) 是表示第 2 步驟中的氫氟酸的濃度與矽晶圓表面的相對反射率的關係的圖表，圖 5 (a) 將波長 600 nm 下的相對反射率設為縱軸，圖 5 (b) 將波長 700 nm 下的相對反射率設為縱軸。

圖 6 (a)、圖 6 (b) 是表示第 2 步驟中的處理時間與矽晶圓表面的相對反射率的關係的圖表，圖 6 (a) 將波長 600 nm 下的相對反射率設為縱軸，圖 6 (b) 將波長 700 nm 下的相對反射率設為縱軸。

圖 7 (a) ~ 圖 7 (c) 是矽晶圓表面的 SEM 像，圖 7 (a) 是對矽晶圓進行直至本發明的第 1 發明群中的第 2 步驟為止後的 SEM 像，圖 7 (b) 是對圖 7 (a) 的試樣遮斷光來進行第 3 步驟後的 SEM 像，圖 7 (c) 是對與圖 7 (a) 相同的試樣在光照射環境下進行第 3 步驟後的 SEM 像。

圖 8 是依據本發明的第 2 發明群的太陽電池用晶圓 100 的示意性剖面圖。

圖 9 是藉由 SEM 來觀察本發明的第 2 發明群的一實

例的太陽電池用晶圓的表面所得的照片。

圖 10 是藉由 TEM 來觀察本發明的第 2 發明群的一實例的太陽電池用晶圓的剖面所得的照片。

【主要元件符號說明】

10：半導體晶圓

10A：半導體晶圓的表面

11：多孔質層

12：孔

100：太陽電池用晶圓

A：某特定的孔的深度

B：某特定的孔的直徑

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101/102893

※申請日期：101.1.30

※IPC 分類：

H01L 31/02 (2006.01)

H01L 31/08 (2006.01)

H01L 31/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

太陽電池用晶圓及其製造方法

WAFER FOR SOLAR CELL AND FABRICATING
METHOD THEREOF

二、中文發明摘要：

本發明提供一種在以矽晶圓為首的半導體晶圓的表面具有多孔質層而可進一步降低該表面的光的反射損失的太陽電池用晶圓。本發明的太陽電池用晶圓 100 的特徵在於：在半導體晶圓 10 的至少單面 10A，具有孔徑為 10 nm 以上 45 nm 以下、層厚超過 50 nm 且 450 nm 以下的多孔質層 11。

三、英文發明摘要：

The invention provides a wafer for a solar cell with a porous layer on the surface of semiconductor wafer, commencing with a silicon wafer and capable of reducing the light reflection loss of the surface. The characteristic of the wafer 100 for solar cell in the invention is that at least one surface 10A of the semiconductor wafer 10 has a porous

layer 11 with a pore diameter more than 10 nm and not more than 45 nm, and a thickness over 50 nm and under 450 nm.

七、申請專利範圍：

1. 一種太陽電池用晶圓，包括：

在半導體晶圓的至少單面，具有孔徑為 10 nm 以上 45 nm 以下、層厚超過 50 nm 且 450 nm 以下的多孔質層。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之太陽電池用晶圓，其中上述多孔質層的孔蜿蜒。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之太陽電池用晶圓，其中波長 600 nm 的表面反射率為 10% 以下。

4. 一種太陽電池單元，包括：

如申請專利範圍第 1 項中任一項所述之太陽電池用晶圓；以及

電極，形成在該晶圓上。

5. 一種太陽電池模組，其將如申請專利範圍第 4 項所述之太陽電池單元在基板上配置多個而成。

6. 一種太陽電池用晶圓的製造方法，將半導體晶圓的至少單面多孔質化而製造太陽電池用晶圓，其特徵在於包括：

第 1 步驟，使低級醇液與上述半導體晶圓的至少上述單面接觸；以及

第 2 步驟，在該第 1 步驟後，使含有金屬離子的氫氟酸與上述半導體晶圓的至少上述單面接觸。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述之太陽電池用晶圓的製造方法，其中上述半導體晶圓為矽晶圓，上述金屬離子為比 Si 貴的金屬的離子。

8. 如申請專利範圍第 6 項或第 7 項所述之太陽電池用晶圓的製造方法，更包括於上述第 2 步驟後的第 3 步驟，該第 3 步驟為使不含有上述金屬離子的氫氟酸與上述半導體晶圓的至少上述單面接觸。

9. 如申請專利範圍第 6 項或第 7 項所述之太陽電池用晶圓的製造方法，其中上述第 2 步驟在光照射環境下進行。

10. 如申請專利範圍第 8 項所述之太陽電池用晶圓的製造方法，其中上述第 3 步驟在光照射環境下進行。

11. 如申請專利範圍第 6 項或第 7 項所述之太陽電池用晶圓的製造方法，其包括於上述第 2 步驟後使如下溶液與上述半導體晶圓的至少上述單面接觸的步驟，該溶液將已自上述金屬離子析出的金屬自上述單面去除。

12. 如申請專利範圍第 6 項或第 7 項所述之太陽電池用晶圓的製造方法，其中上述金屬的濃度為 10 ppm 以上 1000 ppm 以下。

13. 如申請專利範圍第 6 項或第 7 項所述之太陽電池用晶圓的製造方法，其中上述第 2 步驟的浸漬時間為 30 分鐘以下。

14. 一種太陽電池單元的製造方法，其包括如申請專利範圍第 6 項所述之太陽電池用晶圓的製造方法的步驟以外，更包括利用該太陽電池用晶圓製作太陽電池單元的步驟。

15. 一種太陽電池模組的製造方法，其包括如申請專利範圍第 14 項所述之太陽電池單元的製造方法的步驟以外，更包括由該太陽電池單元製作太陽電池模組的步驟。

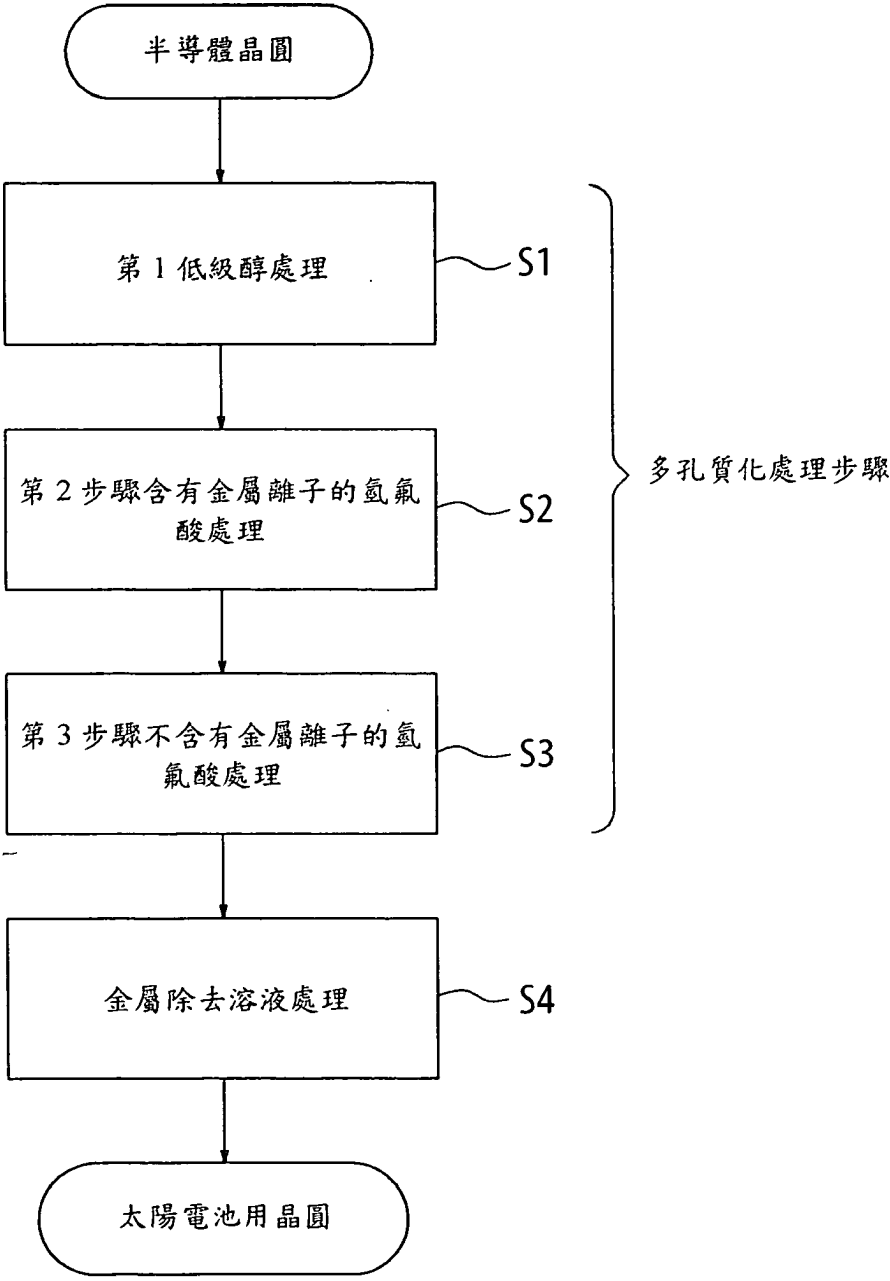


圖 1

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 8。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10：半導體晶圓

10A：半導體晶圓的表面

11：多孔質層

12：孔

100：太陽電池用晶圓

A：某特定的孔的深度

B：某特定的孔的直徑

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。