

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-545706

(P2013-545706A)

(43) 公表日 平成25年12月26日 (2013. 12. 26)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C30B 29/06 (2006.01)</b>	C30B 29/06 D	4G072
<b>C01B 33/02 (2006.01)</b>	C30B 29/06 5O2H	4G077
<b>H01L 31/04 (2006.01)</b>	C30B 29/06 5O1A	5F151
	C01B 33/02 E	
	H01L 31/04 H	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)		

(21) 出願番号 特願2013-541051 (P2013-541051)  
 (86) (22) 出願日 平成23年11月23日 (2011. 11. 23)  
 (85) 翻訳文提出日 平成25年7月16日 (2013. 7. 16)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2011/062075  
 (87) 国際公開番号 W02012/071531  
 (87) 国際公開日 平成24年5月31日 (2012. 5. 31)  
 (31) 優先権主張番号 12/954, 498  
 (32) 優先日 平成22年11月24日 (2010. 11. 24)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 510243621  
 シリコー マテリアルズ インコーポレイ  
 テッド  
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州 パロ  
 アルト リットン アベニュー 530  
 セカンド フロアー  
 (74) 代理人 100102978  
 弁理士 清水 初志  
 (74) 代理人 100102118  
 弁理士 春名 雅夫  
 (74) 代理人 100160923  
 弁理士 山口 裕孝  
 (74) 代理人 100119507  
 弁理士 刑部 俊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 太陽電池のためのゲルマニウム富化されたシリコン

## (57) 【要約】

さまざまなグレードのシリコン原料を使用してシリコンインゴットおよび結晶を形成するための技術が記載される。共通の特徴は、所定量のゲルマニウムを溶融物に添加し、各結晶シリコン材料のシリコン格子にゲルマニウムを取り込むように結晶化を実行することである。このように取り込まれたゲルマニウムにより、材料強度の増加および電気的特性の向上を含む、各シリコン材料の特性の向上がもたらされる。これにより、太陽電池の製造およびこれらの太陽電池からのモジュールの作製におけるこのような材料の適用に好ましい効果を及ぼす。

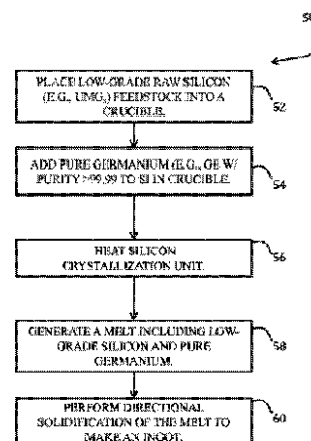


FIG. 3

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

所定量のシリコン原材料を使用してシリコン結晶化プロセスを開始する工程；  
 該シリコン原材料に、5～50ppmwの範囲である所定量のゲルマニウムを添加する工程；  
 シリコン原材料および該量のゲルマニウムのそれぞれから溶融物を生成する工程；および

該溶融物の結晶化を実施する工程

を含む、改良された機械的特性および電気的特性を有する結晶シリコンを形成するための方法。

## 【請求項 2】

所定量のシリコン原材料を使用して方向性凝固シリコン結晶化プロセスを開始する工程をさらに含む、請求項1記載の方法。

## 【請求項 3】

所定量のUMGシリコン原材料を使用して方向性凝固シリコン結晶化プロセスを開始する工程をさらに含む、請求項1記載の方法。

## 【請求項 4】

EGシリコン原材料を使用してCZシリコン結晶引き上げプロセスを開始する工程をさらに含む、請求項1記載の方法。

## 【請求項 5】

SOGシリコン原材料を使用してCZシリコン結晶引き上げプロセスを開始する工程をさらに含む、請求項1記載の方法。

## 【請求項 6】

EGGシリコン供給ロッドを使用してFZシリコン結晶化プロセスを開始する工程をさらに含む、請求項1記載の方法。

## 【請求項 7】

シリコン原材料に前記量のゲルマニウムを添加する工程が、99.999パーセント純度である最低純度レベルのゲルマニウムを添加することを含む、請求項1記載の方法。

## 【請求項 8】

シリコン原材料に前記量のゲルマニウムを添加する工程が、 $0 < x < 1$ である $\text{Si}_x\text{Ge}_{(1-x)}$ 形態のシリコン-ゲルマニウム合金の状態でゲルマニウムを添加することを含む、請求項1記載の方法。

## 【請求項 9】

シリコン原材料に前記量のゲルマニウムを添加する工程が、10～40ppmwの範囲の濃度でゲルマニウムを添加する工程を含む、請求項1記載の方法。

## 【請求項 10】

シリコン原材料に30～40ppmwの範囲の量のゲルマニウムを添加する工程をさらに含む、請求項1記載の方法。

## 【請求項 11】

シリコン原材料にゲルマニウムとガリウムとの組み合わせを添加する工程をさらに含む、請求項1記載の方法。

## 【請求項 12】

シリコン原材料にゲルマニウムとガリウムとの組み合わせを添加する工程が、0～10ppmwのガリウムの濃度でガリウムを添加することを含む、請求項11記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

## 優先権主張

本出願は、2010年11月24日に出願された米国特許出願第12/954,498号に対する優先権の恩典を主張するものであり、当該特許出願は、参照によりその内容全体が本明細書に組み入れられる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 2 】

## 関連出願

米国特許出願第12/954,498号は一部継続出願であり、2008年6月16日に提出された米国特許出願第12/140,104号に対する優先権の恩典を主張するものである。米国特許出願第12/954,498号も、現在は2010年1月14日に国際公開第2010/005736号として公開されている、2009年6月16日に提出された国際出願PCTUS2009/047539号に対する優先権の恩典を主張するものであり、ここで、国際出願PCTUS2009/047539号は、米国特許出願第12/140,104号に対する優先権の恩典を主張するものである。

## 【 0 0 0 3 】

本開示は、シリコンなどの半導体材料の作製において使用するための、例えばより低いグレードのシリコンの使用、方法およびシステムに関する。特に、本開示は、さまざまなグレードの原材料およびゲルマニウム富化を使用して、改善された機械的および電気的特性を有するシリコン結晶またはインゴットを形成する方法およびシステムに関する。

10

## 【 背景技術 】

## 【 0 0 0 4 】

## 背景

急成長を遂げている光起電力（PV）産業は、集積回路（IC）への適用という従来の用途以上に、シリコン消費量増加の一因となっている。今日、太陽電池産業のシリコン需要は、IC産業のシリコン需要と一部競合している。現在の製造技術では、IC産業もPV産業も、未加工のシリコン出発材料として精製および純化されたシリコン原料を必要としている。

20

## 【 0 0 0 5 】

現在の太陽電池バルクの代替材料は、例えば、IC産業が必要とする電子グレード（EG）のシリコン原料などの非常に純粋な未加工シリコンをベースにした単結晶シリコンウェハから、いわゆるソーラーグレード（SOG）のシリコン原料のようなそれほど純粋でない未加工シリコン、または高純度冶金グレード（UMG）のシリコン原料と呼ばれるさらに低品質の材料をベースにした多結晶（mc）シリコンウェハまでである。

## 【 0 0 0 6 】

PV産業用のUMGシリコンなどの低グレード原材料は、通常、mcシリコンのインゴットやウェハに加工されるが、その最終的な太陽電池関連の品質は、通常、結晶粒界、他の構造的な欠陥、および比較的高濃度の遷移金属などの不純物によって決まる。また、ウェハバルク中の炭素に関連する欠陥や酸素に関連する欠陥は、特に金属に関係する場合、電池特性を劣化させ得る。ある種の広範な欠陥スペクトル（defect spectrum）は、電気的な劣化の可能性を低減する目的で、水素によって不動態化されてもよい。

30

## 【 0 0 0 7 】

太陽電池産業用のEGシリコンなどの、より高いグレードの原材料は、通常、単結晶に加工され、その後単結晶構造を有するウェハに加工されるが、その最終的な太陽電池関連の品質は、上述したmcシリコンの場合と同様、不純物によって決まる。単結晶シリコン（以下、結晶と呼ぶ）を成長させる方法には、十分に確立された技術が2つある。非常に有力な方法であるのが、石英坩堝にあるシリコン溶融物からCZ結晶を引き上げる、チョクラルスキー（CZ）技術である。CZシリコン溶融物の生成には中間グレードから高グレードのシリコン原料が利用される。より高度な別の方法としては、高グレードシリコン原料の、いわゆる供給ロッドを通して小さな溶融ゾーンを「浮かせる」ことでFZ結晶を成長させるフローティングゾーン（FZ）技術がある。所定量の元素をFZ結晶にする一つの方法は、溶融ゾーンを生成する前に供給ロッドへ、いわゆる「ビルドーピング（pill doping）」する方法である。通常、FZシリコン結晶は主に坩堝が不要であるという理由からCZ結晶より不純物が少ない。

40

## 【 0 0 0 8 】

いずれの場合もシリコンが室温で脆性であるため、太陽電池からのモジュール製造を含めたウェハおよび太陽電池の加工ならびに取り扱い時には、ウェハが破損してしまうとい

50

う一般的問題がある。結果的に、電気的特性の他にシリコンウェハおよび関連する太陽電池の機械的強度も、PV産業における重要な品質要因となっている。このことは単結晶材料にも多結晶インゴット材料にも同様に当てはまる。

【 0 0 0 9 】

ウェハ破損は、亀裂が形成され、その後、伝播していくことによって起きる。亀裂は、例えば、取り扱い時に誘発された表面上の局所的損傷、特に、縁部や角部における損傷から発生し得る。最新の太陽電池製造技術では、このような状況を回避するためにウェハおよび太陽電池の取り扱いや加工を慎重に行っている。バルクシリコンの固有材料強度もバルク格子の欠陥に關与する。特に重要なのは、（理想的な格子構造に対して）外力が低減された場所で内部亀裂の形成/伝播を生じさせる局所的な引っ張り格子歪み（tensile lattice strain）を発生させる欠陥である。

10

【 0 0 1 0 】

インゴットの良好な歩留まりを有し、かつ改善された機械的性質および電気的性質（後者は太陽電池の品質に關係する）を有するUMGベースの多結晶シリコン材料を提供するシンプルなプロセスが求められている。このようなプロセスは、例えば、CZ技術やFZ技術を適用することによって、単結晶シリコン材料を製造するために部分的または排他的に使用される、より高いグレードの非UMGシリコン原料にも容易に転用可能なものでなければならない。

【 発明の概要 】

【 0 0 1 1 】

20

概要

本明細書において、最終的に太陽電池の製造に有用であり得るシリコンを結晶化するための技術を開示する。本開示は、種々の太陽電池の応用例において使用するための、電気的および機械的材料特性が改善されたシリコンインゴットまたは結晶の製造方法およびシステムを含んでいる。

【 0 0 1 2 】

結果的に得られた太陽電池は、容易に破損するという懸念なしに出荷、設置、使用することができる。また、機械的強度を高めること以外にも、関連するインゴットまたは結晶から得られたシリコン材料の電気的性質を改善することによって、臨界電池効率に到達するのに必要な一定の最低レベルの再結合寿命を有するインゴット/結晶部分として測定した場合の、インゴット/結晶の歩留まりの向上も、もたらし得る。

30

【 0 0 1 3 】

開示された主題の一つの局面によると、低グレードシリコン原料および所定量のゲルマニウムから熔融液を坩堝デバイス内で形成する工程を含む、低グレードシリコン原料を使用するための、シリコンインゴットの形成方法および関連するシステムが提供される。前記プロセスおよびシステムでは、坩堝内においてシリコンインゴットを形成するために、熔融液の方向性凝固が実施される。

【 0 0 1 4 】

開示された主題の別の局面によると、所定量のゲルマニウムだけでなく所定量のGaをも様々なグレードのシリコン供給原料に加えるための、シリコンインゴット形成方法および関連システムが提供される。開示された主題の別の局面によると、より高いグレードのシリコン原料および所定量のゲルマニウムを使用するための、シリコン結晶形成方法および関連するシステムが提供される。前記プロセスおよびシステムは、シリコン結晶を形成するために熔融液の結晶化を行う。

40

【 0 0 1 5 】

ある場合では、メルトダウンおよびその後のCZ結晶引き上げを行う前に、より高いグレードのシリコン原料に所定量のゲルマニウムを添加するCZ技術を使用して、結晶化が達成される。

【 0 0 1 6 】

別の場合では、FZ結晶を成長させるためのフローティング熔融ゾーンを適用する前に、

50

高グレードシリコンの供給ロッドに所定量のゲルマニウムを付着させるFZ技術を使用して、結晶化が達成される。

【0017】

所定量のゲルマニウムは、純粋な形態で添加され得る。また、前記所定量のゲルマニウムは、純粋なシリコンゲルマニウム合金のような化合物の一部であってもよい。

【0018】

開示された主題の上記および他の利点ならびに追加の新規特徴は、本明細書において記載された説明から明らかとなる。この概要の目的は、主張された主題を包括的に説明しようとするものではなく、主題の機能性の一部を簡単に概説しようとするものである。本明細書に記載された他のシステム、方法、特徴および利点は、以下の添付図面および詳細な説明を検討すれば、当業者には明らかとなるだろう。そのような全てのさらなるシステム、方法、特徴、および利点は本記載に含まれ、添付の特許請求の範囲に含まれることが意図される。

【図面の簡単な説明】

【0019】

開示された主題の特徴、性質、および利点は、添付図面と併せて以下に示す詳細な説明からさらに明白となる。図面中の参照符号は明細書全体を通して対応している。

【図1】シリコンインゴットの形成から始まる太陽電池を形成するための先行技術の一般的なプロセスである。

【図2】本開示による改善された特性を備えたシリコンインゴットを製造するためのプロセスフローを概念的に示す。

【図3】方向性凝固法によるインゴット形成プロセスのために低グレード未加工シリコン原料を利用する本開示の一つの態様のプロセスフローを示す。

【図4】CZ結晶引き上げプロセスのためにより高いグレードの未加工シリコン原料を利用する本開示の一つの態様のプロセスフローを示す。

【図5】FZ結晶成長プロセスのために高グレード未加工シリコン原料の供給ロッドを利用する本開示の一つの態様のプロセスフローを示す。

【図6】本開示による、改良された特性を有するシリコンインゴットを製造するための概念的な別のプロセスフローを示す。

【図7】参照インゴットおよび本開示の態様を使用した加工インゴットから試験した複数の異なるウェハの破損試験結果の図表を示す。

【図8】参照インゴットおよび本開示の態様を使用した加工インゴットから試験した複数の異なるウェハの破壊電圧試験結果の図表を示す。

【発明を実施するための形態】

【0020】

詳細な説明

本開示の方法およびシステムにより、低純度または高純度のシリコン原料を使用してシリコンインゴットまたは結晶を製造する半導体インゴット形成プロセスが提供される。本明細書に開示される主題を用いる結果として、高純度冶金グレード(UMG)シリコンなどの低グレード半導体材料から形成されるインゴットの特性が改善される。このような改善により、例えば、太陽光発電への応用のための太陽電池を製造する際に、UMGシリコンを使用することができる。さらに、本開示の方法およびシステムによって、UMGまたは他の非電子グレード原材料を使用したシリコンベースの太陽電池形成が特に有利となる。したがって、本開示により、従来可能であったよりも大量に、かつ、多数の加工施設において、太陽電池の生産が可能となり得る。

【0021】

図1は、本開示の背景を表すもので、工程12から始まる公知のプロセス10を示す。工程12において、公知のウェハ形成プロセスフロー10に、MGまたは他の低グレードシリコンが投入される。公知のプロセスフロー10において、工程14でMGシリコンから高グレードシリコンが抽出される。高グレードシリコン抽出工程14は、高コスト処理シーケンスであり、

10

20

30

40

50

EGシリコン品質か、またはSOG原料品質と呼ばれる若干品質の落ちるシリコン品質が得られる。これらは、工程16においてインゴットを作製するために使用されるタイプのシリコン原材料である。公知のプロセスフロー10は、工程18においてシリコンウェハを得るために、一般に、ワイヤソーを使用してシリコンインゴットをスライスする工程を含んでいる。結果として得られるシリコンウェハは、次に当該ウェハを使用する太陽電池形成プロセス20に投入される。

【0022】

図2は、本願により開示されるプロセスが太陽電池製作フロー30にどのように組み込まれるかについての新規の態様を概括的に示す。本開示によってもたらされるシリコンインゴットの改善された特性は、さまざまなグレードの原材料および本明細書に開示されたゲルマニウム富化工程を使用することによって結果的に得られるウェハの、より向上した機械的強度、および再結合寿命などのより優れた電気的特性を含み得、したがって、結果的に得られる太陽電池の強度および柔軟性が向上することを含み得る。

10

【0023】

製作フロー30は、工程32においてMGシリコンを使用する工程を含み、MGシリコンは、UMGシリコンになるようにある程度まで精製されてもよい。結果的に得られるシリコン品質は、低グレードシリコン34のままである。したがって、シリコン品質34は、シリコン品質14と比較してはるかに低いコストに関係している。また、低グレードシリコンインゴット34は、シリコン品質14と比較した場合、より高い含有量の金属不純物および非金属不純物を含む。本開示は、結果的に得られるインゴット材料の機械的強度、および電気的特性を高めるために、所定の質および量のゲルマニウム36の添加または増大を含む。シリコンおよびゲルマニウムの組み合わせは、インゴット形成工程38の初期の局面として、シリコン溶融物を形成するために加熱される。

20

【0024】

工程38において、シリコンインゴット形成は、例えば、方向性凝固プロセス、CZ結晶形成プロセス、またはFZ結晶形成プロセスを用いて行われ得る。実際に適用されるゲルマニウム濃度に基づいて結晶化条件を調節することにより、さらに機械的特性および電気的特性が高められる。工程40は、シリコンウェハの形成を表す。最後に、工程42において太陽電池形成プロセスが行われる。

【0025】

30

図3は、低グレード未加工シリコン原料を用いた本開示の一つの態様のプロセスフロー50である。プロセスフロー50において、第1の工程52は、低グレード未加工シリコン（例えば、UMGシリコン）を坩堝内に配置することを含む。シリコン溶融物形成用の加熱プロセスを開始する前に、本開示では、工程54において、所定量の純粋なゲルマニウム（例えば、純度99.99パーセントまたは99.999パーセントのゲルマニウム）を低グレードシリコン原料に添加することが企図される。

【0026】

改良されたシリコンに添加されるゲルマニウムの全範囲は、5～200ppmwの範囲であり得る。別の態様では、5～50ppmwのゲルマニウムの範囲が可能であり得る。別の態様では、20～40ppmwのゲルマニウムの範囲が可能であり得る。別の態様では、30～40ppmwのゲルマニウムの範囲が可能であり得る。別の態様では、50～100ppmwのゲルマニウムの範囲が可能であり得る。別の態様では、50～200ppmwのゲルマニウムの範囲が可能であり得る。別の態様では、100～150ppmwのゲルマニウムの範囲が可能であり得る。別の態様では、120～180ppmwのゲルマニウムの範囲が可能であり得る。

40

【0027】

固体低グレードシリコンおよび純粋なゲルマニウムの組み合わせが坩堝内に存在すると、次に工程56は、工程58において低グレードシリコンおよび添加ゲルマニウムの溶融物を生成するために固体混合物を加熱することを含む。溶融低グレードシリコンおよびゲルマニウムは、例えば、方向性凝固を実行することによって、その後工程60において結晶化されてもよい。

50

## 【 0 0 2 8 】

図4は、より高いグレードの未加工シリコン原料を用いた本開示のさらなる態様のプロセスフロー70である。プロセスフロー70において、第1の工程72は、より高いグレードの未加工シリコン（例えば、EGシリコン）を坩堝内に配置することを含む。シリコン溶融物形成用の加熱プロセスを開始する前に、本開示では、工程74において、所定量の純粋なゲルマニウム（例えば、少なくとも純度99.999のゲルマニウム）をより高いグレードのシリコン原料に添加することが企図される。

## 【 0 0 2 9 】

固体低グレードシリコンおよび純粋なゲルマニウムの組み合わせが坩堝内に存在すると、次に工程76は、工程78においてより高いグレードのシリコンおよび添加ゲルマニウムの溶融物を生成するために固体混合物を加熱することを含む。その後、CZプロセスを通して所望の結晶特性を達成および維持するための確立された手法を用いてCZ結晶を引き上げるにより、工程80において、溶融したより高いグレードのシリコンおよびゲルマニウムの一部分を次にシリコン結晶に形成してもよい。

## 【 0 0 3 0 】

図5は、高グレード未加工シリコン、具体的には、EGシリコン原料の供給ロッドから始まる本開示のさらなる態様のプロセスフロー90である。プロセスフロー90において、第1の工程92が、高グレード未加工シリコン（例えば、EGシリコン）供給ロッドから始まる。供給ロッドにより、FZ結晶化プロセスのフローティングゾーンまたはFZ領域を使用できる。FZ領域の形成に関連して、本開示では、工程94において所定量の純粋なゲルマニウム（例えば、少なくとも純度99.999のゲルマニウム）を高グレード未加工シリコン原料の供給ロッドに添加することが企図される。

## 【 0 0 3 1 】

固体高グレードシリコンおよび純ゲルマニウムの組み合わせがFZに存在すると、次に工程96は、工程98において、より高いグレードのシリコンおよび添加ゲルマニウムのフローティング溶融ゾーンを使用し、工程100において、供給ロッドおよびゲルマニウムの混合物からFZ結晶を成長させることによって次にシリコン結晶を形成する。この点において、FZプロセスを通して所望の結晶特性を達成および維持するための定型手法が適用されうる。

## 【 0 0 3 2 】

図6は、太陽電池製作フロー130全体に統合することができる別のプロセスの新規の側面を概括的に表している。製作フロー130は、工程132においてMGシリコンを使用する工程を含み、当該MGシリコンは、UMGシリコンとなるようにある程度精製されてもよい。結果として得られるシリコンの品質は、依然として、低グレードシリコン134を生じる。したがって、シリコン品質134は、図1において説明されるような改質されていないシリコンと比較してはるかに低いコストに関係している。さらに、低グレードシリコンインゴット134は、改質されていないシリコンと比較して、より高い含有量の金属不純物および非金属不純物を含む。本開示は、結果として得られるインゴットの機械的特性および電気的特性を含む特性のさらなる向上のために、ガリウム136の所定の品質および量のさらなる追加または増大と併せて、ゲルマニウムの添加を含む。一例において、ガリウムは、0～10ppmwの範囲の濃度で添加される。シリコンとゲルマニウムおよびガリウムとの組み合わせは、インゴット形成工程138の初期の局面として、シリコン溶融物を形成するために加熱される。

## 【 0 0 3 3 】

図7は、インゴットBからのゲルマニウムドーピングされた一例の材料の機械的ウェハ強度を、インゴットAからのドーピングされていない参照材料と比較した実験の特徴的な結果110を示す。両方のインゴットについて、極めて同じタイプのUMG原料シリコンを選択し、同じ鑄造条件を適用し同じツールを用いて、連続して鑄造を行った。次に、各インゴットから、1セットの底部付近のウェハ（116および120）および1セットの上部付近のウェハ（118および122）を選択し、標準的な4直線曲げ試験（4-line bending test）において最

10

20

30

40

50

大外力 $F_{\max}$ と最大ウェハ変形 $l_{\max}$ の比率として測定された、機械的ウェハ強度を求めた。正規化されたウェハ強度（強度をウェハの厚さで除算）112は、一連番号114がそれぞれのインゴット内の元の場所を表す（番号が大きくなるほど、底部から上部へ）さまざまなウェハ群に対して与えられる。グラフから、ゲルマニウムドーピングされたインゴットBからのウェハが、参照インゴットAからのウェハより強度が高いことが分かった。ここに示す結果は、シリコンインゴットを形成する際にゲルマニウムを添加すると、他の方法で同様に形成されたシリコンインゴットからなるシリコンインゴットよりも強度特性が優れるという結論を支持する。

#### 【0034】

これらの結果は、ゲルマニウムドーピングされたシリコンインゴット由来の材料を用いることで達成されるその他の改良例を示している以下の表によって、さらに実証される。

#### 【0035】

（表）インゴットの歩留まり、キャリア寿命、および効率の向上

インゴットの歩留まりの増加	再結合寿命の増加	効率の向上
44.7%	20.7%	1.2%

#### 【0036】

表は、多結晶シリコンインゴットの形成に使用した中間グレード原料に関するデータについて報告したものである。上記のデータは、上述した改善された機械的特性に加えて、電気的材料特性の改善を示す。同表における電気的特性の改善値は、本開示による改良がなされていないシリコンと比較した、上記の態様において説明される増強されたシリコンにおける向上をパーセンテージとして示している。材料特性が改善されるため、このようなインゴットからのシリコンウェハ数および関連する太陽電池数におけるそれぞれの歩留まりが向上する。さらに、電気的特性が改善されることにより、結果的に得られる太陽電池の平均の歩留まりが向上する。

#### 【0037】

言い換えれば、本開示の教示によって、形成されるシリコンインゴットの材料特性が改善され、カスケード効果によって、太陽電池およびこのような太陽電池を使用したシステムの製造に関連する最終的なコストの削減が促される。すなわち、ゲルマニウムドーピングされたシリコン材料は、非ドーピングシリコン材料より優れた材料強度および柔軟性を備えるため、インゴットからウェハをスライスする機械的プロセスの際のウェハ破損が低減する可能性が高くなる。次に、ウェハがスライスされた後も、シリコンウェハの材料強度および柔軟性は持続し、このようなシリコンウェハがさらに太陽電池に形成されるため、太陽電池の耐久性が増す。さらに、このようにして結果的に得られる太陽電池は、太陽電池製造場所から太陽電池アレイとしての組み立て場所やこのような太陽電池アレイの分野における最終的な設置場所までの輸送時または設置時に、破損、亀裂、または破碎応力が生じにくくなる。最後に、現場での風化作用、熱的および環境的過渡現象が太陽電池に損傷を与えたり、そのほかの現象を引き起こしたりするため、このような太陽電池の耐久性や柔軟性が向上することで、太陽電池アレイの動作寿命がさらに向上し得る。

#### 【0038】

本開示の教示の実施によるシリコンウェハの歩留まりの向上、太陽電池の歩留まりの向上、太陽電池アレイの歩留まりの向上、および太陽電池アレイの機械的耐久性の向上により、太陽電池産業において著しく高い経済性が生じ得る。このような経済性により、太陽電池の発電コストが直接的および実質的に削減される。

#### 【0039】

上記の表が示すように、ゲルマニウムドーピングの例は、シリコン材料のそれぞれのキャリア寿命が向上するだけでなく、太陽電池全体の効率も向上する。例えば、上記の表において、20.7%の再結合寿命の向上が示され、1.2%の電池効率の向上が測定されている

10

20

30

40

50



ことが示されている。

【 0 0 4 0 】

図8はさらに、本開示において説明されるような、ゲルマニウム添加の結果としての、シリコン材料の電気的特性におけるさらなる改良を示している。図は、ウェハ識別番号に対する破壊電圧を示しており、小さいウェハ識別番号ほど、インゴットの底部に近い位置を示しており、大きいウェハ識別番号ほど、インゴットの上部に近い位置を示している。図から分かるように、参照インゴットデータ150は、本発明の態様に従って処理されたインゴット152よりも、一貫して低い破壊電圧を示している。

【 0 0 4 1 】

一例において、シリコンに添加するゲルマニウムの有効量の選択は、いくつかの潜在的に競合する因子に応じて変わる。例えば、強度および柔軟性などの機械的特性は、より多くのゲルマニウムを添加することによって増強されるが、ある濃度を超えて添加すると、シリコンカーバイドの形成など、望ましくない効果を生じ得る。したがって、例えば、5 ~ 50ppmwの範囲のゲルマニウムの濃度は、望ましくない効果を最小限に維持しつつ、増強された機械的強度および低い転位密度と共に、増強された電気的特性、例えば、低い光劣化および長い再結合寿命など、を提供する。一例において、ゲルマニウムの有効量は、0 ~ 20ppmwの範囲のゲルマニウム濃度を含む。一例において、ゲルマニウムの有効量は、30 ~ 60ppmwの範囲のゲルマニウム濃度を含む。

【 0 0 4 2 】

本開示のシリコン材料の改善は、結晶シリコンの格子構造に置換的にゲルマニウム原子が取り込まれることに関連して、圧縮格子歪みが増大することから得られ得る。このようなゲルマニウムの置換的取り込みは、シリコンウェハまたは太陽電池のある特定のバルク欠陥に付随する局所的な引っ張り応力を相殺し、本来の材料強度の制御の向上をもたらす。

【 0 0 4 3 】

経験的な結果によれば、十分量のゲルマニウムを含むシリコン材料は、材料強度の向上を示す。最良の実用範囲は、生成された材料の品質に依存する。ゲルマニウム濃度がわずかに高いと、単結晶シリコンは多結晶シリコンより良好に機能することが分かった。

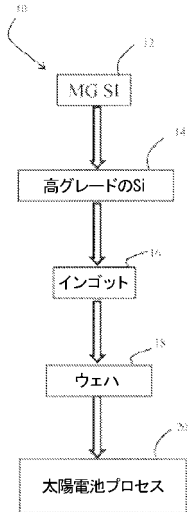
【 0 0 4 4 】

要約すると、開示された主題により、シリコン原料および所定量のゲルマニウムから溶融液を坩堝デバイス内で形成する工程の後、坩堝内でインゴットを形成するための方向性凝固、溶融物からのCZ結晶の引き上げ、またはFZ結晶の成長のいずれかが行われるシリコンインゴットまたは結晶の形成方法およびシステムが提供される。

【 0 0 4 5 】

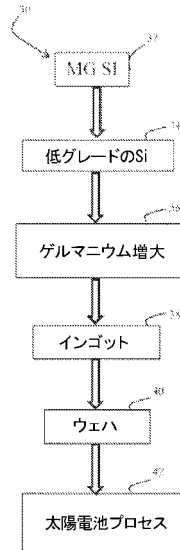
本明細書において、本開示の教示を取り入れたさまざまな態様を詳細に示し記載してきたが、当業者によれば、これらの教示を取り入れた多くの他の変更された態様を容易に考案できるであろう。したがって、好ましい態様の前述した記載は、当業者が、主張された主題を製造または使用することができるよう提供される。これらの態様のさまざまな修正は、当業者に容易に明らかであり、本明細書において規定された一般的な原理は、革新的な能力を用いなくても他の態様に応用され得る。このように、主張された主題は、本明細書に示す態様に限定されることを意図したものではなく、本明細書において開示された原理および新規の特徴と一致する最も広い範囲に従うものとする。

【図 1】

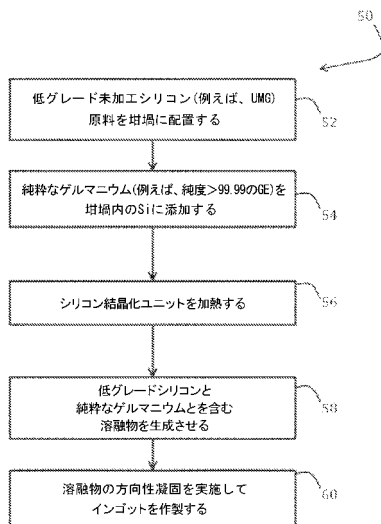


( 先行技術 )

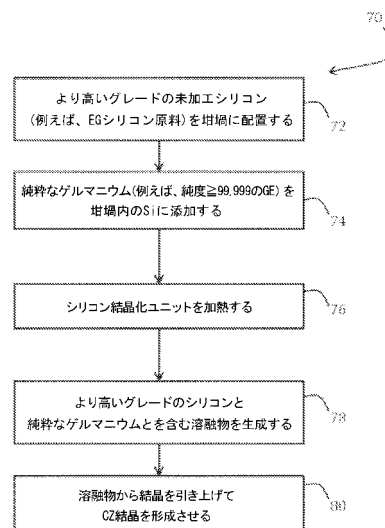
【図 2】



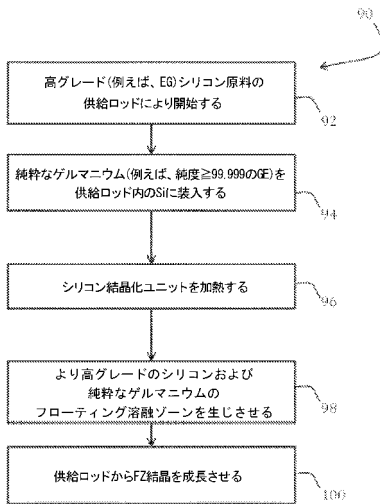
【図 3】



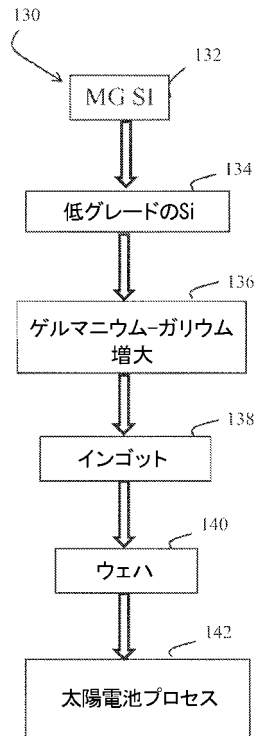
【図 4】



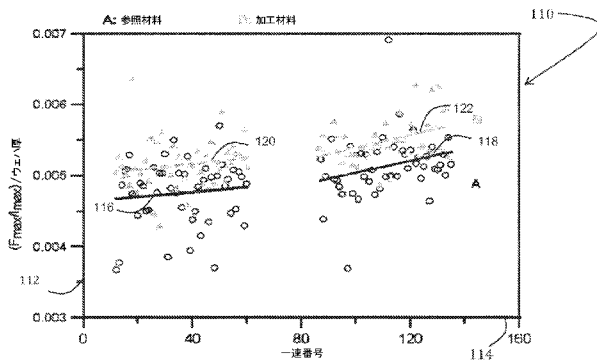
【図 5】



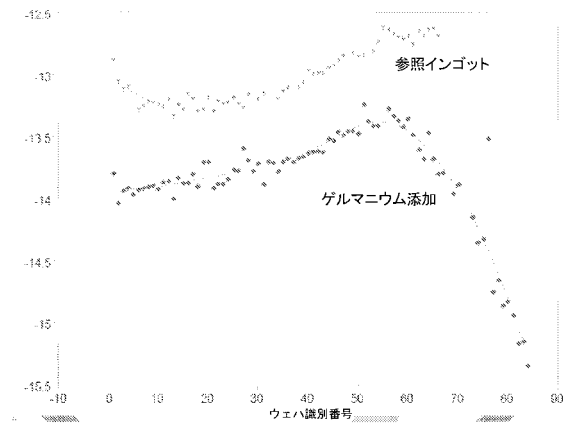
【図 6】



【図 7】



【図 8】



## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2011/062075

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C30B11/00 C30B11/04 C30B11/08 C30B13/00 C30B13/08  
 C30B13/10 C30B15/00 C30B15/02 C30B15/04 C30B29/06  
 C30B29/52

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)

C30B H01L

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

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

EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/005736 A2 (CALISOLAR INC [US]; KIRSCHT FRITZ [DE]; ABROSIMOVA VERA [RU]; HEUER MA) 14 January 2010 (2010-01-14) cited in the application paragraph [0015]; claims 1-8	1-8
X	----- CN 101 597 794 A (UNIV ZHEJIANG [CN]) 9 December 2009 (2009-12-09) table 1	1,9-12
X	----- CN 101 591 808 A (UNIV ZHEJIANG [CN]) 2 December 2009 (2009-12-02) example 3	1,2,11, 12
	----- -/--	

☒ 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 document 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.

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 January 2012

Date of mailing of the international search report

19/01/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel: (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoyer, Wolfgang

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2011/062075

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>MUKANNAN A ET AL: "High minority carrier lifetime in Ga-doped Czochralski-grown silicon by Ge codoping",  APPLIED PHYSICS LETTERS,  vol. 94, no. 7,  18 February 2009 (2009-02-18), pages  72102-1-72102-3, XP012119087,  AIP, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS,  MELVILLE, NY [US]  ISSN: 0003-6951, DOI: 10.1063/1.3085959  pages 072102-1, left-hand column  -----</p>	1,2,11, 12

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2011/062075

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2010005736	A2	14-01-2010	CN 102119444 A	06-07-2011
			EP 2304804 A2	06-04-2011
			JP 2011524849 A	08-09-2011
			KR 20110030555 A	23-03-2011
			US 2009308455 A1	17-12-2009
			WO 2010005736 A2	14-01-2010
-----				
CN 101597794	A	09-12-2009	NONE	
-----				
CN 101591808	A	02-12-2009	NONE	
-----				

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(74)代理人 100142929  
弁理士 井上 隆一

(74)代理人 100148699  
弁理士 佐藤 利光

(74)代理人 100128048  
弁理士 新見 浩一

(74)代理人 100129506  
弁理士 小林 智彦

(74)代理人 100130845  
弁理士 渡邊 伸一

(74)代理人 100114340  
弁理士 大関 雅人

(74)代理人 100114889  
弁理士 五十嵐 義弘

(74)代理人 100121072  
弁理士 川本 和弥

(72)発明者 キルシュト フリッツ ジー .  
ドイツ連邦共和国 ベルリン ヴェルニッツァー シュトラッセ 3 6

(72)発明者 ホイヤー マティアス  
ドイツ連邦共和国 ベルリン フラーミンクシュトラッセ 3 6

(72)発明者 カエス マルティン  
ドイツ連邦共和国 ベルリン シャイブラーシュトラッセ 2 0

(72)発明者 オウナジェラ カメル  
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 ベルモント クリッパー ドライブ 1 1 6

F ターム(参考) 4G072 AA02 BB12 GG03 HH01 JJ09 MM38 NN03 NN30 UU02  
4G077 AA02 AB01 BA04 CE03 CF10 EC04 EC07 HA01 HA12 PB05  
PB16  
5F151 AA02 AA03 BA14

【要約の続き】

