

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-18513

(P2010-18513A)

(43) 公開日 平成22年1月28日(2010.1.28)

(51) Int.Cl.
C O 1 B 33/037 (2006.01)F I
C O 1 B 33/037テーマコード (参考)
4 G O 7 2

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L 外国語出願 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2009-160416 (P2009-160416)	(71) 出願人	508358737
(22) 出願日	平成21年7月7日(2009.7.7)		コミサリア ア レネルジィ アトミック
(31) 優先権主張番号	0803904		COMMISSARIAT A L' EN
(32) 優先日	平成20年7月9日(2008.7.9)		ERGIE ATOMIQUE
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		フランス国 75015 パリ パティメ
			ン “ル ポナーン デ” リュ ルブラ
			ン 25
			25 rue Leblanc, Bat
			iment Le Ponant D,
			75015 Paris, France
		(74) 代理人	110000796
			特許業務法人三枝国際特許事務所
		(72) 発明者	セバスチャン デュボワ
			フランス国 74950 シオンジエ ル
			デュ バージー 40
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶性シリコン基板の精製方法および太陽電池の製造プロセス

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】太陽電池製作のために、結晶性シリコン基板の精製方法および製造プロセスを軽減する方法を提供する。

【解決手段】結晶性シリコン基板の精製方法は、外部ゲッタリングにより不純物を抽出するステップを含み、外部ゲッタリングにより不純物を抽出する前記ステップの前に、少なくとも1回の、750 から1000 までの間の温度で、1秒から10分までの間の時間、基板を急速にアニーリングするステップを含む方式。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

外部ゲッタリングにより不純物を抽出するステップを含む方式の結晶性シリコン基板の精製方法であって、該外部ゲッタリングにより不純物を抽出する前記ステップの前に、750 から 1000 までの間の温度で、1 秒から 10 分までの間の時間、基板を加熱する少なくとも 1 つのステップ、それに続き室温にまで基板を冷却するステップを含む、精製方法。

【請求項 2】

外部ゲッタリングにより不純物を抽出するステップがリン拡散ステップである、請求項 1 に記載の結晶性シリコン基板の精製方法。

10

【請求項 3】

単一の温度での単一の加熱ステップ、それに続き室温にまで基板を冷却するステップを含む、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

異なる温度で、同じかまたは異なる時間で、少なくとも 2 つの加熱ステップ、それに続き室温にまで基板を冷却するステップを含む、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 5】

800 と 850 の間で、1 ~ 20 秒間の加熱ステップ、および 850 と 920 の間で、1 ~ 20 秒間の加熱ステップ、それに続き室温にまで基板を冷却するステップを含む、請求項 1 または 2 または 4 に記載の方法。

20

【請求項 6】

結晶性シリコン基板の表面をテクスチャー化するステップを含む方式の太陽電池の製造プロセスであって、請求項 1 から 5 までのいずれか一項に記載の方法による、基板を構成している結晶性シリコンの精製をさらに含む、製造プロセス。

【請求項 7】

請求項 1 から 5 までのいずれか一項に記載の方法による、結晶性シリコンの精製ステップが、結晶性シリコン基板の表面をテクスチャー化するステップの前に実行される、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

請求項 1 から 5 までのいずれか一項に記載の方法による、結晶性シリコンの精製ステップが、結晶性シリコン基板の表面をテクスチャー化するステップの後に実行される、請求項 6 に記載の結晶性シリコンで作られる太陽電池の製造プロセス。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、結晶性シリコン基板の精製方法および太陽電池の製造プロセスに関する。

【背景技術】

【0002】

現在、太陽電池の製造のために、「低コスト」のシリコン基板、すなわち、不純物、とりわけ金属不純物を高濃度に含有するシリコンで作製された基板の使用に多くの研究が集中している。この低コストのシリコンは、単結晶シリコン、または多結晶シリコン、すなわち、サイズが 1 mm^2 から数 cm^2 の結晶粒を有するシリコン、のいずれでもよいが、柱状成長で製造され、以後一般には結晶性シリコンと呼ぶが、Fe、Cr、Cuなどの金属不純物を、エレクトロニクス等級の結晶性シリコン中よりも、一般により高濃度で含有する。

40

【0003】

これらの金属不純物は、シリコン中に固溶体でおよび / または析出物の形態で存在する。

【0004】

多結晶シリコン中では、析出物は、一般に、拡張結晶欠陥（転位、粒界、双晶）に沿っ

50

て位置している。金属不純物は、シリコン中の自由電荷に対しては非常に有害な再結合中心である。したがって、これらが存在すると電荷キャリアの寿命、および、ひいては太陽電池のエネルギー変換効率に影響を与える。

【0005】

それゆえ、こうした新しい結晶性シリコン源を用いて許容し得るエネルギー変換効率の維持を望むならば、太陽電池の製造プロセスの間に、可能な限り太陽電池の性能への影響を制限するように、デバイスの体積から不純物を抽出することが必要となる。

【0006】

この目的のために、従来技術で提案されている1つの解決策は、外部ゲッタリングによりこれらの不純物を抽出することである。この方法の目的は、シリコン基板の体積から金属不純物を移動させることにより、前記基板の表面にそれら不純物を局限させ、この基板から製造された太陽電池の動作に、影響を与え得ないようにすることである。

10

【0007】

外部ゲッタリングによるこの不純物抽出法の有効性は、具体的には、「Mechanisms and computer modeling of transition element gettering in silicon」、Schroterら、Solar Energy Materials and Solar Cells、72巻、(2002)、299～313頁に記載されている。

【0008】

外部ゲッタリングによる不純物抽出の特に使われている方法は、リン拡散であり、この方法は、金属不純物の抽出を可能にするだけでなく、太陽電池のp-n接合の形成において必要なステップでもある。

20

【0009】

リン拡散は、それゆえ、太陽電池の製作において非常に広汎に使用されている。しかし、外部ゲッタリング、特にリン拡散による不純物抽出は、特に、金属不純物が急速に拡散する場合には、初期に固溶体の形態にある金属不純物を効果的に抽出するのを確かに可能とするが、対照的に、初期に析出物として存在する金属原子を抽出するには、この抽出ステップはそれほど効果的ではないことが判っている。ところで、こうした析出物は、拡張結晶欠陥の電気的特性を変化させ、その上、標準の太陽電池製作プロセスにおいて、金属接点の固定に必要な急速アニーリングの間に、これらの析出物は安定ではなく、金属不純物を固溶体に戻し、それにより電荷キャリアの全体としての寿命を大きく減少させ、その結果太陽電池の性能を低下させる。

30

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】「Mechanisms and computer modeling of transition element gettering in silicon」、Schroterら、Solar Energy Materials and Solar Cells、72巻、(2002)、299～313頁

【非特許文献2】Stevensonら、Appl. Phys. Lett. 26巻、190頁(1955)

40

【非特許文献3】Sintonら、Appl. Phys. Lett. 69巻、2510頁(1996)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、特に、太陽電池製作のために、結晶性シリコン基板の精製のための従来技術の方法の欠点を軽減することである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

50

この目的のために、本発明は、外部ゲッタリングにより不純物を抽出するステップを含む方式の結晶性シリコン基板の精製方法であって、外部ゲッタリングにより不純物を抽出する前記ステップの前に、750 から1000 までの間の温度で、1秒から10分までの間の時間、基板を加熱する少なくとも1つのステップ、それに続き室温にまで基板を冷却するステップを含む、精製方法を提供する。

【0013】

好ましくは、外部ゲッタリングにより不純物を抽出するステップは、リン拡散ステップである。

【0014】

第1の好ましい実施形態では、本発明の精製方法は、単一の温度での単一の加熱ステップ、それに続き室温にまで基板を冷却するステップを含む。

10

【0015】

第2の好ましい実施形態では、本発明の精製方法は、異なる温度で、同じかまたは異なる時間で、少なくとも2つの加熱ステップ、それに続き室温にまで基板を冷却するステップを含む。

【0016】

この場合、本発明の精製方法は、好ましくは、800 と850 の間で、1～20秒間の加熱ステップ、および885 で、1～20秒間の加熱ステップ、それに続き室温にまで基板を冷却するステップを含む。

【0017】

20

本発明は、結晶性シリコン基板の表面をテクスチャー化するステップを含む方式の太陽電池の製造プロセスであって、本発明の精製方法による、基板を構成している結晶性シリコンの精製をさらに含む、製造プロセスも提供する。

【0018】

本発明による太陽電池を製造する方法の第1の好ましい実施形態では、本発明の方法による結晶性シリコンの精製は、結晶性シリコン基板の表面をテクスチャー化するステップの前に実行される。

【0019】

本発明の太陽電池を製造する方法の第2の好ましい実施形態では、本発明の精製方法による基板を構成している結晶性シリコンの精製は、結晶性シリコン基板の表面をテクスチャー化するステップの後に実行される。

30

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下の説明的な記述を読むと、本発明をよりよく理解できるし、本発明の他の特徴および利点がよりはっきりと明瞭になるう。

【0021】

現時点では、p型の太陽電池の工業生産に使用されている標準的方法は、以下の逐次的なステップを含む：

a) 反射率を低下させ、光閉じ込めが得られるように、一般的には、KOHの固溶体で処理することにより、結晶性シリコン基板の表面をテクスチャー化するステップ；

40

b) p - n接合を創製するように、リン拡散により n^+ 層を形成するステップ；

c) 反射防止層を創製し、前面を不動態化し、さらに基板の体積を不動態化するための水素貯蔵体として働くように、水素化窒化珪素SiN - Hの層を、PECVD（プラズマエンハンスド化学気相成長法）により堆積するステップ；

d) 接点は、一般には、前面では銀で、裏面ではアルミニウムで作られるが、スクリーン印刷でこうした接点を付着させるステップ；

e) シリコン中に接点を固定するために、赤外ランプ炉中で接点をアニーリングするステップ。

【0022】

「基板の1（または複数）面のテクスチャー化」という表現、または「テクスチャー化

50

」という語は、本発明の文脈の中では、該表面に、連続したへこみおよび突起をつくることを意味すると理解される。

【0023】

裏面の Al - Si 接点是不純物を捕獲し、BSF (裏面電界)、すなわち、電池の裏面上で少数のキャリアを反発する電界として働く、 p^+ ゾーンが創製される。このステップの間に、SiN - Hの層から水素が移動し、それによって、基板体積中の不純物が不動態化され、

f) 例えば、レーザーもしくはプラズマで、または他にはカプセル化もしくは任意の他のエッチング手段で、接合を開くステップ

となる。

10

【0024】

この方法を多少なりとも変化させることなく、 n 型の太陽電池を得ることもまた可能である。この場合は、電池の裏面のアルミニウムをドーブした p^+ のゾーンは、 $n - p^+$ 接合を創製するように働く。前面上のリン拡散で得られた n^+ ゾーンは、正孔リペラー (FSF (前面電界) 効果) として働く。

【0025】

リン拡散により n^+ 層を形成するステップb)は、 $p - n$ 接合を形成するために必要であるだけでなく、金属不純物を抽出するための外部ゲッタリング効果を展開する。

【0026】

リン拡散は、例えば、 $POCl_3$ 、 PBr_3 、 PH_3 、または P_2O_5 のフラックスによって実施することができる。この拡散は、2つのステップで行われる。第1のステップは、800 と 900 の間の温度で (10分と30分の間の時間で)、好ましくは、液体状の $POCl_3$ を含む容器の中に酸素 / 窒素の気流をバブリングして、シリコンの表面上にリンが高度にドーブされた酸化物を創製することにある。第2のステップは、800 と 900 の間の温度で (30秒と10分の間の時間で)、酸化物からシリコン中へリンを拡散させることにある。拡散は、スピンオン技法、または噴霧によっても実施できる。スピンオン技法は、ウェハの表面上に遠心法でドーパントの固溶体を付着させるステップからなる。付着の後、およそ170 でアニーリングして溶媒を蒸発させる。拡散ステップは、従来型のチューブ炉またはトンネル炉中で実施し得る。

20

【0027】

リン拡散の間に、不純物は、析出物または置換サイトから抽出され、電池のすべての表面上に位置する捕獲ゾーンまたはサイトへの、格子間位置にあるこれらの不純物の急速な拡散が起こる。次いで、不純物がこの捕獲ゾーンまたはサイトに捕獲される。捕獲ゾーンまたはサイトに到達する不純物は、2つの異なる機構によって、固定化が可能となるに違いないので、このステップは極めて重要である。こうした機構は、第1に、過飽和の不純物の緩和 (析出) であり、第2に、不純物の限定的溶解度の結晶を介した意図的变化の結果として起こる、不純物の偏析である。

30

【0028】

さらに、リン拡散は、特に、金属不純物が急速に拡散する場合には、初期に固溶体の状態にある金属不純物を効果的に抽出するのを確かに可能とするが、このステップは、初期に析出物の形態の金属原子を抽出するには、それほど効果的ではないことが判っている。ところで、こうした析出物は、拡張結晶欠陥の電気的特性を劣化させる。さらに、現在使用されている太陽電池の製作方法においては、リン拡散のステップb)の後、スクリーン印刷で付着させた接点上で実施されるアニーリングステップe)が続く。このステップは、およそ800 ~ 900 の温度で行われ、このステップの間に、初期に析出物の形態であった金属不純物は、固溶体に戻る。固溶体に戻ったこれらの金属不純物は、電荷キャリアの全体としての寿命を大きく減少させ、それにより太陽電池の性能を低下させる。

40

【0029】

しかし、急速高温アニーリング操作を、太陽電池の製造に用いられる結晶性シリコン基板上で、リン拡散の前に実施すれば、初期には析出物形態の金属不純物は、固溶体になる

50

ことが今や見出された。このことは、外部ゲッタリングにより金属不純物を抽出するステップにおいて、金属不純物が効果的に長期にわたり抽出されるのを可能にする。したがって、金属不純物が容易に析出する拡張結晶欠陥は、より再結合し難くなり、その上、材料は、デバイスの製作プロセス中、特に、任意の高速アニーリング操作中に、電氣的により安定になるう。

【0030】

急速アニーリングステップは、シリコン基板加工の当業者には公知のように、シリコン基板が、非常に急速に、すなわち数秒から数分の範囲の時間で、最高1200 までの高温に加熱され、その後ヒートショックによる破壊を防止するために徐冷されるステップである。

10

【0031】

この急速アニーリングステップは、「外部予備ゲッタリング」とも本明細書では呼ぶが、一般に、静的または動的ランプ炉中で行われる。この急速アニーリングは、空气中、またはアルゴン、ヘリウムなどの気流など、非酸化的な雰囲気中で実施されてもよい。

【0032】

本発明においては、急速アニーリングステップ中に、シリコン基板は、750 と1000 の間の温度に、1秒から10分までの間の時間で加熱されねばならない。

【0033】

好ましくは、この温度は、800 から950 までの間である。急速アニーリングは、所望の温度での単回保持、または種々の温度での一連の保持、前記温度保持に続く室温にまでの冷却からなり得る。好ましくは、急速アニーリングステップは、連続する2回の温度保持からなり、最初の保持は、800 と850 の間の温度で1~20秒間実施され、2回目の保持は、850 と920 の間の温度で1~20秒間実施される。

20

【0034】

この急速アニーリングステップの後、加熱源を切断した後に、自然冷却による、またはそれ以外の強制冷却、例えば、基板上に室温の空気流を吹き付けることによる冷却ステップが行われる。

【0035】

冷却が強制冷却の場合、基板の冷却速度は、好ましくは、3 /秒より大きくなければならない。

30

【0036】

本発明をよりよく理解するために、単に例示的で非制限的な実施例として、いくつかの実施形態を以下に記載する。

【0037】

シリコンウェハの調製

P o l i x (登録商標)結晶化方法により得た、ボロンをドーブした多結晶性シリコンの同じインゴットから、2枚のシリコンウェハを切り出した。このシリコンインゴットは、0.5と20hms .cmの間の抵抗率を有した。ウェハは正方形で、面積は225cm²であった。結晶粒サイズは、数mm²から数cm²の間で変化した。

40

【0038】

比較例

上で得たウェハの1枚上で、単純なリン拡散処理を実施した。このリン拡散処理は以下の通りであった。：ウェハを、石英の容器中で垂直に保ち、その容器それ自体は、同様に石英製であるチューブ炉中に設置した。炉の温度を870 に制御し、チューブ内は気圧の低い状態(300mbar)に保った。

【0039】

P O C l₃を含む窒素キャリアガス流を、この温度と圧力のもとで、18分間で注入した。P₂O₅のリンガラスがウェハの上に蒸着された。

【0040】

接合の深さは、温度とサイクルの継続時間に依存し、リン原子が、このリンガラスから

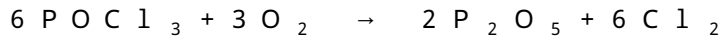
50

シリコンマトリックスを通して拡散した。

【0041】

起こった化学反応は以下のものであった。

【0042】



このリン拡散ステップの後、 n^+ 拡散層を化学エッチング（ $\text{HF} / \text{CH}_3\text{COOH} / \text{HNO}_3$ 混合物を用いる）によりエッチングした。このエッチングは、また、表面を化学的に研磨した。次いで、表面を、窒化珪素膜の PECVD 堆積により電氣的に不動態化した。次いで、Stevensonら、Appl. Phys. Lett. 26 巻、190 頁（1955）に記載されている、 μ 波 PCD（光導電減衰）法により、または、Sintonら、Appl. Phys. Lett. 69 巻、2510 頁（1996）に記載されている、IC-QSSPC（誘導結合 - 準定常状態光導電率減衰）法により、体積寿命を測定した。

10

【0043】

リン拡散処理を行っただけのこのシリコンウェハの電荷キャリア寿命は、125 μ 秒であった。

【0044】

本発明による実施例

調製された第2のシリコンウェハに対して、急速アニーリングステップ、すなわち、以下の2回の温度保持を有する加熱処理を、リン拡散ステップの前に実施すること以外は上記の比較例のウェハと同じ処理を施した。

20

【0045】

- 第1の保持を830 で15秒間、および
- 第2の保持を885 で15秒間。

【0046】

830 および885 への昇温速度は、30 / 秒であった。

【0047】

加熱は、ランプ炉の中で実施した。

【0048】

冷却ステップのために、ランプ炉は切断され、シリコンウェハにブロワを用いて強制冷却を施した。

30

【0049】

急速アニーリングステップは、空気中で実施した。

【0050】

次いで、ウェハを、標準的な方法で、リン拡散を用いる不純物抽出ステップにかけた。

【0051】

本発明の方法で精製した、このシリコンウェハの電荷キャリア寿命は、156 μ 秒であった。すなわち、リン拡散ステップのみを施したウェハのそれよりもわずかに高かった。

【0052】

このことは、急速アニーリングステップ中に固溶体にした金属不純物がリン拡散ステップ中に抽出されたことを示している。

40

【0053】

本発明の精製方法で処理されたウェハ中の析出した金属不純物の密度は、したがって、リン拡散ステップのみを施したウェハ中の析出した金属不純物の密度よりも低い。

【0054】

結果として、本発明の精製方法を受けた基板の電氣的な特性は、スクリーン印刷ステップに続く、金属接点の固定のための急速アニーリングに対して感応性が低下する。

【0055】

先の記載の中で、外部ゲッターリングによる不純物の抽出は、リン拡散ステップであると称したが、損傷、ポリシリコン堆積、多孔質層の形成、または高ドーパの基板（エピ層）

50

、またはナノ空洞の形成、またはアルミニウム - シリコン合金によるゲッターリングなどの、不純物の外部ゲッターリングを含む種々の技法もまた使用し得る。これらのすべての技法は本発明の方法に使用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 ニコラ アンジャルベール

フランス国 8 1 1 0 0 ブルラ ルー ドゥ カストル 3 0

(72)発明者 レミ モナ

フランス国 3 8 6 0 0 フォンテーン ケ デュ ドラク 1 5

F ターム(参考) 4G072 AA01 BB02 GG01 GG03 HH33 JJ21 LL05 MM08 MM40 NN18

NN27 NN30 RR12 RR25 UU02

【外国語明細書】

2010018513000001.pdf

2010018513000002.pdf

2010018513000003.pdf