

明 細 書

発明の名称：太陽電池用シリコンウエハー及びその製造方法

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及びそ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p n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。

[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。

[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チングによる表面処理がなされる。エッチングにより、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。

[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 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ と比較的厚いので、エッチ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、エッチングによる効果が得られやすい。すなわち、エッチングにより加工変質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ロスが遊離砥粒方式に比べて比較的小さ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 $10 \mu\text{m}$ 未満と比較的薄いので、エッチングにより反射率を低下させるに十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チ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。

[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] エッチングについては、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、硫酸を含むエッチング液によるエッチ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チ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チ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チング方法は見つかっていないのが現状である。

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
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] 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及びそ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チング液でエッチ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チング液でエッチングする太陽電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チング液でエッチ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 HNO_3 で表わされる硝酸及び化学式 H_2SO_4 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97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97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91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91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、
前記エッチ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、表面に複数の略碗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 $2 \sim 15 \mu\text{m}$ であり、かつ、各前記凹孔の内壁に開口径が $0.1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 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チングに用いるエッチング液であって、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 HNO_3 で表わされる硝酸及び化学式 H_2SO_4 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97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97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91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91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、
前記エッチング液の水の濃度が $0 \sim 10.5$ 重量％であるエッチング液であることにある。前記エッチングする際のエッチング液の温度は $0 \sim 45^\circ\text{C}$ である。

[0018] 前記エッチング液においては、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及びそ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チ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] 本発明に係る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チング液でエッチングして得られる。

[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態様としては、熔融金属方式、電着方式、レジンボンド方式が挙げられる。

[0023] 熔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靱性・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 $5 \sim 15 \mu\text{m}$ 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チング液を用いてエッチ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チング液は、フッ酸 (HF)、硝酸 (HNO_3) 及び硫酸 (H_2SO_4) からなる混酸を主成分とする。このエッチング液はさらに水を含むことができる。

[0030] また、このエッチ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。

[0031] 本発明において用いられるエッチ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%、 HNO_3 : 0.18 重量%、 H_2SO_4 : 97 重量%)、

B (HF : 0.18 重量%、 HNO_3 : 2.82 重量%、 H_2SO_4 : 97 重量%)、

C (HF : 8.47 重量%、 HNO_3 : 0.53 重量%、 H_2SO_4 : 91 重量%)、

D (HF : 0.53 重量%、 HNO_3 : 8.47 重量%、 H_2SO_4 : 91 重量%)

を結ぶ線分で囲まれた範囲内にある。

[0032] エッチング液の水分濃度（水を含む全成分を含めたエッチング液中の重量

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。エッチング液の水分濃度は10重量%以下であることがエッチング工程の安定性のうえでさらに好ましい。

[0033] エッチングは、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チ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、エッチ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。

[0034] このエッチング液において、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A B C Dを結ぶ線分で囲まれた範囲外であると、エッチング速度が遅くなりすぎて、エッチ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、このエッチング液において、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チ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。

[0036] また、このエッチング液において、硫酸濃度は91~97重量%である。硫酸濃度がこの範囲を下回るとエッチング速度が遅くなりすぎて、エッチ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。範囲を上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チ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%)、

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] また、本発明において用いられるエッチ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。

[0039] 本発明において用いられるエッチング液は、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 59～75 wt ％、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 95～98 wt ％の硫酸（濃度 × ％の硫酸は硫酸 × 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チ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チングすると、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チングされて碗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碗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。

[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チング液で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の凹凸状態の走査型電子顕微鏡撮像である。

[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 2～15 μm であり、かつ、この凹孔の内壁に開口径が 0.1～1.5 μm の 1 または複数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 2～15 μm であり、かつ、この凹孔の内壁に開口径が 0.1～1.5 μm の 1 または複数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。

[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、拡大すると略楕の窪みの形状の大きな窪み（略楕底形状の凹孔）2に起因する大周期の凹凸（略楕底形状あるいは略楕底形状が重なった形状）に、エッチ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 d_1 は $2 \sim 15 \mu\text{m}$ 、深さ h_1 は $2 \sim 15 \mu\text{m}$ 、であり、小さな窪み3の上縁の径 d_2 は $0.1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 、深さ h_2 は $0.1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ である。また、互いに隣り合う大きな窪み2同士の、上縁の間隔 p は $0 \sim 10 \mu\text{m}$ 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 $0 \sim 10 \mu\text{m}$ 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は楕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 $5 \mu\text{m}$ 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

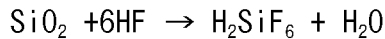
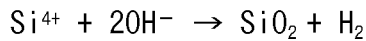
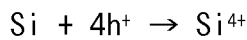
称的な形状の窪みが形成されたことを示している。このような対称的な形状の窪みにより、ウエハー表面は不規則な反射光が生じにくく、光沢ムラの少ないウエハーを得ることができる。すなわち、本発明のエッチング液を用いたエッチングは、加工変質層の有無に依らずにエッチング行うことができる。従って、ウエハー表面には厚さ方向に関して対称的な形状の碗底形状の窪みが形成される。

[0046] 本発明のエッチング液は加工変質層が除去されたあ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あ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あ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。

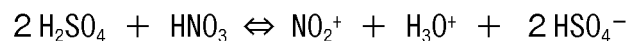
[0048] フッ酸、硝酸およびリン酸などを主成分とした酸性のエッチング液中で化学エッチングを行なうことによって、結晶面の不揃いな多結晶シリコンウエハーに関しても、10 μ mあるいはそれ以上の厚さの加工変質層をエッチング除去して凹凸を得る方法が開示されている（例えば、特開平10-303443号公報、特許第4766880号公報など）。

これは、以下の反応が進行するためとされている。



[0049] 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は反応するが、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、「 $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{OH}$ 」アニオンと「 $\text{H}_2\text{O}(+)-\text{NO}_2$ 」カチオンが形成され、「 $\text{H}_2\text{O}(+)-\text{NO}_2$ 」カチオンから水が抜けて「 $(+)\text{NO}_2$ 」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、反応が早くなり、シリコン片の表面の凹凸形状を支配することになる。



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 *S o l i d s p e c - 3 7 0 0* と積分球 *B I S - 3 7 0 0* を用いて行った。波長 600nm の値の、9個所測定の平均値を求めて反射率とした。

[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 ($10.5\mu\text{m} \pm 1\mu\text{m}$)
ワイヤー・・・ $\phi 100\mu\text{m}$ 鋼線)

<スライス工程>

周面に溝を切ったプ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。

<エッチング液>

フッ酸水溶液（濃度 47 wt %）・・・6.2 重量%

硝酸水溶液（濃度 67 wt %）・・・5.0 重量%

濃度 95 wt % の硫酸・・・88.8 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。

<エッチング>

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

<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。d1 は 3~12 μm （平均 5.4 μm ）、d2 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

エッチング液の組成を

フッ酸水溶液（濃度 47 wt %）・・・6.3 重量%

硝酸水溶液（濃度 67 wt %）・・・4.2 重量%

濃度 95 wt % の硫酸・・・89.5 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。d 1 は 3 ~ 10 μm (平均 4.8 μm)、d 2 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っていいほど認められなかった。

[0055] 実施例 3

エッチング液の組成を

フッ酸水溶液 (濃度 47 wt %)・・・6.6 重量%

硝酸水溶液 (濃度 67 wt %)・・・3.4 重量%

濃度 95 wt % の硫酸・・・90 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。d 1 は 2 ~ 8 μm (平均 3.9 μm)、d 2 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っていいほど認められなかった。

[0056] 実施例 4

エッチング液の組成を

フッ酸水溶液 (濃度 47 wt %)・・・6 重量%

硝酸水溶液 (濃度 67 wt %)・・・6 重量%

濃度 95 wt % の硫酸・・・88 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。d 1 は 3 ~ 10 μm (平均 3.9 μm)、d 2 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。

[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、熔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 $\phi 100 \mu\text{m}$ のピアノ線とした。

[0058] ろう材として、 $\text{Sn}-3.0\% \text{Ag}-0.5\% \text{Cu}$ （固相線： 218°C 、液相線： 220°C ）を用いた。これに、 0.2% のアルミニウム（ Al ）粉末を添加し、熔融した。

[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 $20 \sim 35 \mu\text{m}$ 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 $300 \text{Pa} \cdot \text{s}$ に調整、これをペーストとしてディスペンサー（シリンジ）に充填した。

[0060] ついで、 $100 \mu\text{m}$ 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 $22 \sim 20 \mu\text{m}$ の膜厚で塗布した。それを出力 1W 、ビーム径 $600 \sim 1300 \mu\text{m}$ 、波長： 808nm のレーザー光を照射することにより熔融し、その後自然冷却した。

[0061] 熔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、熔融固化層の厚さが砥粒 2 の粒径の $5 \sim 40\%$ 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 $3 \sim 14 \mu\text{m}$ （平均 $4.0 \mu\text{m}$ ）、 d_2 は $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 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

エッチング液の組成を

フッ酸水溶液（濃度 4.7 wt %）・・・4.2 重量%

硝酸水溶液（濃度 6.9 wt %）・・・7.8 重量%

濃度 9.5 wt % の硫酸・・・88.0 重量%

とし、スライス片を 25℃ のエッチング液に 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 ~ 12 μm （平均 4.1 μm ）、d 2 は 0.4 ~ 1.0 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。

[0064] 実施例 7

エッチング液の組成を

フッ酸水溶液（濃度 4.7 wt %）・・・4.6 重量%

硝酸水溶液（濃度 6.9 wt %）・・・6.9 重量%

濃度 9.5 wt % の硫酸・・・88.5 重量%

とし、スライス片を 25℃ のエッチング液に 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 ~ 8 μm （平均 4.8 μm ）、d 2 は 0.4 ~ 1.1 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。

[0065] 実施例 8

エッチング液の組成を

フッ酸水溶液（濃度 4.7 wt %）・・・4.95 重量%

硝酸水溶液（濃度 6.9 wt %）・・・6.05 重量%

濃度 9.5 wt % の硫酸・・・89.0 重量%

とし、スライス片を 25℃ のエッチング液に 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。d1 は 3 ~ 10 μm （平均 6.5 μm ）、d2 は 0.5 ~ 1.3 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。

[0066] 実施例 9

エッチング液の組成を

フッ酸水溶液（濃度 4.7 wt %）・・・5.25 重量%

硝酸水溶液（濃度 6.9 wt %）・・・5.25 重量%

濃度 9.5 wt % の硫酸・・・89.5 重量%

とし、スライス片を 25℃ のエッチング液に 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。

<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 ~ 11 μm （平均 5.6 μm ）、d2 は 0.5 ~ 1.1 μm 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

エッチング液の組成を

フッ酸水溶液（濃度 4.7 wt %）・・・4.5 重量%

硝酸水溶液（濃度 6.7 wt %）・・・9 重量%

濃度 9.5 wt % の硫酸・・・86.5 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 ~ 15 μm (平均 5.1 μm)、d2 は 0.1 ~ 1 μm 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

エッチング液の組成を

フッ酸水溶液 (濃度 4.7 wt %) . . . 3.6 重量%

硝酸水溶液 (濃度 6.7 wt %) . . . 1.6 重量%

濃度 9.5 wt % 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 2.7%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

エッチング液の組成を

フッ酸水溶液 (濃度 4.7 wt %) . . . 6 重量%

硝酸水溶液 (濃度 6.7 wt %) . . . 2.9 重量%

濃度 9.5 wt % の硫酸 . . . 6.5 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。

<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 3.0%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>

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 : 0.1 mm (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 8 μ m)

切断速度 : 0.35 mm/分 (インゴット送り速度)

ワイヤー走行速度 : 600 m/分

<エッチング>

エッチング液の組成を

フッ酸水溶液 (濃度 47 wt %) . . . 25 重量%

硝酸水溶液 (濃度 67 wt %) . . . 45 重量%

水 . . . 30 重量%

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

<シリコンウエハーの特性>

d1 は平均 10 μ m 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

エッチング液の組成を

フッ酸水溶液 (濃度 47 wt %) . . . 25 重量%

硝酸水溶液 (濃度 67 wt %) . . . 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、エッチングは 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3～15 μ m(平均5.5 μ m)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。

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や、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

3：小さな窪み

請求の範囲

- [請求項1] 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チング液でエッチ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 HNO_3 で表わされる硝酸及び化学式 H_2SO_4 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、
前記エッチ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。
- [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] 前記エッチングする際のエッチング液の温度が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。
- [請求項4] 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が請求項1～3のいずれかに記載のエッチング液でエッチングされてなり、表面に複数の略碗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 $2 \sim 15 \mu\text{m}$ であり、かつ、各前記凹孔の内壁に開口径が $0.1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 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。