

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5868437号
(P5868437)

(45) 発行日 平成28年2月24日(2016.2.24)

(24) 登録日 平成28年1月15日(2016.1.15)

(51) Int.Cl.

H01L 31/0236 (2006.01)
H01L 21/304 (2006.01)

F 1

H01L 31/04 280
H01L 21/304 611A

請求項の数 3 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2014-9159 (P2014-9159)
 (22) 出願日 平成26年1月22日 (2014.1.22)
 (65) 公開番号 特開2014-225633 (P2014-225633A)
 (43) 公開日 平成26年12月4日 (2014.12.4)
 審査請求日 平成27年5月28日 (2015.5.28)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-94163 (P2013-94163)
 (32) 優先日 平成25年4月26日 (2013.4.26)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000133685
 株式会社 T K X
 大阪府大阪市天王寺区清水谷町5番16号
 (74) 代理人 100094248
 弁理士 楠本 高義
 (74) 代理人 100129207
 弁理士 中越 貴宣
 (74) 代理人 100185454
 弁理士 三雲 悟志
 (72) 発明者 池内 正彦
 大阪府大阪市天王寺区清水谷町5番16号
 株式会社 T K X 内
 (72) 発明者 遠藤 忠
 大阪府大阪市天王寺区清水谷町5番16号
 株式会社 T K X 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】太陽電池用シリコンウエハーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多結晶シリコンを固定砥粒方式のワイヤーソーでスライスしてスライス片を得て、該スライス片を混酸を主成分とするエッティング液でエッティングする太陽電池用シリコンウエハーの製造方法であって、

前記混酸が、化学式 H F で表わされるフッ酸、化学式 H N O₃ で表わされる硝酸及び化学式 H₂ S O₄ で表わされる硫酸からなり、

前記混酸の組成範囲が、これらの組成を重量 % で表わす三角図において、

前記フッ酸が 2 . 8 2 重量 %、前記硝酸が 0 . 1 8 重量 %、前記硫酸が 9 7 重量 % である点 A と、

前記フッ酸が 0 . 1 8 重量 %、前記硝酸が 2 . 8 2 重量 %、前記硫酸が 9 7 重量 % である点 B と、

前記フッ酸が 8 . 4 7 重量 %、前記硝酸が 0 . 5 3 重量 %、前記硫酸が 9 1 重量 % である点 C と、

前記フッ酸が 0 . 5 3 重量 %、前記硝酸が 8 . 4 7 重量 %、前記硫酸が 9 1 重量 % である点 D と

をこの順で結ぶ 4 本の線分で囲まれた領域内にあり、

前記エッティング液の水の濃度が 0 ~ 1 0 . 5 重量 % であり、

前記固定砥粒方式のワイヤーソーでスライスして多結晶シリコンのスライス片を得て、該スライス片を前記エッティング液でエッティングすることにより、表面に複数の略椀底形状の

10

20

凹孔が全面にわたって形成されてなる凹凸を有し、前記凹孔の開口径が2～15μmであり、かつ、各前記凹孔の内壁に開口径が0.1～1.5μmの1または複数個の微孔を形成する

太陽電池用シリコンウエハーの製造方法。

【請求項2】

前記固定砥粒方式のワイヤーソーに用いるソーワイヤーがレジンボンドソーワイヤーである請求項1に記載の太陽電池用シリコンウエハーの製造方法。

【請求項3】

前記エッティングする際のエッティング液の温度が0～45である請求項1または2に記載の太陽電池用シリコンウエハーの製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固定砥粒方式でシリコンインゴットをスライスして得られる太陽電池用シリコンウエハーの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

エネルギー資源の枯渇の問題や環境問題の点から、太陽電池が新しいエネルギー源として実用化が進んできている。これに用いられる太陽電池セルとしては、シリコンウエハーの受光面に不純物を拡散することによってpn接合を形成し、受光面と受光面の反対側の裏面にそれぞれ電極を形成したものが主流となっている。

20

【0003】

このような太陽電池セル等を用いた太陽電池に用いられるシリコンウエハーはシリコンインゴットをスライスしたのちその表面を処理したものである。

【0004】

シリコンインゴットのスライスには一般にワイヤーソーが用いられる。ワイヤーソーの方式としては、ワイヤーに砥粒の懸濁液(スラリー)を供給しながらシリコンインゴットに押し当てつつ走行させる遊離砥粒方式(例えば、特許文献1参照)と、芯線の表面に砥粒を接着固定したソーワイヤーを用いてシリコンインゴットに押し当てつつ走行させる固定砥粒方式(例えば、特許文献2、3参照)が挙げられる。

30

【0005】

固定砥粒方式のワイヤーソーに用いられるソーワイヤーとしては、砥粒を接着剤樹脂で芯線表面に固定したレジンボンドワイヤー(例えば、特許文献4参照)や、砥粒を芯線表面に電着させてメッキ層を介して固定した電着ワイヤー(例えば、特許文献5参照)などが挙げられる。

【0006】

シリコンインゴットをスライスして得られたスライス片は表面を整えるためエッティングによる表面処理がなされる。エッティングにより、スライスによるスライス片表面の加工変質層が除去されるとともに表面に微細な凹凸が形成される。この凹凸によりウエハー表面で光が多重反射し、反射率が低下するとともに光の吸収が増し、その結果、入射光を効率的に利用できることになる。

40

【0007】

しかし、機械的、熱的な作用を伴うスライス加工により、シリコンウエハーには材質的に変化した表面層、つまり、結晶構造の破壊や乱れ、多結晶化、非晶質化、さらに微視的には積層欠陥の発生などを伴う加工変質層ができ、その部分に歪や応力が残留することになる。

【0008】

遊離砥粒方式は、スライス片表面のスライスによる加工変質層の厚さが大略10～20μmと比較的厚いので、エッティングが歪や残留応力の大きい部分から生じやすいことを考慮すると、エッティングによる効果が得られやすい。すなわち、エッティングにより加工変質

50

層を除去することにより凹凸が形成される。

【0009】

固定砥粒方式では、スライスによるインゴットの切断口が遊離砥粒方式に比べて比較的小ないので原料歩留まりが向上するという大きなメリットがある一方で、固定砥粒方式ではスライスされたスライス片は表面の加工変質層の厚さが10μm未満と比較的薄いので、エッティングにより反射率を低下させるに充分な凹凸が形成されにくいという問題が指摘されてきた。

【0010】

さらに、多結晶シリコンからなるスライス片をエッティングして形成された表面凹凸は、露出している結晶粒の結晶方位が一定していないので、結晶面による溶解速度の違いが原因して、ウエハー表面に明るさの異なった光沢ムラ（結晶粒コントラスト差）を生ずるという問題がある。これは太陽電池セルにした場合の外観不良の原因となる。

10

【0011】

しかし、シリコンインゴットとしては従来単結晶シリコンからなるものが一般に用いられてきたのに対し、近年では、多結晶シリコンの性能の向上もあって製造コストの点で多結晶シリコンの使用が増えている。

【0012】

エッティングについては、単結晶シリコンからなるスライス片に対してフッ酸、硝酸、硫酸を含むエッティング液によるエッティングが開示されている（例えば、特許文献6、7、8、9参照）。また、多結晶シリコンからなるスライス片に対してフッ酸、硝酸の混合液によるエッティングが開示されている。（例えば、特許文献10参照）。しかし、多結晶シリコンからなるスライス片、特に固定砥粒方式でスライスされたスライス片のエッティングに関して充分に反射率を低下させかつウエハー表面に結晶粒の大きさや形の違いによる光沢ムラを生じさせないエッティング方法は見つかっていないのが現状である。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】特開2012-24866号公報

【特許文献2】特開2013-12688号公報

30

【特許文献3】特開2013-43268号公報

【特許文献4】特開2000-052226号公報

【特許文献5】特開2011-255475号公報

【特許文献6】再表WO2005/036629号公報

【特許文献7】特表2004-503081号公報

【特許文献8】特開平09-270400号公報

【特許文献9】特開2004-63954号公報

【特許文献10】特開2006-73832号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

40

本発明は、上記の実状に鑑みて為されたものであり、多結晶シリコンインゴットを固定砥粒方式でスライスして得られるスライス片を用いて得られた低反射率で光沢ムラの少ない太陽電池用シリコンウエハーの製造方法を提供しようとする。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本願発明者らは、固定砥粒方式のワイヤーソーでスライスされた多結晶シリコンスライス片をある特定のエッティング液でエッティングすることにより、低反射率で光沢ムラの少ない太陽電池用シリコンウエハーが得られることを見出し本願発明に至った。すなわち、本発明は、固定砥粒方式のワイヤーソーでスライスされた多結晶シリコンスライス片をフッ酸、硝酸及び硫酸からなる混酸を特定の比率で含むエッティング液でエッティングする太陽電

50

池用シリコンウエハーの製造方法である。

【0016】

すなわち、本発明の要旨とするところは、多結晶シリコンのスライス片を混酸を主成分とするエッティング液でエッティングする太陽電池用シリコンウエハーの製造方法であって、前記スライス片が固定砥粒方式のワイヤーソーでスライスされたスライス片であり、前記混酸が、化学式HFで表わされるフッ酸、化学式HNO₃で表わされる硝酸及び化学式H₂SO₄で表わされる硫酸からなり、

前記混酸の組成範囲が、これらの組成を重量%で表わす三角図において、

前記フッ酸が2.82重量%、前記硝酸が0.18重量%、前記硫酸が9.7重量%である点Aと、

前記フッ酸が0.18重量%、前記硝酸が2.82重量%、前記硫酸が9.7重量%である点Bと、

前記フッ酸が8.47重量%、前記硝酸が0.53重量%、前記硫酸が9.1重量%である点Cと、

前記フッ酸が0.53重量%、前記硝酸が8.47重量%、前記硫酸が9.1重量%である点Dと

をこの順で結ぶ4本の線分で囲まれた領域内にあり、

前記エッティング液の水の濃度が0~10.5重量%である

太陽電池用シリコンウエハーの製造方法であることにある。

【0017】

前記太陽電池用シリコンウエハーの製造方法においては、前記スライス片がレジンボンドワイヤーソーでスライスされた多結晶シリコンウエハーである場合に特に低反射率で光沢ムラの少ない太陽電池用シリコンウエハーが得られる。

また、前記太陽電池用シリコンウエハーの製造方法により、表面に複数の略椀底形状の凹孔が全面にわたって形成されてなる凹凸を有し、前記凹孔の開口径が2~15μmであり、かつ、各前記凹孔の内壁に開口径が0.1~1.5μmの1または複数個の微孔が形成された、太陽電池用シリコンウエハーが得られる。

さらに、本発明の要旨とするところは、固定砥粒方式のワイヤーソーでスライスされた多結晶シリコンのスライス片のエッティングに用いるエッティング液であって、混酸を主成分とし、

前記混酸が、化学式HFで表わされるフッ酸、化学式HNO₃で表わされる硝酸及び化学式H₂SO₄で表わされる硫酸からなり、

前記混酸の組成範囲が、これらの組成を重量%で表わす三角図において、

前記フッ酸が2.82重量%、前記硝酸が0.18重量%、前記硫酸が9.7重量%である点Aと、

前記フッ酸が0.18重量%、前記硝酸が2.82重量%、前記硫酸が9.7重量%である点Bと、

前記フッ酸が8.47重量%、前記硝酸が0.53重量%、前記硫酸が9.1重量%である点Cと、

前記フッ酸が0.53重量%、前記硝酸が8.47重量%、前記硫酸が9.1重量%である点Dと

をこの順で結ぶ4本の線分で囲まれた領域内にあり、

前記エッティング液の水の濃度が0~10.5重量%であるエッティング液であることにある。前記エッティングする際のエッティング液の温度は0~45である。

【0018】

前記エッティング液においては、前記固定砥粒方式のワイヤーソーに用いるソーワイヤーがレジンボンドソーワイヤーであり得る。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば多結晶シリコンインゴットを固定砥粒方式でスライスして得られるスラ

10

20

30

40

50

イス片を用いて得られた低反射率で光沢ムラの少ない太陽電池用シリコンウエハーの製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】本発明に用いられるエッティング液の組成を示す三角図。

【図2】太陽電池用シリコンウエハーの表面の撮像。

【図3】本発明の太陽電池用シリコンウエハーの表面の凹凸状態の説明図。

【図4】太陽電池用シリコンウエハーの表面の光沢状態を示す撮像。

【発明を実施するための形態】

【0021】

太陽電池用シリコンウエハーは、多結晶シリコンインゴットを固定砥粒方式でスライスして得られるスライス片をエッティング液でエッティングして得られる。

【0022】

固定砥粒方式は、芯線表面に砥粒を接着固定したソーワイヤーを用いてインゴットをスライスする方式であり、芯線表面に砥粒を接着固定する様としては、溶融金属方式、電着方式、レジンボンド方式が挙げられる。

【0023】

溶融金属方式は芯線表面に半田合金等の低融点金属（ろう材）を介して砥粒を固定する方式であり、特開2010-201602に記載の方式が例示される。

【0024】

電着方式は、砥粒を混合したメッキ液を用いて芯線表面にメッキ層を形成することにより、芯線表面にメッキ層を介して砥粒を固定する方式であり、特開2003-340729に記載の方式が例示される。

【0025】

レジンボンド方式は芯線表面に砥粒を樹脂接着剤を介して固定する方式である。

【0026】

固定砥粒方式において用いられる芯線としては鋼線が好ましく用いられる。線径は特に限定されないが0.3~0.05mmのものが好ましい。鋼線には、高炭素鋼や中炭素低合金鋼などの熱処理バネ鋼による線材、硬鋼線、ピアノ線やステンレス線、冷間圧延鋼線やオイルテンパー線などの加工バネ鋼による線材、低合金鋼、中合金鋼や高合金鋼、マルエージング鋼などの高韌性・高疲労強度の鋼線材が挙げられる。

【0027】

固定砥粒方式において用いられる砥粒としては特に限定されないが、ダイヤモンド砥粒、立方晶系BN砥粒、アルミナ砥粒、炭化珪素砥粒などが例示される。ダイヤモンド砥粒がニッケル被覆されたものであってもよい。なかでも、粒径5~15μmのダイヤモンド砥粒を用いることが好ましい。

【0028】

本発明においては、多結晶シリコンインゴットを固定砥粒方式でスライスして得られるスライス片をエッティング液を用いてエッティングすることにより、太陽電池用シリコンウエハーが製造される。

【0029】

本発明において用いられるエッティング液は、フッ酸(HF)、硝酸(HNO₃)及び硫酸(H₂SO₄)からなる混酸を主成分とする。このエッティング液はさらに水を含むことができる。

【0030】

また、このエッティング液は脂肪族カルボン酸、脂肪族スルホン酸、脂肪族リン酸などの有機酸や、過塩素酸、過塩素酸塩、過クロム酸、過クロム酸塩などの酸化剤を助剤として含んでいてもよい。また、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸アンモニウムなどの硝酸塩、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸アンモニウムなどの亜硝酸塩、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化アンモニウムなどのフッ化物塩を含んでいてもよい。

10

20

30

40

50

【0031】

本発明において用いられるエッティング液におけるフッ酸、硝酸、硫酸からなる混酸の、これらの酸の合計重量に対するそれぞれの酸の配合比率は、図1に示す三角図における点A(HF:2.82重量%、HNO₃:0.18重量%、H₂SO₄:97重量%)、B(HF:0.18重量%、HNO₃:2.82重量%、H₂SO₄:97重量%)、C(HF:8.47重量%、HNO₃:0.53重量%、H₂SO₄:91重量%)、D(HF:0.53重量%、HNO₃:8.47重量%、H₂SO₄:91重量%)を結ぶ線分で囲まれた範囲内にある。

【0032】

エッティング液の水分濃度(水を含む全成分を含めたエッティング液中の重量濃度、すなわち、水の含有比率)は0~10.5重量%である。水分濃度がこれより高いと小凹(小さな窪み)が形成され難くなり、反射率が十分に下がらずに、かつ、ウエハーの結晶粒コントラスト差が顕著になる。エッティング液の水分濃度は10重量%以下であることがエッティング工程の安定性のうえでさらに好ましい。

10

【0033】

エッティングは、多結晶シリコンインゴットを固定砥粒方式でスライスして得られるスライス片をエッティング液に浸漬することにより行われ、その後このスライス片を水洗する。浸漬における液温は0~45℃、時間は1~30分であることが好ましい。液温がこの範囲を下回ると、エッティングの進行が不十分であり、凹凸が形成されるまでの時間がかかり過ぎる。液温がこの範囲を上回ると、凹凸が、特に小凹が形成され難くなり、反射率が十分に下がらずに、かつ、結晶粒コントラスト差が顕著になり光沢にコントラスト差が出て商品価値が落ちる。従って、液温は5~40℃であることがさらに好ましい。

20

【0034】

このエッティング液において、フッ酸、硝酸、硫酸の組成比率が図1に示す三角図における点ABCを結ぶ線分で囲まれた範囲外であると、エッティング速度が遅くなりすぎて、エッティング反応が進まないため、凹凸が形成されるまでの時間がかかり過ぎる。あるいは、小凹が形成され難くなり、反射率が十分に下がらずに、かつ結晶粒コントラストが顕著になる。

【0035】

また、このエッティング液において、フッ酸の濃度/(フッ酸の濃度+硝酸の濃度)の値は0.059~0.94であることが好ましい。この範囲外ではエッティング速度が下がるとともに、小凹が形成されにくくなり、反射率が上がり、また結晶粒コントラスト差が顕著になることがある。

30

【0036】

また、このエッティング液において、硫酸濃度は91~97重量%である。硫酸濃度がこの範囲を上回るとエッティング速度が遅くなりすぎて、エッティング反応が進まないため、凹凸が形成されるまでの時間がかかり過ぎる。範囲を下回ると小凹が形成され難くなり、反射率が十分に下がらずに、かつ、結晶粒コントラスト差が顕著になる。

【0037】

また、本発明において用いられるエッティング液におけるフッ酸、硝酸、硫酸の、これらの酸の合計重量に対するそれぞれの酸の配合比率は、図1に示す三角図における点A'(HF:2.62重量%、HNO₃:0.88重量%、H₂SO₄:96.5重量%)、

40

B'(HF:0.88重量%、HNO₃:2.62重量%、H₂SO₄:96.5重量%)、

C'(HF:6.75重量%、HNO₃:2.25重量%、H₂SO₄:91重量%)、

D'(HF:2.25重量%、HNO₃:6.75重量%、H₂SO₄:91重量%)を結ぶ線分で囲まれた範囲内にあることが低反射率で結晶粒コントラスト差に起因する光沢ムラの少ない太陽電池用シリコンウエハーを得るうえでさらに好ましい。

【0038】

50

また、本発明において用いられるエッティング液におけるフッ酸、硝酸、硫酸の、これらの酸の合計重量に対するそれぞれの酸の配合比率は、図1に示す三角図における点
A' (HF : 1.98重量%、HNO₃ : 1.52重量%、H₂SO₄ : 96.5重量%)、
B' (HF : 1.44重量%、HNO₃ : 2.06重量%、H₂SO₄ : 96.5重量%)、
C' (HF : 5.09重量%、HNO₃ : 3.91重量%、H₂SO₄ : 91重量%)
、
D' (HF : 3.71重量%、HNO₃ : 5.29重量%、H₂SO₄ : 91重量%)
を結ぶ線分で囲まれた範囲内にあることが低反射率で光沢ムラの少ない太陽電池用シリコンウエハーを得るうえで最も好ましい。
10

【0039】

本発明において用いられるエッティング液は、例えば、濃度40~55wt%、あるいはそれより高濃度のフッ酸の水溶液と、濃度59~75wt%、あるいはそれより高濃度の硝酸の水溶液と、好ましくは濃度95~98wt%の硫酸(濃度×%の酸は酸×重量部と水(100-x)重量部の混合物をいう)とを混合して得ることができる。

【0040】

このような配合比率のエッティング液により多結晶シリコンインゴットを固定砥粒方式でスライスして得られるスライス片をエッティングすると、図2(a)に示すように、加工変質層が除去されてシリコンの結晶粒がこのスライス片の表面に露出することによりスライス片の表面に凹凸が形成されるとともに、この表面がさらにエッティングされて椀底形状の窪みが形成され、また、この窪みに起因する凹凸よりさらに微細な凹凸が椀底形状の窪みの内面に形成される。これにより、表面の反射率が小さい太陽電池用シリコンウエハーが得られる。また、光沢ムラの少ない太陽電池用シリコンウエハーが得られる。
20

【0041】

図2(a)は、本発明により得られた太陽電池用シリコンウエハーの表面の凹凸状態の走査型電子顕微鏡撮像であり、図2(b)は、遊離砥粒方式で多結晶シリコンインゴットをスライスして得られたスライス片を従来のフッ酸および硝酸のみ混合エッティング液でエッティングして得られた太陽電池用シリコンウエハーの表面の凹凸状態の走査型電子顕微鏡撮像である。
30

【0042】

図2(a)に示す本発明により得られた太陽電池用シリコンウエハーは、表面に底部が曲面状の複数の凹孔が全面にわたって形成されてなる凹凸を有している。この凹孔の開口径は2~15μmであり、かつ、この凹孔の内壁に開口径が0.1~1.5μmの1または複数個の微孔が形成されている。すなわち、本発明の太陽電池用シリコンウエハーは、表面に複数の凹孔が全面にわたって形成されてなる凹凸を有し、この凹孔の開口径が2~15μmであり、かつ、この凹孔の内壁に開口径が0.1~1.5μmの1または複数個の微孔が形成された形状を実質的に有する。このような凹凸の性状は、走査型共焦点レーザー顕微鏡、あるいは特許第3810749号公報に記載の形状測定装置などによって確認することができる。
40

【0043】

図3は、太陽電池用シリコンウエハーの表面の凹凸状態をウエハーの厚さ方向の切断面で示す模式図であり、図3(a)は図2(b)に示された太陽電池用シリコンウエハーの表面の凹凸状態、図3(b)は図2(a)に示された太陽電池用シリコンウエハーの表面の凹凸状態、図3(c)は図3(b)の部分拡大模式図である。図3(b)と図3(c)で示されるように本発明の太陽電池用シリコンウエハーは、拡大すると略椀の窪みの形状の大きな窪み(略椀底形状の凹孔)2に起因する大周期の凹凸(略椀底形状あるいは略椀底形状が重なった形状)に、エッティング液による浸食に起因する小さな窪み(微孔)3に起因する小周期の凹凸が重なった状態の凹凸を有する。大きな窪み2の上縁の径d1は2~15μm、深さh1は2~15μm、であり、小さな窪み3の上縁の径d2は0.1~
50

1.5 μm、深さ h_2 は 0.1 ~ 1.5 μm である。また、互いに隣りあう大きな窪み 2 同士の、上縁の間隔 p は 0 ~ 10 μm である。また、1 個の大きな窪み 2 の内面に複数個の小さな窪みが存在している。これに対して、図 2 (b) の顕微鏡撮像で示された、遊離砥粒方式で多結晶シリコンインゴットをスライスして得られたスライス片をエッチングして得られた太陽電池用シリコンウエハーの表面においては、大きな窪み 2 の内面に、図 3 (b) における小さな窪み 3 に相当する小さな窪みがほとんどない。また反射率は 30 % であり、本願エッチング液を用いた図 2(a) と比較して十分に低い表面状態は形成され得なかった。

【0044】

なお、「全面にわたって」は、隣り合う凹孔のそれぞれの上縁部の間の間隔すなわち p が 0 ~ 10 μm であるように凹孔がウエハーの表面に存在していることを意味する。また、隣り合う凹孔同士が互いに入りこんで重なってもよい。

【0045】

大きな窪み 2 は椀の窪みの形状に類似して、窪みの最深部からウエハーの面方向に垂直に立てた直線を対称の中心線として、あるいは窪みの最深部からウエハーの面方向に垂直に立てた平面を対称面として、略対称的な形状を有している。これはエッチングにより 5 μm 程度の薄い加工変質層が除去されたうえにさらにエッチングがウエハーの厚さ方向に進行してこのような対称的な形状の窪みが形成されたことを示している。このような対称的な形状の窪みにより、ウエハー表面は不規則な反射光が生じにくく、光沢ムラの少ないウエハーを得ることができる。すなわち、本発明のエッチング液を用いたエッチングは、加工変質層の有無に依らずにエッチングを行うことができる。従って、ウエハー表面には厚さ方向に関して対称的な形状の椀底形状の窪みが形成される。

【0046】

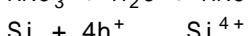
本発明のエッチング液は加工変質層が除去されたとのシリコンにあらためてこのような大きな窪み 2 と小さな窪み 3 とをともに形成できるエッチング液である。換言すれば、本発明のエッチング液は加工変質層の有無にかかわらずウエハー表面に大きな窪み 2 と小さな窪み 3 とをともに形成できるエッチング液である。

【0047】

これに対して、遊離砥粒方式で多結晶シリコンインゴットからスライスされたスライス片は、加工変質層が厚いので、エッチングによりこの加工変質層を除去するだけで表面に結晶粒に起因する凹凸が生ずることとなる。加工変質層の除去はフッ酸や硝酸を用いた従来のエッチング液を用いて比較的容易に行うことができる。しかし、このようにして得られた窪みは結晶粒の結晶方位に起因するので形状が不規則でウエハーの厚さ方向に関して非対称的な形状を有している。このため、ウエハー表面は不規則な反射光が生じやすく、光沢ムラの残ったウエハーが得られることとなる。このように、従来のエッチング液は加工変質層の除去の過程で凹凸を形成するものであり、加工変質層が除去されたとのシリコンにあらためて凹凸を形成するものではない。また、従来のエッチング液では加工変質層が除去されたとのシリコンにさらに小さな窪み 3 を形成するほどのエッチングを行うことが難しい。

【0048】

フッ酸、硝酸およびリン酸などを主成分とした酸性のエッチング液中で化学エッチングを行なうことによって、結晶面の不揃いな多結晶シリコンウエハーに関しても、10 μm あるいはそれ以上の厚さの加工変質層をエッチング除去して凹凸を得る方法が開示されている（例えば、特開平 10 - 303443 号公報、特許第 4766880 号公報など）。これは、以下の反応が進行するためとされている。



【0049】

10

20

30

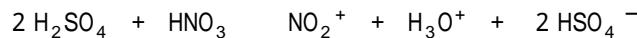
40

50

従って、シリコンを酸化する硝酸とシリカ酸化物を溶解するフッ酸の割合に応じて、反応速度が変更できたり、凹凸の形状や大きさも変化するが、より安定した制御には、硫酸を系内に加えることが好ましい。この理由は以下のとおりである。

【0050】

つまり、シリコンの酸化反応は、上式の様に濃硝酸だけでも少しばかり反応するが、濃硫酸を加えると硫酸が酸で硝酸が塩基の酸・塩基反応が起こる。その結果、「-O-SO₂-OH」アニオンと「H₂O(+)-NO₂」カチオンが形成され、「H₂O(+)-NO₂」カチオンから水が抜けて「(+)-NO₂」カチオン（ニトロニウム・カチオン）が系の中に多くなる。つまりは、下記反応式において平衡は濃硫酸を入れないときより右に偏ることになり、反応が速くなり、シリコン片の表面の凹凸形状を支配することになる。10



このような現象に鑑み、本発明において、シリコン片の表面に良好な凹凸形状を形成するための酸の濃度、なかでも硫酸の濃度が見出された。

【実施例】

【0051】

以下に本発明の実施例を述べるが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

【0052】

実施例、比較例におけるシリコンウエハーの反射率の測定は、島津製作所製紫外可視近赤外分光光度計 Solid spec - 3700 と積分球 BIS - 3700 を用いて行った。波長 600 nm の値の、9 個所測定の平均値を求めて反射率とした。20

【0053】

実施例 1

<シリコンインゴット>

G E T 社製多結晶シリコンインゴットを用いた。

<ソーワイヤー>

株式会社 T K X 社製レジンボンドソーワイヤー（品番：MW - 100 - 8 - 16）を用いた。

（レジンボンドソーワイヤー用の接着剤組成物・・・フェノール樹脂組成物
砥粒・・・ダイヤモンド砥粒：砥石径 8 - 16 μm (10.5 μm ± 1 μm)
ワイヤー・・・100 μm 鋼線）30

<スライス工程>

周面に溝を切ったブーリーにソーワイヤーを巻回してループを形成する切断装置に装着し、600 m / 分の速度で走行させスライス片を得た。

<エッティング液>

フッ酸水溶液（濃度 4.7 wt %）・・・6.2 重量%

硝酸水溶液（濃度 6.7 wt %）・・・5.0 重量%

濃度 9.5 wt % の硫酸・・・8.8 重量%

この組成は図 1 に実施例 1 の点として表示されている。

<エッティング>

スライス片を 10 のエッティング液に 20 分間浸漬後水洗してシリコンウエハーを得た。40

。

<シリコンウエハーの特性>

得られたシリコンウエハーの反射率は 18.6 % であった。d 1 は 3 ~ 12 μm (平均 5.4 μm)、d 2 は 0.1 ~ 1 μm であった。図 4 (a) に示す表面状態の撮像のように、シリコンウエハーの表面に光沢ムラは殆んど認められなかった。なお、図 2 (a) は実施例 1 のシリコンウエハーの表面の凹凸の状態の顕微鏡撮像である。

【0054】

実施例 2

エッティング液の組成を

フッ酸水溶液（濃度 4.7 wt %）・・・6.3 重量%

10

20

30

40

50

硝酸水溶液（濃度 6.7 wt %）・・・4.2 重量%

濃度 9.5 wt % の硫酸・・・8.9.5 重量%

とした他は実施例 1 と同様にしてシリコンウエハーを得た。

この組成は図 1 に実施例 2 の点として表示されている。

<シリコンウエハーの特性>

得られたシリコンウエハーの反射率は 18.0 % であった。d₁ は 3 ~ 10 μm (平均 4.8 μm)、d₂ は 0.1 ~ 1 μm であった。シリコンウエハーの表面に光沢ムラは全くといつていいほど認められなかった。

【0055】

実施例 3

10

エッティング液の組成を

フッ酸水溶液（濃度 4.7 wt %）・・・6.6 重量%

硝酸水溶液（濃度 6.7 wt %）・・・3.4 重量%

濃度 9.5 wt % の硫酸・・・9.0 重量%

とした他は実施例 1 と同様にしてシリコンウエハーを得た。

この組成は図 1 に実施例 3 の点として表示されている。

<シリコンウエハーの特性>

得られたシリコンウエハーの反射率は 20.8 % であった。d₁ は 2 ~ 8 μm (平均 3.9 μm)、d₂ は 0.1 ~ 1 μm であった。シリコンウエハーの表面に光沢ムラは全くといつていいほど認められなかった。

20

【0056】

実施例 4

エッティング液の組成を

フッ酸水溶液（濃度 4.7 wt %）・・・6 重量%

硝酸水溶液（濃度 6.7 wt %）・・・6 重量%

濃度 9.5 wt % の硫酸・・・8.8 重量%

とした他は実施例 1 と同様にしてシリコンウエハーを得た。

この組成は図 1 に実施例 4 の点として表示されている。

<シリコンウエハーの特性>

得られたシリコンウエハーの反射率は 21.0 % であった。d₁ は 3 ~ 10 μm (平均 3.9 μm)、d₂ は 0.1 ~ 0.5 μm であった。シリコンウエハーの表面に光沢ムラは若干認められたが、商品価値を損ねる程度ではなかった。

30

【0057】

実施例 5

ソーワイヤーとして、特開 2010-201602 の実施例 1 に記載の方法により得られた、溶融金属方式によるソーワイヤーを用いたほかは実施例 1 と同様にしてシリコンウエハーを得た。

<ソーワイヤーの製造方法>

ワイヤーの金属製芯線は、真鍮によって被覆された線径 100 μm のピアノ線とした。

40

【0058】

ろう材として、Sn - 3.0 % Ag - 0.5 % Cu (固相線: 218、液相線: 220) を用いた。これに、0.2 % のアルミニウム (Al) 粉末を添加し、溶融した。

【0059】

砥粒 2 としてニッケルが被覆されたダイヤモンドの粉末を用いた。砥粒の粒径は 2.0 ~ 3.5 μm である。これを前述のろう材粉末とダイヤモンド粉末に対して有機アミン系活性ロジンフラックスを、70 対 30 (重量%) の割合で混練し、ターピネオールによって粘度を 300 Pa · s に調整、これをペーストとしてディスペンサー (シリング) に充填した。

【0060】

50

ついで、 $100\text{ }\mu\text{m}$ のノズル径をもつディスペンサーを用いて、ピアノ線芯材上に該ペーストを均質に $22\sim20\text{ }\mu\text{m}$ の膜厚で塗布した。それを出力 1 W 、ビーム径 $600\sim1300\text{ }\mu\text{m}$ 、波長： 808 nm のレーザー光を照射することにより溶融し、その後自然冷却した。

【0061】

溶融状態を判断しながら、ダイヤモンドとろう材との割合は、溶融固化層の厚さが砥粒2の粒径の $5\sim40\%$ におさまるように設定した。

【0062】

<シリコンウエハーの特性>

得られたシリコンウエハーの反射率は 22.0% であった。 d_1 は $3\sim14\text{ }\mu\text{m}$ (平均 $4.0\text{ }\mu\text{m}$)、 d_2 は $0.1\sim0.5\text{ }\mu\text{m}$ であった。シリコンウエハーの表面に光沢ムラは若干認められたが、商品価値を損ねる程度ではなかった。

【0063】

実施例6

エッティング液の組成を

フッ酸水溶液(濃度 47 wt\%) . . . 4.2 重量%

硝酸水溶液(濃度 69 wt\%) . . . 7.8 重量%

濃度 95 wt\% の硫酸 . . . 88.0 重量%

とし、スライス片を $25\text{ }\mu\text{m}$ のエッティング液に 142 秒間 浸漬後水洗してシリコンウエハーを得た。その他は実施例1と同様である。

この組成は図1に実施例6の点として表示されている。

<シリコンウエハーの特性>

得られたシリコンウエハーの反射率は 23.0% であった。 d_1 は $2\sim12\text{ }\mu\text{m}$ (平均 $4.1\text{ }\mu\text{m}$)、 d_2 は $0.4\sim1.0\text{ }\mu\text{m}$ であった。シリコンウエハーの表面に、光沢ムラは若干認められたが、商品価値を損ねる程度ではなかった。

【0064】

実施例7

エッティング液の組成を

フッ酸水溶液(濃度 47 wt\%) . . . 4.6 重量%

硝酸水溶液(濃度 69 wt\%) . . . 6.9 重量%

濃度 95 wt\% の硫酸 . . . 88.5 重量%

とし、スライス片を $25\text{ }\mu\text{m}$ のエッティング液に 142 秒間 浸漬後水洗してシリコンウエハーを得た。その他は実施例1と同様である。

この組成は図1に実施例7の点として表示されている。

<シリコンウエハーの特性>

得られたシリコンウエハーの反射率は 19.4% であった。 d_1 は $3\sim8\text{ }\mu\text{m}$ (平均 $4.8\text{ }\mu\text{m}$)、 d_2 は $0.4\sim1.1\text{ }\mu\text{m}$ であった。シリコンウエハーの表面に、光沢ムラは若干認められたが、商品価値を損ねる程度ではなかった。

【0065】

実施例8

エッティング液の組成を

フッ酸水溶液(濃度 47 wt\%) . . . 4.95 重量%

硝酸水溶液(濃度 69 wt\%) . . . 6.05 重量%

濃度 95 wt\% の硫酸 . . . 89.0 重量%

とし、スライス片を $25\text{ }\mu\text{m}$ のエッティング液に 142 秒間 浸漬後水洗してシリコンウエハーを得た。その他は実施例1と同様である。

この組成は図1に実施例8の点として表示されている。

<シリコンウエハーの特性>

得られたシリコンウエハーの反射率は 19.4% であった。 d_1 は $3\sim10\text{ }\mu\text{m}$ (平均 $6.5\text{ }\mu\text{m}$)、 d_2 は $0.5\sim1.3\text{ }\mu\text{m}$ であった。シリコンウエハーの表面に、光沢ムラ

10

20

30

40

50

は若干認められたが、商品価値を損ねる程度ではなかった。

【0066】

実施例9

エッティング液の組成を

フッ酸水溶液（濃度47wt%）・・・5.25重量%

硝酸水溶液（濃度69wt%）・・・5.25重量%

濃度95wt%の硫酸・・・89.5重量%

とし、スライス片を25のエッティング液に142秒間浸漬後水洗してシリコンウエハーを得た。その他は実施例1と同様である。

この組成は図1に実施例9の点として表示されている。

10

<シリコンウエハーの特性>

得られたシリコンウエハーの反射率は19.8%であった。d1は3~11μm（平均5.6μm）、d2は0.5~1.1μmであった。シリコンウエハーの表面に、光沢ムラはほぼ無かった。

【0067】

比較例1

エッティング液の組成を

フッ酸水溶液（濃度47wt%）・・・4.5重量%

硝酸水溶液（濃度67wt%）・・・9重量%

濃度95wt%の硫酸・・・86.5重量%

20

とした他は実施例1と同様にしてシリコンウエハーを得た。

この組成は図1に比較例1の点として表示されている。

<シリコンウエハーの特性>

得られたシリコンウエハーの反射率は26.1%であった。d1は3~15μm（平均5.1μm）、d2は0.1~1μmであった。シリコンウエハーの表面に商品価値を損ねる程度の光沢ムラが認められた。図4（b）は得られたシリコンウエハーの光沢状態を示す撮像である。

【0068】

比較例2

エッティング液の組成を

30

フッ酸水溶液（濃度47wt%）・・・3.6重量%

硝酸水溶液（濃度67wt%）・・・16重量%

濃度95wt%の硫酸・・・80.4重量%

とした他は実施例1と同様にしてシリコンウエハーを得た。

<シリコンウエハーの特性>

得られたシリコンウエハーの反射率は27%であった。シリコンウエハーの表面に商品価値を損ねる程度の光沢ムラが認められた。

【0069】

比較例3

エッティング液の組成を

40

フッ酸水溶液（濃度47wt%）・・・6重量%

硝酸水溶液（濃度67wt%）・・・29重量%

濃度95wt%の硫酸・・・65重量%

とした他は実施例1と同様にしてシリコンウエハーを得た。

<シリコンウエハーの特性>

得られたシリコンウエハーの反射率は30%であった。シリコンウエハーの表面に商品価値を大きく損ねる程度の光沢ムラが認められた。

【0070】

比較例4

<スライス工程>

50

遊離砥粒方式のマルチワイヤーソー方式を用いて、実施例1に用いたと同様のインゴットをスライスした。

ワイヤー直径：0.1mm（JFEスチール社製、型式SRH）

砥粒：炭化ケイ素

（フジミインコーポレーテッド社製、GC#1500、平均粒子径約8μm）

切断速度：0.35mm/分（インゴット送り速度）

ワイヤー走行速度：600m/分

<エッティング>

エッティング液の組成を

フッ酸水溶液（濃度47wt%）・・・25重量%

10

硝酸水溶液（濃度67wt%）・・・45重量%

水・・・30重量%

とした他は実施例1と同様のエッティングによりシリコンウエハーを得た。ただし、エッティングは10×2分で行った。

<シリコンウエハーの特性>

d1は平均10μmであり、大きな窪み2のみ認められ、小さな窪み3は認められなかった。このため得られたシリコンウエハーの反射率は30.8%と高いままであった。図4(c)はこのシリコンウエハーの光沢状態を示す撮像である。

【0071】

比較例5

20

エッティング液の組成を

フッ酸水溶液（濃度47wt%）・・・25重量%

硝酸水溶液（濃度67wt%）・・・45重量%

水・・・30重量%

とした他は実施例1と同様にしてシリコンウエハーを得た。ただし、エッティングは10×2分で行った。

<シリコンウエハーの特性>

得られたシリコンウエハーの反射率は32.5%と高い値であった。図2(c)はこのシリコンウエハーの表面の凹凸の状態の顕微鏡撮像であり、図4(d)はこのシリコンウエハーの光沢状態を示す撮像である。d1は3~15μm(平均5.5μm)であったが、小さな窪み3は認められなかった。また、シリコンウエハーの表面に商品価値を損ねる程度の光沢ムラが認められた。

30

得られたシリコンウエハーの反射率は32.5%であった。

【産業上の利用可能性】

【0072】

本発明は、太陽電池用シリコンウエハー、その他の光電変換素子の製造に広く適用できる有益な技術である。

【符号の説明】

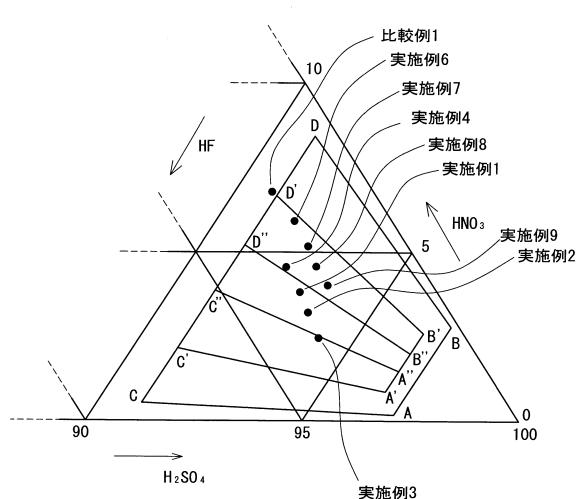
【0073】

2：大きな窪み

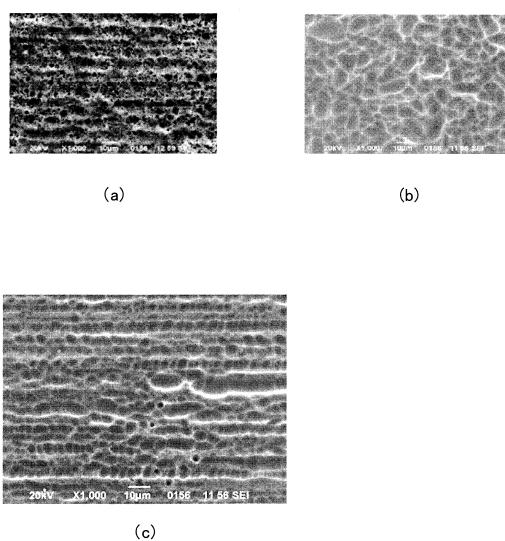
40

3：小さな窪み

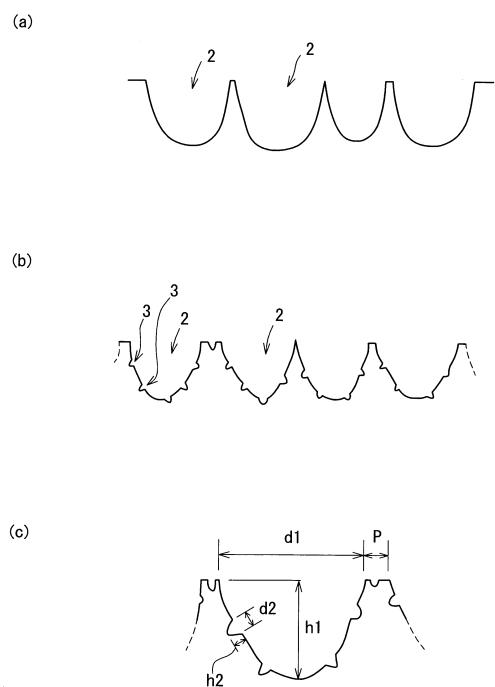
【図1】



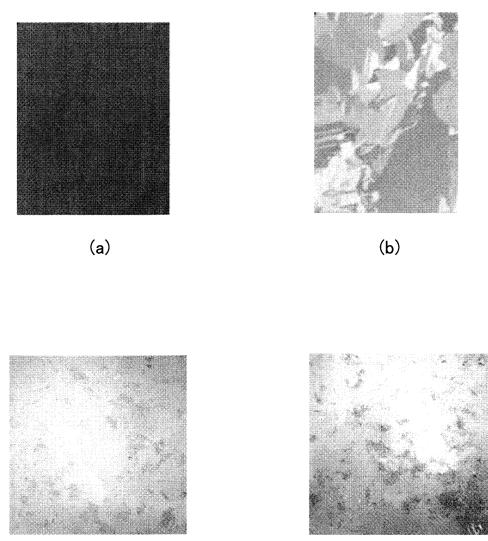
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 津田 統
大阪府大阪市天王寺区清水谷町5番16号 株式会社T K X内

審査官 濱田 聖司

(56)参考文献 国際公開第2012/102368 (WO, A1)
米国特許出願公開第2011/0059570 (US, A1)
特開2006-202831 (JP, A)
米国特許出願公開第2012/0085729 (US, A1)
特表2013-505562 (JP, A)
特開2012-169420 (JP, A)
特開2004-193369 (JP, A)
米国特許出願公開第2010/0151678 (US, A1)
獨国特許出願公開第10 (DE, A1)
特開2012-222300 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 21、31