

(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  
2003年12月18日 (18.12.2003)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 03/105209 A1

(51)国際特許分類?: H01L 21/306, 31/04, 31/18

(21)国際出願番号: PCT/JP03/07176

(22)国際出願日: 2003年6月6日 (06.06.2003)

(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2002-165307 2002年6月6日 (06.06.2002) JP  
特願2003-4382 2003年1月10日 (10.01.2003) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 関西ティー・エル・オー株式会社 (KANSAI TECHNOLOGY LICENSING ORGANIZATION CO., LTD.)  
[JP/JP]; 〒600-8815 京都府 京都市下京区 中堂寺粟田町1番地 Kyoto (JP).

(72)発明者; および

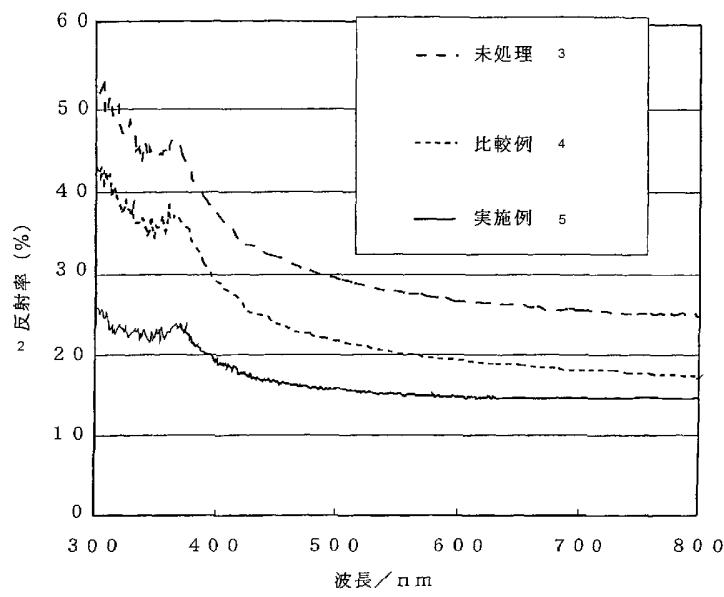
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 松村道雄 (MATSUMURA,Michio) [JP/JP]; 〒560-8531 大阪府 豊中市待兼山町1-3 大阪大学太陽エネルギー化学研究センター内 Osaka (JP). 八重真治 (YAE,Shinji) [JP/JP]; 〒671-2201 兵庫県 姫路市 書写2167 兵庫県立姫路工業大学大学院工学研究科内 Hyogo (JP). 松田均 (MATSUDA,Hitoshi) [JP/JP]; 〒671-2201 兵庫県 姫路市 書写2167 兵庫県立姫路工業大学大学院工学研究科内 Hyogo (JP). 辻埜和也 (TUJINO,Kazuya) [JP/JP]; 〒560-8531 大阪府 豊中市 待兼山町1-3 大阪大学太陽エネルギー化学研究センター内 Osaka (JP).

(74)代理人: 矢野正行 (YANO,Masayuki); 〒612-8450 京都府 京都市伏見区 竹田鳥羽殿町9番地 メモワールビル Kyoto (JP).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYCRYSTALLINE SILICON SUBSTRATE FOR SOLAR CELL

(54)発明の名称: 太陽電池用多結晶シリコン基板の製造方法



WO 03/105209 A1

(57) Abstract: A method for producing a polycrystalline silicon substrate which comprises a metal attachment step of attaching particles of a metal such as platinum or silver on the surface of a polycrystalline silicon substrate through electroless plating by the use of chloroplatinic acid or silver perchlorate, a hole boring step of etching the surface of the resulting substrate with hydrofluoric acid or hydrogen peroxide, and a removal step of removing a stain layer through immersing the substrate in an alkaline solution. The method allows the production of a polycrystalline silicon substrate for a solar cell exhibiting a low reflectance, at a low cost.

[続葉有]



(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 國際調査報告書

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約: 多結晶シリコン基板の表面に、塩化白金酸又は過塩素酸銀を用いることにより白金、銀等の金属の粒子を無電解メッキにて付着させる金属付着工程と、その基板の表面をフッ化水素酸又は過酸化水素を含む溶液でエッチングする穿孔工程と、次いで、基板をアルカリ液に浸すことによりステイン層を除去する除去工程を備えることを特徴とする。反射率の低い太陽電池用多結晶シリコン基板を安価に提供する。

- 1 -

## 明細書

### 太陽電池用多結晶シリコン基板の製造方法

#### 技術分野

5 この発明は、太陽電池用多結晶シリコン基板の製造方法に属し、特に光の反射率の低い多結晶シリコン基板を製造する方法に関する。

#### 背景技術

单結晶シリコンや多結晶シリコンなどを基板とする結晶系太陽電池は、  
10 アモルファス太陽電池に比べて高いエネルギー変換効率を有することは知られている。太陽電池において太陽光がシリコン基板に達した場合、基板内部に進入する光と基板表面で反射する光とに分かれる。このうち内部に进入する光のみが光起電力効果に寄与する。

そこで従来、結晶系太陽電池においては、基板の表面を選択エッチングして多数のピラミッドが連なった所謂テクスチャー形状とすることにより、エネルギー変換効率の向上が図られていた。これは、基板表面が平坦である場合と異なり、一旦はピラミッドの斜面で反射した光であっても隣のピラミッドの斜面が受光してそこでの屈折により入射させるという光閉じ込め効果を利用したものである。

20 このような基板表面のテクスチャー形状は、基板が单結晶シリコンからなる場合は一般に（100）の面方位をもった基板をアルカリ溶液で異方性エッティングすることにより形成される。また、基板が多結晶シリコンからなる場合は、面方位が結晶粒子ごとに様々であって異方性エッティングを行っても最適なピラミッドが連なったテクスチャー形状が得られないににくいことから、機械加工法、反応性イオンエッティング法（RIE 法）、等方性ウェットエッティングなどが採用される。機械加工法では、

- 2 -

多結晶シリコン基板の表面をダイサで機械的にV溝状に削り、その後に化学エッティングしてV字斜面を平滑化することによりテクスチャー形状を形成している。R I E法は、エッティング室内にSF<sub>6</sub>、CF<sub>4</sub>、Cl<sub>2</sub>などのガスを導入し、高周波電源によりグロー放電させることにより、工5 ッチングするものである。等方性ウェットエッティングは、硝酸とフッ酸を用いて化学的にエッティングするものである。

しかし、単結晶シリコン太陽電池は、単結晶シリコン自体が高価である。一方、多結晶シリコン基板において機械加工法では1枚ずつ切削する必要上、所望の多数の溝を形成するには時間がかかりすぎてコスト高10 となる。R I E法は、エッティング室に導入される上記のSF<sub>6</sub>、CF<sub>4</sub>、Cl<sub>2</sub>などのガスが腐食性であることから、これらに対して耐える材料で装置を構成しなければならず、結局コスト高となる。等方性ウェットエッティングでは、テクスチャー化された基板表面の反射率が20%と依然として高く、エネルギー変換効率に劣るうえ、エッティング液に硝酸を用15 いるので有害なNO<sub>x</sub>ガスが発生する。更に多結晶シリコン太陽電池のエネルギー変換効率が単結晶シリコン太陽電池のそれよりも低いという大きな問題は、上記いずれの法によっても解決されていない。

それ故、この発明の課題は、反射率の低い多結晶シリコン基板を安価に提供することにある。

20

### 発明の開示

その課題を解決するために、この発明の太陽電池用多結晶シリコン基板の製造方法は、

多結晶シリコン基板の表面に、金属の粒子を付着させる金属付着工程

25 と、

その基板の表面をフッ化水素酸及び過酸化水素のうちから選ばれる1

種以上を含む溶液でエッチングする穿孔工程とを備えることを特徴とする。

この方法によれば、基板表面に付着した金属粒子がプロトン及び過酸化水素の還元反応の触媒として働き、プロトン又は過酸化水素が速やかに電子を受け取る。それによって、基板内に正孔が残る。この正孔がシリコンの酸化及び液中への溶解を促進する。溶液がフッ化水素酸を含む場合は、シリコンの溶解が一層促進される。その結果、金属粒子の部分を頂点とする凸部と金属粒子間に形成される凹部からなるテクスチャー表面が得られる。金属粒子を小さいピッチで配置することは容易であるから、得られるテクスチャー表面は、凹凸間隔が狭く且つ凹部が深く、従って反射率の低いものとなる。

この発明の方法は、前記穿孔工程に次いで、基板をアルカリ液に浸すことによりステイン層を除去する除去工程を更に備えると好ましい。穿孔工程直後の基板表面には通常、サブミクロンオーダーの微細な孔からなるステイン層が存在し、この層がその後の p n 接合層の形成に不利となるからである。

更に、前記金属粒子を付着させる手段が無電解メッキであると格別高価な装置を必要としないので好ましい。

前記金属としては、白金、パラジウム、金、銀などが挙げられる。そのうち塩化白金酸に由来する白金及び塩化パラジウム酸に由来するパラジウムは、塩化白金酸や塩化パラジウム酸がフッ酸と安定して共存するので好ましい。銀は、貴金属中では安価であり、しかも硝酸等により容易に除去されて再利用可能であるので、製造コストを低くすることができる点で好ましい。また、銀が過塩素酸銀や硝酸銀などの水溶性の銀塩に由来すると、取扱いや付着工程後の洗浄が容易であるので好ましい。特に好ましいのは過塩素酸銀である。

- 4 -

無電解メッキのメッキ浴がフッ酸溶液であるときは、前記穿孔工程におけるフッ酸濃度がメッキ浴のフッ酸溶液のフッ酸濃度よりも高いと好ましい。メッキ浴中のフッ酸が単に基板表面のシリコン酸化膜を除去し金属粒子を付着させるためであるのに対し、穿孔工程のフッ酸は基板の  
5 深さ方向に浸食する必要があるからである。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、実施例 1 の方法に従ってテクスチャー化された基板の表面 S E M 写真である。図 2 は、実施例 2 の方法に従ってテクスチャー化された基板の表面 S E M 写真である。図 3 は、比較例の方法に従ってテクスチャー化された基板の表面 S E M 写真である。図 4 は、実施例 1 、比較例及び未処理の基板の表面の反射率を測定した結果を示すグラフである。図 5 は、実施例 2 、比較例及び未処理基板の表面の反射率を測定した結果を示すグラフである。  
15

15

#### 発明を実施するための最良の形態

##### [実施例 1 ]

下記の順序でシリコン基板の表面をテクスチャー化した。

(A 1) シリコン基板の準備：ホウ素ドープされた p 型多結晶シリコ  
20 ヌ基板であって、平均厚さ 3 5 0  $\mu\text{m}$  に薄切りされたものを準備した。比抵抗は 0 . 5 ~ 3  $\Omega\text{cm}$  であった。

(A 2) 前洗浄：上記基板をアセトン中で 5 分間超音波洗浄した後、純水で洗浄した。

(A 3) 金属粒子付着：洗浄後の基板を 1 2 % フッ酸に 2 分間浸し、  
25 純水で洗浄した。その後、塩化白金酸 1 m M とフッ酸 1 5 m M との混合溶液に 4 0 °C で 2 分間浸し、再び純水で洗浄した。

- 5 -

(A 4) 穿孔：次いで、基板を 25℃ の 12% フッ酸に 24 時間浸した。

(A 5) ステイン層除去：基板を純水で洗浄した後、表面の純水を窒素ガンで吹き飛ばし、続いて 5% アンモニア水に 1 分間浸した。最後に  
5 純水で洗浄し、表面の純水を窒素ガンで吹き飛ばした。

### [実施例 2]

下記の順序でシリコン基板の表面をテクスチャー化した。

(B 1) シリコン基板の準備：実施例 1 と同形同質の多結晶シリコン  
10 基板を準備した。

(B 2) 損傷の修復：薄切り時に上記基板が受けた損傷を、表面から  
10 μm 程度アルカリエッティングすることにより修復した。

(B 3) 前洗浄：基板を 96% 硫酸と 30% 過酸化水素との 1 対 1 混合水溶液に 10 分間浸すことにより、洗浄した。

15 (B 4) 酸化膜除去：基板を 2% フッ化水素酸水溶液に 1 分浸すことにより、前洗浄時に生成した酸化膜を除去した。

(B 5) 金属粒子付着：基板を、 $10^{-4}$  M の過塩素酸銀 AgClO<sub>4</sub> と  
10<sup>-3</sup> M の水酸化ナトリウム NaOH を含む水溶液に 20 ~ 30℃ で 1  
0 分浸すことにより、基板表面に銀粒子を析出させた。その後、純水で  
20 洗浄した。

(B 6) 穿孔：基板を 10% フッ化水素酸と 30% 過酸化水素との 1  
0 対 1 混合水溶液に 20 ~ 30℃ で 5 分浸した。

(B 7) ステイン層除去：基板を 1% 水酸化ナトリウム NaOH 水溶液に 20 ~ 30℃ で 10 分浸し、水洗した。

25 (B 8) 銀除去：基板を 60% 硝酸に 5 分浸し、水洗した。

(B 9) 酸化膜除去：基板を 10% フッ化水素酸水溶液に 1 分浸すこ

- 6 -

とにより、銀除去時に生成した酸化膜を除去した。最後に純水で洗浄し、表面の純水を窒素ガンで吹き飛ばした。

#### [比較例]

5 実施例 2 における (B 3) ~ (B 9) の工程に代えて次の (R 1) ~ (R 3) の工程を順に実行した以外は、実施例 2 と同様にシリコン基板を処理した。

(R 1) 前洗浄：上記基板をアセトン中で 5 分間超音波洗浄した後、純水で洗浄した。

10 (R 2) 等方性エッティング：基板を 50 % フッ酸と 69 % 硝酸と純水との（体積比 20 : 1 : 10）混合溶液に 20 ~ 30 ℃ で 420 秒間浸した。

(R 3) ステイン層除去：基板を純水で洗浄した後、表面の純水を窒素ガンで吹き飛ばし、続いて 5 % アンモニア水に 1 分間浸した。最後に 15 純水で洗浄し、表面の純水を窒素ガンで吹き飛ばした。

#### [評価]

テクスチャー化された基板の表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で撮影したところ、図 1、図 2 及び図 3 のようになっていた。各々実施例 1、  
20 実施例 2 及び比較例に従ってテクスチャー化された基板の表面写真であり、いずれも白い部分が凸部、黒い部分が凹部を示す。図 1 及び 2 に見られるように、実施例 1 及び 2 では凸部が切り立つように尖り、凹部が深いテクスチャー表面が形成されていた。また、凹部の直径は実施例 1 の場合 1 ~ 2 μm 程度、実施例 2 の場合 0.5 μm 程度であった。これ 25 に対して、比較例では図 3 に見られるように凸部が滑らかで凹部が浅かく、しかも凹部の直径が 10 μm 程度であった。

- 7 -

テクスチャー化された基板について、紫外可視分光光度計（島津製作所製 UV-2500PC）と反射スペクトル測定用の積分球を用いて 300 nm から 800 nm の波長における反射率を測定した。対照として上記実施例 1 における工程（A1）から後の工程を経ていない未処理の 5 基板についても同様に測定した。実施例 1、比較例及び未処理基板の測定結果を図 4 に、また実施例 2、比較例及び未処理基板の測定結果を図 5 に示す。尚、図 5においては太実線が実施例 2、細実線が比較例、点線が対照である。図 4 及び 5 に見られるように、実施例 1 又は 2 に従つてテクスチャー化することにより、未処理基板よりは勿論、比較例よりも反射率が著しく低下した。

### 産業上の利用可能性

この発明によれば、多結晶シリコン基板の表面を安価に且つ容易に最適にテクスチャー化することができるので、太陽電池製造に有利である。

## 請求の範囲

1. 多結晶シリコン基板の表面に、金属の粒子を付着させる金属付着工程と、

5 その基板の表面をフッ化水素酸及び過酸化水素のうちから選ばれる1種以上を含む溶液でエッチングする穿孔工程とを備えることを特徴とする太陽電池用多結晶シリコン基板の製造方法。

2. 前記穿孔工程に次いで、基板をアルカリ液に浸すことによりスティン層を除去する除去工程を更に備える請求項1に記載の方法。

10 3. 前記金属粒子を付着させる手段が無電解メッキである請求項1に記載の方法。

4. 前記金属が、白金、パラジウム、金及び銀のうちから選ばれる1種以上である請求項1に記載の方法。

5. 前記溶液が過酸化水素を含み、金属が白金又はパラジウムである  
15 請求項1に記載の方法。

6. 前記白金及びパラジウムが各々塩化白金酸及び塩化パラジウム酸に由来する請求項5に記載の方法。

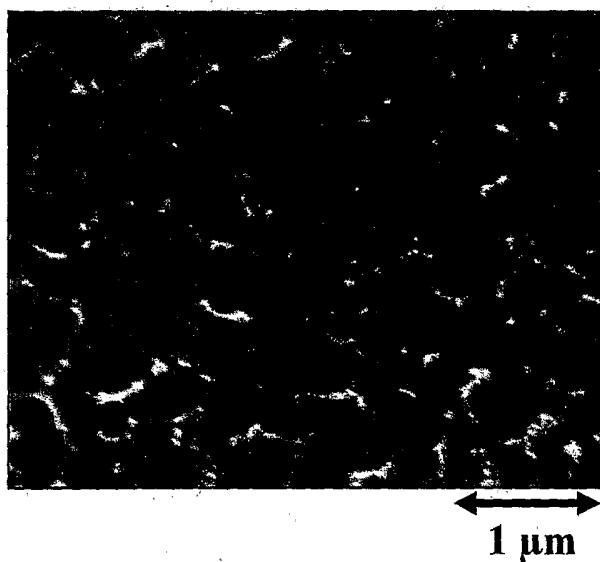
7. 前記溶液がフッ化水素酸を含み、金属が銀である請求項1に記載の方法。

20 8. 前記銀が水溶性の銀塩に由来する請求項7に記載の方法。

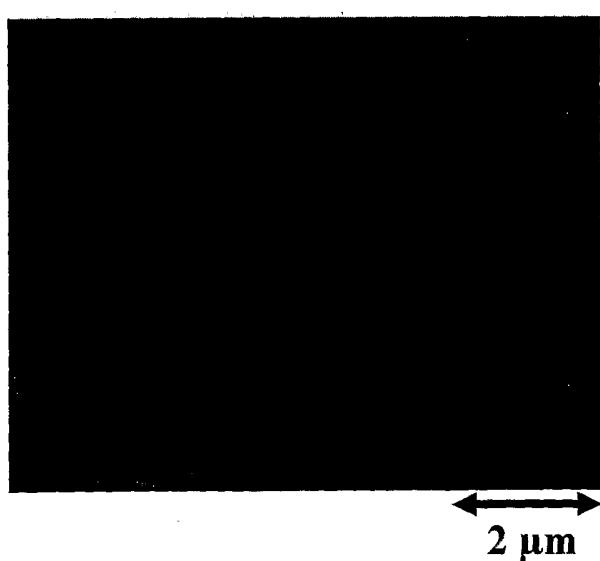
9. 前記溶液が過酸化水素とフッ化水素酸との混合溶液である請求項1に記載の方法。

- 1/4 -

第 1 図

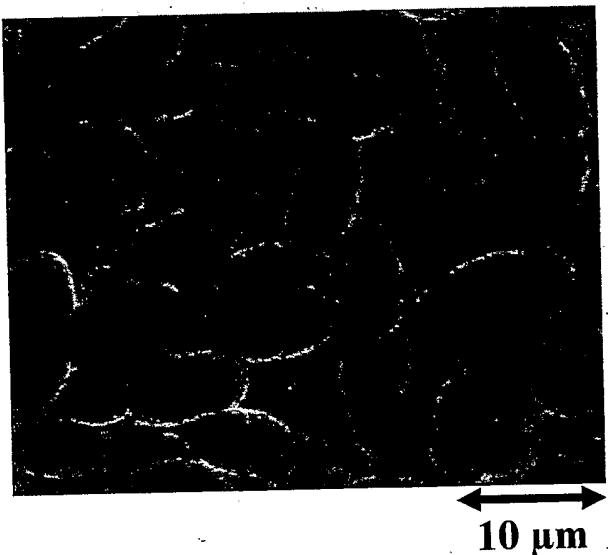


第 2 図



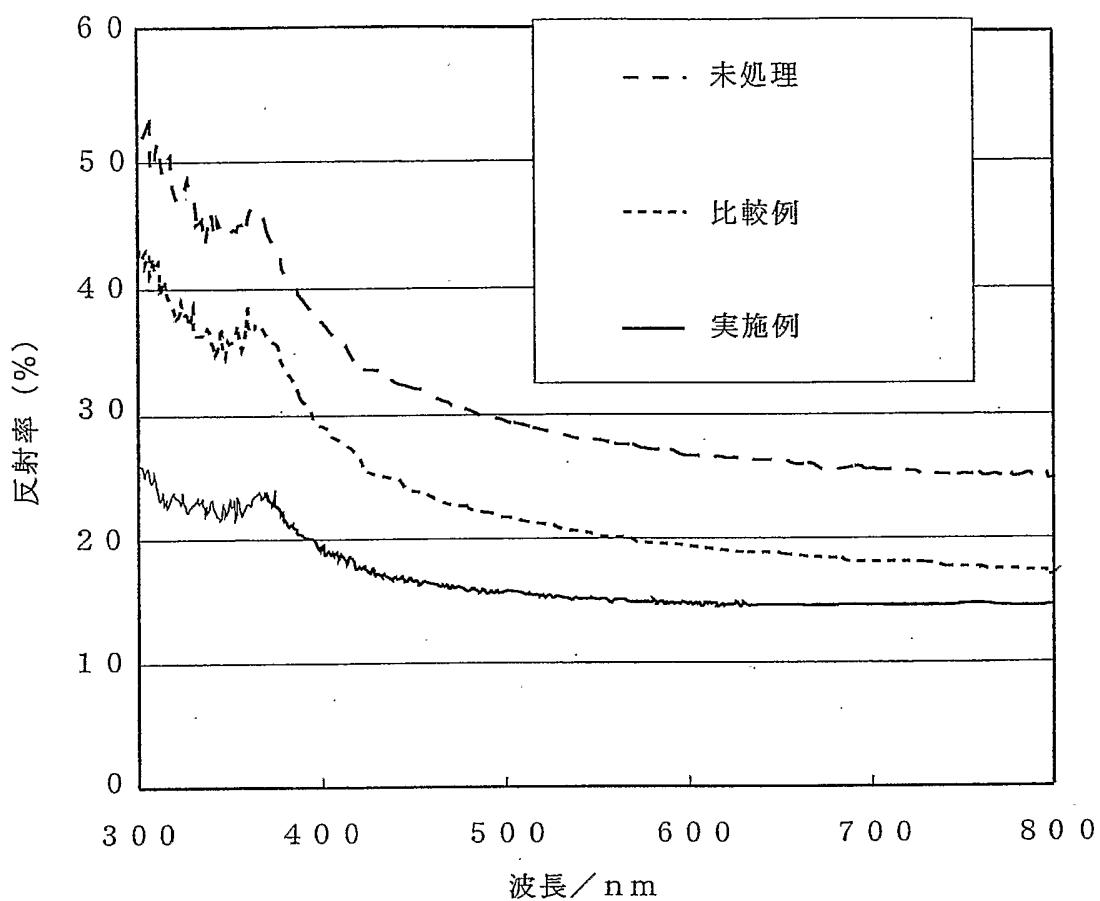
- 2 / 4 -

第 3 図



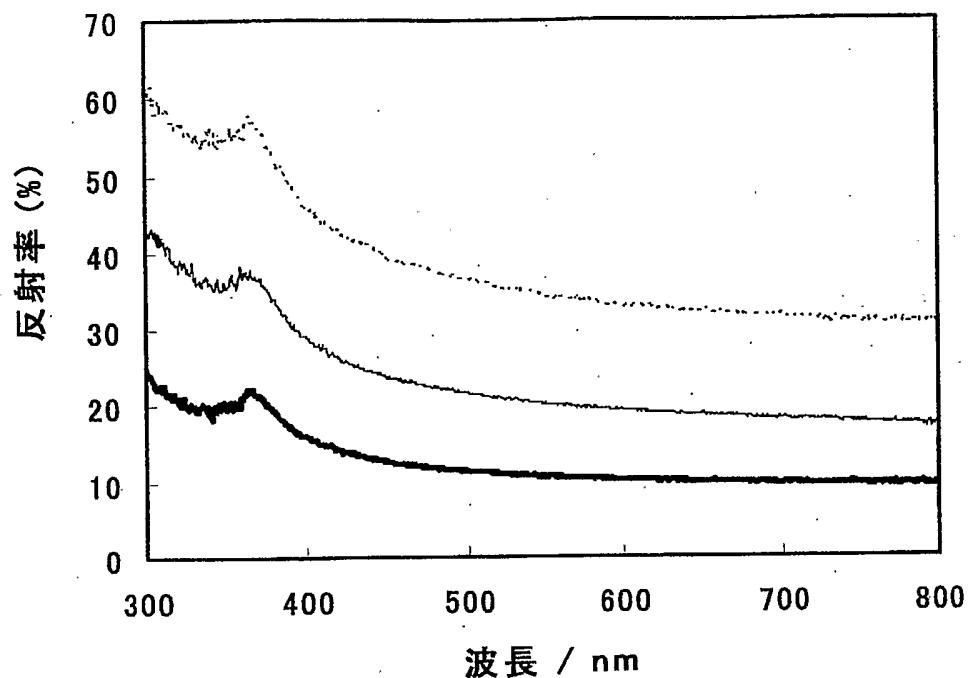
- 3 / 4 -

第 4 図



- 4 / 4 -

第 5 図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07176

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/306, 31/04, 31/18

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)  
Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/306, 21/3063, 21/308, 31/04, 31/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

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.
P,A	EP 1231649 A2 (EBARA CORP.), 14 August, 2002 (14.08.02), Full text & JP 2002-314110 A Full text & US 2002/104562 A1	1-9
P,A	JP 2002-334856 A (Sumitomo Heavy Industries, Ltd.), 22 November, 2002 (22.11.02), Full text (Family: none)	1-9
A	JP 2000-195835 A (Toshiba Corp.), 14 July, 2000 (14.07.00), Full text (Family: none)	1-9

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 "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search 26 August, 2003 (26.08.03)	Date of mailing of the international search report 09 September, 2003 (09.09.03)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C17 H01L 21/306, 31/04, 31/18

## 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. C17 H01L 21/306, 21/3063, 21/308, 31/04, 31/18

## 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 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003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 請求の範囲の番号
P, A	E P 1 2 3 1 6 4 9 A 2 (EBARA CORP.) 2002. 08. 14, 全文 & J P 2002-314110 A, 全文 & U S 2002/104562 A 1	1-9
P, A	J P 2002-334856 A (住友重機械工業株式会社) 2002. 11. 22, 全文 (ファミリーなし)	1-9
A	J P 2000-195835 A (株式会社東芝) 2000. 07. 14, 全文 (ファミリーなし)	1-9

 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

「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

「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

「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)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「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

「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

「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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 26. 08. 03	国際調査報告の発送日 <b>09.09.03</b>
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 酒井 英夫 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3469 4R 9631