

(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
2010 年 9 月 30 日(30.09.2010)



(10) 国際公開番号
WO 2010/109692 A1

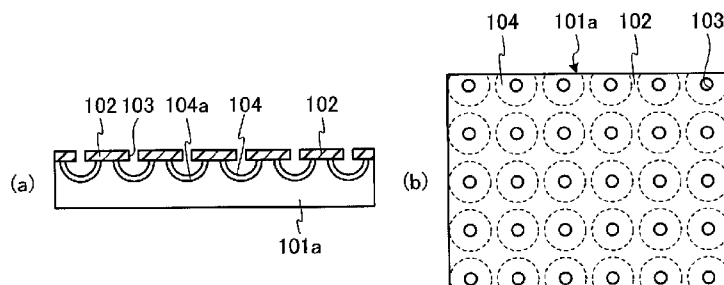
- (51) 国際特許分類:
H01L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/064938
- (22) 国際出願日: 2009 年 8 月 27 日(27.08.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-074185 2009 年 3 月 25 日(25.03.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱電機株式会社 (Mitsubishi Electric Corporation) [JP/JP]; 〒1008310 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西村 邦彦 (NISHIMURA, Kunihiko) [—/JP]; 〒1008310 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 3 号 三菱電機株式会社内 Tokyo (JP). 松野 繁 (MATSUNO, Shigeru) [—/JP]; 〒1008310 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 3 号 三菱電機株式会社内 Tokyo (JP). 新延 大介 (NIINOBE, Daisuke) [—/JP]; 〒1008310 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 3 号 三菱電機株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 酒井 宏明 (SAKAI, Hiroaki); 〒1006020 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号 霞が関ビルディング 酒井国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR ROUGHENING SUBSTRATE SURFACE AND METHOD FOR MANUFACTURING PHOTO-VOLTAIC DEVICE

(54) 発明の名称: 基板の粗面化方法および光起電力装置の製造方法

[図5]



(57) Abstract: A method for roughening a substrate surface, which comprises: a step of forming an opening (103) in a protective film (102) which is formed on the surface of a semiconductor substrate (101a); a step of forming a first recess (104) below the opening (103) and in the vicinity thereof by performing a first etching using an acid solution, while using the protective film (102) as a mask; a step of removing an oxide film (104a) which is formed on the surface of the first recess (104) by performing an etching, while using the protective film (102) as a mask; a step of forming a second recess (106) below the opening (103) and in the vicinity thereof by performing an anisotropic etching, while using the protective film (102) as a mask; and a step of removing the protective film (102).

(57) 要約: 半導体基板 101a の表面に形成した保護膜 102 に対して開口部 103 を形成する工程と、保護膜 102 をマスクとして酸溶液を用いた第 1 のエッチング処理を施して開口部 103 の下部およびその近傍領域に第 1 の凹部 104 を形成する工程と、保護膜 102 をマスクとしてエッチング処理を施して第 1 の凹部 104 の表面に形成された酸化膜 104a を除去する工程と、保護膜 102 をマスクとして異方性エッチングを施して開口部 103 の下部およびその近傍領域に第 2 の凹部 106 を形成する工程と、保護膜 102 を除去する工程と、を含む。

WO 2010/109692 A1

WO 2010/109692 A1



CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, 添付公開書類:
TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 基板の粗面化方法および光起電力装置の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、基板の粗面化方法および光起電力装置の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 太陽電池等の光電変換装置の性能向上には、太陽光を効率よく太陽電池を構成する基板内部に取り込むことが大切である。そのため、光入射側の基板表面にテクスチャ加工を施して、表面で一度反射した光を再度表面に入射させることで、より多くの太陽光を基板内部に取込んで、光電変換効率の向上を図っている。ここでテクスチャ加工とは、基板表面に意図的に数十nm～数十 μ mの寸法の微細凹凸を形成する加工のことである。

[0003] テクスチャ形状の代表例として、ピラミッド形状あるいは逆ピラミッド形状が知られている。ピラミッド形状とは平面上に四角錐を載せた形状、逆ピラミッド形状とは平面に対して四角錐を伏せた形状に掘り込んだ窪み形状を指す。逆ピラミッドテクスチャが基板上に隙間無く配列されれば、基板面はすべて逆ピラミッドの斜面によって構成されることとなり、斜面での反射光はほぼすべて、隣接する斜面へ再入射され、光の利用効率は最大化されることとなる。

[0004] このような逆ピラミッド形状の形成にあたっては、アルカリ水溶液に対するシリコンのエッチング速度の面方位依存性を利用する。すなわち、結晶シリコンをアルカリ水溶液でエッチングする場合において、エッチング速度は、結晶面方位<100>に対しては速く、一方、結晶面方位<111>に対しては遅い。したがって、表面に結晶面方位<100>を有する結晶シリコン基板をアルカリ水溶液でエッチングすると、ある程度エッチングが進行して<111>面が露出したところでエッチング速度が著しく低下し、結果的に<111>面からなるピラミッド形状、あるいは逆ピラミッド形状が形成

される。

- [0005] しかしながら、この方法ではピラミッド形状あるいは逆ピラミッド形状の微細凹凸の寸法や配置はランダムとなり、必ずしも反射率を最小に抑制することはできない。この問題を解決するために、あらかじめパターニングされたエッチングマスクを基板上に形成し、エッチングすることで、所望の位置と寸法に微細凹凸を形成することができる。このような方法においてはエッチングマスクとしてレジストを、パターニング方法としてフォトリソグラフィ技術を用いることができる。また、その他の方法として例えばエッチングマスクとしてシリコン窒化膜を、パターニング方法としてレーザー加工を用いる方法が提案されている（たとえば、特許文献1参照）。
- [0006] 以下、この方法に関して説明する。まず、シリコン基板を酸性またはアルカリ性の溶液でエッチングし、スライス時のダメージ層を除去する。その後、エッチングマスクとしてPECVD法（プラズマ化学気相成長法）により SiN_x 膜（シリコン窒化膜）を形成する。次に、このエッチングマスクにレーザーを用いてパターン開口部を形成する。そして、シリコン基板に酸性またはアルカリ性溶液を用いたエッチングを行い、シリコン基板上に凹部を形成する。
- [0007] しかしながら、この方法ではレーザー加工時間が課題となる。凹部の面積分だけレーザー加工をするため、シリコン基板の表面に対して全面的に微細凹凸を形成するためには表面積に対するレーザー加工面積を大きくする必要があり、実用的な太陽電池作製工程からはかけ離れた長い加工時間が必要となり、全体の加工時間が長くなる。
- [0008] そこで、レーザーでの加工は、例えばドット状の小面積の加工としておき、引き続きフッ酸と硝酸との混合液によるエッチングを実施してマスク下にアンダーカットを発生させ、最後にアルカリ水溶液を用いてエッチングを行うことで逆ピラミッド形状に整形する方法が考えられる。凹形状の寸法は、アンダーカットによりレーザー加工寸法より大きくすることが可能なため、レーザー加工径は小さくとも、最終的には全面的に凹凸形状を敷き詰めるこ

とが可能である。このような方法として、例えばフッ酸と硝酸のエッチングに引き続きアルカリ水溶液のエッチングを実施する方法が提案されている（たとえば、特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2007-103572号公報

特許文献2：特開平10-303443号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、発明者が上記方法で逆ピラミッド形状の微細凹凸を形成できるかどうかを実験的に確認したところ、フッ酸硝酸水溶液によるエッチングでマスク下にアンダーカットが発生することは確認できたが、次工程のアルカリ水溶液でのエッチングで不具合が生じることが確認された。すなわち、シリコン基板をアルカリ水溶液に浸漬しても全面に均一に逆ピラミッド形状が形成されることはなく、部分的に逆ピラミッド形状が形成される箇所と、全くエッチングが進行しない箇所とが発生する、という問題があった。これは、フッ酸硝酸水溶液にエッチングされたシリコン表面は親水性となっていることに加え、元素分析から表面近傍に多量の酸素が検出されたことから、表面形成された酸化膜がアルカリ水溶液によるエッチングを阻害しているものと考えられる。

[0011] 本発明は、上記に鑑みてなされたものであって、短時間の処理で基板の広域に渡って逆ピラミッド形状の凹凸構造を均一に形成することが可能な基板の粗面化方法および光起電力装置の製造方法を得ることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 上述した課題を解決し、目的を達成するために、本発明にかかる基板の粗面化方法は、半導体基板の表面に保護膜を形成する第1の工程と、前記保護膜に開口部を形成する第2の工程と、前記開口部が形成された前記保護膜を

マスクとして、前記半導体基板における前記保護膜が形成された面に対して、等方性エッチングを施して前記開口部の下部およびその近傍領域に第１の凹部を形成する第３の工程と、前記開口部が形成された前記保護膜をマスクとして、前記半導体基板における前記保護膜が形成された面に対して、エッチングを施して前記第１の凹部の表面に形成された酸化膜を除去する第４の工程と、前記開口部が形成された前記保護膜をマスクとして、前記半導体基板における前記保護膜が形成された面に対して、異方性エッチングを施して前記開口部の下部およびその近傍領域に第２の凹部を形成する第５の工程と、前記保護膜を除去する第６の工程と、を含むことを特徴とする。

発明の効果

- [0013] 本発明によれば、リソグラフィのような高価な装置および冗長な製造工程を必要とせずに短時間の処理で基板の広域に渡って逆ピラミッド形状の凹凸構造を均一に形成して簡便に微細な粗面化を均一に実施することができ、優れた反射抑制効果を発揮する基板の粗面化が可能である、という効果を奏する。

図面の簡単な説明

- [0014] [図１]図１は、本発明の実施の形態１にかかる基板の粗面化方法により表面の粗面化が施されたｐ型単結晶シリコン基板を示す図である。
- [図２]図２は、本発明の実施の形態１にかかる基板の粗面化方法の工程を説明するための図である。
- [図３]図３は、本発明の実施の形態１にかかる基板の粗面化方法の工程を説明するための図である。
- [図４]図４は、本発明の実施の形態１にかかる基板の粗面化方法の工程を説明するための図である。
- [図５]図５は、本発明の実施の形態１にかかる基板の粗面化方法の工程を説明するための図である。
- [図６]図６は、本発明の実施の形態１にかかる基板の粗面化方法の工程を説明するための図である。

[図7]図7は、本発明の実施の形態1にかかる基板の粗面化方法の工程を説明するための図である。

[図8]図8は、本発明の実施の形態1にかかる基板の粗面化方法の工程を説明するための図である。

[図9]図9は、本発明の実施の形態1にかかる基板を用いて作製した光起電力装置を示す図である。

[図10]図10は、本発明の実施の形態2にかかる基板の粗面化方法により表面の粗面化が施されたp型単結晶シリコン基板を示す図である。

[図11]図11は、本発明の実施の形態2にかかる基板の粗面化方法の工程を説明するための図である。

[図12]図12は、本発明の実施の形態2にかかる基板の粗面化方法の工程を説明するための図である。

[図13]図13は、本発明の実施の形態2にかかる基板の粗面化方法の工程を説明するための図である。

[図14]図14は、本発明の実施の形態2にかかる基板の粗面化方法の工程を説明するための図である。

[図15]図15は、本発明の実施の形態2にかかる基板の粗面化方法の工程を説明するための図である。

[図16]図16は、本発明の実施の形態2にかかる基板の粗面化方法の工程を説明するための図である。

[図17]図17は、本発明の実施の形態2にかかる基板の粗面化方法の工程を説明するための図である。

[図18]図18は、本発明の実施の形態2にかかる基板の粗面化方法の工程を説明するための図である。

[図19]図19は、本発明の実施の形態2にかかる光起電力装置の製造工程を説明するための図である。

[図20]図20は、本発明の実施の形態2にかかる光起電力装置の製造工程を説明するための図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下に、本発明にかかる基板の粗面化方法および光起電力装置の製造方法の実施の形態を図面に基づいて詳細に説明する。なお、本発明は以下の記述に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において適宜変更可能である。また、以下に示す図面においては、理解の容易のため、各部材の縮尺が実際とは異なる場合がある。各図面間においても同様である。

[0016] 実施の形態 1.

図 1 は、光起電力装置である太陽電池用の第 1 導電型の基板であって、本実施の形態にかかる基板の粗面化方法により表面の粗面化が施された p 型単結晶シリコン基板 101（以下、基板 101 と称する）を示す図である。図 1 の（a）は断面図であり、図 1 の（b）は上面図である。以下では、基板 101 の 2 つの主面のうち、表面の粗面化が施された一主面を受光面側主面、他方を裏面側主面と呼ぶ。また、断面図では上部を受光面側として示し、上面図では受光面側から見た図を示している。この基板 101 は、穴間平均ピッチが略 10 μ m 程度の逆ピラミッド形状の微細凹部 106 が受光面側の基板表面に略均一に形成されたテクスチャ構造を有している。

[0017] つぎに、このような基板 101 を形成するための実施の形態 1 にかかる基板の粗面化方法について説明する。図 2～図 8 は、実施の形態 1 にかかる基板の粗面化方法の工程を説明するための図である。図 2～図 8 において（a）は断面図であり、図 1 の（a）に対応している。また、図 2～図 8 において（b）は上面図であり、図 1 の（b）に対応している。以下、これらの図面を参照して実施の形態 1 にかかる基板の粗面化方法を説明する。

[0018] まず、工程 1 では、基板表面の粗面化を行う対象である p 型単結晶シリコン基板 101a（以下、基板 101a と称する）の一面側の表面に、保護膜として後述するエッチングに対してエッチング耐性を有するマスク膜 102 を形成する。

[0019] まず、図 2 に示すような基板 101a を準備する。基板 101a は、鋳造法あるいは引き上げ法等により作製されたシリコンインゴットをマルチワイ

ヤーソーでスライスした後に、有機溶剤による洗浄、酸またはアルカリ溶液によるダメージ層除去を実施したものである。本実施の形態では、1辺が156mmの正方形、板厚が180 μ mのp型単結晶シリコン基板を使用した。なお、基板101aの寸法はこれに限定されるものではなく、適宜変更可能である。ダメージ層除去としては、例えば80℃に加熱した10重量%水酸化ナトリウム水溶液に基板101aを浸漬させて、2分程度浸漬処理した。なお、ダメージ層除去における条件はこれらに限定されるものではなく、ダメージ層が除去できればよく、上記以外の条件でもかまわない。

[0020] また、ここでは基板101aとして単結晶シリコン基板を用いたが、多結晶シリコン基板を使用することも可能であり、この場合は基板を安価に入手できる利点がある。また、ここでは基板101aとしてp型シリコン基板を用いたが、n型のものを用いることもできる。

[0021] そして、図3に示すように基板101aの一面側の表面にマスク膜102を形成する。本実施の形態では、マスク膜102としてPECVD法（プラズマ化学気相成長法）により膜厚10nmのシリコン窒化膜（SiN_x膜）を成膜した。ここでは、マスク膜102としてシリコン窒化膜を用いたが、マスク膜102としては後の工程で開口が可能であり且つ基板101aとのエッチング選択性があれば、他の材料を選択してもよく、シリコン酸化膜（SiO₂膜）、金属膜、有機膜等を用いることができる。マスク膜102の膜厚は、成膜速度とエッチング選択性、除去性等を考慮して選択すればよく、10nmに限ったものではない。

[0022] つぎの工程2では、図4に示すようにマスク膜102に対して微細穴加工を施す。すなわち、レーザー加工処理によりマスク膜102に複数の微細開口部103を形成する。本実施の形態では、レーザーとしてNd-YAGレーザーの3倍高調波である355nmのものを使用し、図4に示すように間隔10 μ mの正方格子点状に、直径2 μ mの微細穴加工を施した。

[0023] レーザー加工に当たっては、ガウス分布の強度分布を有するレーザーを、干渉光学素子の一種であるHOE（ホログラフィック光学素子）へ入射させ

、複数の光束に分岐する方法を取った。分岐された光束は、基板 101a 上で結像するように光学系を通過させた。本実施の形態では、使用した H O E の分岐数は 100 であり、この場合の光利用効率は 91% であった。H O E を用いて分岐する方法は、アパーチャによる遮光で多数点照射をする方法と比較して、分岐された各光束内でガウス分布に従う光強度分布を持つこと、分岐された各光束の間で光強度差が少ないこと、光の利用効率が低いこと、が利点として挙げられる。基板 101a の全面に渡り微細穴加工を施すため、基板 101a を精密ステージで水平移動させながらレーザー加工を実施した。連続的に加工するために必要なステージ速度は、レーザーの発振周波数と 1 回のレーザー加工領域幅から算出できる。

[0024] 本実施の形態では、多点照射の方法として H O E を使用したが、所望の微細穴加工を施すことができればアパーチャによる遮光を用いた多点照射や、1 点照射とステージ移動とを併用することにより基板 101a の全面を加工してもよく、本発明を実現するにはなんら問題はない。

[0025] また、本実施の形態では基板 101a の全面加工のために精密ステージによる水平移動を用いたが、多点分岐されたレーザー光に対して、ガルバノミラーと $f \theta$ レンズとの組み合わせを用いて光学的に走査させることで全面加工してもよい。さらに、本実施の形態ではレーザーとして 355nm の波長のレーザーを使用した。が、所望の微細穴加工を施すことができれば他の種類のレーザーや他の波長のレーザーを使用してもよく、本発明を実現するにはなんら問題は生じない。

[0026] つぎの工程 3 では、第 1 のエッチング工程として等方性エッチングを行う。すなわち、マスク膜 102 をエッチングマスクとして用いて基板 101a を酸溶液に浸漬してエッチングすることで、マスク膜 102 の微細開口部 103 の底部に露出している基板 101a の表面を等方的にエッチングし、図 5 に示すように第 1 の凹部 104 を形成する。このとき、第 1 の凹部 104 の表面には酸化膜 104a が形成される。

[0027] 本実施の形態では、エッチング液の酸溶液として 50% フッ酸と 69% 硝

酸とを体積比で 1 : 7 に混合したフッ酸硝酸水溶液を使用した。また、薬液温度は 10℃である。このエッチング液でシリコンをエッチングした場合は、エッチングは結晶面方位によらず、ほぼ等方的に進行し、図 5 に示すようなほぼ半球状の第 1 の凹部 104 が形成される。このエッチング特性は、マスク膜 102 の下部にアンダーカットを形成する上で重要な特性であり、レーザー加工によるマスク膜 102 における開口面積の縮小、換言すればレーザー加工時間の短縮を可能とする重要な特性である。本実施の形態では、第 1 の凹部 104 の直径が 8 μ m となった時点で第 1 のエッチング工程を終了させた。

[0028] また、エッチング液としては、上記のフッ酸硝酸水溶液に酢酸、燐酸等の添加剤を加えてもよく、また純水で希釈してもよい。さらに、フッ酸と硝酸の混合比率も自由に変更することができる。また、本実施の形態では薬液温度として、本実施の形態で使用したマスク膜（シリコン窒化膜）とシリコンとのエッチング選択比を高めるため室温より低い 10℃に設定したが、所望の第 1 の凹部 104 が形成できれば他の温度を用いてもよく、本発明を実現するにはなんら問題は生じない。

[0029] つぎの工程 4 では、本発明の特徴となる第 2 のエッチング工程として酸化膜除去エッチングを行う。すなわち、マスク膜 102 をエッチングマスクとして用いて、第 1 のエッチング工程を経た基板 101a をフッ酸水溶液に浸漬してエッチングすることで酸化膜 104a を除去して、図 6 に示すように第 1 の凹部の表面 105 を露出させる。本実施の形態では、エッチング液として、50%フッ酸を水で 20 体積%に希釈したフッ酸水溶液を使用した。薬液温度は室温であり、処理時間は 30 秒である。

[0030] 前述した第 1 のエッチング工程である工程 3 では、硝酸によるシリコン表面のシリコン酸化膜の形成と、フッ酸によるシリコン酸化膜の除去とが同時に行われている。したがって、工程 3 の完了時点ではシリコン表面にシリコン酸化膜（化学酸化膜）が形成される。シリコン表面にシリコン酸化膜が形成されていた場合、アルカリによるエッチングは進行しないことは良く知ら

れている。

- [0031] 実際に発明者が実験した結果、工程3の完了時点で第1の凹部104の表面は親水性となっており、引き続きアルカリによるエッチングを実施したところ、エッチングが進行する部位としない部位が混在し、エッチングの面内むらが発生した。また、二次イオン質量分析（SIMS : Secondary Ion Mass Spectrometry）による深さ方向元素分析を実施したところ、表面近傍に高濃度の酸素が検出され、シリコン酸化膜の存在が確認された。一方、第2のエッチング工程である工程4の実施後は、第1の凹部の表面105は疎水性となっており、SIMS分析では表面近傍の酸素の濃度が著しく減少し、シリコン酸化膜が除去されたことが確認できた。
- [0032] なお、本工程でのエッチング液の比率、薬液温度、処理時間は、シリコン酸化膜の除去とマスク膜の残存との両立に留意すれば、自由に選択することができる。
- [0033] つぎの工程5では、第3のエッチング工程として異方性エッチングを行う。すなわち、マスク膜102をエッチングマスクとして用いて、第2のエッチング工程を経た基板101aをアルカリ性溶液に浸漬してエッチングすることで、マスク膜102の微細開口部103の下部に露出している基板101aの表面（第1の凹部の表面105の表面）を異方的にエッチングし、図7に示すように第2の凹部（逆ピラミッド形状の微細凹部）106を形成する。
- [0034] 本実施の形態では、アルカリ水溶液として10重量%の水酸化ナトリウム水溶液にIPA（イソプロピルアルコール）を1重量%添加したものを使用した。本実施の形態では<100>の結晶面方位を表面にもつ単結晶シリコン基板を使用しているため、アルカリ水溶液によるエッチングを実施すると、図7に示すように四角錐を伏せた形状のいわゆる逆ピラミッド形状の微細凹部106が形成される。これはアルカリ水溶液によるエッチング速度が面方位により異なることに起因する。エッチング速度は<100>面が最も速く、つぎに<110>面が続き、<111>面が最も遅い。第1の凹部10

4の様に半球形状の場合、面方位は場所により連続的に変化しているが、アルカリ水溶液によるエッチングを実施することで、面方位に応じた速度でエッチングが進行していき、 $\langle 111 \rangle$ 面が露出したところで、エッチングが実質、自動的に停止する。

[0035] $\langle 111 \rangle$ 面が露出した時点以降も、遅いながらエッチングは進行している。したがって、エッチング時間が長すぎる場合には平坦部であるテラス部107が消滅してマスク膜102と基板101aとの接着部が消滅するため、マスク膜102の離脱が発生する。一方、エッチング時間が短すぎる場合には平坦なテラス部107が多く残存し、基板101aの表面における光反射率低減を阻害する。本実施の形態ではテラス部107の幅を $0.5\mu\text{m}$ と設定した。

[0036] 基板101aとして面方位 $\langle 100 \rangle$ の単結晶シリコン基板を使用した場合は、逆ピラミッド形状の微細凹部106は正方形を底面とする四角錐形状となるため、微細開口部103を正方格子上に配列することで、各場所でのテラス部107の幅を一定とすることができ、逆ピラミッド形状の凹凸構造を基板101aの表面に均一に形成することができる。このため、基板101aの表面における光反射率抑制の最大化とマスク102の離脱防止とを両立させることが可能となる。

[0037] なお、本実施の形態ではエッチング液にIPAを添加して $\langle 100 \rangle$ 面と $\langle 111 \rangle$ 面とのエッチング速度比を増大させているが、マスク膜102の微細開口部103の下部に露出している基板101aの表面（第1の凹部の表面105の表面）を異方的にエッチングすることができれば別の添加剤を添加してもよく、あるいは添加剤を使用しなくてもよく、本発明の実現には何ら支障を来たさない。また、本実施の形態ではエッチング液として水酸化ナトリウム水溶液を使用した。また、水酸化カリウム水溶液等、他のアルカリ性溶液を使用してもかまわない。

[0038] 工程6では、第4のエッチング工程としてウェットエッチングによりマスク膜102の除去を行う。本実施の形態では、マスク膜102の除去のため

のエッチング液として、50%フッ酸を純水で20体積%に希釈したものを使用した。薬液温度は室温であり、処理時間は6分である。このようにしてマスク膜102を除去することにより、図8に示すように基板101aの表面に逆ピラミッド形状の微細凹部106が均一に敷き詰められた構造を得ることができた。なお、エッチング液は、使用したマスク膜102の材料等の条件に合わせて適宜変更することができる。

[0039] 以上のような工程を経ることにより、図1に示すように逆ピラミッド形状の微細凹部106が基板表面に略均一に形成された微細凹凸構造（テクスチャ構造）を有する基板101を得ることができる。

[0040] 図9は、上述した基板101を用いて作製した光起電力装置を示す図であり、図9の（a）は断面図であり、図9の（b）は上面図である。図9に示す光起電力装置は、基板表層に第2導電型の不純物が拡散された不純物拡散層であるN層121aを有する第1導電型の半導体基板121と、半導体基板121の受光面側の面（表面）に形成された反射防止膜122と、半導体基板121の受光面側の面（表面）に形成された受光面側電極123と、半導体基板121の受光面と反対側の面（裏面）に形成された裏面電極124と、を備える。

[0041] また、受光面側電極123としては、光起電力装置のグリッド電極123aおよびバス電極123bを含み、図9（a）においてはグリッド電極123aの長手方向に垂直な断面における断面図を示している。そして、半導体基板121には、上述した基板の粗面化方法を用いて基板表面に逆ピラミッド形状の微細凹凸構造を形成した基板101を使用して、156mm²の光起電力装置を構成している。

[0042] つぎに、上述した基板101を用いて図9に示す光起電力装置を製造するための工程を説明する。なお、ここで説明する工程は、一般的なシリコン基板を用いた光起電力装置の製造工程と同様であるため、特に図示しない。

[0043] 上記の工程6の処理が完了した基板101を熱酸化炉へ投入し、オキシ塩化リン（POCl₃）蒸気の下で加熱して基板101の表面にリンガラス

を形成することで基板 101 中にリンを拡散させ、基板 101 の表層に第 2 導電型の N 層 121 a を形成する。拡散温度は、例えば 840℃ とされる。これにより、基板表層に N 層 121 a を有する半導体基板 121 が得られる。なお、ここでは p 型シリコン基板を使用したため、pn 接合を形成するために異なる導電型のリンを拡散させたが、n 型シリコン基板を使用した場合 p 型の不純物を拡散させればよい。

[0044] 次に、フッ酸溶液中で基板 121 のリンガラス層を除去した後、反射防止膜 122 としてプラズマ CVD 法により SiN 膜を N 層 121 a 上に形成する。反射防止膜 122 の膜厚および屈折率は、光反射を最も抑制する値に設定する。なお、屈折率の異なる 2 層以上の膜を積層してもよい。また、反射防止膜 122 は、スパッタリング法など、異なる成膜方法により形成しても良い。

[0045] 次に、基板 121 の受光面に銀の混入したペーストを楕形にスクリーン印刷にて印刷し、基板 121 の裏面にアルミニウムの混入したペーストを全面にスクリーン印刷にて印刷した後、焼成処理を実施して受光面側電極 123 と裏面電極 124 とを形成する。焼成は大気雰囲気中において例えば 760℃ で実施する。以上のようにして、図 9 に示す光起電力装置が作製される。

[0046] 上記の工程を経て作製した光起電力装置の性能評価した結果に関して説明する。なお、光起電力装置の作製に当たって、基板 101 の粗面化を実施した時点で基板 101 の光反射特性を、分光光度計で評価した。そのうち波長 900 nm における反射率を表 1 に示す。

[0047] [表1]

表1

	実施の形態1の基板	比較例
波長900nmにおける反射率	12%	21%

[0048] また比較例として、単結晶シリコン基板をアルカリ水溶液でエッチングした基板を作製した。そして、この比較例の基板に対して、光反射特性を分光

光度計で評価した。そのうち波長 900 nm における反射率を表 1 に併せて示す。

[0049] 表 1 からわかるように、波長 900 nm における反射率は、比較例の基板では 21% であるのに対して、実施の形態 1 にかかる基板の粗面化方法により粗面化を実施して逆ピラミッド形状のテクスチャ構造を有する基板 101 では 12% にまで抑制できている。これにより、実施の形態 1 にかかる基板の粗面化方法により粗面化を施した基板 101 は、良好な反射率抑制効果を発揮していることがわかった。

[0050] 次に、作製した光起電力装置を実際に作動させ、発電特性を測定して評価した。その結果として開放電圧 V_{oc} (V/m)、短絡電流密度 J_{sc} (mA/cm²)、曲線因子 FF、光電変換効率 η (%) を表 2 に示す。

[0051] [表2]

表2

	実施の形態1の 光起電力装置	比較例
開放電圧 V_{oc} (mV)	634.6	635.3
短絡電流密度 J_{sc} (mA/cm ²)	35.9	34.5
曲線因子 FF	0.7794	0.7811
光電変換効率 η (%)	17.8	17.1

[0052] また比較例として、上記の比較例の基板を使用して 156 mm² の光起電力装置を作製した。そして、この比較例の光起電力装置を実際に作動させ、発電特性を測定して評価した。その結果として開放電圧 V_{oc} (V/m)、短絡電流密度 J_{sc} (mA/cm²)、曲線因子 FF、光電変換効率 η (%) を表 2 に併せて示す。

[0053] 表 2 からわかるように、実施の形態 1 にかかる光起電力装置では、比較例の光起電力装置と比較して短絡電流密度が大幅に増大し、光電変換効率が向上している。これにより、実施の形態 1 にかかる基板の粗面化方法により粗面化を施した基板 101 を使用して光起電力装置を構成することにより、基

板 101 の表面反射損失の抑制が奏功して、短絡電流密度が大幅に増大し、光電変換効率の向上に寄与することがわかった。

[0054] 上述したように、実施の形態 1 にかかる基板の粗面化方法によれば、基板 101a の表面に形成されたマスク膜 102 に、レーザー加工により微細開口部 103 を均一に形成し、該微細開口部 103 の下部領域の基板 101a の表面をエッチングするため、基板 101a の全面に逆ピラミッド形状の凹部 106 を有するテクスチャ構造を均一且つ密に形成することができる。

[0055] また、第 1 のエッチング工程として、酸溶液による等方性エッチングを実施してマスク膜 102 の下部にアンダーカットとして第 1 の凹部 104 を生じさせるため、マスク膜 102 へのレーザー加工による加工時間を短縮することができる。また、第 2 のエッチング工程として、第 1 の凹部 104 の表面に形成された酸化膜 104a をフッ酸水溶液により除去して第 1 の凹部の表面 105 を露出させるため、凹凸生成の不安定性を排除してアルカリ溶液による第 1 の凹部 104 のエッチングが進行し易い状況を作り出すことができる。また、第 3 のエッチング工程として、第 1 の凹部の表面 105 に対してアルカリ溶液による異方性エッチングを実施するため、微細開口部 103 の下部領域に逆ピラミッド形状の凹部 106 を均一に形成することができる。

[0056] したがって、実施の形態 1 にかかる基板の粗面化方法によれば、リソグラフィのような高価な装置および冗長な製造工程を必要とせずに基板 101a の表面に対して簡便に微細な粗面化を均一に実施することができ、優れた反射抑制効果を発揮する基板の粗面化が可能であり、基板 101a の全面に渡って光反射の抑制効果を最大化することができる。

[0057] また、実施の形態 1 にかかる光起電力装置の製造方法によれば、上記の実施の形態 1 にかかる基板の粗面化方法を用いて基板表面の粗面化を施した基板 101 を用いて光起電力装置を作製するため、光入射側の基板表面における表面光反射損失が大幅に低減され、光電変換効率の向上が図られた、良好な光電変換効率を有する光起電力装置を作製することができる。これにより

、従来と同等の光電変換効率を有する光起電力装置を作製する際には、基板の面積を小さくし、基板の原材料の減量化を図るとともに、光起電力装置の小型化、軽量化、減容化を図ることが可能である。

[0058] 実施の形態 2.

スクリーン印刷法により電極を形成する場合、下地の表面の凹凸が大きい場合には印刷性が低下する。特に太陽電池基板の受光面側の表面には、光綴じ込みのための凹凸構造（テクスチャ構造）が存在するため、印刷膜に途切れや、極端に膜厚の薄い箇所が発生する。また、受光面側電極は、影損失を減らすために細いグリッド状の電極を形成するのが一般的であるが、この場合は基板の凹凸構造は、断線を引き起こす原因となる。

[0059] 実施の形態 2 は上記の問題を解決することが可能な基板の粗面化方法および光起電力装置の製造方法について説明する。図 10 は、光起電力装置である太陽電池用の第 1 導電型の基板であって、本実施の形態にかかる基板の粗面化方法により表面の粗面化が施された p 型単結晶シリコン基板 111（以下、基板 111 と称する）を示す図である。図 10 の（a）は断面図であり、図 10 の（b）は上面図である。断面図では上部を受光面側として示し、上面図では受光面側から見た図を示している。この基板 111 は、穴間平均ピッチが略 $10\ \mu\text{m}$ 程度の逆ピラミッド形状の微細凹部 106 が受光面側の基板表面に略均一に形成されたテクスチャ構造を有している。テラス部 107 には n^+ 層 109 が形成されている。

[0060] つぎに、このような基板 111 を形成するための実施の形態 2 にかかる基板の粗面化方法および光起電力装置を製造するための工程について説明する。図 11～図 20 は、実施の形態 2 にかかる基板の粗面化方法および光起電力装置の製造工程を説明するための図である。図 11～図 20 において（a）は断面図であり、図 10 の（a）に対応している。また、図 11～図 20 において（b）は上面図であり、図 10 の（b）に対応している。なお、本実施の形態にかかる光起電力装置の基本的な構成は、図 9 に示す実施の形態 1 にかかる光起電力装置と同様であるため、詳細な説明は省略する。

[0061] まず、工程 11 では、図 11 に示すような p 型単結晶シリコン基板 111a（以下、基板 111a と称する）を準備し、該基板 111a の表裏面に第 1 の拡散処理により n^+ 層 109 を形成する。基板 111a は、基板 101a と同様に鋳造法あるいは引き上げ法等により作製されたシリコンインゴットをマルチワイヤーソーでスライスした後に、有機溶剤による洗浄、酸またはアルカリ溶液によるダメージ層除去を実施したものである。本実施の形態では、1 辺が 156 mm の正方形、板厚が $180\ \mu\text{m}$ の p 型単結晶シリコン基板を使用した。なお、基板 111a の寸法はこれに限定されるものではなく、適宜変更可能である。ダメージ層除去としては、例えば 80°C に加熱した 10 重量%水酸化ナトリウム水溶液に基板 101a を浸漬させて、2 分程度浸漬処理した。なお、ダメージ層除去における条件はこれらに限定されるものではなく、ダメージ層が除去できればよく、上記以外の条件でもかまわない。

[0062] 第 1 の拡散処理では、基板 111a を熱酸化炉へ投入し、オキシ塩化リン（ POCl_3 ）蒸気の下で加熱して基板 111a の表面にリンガラスを形成することで基板 111a 中にリンを拡散させ、基板 101 の表層に比較的高いリン濃度である第 1 の濃度をもつ第 1 不純物拡散層である n^+ 層 109 を形成する。リン濃度を高く設定することの意義については、後述する。なお、ここでは p 型シリコン基板を使用したため、pn 接合を形成するために異なる導電型のリンを拡散させたが、n 型シリコン基板を使用した場合は p 型の不純物を拡散させればよい。その後、フッ酸水溶液中でリンガラス層を除去し、図 12 に示すように基板 111a の表面に n^+ 層 109 を露出させる。

[0063] つぎの工程 12 では、図 13 に示すように基板 111a の一面側の表面、すなわち n^+ 層 109 の表面に、保護膜として後述するエッチングに対してエッチング耐性を有するマスク膜 102 を形成する。

[0064] つぎの工程 13 では、実施の形態 1 における工程 2 と同様にして、図 14 に示すようにマスク膜 102 に対して微細穴加工を施す。すなわち、レーザー加工処理によりマスク膜 102 に複数の微細開口部 103 を形成する。た

だし、この工程 1 3 では受光面側電極の形成領域 1 1 0 には微細開口部 1 0 3 を形成しないことに特徴がある。レーザーとしては、Nd-YAG レーザーの 3 倍高調波である 355 nm のものを使用し、図 1 4 に示すように間隔 10 μ m の正方格子点状に、直径 2 μ m の微細穴加工を施した。

[0065] つぎの工程 1 4 では、実施の形態 1 における工程 3 と同様に、第 1 のエッチング工程として等方性エッチングを行う。すなわち、マスク膜 1 0 2 をエッチングマスクとして用いて基板 1 1 1 a を酸溶液に浸漬してエッチングすることで、マスク膜 1 0 2 の微細開口部 1 0 3 の底部に露出している基板 1 1 1 a の表面を等方的にエッチングし、図 1 5 に示すように第 1 の凹部 1 0 4 を形成する。このとき、第 1 の凹部 1 0 4 の表面には酸化膜 1 0 4 a が形成される。ただし、この工程 1 4 では受光面側電極の形成領域 1 1 0 には第 1 の凹部 1 0 4 が形成されないことに特徴がある。また、この工程 1 4 により、基板 1 1 1 a の裏面に形成されている n^+ 層 1 0 9 も除去される。

[0066] 本実施の形態では、エッチング液の酸溶液として 50% フッ酸と 69% 硝酸とを体積比で 1 : 7 に混合したフッ酸硝酸水溶液を使用した。また、薬液温度は 10 $^{\circ}$ C である。このエッチング液でシリコンをエッチングした場合は、エッチングは結晶面方位によらず、ほぼ等方的に進行し、図 1 5 に示すようなほぼ半球状の第 1 の凹部 1 0 4 が形成される。このエッチング特性は、マスク膜 1 0 2 の下部にアンダーカットを形成する上で重要な特性であり、レーザー加工によるマスク膜 1 0 2 における開口面積の縮小、換言すればレーザー加工時間の短縮を可能とする重要な特性である。本実施の形態では、第 1 の凹部 1 0 4 の直径が 8 μ m となった時点で第 1 のエッチング工程を終了させた。

[0067] つぎの工程 1 5 では、実施の形態 1 における工程 4 と同様に、第 2 のエッチング工程として酸化膜除去エッチングを行う。すなわち、マスク膜 1 0 2 をエッチングマスクとして用いて、第 1 のエッチング工程を経た基板 1 1 1 a をフッ酸水溶液に浸漬してエッチングすることで酸化膜 1 0 4 a を除去して、図 1 6 に示すように第 1 の凹部の表面 1 0 5 を露出させる。本実施の形

態では、エッチング液として、50%フッ酸を水で20体積%に希釈したフッ酸水溶液を使用した。薬液温度は室温であり、処理時間は30秒である。

[0068] つぎの工程16では、第3のエッチング工程として異方性エッチングを行う。すなわち、マスク膜102をエッチングマスクとして用いて、第2のエッチング工程を経た基板111aをアルカリ性溶液に浸漬してエッチングすることで、マスク膜102の微細開口部103の下部に露出している基板111aの表面（第1の凹部の表面105の表面）を異方的にエッチングし、図17に示すように第2の凹部（逆ピラミッド形状の微細凹部）106を形成する。ただし、この工程16では受光面側電極の形成領域110には第2の凹部（逆ピラミッド形状の微細凹部）106が形成されない。また、テラス部107と受光面側電極の形成領域110には n^+ 層109が形成されている。

[0069] 本実施の形態では、アルカリ水溶液として10重量%の水酸化ナトリウム水溶液にIPA（イソプロピルアルコール）を1重量%添加したものを使用した。本実施の形態ではテラス部107の幅を $0.5\mu\text{m}$ と設定した。

[0070] つぎの工程17では、第4のエッチング工程としてウェットエッチングによりマスク膜102の除去を行う。本実施の形態では、マスク膜102の除去のためのエッチング液として、50%フッ酸を純水で20体積%に希釈したものを使用した。薬液温度は室温であり、処理時間は6分である。このようにしてマスク膜102を除去することにより、図18に示すように基板111aの表面に逆ピラミッド形状の微細凹部106が均一に敷き詰められた構造を得ることができた。

[0071] つぎの工程18では、第2の拡散処理により基板111aの表面に n^+ 層109のリン拡散濃度である第1の濃度よりも低い第2の濃度で拡散して、 n^+ 層109よりもリン拡散濃度の低い第2不純物拡散層である浅い n^+ 層112を形成する。第2の拡散処理は、基板111aを熱酸化炉へ投入し、オキシ塩化リン（ POCl_3 ）蒸気の下で加熱して基板111aの表面にリンガラスを形成することで基板111a中にリンを拡散させ、第2の凹部（逆ピ

ラミッド形状の微細凹部) 106の表面および基板111aの裏面に浅い n^+ 層112を形成する。テラス部107にも浅い n^+ 層は形成されるが、ここはすでに第1の拡散処理による n^+ 層109が形成されており、第2の拡散処理でのリン濃度の変化は少ない。その後、フッ酸水溶液中でリンガラス層を除去し、図19に示すように浅い n^+ 層112および第1の拡散処理で形成された n^+ 層109を露出させる。

[0072] 以上のような工程を経ることにより、図10に示すように逆ピラミッド形状の微細凹部106が基板表面に略均一に形成された微細凹凸構造(テクスチャ構造)を有し、且つ受光面側電極の形成領域110には第2の凹部(逆ピラミッド形状の微細凹部)106が形成されていない基板111を得ることができる。

[0073] 次に、反射防止膜122としてプラズマCVD法によりSiN膜を浅い n^+ 層112および n^+ 層109上に形成する。反射防止膜の膜厚および屈折率は、光反射を最も抑制する値に設定する。なお、屈折率の異なる2層以上の膜を積層してもよい。また、反射防止膜122は、スパッタリング法など、異なる成膜方法により形成しても良い。

[0074] 次に、基板111の受光面に銀の混入したペーストを楕形にスクリーン印刷にて印刷し、基板111の裏面にアルミニウムの混入したペーストを全面にスクリーン印刷にて印刷する。このとき、受光面電極の形成領域にはテクスチャ構造が形成されておらず、しかも下地は n^+ 層109となっている。その後、焼成処理を実施して受光面側電極123と裏面電極124とを形成する。焼成は大気雰囲気中において例えば760℃で実施する。基板111の裏面に形成された浅い n^+ 層112は、アルミニウムの混入したペーストの印刷、焼成によって無視できるようになる。以上のようにして、図9に示す光起電力装置が作製される。

[0075] 上記の工程を経て作製した光起電力装置の性能評価した結果に関して説明する。作製した光起電力装置を実際に作動させ、発電特性を測定して評価した。その結果として開放電圧 V_{oc} (Vm)、短絡電流密度 J_{sc} (mA/

cm^2 ）、曲線因子 FF 、光電変換効率 η （%）を表 3 に示す。

[0076] [表3]

表3

	実施の形態2の 光起電力装置	比較例
開放電圧 V_{oc} (mV)	634.8	635.3
短絡電流密度 J_{sc} (mA/cm ²)	37.0	34.5
曲線因子 FF	0.7832	0.7811
光電変換効率 η (%)	18.4	17.1

[0077] また、本実施の形態にかかる光起電力装置と発電特性を比較する比較例として、実施の形態 1 において作製した比較例の光起電力装置を使用した。比較例の発電特性を表 3 に併せて示す。

[0078] 表 3 からわかるように、実施の形態 2 にかかる光起電力装置では、比較例の光起電力装置と比較して短絡電流密度が大幅に増大し、光電変換効率が増大している。これにより、実施の形態 2 にかかる基板の粗面化方法により粗面化を施した基板 101 を使用して光起電力装置を構成することにより、基板 101 の表面反射損失の抑制が奏功して、短絡電流密度が大幅に増大し、光電変換効率の向上に寄与することがわかった。

[0079] また、本実施の形態にかかる光起電力装置では、受光面側電極 123 の形成領域にはテクスチャ構造が形成されていないため、電極形成性が良好であり、電極断面積の形成場所依存性が少ない。したがって、受光面側電極 123 においては、部分的に導体抵抗が上昇することがなく、良好な曲線因子が維持できる。これは、表 3 の結果からも確認できる。

[0080] さらに、短絡電流密度が実施の形態 1 にかかる光起電力装置よりも向上している。これは、工程 18 の第 2 の拡散処理により第 2 の凹部（逆ピラミッド形状の微細凹部）106 の表面に浅い n^+ 層 112 を形成していることが奏功している。光起電力を得るためには pn 接合が必要であるが、 n^+ 層の不純物濃度（リン濃度）が高すぎると、少数キャリアの再結合が促進され、損失

となってしまう。そこで、 n^+ 層を必要最小限の浅い拡散濃度とすることで、今回のように短絡電流密度を向上させることができる。

[0081] 一方、すべての n^+ 層が浅い n^+ 層とされた場合は、別の弊害が発生する。すなわち、受光面側電極123の形成部では n^+ 層の拡散が浅いと接触抵抗が増大し、曲線因子が劣化する。しかしながら、本実施の形態にかかる光起電力装置では、受光面側電極の形成領域110では n^+ 層109が形成されているため、曲線因子を良化させる要因となっている。

[0082] 上述したように、実施の形態2にかかる基板の粗面化方法によれば、基板111aの表面に形成されたマスク膜102に、レーザー加工により微細開口部103を均一に形成し、該微細開口部103の下部領域の基板111aの表面をエッチングするため、基板111aの全面に逆ピラミッド形状の微細凹部106を有するテクスチャ構造を均一且つ密に形成することができる。

[0083] また、第1のエッチング工程として、酸溶液による等方性エッチングを実施してマスク膜102の下部にアンダーカットとして第1の凹部104を生じさせるため、マスク膜102へのレーザー加工による加工時間を短縮することができる。また、第2のエッチング工程として、第1の凹部104の表面に形成された酸化膜104aをフッ酸水溶液により除去して第1の凹部の表面105を露出させるため、凹凸生成の不安定性を排除してアルカリ溶液による第1の凹部104のエッチングが進行し易い状況を作り出すことができる。また、第3のエッチング工程として、第1の凹部の表面105に対してアルカリ溶液による異方性エッチングを実施するため、微細開口部103の下部領域に逆ピラミッド形状の微細凹部106を均一に形成することができる。

[0084] そして、実施の形態2にかかる光起電力装置の製造方法では、受光面側電極123の形成領域にはテクスチャ構造が形成されないため、受光面側電極123の断面積の一様性が向上し、導体抵抗が低減され、良好な曲線因子を得ることができる。また、第2の凹部（逆ピラミッド形状の微細凹部）10

6の表面には浅い n^+ 層112が形成されるため、キャリアの再結合損失を低減でき、短絡電流密度を向上させることができる。さらに、受光面側電極123の形成領域には n^+ 層109が形成されているため、受光面側電極との接触抵抗が低減でき、良好な曲線因子を得ることができる。

[0085] したがって、実施の形態2にかかる基板の粗面化方法によれば、リソグラフィのような高価な装置および冗長な製造工程を必要とせずに基板111aの表面に対して簡便に微細な粗面化を均一に実施することができ、優れた反射抑制効果を発揮する基板の粗面化が可能であり、基板111aの全面に渡って光反射の抑制効果を最大化することができる。

産業上の利用可能性

[0086] 以上のように、本発明にかかる基板の粗面化方法の製造方法は、短時間の処理で基板の広域に渡って逆ピラミッド形状の凹凸構造を均一に形成する場合に有用である。

符号の説明

[0087] 101 表面の粗面化が施されたp型単結晶シリコン基板
101a p型単結晶シリコン基板
102 マスク膜
103 微細開口部
104 第1の凹部
104a 酸化膜
105 第1の凹部の表面
106 第2の凹部（逆ピラミッド形状の微細凹部）
107 テラス部
109 n^+ 層
110 受光面側電極の形成領域
111 表面の粗面化が施されたp型単結晶シリコン基板
111a p型単結晶シリコン基板
112 浅い n^+ 層

- 1 2 1 半導体基板
- 1 2 1 a N層
- 1 2 2 反射防止膜
- 1 2 3 受光面側電極
- 1 2 3 a グリッド電極
- 1 2 3 b バス電極
- 1 2 4 裏面電極

請求の範囲

- [請求項1] 半導体基板の表面に保護膜を形成する第1の工程と、
前記保護膜に開口部を形成する第2の工程と、
前記開口部が形成された前記保護膜をマスクとして、前記半導体基板における前記保護膜が形成された面に対して、等方性エッチングを施して前記開口部の下部およびその近傍領域に第1の凹部を形成する第3の工程と、
前記開口部が形成された前記保護膜をマスクとして、前記半導体基板における前記保護膜が形成された面に対して、エッチングを施して前記第1の凹部の表面に形成された酸化膜を除去する第4の工程と、
前記開口部が形成された前記保護膜をマスクとして、前記半導体基板における前記保護膜が形成された面に対して、異方性エッチングを施して前記開口部の下部およびその近傍領域に第2の凹部を形成する第5の工程と、
前記保護膜を除去する第6の工程と、
を含むことを特徴とする基板の粗面化方法。
- [請求項2] 前記半導体基板が結晶シリコンからなり、
前記第2の工程がレーザー加工を施して前記保護膜に開口を形成する工程であり、
前記第3の工程の等方性エッチングが酸溶液を用いたエッチングであり、
前記第4の工程のエッチング処理がフッ酸水溶液を用いたエッチングであり、
前記第5の工程の異方性エッチングがアルカリ性溶液を用いたエッチングであること、
を特徴とする請求項1に記載の基板の粗面化方法。
- [請求項3] 前記半導体基板は、結晶面方位が<100>である単結晶シリコンからなること、

を特徴とする請求項 2 に記載の基板の粗面化方法。

[請求項 4] 前記レーザー加工処理において微細孔を正方格子点上に配列すること、

を特徴とする請求項 2 に記載の基板の粗面化方法。

[請求項 5] 請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 つに記載の基板の粗面化方法により第 1 導電型の前記半導体基板の一面側を粗面化する粗面化工程と、

前記半導体基板の一面側に、第 2 導電型の不純物元素を拡散して不純物拡散層を形成する不純物拡散層形成工程と、

前記半導体基板の一面側における電極形成領域および前記半導体基板の他面側に電極を形成する電極形成工程と、

を含むことを特徴とする光起電力装置の製造方法。

[請求項 6] 前記粗面化工程の前に、前記半導体基板の一面側に前記第 2 導電型の不純物元素を第 1 の濃度で拡散して第 1 不純物拡散層を形成する第 1 不純物拡散層形成工程を有し、

前記第 1 の工程では、前記第 1 不純物拡散層上に前記保護膜を形成し、

前記第 2 の工程では、前記第 1 不純物拡散層に達する開口部を前記保護膜に形成し、

前記第 3 の工程では、前記第 1 不純物拡散層および前記半導体基板をエッチングして前記開口部の下部およびその近傍領域に前記第 1 の凹部を形成し、

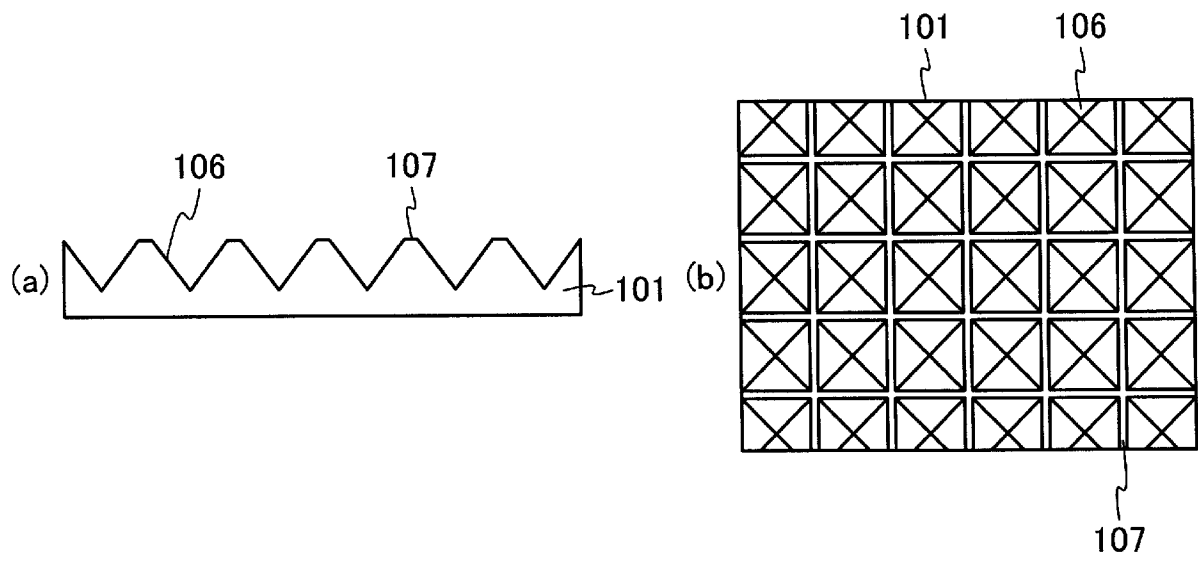
前記不純物拡散層形成工程が、前記第 2 の凹部の表面に前記第 2 導電型の不純物元素を前記第 1 の濃度よりも低い第 2 の濃度で拡散して第 2 不純物拡散層を形成する第 2 不純物拡散層形成工程であること、

を特徴とする請求項 5 に記載の光起電力装置の製造方法。

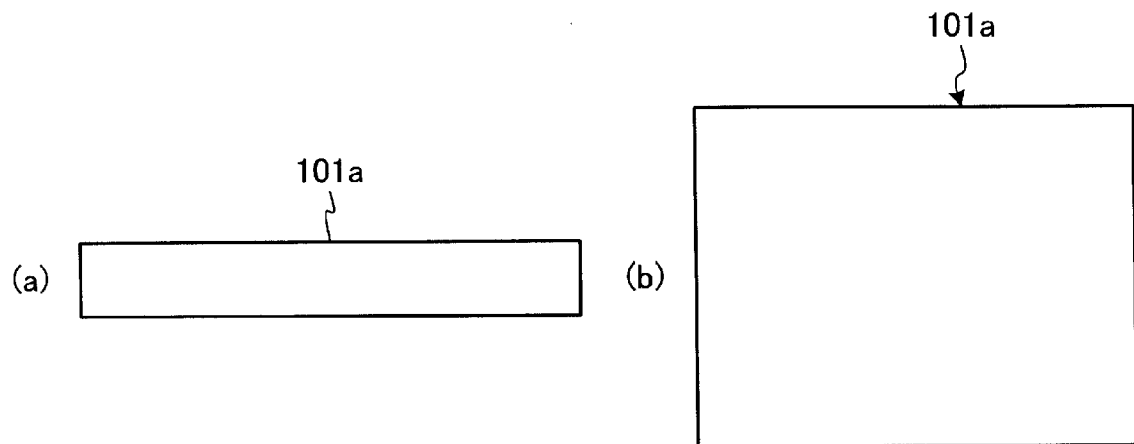
[請求項 7] 前記第 2 の工程において、前記半導体基板の一面側における電極形成領域には前記開口部を形成しないこと、

を特徴とする請求項 5 に記載の光起電力装置の製造方法。

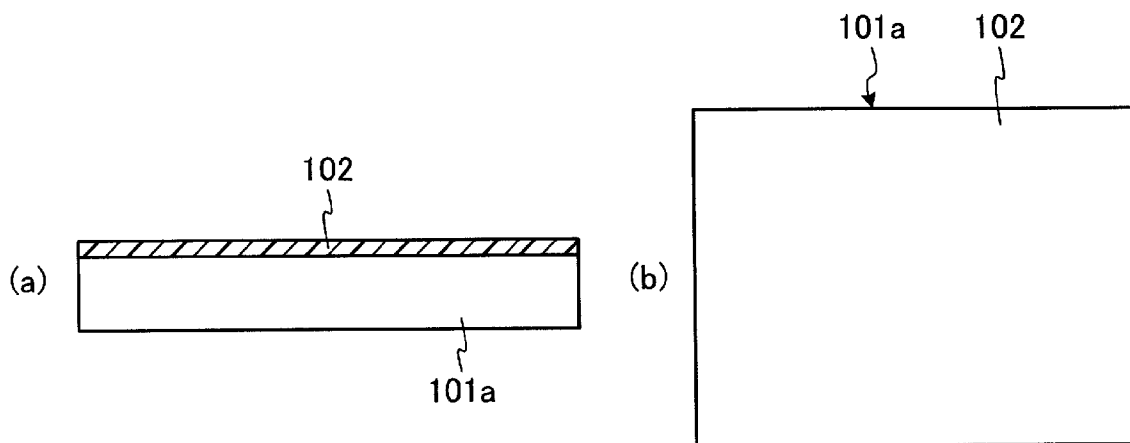
[図1]



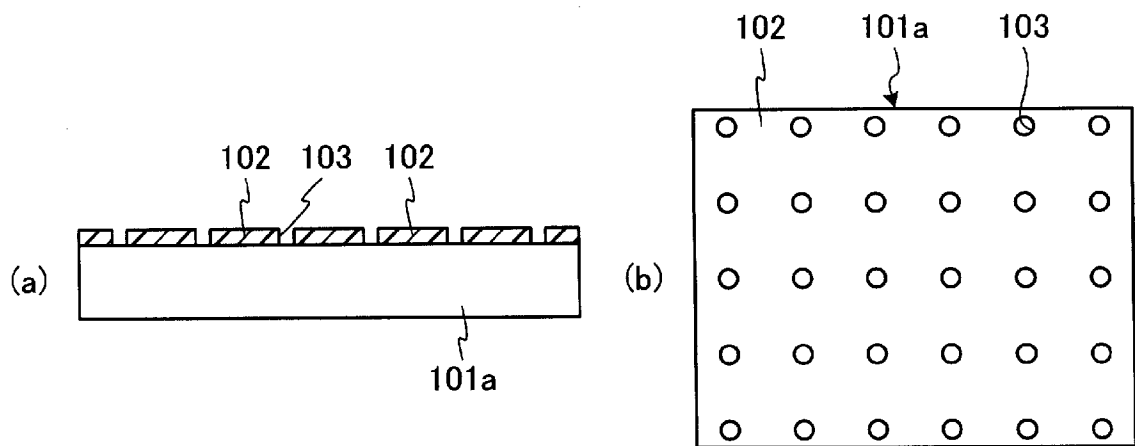
[図2]



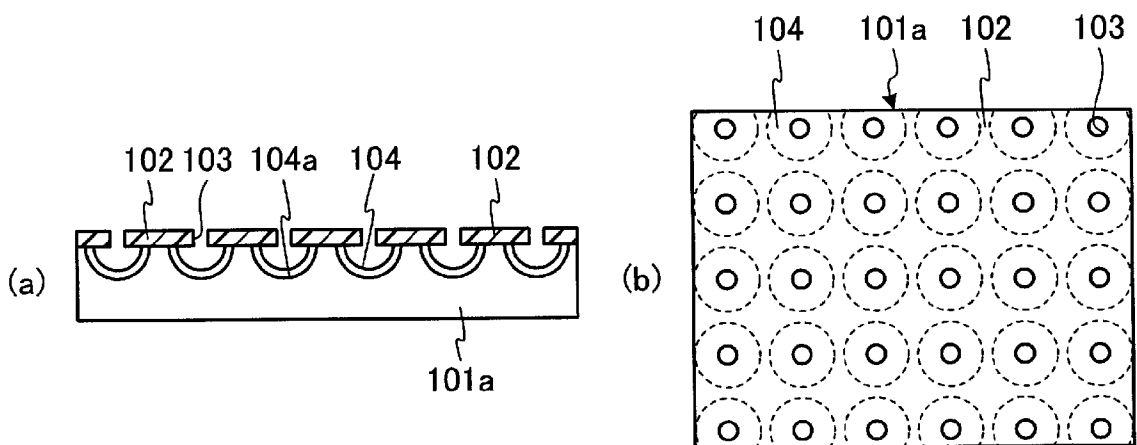
[図3]



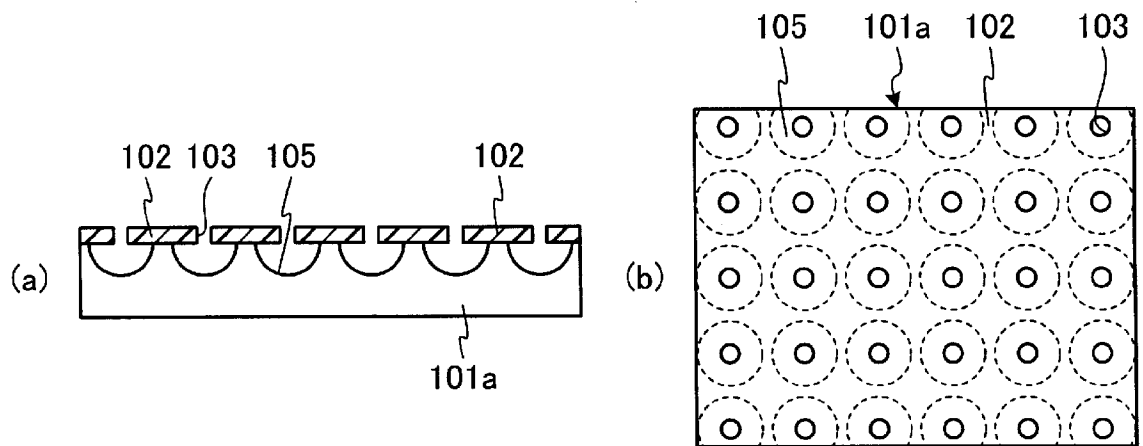
[図4]



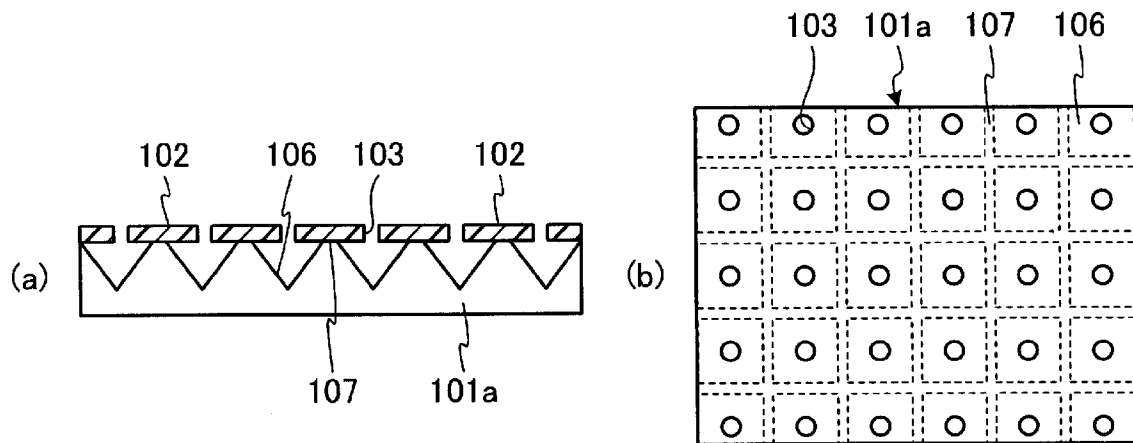
[図5]



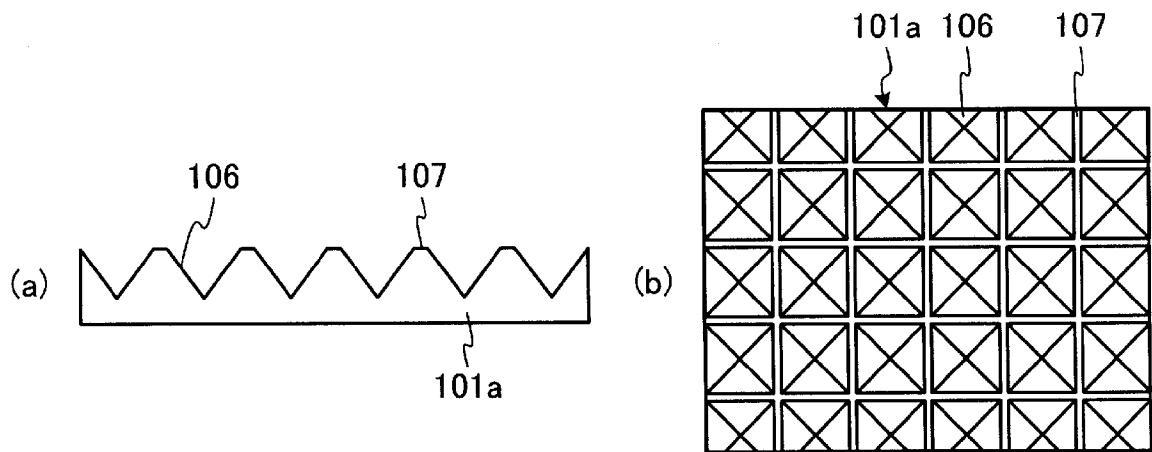
[図6]



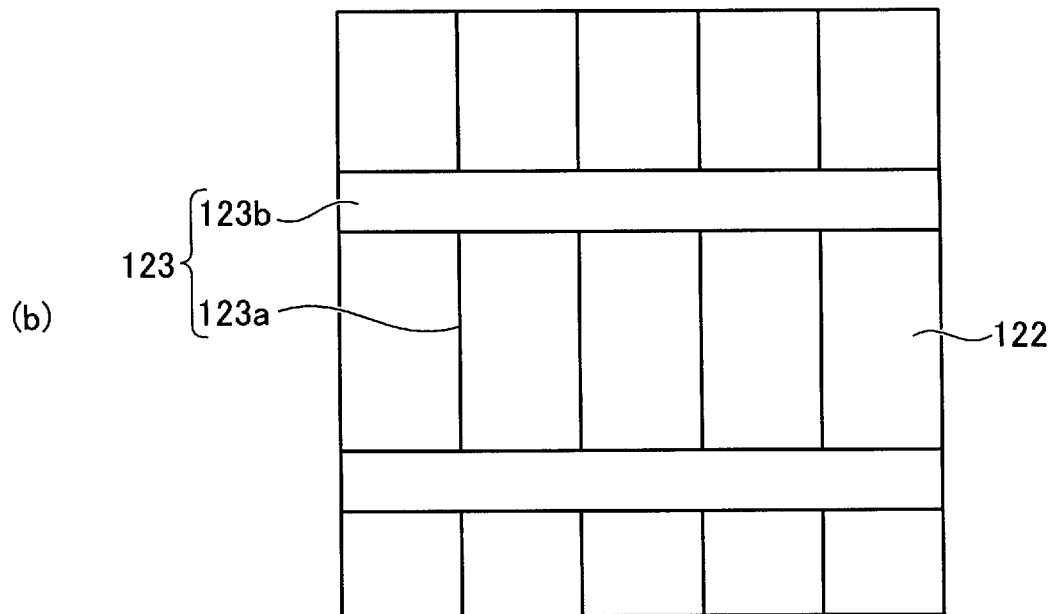
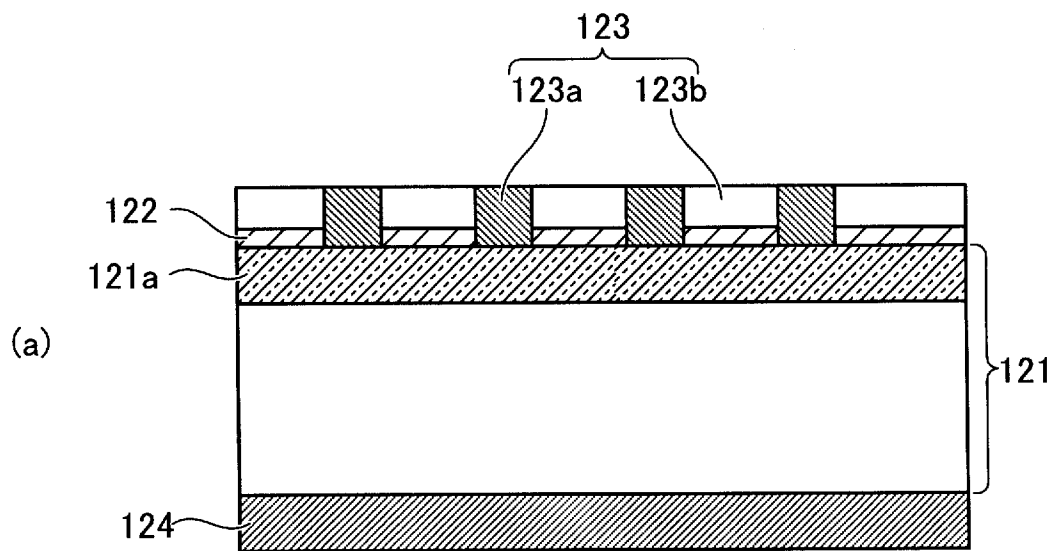
[図7]



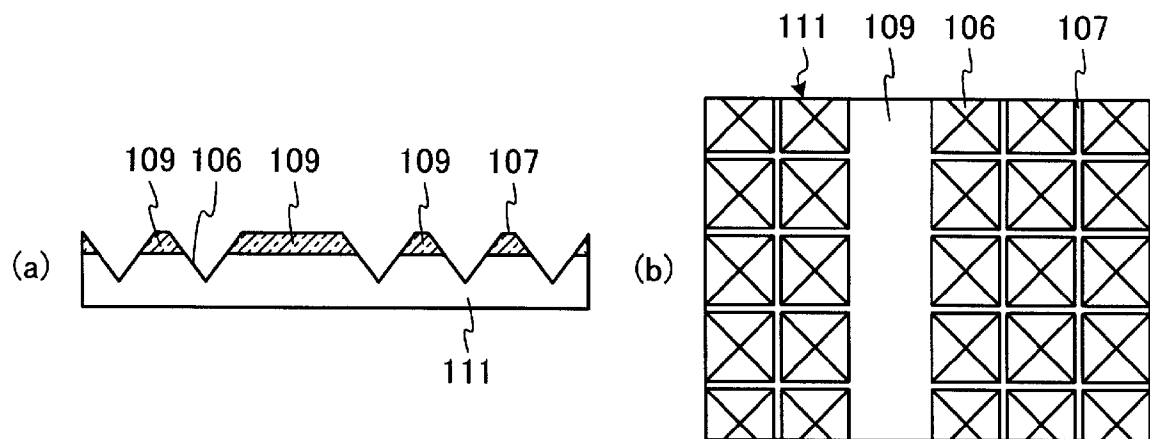
[図8]



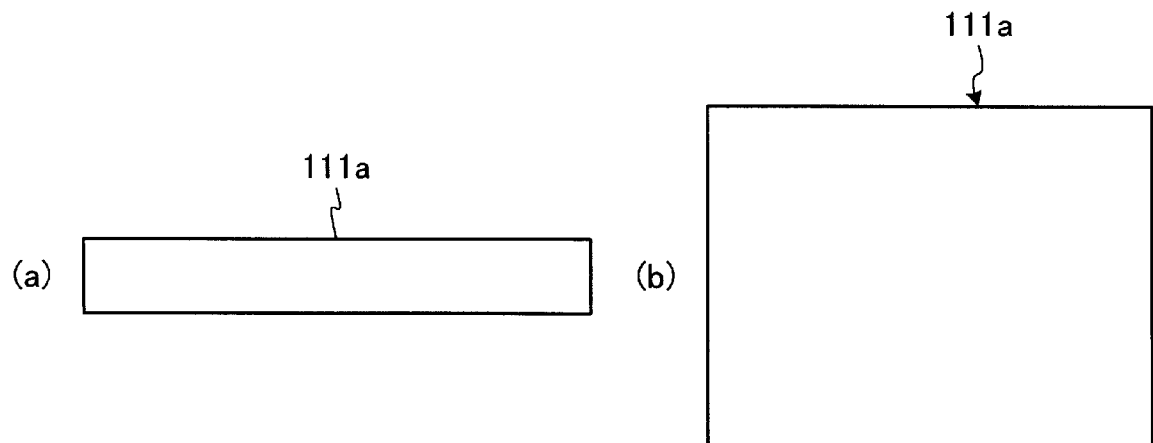
[図9]



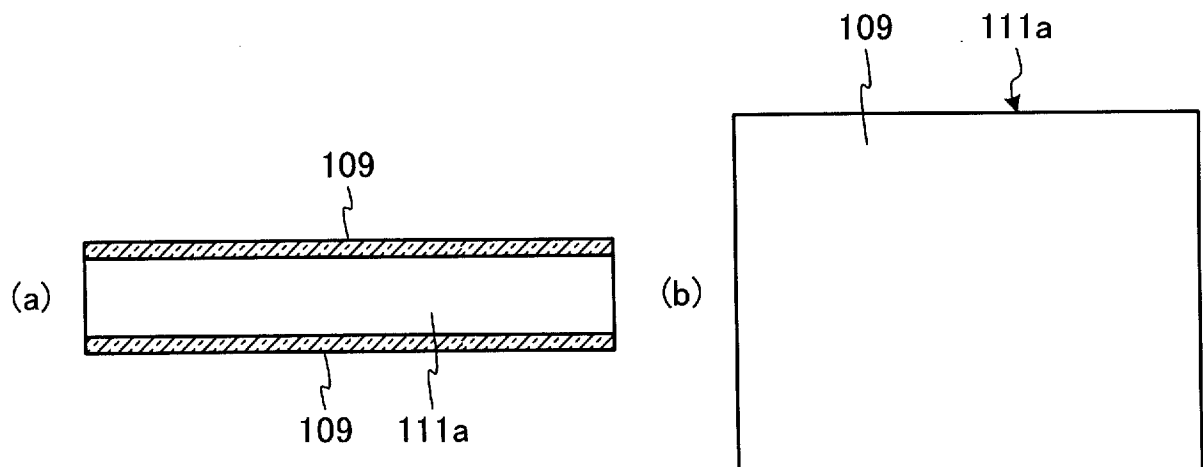
[図10]



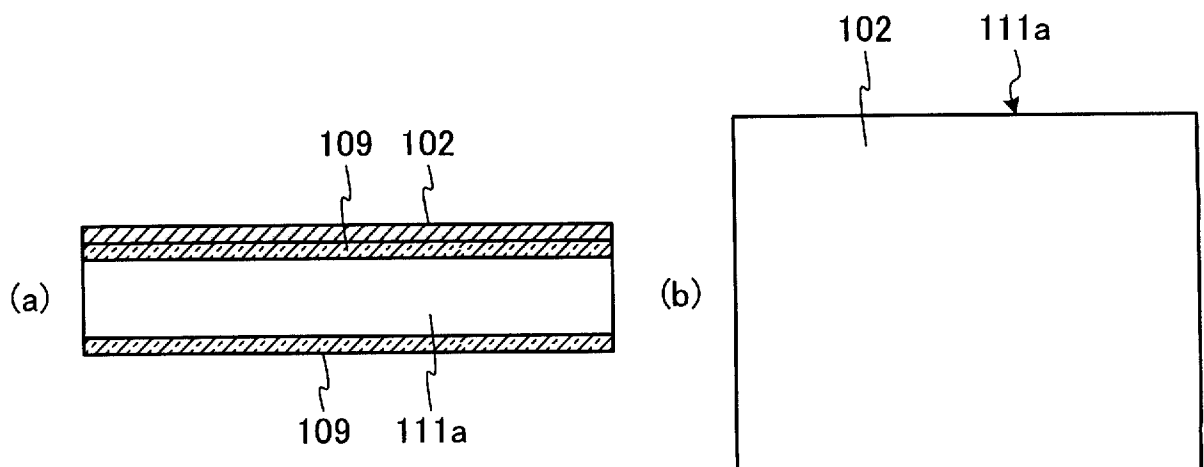
[図11]



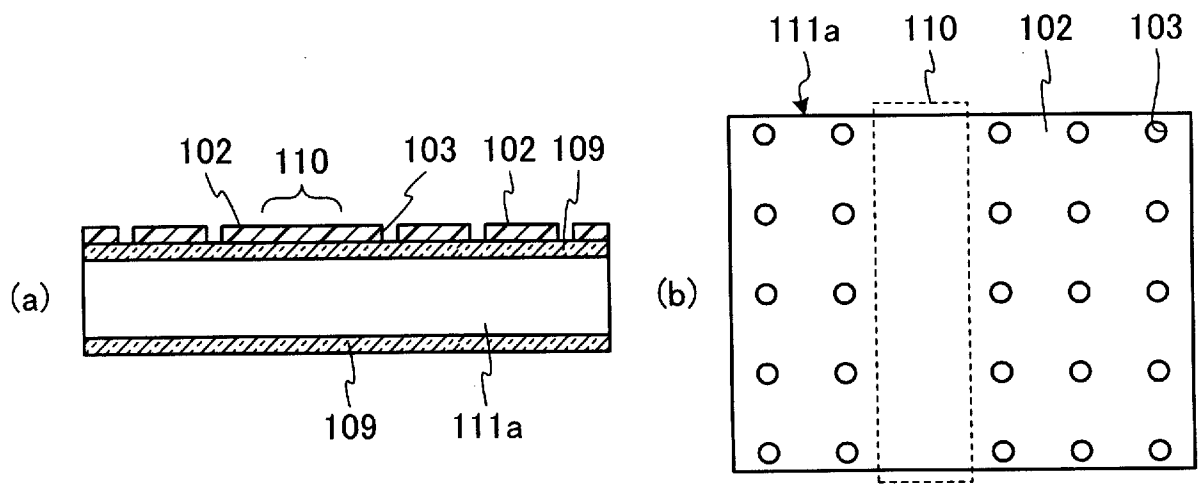
[図12]



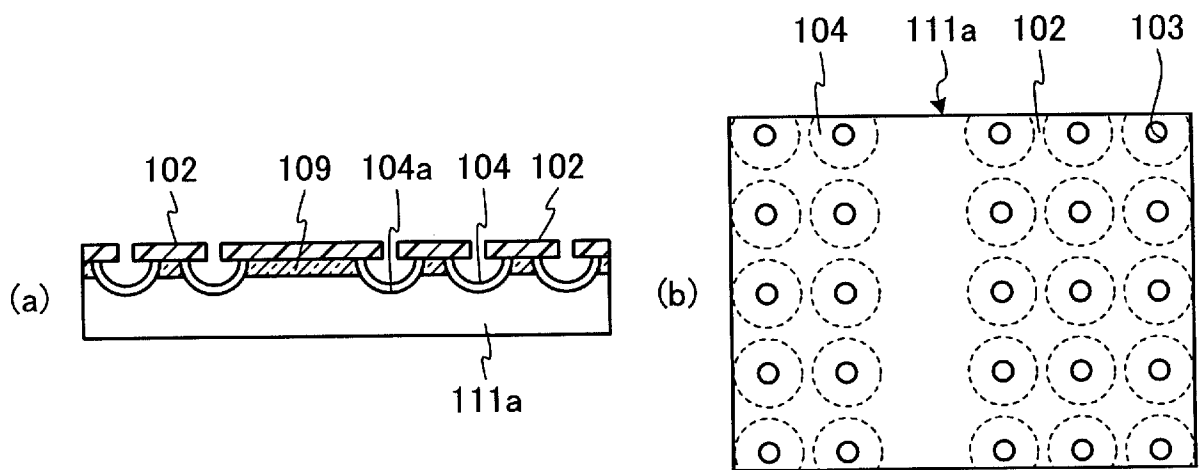
[図13]



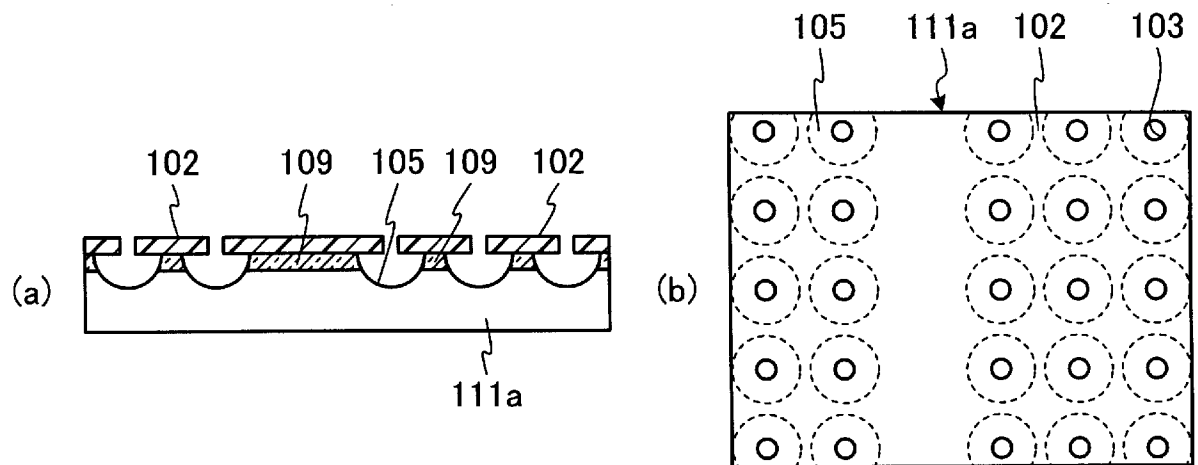
[図14]



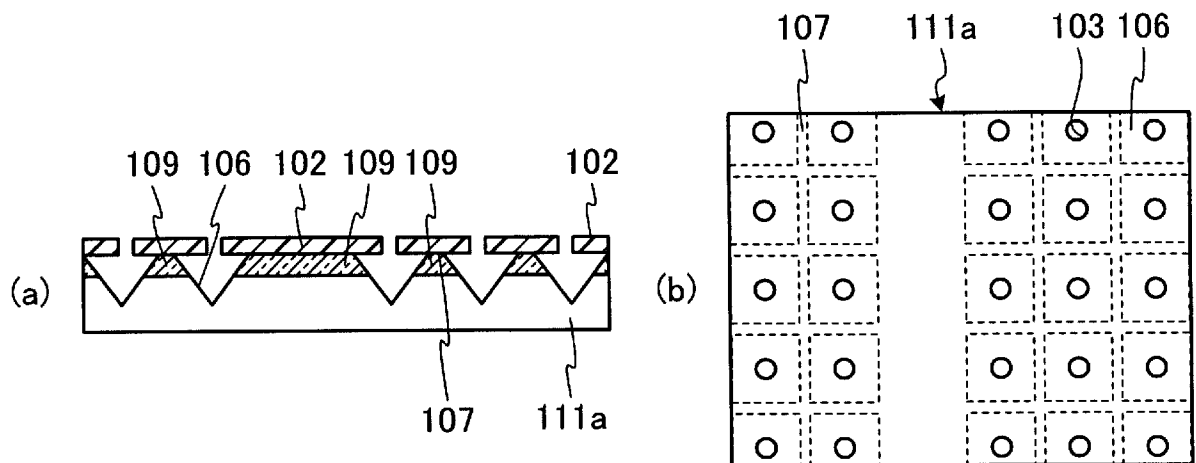
[図15]



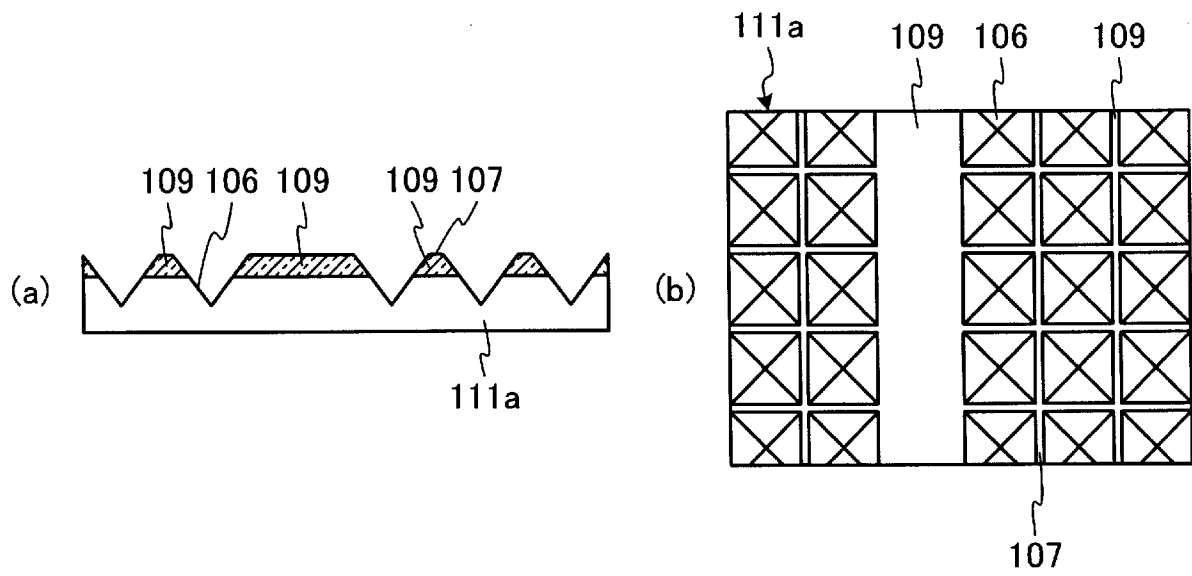
[図16]



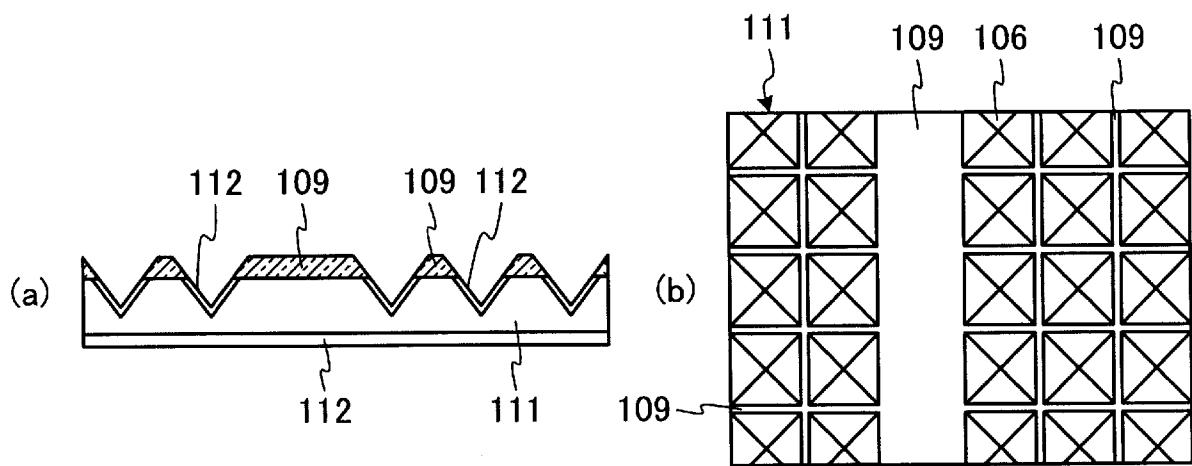
[図17]



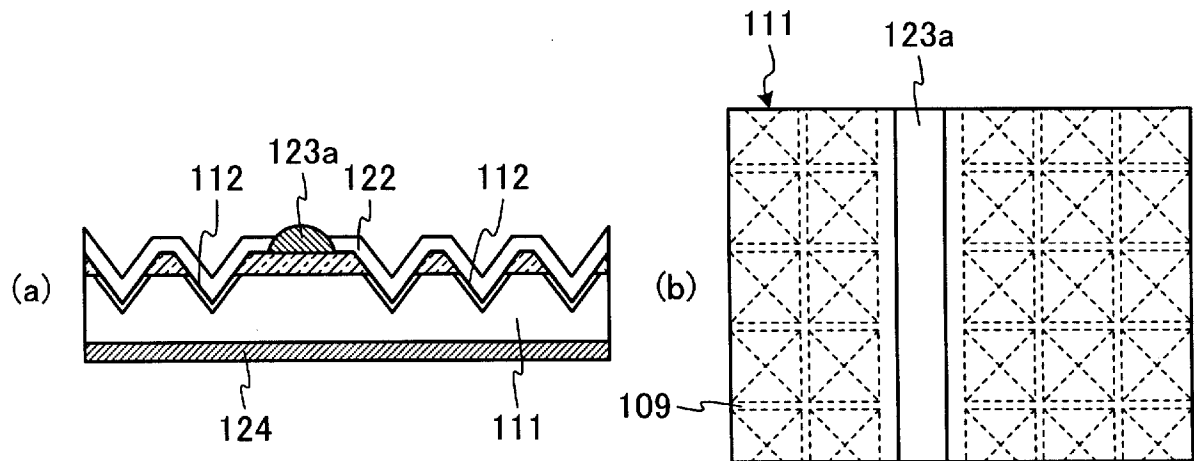
[図18]



[図19]



[図20]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/064938

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/04 (2006.01) i

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)

H01L31/04

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2009

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

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.
Y	JP 10-303443 A (Mitsubishi Electric Corp.), 13 November 1998 (13.11.1998), paragraph [0035] & US 6156968 A & US 6340640 B1 & US 6391145 B1 & DE 19746706 A1	1-7
Y	JP 2008-227070 A (Mitsubishi Electric Corp.), 25 September 2008 (25.09.2008), Mode 1 for carrying out the Invention (Family: none)	1-7
Y	JP 2006-93418 A (Sharp Corp.), 06 April 2006 (06.04.2006), paragraph [0031] (Family: none)	1-7



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 application or patent 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
30 October, 2009 (30.10.09)Date of mailing of the international search report
17 November, 2009 (17.11.09)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/064938

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-508088 A (Fraunhofer Gesellschaft zur Forderung der Angewandten Forschung e.V.), 13 July 1999 (13.07.1999), Preferred Embodiment; fig. 2 & US 6147297 A & WO 1997/001189 A1 & DE 19522539 A1	5-7
Y	WO 2009/016776 A1 (Mitsubishi Electric Corp.), 05 February 2009 (05.02.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-7
A	JP 2003-309276 A (Sharp Corp.), 31 October 2003 (31.10.2003), paragraph [0021] (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L31/04(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. H01L31/04

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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 請求項の番号
Y	JP 10-303443 A（三菱電機株式会社）1998. 11. 13, 段落【0035】 & US 6156968 A & US 6340640 B1 & US 6391145 B1 & DE 19746706 A1	1-7
Y	JP 2008-227070 A（三菱電機株式会社）2008. 09. 25, 実施の形態 1. 欄（ファミリーなし）	1-7

☒ 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

3 0 . 1 0 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

1 7 . 1 1 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

加藤 昌伸

2 K

3 7 0 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5

C (続き) . 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 請求項の番号
Y	JP 2006-93418 A (シャープ株式会社) 2006. 04. 06, 段落【0031】 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 11-508088 A (フラウンホファー. ゲゼルシャフト. ツール. フ ォルデンウング. デール. アンゲヴァンドテン. フォルシュング. エー. ファウ) 1999. 07. 13, 好ましい実施態様欄、図 2 & US 6147297 A & WO 1997/001189 A1 & DE 19522539 A1	5-7
Y	WO 2009/016776 A1 (三菱電機株式会社) 2009. 02. 05, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2003-309276 A (シャープ株式会社) 2003. 10. 31, 段落【0021】 (ファミリーなし)	1-7