

平成26～28年度 ふくしまから はじめよう。産総研福島拠点連携技術開発推進事業

福島県ハイテクプラザ研究報告書

Technical Reports of Fukushima Technology Centre

太陽光発電用シリコンウェハの 加工技術に関する研究

Studies on manufacturing technology of a silicon wafer for
photovoltaic cells

平成29年2月

福島県ハイテクプラザ
FUKUSHIMA TECHNOLOGY CENTRE

はじめに

現代社会は、地球温暖化対策として温室効果ガスの排出を抑制するため、再生可能エネルギーの利用や省エネルギー技術の導入が必要とされています。東日本大震災とそれに伴う原子力災害の発生以降、固定買取制度が導入され、再生可能エネルギー発電の大量導入が進んでおりますが、福島県においても、総合計画「ふくしま新生プラン」を策定し、東日本大震災からの復興・再生の牽引役として再生可能エネルギーの飛躍的な推進を掲げております。

平成26年には再生可能エネルギーの国際的な研究開発拠点となることを目指し、国立研究開発法人産業技術総合研究所福島再生可能エネルギー研究所（以下 FREA）が郡山市に開所し、県内事業所が再生可能エネルギー関連産業に参入する基盤が整備されました。

福島県ハイテクプラザでは、この福島県内事業者の技術シーズをもとに、FREAの支援を受け、再生可能エネルギー関連産業への参入を促進するため、平成26年度から平成28年度までの3年間にわたり、共同研究事業を実施してまいりました。県内に事業所をもつ4社と日本大学工学部工学研究所、FREA、福島県ハイテクプラザが、「太陽光発電用シリコンウェハの加工技術に関する研究」に取り組み、次々世代の太陽光発電セルの製造技術の開発を行いました。

本報告書は、各研究機関の3年間にわたる研究成果を取りまとめたものです。本県製造業の、再生可能エネルギー分野への取り組みの参考となれば幸いです。

終わりに、本事業の推進にあたり、大学・関係機関ならびに参画企業の皆様から暖かいご協力と貴重なご意見をいただきましたことを、心から厚くお礼申し上げます。

平成29年2月

福島県ハイテクプラザ

所長 山田 理

太陽光発電用シリコンウェハの 加工技術に関する研究

目 次

第1章	研究概要	1
第2章	高能率薄切り加工技術の開発	
	薄型ウェハの高歩留まり加工技術	
	国立研究開発法人産業技術総合研究所	
	福島再生可能エネルギー研究所	3
	ウェハダメージの評価技術	
	NELクリスタル株式会社	7
第3章	メタルラップスルー型太陽電池セル加工技術の開発	
	メタルラップスルー型太陽電池セルの工程設計	
	国立研究開発法人産業技術総合研究所	
	福島再生可能エネルギー研究所	
	福島県ハイテクプラザ	9
	太陽光発電用シリコンウェハのドリル穴明け加工技術の開発	
	株式会社横浜石英	11
	太陽光発電用シリコンウェハへのレーザ加工	
	東成イービー東北株式会社	17
	ドライエッチングによるシリコン貫通穴加工	
	福島県ハイテクプラザ	27
	発電セルの電極印刷技術の開発	
	株式会社東北電子	29
	貫通電極構造太陽電池作製における不純物拡散および保護膜形成	
	日本大学工学部工学研究所	38
	メタルラップスルー型太陽電池セルの評価	
	国立研究開発法人産業技術総合研究所	
	福島再生可能エネルギー研究所	
	福島県ハイテクプラザ	45

第 1 章 研究概要

研究概要

近年、地球温暖化対策として温室効果ガスの排出を抑制するため、再生可能エネルギーの利用や省エネルギー技術の導入が求められている。平成 26 年には第 21 回気候変動枠組条約締約国会議においてパリ協定が締結される等、温室効果ガスの排出抑制に対する要望は大きい。さらに平成 21 年に発生した東日本大震災とそれに伴う原子力災害の発生以降、再生可能エネルギーにより発電された電力の固定買取制度が導入され、再生可能エネルギーが大量に導入された。特に太陽光発電は設備容量により売電量を比較的容易に目論むことができ、損益予測しやすいため、導入量が飛躍的に増加している。福島県では復興ビジョンの中の、再生可能エネルギー推進ビジョンにおいて、2040 年に県内のエネルギー需要量の 100%以上を再生可能エネルギーで生み出すことを目指している。

平成 26 年には国際的な再生可能エネルギーの研究開発拠点となることを目指し、国立研究開発法人産業技術総合研究所福島再生可能エネルギー研究所(以下 FREA)が郡山市に開所され、県内事業所が再生可能エネルギー関連産業に参入する基盤が整備された。

現在、再生可能エネルギー関連産業への参入に関心のある県内事業所があるものの、国際的な競争のため新規参入は容易ではない。再生可能エネルギーとして、大量の導入が進んでいる太陽光発電においても、発電パネルの多くが廉価な外国製が使用されている。発電セルは、市場から低コストに加え変換効率の向上が求められており、次々世代の太陽光発電セルとしてメタルラップスルー型太陽電池セルが提案されているが、製造技術の問題から実用に至っていない。

そこで本研究ではメタルラップスルー (Metal Wrap Through : MWT) 型太陽電池セルの製造技術の開発を目的に製造技術の開発に取り組んだ。福島県ハイテクプラザが県内の企業 3 社と日本大学工学部に工程ごとの研究開発を委託し、FREA の支援を受け、量産技術の開発に取り組んだ。各研究課題の概要と担当機関は次のとおりである。

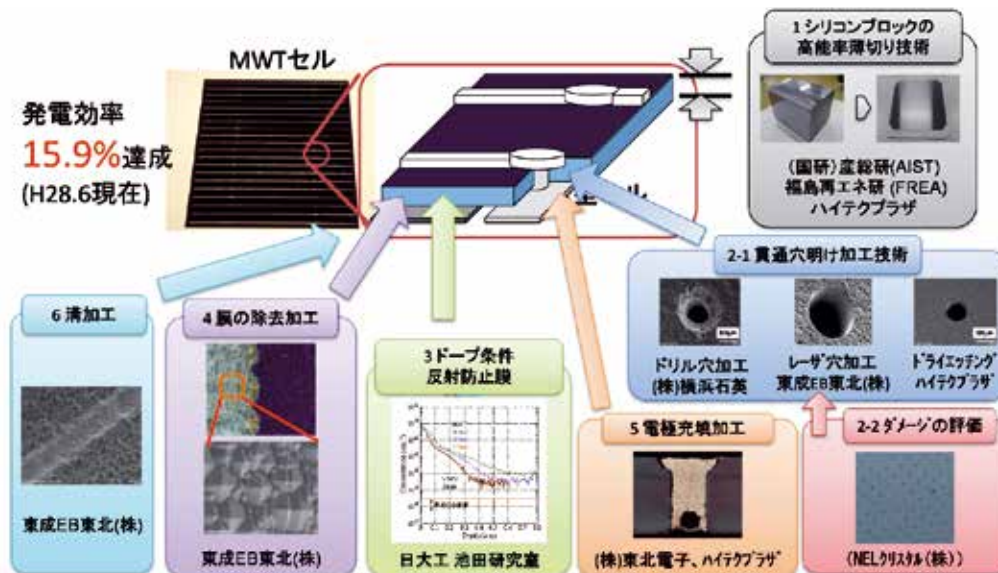


図 1 MWT 型セル開発の概要

1 シリコンウェハの高能率薄切り技術

シリコンブロックをウェハに加工する工程において従来よりも薄いシリコンウェハを安定して切断するため、スライス技術の開発を行った。FREA でシリコンウェハのスライスを行い、NEL クリスタル(株)と福島県ハイテクプラザが切断に伴う加工ダメージの評価を行った。その結果、厚さ $120\mu\text{m}$ のウェハの切り出しに成功した。

○ 担当機関

国立研究開発法人産業技術総合研究所 福島再生可能エネルギー研究所、NEL クリスタル株式会社、福島県ハイテクプラザ

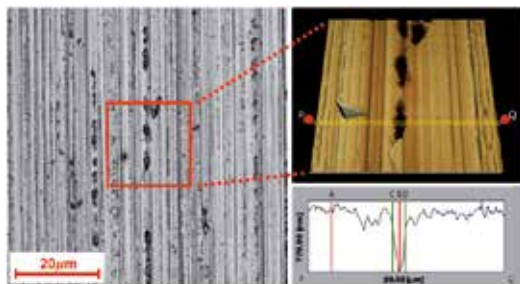


図2 シリコンウェハの形状観察

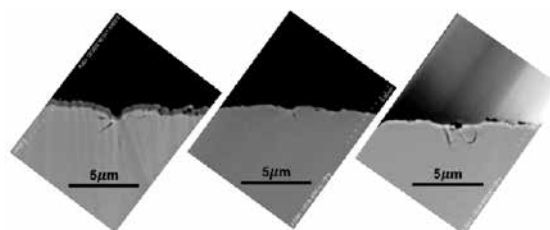


図3 シリコンウェハのクラック観察

2 メタルラップスルー型太陽電池の製造

メタルラップスルー型セルは、ウェハに貫通穴をあけて表面の電極を裏面に配置することで受光面積を増大し、かつセルをパネルに組み立てる製造工程の簡素化を目指した太陽電池セルである。厚さ $200\mu\text{m}$ の単結晶シリコンウェハに対し直径 $100\mu\text{m}$ の貫通穴を、それぞれドリル((株)アルテッツ・(株)横浜石英)、レーザ(東成イービー東北(株))、ドライエッチング(福島県ハイテクプラザ)で加工し、不純物をドーピング(日本大学工学部)し、導電性材料を充填し((株)東北電子)、セルを試作し変換効率の評価を行った。その結果、16%の変換効率を達成した。

○ 担当機関

株式会社アルテッツ、株式会社横浜石英、東成イービー東北株式会社、株式会社東北電子、日本大学工学部、国立研究開発法人産業技術総合研究所 福島再生可能エネルギー研究所、福島県ハイテクプラザ

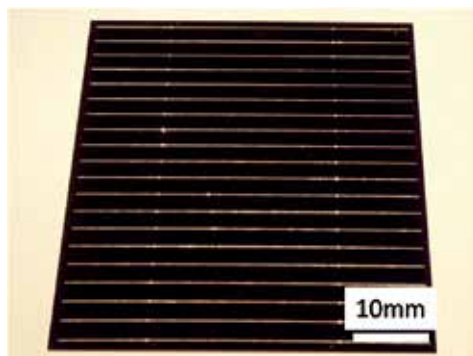


図4 試作したMWT型セル

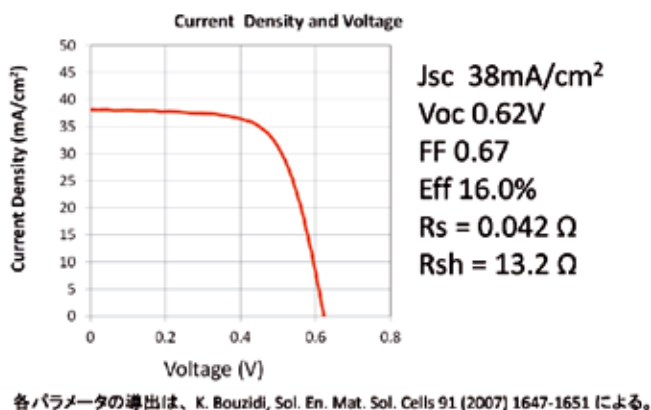


図5 試作セルのIV特性

第2章 高能率薄切り加工 技術の開発

薄型ウェハの高歩留まり加工技術

国立研究開発法人産業技術総合研究所

福島再生可能エネルギー研究所

福島県ハイテクプラザ

ウェハダメージの評価技術

NEL クリスタル株式会社

薄型ウェハの高歩留まり加工技術

High Yield Cutting Technique of Monocrystalline Silicon Crystals into Thin Wafers

国立研究開発法人産業技術総合研究所福島再生可能エネルギー研究所

福田哲生、鈴木信隆、白澤勝彦、高遠秀尚

福島県ハイテクプラザ 小野裕道、三瓶義之、尾形直秀

薄型ウェハ加工における最大の課題は、加工直後及びその後のウェハハンドリングや洗浄におけるウェハ割れを低減することである。特に新線側ウェハは旧線側と比べて強度が低い。マルチワイヤー・ソーで用いるワイヤー表面には数個のダイヤモンド砥粒が凝集して電着されている場合があり、これが特に新線側において表面のラフネスを増大させ、また同時にクラックをより多く発生させていると考えられる。我々は砥粒の凝集を抑止したワイヤーを開発し、ウェハ表面のラフネス低減及びウェハ強度の改善の見通しを得た。

Key words: シリコン、ウェハ、ダイヤモンドワイヤー、破壊応力、ラフネス、クラック

1. 緒言

再生可能エネルギーへの関心の高まりから、より安価な結晶シリコン太陽光発電セルへの期待が増大している。コスト削減のために、固定砥粒型マルチワイヤー・ソーによる薄型単結晶シリコンウェハの切断が試みられているが、薄型にするほどスライス工程及びその後のハンドリングや洗浄工程で割れ易くなる。この原因は、エッジ及び表面の加工ダメージに起因しており、多結晶ウェハではエッジのダメージがより影響する¹⁾。

単結晶ウェハの強度低下は、強度試験の線荷重の方位によってエッジが主因か表面のダメージが主因かに分かれる。本研究では、後に示すように表面ダメージに着目して研究を開始した。

2. 実験方法

2. 1. ウェハ加工、洗浄

ダイヤモンド砥粒電着型のマルチワイヤー・ソーを用いて、(100)単結晶のシリコン・ブロックから 120 μ m 厚のウェハを約 800 枚切り出した。この時の加工条件を表 1 に示す。なお本報告では、従来のワイヤーと改

一、改良ワイヤーと呼ぶことにする。なおこの両者の違いを現在定量的に表す方法を検討中のため、ここでは模式図として両ワイヤーの表面を図 1 に示すことにする。従来ワイヤーはダイヤモンド砥粒の凝集



図 1. 従来ワイヤーと改良ワイヤーの模式図。

が見られるが、改良ワイヤーではこれを極力減らした。

加工時間は 4~5 時間、加工歩留まりについては、インゴット切断終了後にワイヤーをインゴットから引き抜いた時点において脱落や割れずに残ったウェハの割合と定義すると、我々の実験の 1 例では 99.8% である。

切断後のシリコンウェハを固着ビームから温水で剥離した後、アルカリ系洗剤での洗浄および弱アルカリ水溶液 (1%KOH) でのエッチングを行った後、オープン水でのリンス、乾燥を行った。

2. 2. ウェハの機械強度の測定

洗浄の終了したウェハを加工位置によってほぼ 3 等分し、新線側、中央部、旧線側とした。そして新線側と旧線側からそれぞれ数 10 枚ずつを抜き取り強度試験用とした。試験は AUTOGRAPH AGX plus ((株)島津製作所製) を用い、図 2 に示すようにソーマーク方向に対して 90 度の角度で線荷重を負荷しウェハの破壊応力を求めた。

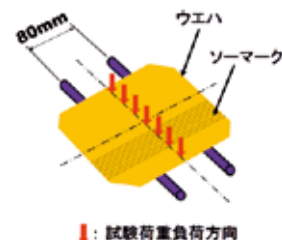


図 2. ウェハの強度試験概要

表 1. ウェハ加工条件

加工条件	単位	数値
ブロック寸法	mm	156×(210~230)
ウェハ厚さ	μ m	120
ワイヤー芯径	μ m	100
ダイヤモンド砥粒の平均径 (仕様)	μ m	9.8 (8~16)
ワイヤー最高送り速度	m/min	±1000

良されたワイヤーを用いた加工を行っているが、表 1 では単にワイヤーと表記し、必要に応じて従来ワイヤ

この試験法では、ワイヤーソーがブロックに出入りする位置が図2の左側手前及び右側奥になるので、この両端面に形成される欠けやクラックの影響を受けない結果を得ることができる。測定された破壊荷重から、次の式を用いてウェハの破壊応力 σ_{fB} を計算した²⁾。

$$\sigma_{fB} = \frac{3P_B L}{2bh^2}$$

ここで P_B はウェハの破壊荷重、 L はウェハ支持間距離(80mm)、 b はウェハの幅(156mm)、 h はウェハの厚さである。ウェハ厚さとして、試験後に得られるウェハ細片数枚の厚さをマイクロメーターで測定し、その平均値を用いた。

2. 3. ウェハの表層評価

洗浄の終了したウェハを用い、図3に縦方向の太い直線で示した3ヶ所で表面粗さを測定した。測定長さは8mm、測定機はSurfcom 3000A-3DFでカットオフ波長を0.8mmとした。次にNano Search Microscope SFT-4500((株)島津製作所製)を用いて表面のピット(窪み)

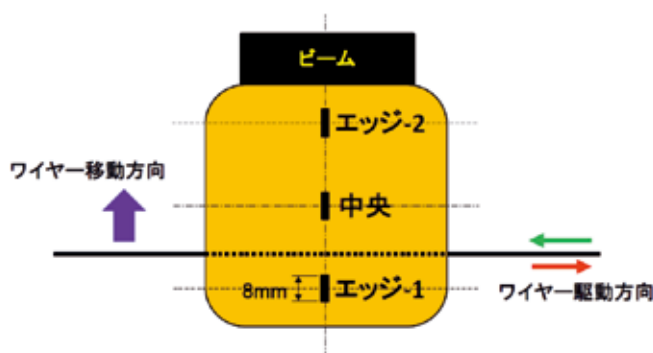


図3. 粗さの測定位置。

を詳細に観察した。また走査型電子顕微鏡 S3500N((株)日立ハイテクノロジーズ製)を用いて表層断面のクラックを観察した。

3. 実験結果

図4に、新線側と旧線側から採取したそれぞれ30枚のウェハについて破壊応力を測定した結果を示す。これらのウェハの加工に用いたのは従来ワイヤー(図1(1))である。この結果から、従来ワイヤーで加工したウェハでは、新線側の破壊強度が旧線側より低い方向にばらついていることが分かる。これは加工直後のウェハを扱う作業者の「新線側のウェハは割れ易い」という経験則とも一致する。

続いて図5に、従来及び改良ワイヤーで加工したウ

ェハの破壊応力の比較を示す。図5では、強度バラツキの大きな新線側のデータのみを示している。図から明らかな様に、改良ワイヤーで加工したウェハの方が高強度に結果になった。両者の加工において異なるブロック(A、B)を用いているが、これの強度への影響については次章で考察する。

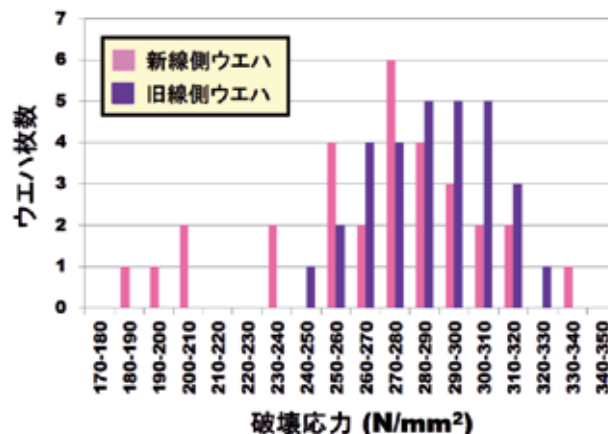


図4. 従来ワイヤーで加工したウェハの破壊応力分布。

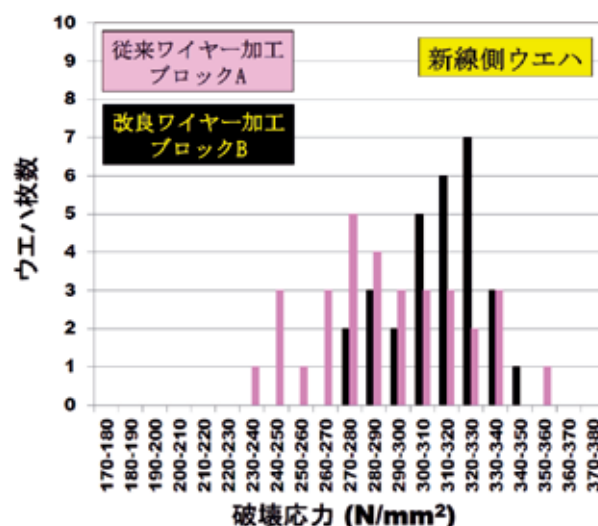


図5. 従来ワイヤー、改良ワイヤーで加工したウェハの破壊応力分布。

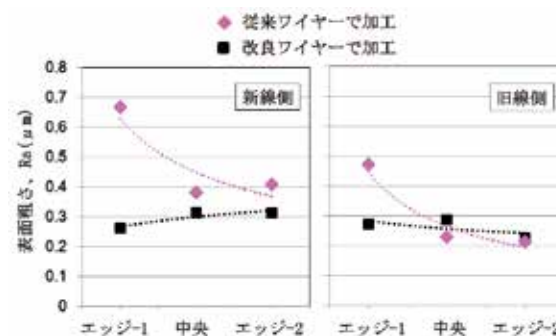


図6. 従来ワイヤー、改良ワイヤーで加工したウェハの表面粗さ。

図6に、従来ワイヤー、改良ワイヤーで加工したウェハの表面粗さを示す。従来ワイヤーによる加工では、新線側、旧線側ともに切り始めの部分であるエッジ-1のラフネスが最も大きく、この傾向は特に新線側で著しい。また改良ワイヤーで加工した表面は、新線側、旧線側のどちらもラフネスは殆んど変わらなかった。

図7にウェハ表面のピットの観察結果を示す。図のPQ断面図から黒い部分は明らかにピットである。加工表面にはピットがソーマーク方向に直列配置をしている部分とピットの少ない部分とが交互に現れている。

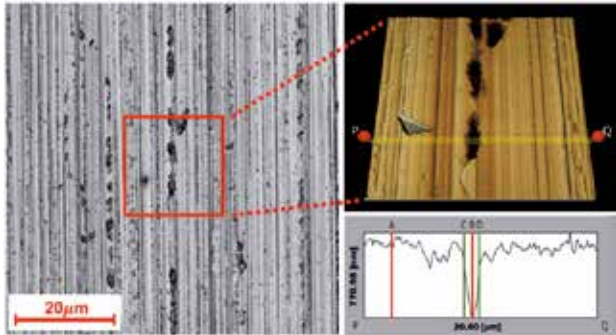


図7. ウェハ表面のピットの観察.

ピットはシリコンがはぎ取られた跡のように見えるため、(ピットの少ない部分より) 大きな力が作用したと思われる。そこでピット直下とピットの少ない部分直下の断面を作製し走査型電子顕微鏡でクラックを観察をした。結果を図8に示す。

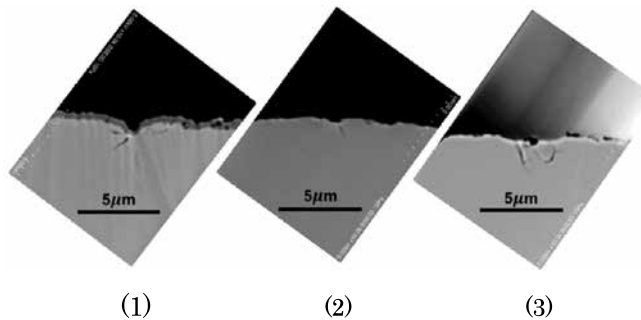


図8. ピット直下及びピットの少ない部分の断面 SEM 観察結果.

図8の(1)、(3)から明らかな様に、ピットの直下にはクラックが発生しているが、ピットの少ない部分(図8(2))の直下にはクラックは非常に少なかった。

4. 検討

ウェハの破壊強度が新線側で低いことは、ダイヤモンド砥粒の芯線からの脱落や摩耗が少ないからと考えられる(ダイヤモンドはシリコンより硬いが、ミクロに見ると加工熱が発生しており、そのためダイヤモンド

ド砥粒が摩耗すると考えられている)。図1に示した従来のワイヤーでは複数の砥粒が凝集して電着されているので、これは巨大な砥粒と同じである。従ってウェハ表面を大きく傷つけると考えられ、その結果図6に示したように、新線側の切り始めの部分(エッジ-1)でラフネスが大きい。

遊離砥粒加工では、表面ラフネスが大きいほどクラックが導入されやすいことおよび破壊強度が低下することが知られている¹⁾。この結果が固定砥粒加工にも当てはまると仮定すると、次のような議論を行うことができる。

図6の従来ワイヤーを用いた加工に関するデータから、新線側では切り始めのラフネスが旧線側より明らかに大きい。従って、新線側ウェハのほうが旧線側ウェハよりクラックが多いと考えられるので、新線側ウェハの強度が低いという図4の結果を理解できる。

また新線側ウェハのみに着目すると、従来ワイヤー加工より改良ワイヤー加工のほうが明らかにラフネスは小さい。従って新線側で強度を比較した図5の結果

従来ワイヤー加工のウェハ強度

≦ 改良ワイヤー加工のウェハ強度

を理解できる。

また図6から、改良ワイヤーでは新線側も旧線側もラフネスが殆んど同じであるので、両者のウェハ強度は同程度に高強度であろうと予測されるが、これは今後の課題としたい。

断面SEM観察ではクラックの総数を見積ることは不可能であるが、図8から明らかな様に、ピット直下には必ずクラックが存在すること及びピットの少ない部分ではクラックが少ないか又は小さいことを明らかにした。これは従来ワイヤー加工、改良ワイヤー加工双方に共通する。従来ワイヤー加工ウェハのラフネスが大きいということはピットが多数存在することに起因するので、クラックも多いと考えるのが自然である。

一方改良ワイヤー加工のウェハでは、そのラフネスが小さいことから図8(2)のような比較的平坦な部分が多いと思われ、これはクラックが少ないことを意味する。

5. 結言

本研究を行うことにより以下のことを明らかにした。

- (1) ウェハ表面のラフネスを低減させることがウェハの機械的強度を向上させる一つの有力な方法である。これはラフネスとウェハ表層のクラック数に正の相関があるためと考えられる。
- (2) ウェハ表面のラフネスを低減する一つの方法は、

マルチワイヤー・ソーで用いるワイヤーにおいて、その表面に電着するダイヤモンド砥粒の凝集をできるだけ抑止することである。

(3) 上記②ワイヤーを用いれば次の事柄が予想できるので、今後の課題とする。

- ・新線側と旧線側のウェハ強度差をこれまでより小さくできる可能性がある。
- ・図 2 に示したウェハ方位を 90 度回転させた状態での強度もまた非常に重要である。改良ワイヤーを用いて加工したウェハでは、この方向の強度も向上する可能性がある。
- ・本研究で開発した改良ワイヤーを用いれば、薄型ウェハの加工歩留りの向上は勿論、加工後のウェハハンドリングや洗浄等におけるウェハ割れをかなり減らすことができると期待できる。

謝辞

本研究におけるワイヤーの改良は、(株)ノリタケカンパニーリミテド様の努力に多くを負っています。ここに心より感謝申し上げます。

参考文献

- 1) A. Grun, A. Lawerenz, R. Porytsky and O. Anspach, 26th European PV Solar Energy Conference and Exhibition, pp. 961-965, 2011.
- 2) SEMI Standard G86-0303, “試験方法 シリコンチップ(ダイ)の三点曲げ試験方法”.

ウェハダメージの評価技術

Wafer Damage Evaluation Method

NEL クリスタル株式会社 菅野和也、清水肇
福島県ハイテクプラザ 小野裕道、安齋弘樹、本田和夫

太陽電池のシリコンウェハはコスト削減のためインゴットからより多くの枚数を加工ダメージを抑制して切り出す必要がある。切断時の加工ダメージを評価するため X 線トポグラフを行った。ワイヤーソー切断時のソーマークに沿ったダメージを観察することができた。

Key words: 低コスト、材料費削減、X 線トポグラフ、ソーマーク、歪み

1. 緒言

太陽光発電の普及のために、「低コスト」で「高受光面積」の太陽光発電セルが求められており、薄く軽い裏面配線型発電セルが必要である。そのためには、セルはシリコンインゴットを薄くスライスしたシリコンウェハが使用されており、その厚さは 0.2mm から 0.1mm に薄くなりつつある。

ウェハが薄くなるにつれ、切断の後工程で破損するウェハが多くなっている。この原因のひとつにウェハの加工ダメージが考えられるが、加工条件とウェハの表面粗さや厚みに大きな差はみられず、そこで加工ダメージの多少を評価する手法として、X 線トポグラフ撮影に着目した。アズスライスで加工ダメージ層を除去していないソリの大きなウェハに対し X 線トポグラフ撮影を行いダメージの撮影を試みた。

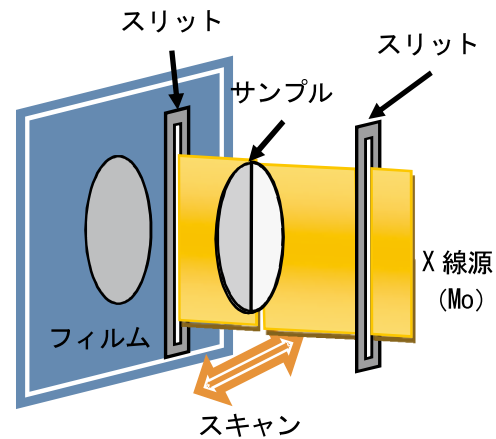


図 1 透過型 XRT の模式図 (ラングカメラ)

表 1 ラングカメラの仕様

装置名	6 インチラングカメラ
メーカー	株式会社リガク
最大出力	12kw (60kV-200mA)
X 線源	Mo

2. X 線トポグラフ

2. 1. X 線トポグラフの原理

結晶性の高い試料に対し X 線を照射し、格子間隔に由来する干渉 (Bragg 条件) が発生する。透過側の干渉角度にフィルムを置き X 線の明暗を撮影する。試料内の結晶欠陥は、周囲の結晶格子に歪を与え、回折 X 線強度を増大し、XRT 画像上では濃い色となる。この濃淡模様から欠陥の形や分布を高感度に観察することができる。撮影装置には 6 インチラングカメラ ((株) リガク製) を用い、装置の構造を図 1 に、装置の仕様を表 1 に示す。

2. 2. 測定方法

X 線をスリットで線状に絞りサンプルに Bragg 角で入射させ、X 線に対し試料をスキャンすることにより回折 X 線の 2 次元的な分布をフィルムで撮影する。

3. 実験

3. 1. スライス加工

ダイヤモンド砥粒をワイヤーに固定した固定砥粒型

ソーワイヤーを用い、一度に数百枚のシリコンウェハを切断可能なマルチワイヤーソーによりシリコンインゴットをスライス加工した。ワイヤーソーの概要を図 2 に示す。2 つのローラーが備わっており、そのローラーに一定間隔で溝が彫られている。ワイヤーはローラーの溝に 1 つ 1 つ巻きつけられ、一定の張力で平行に保持されている。切断中はワイヤーにクーラントをかけながら、ワイヤーを高速で走らせ、ワイヤーの上からシリコンインゴットを降下させ、同形状で多数枚を同時に切断する。

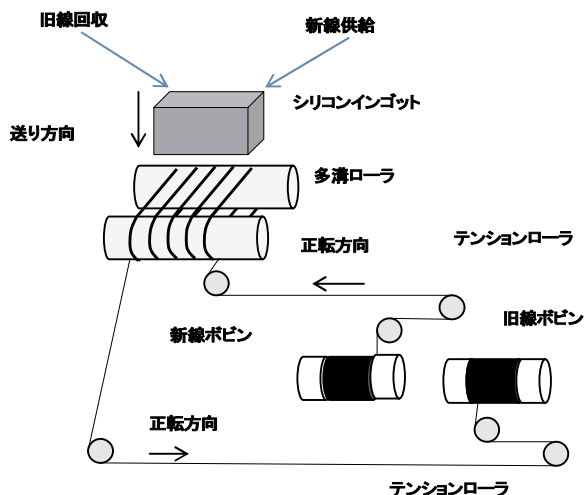


図2 マルチワイヤーソーの模式図

表2 X線トポグラフ撮影条件

試料	新鮮供給側	旧線回収側
回折面	(2 2 0)	(2 2 0)
X線出力	7.6kW	6.0kW
スキャン回数	30回	30回
スキャン速度	1.0mm/sec	1.0mm/sec

3. 2. シリコンウェハの加工ダメージの評価

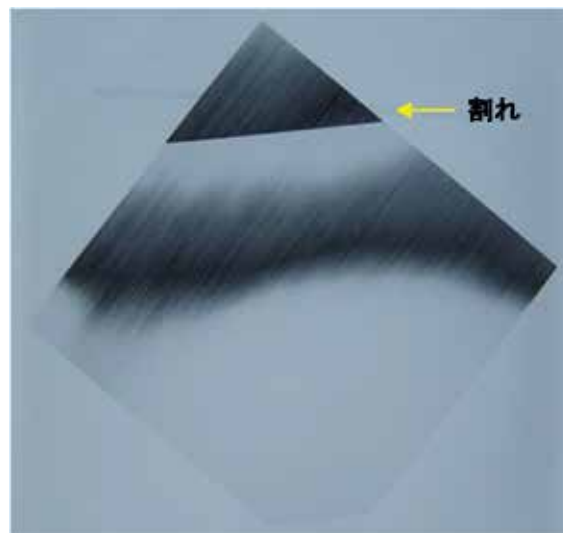
固定砥粒型のダイヤモンドマルチワイヤーソーで切断したシリコンウェハのX線トポグラフ撮影を行った。ワイヤーソーで切断したシリコンインゴットの新線供給側と旧線回収側の2つのウェハの切断ダメージについてX線トポグラフ撮影を行った。

3. 3. シリコンウェハの撮影結果

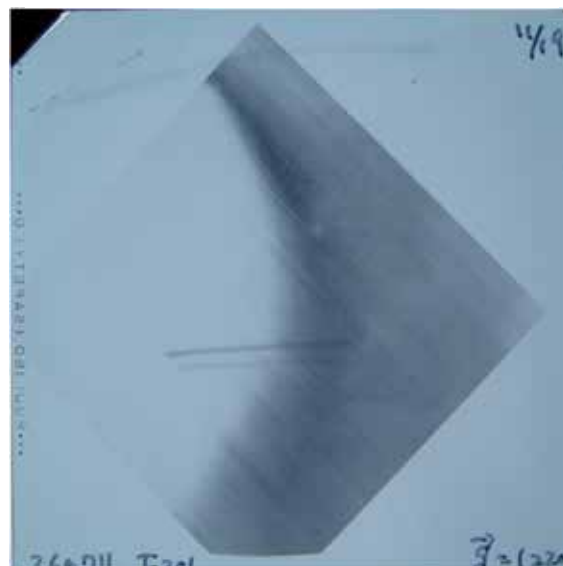
X線トポグラフで新線供給側と旧線回収側の切断後のウェハについて評価を行った。X線トポグラフ撮影条件を表2に、評価結果を図3(a)、(b)に示す。新線供給側と旧線回収側ともにソーマークが確認され、また切断時に発生したと思われる歪みも確認された。しかし、評価した試料に反りがあるため均一に撮影することはできなかった。

4. 結言

マルチワイヤーソーにより切断されたシリコンウェハの加工ダメージを評価するため、X線トポグラフ撮影を行った。ソーワイヤーの新線供給側と旧線回収側のウェハについて撮影を行い、ソーマークに沿った歪みも確認された。また、評価した試料には反りがあり均一に撮影することができなかった。



(a) 新線供給側ウェハ



(b) 旧線回収側ウェハ

図3 アズスライスウェハのX線トポグラフ

参考文献

- 1) 日鉄住金テクノロジー株式会社：NSST つうしん 2014 初春 No.82、pp.4、2014

第3章 メタルラップスルー型 太陽電池セル加工技術の開発

メタルラップスルー型太陽電池セルの工程設計
国立研究開発法人産業技術総合研究所 福島再生可能エネルギー研究所
福島県ハイテクプラザ

太陽光発電用シリコンウェハの
ドリル穴明け加工技術の開発
株式会社横浜石英

太陽光発電用シリコンウェハへのレーザ加工
東成イービー東北株式会社

ドライエッチングによるシリコン貫通穴加工
福島県ハイテクプラザ

発電セルの電極印刷技術の開発
株式会社東北電子

貫通電極構造太陽電池作製における不純物拡散および
保護膜形成
学校法人日本大学工学部工学研究所

メタルラップスルー型太陽電池セルの評価
国立研究開発法人産業技術総合研究所 福島再生可能エネルギー研究所
福島県ハイテクプラザ

メタルラップスルー型太陽電池セルの工程設計

Process planning of Metal Wrap Through Cell

福島県ハイテクプラザ 小野裕道 三瓶義之 小林翼 尾形直秀

株式会社横浜石英 大野仁嗣 石塚圭一 蛭田亨 坂本俊哉

東成イービー東北株式会社

笹島登紀雄 佐々木信也 鈴木秀 村上友宏 高島康文 石井裕司

株式会社東北電子 渋川達弘、篠田清郁

学校法人日本大学工学部工学研究所 池田研究室 池田正則

国立研究開発法人産業技術総合研究所 福島再生可能エネルギー研究所

高遠秀尚 白澤勝彦 福田哲生 鈴木信隆、木田康博

結晶シリコン太陽電池セルは、さらなる発電効率の向上と製造工程の簡素化による低コスト化が求められている。この実現には受光面の電極をウエハに貫通した穴を通して裏面に配置するメタルラップスルー（MWT）型発電セルが有望な技術である¹⁾。そこで国立研究開発法人産業技術総合研究所福島再生可能エネルギー研究所（以下 FREA）と福島県内の企業・大学 5 者と共同で MWT 型太陽光発電セルの試作と評価を行い、量産化技術の確立に向けた知見を得た。

Key words: 太陽光発電、太陽光発電セル、メタルラップスルー Metal Wrap Through:MWT

1. 緒言

東日本大震災後、再生可能エネルギーにより発電された電力の固定価格買取制度が開始され、再生可能エネルギー発電の導入が続いているが、再生可能エネルギー賦課金は増加し買取固定価格の見直しがなされるに至った。このため再生可能エネルギーの持続的導入継続にはコスト削減と高効率化が強く求められている。

太陽光発電セルの変換効率向上は、複数の手法を組み合わせる試みがなされて、次々世代の発電セルと期待されるメタルラップスルー（Metal Wrap Through : MWT）型発電セル¹⁾は、受光面の電極をシリコンウエハの貫通穴を通して裏面に配置することで、受光面積の拡大とモジュール組立工程の簡略化が期待されるものの、微細な貫通穴加工と電極材料の充填が課題となり量産に至っていない。

本報告では、メタルラップスルー型セルの製造工程について検討を行ったので報告する。

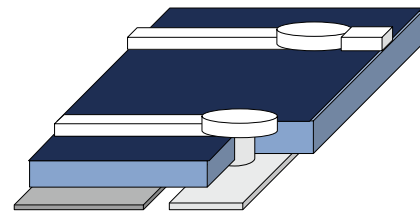


図1 MWT 型太陽セルの模式図

極を結線する MWT 型太陽電池は、一般的に市販されているアルミ BSF(Back Surface Field)型セルの製造工程から変更が少なく済み、新工程の導入が容易なセルである。

MWT 型発電セルの模式図を図1に示す。FREA より提供を受けた薄型シリコンウエハに、ドリル加工やレーザ加工、ドライエッチング加工により小径の貫通穴をあけ、不純物を拡散し、保護膜を製膜し、電極を形成する。量産に転用可能な微細貫通穴加工技術の開発と貫通穴への電極材料の充填技術の開発が課題である。

2. 太陽電池の構造

単結晶シリコン太陽電池セルの多くは、電池の＋極と－極を表面裏面に配置される BSF 型の構造をとっている。これは製造工程が容易である反面、直列に接続する必要から表面と裏面を結線しており、これが電極を配置する組み立て工程が煩雑になる上、熱サイクルを受けた際の故障個所となっている。

これに対し裏面に＋極と－極を配置するバックコンタクト型セルは、組み立てが容易である上、熱サイクルの故障個所を低減できる利点がある。このうち、シリコンウエハに貫通穴をあけ、表面の電極と裏面の電

3. MWT 型セルの工程

3. 1. 工程の設計

現在、一般的なアルミ BSF 型セルの製造工程をもとに、MWT 型発電セルの工程を図2に示す。各工程ごとに委託研究を行い、セルの試作をとおして各プロセスの性能向上を目指した。

3. 2. 貫通穴加工

MWT 型発電セルはシリコンウエハに貫通穴を加工し、垂直電極を形成する。表面のフィンガー電極の大きさは幅 0.1mm 以下となっており、垂直電極の断面も 0.1mm とした。シリコンウエハにこの程度の貫通穴を加工す

るためには、ドリル加工とレーザ加工、ドライエッチング加工があり、それぞれの加工法でシリコンウェハに穴をあけた貫通穴を図3に示す。ドリル加工は装置が安価であるが、小径の穴を加工する工具は入手が困難である。ドライエッチングは装置が高価であり微小な穴を多数同時に加工することは有利だが、大きな穴加工には不向きである。レーザはドライエッチングに比べ装置が廉価であるが、波長以下の穴加工は難しい。それぞれの加工法で試作し、利点を明らかにする。

3. 3. 不純物ドーブ

シリコンウェハに不純物をドーブすることでp-n接合を形成し、発電セルを作製する。ドーブにはウェハ表面にリンを拡散させるが、リン化合物をガスで付着させる場合と液体不純物源を用いる場合がある。それぞれの手法で検討を行った。

3. 4. パッシベーション膜の製膜と選択的除去

太陽光発電セルの表面には反射防止を兼ねたパッシベーション膜が必要である。このため製膜条件について検討した。また、電極と接する一部分を選択的に除去する必要がある、これにはレーザ加工が使用される。そこでセルの表面にダメージを与えることなく加工できる加工手法について検討を行った。図4にレーザ加工により除去されたパッシベーション膜の顕微鏡観察の結果を示す。

3. 5. 貫通穴の電極材料充填電極の印刷

垂直電極を形成するため、シリコンウェハに穴をあけた貫通穴に導電性材料を充填する必要がある。半導体素子はメッキが利用されるが、太陽光発電セルは穴径が大きいため導電性ペーストを充填・焼成することを検討した。充填方法には、スクリーン印刷とディスペンサーの2つの手法を検討した。図5に穴に充填された導電性ペーストの断面図を示す

3. 6. 電極間のアイソレーション加工

MWT型発電セルは、裏面に配置されたp極とn極の電極間の絶縁を図るため、レーザーにより溝加工を行う。溝はシリコンウェハにダメージを与えず、絶縁に十分な幅と深さを得ることが求められる。

4. 結言

MWT型太陽光発電セルに必要な加工手法について、検討を行い工程を設計した。

参考文献

- 1) F.Clement, B.Thaidigsman et al.: Pilot-Line Processing of Highly-Efficient MWT Silicon Solar Cells : 25th European PV Solar Energy Conference and Exhibition, 6-10 September 2010

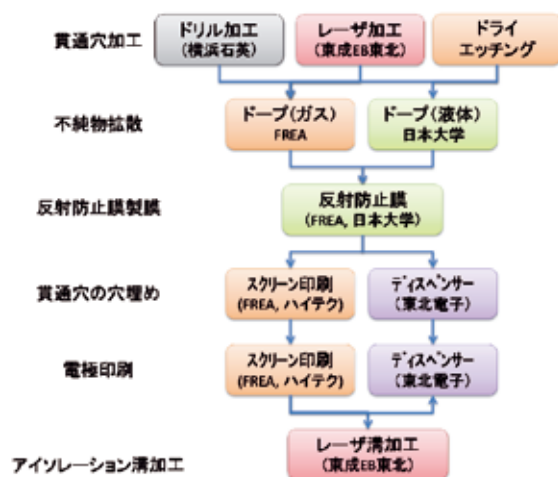
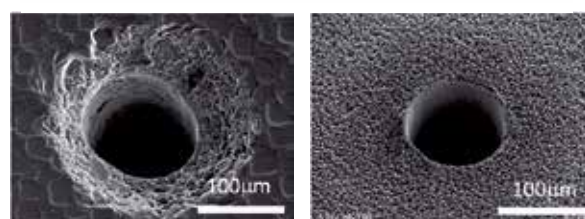
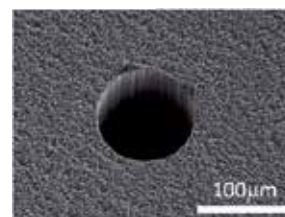


図2 MWT型発電セル工程図



(a) ドリル加工

(b) レーザ加工



(c) ドライエッチ

図3 貫通穴加工

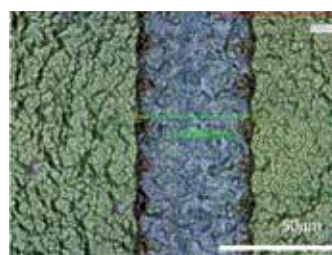


図4 パッシベーション膜の除去

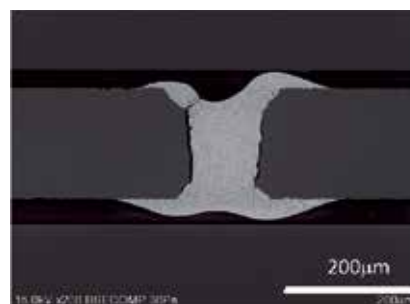


図5 貫通穴への電極材料の充填

太陽光発電用シリコンウェハのドリル穴明け加工技術の開発

Development of Tecniqu of driring to Si-wefar for photovalic cells

株式会社 横浜石英 大野仁嗣 坂本俊哉 小林大樹 蛭田亨

メタルラップスルー型太陽電池に求められる微細貫通電極を形成するため、シリコンウェハへのドリル穴明け加工技術の研究開発を行った。薄く割れやすいシリコンウェハに穴周りにダメージの少ない貫通穴を、ドリル加工で明けるための、工具の選定と加工手法の研究を行った。

Key words: 太陽電池セル、単結晶シリコン、機械加工

1. 緒言

再生可能エネルギーにより発電した電力の固定価格買い取り制度が開始され、再生可能エネルギーによる発電に関心が高まってきた。しかしながら、固定価格買い取り制度の買取価格は見直され、太陽発電設備にはさらなるコスト削減と高効率化が求められている。

これに対し、国立研究開発法人産業技術総合研究所福島再生可能エネルギー研究所（FREIA）では、単結晶シリコン太陽電池パネルの量産設備を導入し、軽量で変換効率が高い廉価な太陽光発電パネルの研究開発に取り組んでいる。次々世代の単結晶シリコン太陽電池の発電セルと期待されるメタルラップスルー

（Metal Wrap Through : MWT）型発電セルは、受光面の電極で集電した電流をシリコンウェハの貫通穴を通して裏面に導く構造で、受光面積の拡大とモジュール組立工程の簡素化が期待されるものの、微細な貫通穴加工と電極材料の穴への充填加工が課題となり、未だ量産に至っていない。

我々はメタルラップスルー型太陽光発電セルの製造技術に関する研究開発のうち、貫通電極形成用微細貫通穴加工について研究を行いました。

2. 原理

2. 1. 小径ドリル加工

半導体製造装置などの治具として、石英ガラスやセラミックなど硬く脆い硬脆材料に対し、微細な貫通穴や溝を加工したいという要求は高い。特に直径 1mm 以下の微細なドリル加工のために、工作機械や工具などの開発が進み、量産技術になりつつある。

微細なドリル穴加工には、切削速度を得るため工具を高速回転可能な加工機、微細な直径の工具、工具を把持するチャッキング、工作物と工具の接触の検知など、多くのノウハウが必要である。特に工具は、工作物の形状や材種、工具寿命を検討した選定が必要となる。

2. 1. MWT 型セルの貫通穴加工

MWT 型太陽電池用シリコンウェハは直径 0.1mm



図 1 立型マシニングセンタ ASV400

～0.2mm 程度で厚さ 0.2mm の貫通穴を、50mm×50mm の範囲に 40 穴程度加工する必要がある。シリコンウェハは薄く結晶方位により割れやすい。ドリル加工の際の加工ダメージは、セルの変換効率を低下される要因となるため、割れなどの加工ダメージを与えない加工法が求められる。

厚さ 0.2mm のシリコンウェハに複数種類のドリルで貫通穴加工を行い、加工ダメージを低減した加工条件について検討を行った。

3. 加工条件の検討

3. 1. 加工機

小径ドリルの貫通穴加工には高速の主軸回転数が必要である。保有設備のなかから、図 1 に示す立型マシニングセンタ ASV400（東芝機械(株)製）を選定した。主軸の最高回転数は 50,000rpm である

3. 2. 工作物

太陽光発電用のシリコンウェハは 8 インチの単結晶シリコンインゴットから、156mm×156mm×厚さ 0.2mm に切断される。実験試料は 156mm×156mm×厚さ 0.2mm のウェハと、評価用に 50mm×50mm に切り出したウェハで実験を行った。



図2 製作した真空チャック装置

3. 3. 固定治具の開発

ワークの固定方法を検討した。一般的な固定方法は、ワックスによる貼りつけ、真空チャックによる吸着、冷凍チャックによる固定がある。これらの中から弊社において実績のある手法として真空チャックにより直接ワークを固定する方法と裏面にダイシングテープを貼りその面を真空チャックで固定する方法、ワックスによる貼りの固定方法について検討した。

3. 3. 1. 真空チャックにより直接固定する方法

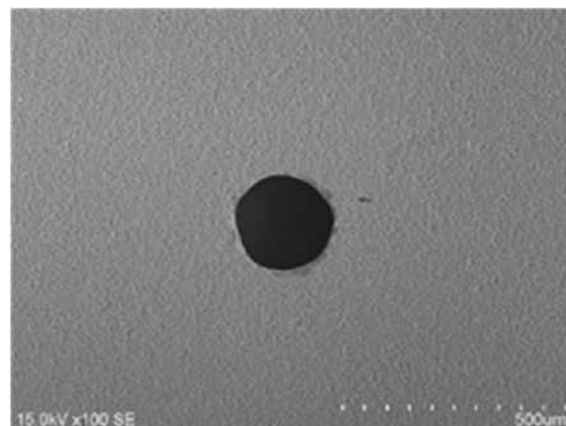
真空チャックによる固定のメリットはワークの脱着が簡単なこととワークの平面を保ちやすいことがあげられる。

デメリットとしてはワークやチャックの平面度が悪いとエア漏れを発生しワークを固定できないこと、ワークとチャックの間に切粉などの異物を挟み込んだ場合ワークにクラックが発生したり破損したりすることがあげられる。

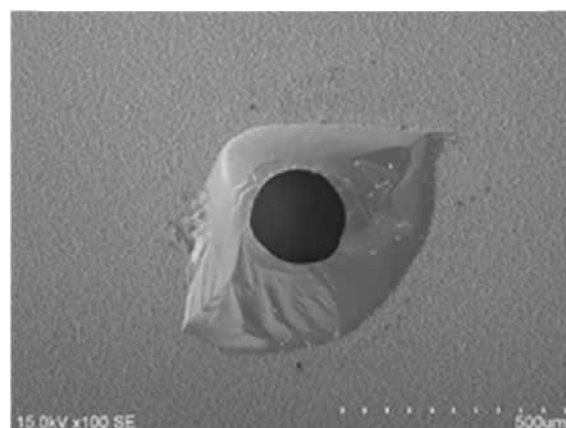
精密研磨を行った石英板にワーク外周に沿った幅1.1mmの溝加工を行い真空エジェクター（SMC(株)製）を接続し真空チャックを製作し実験を行った。

吸着治具にシリコンウェハを吸着した状態を図2に示す。その結果、チャックした段階でワーク外周部よりクラックが発生しワークが破損した。ワークの厚み0.2mmに対して真空引きのパターン溝幅1mmが広すぎたことと外周の押さえ代が1mmと狭かったためクラック発生の原因が原因と思われる。

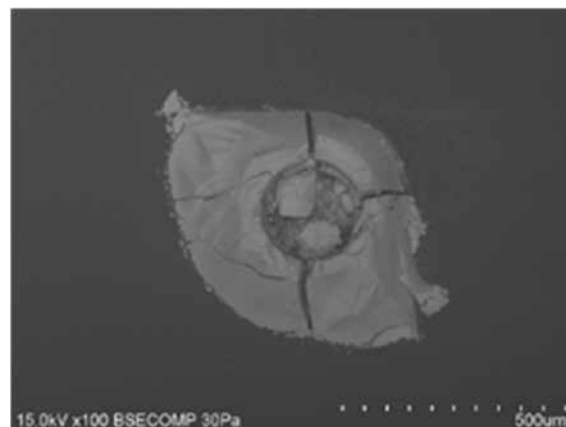
溝幅を狭くする、あるいは外周からの距離を広くするなど破損を防げる可能性はあるが外周からの距離は穴位置の関係で改善できないことと溝幅を狭くすることも工具寿命の点で難しいことから、真空着チャックで直接固定しての加工は困難と判断した。



(a) 表面



(b) 裏面



(c) ダイシングテープに付着した破片

図3 ダイシングテープを張り加工した
直径0.2mmの貫通穴

3. 3. 2. テープを張った真空チャック固定

ワーク裏面にダイシングテープを貼りその面を真空チャックにて固定する方法について検討した。ダイシングテープはエレグリップテープ(電気化学工業(株)製 UHP-1005M3-23A)を用い、前節で使用した真空チャックにより固定したところ、問題なく固定することができた。

次いで加工実験を試みた。使用工具はダイヤモンドコーティングドリル（三菱マテリアル(株)製）で直径0.2mmを使用した。

その結果、加工された貫通穴を表面と裏面、裏面に張り付けたダイシングテープ状に残った破片を図3に示す。これはダイシングテープが柔らかく加工力で凹み、穴が貫通直前にワークが割れてしまう破壊が発生した。このことからダイシングテープの使用でダメージの少ない貫通穴加工は難しいと判断した。

3. 3. 3. ワックス貼り

ワックスによる固定のメリットは線的な固定ではなくワックスを塗布した面全体でワークを固定できることと弊社においては最も多く使用している方法であるため扱いになれている点である。

反面、デメリットとしてワークおよび治具の剥離に加温が必要、はがした後のワックスの洗浄、塗布するワックスの量によってはワックス層の厚みによってはワークを平行に固定することが難しい点があげられる。

接着には、剥離後の洗浄性を考慮し、弊社にてガムロジンとパラフィンを調合して作製したワックスと、市販のシフトワックス（日化精工(株)製）を使用した。

結果としては洗浄の仕上がりには大きな違いはなく取り外しの時に使い慣れている弊社で調査したワックスの方が扱いやすいという結果となった。そのため研究では主にこの方法でワークを固定することといたしました。

3. 4. 加工ツールの選定

機械加工において使用するツールについて検討を行った。シリコンウェハは直径0.1mm又は直径0.2mmの貫通穴を加工できるツールで、入手可能なものは、電着ツール、ダイヤモンドコーティングドリル、単石ダイヤモンドツールとなります。それぞれの先端形状を図4に示す。今回はこれらのツールの中でどのツールがもっとも適しているかを検討することといたしました。

3. 4. 1. 電着ダイヤモンドによる穴加工

使用したツールは工具径0.1mm（FSK社製）の電着ダイヤモンド工具と、工具径0.2mm（CITIZEN社製）の電着ダイヤモンド工具を選定した。それぞれのダイヤモンド砥粒の大きさは工具径0.1mmは#1000、工具径0.2mmは#600を選定した。テスト加工は各10穴を加工し穴の状況を確認した。工作物は表面にテクスチャ加工された厚さ0.2mmのシリコンウェハをワックス張り合わせで加工した。

Φ0.1mm #1000 電着ダイヤモンドにおいては、5穴目でダイヤモンドが折損した。Φ0.2 #600 電着ダイヤモンドにおいては10穴加工可能でした。どちらの工具についても、穴の入

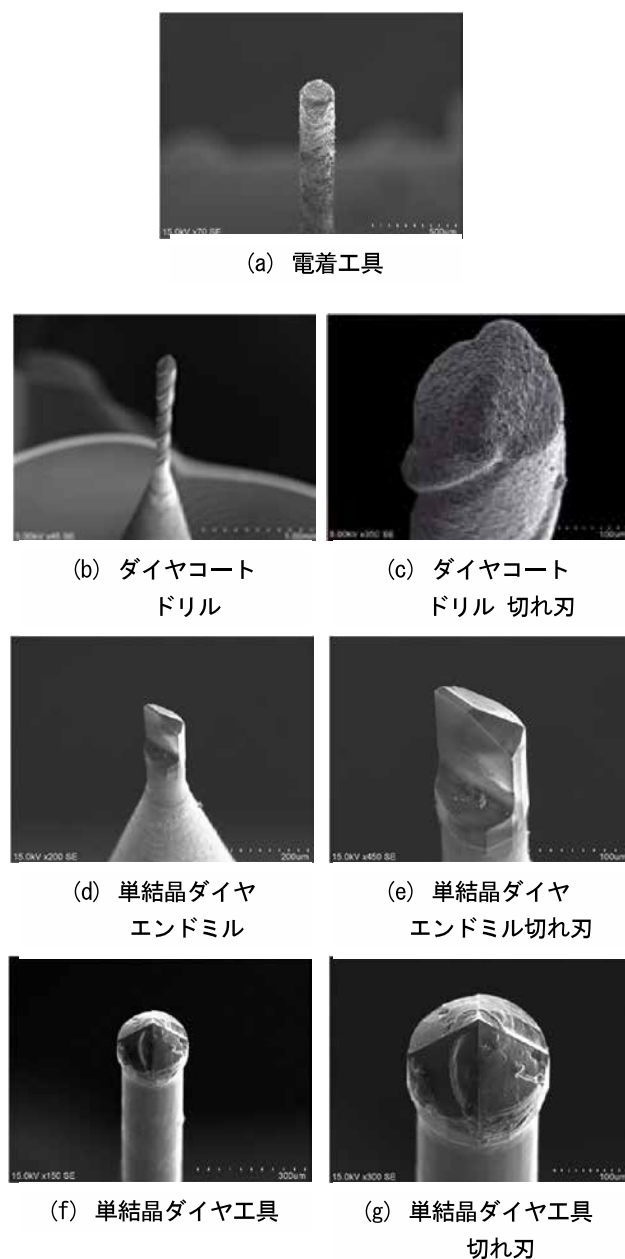


図4 工具切れ刃形状の比較

口側にランダムにバリが発生した。

貫通穴をレーザ顕微鏡（レーザテック製 L3）で観察した。工具の侵入側を表、抜け側を裏とする。図5に穴径ごとの表裏を観察した結果を示す。裏側のカケは少ないものの、侵入側に大きなカケが発生した。また、10穴加工後の電着工具の観察を試みた。直径0.1mmの工具は加工中に折損し回収ができなかった。直径0.2mmの工具を電子顕微鏡で観察した結果を図6に示す。工具先端部のダイヤモンド砥粒は脱落し、摩耗が進んでいた。

太陽光発電セル1枚には100穴の加工が必要であるが、シリコンウェハのカケが発生することと、ダイヤモンド砥粒の脱落により10穴程度で摩耗が進むことから、生産性が低いものと判断した。加えて、電着層

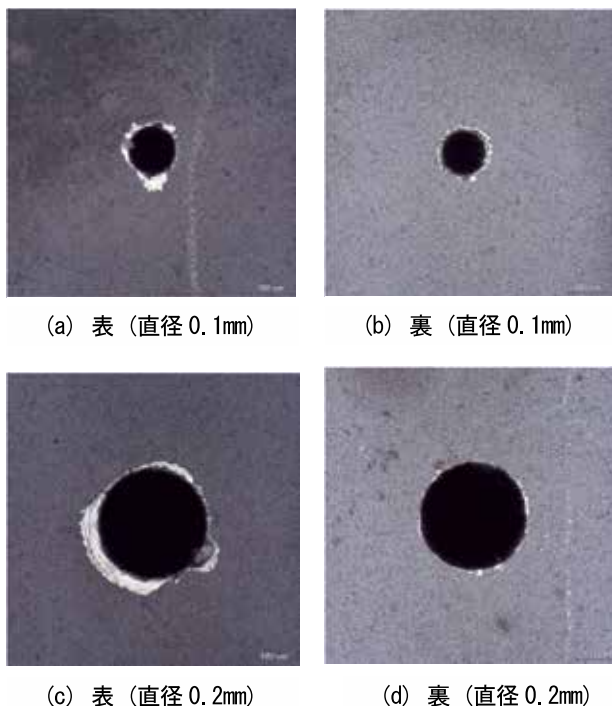


図5 貫通穴の観察

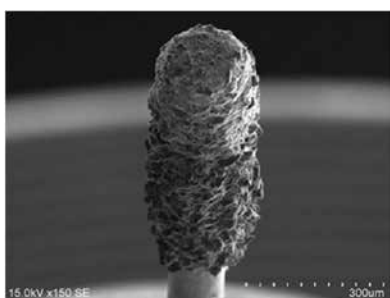


図6 10穴加工後の電着工具

があるため、微小径の工具の生産が難しく、工具の調達も困難であった。

3. 4. 2. ダイヤモンドコーティングドリルによる穴加工

工具は硬脆材加工用ドリルDC-BSS Φ 0.1mmとDC-BSS Φ 0.2mm（三菱マテリアル(株)製）を使用した。表面にテクスチャ処理を行った 156mm×156mm×厚み 0.2mm の単結晶シリコンウェハをワックスで張り合わせて加工を行った。

走査型電子顕微鏡で観察し工具形状を図7に示す。先端にねじれ型の溝があり、先端にダイヤモンドコーティングされている。

セルとして加工するため、1枚に40から100穴の貫通穴加工を行った。

Φ 0.1mm Φ 0.2mmともにサンプルワークを1枚以上加工可能でした。加工された貫通穴は図8に示すように工具長さが短く、過大に切り込みすぎたため進入

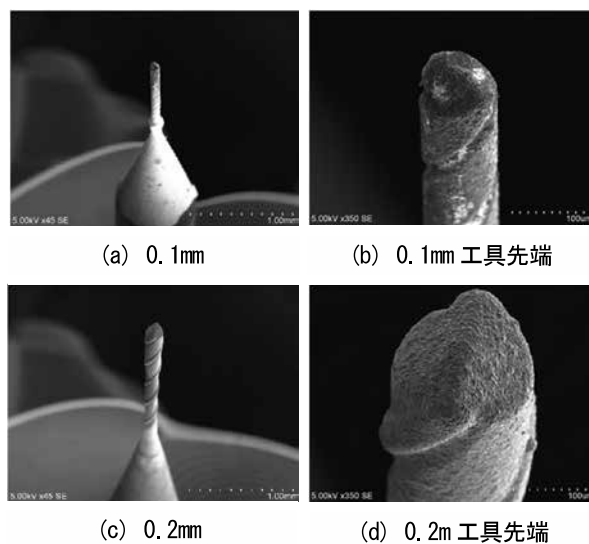
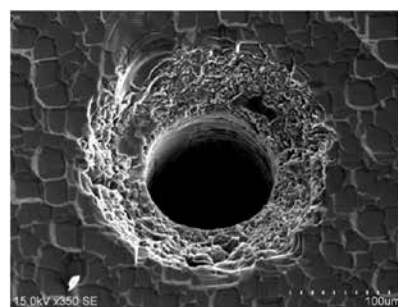
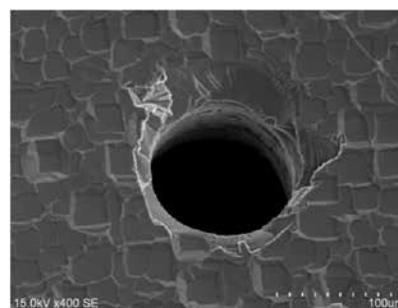


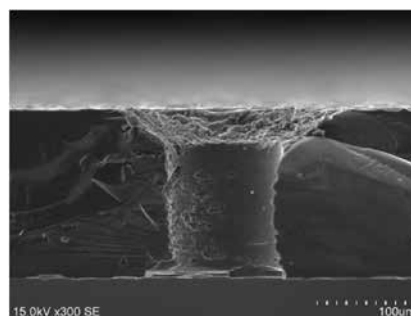
図7 ダイヤモンドコートドリルの観察



(a) 表 0.2mm



(b) 裏 0.2mm



(c) 穴断面

図8 ドリル貫通穴の観察

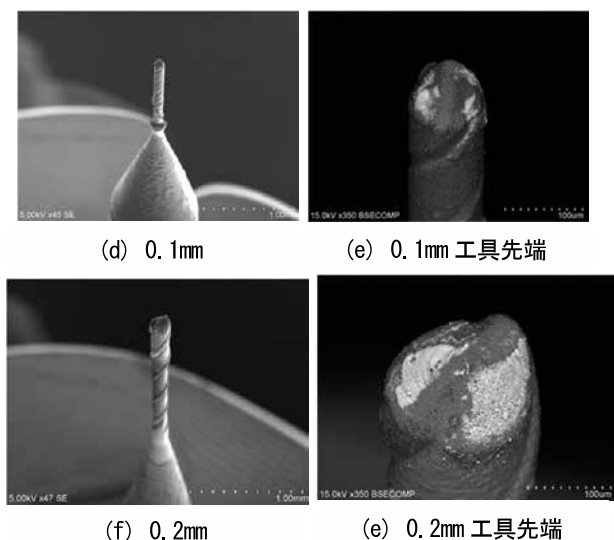


図9 40穴加工後のダイヤモンドコート
ドリルの観察

側にすり鉢状のワレが発生した。使用後の工具先端を走査型電子顕微鏡で観察した結果を図9に示す。若干汚れが付着している点を除けばまだ加工可能な状況であった。

以上から今回の穴あけに三菱マテリアル株式会社製の、硬脆材加工用ドリルDC-BSSシリーズは適していると結論します。

3. 4. 3. 単結晶ダイヤモンドエンドミルによる加工

先端形状が単刃のエンドミル形状となっている工具を用いて穴加工を試みた。使用した工具はマイクロ・ダイヤモンド株式会社製のアキュスクエアで、工具径としては0.1mmおよび0.2mmのものを使用した。

0.1mm、0.2mmいずれにおいてもシリコンウェハーにサンプル穴各10穴を加工し、加工後に工具先端のSEM観察を行った結果、0.1mmの工具については工具には摩耗や欠けなどの損耗を観察することはできず、さらに加工が可能な状態であった。また穴のバリも少ない状況であった。ただし刃長が短いためワークのセット状態、工具長の測定いずれもがかなり高精度で行う必要があるためサンプル加工に至っていない。

3. 4. 4. 単結晶ダイヤモンド工具による加工

先端形状が四角錐形状の単結晶ダイヤモンド工具を用いて穴加工を試みた。使用した工具はアキュドリル（マイクロ・ダイヤモンド(株)製）、工具径としては先端径0.1mmおよび0.2mmのものを使用した。

0.1mm、0.2mmいずれにおいてもシリコンウェハーにサンプル穴を各10穴を加工した。加工した貫通穴をSEM

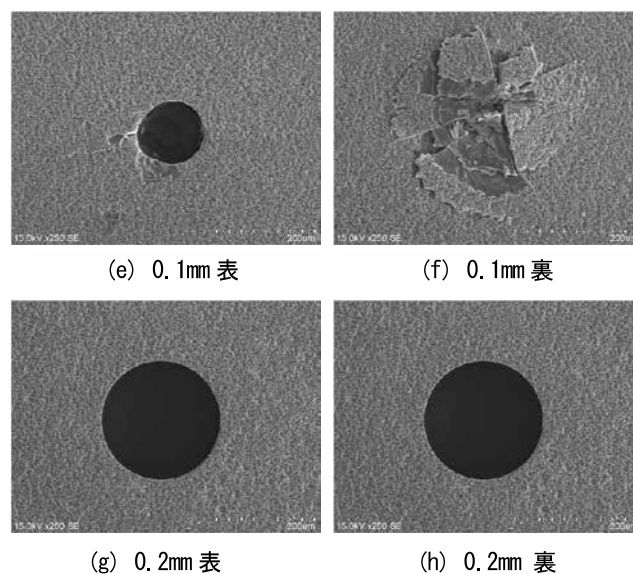


図10 ダイヤ工具の貫通穴

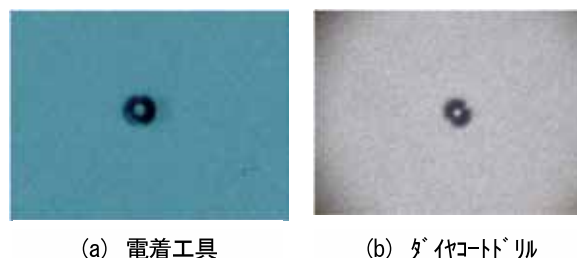


図11 貫通穴のSEM観察

にて観察した結果を図10に示す。また加工後に工具

先端のSEM観察を行うこととしたが、0.1mm、においては通常切り込み（F1.0mm）でのテストで1穴開けられずに折損してしまいました。軸径が0.07mm以下であるため切り込みに耐えられなかったと推測する。0.2mmにおいて汚れは目立つものの、摩耗や欠けなどの損耗を観察することはできず、さらに加工が可能な状態であった。また穴のバリは、少ない状況でした。

3. 5. X線トポグラフィによる加工部のダメージ評価

加工により得られたサンプルについてX線トポグラフィにより、加工ダメージの評価を行った。X線トポグラフィでは加工ダメージについてX線フィルム上への影の程度により存在を判断することが可能である。

X線トポグラフィ装置の撮影範囲のサイズ上、50mm角のシリコンウェハーに対して加工を行ったものについて撮影し評価を行った。

撮影結果を図11に電着工具とダイヤモンドドリルの撮影結果を示す。ダイヤモンドドリルのほうが影小さくダメージが軽減されている。家屋変質層がなくなることではできなかったが、あと工程に変質層除去工程を加えることを考えれば、太陽電池作成中の後工程で

の処理で十分使用できる範囲に抑え込むことができていたことが確認できた。

3. 6. ピエゾ駆動ステージの適用

これまで得られた加工の知見により、加工ダメージの軽減については穴あけの際の工具の侵入精度が加工の成否に大きな影響を与えていることが示唆された。

そこで、これまでの機械駆動のステージに換わり、 piezo素子の伸縮を用いた piezo駆動のステージにより加工を行うことで一層のダメージ軽減が可能か検討をおこなった。

試作した piezo駆動ステージを図 1 2 にしめす。圧電素子は印加電圧により伸縮する。工具は入手性の高い電着ダイヤモンド工具を用いて加工を行った。

図 1 3 に工作機械に送りにより加工された穴を走査型電子顕微鏡で観察した。 piezo駆動ステージを用いた場合、従来のステージに比べて良好な加工結果が得られており、電着ダイヤモンド工具で単結晶ダイヤモンド工具と同等の加工品質を得ることができた。

4. 結言

割れやすくドリル加工が難しい硬脆材料に対して、小径ドリルの穴明け加工技術の開発を行った。ウェハの固定方法と加工工具、加工条件の選定を行い、太陽光発電用シリコンウェハに対しドリル加工実験を行った。加工穴の観察と X 線トポグラフによる加工ダメージの評価を行い、以下の結言が得られた。

- (1) 単結晶シリコンウェハに加工を行う場合には、工具としてはダイヤモンド工具と単結晶ダイヤモンド工具を用いることで良好な結果が得られた。ただし、工具のコストや入手性を考えるとダイヤモンド単結晶工具については障害が大きいと考えられる。
- (2) 加工穴の周辺を走査型電子顕微鏡で観察し、X 線トポグラフにより加工ダメージを撮影した結果、太陽電池作製に使用できる範囲に収めることができた。
- (3) 加工品をセル化するに当たっては、貼り付けに使用しているワックスに起因すると思われる汚れを落としきることができず実現しできなかった。洗浄方法について検討が必要です。
- (4) 現状では加工速度が F1.0mm/min 程度であるため量産時の加工法には向かないと考えられるが、工具の入手性価格などを検討すると少数のテスト加工には良い方法と考えられる。
- (5) 工具が工作物に侵入する際に、工作物側に加工ダメージが発生することが示唆されたため、 piezo駆動ステージを製作し加工実験を行った。加工穴の観察からダメージの低減に有効であった。

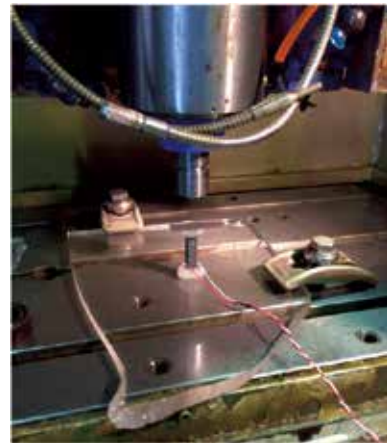


図 1 2 piezo駆動ステージ

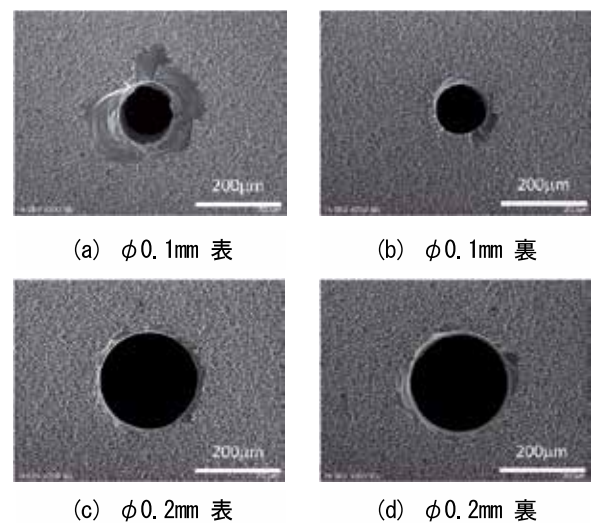


図 1 3 貫通穴の SEM 観察

太陽光発電用シリコンウエハへのレーザ加工

Laser processing of silicon wafer for photovoltaic cell

東成イービー東北株式会社 高島康文 佐々木伸也 鈴木秀 村上友宏
東成エレクトロビーム株式会社 西原啓三 石井裕司

太陽光発電で主流である結晶シリコン系太陽電池セルはさらなる変換効率の向上と、製造工程の簡素化による低コスト化が求められている。その実現には表面の電極で集電した電流をシリコンウエハの貫通穴を通して裏面に導くメタルラップスルー(MWT)型発電セルが有望な技術である。弊社を含め福島県ハイテクプラザと福島県内の企業・大学は、国立研究開発法人産業技術総合研究所福島再生可能エネルギー研究所(以下 FREA) と共同で製造工程の開発に取り組んだ。特に弊社はレーザ加工を担当しており、その技術開発の成果について報告する。

Key words: ピコ秒レーザ、レーザ穴あけ、レーザエッジアイソレーション、レーザアブレーション

1. 緒言

再生可能エネルギー電力の固定価格買い取り制度の導入により、太陽光発電を中心に発電設備の導入も盛んに行われてきた。しかし、特に太陽光発電の買い取り価格は毎年引き下げられている。そのため、今後新設される太陽光発電設備では、さらなるコスト削減と高効率化が求められている。単結晶シリコン太陽電池の次々世代発電セルとして期待されるメタルラップスルー(Metal Wrap Through: MWT)型発電セルは、受光面の電極で集電した電流をシリコンウエハの貫通穴を通して裏面に導く構造によって、受光面積の拡大とモジュール組立工程の簡素化が可能であり、上記要求に応えるものとして期待されている。その一方で、微細な貫通穴加工と電極材料の穴への充填加工といった技術的な課題があり、未だ量産に至っていない。

本事業では、薄型のシリコンウエハから MWT 型太陽光セルを製造するための、シリコンインゴットの高効率薄切り技術の開発と微細貫通電極の開発を行う。

弊社は上記開発のうち、委託研究として「太陽光発電用シリコンウエハへのレーザ加工の開発」に取り組んでおり、成果を以下に報告する。

2. 概要

2. 1. 目的

薄型のシリコンウエハに貫通電極により受光面積を増やした MWT 型太陽光発電セルの製造技術について研究開発を行う。このため微細な貫通電極形成に必要な貫通穴を加工するレーザ穴加工、p 型電極と n 型電極の絶縁を確保するためレーザアイソレーション加工、及び、絶縁膜をコーティングしたシリコンウエハから表面の絶縁膜を選択的に除去するアブレーション加工の技術開発について行う。

2. 2. 計画

156mm×156mm、又は 50mm×50mm で厚みが 200 μ m の単結晶シリコンウエハにレーザ加工により直径 0.1mm 以下の貫通穴を加工するため、次の項目の研究開発に取り組む。

- (ア) 受光面の電極で集電した電流を裏面に導く貫通穴に関するレーザ加工の技術開発
- (イ) p 型電極と n 型電極の間の絶縁を得るのに必要な溝を形成するレーザエッジアイソレーション技術の開発
- (ウ) ウエハ表面の保護膜(パッシベーション膜)を選択的に除去する、レーザアブレーションの技術開発
- (エ) アからウで加工されたウエハで発電セルを作製し発電性能を評価するため、加工試料の提供

3. 結果

3. 1. レーザ穴あけ加工

(1) 基礎評価(初年度)

当プロジェクトで導入する MWT 型セルは、シリコンウエハに貫通穴をあける必要がある。この貫通穴をレーザ加工で形成する技術を開発するのが当社の担当である。会社内に複数のレーザ加工機を保有しており、その中から 3 種類のレーザを用いて加工評価を行った。

- ① ピコ秒レーザ SHG
- ② ピコ秒レーザ THG
- ③ エキシマレーザ KrF

※SHG は Second Harmonic Generation の略で第 2 高調波(波長 532nm)であることを示す。

※THG とは Third Harmonic Generation の略で第 3 高調波(波長 355nm)であることを示す。

※KrF はエキシマレーザのガス種であり、発振波長は 248nm

単結晶シリコンウエハへの 2 種類(ϕ 0.05mm・ ϕ

0.10mm) の貫通穴あけについて、条件パラメータを変化させて加工評価を実施した。ピコ秒レーザーに関してはスキャナーを使用し焦点を高速で円運動させて加工するトレパニング手法で穴あけ加工を行っている。一方エキシマレーザーはマスクイメージング法により穴あけ加工を行っている。以下 $\phi 0.10\text{mm}$ 穴あけの最も良い結果のみを示す。撮影には走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。

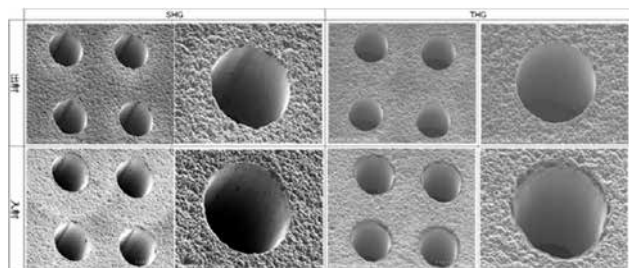


図1 ピコ秒レーザー SHG と THG の結果

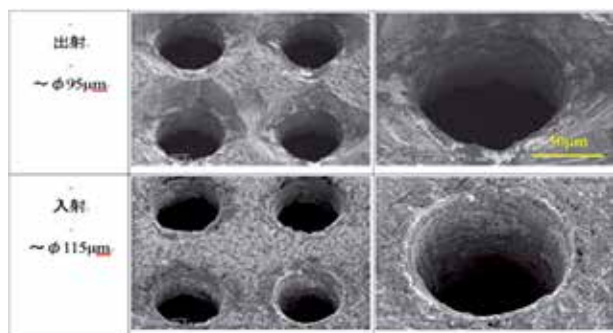


図2 エキシマレーザーの結果

$\phi 0.05\text{mm}$ の結果については省略したが、基本的には同様の結果が得られている。図1のようにピコ秒レーザーの SHG と THG とともに良好な結果が得られたが、図2に示したエキシマレーザーに関しては、特にレーザー出射面で加工エッジ面が剥離するような結果になり、条件を変化させても良好な加工結果を得ることはできなかった。またエキシマレーザーの加工時間は2secであるが、これはある一定のエリア内に複数の穴があっても2secとなる。しかし今回の太陽電池の設計パターンで計算すると、穴と穴の間隔が広く、その一定エリア内に1穴しか形成出来ないため2sec/穴となった。

ピコ秒レーザーの加工時間は SHG と THG とともに、 $\phi 0.05\text{mm}$ が 0.35sec/穴、 $\phi 0.10\text{mm}$ が 0.76sec/穴となり、エキシマレーザーより早い結果が得られた。これは研究開始時と比較して、 $\phi 0.05\text{mm}$ 穴については約 13%、 $\phi 0.10\text{mm}$ 穴については約 41%の加工時間を短縮している。

総合すると3種類の中ではピコ秒レーザーの SHG または THG が良いという結果となった。

(2) 高速化1 (2年目)

上記初年度の評価内においても高速化は実施したが、以降はピコ秒レーザーの SHG と THG に絞り、レーザー加工条件を見直すことで更なる高速化の評価を実施した。前記と同様、最も良い結果のみ以下に示す。SHG の結果は図3で THG の結果は図4となる。尚、下の写真はレーザー顕微鏡にて撮影したものである。

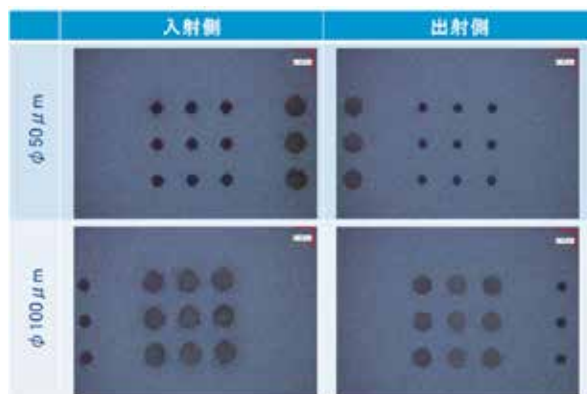


図3 ピコ秒レーザー SHG の結果

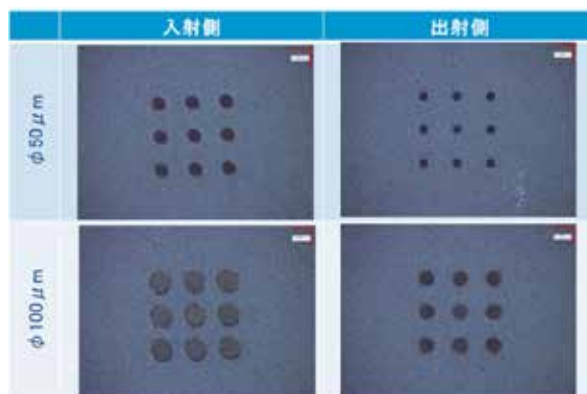


図4 ピコ秒レーザー THG の結果

THG レーザにおいて初年度の最良条件は、穴径 $\phi 0.10\text{mm}$ の加工については0.76sec/穴という結果であったが、今回は0.69sec/穴を達成したので、約10%の短縮ができた。また穴径 $\phi 0.05\text{mm}$ の加工については、初年度の0.35sec/穴に対して今回は0.29sec/穴となったので、約17%の短縮に成功した。

同様に SHG レーザに関しても、穴径 $\phi 0.10\text{mm}$ 加工において約24% (初年度0.76sec/穴→0.66sec/穴)、穴径 $\phi 0.05\text{mm}$ 加工において約37% (初年度0.35sec/穴→0.22sec/穴)の短縮を達成した。

(3) 貫通穴ダメージ確認

上記結果において SEM やレーザー顕微鏡で観察する上では綺麗な貫通穴を形成することができたが、基本原理としてはレーザーエネルギーが材料に吸収されることで加工していることから、穴の周り等に見えないダメージが入っている可能性がある。シリコンウエハにダメージがあると太陽光による発電効率への影響が懸念されることから、ダメージ評価を行った。ダメージ

の測定手法としてはX線トポグラフ（XRT）で確認した。以下の測定及び写真の提供はNELクリスタル(株)によるものである。

図5は初年度及び2年目のSHGとTHGのレーザ最終加工条件で加工したサンプルをXRTで撮影した画像である。図6はダメージがある場合のシリコンウエハの写真であり、ダメージある場合は穴の回りに黒く雲がかかったように映っている。この黒い部分は図5のどの条件も確認されないことから、広範囲にダメージがないことが確認された。しかし、図7はドライエッチングで穴作製したサンプルのXRT画像であるが、穴色が薄く映っており、すべてが単結晶である場合はこのようなXRT画像になると考えられる。レーザ加工の場合は穴部分に黒い部分が確認されるので、穴の内壁に単結晶でない層があると推測される。福島県ハイテクプラザの追評価によって、KOHの薬液でエッチングを行っても内壁に結晶が現れないことから変質層があることが確認された。更なる分析の結果、内壁には恐らく2層あり、表層にSiO₂、その下にポリシリコンまたはアモルファスシリコンが存在しているものと思われる。

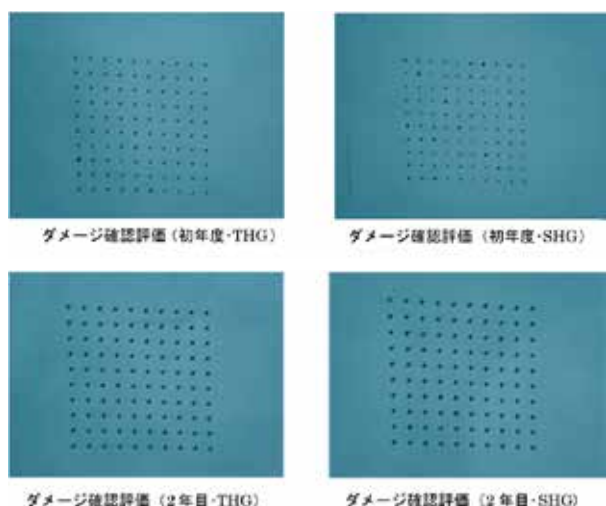


図5 XRT(ピコ秒レーザ)

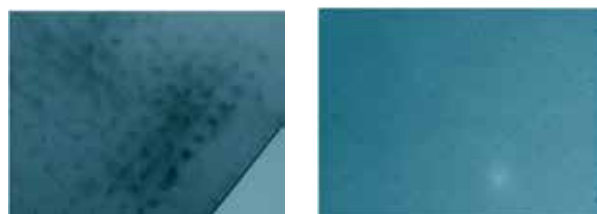


図6 XRT(ダメージ有)

図7 XRT(ドライエッチ)

(4) テーパ穴加工

当プロジェクトでは、MWTの貫通穴を形成する手法として、レーザ以外にドライエッチ及びドリル加工でも技術開発が進められている。他の手法で形成した穴形状と比較して、レーザ加工での大きく異なる特徴

は、穴断面を見たときにテーパ角がつくことである。例えば今回のような板厚0.2mmのシリコンウエハに対して、入射径でφ0.12mmの穴を加工すると、出射径は丁度φ0.10mmになる。

レーザではトレパニングという手法で貫通穴をあけている。トレパニングとは、指定の穴径サイズの円軌道を繰り返し貫通させることで穴あけを行う手法であり、加工途中で円軌道の径を変化させることで、よりテーパ角をつけることも可能である。

形成された貫通穴には、ウエハ裏面へコンタクトをとるために次工程で銀インクが埋められるが、充填に難しい問題を抱えていた。垂直な穴よりテーパの付いた穴の方が充填しやすいと考えられるため、(株)東北電子で実施するディスペンサーの評価用に、上記の手法を用いて異なる2種類のテーパ穴サンプルを製作した。この2種類のテーパ穴サンプルを、レーザ顕微鏡で観察及び測定した結果を図8に示す。図中のテーパ穴1は、通常の加工条件で自然にできる入射φ0.12mm出射φ0.10mmの貫通穴である。もう1種類のテーパ穴2は意図的にテーパをつけて入射φ0.12mm出射φ0.08mmで作製した。前述のとおりレーザ加工で貫通穴をあけた場合にはテーパ穴となるが、穴径測定結果からも分かるように、ある程度テーパ角についてコントロールできることを実証した。

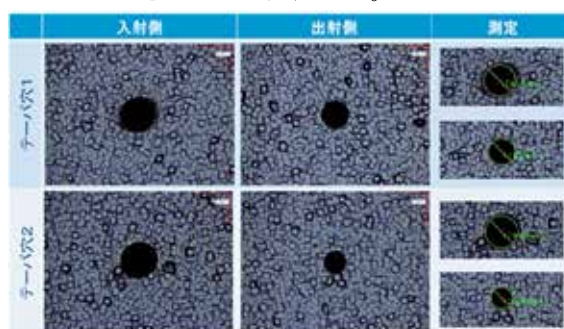


図8 貫通穴写真と測定（レーザ顕微鏡）

(5) 高速化2

実際の製品加工となった場合156mm角程度の範囲に穴あけする必要があり、加工範囲が広いためにステージの移動で対応していたが、スキャナ範囲内はスキャナで対応することでステージの移動回数を減らし、穴あけ加工全体の加工時間の短縮（高速化）を試みた。

条件は以下となる。

加工ウエハ：単結晶シリコンウエハ（テクスチャ有）

156mm角 t0.20mm

パターン：FTH07（総数342穴：アライメント穴含む）

レーザ条件：前記（2）の条件 φ0.10mm

移動条件：1穴ずつステージ移動

ブロックごとステージ移動

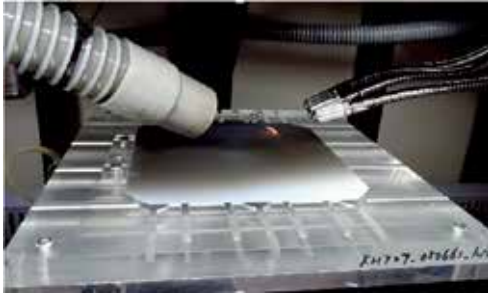


図9 穴あけ加工の様子

1穴ずつステージ移動 : 536sec/wafer
 ブロックごとステージ移動 : 248sec/wafer
 ブロックごとの加工を取り入れ、穴あけ加工全体として加工時間を54%短縮することに成功した。

(6) 発電セル加工

発電セルは回数を経て発電効率を上げるための改良を加えていったが、その都度において最良条件でレーザー穴あけ加工を実施し、サンプルを福島県ハイテクプラザへ提出した。以下加工したサンプルの一例を示す。

加工パターンは図10で示した通りとなる。最終的には50mm角のセルサイズとなるが、当社担当の貫通穴あけの段階では、左側に示した156mm角のウエハである。その中に右側に示した50mm角のパターンが6個配置されている。50mm角パターン図に示されている20-φ0.10(×2列)の穴がMWTの貫通穴である。また、後工程で太陽電池セルを製作する際に、基板表裏両面から認識できるアライメントマークが必要であり、これが50mm角パターン図の四隅に配置されている。このアライメントマークもレーザー加工による貫通穴によって形成した。図11はそのアライメントマーク部をレーザー顕微鏡で観察した写真であり、発電セルの加工においても基礎評価通りの結果を得ることができた。

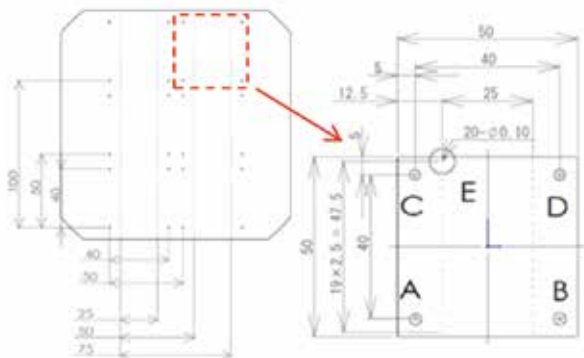


図10 50mm角発電セル用パターン図

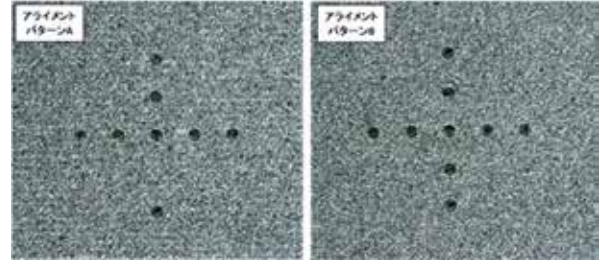


図11 アライメントマーク部写真

3. 2. レーザエッジアイソレーション

(1) 基礎評価

電極間の絶縁をとるため、シリコンウエハに深さ10μm程度の溝加工を行う工程（エッジアイソレーションまたはエッジディレーション）に関する評価を実施した。レーザー穴あけ基礎評価と同様、社内の複数レーザーの中から可能と思われる3種類のレーザーについて実験したのでその結果を以下に記す。

- ① ピコ秒レーザー SHG
- ② ピコ秒レーザー THG
- ③ ファイバーレーザー 波長 1060-1080nm

材料：単結晶シリコンウエハ t0.2mm

内容：深さ10μmほどの溝をシリコン表面に形成する。まず①と②のピコ秒レーザーに関してパルスエネルギー・周波数・加工速度・パス数等を変化させ一番良いものを図12に示した。①、②ともに良好な条件を導出した。

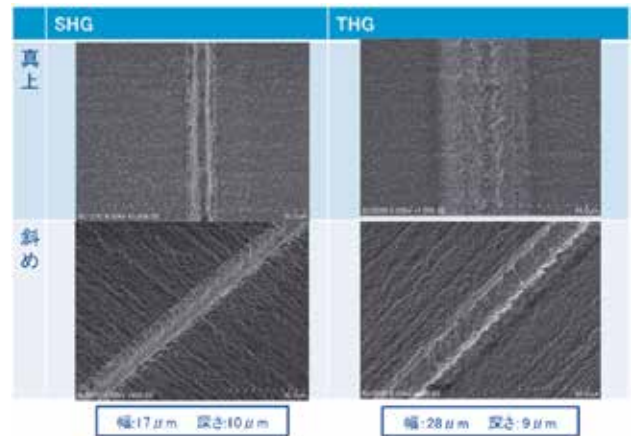


図12 エッジアイソレーション SEM 写真

次に③のファイバーレーザーの加工結果について図13に示す。加工条件Aでは溝を形成するがバリが大きく溝を塞ぐほど発生している。これを回避するため、パルスエネルギーを下げ、高繰り返し数の条件Bで加工したところ写真のようにバリは改善したが、今度は裏面に図14のような加工痕が形成されることを確認した。これはファイバーレーザーの波長が近赤外域でありSiの吸収端に近く、吸収端領域では間接遷移となるために吸収が弱いことに加え、シリコンウエハの厚みが

t0.2mm と薄いことから裏面に透過したと思われる。

裏面吸収を避ける条件も試みたが、今度は溝または溝の際にクラックが発生したため、ファイバーレーザーに関しては断念した。

ピコ秒レーザーの SHG と THG で良好な溝が形成できたが、加工時間に関しては THG の方が短いため、今後はピコ秒レーザー THG を本命とした。

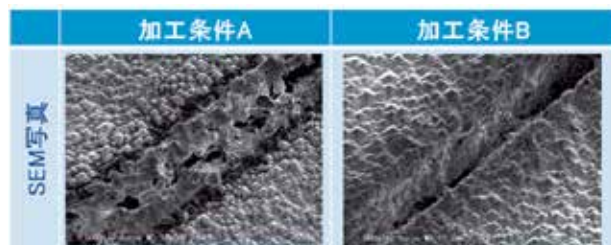


図 1 3 ファイバーレーザー SEM 写真



図 1 4 条件 B 裏面写真

(2) 高速化 1

前記 (1) の条件及びピコ秒レーザー THG に絞りでレーザー加工条件の見直しを行い、高速化（厳密には時間の短縮化）を行った。

前記 (1) の最良条件は 3 回の加工で目的の 10 μ m の溝深さの加工を行っているが、2 回で同じ加工になるようにレーザー条件の見直しを行った。バーストの適用及び繰り返し周波数を高くすることで目的を達成した。よって加工速度は同じであるが、3 回加工が 2 回になったので加工時間としては 33% の削減となった。

(3) エッジアイソレーション絶縁評価 1

MWT 裏面の p 電極と n 電極の導通は、リーク電流となり発電セルの FF 値を低下させる。エッジアイソレーション加工により、シリコンウエハ内のリン拡散層を除去し、電極間の絶縁を図る。今回のリン拡散層 (n+) の厚さ約 0.3 μ m に対し、レーザーの掘り込み加工量を変えて、電極絶縁評価用の試料を作製した。電極間の I-V 曲線からリーク電流を評価する実験は FREA にて実施している。

<手順>

① FREA 作製のドーブ、SiN 付ウエハ

156mm $\times$ 156mm $\times$ 0.2mm 以下の 2 種類

a) シート抵抗 60 Ω /sq (p-n 接合深さ 0.3 μ m 見当)

b) シート抵抗 90 Ω /sq (p-n 接合深さ 0.2 μ m 見当)

② Ag 銀電極印刷の上、ファイヤースルー

③ ϕ 2.5mm の円周形状にレーザー溝加工

④③で分離した電極（円の内側と外側）の間の絶縁を評価 (FREA)

<加工条件>

加工装置：弊社保有ピコ秒レーザー加工装置

加工サンプル：シリコンウエハ 上記記載

加工手法：ステージ移動による加工

波長：THG

観察測定装置：測定顕微鏡

表 1 加工条件

加工条件			加工結果	
No	周波数	μ J	幅(μ m)	深さ(μ m)
1	10	20	22	3
2	20		21	5
3	40		22	7
4	80		23	9
5	100		22	11
6	133		22	12
7	200		22	16
8	400		22	18
9	未加工		0	0

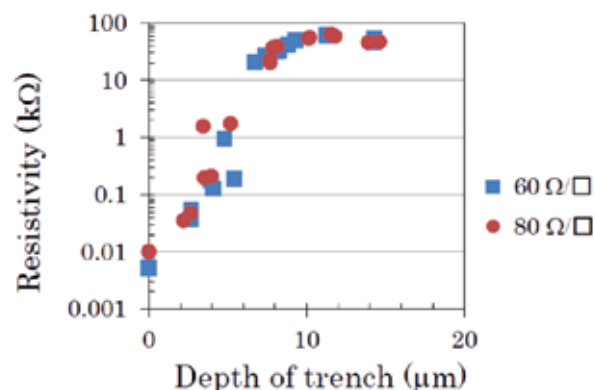


図 1 5 絶縁抵抗の測定結果

当社の担当は (3) のレーザーによる溝の形成である。評価用ウエハの作製及び抵抗の測定は福島県ハイテクプラザが実施した。レーザー加工条件としては表 1 に示した計 9 条件である。

結果図 1 5 のようになり、10 μ m 程度は深く溝を形成しないと絶縁が取れない結果となった。

(4) 発電セル加工

前述と同様に改良が加えられるので、その時点での最良条件で、レーザーエッジアイソレーション加工を実施しサンプルを福島県ハイテクプラザへ提出した。以下加工したサンプルの一例を示す。

図 1 6 はエッジアイソレーションパターン図である。図 1 7 は加工後のサンプルを撮影した写真である。実

工程ではエッジアイソレーション後は洗浄ができないので、図 17 も未洗浄のサンプルを撮影した。

発電効率やその他問題点についていくつかあるが、ここでは言及しない。福島県ハイテクプラザの報告を参照して頂きたい。

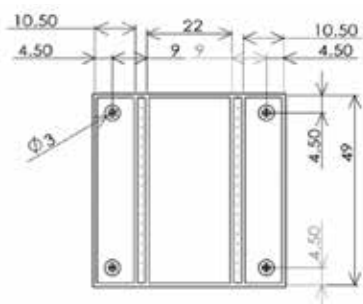


図 16 エッジアイソレーションパターン図



図 17 エッジアイソレーション加工サンプル

(5) 均一化改善

今回発電用セルとしては 50mm 角または 50×60mm 角で加工しているが、最終的には 156mm 角を想定しなければならない。ステージ移動で加工する場合に問題となるのが、曲がり角や R がつくようなライン加工である。物理的に考えると、質量のあるものを動かすので、スタート時や曲がり角や R 部分の軌道では、どうしても加減速が生じ、図 18 のように不均一な加工となってしまう。特に本件では、量産を想定した技術開発を行っているため出来るだけ高速で加工できる条件を採用していることから、この加減速の度合いは大きい。一方のレーザは一定の条件で照射し続けているので、ステージの速度が低下する特異点領域では溝深さが深くなったり線幅も太くなってしまうことがある。この改善に取り組んだので以下に報告する。



図 18 エッジアイソレーション 不均一例

弊社加工機には Position Synchronized Output (PSO) と

呼ばれる機能がある。簡潔に述べるとステージが現在のポジションを認識し、指示した位置にステージが来た時にアウトプットの信号を出す仕組みである。当機能を用いれば、前述したステージの加減速による問題を解決できる。この機能について詳細調査・セッティングを行い、効果があることを確かめた。

図 19 は PSO 有無の比較である。分かりやすくするために実際のエッジアイソレーションよりは加工ピッチを離れた加工を行っている。

図 20 は PSO 機能有で加工速度を変化させた際に、設定ピッチ(0.05mm)どおりに加工するかを、シリコンウエハ上に加工を行いレーザ顕微鏡でドットピッチを測定し、検証したデータである。結果からも分かるように機能が有効に働いていることを確認した。

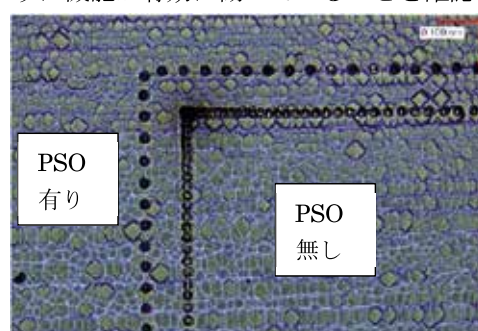


図 19 PSO 有無比較

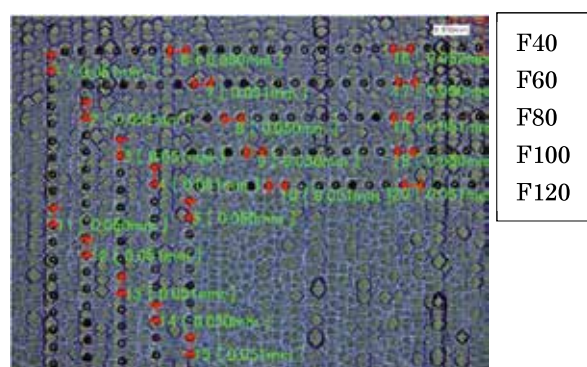


図 20 PSO レーザ顕微鏡測定

(6) 広範囲 f θ レンズ

エッジアイソレーションに関しては、これまでは加工範囲の問題もあり図 21 のような固定ヘッドで加工していたが、広範囲 f θ レンズを導入し太陽電池セルの範囲 156mm 角に対してステージを動かすことなくスキャナーのみで一括加工できるようにした。

従来の手法のステージ加工においても高速化を図っており 50mm 角の発電セルの加工で 1 枚当り 17sec で加工を行っていたが、スキャナー加工にすることで 4.8sec となり短縮効果を確認した。スキャナー条件に関しては後述するリーク電流の問題もあり現在も評価中であるため、仮条件での比較となる。

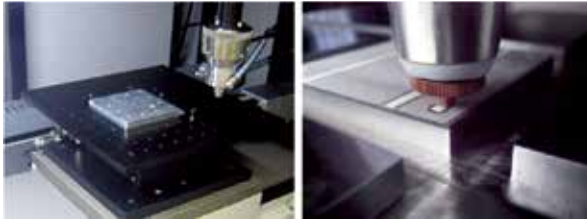


図 2 1 固定ヘッド加工写真

(7) エッジアイソレーション絶縁評価 2

太陽電池製造工程の見直しや改良を繰り返すことにより発電セルの発電効率が向上してきた。しかし、その中でエッジアイソレーションでのリーク電流に関する問題が顕在化し、対策を行う必要がある。発電セルで評価を行うと時間と手間を要するため、前述の(3)の電極間抵抗測定評価パターンを用いてレーザ加工条件の見直しを行った。

テストサンプルのパターンは図 2 2 となる。レーザ加工条件は表 2 となる。その結果を踏まえて再度レーザ加工条件を見直し表 3 の条件で追評価を行った。

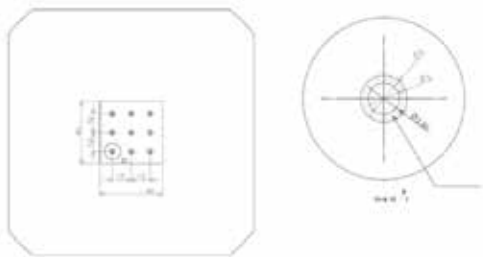


図 2 2 電極間抵抗測定パターン

表 2 1 回目実験条件

No.	光学系	パス	PE	バースト	速度	備考
1	固定ヘッド	2	14 μ J	2	80mm/s	
2	スキャナー	4	11 μ J	2	160mm/s	
3	スキャナー	2	11 μ J	2	160mm/s	
4	スキャナー	8	11 μ J	2	320mm/s	
5	スキャナー	4	11 μ J	2	320mm/s	
6	スキャナー	4	7.5 μ J	1	320mm/s	
7	スキャナー	4	11 μ J	2	320mm/s	2重ライン40 μ m幅
8	スキャナー	4	20 μ J	2	320mm/s	5のスポット径2倍
9	ref.					未加工

表 3 2 回目実験条件

No.	光学系	パス	PE	バースト	速度	備考2
1	固定ヘッド	2	14 μ J	2	80mm/s	
2	スキャナー	2	11 μ J	2	80mm/s	
3	スキャナー	4	11 μ J	2	120mm/s	周波数1.5倍
4	スキャナー	4	7.5 μ J	1	320mm/s	
5	スキャナー	8	7.5 μ J	1	320mm/s	
6	スキャナー	4	20 μ J	1	320mm/s	スポット径倍
7	スキャナー	4	20 μ J	2	320mm/s	スポット径倍
8	スキャナー	8	20 μ J	2	320mm/s	スポット径倍
9	ref.					未加工

図 2 3 に電極間抵抗の値のグラフを示す。1 回目の加工結果が青の棒グラフで 2 回目の結果が赤の棒グラフとなる。1 回目 2 回目で共通条件の No.9=blank はほぼ抵抗値が同じであるが、同じく共通条件の No.1 では評価値が再現していないので原因を調査中である。

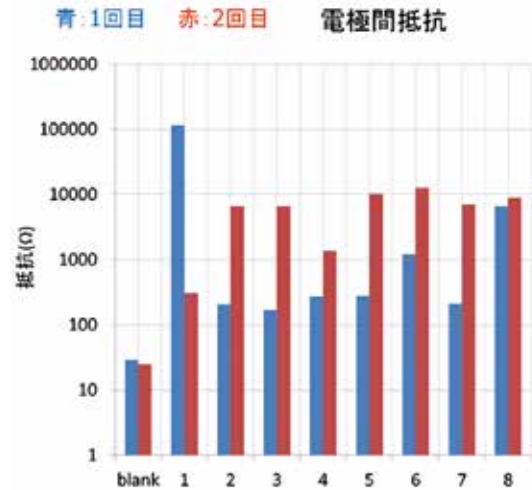


図 2 3 電極間抵抗グラフ

3. 3. レーザアブレーション

(1) 基礎評価

シリコンウエハの表裏面に付加されたパッシベーション膜を選択的に除去するレーザアブレーションの技術開発を実施した。

パッシベーション膜の厚みは 1 μ m 以下のナノオーダーで成膜しており、課題としては下地のシリコンウエハにはダメージを与えずナノオーダーのパッシベーション膜のみを除去するというにある。

レーザの加工条件を変化させ要求を満たす条件があるか評価を実施した。

<条件>

材料：パッシベーション膜付単結晶シリコンウエハ
SiN (95nm) / Si (200 μ m)

設備：弊社保有ピコ秒レーザ加工機 (波長 355nm)

加工：定点照射

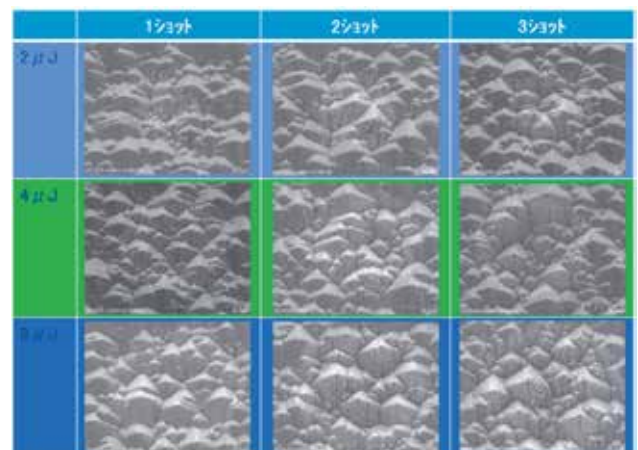


図 2 4 パッシベーション除去 SEM 写真

SEM 写真 (図 2 4) の結果から 2 μ J の 1 ショットでも加工痕が見られることを確認した。また 8 μ J の 3 ショット

ットの場合はテクスチャが溶けているようにも見える。但し SEM 像は白黒濃淡での判断になるため難しい。次に図 2 5 は同じサンプルを光学顕微鏡で観察した写真である。青紫色のような色をしている部分はレーザー未照射の部分で、すなわち窒化膜がある部分である。それに対してレーザーで照射された部分の表面が白く色が変わっており、色で簡易的に判断ができることからこの手法で進めることとした。エネルギー的には最小の組合せとなる $2\mu\text{J}$ の 1 ショットでも、色の変化が確認できるので除去されている可能性が高い。またパルスエネルギーまたはショット数を増やすと白い面積が増えていることが確認された。

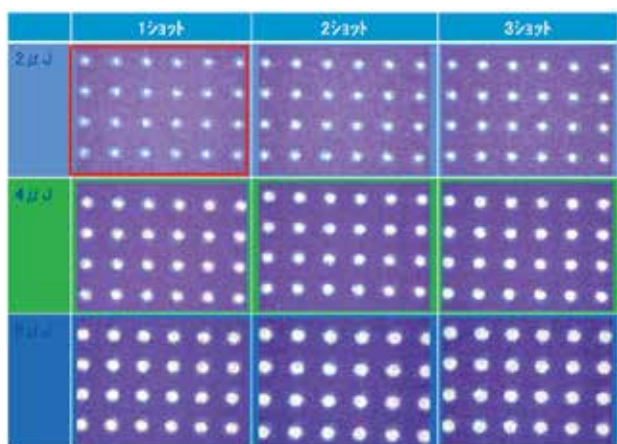


図 2 5 パッシベーション膜除去光学顕微鏡写真

(2) 分析評価

見た目だけでなく成分的に残渣がないか福島県ハイテクプラザの協力で元素分析を実施した。しかし前記

(1) 基礎評価のサンプルのままでは元素分析に必要な面積が少なく測定が困難である。そこで、ある一定の面積を除去したサンプルを評価用に作製した。除去された基準を明確にするため、レーザスポットの重なりが最小になるようにして面積を確保している。実際にレーザアブレーション加工を行った試験サンプルの写真が図 2 6 である。(1) 基礎評価の結果と同様に除去されていることを再確認した。

<条件>

材料：パッシベーション膜付単結晶シリコンウエハ
SiN (95nm) / Si (200 μm)

設備：弊社保有ピコ秒レーザ加工機 (波長 355nm)

加工：最少重なり 0.5 $\times$ 0.5mm

分析：X 線光電子分光装置 Quantum2000
(PHYSICAL ELECTRONICS 社)

測定条件： ϕ 0.2mm 範囲を 30Å 程度の深さまで測定

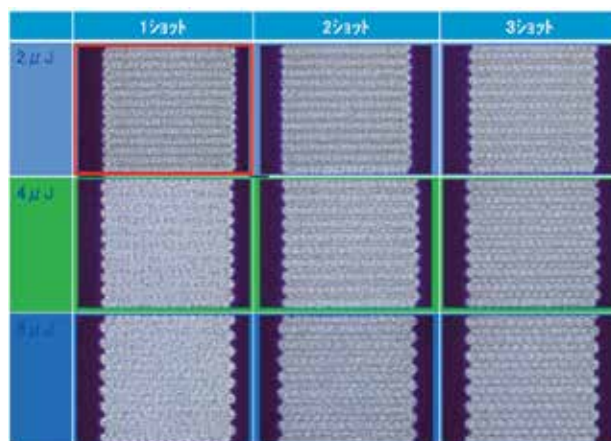


図 2 6 分析用パッシベーション除去光学顕微鏡写真

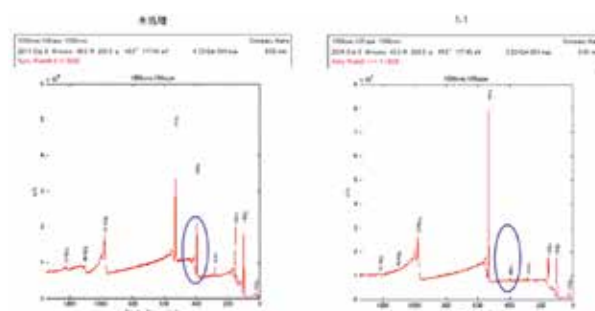


図 2 7 X 線光電子分光データ

図 2 7 は元素分析を行った結果である。左データの「未処理」とは、レーザアブレーションを行う前のサンプルでの分析データである。表面に窒化膜（パッシベーション膜）があることから青丸で囲んである箇所に窒素の元素記号を表す N のピークが確認される。一方、右の「1-1」というのは $2\mu\text{J}$ の 1 ショットという加工条件であり、つまり今回評価の中では最もエネルギー量が少ない条件であるが、それでも N のピークが無くなっていた。このことより、レーザアブレーション加工によりシリコンウエハ表面のパッシベーション膜が除去できていると推測される。

(3) パターン加工A

当初レーザでシリコンウエハにダメージを与える事無くパッシベーション膜のみを除去することは全く出来ないのではないかと懸念されたが、前記 (1) (2) の結果により十分に対応できることを確認した。そこで実際の製品に近い形での評価を、引き続き実施した。

以下のように基礎評価とサンプルの構造が異なるため再度基礎から確認を行い、パターン加工を実施した。

<条件>

材料：SiN 95nm / SiO₂ 4nm / Si 180 μm

設備：弊社ピコ秒レーザ加工機 (355nm)

パターン：図 2 8 参照

図29の結果より、表面は $1.5\mu\text{J}$ で、裏面に関しては $2\mu\text{J}$ で除去できていることを確認した。この条件を元にピコ秒レーザ加工機を用いてパッシベーション膜除去のパターン加工を実施した。加工時間は 170sec /片面であった。またアライメントマーク部も含めて寸法通りに加工できているかを表裏それぞれレーザ顕微鏡で撮影し測定した。測定結果は図30となる。

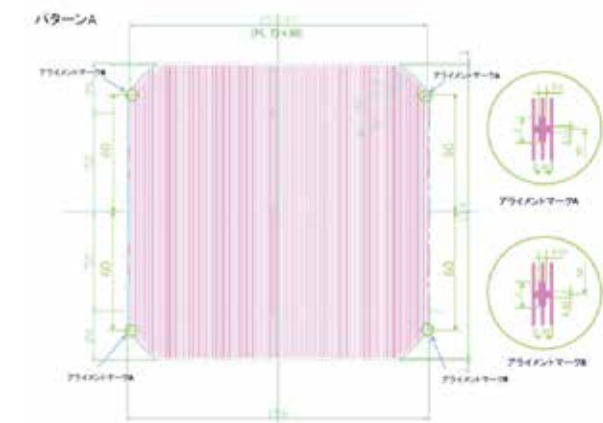


図28 レーザアブレーションパターンA

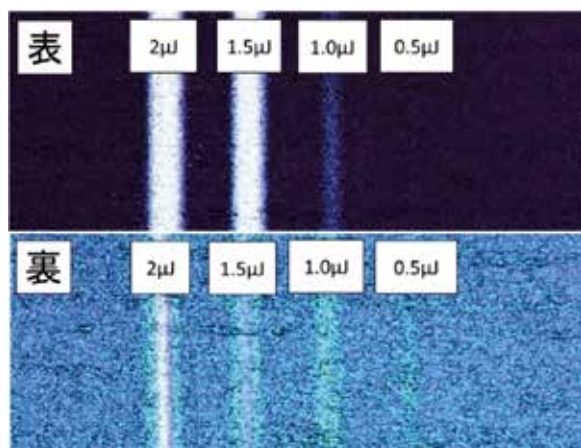


図29 パッシベーション除去光学顕微鏡写真

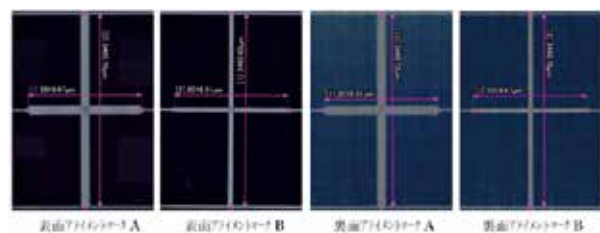


図30 アライメントマークと寸法測定

(4) パターン加工B

前記(3)のウエハ構造とは異なるパッシベーション膜に対してもレーザアブレーション加工を行った。先ほどは窒化膜の下敷きとしては Si 酸化膜であったが、酸化アルミ (2nm) に変更されている。また加工するデザインも変更し、図31に示すパターンBとした。

<条件>

材料: $\text{SiN } 95\text{nm} / \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ } 2\text{nm} / \text{Si } 180\mu\text{m}$

設備: 弊社ピコ秒レーザ加工機 (波長 355nm)

パターン: 図31参照 1mm ピッチ 155本 裏面のみ

図32は条件出し後の条件で加工されたサンプルをレーザ顕微鏡で撮影及び測定した写真である。異なるパッシベーション構造またパターンでもほぼ仕様通り加工ができていることを確認した。

横方向の除去ラインを細かく見ると濃淡が見られる。これは加工の終端部でステージ移動が減速するため生じている。これを均一化する手法を今後検討する。また今回除去ラインの幅 $50\mu\text{m}$ を確保するため3本のラインをシフトして形成している。光学系の変更により1本で指定幅にできる余地は十分にあり、こちらも検討する。

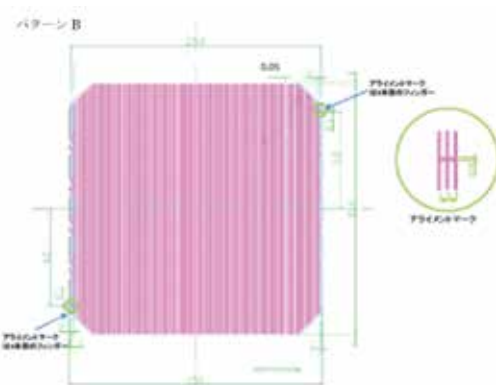


図31 レーザアブレーションパターンB

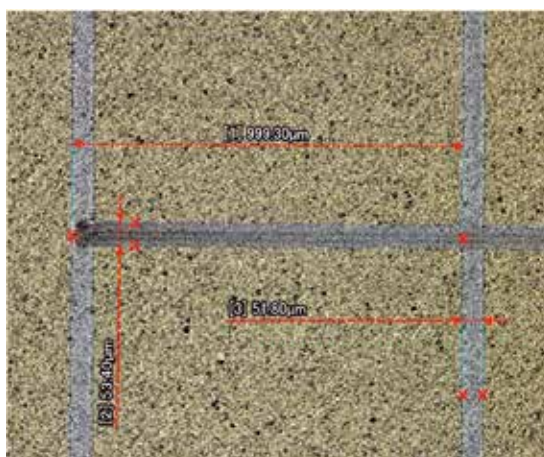


図32 アブレーション レーザ顕微鏡写真

(5) 基礎評価 (SHG)

前記まではレーザアブレーション加工をピコ秒レーザ加工機の波長が THG のものを利用して評価を行っていたが、SHG でも同様の加工ができるか評価を行った。

<条件>

材料：SiN 100nm / Al₂O₃ 20nm / Si 180μm

設備：弊社ピコ秒レーザ加工機（SHG）

加工したサンプルをレーザ顕微鏡にて観察を行った。図3-3に一部データを示す。5μJの場合、パルス-パルス間にやや剥離が弱い部分が見られたため、当構造のパッシベーション膜に関しては10μJを加工条件としてパターン加工を実施した。図3-4はパターン加工したシリコンウエハをマイクロスコープにて観察した写真である。

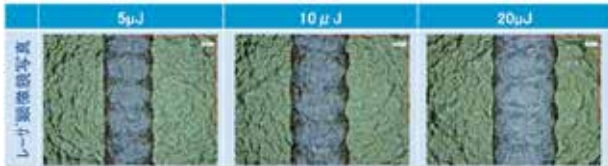


図3-3 アブレーション加工（SHG）

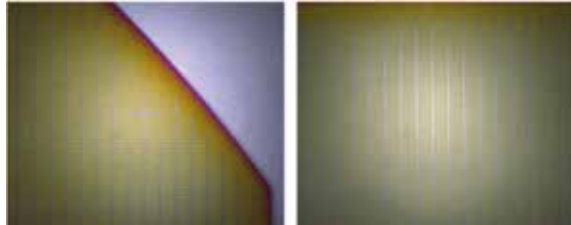


図3-4 アブレーションパターン加工

図3-5はレーザ顕微鏡で観察及び測定を行った写真である。左のサンプルは上記図3-4と同一のサンプルである。右の写真は後日加工したサンプルであるが、パッシベーションとしてはほぼ同膜厚のものである。写真からもわかるように除去性に大きく差がでた。当然左は問題ないが右側は除去が不十分に感じられ、福島県ハイテックプラザによりEDX分析を行った結果からも除去部分からAl成分が検出されており完全に剥離できていないことが判明した。左右の写真を比較すると未照射部分が同じ色に見えない。またそれ以外にもテクスチャの大きさの違いなのか表面の凹凸具合も異なることが分かる。事前の基礎評価に関して、実際はかなり細かくパルスエネルギー等を変化させ除去性の確認を行っており、その結果から多少のエネルギー変化に対してマージンを持っていることは確認している。よって下地の違いで大きく除去性が異なる結果になったと思われる。

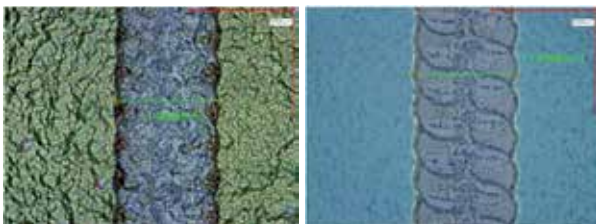


図3-5 アブレーション加工 拡大

(6) 広範囲 f θ レンズ

エッジアイソレーションでも行った広範囲 f θ レン

ズを用いてレーザアブレーションについても適用を行った。これまでは加工範囲が広い段階移動で加工を行っていたが、スキャナーで一括加工できるように調整を行った。

以下簡易的にパッシベーションが剥離できるかテストを実施しレーザ顕微鏡で観察及び測定を行った。

<条件>

材料：パッシベーション付き単結晶シリコンウエハ

SiN 80nm / Al₂O₃ 20nm / Si 180μm

設備：弊社ピコ秒レーザ加工機（波長 355nm）

広範囲レンズ使用

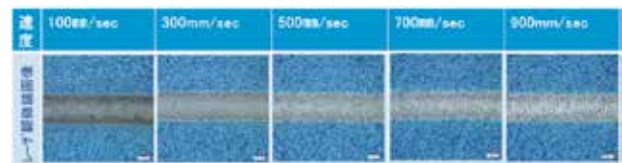


図3-6 アブレーション レーザ顕微鏡写真

結果は図3-6の通りで速度900mm/secでも除去できていることを確認した。次に導出した条件を用いてパターン加工を実施した。ピッチ0.81mmで190本のライン加工を実施した。結果は図3-7となり、156mm角の広範囲に対しても、面内で均一に除去できていることを確認した。また加工時間も従来比で96%の大幅な短縮に成功した。

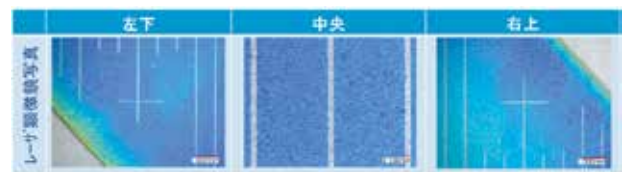


図3-7 パッシベーション除去加工写真

4. 結言

弊社の得意とするレーザ加工を用いて太陽電池製造プロセスの3工程について技術開発を行った。

ほぼ予定通り完了したが、レーザエッジアイソレーションに関してはリーク電流の問題があり対策した条件を導出する必要がある。

参考文献

- 1) 小野裕道, 他. MWT 型セル用単結晶シリコンウエハの穴明け加工, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 20160320, 公益社団法人応用物理学会, 20a-W611-10.
- 2) 小野裕道, 他. 単結晶シリコン太陽電池のレーザアイソレーション加工, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 20160916, 公益社団法人応用物理学会, 16p-A24-4.
- 3) 小林 翼, 他. MWT 型セル用単結晶シリコンウエハのレーザ穴明け加工, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 20160916, 公益社団法人応用物理学会, 16p-A24-5.

ドライエッチングによるシリコン貫通穴加工

Dry Etching Process for Through Silicon Via

福島県ハイテクプラザ 小野裕道 三瓶義之 小林翼 尾形直秀
国立研究開発法人産業技術総合研究所福島再生可能エネルギー研究所
高遠秀尚 白澤勝彦 福田哲生 鈴木信隆、木田康博、望月敏光

結晶シリコン太陽電池セルは、さらなる発電効率の向上と製造工程の簡素化による低コスト化が求められている。この実現には受光面の電極をウェハに貫通した穴を通して裏面に配置するメタルラップスルー（MWT）型発電セルが有望な技術である¹⁾。本報告では、ドライエッチングを用いた貫通穴加工プロセスについて検討した結果を報告する。

Key words: 太陽光発電、太陽光発電セル、メタルラップスルー Metal Wrap Through

1. 緒言

東日本大震災後、再生可能エネルギーにより発電された電力の固定価格買取制度が開始され、再生可能エネルギー発電の導入が進んでいる。特に太陽光発電所は、設備容量から比較的容易に発電量を目論むことができることから、福島県内においてもメガソーラー発電所が設備されつつある。しかしながら、固定価格買取制度による再生可能エネルギー賦課金は増加し、買取固定価格の見直しがなされるに至った。今後の再生可能エネルギーの持続的な導入には、設備のコスト削減と高効率化が強く求められている。

変換効率の向上のため、太陽光発電セルは複数の手法が検討されているのが現状であり、次々世代の発電セルと期待されるメタルラップスルー（Metal Wrap Through : MWT）型発電セル¹⁾はその手法の一つである。このセルは受光面の電極をシリコンウェハの貫通穴を通して裏面に配置することで、受光面積の拡大とモジュール組立工程の簡略化が期待される。しかしながら、微細な貫通穴加工と電極材料の充填が課題となり量産に至っていない。

そこで、太陽光発電用セルを想定し直径 8 インチのシリコンウェハにドライエッチングで貫通穴加工を行うプロセスについて検討した結果を報告する。

2. ドライエッチング加工の原理

半導体素子においては配置密度を向上させる目的で、シリコンウェハに貫通穴を作製し垂直配線を配置する TSV（Through Silicon Via）が実用化されている。

この貫通穴の作製に用いられるシリコンウェハのドライエッチングには、エッチングと穴側面の保護膜形成を交互に繰り返し垂直穴を加工するシリコン深堀り（Deep-RIE）加工装置が多用されている。

これを応用し、シリコンウェハの表面にレジストマスクを塗布し、貫通穴の配置に合わせ露光させ、貫通穴のパターンを配置する。こ

れを搬送用のシリコンウェハに張り合わせ、Deep-RIE 装置によりドライエッチングを行うことを試みた。このためにはシリコンウェハを貫通させるために必要なエッチング時間に耐えられるマスク用レジストの選定と厚さの設定が必要である。またレジストは基板温度の上昇によりプラズマエッチング耐性が低下することから、冷却が必要となる。装置内で搬送用の基板は冷却ステージにより冷却されるが、張り合わせ層の熱伝導性が悪い場合には基板温度が上昇してしまうため、張り合わせに用いる素材の選定が課題である。

3. 4 インチウェハの加工実験

3. 1. レジストマスクの選定

MWT 型太陽電池のシリコンウェハは外寸が 156mm × 156mm、厚さ 200 μm であるが、加工条件の選定のため 50mm × 50mm に切断し実験を行った。

ドライエッチングの選択比からレジスト厚は 10 μm が必要である。そのため厚塗りと紫外線露光が可能な OFPR800(200cp)(東京応化製)を選定した。フォトリソはミカサ製スピコーターで塗布し、12 μm 厚とした。

3. 2. 張り合わせレジストの選定

搬送用のシリコンウェハには直径 4 インチのミラーウェハに、レジストを塗布したものを使用した。レジストは OFPR800(200cp)を用い、1 度塗布し乾燥させたのちに上から再度塗布することで 20 μm 程度の膜厚を確保した。2 度目の塗布後に 50mm × 50mm のシリコンウェハを張り合わせ、真空引きすることで張り合わせ面の脱泡を試みた。

3. 3. 加工実験

シリコンウェハにレジストマスクを塗布し、MWT 型太陽光発電セルに必要な貫通穴配置を露光したのち、Deep-RIE により表 1 の条件で加工を行った。

表 1 Deep-RIE 加工条件

シリコン ウェハ	厚み	0.2mm
	表面	反射防止テクスチャ構造
DeepRIE	装置名	MUC21 (住友精密製)
	加工時間	約2 時間
	マスク	OFPR 7 μ m 厚
	貫通孔径	0.1mm 程度

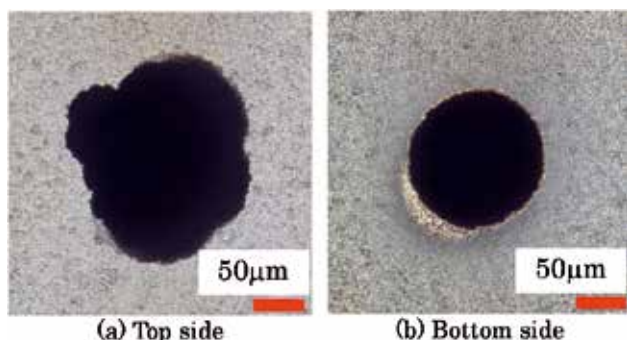


図 1 加工された穴の外観
(左：表面、右：裏面)

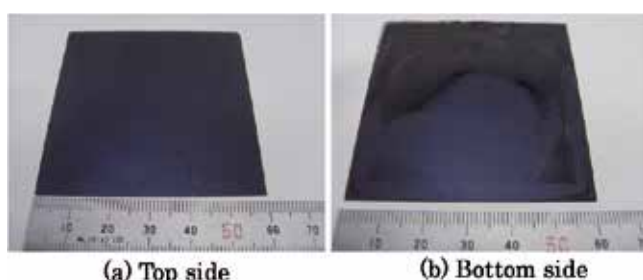


図 2 加工後のシリコンウェハの外観
(左：表面、右：裏面)

3. 4. 結果

加工されたウェハの一つの貫通穴を表面と裏面から観察した結果を図 1 に、ウェハの表面と裏面の外観を図 2 に示す。ウェハに対して貫通穴加工はできたが、50mm×50mm のウェハと搬送用のウェハの間でレジストの剥離が起こり、貼り合わせた部分のレジストが黒く変色し、レジストで保護されるべき部分に不要なエッチングが進んだ形跡がみられた。

4. 8 インチウェハの加工実験

MWT 型セルの処理のため、156mm×156mm のシリコンウェハを直径 8 インチミラーウェハに張り合わせたものについて同様の加工実験を行った。張り合わせ

面積が大きくなったため、レジストおよび両面接着シートによる張り合わせを試みた。

シリコンウェハにレジストを塗布し、MWT 型太陽光発電セルに必要な貫通穴配置を露光し、Deep-RIE により表 1 の条件で加工を行った。レジストにより張り合わせを行ったウェハの加工後の外観を図 3 に示す。



図 3 レジスト張り合わせウェハ

フォトリソで張り合わせたウェハは、接着面のガスが排出できずプロセス中に図 3 に示すように割れる結果となった。

そこで、工作物を両面接着シートで張り合わせ、同条件での加工を行ったウェハを図 4 に示す。



図 4 両面接着シート張り合わせウェハ

両面接着シートを用いて加工を行った場合、ウェハに対して貫通穴加工を行うことが可能であった。

5. 結言

ドライエッチングの加工条件の選定を行い、MWT 型太陽光発電セルに求められる 156mm×156mm ウェハに貫通穴を加工した。セル用のウェハと搬送用ウェハの張り合わせが課題であったが、両面接着シートを用いて貫通穴を加工することができた。

参考文献

- 1) F.Clement, B.Thaidigsman et al.: Pilot-Line Processing of Highly-Efficient MWT Silicon Solar Cells : 25th European PV Solar Energy Conference and Exhibition, 6-10 September 2010

発電セルの電極印刷技術の開発

Studies on a manufacturing technology of a silicon wafer for photovoltaic cell

株式会社東北電子 渋谷達弘、篠田清郁

福島県ハイテクプラザ技術開発部 生産・加工科 小野裕道 三瓶義之 小林翼

太陽光発電で主流である結晶シリコン系太陽電池セルには、さらなる変換効率の向上と低コスト化が求められており、これには表面の電極で集電した電流をシリコンウェハ貫通穴を通して裏面に導くメタルラップスルー (MWT) 型発電セルが有望である。そこで、製造工程のうち、集電電極および貫通穴配線の印刷技術について開発に取り組んだ。

1. 緒言

再生可能エネルギーにより発電した電力の固定価格買い取り制度が開始され、再生可能エネルギーによる発電に関心が高まってきた。しかしながら、固定価格買い取り制度の買取価格は見直され、太陽発電設備はさらなるコスト削減と高効率化が求められている。

これに対し、国立研究開発法人産業技術総合研究所福島再生可能エネルギー研究所 (FREIA) では、単結晶シリコン太陽電池パネルの量産設備を導入し、軽量で高い変換効率で廉価な太陽光発電パネルの研究開発に取り組んでいる。単結晶シリコン太陽電池の次々世代発電セルと期待されるメタルラップスルー (Metal Wrap Through : MWT) 型発電セルは、受光面の電極で集電した電流をシリコンウェハの貫通穴を通して裏面に導く構造で、受光面積の拡大とモジュール組立工程の簡素化が期待されるものの、微細な貫通穴加工と電極材料の穴への充填加工が課題となり、未だ量産に至っていない。

本事業では、薄型のシリコンウェハから MWT 型太陽光セルを製造するため、シリコンインゴットの高能率薄切り技術の開発と微細貫通電極の開発を行う。

本委託研究では、その内の「発電セルの電極印刷技術の開発」に取り組んだので成果を報告する。

2. 概要

2. 1. 目標

MWT 型太陽光発電セルの製造技術のうち、貫通穴への電極材料の充填と表裏面の集電電極の印刷技術を開発するため、電極材料の材種、粘度、印刷方法について検討を行う。

その目標値は以下のとおり。

- ① 塗布径は、 $300\mu\text{m}$ 以下。但し、裏面は $2000\mu\text{m}$ まで可とする。
- ② 塗布高さは、表裏共に $50\mu\text{m}$ 以下とする。
- ③ 貫通穴に電極材料が十分に充填されており、ボイド (空洞) や、エッジ部の肉痩せ無きこと。

2. 2. 計画

156mm 角、厚さ 0.2mm の単結晶シリコンウェハにレーザーおよびドライエッチング (Deep-RIE) により加工された直径 $0.1\sim 0.2\text{mm}$ の貫通穴に電極材料を充填し、その表裏面に集電用の電極を印刷するため、次の項目の研究開発に取り組む。

- ア 上記貫通穴に導入可能な粘度で、金属含有率の比較的高い導電性材料の選定または開発。
- イ 上記導電性材料を充填するため、吐出装置の開発。
- ウ 上記導電性材料の充填条件の検討。
- エ 貫通穴側面の濡れ性や粗さの違い、付着物の有無による上記導電性材料の導入性の評価。
- オ 上記導電性材料の焼成条件の検討。
- カ 表裏面の集電用電極を形成するための印刷条件の検討。
- キ 表裏面の集電用電極の焼成条件の検討。
- ク MWT 型発電セルを試作し変換効率を評価するため、電極を印刷したウェハの提供。

3. 実験

3. 1. 吐出機構部の検討

貫通穴への電極材料の充填方式としてはディスペンサーを選定して試験を行った。

その選定理由としては以下のとおり

- ① 1 ショットで貫通穴体積に充填出来る。
- ② 中・高粘度の銀インクを吐出することが可能。
- ③ 非接触であるためウェハに荷重がかからない。

またディスペンサーの駆動方式としてはエア式とスクリュウ式の 2 種について評価を行った。

3. 2. 材料

実験に用いるシリコンウェハの形状は、 50mm 角、厚さ $200\mu\text{m}$ のものを用いた。貫通穴の加工にはレーザーおよび Deep-RIE を使い、直径 0.1mm を目標に貫通穴加工されたものを用いた。

印刷される電極材料には、銀ナノインクとスクリーン印刷用の高粘度銀インクの 2 種を使用した。

3. 3. 吐出位置制御装置

本実験で使用した吐出位置制御装置について図1に示す。この装置では図2に示すワーク治具はステージに固定され、ディスペンサー側が可動するため、振動によるワークのズレ等が起きないのが特徴である。



図1 吐出位置制御装置



図2 ワーク治具

3. 4. 吐出位置制御ソフト

ウェハ上の指定の位置にインクを吐出させるために、吐出位置のXY座標を記述したファイルにて任意の箇所に吐出可能なソフトを開発した。図3に動作中のメイン画面を示す。

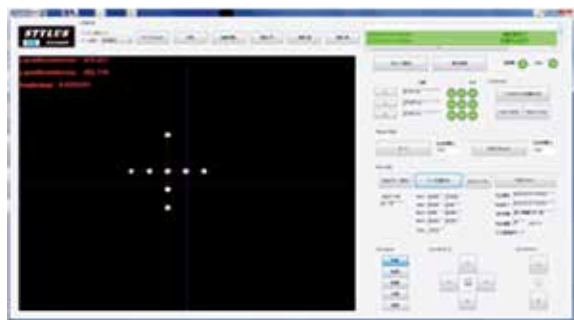


図3 吐出位置制御ソフトメイン画面

また、吐出の際にはワークの位置決めマークを検出し、X,Y, θ 方向のズレ量を計算して吐出位置を補正する機能を持たせた。その定義ファイルについて図4に示す。

	A	B	C	D	E
1	Title	SiliconWaferShotPatternDefinitionFile(SPF)			
2	Version	1			
3	Comment	ここにコメントを入力してください。			
4	OrgOffsetX	-5			
5	OrgOffsetY	-5			
6	No	OffsetX	OffsetY		
7	1	125	125		
8	2	125	3.75		
9	3	125	6.25		
10	4	125	8.75		
11	5	125	11.25		
12	6	125	13.75		
13	7	125	16.25		
14	8	125	18.75		
15	9	125	21.25		
16	10	125	23.75		
17	11	125	26.25		
18	12	125	28.75		

図4 吐出位置定義ファイル

3. 5. 吐出試験

エア式のディスペンサーを用い、銀ナノインクを吐出した結果、目標①の塗布径 $300\mu\text{m}$ 以下について達成することができた。吐出したインクの測定結果を図5に示す

(N=5 AVERAGE : $258\mu\text{m}$ MAX $273\mu\text{m}$)

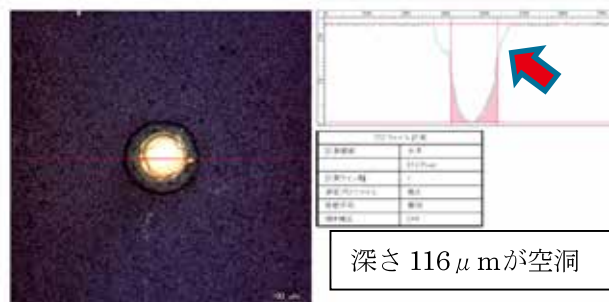


図5 銀ナノインクの吐出状態
(裏面より測定)

しかし、目標②の塗布高さ $50\mu\text{m}$ 以下および目標の③貫通穴への充填量については達成することができなかった。

この際、原液で吐出するよりも、1-デカノールの希釈溶媒を総重量に対し、4%添加して使用した方が、貫通穴への充填量が僅かに改善されることがわかったが、エア式ディスペンサーでは表面からの1ショットでは貫通穴の内部まで十分に銀インクが充填されなかった。

この結果をうけ、貫通穴内部に十分にインクを充填させることを狙い、エア式ディスペンサーにて

- ディスペンサーのノズル径を変えての吐出試験 ($\Phi 50\mu\text{m}$ 、 $\Phi 70\mu\text{m}$ 、 $\Phi 100\mu\text{m}$)
- 同一穴部に連続して複数回の充填 (1回~3回)
- 貫通穴部の間口にテーパ加工を設ける等の試験を行った。

3. 5. 1. ノズル径を変えての吐出試験 貫通穴はDeep-RIE 加工品で評価した。

- ① ノズル径 $\Phi 50 \mu\text{m}$ $\Rightarrow$ 内部充填されない。

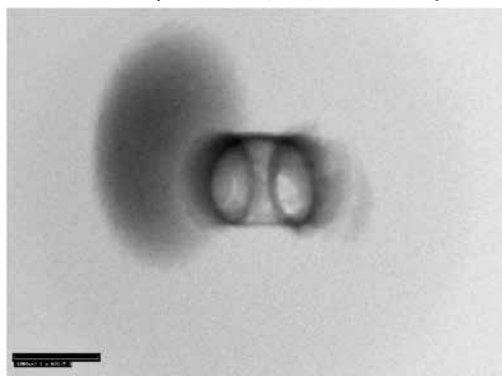


図6 ノズル径 $\Phi 50 \mu\text{m}$ での吐出結果

- ② ノズル径 $\Phi 70 \mu\text{m}$ $\Rightarrow$ 半分まで充填されているが、奥側まで充填されない。

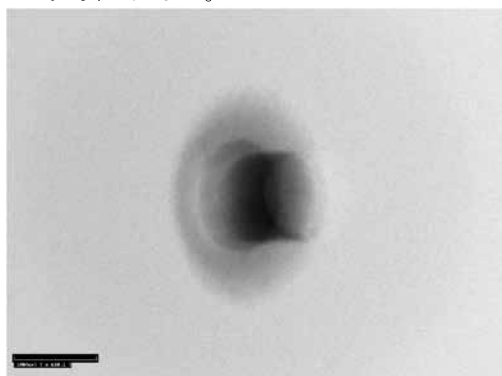


図7 ノズル径 $\Phi 70 \mu\text{m}$ での吐出結果

- ③ ノズル径 $\Phi 100 \mu\text{m}$ $\Rightarrow$ 着弾された直径が大きく内部まで充填されていない。

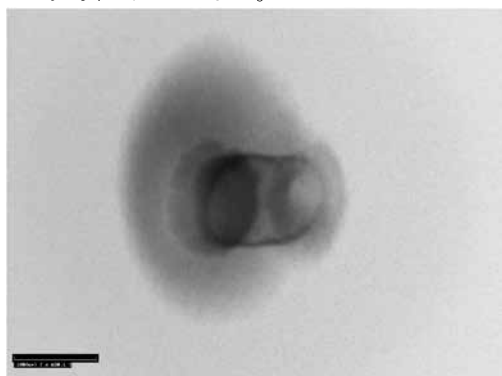


図8 ノズル径 $\Phi 100 \mu\text{m}$ での吐出結果

3. 5. 2. 同一箇所連続吐出試験

同一箇所連続吐出回数を増やすことで、内部充填と奥側への充填が可能か試験を行った。貫通穴はDeep-RIE 加工品で評価を行った。

- ① ノズル径 $\Phi 50 \mu\text{m}$ で3回吐出 $\Rightarrow$ 奥側に充填されない。

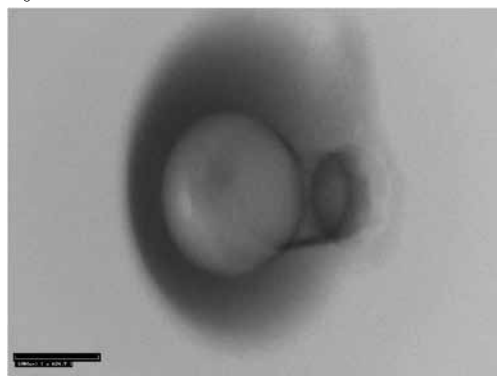


図9 ノズル径 $\Phi 50 \mu\text{m}$ で3回吐出結果

- ② ノズル径 $\Phi 100 \mu\text{m}$ で3回吐出 $\Rightarrow$ 奥側に充填されない。

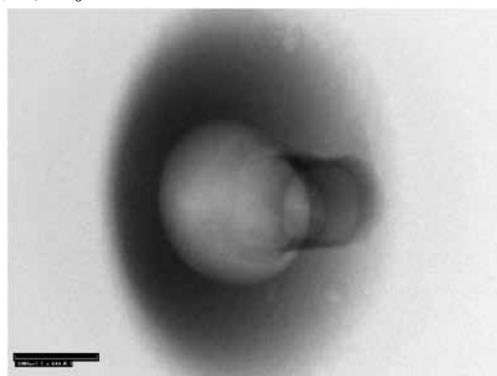


図10 ノズル径 $\Phi 100 \mu\text{m}$ で3回吐出結果

3. 5. 3. 貫通穴をテーパ形状に加工

レーザー加工で貫通穴加工を行ったものに対して吐出試験を行い、評価を行った。

- ① 吐出側 $\Phi 120 \mu\text{m}$ 奥側 $\Phi 100 \mu\text{m}$ $\Rightarrow$ 奥側まで充填されていない。

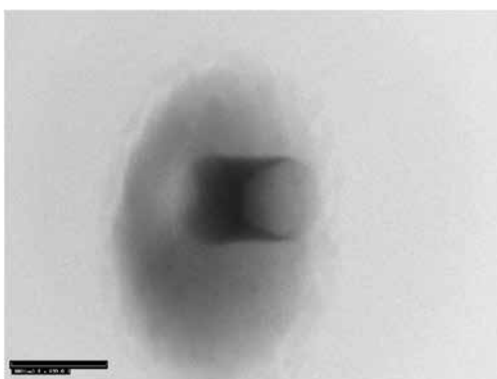


図11 吐出側 $\Phi 120 \mu\text{m}$ 奥側 $\Phi 100 \mu\text{m}$ での吐出結果

- ② 吐出側 $\Phi 140\mu\text{m}$ 奥側 $\Phi 80\mu\text{m}$ ⇒奥側まで充填されていない。

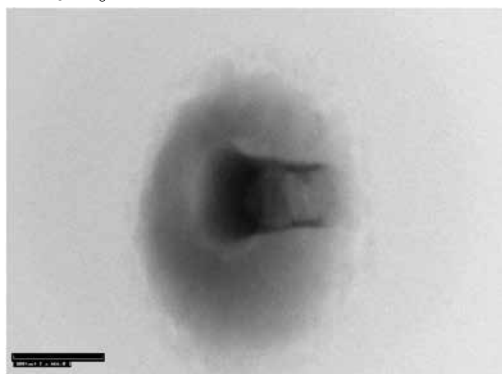


図 1 2 吐出側 $\Phi 140\mu\text{m}$ 奥側 $\Phi 80\mu\text{m}$ での吐出結果

これらの結果より、いずれの手法においても貫通穴内部に銀ナノインクを充填させることはできなかった。

3. 5. 4. 両面吐出試験

片面からのインク吐出では貫通穴内部に電極金属を充填させることができなかったため、表裏両面から銀ナノインクを吐出させる手法について検討を行った。Deep-RIE 加工にて貫通穴加工を行ったものに対し、表面に吐出後、焼成工程、その後、裏面に銀ナノインクの吐出を行った。その結果、サブミクロンフォーカス X 線検査装置による内部充填の観察結果、所々空洞の様なものが見られるが、奥側にも充填されていることがわかった。

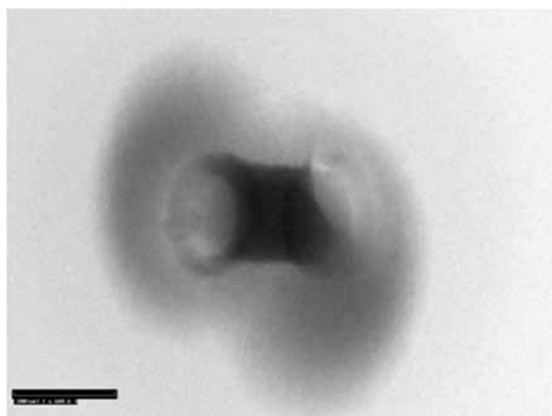


図 1 3 両面吐出での吐出結果

得られたサンプルについてイオンミリング装置（日立ハイテクノロジーズ社製 IM4000PLUS）により断面を作製して観察を行った結果、表側インクと裏側インクの境目に界面が出来ていることが確認された。また観察時にこの界面より剥離が生じており、この部分の密着強度が弱いことが確認できた。断面および剥離状況の観察結果について図 1 4、1 5 に示す。

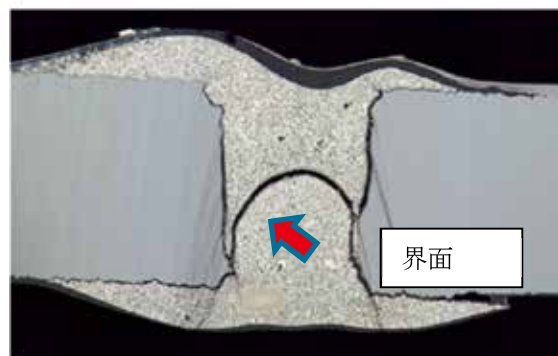


図 1 4 両面印刷での断面観察結果

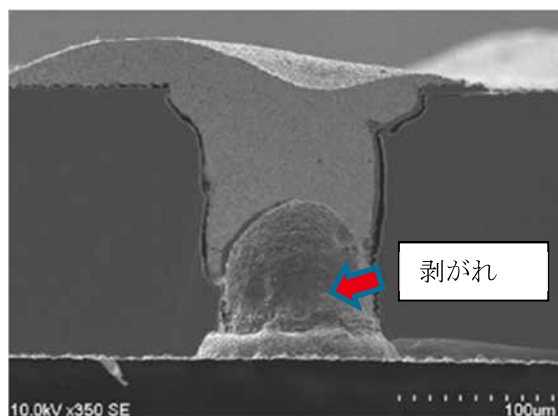


図 1 5 両面吐出刷での銀インク剥離の様子

この剥離界面は表裏面それぞれの吐出後に焼成を行っているために、一度焼結された銀インクの表面が凝集し硬化された面同士がなじまないことに起因していると考えられる。そのため、表裏面を吐出後に焼成工程を行い。得られたサンプルについて同様の断面観察を行った。その結果を図 1 6 に示す。

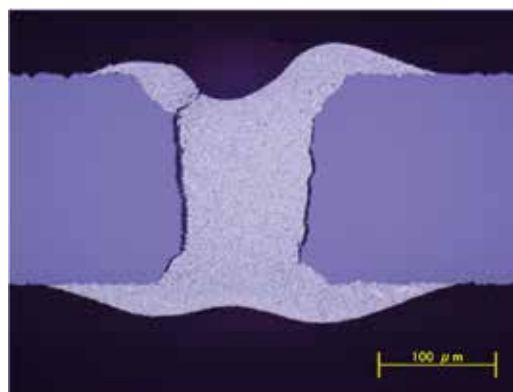


図 1 6 表裏面を吐出後に焼成したものの断面観察

図 1 6 より、表裏面吐出後の焼成により図 1 4 に見られた銀インク同士の界面は観察されなくなった。しかし、断面図を詳細に観察すると、ウェハの側壁と銀インクにまだ隙間が残っている様子が観察される。こ

これは銀インクが焼成した後に揮発溶媒が飛び、肉痩せしたことに起因している可能性がある。

また、貫通穴はDeep-RIE 加工品であるため、側壁の面粗さも起因していることも考えられる。

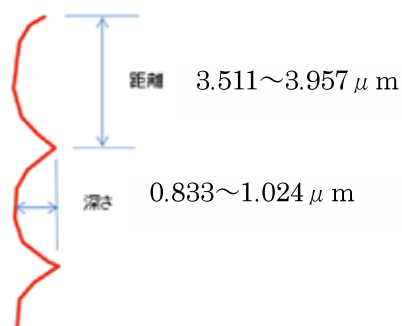
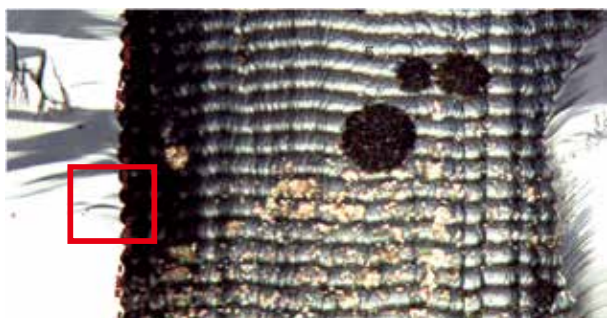


図 1 7 Deep-RIE 加工で発生するスカルプ形状

次に、レーザー加工品により貫通穴加工を行ったウェハに対し吐出試験を行った。作製したサンプルのサブミクロンフォーカス X 線検査装置による内部充填の観察結果を図 1 8 に示す。

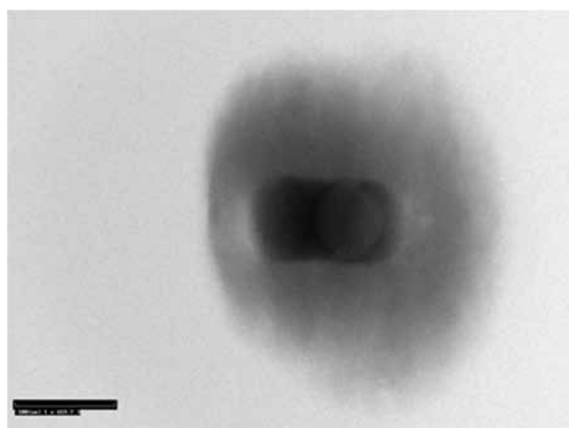


図 1 8 レーザー加工品での表裏面印刷後焼成結果

図 1 8 より、貫通穴には十分に銀ナノインクが充填されていることが観察された。イオンミリングにより断面を作成し SEM 観察を行った結果を図 1 9 に示す。

図 1 9 より、貫通穴内部には銀ナノインクが充填されているものの、一部にクラック状の未充填箇所があることが観察された。

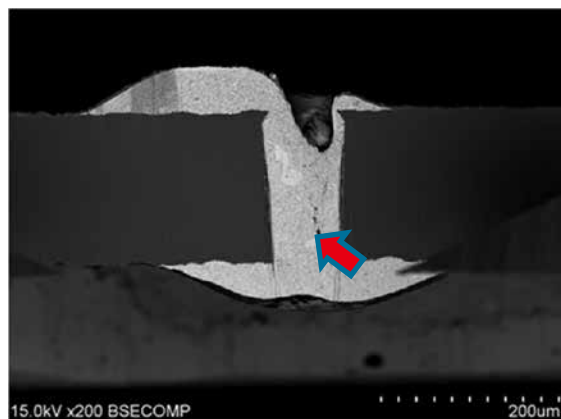


図 1 9 レーザー加工品での断面観察結果

これらの試験結果より、銀ナノインクではディスペンサーで吐出は可能なものの、後工程の焼成工程で肉痩せ、空洞などの問題が発生することが確認された。

そのため、銀ナノインクに代わりスクリーン印刷用の高粘度のインクを用いて貫通穴への電極金属充填を行うことを試みた。

高粘度の銀インクを使用した場合、エア式ディスペンサーでは吐出出来ない。そこでスクリー式ディスペンサーによる印刷について試験を行った。

3. 5. 5. スクリー式ディスペンサー試験

スクリー式ディスペンサーを用い $\Phi 0.2\text{mm}$ のノズルを使用して試験を行った結果、ノズル径が大きかった為、表側の着弾径は規格外の 0.632mm となった。裏側は、インクが『心太 (ところてん)』の様に貫通穴から押し出されていることが確認できた。観察結果を図 2 0 および図 2 1 に示す。



図 2 0 $\Phi 0.2\text{mm}$ のノズルでの吐出結果 (表面)

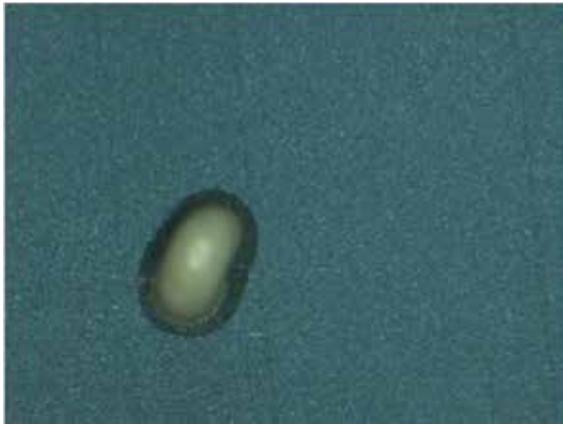


図 2 1 Φ0.2mm のノズルでの吐出結果（裏面）

この結果を受け、ノズル径をΦ0.15mmとし、ワークとノズル先端のギャップを 5μm、スクリーンの回転スピードと塗布秒数を変動させ、塗布量を更に絞ることで、塗布径を小さくし、裏面のはみ出し量を少なくして試験を行った。塗布結果について図 2 2～3 1 に示す。

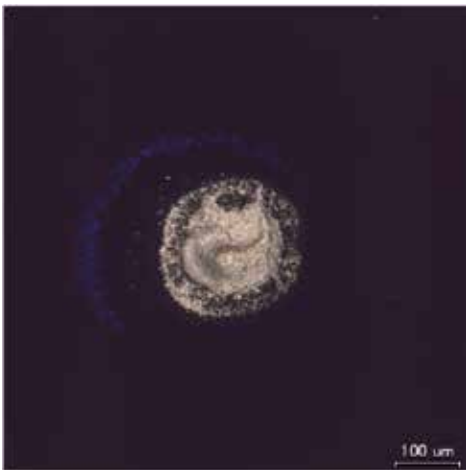


図 2 2 No1 表側（直径：213μm 高さ：64μm）

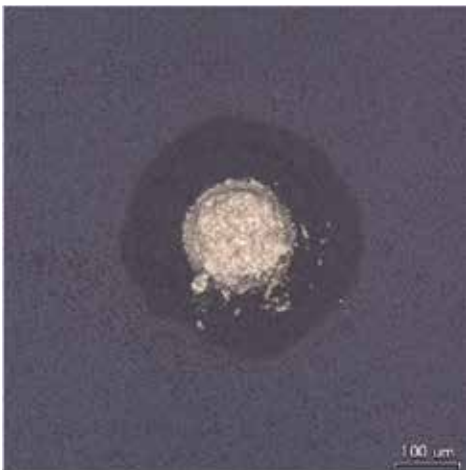


図 2 3 No1 裏側（直径：189μm、高さ 43μm）

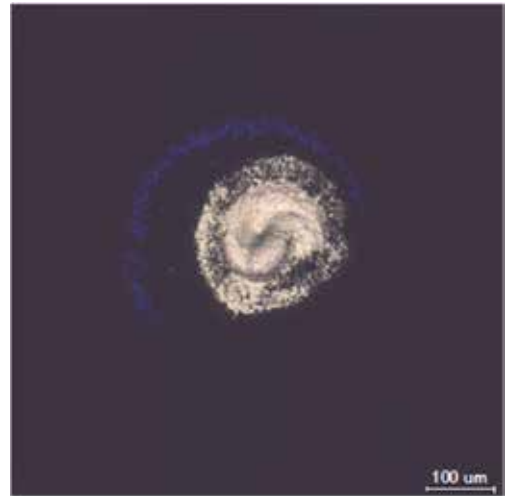


図 2 4 No2 表側（直径：250μm 高さ：45μm）

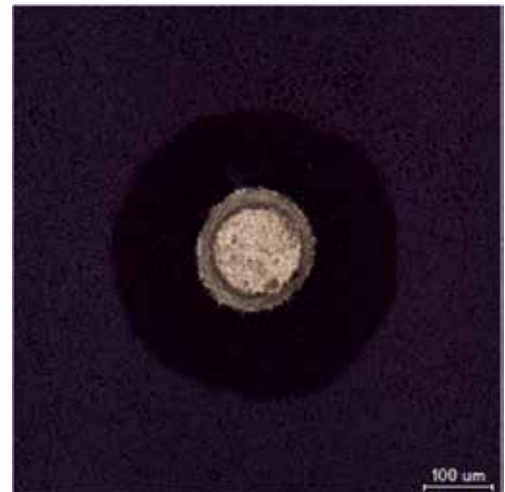


図 2 5 No2 裏側（直径：193μm 高さ：47μm）

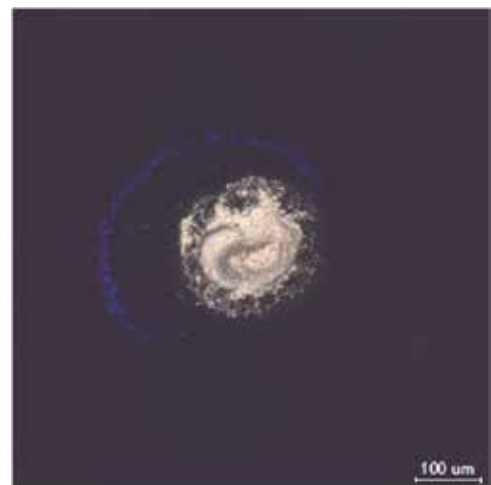


図 2 6 No3 表側（直径：219μm 高さ：75μm）

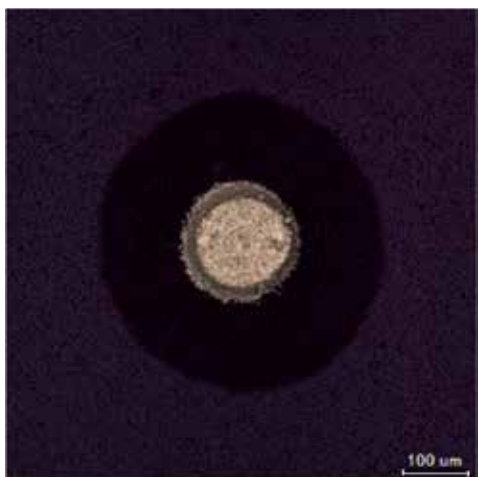


図 2 7 No3 裏側 (直径 : 193 μm 高さ : 48 μm)

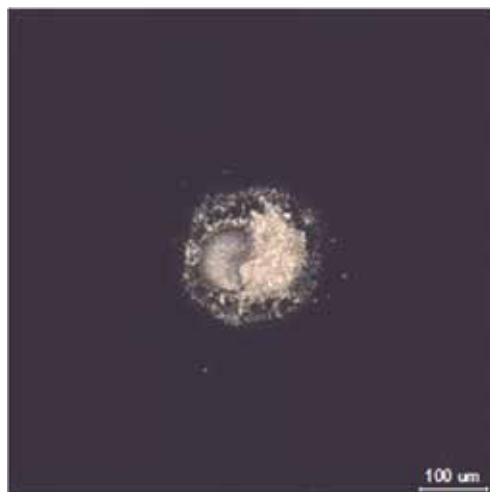


図 3 0 No5 表側 (直径 : 206 μm 高さ : 70 μm)

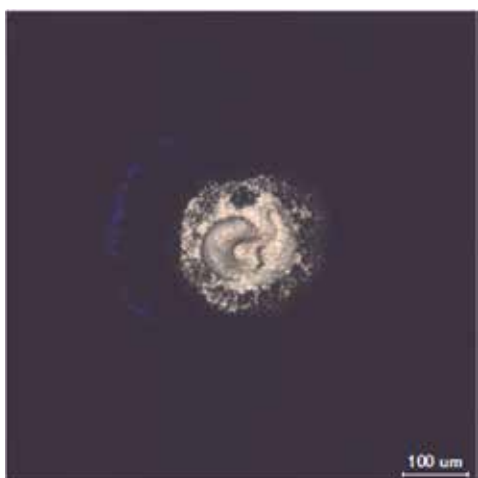


図 2 8 No4 表側 (直径 : 218 μm 高さ : 77 μm)

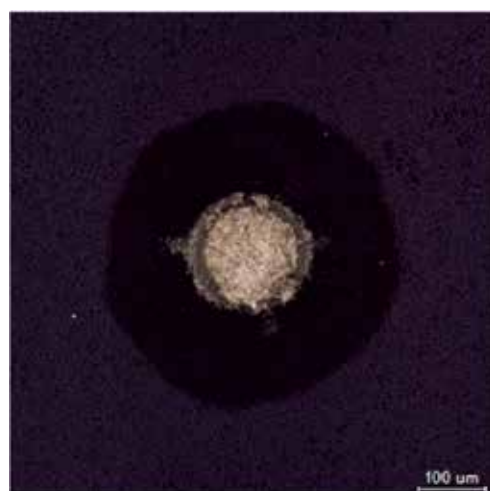


図 3 1 No5 裏側 (直径 : 190 μm 高さ : 55 μm)

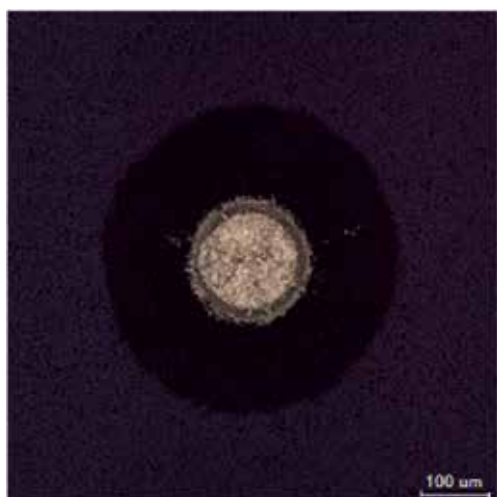


図 2 9 No4 裏側 (直径 : 183 μm 高さ : 42 μm)

また、サブミクロンフォーカス X 線検査装置を用いて内部の電極金属の充填の様子を観察した結果、エア式ディスペンサーよりも充填されている銀インクのコントラストが濃く見えることから、充填率が大幅に向上していることが確認できた。(図 3 2、3 3 参照)



図 3 2 スクリュー式ディスペンサーによる
内部充填観察

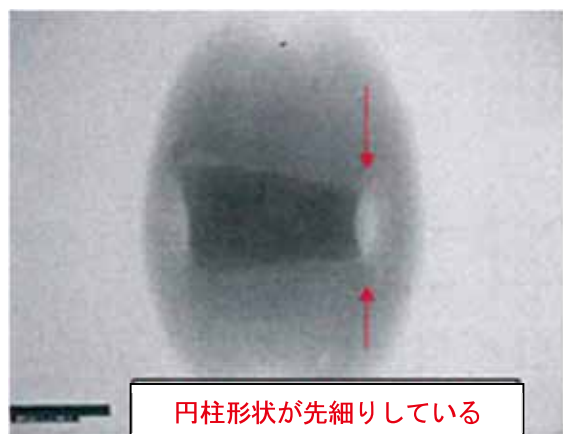


図 3 3 エア式ディスペンサーによる内部充填観察

上記試験結果より、スクリー式ディスペンサーを用いて高粘度・高金属含有率のインクを吐出させることで焼成後の肉痩せも無く、貫通穴へ高粘度の銀インクを充填させることが出来た。

3. 6. フィンガー電極の作製

このスクリー式ディスペンサーは高粘度インクをドット状に吐出するだけでなく、ライン上にも吐出することが可能である。そこでフィンガー電極（表裏面電極）をマスクレスで製作が可能であるか、試験を行った。

3. 6. 1. ノズル径 $\Phi 100\mu\text{m}$ による試験

ノズル径は $\Phi 100\mu\text{m}$ とし、ワークからノズルまでのギャップを $15\mu\text{m}$ として吐出を行った結果、ライン幅は $126\mu\text{m}$ となった。吐出の結果を図 3 4 に示す。

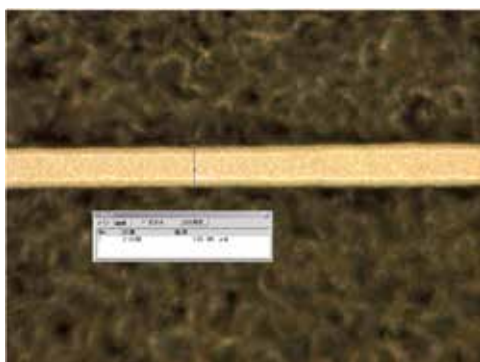


図 3 4 $\Phi 100\mu\text{m}$ ノズルでの吐出結果

3. 6. 2. ノズル径 $\Phi 40\mu\text{m}$ による試験

ノズル径は $\Phi 100\mu\text{m}$ とし、同様の吐出を行った結果、ノズルから吐出されたインクは糸状になりウェハ上に印刷された。その結果を図 3 5 に示す。

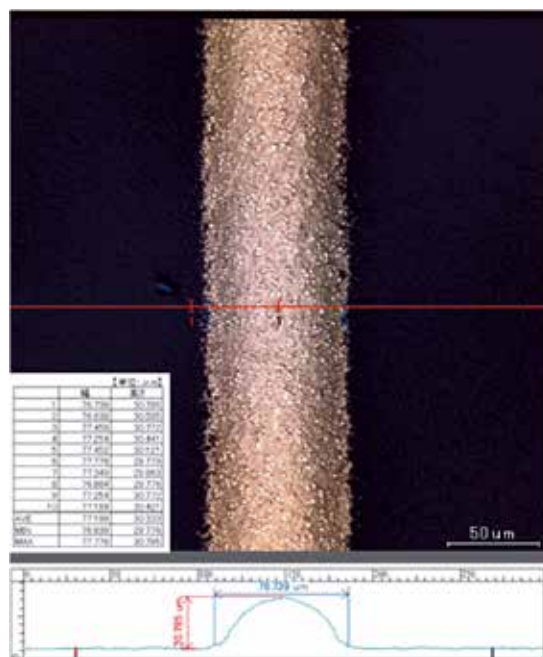


図 3 5 $\Phi 100\mu\text{m}$ ノズルでの吐出結果

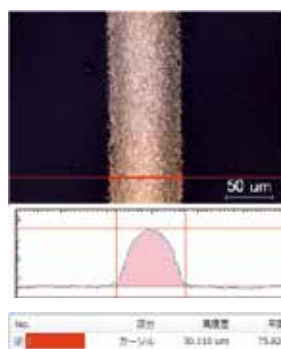
計測の結果、ノズル内径 $\Phi 40\mu\text{m}$ に対し、吐出された線幅は $77.199\mu\text{m}$ であり、ノズル内径よりも約 2 倍に太くなることが確認された。

ノズル内径について計測を行った結果(図 3 6 参照)ノズル内径の断面積 $1273.266\mu\text{m}^2$ より吐出されたインクの断面積 $1497.333\mu\text{m}^2$ の方が僅かに大きいことが確認された(図 3 7 参照)。

このことから、ノズルの外形 $\Phi 100\mu\text{m}$ にインクが回り込んで吐出されている可能性が考えられる。



図 3 6 ノズル先端計測結果



吐出されたインクの断面積

図 3 7 線断面積計測結果

3. 6. 3. ノズル詰まりについて

銀インクの吐出試験で、 $\Phi 40\mu\text{m}$ 、 $\Phi 50\mu\text{m}$ の小径ノズルを使用して吐出試験を行うと、吐出出来ない不具合が発生した。

これは、モリブデン線 $30\mu\text{m}$ をノズル先端から押し込むと用意にモリブデン線は出ることから、銀インクの粒子が大きく、流路を塞いでいると考えられる。

そのため、銀インクを選定する際は、粒子が最低でもノズル内径の $1/10$ でなければいけない。

今後、銀ナノインク、ノズル径 $80\mu\text{m}$ で吐出試験を行う予定である。

4. 結言

MWT 型太陽光発電セルの製造技術のうち、貫通穴への電極材料の充填と表裏面の集電電極の印刷技術を開発するため、電極材料の材種、粘度、印刷方法について検討を行い、以下の知見を得た。

- ・ エア式ディスペンサーおよび銀ナノインクを用いて貫通穴に電極金属を形成することは困難であった。これはエア式ディスペンサーで吐出できるインクは低粘度・低金属含有率のものとなるため、乾燥時の体積収縮が大きく、肉痩せやクラックの問題が避けられないためである。
- ・ スクリュー式ディスペンサーと高粘度・高金属含有率のインクを用いて吐出を行った場合、乾燥時の肉痩せについては改善が見られた。しかし、ノズル径を細くしても線幅を細くすることは難しかった。これは粘度が高いためにノズル先端部にインクが回り込んでいるためと考えられる。また、細いノズルでは粒子詰まりによる吐出不良が発生した。これは粒子中に介在する粗大な粒子に起因するものと考えられる。

これらの結果より、スクリュー式ディスペンサーを用い、粒子の径が適切にコントロールされたインクを用いることで貫通穴電極の高充填化、フィンガー電極の細線化を果たすことができると考えられる。

貫通電極構造太陽電池作製における不純物拡散及び保護膜形成

Impurity doping and SiN film deposition for MWT PV cell

日本大学工学部工学研究所 池田正則 水沼義也 渡邊佳祐 半澤大貴 渡邊和也 目黒翔平 森田寛也

貫通電極型構造を有する太陽電池製作工程の一部である n 型不純物拡散及び表面保護膜形成について製作条件の検討を行った。n 型不純物拡散では、リン (P) を含む液体不純物源及び POCl_3 を用いて P 拡散を行い、拡散条件とシート抵抗、P 濃度深さ方向プロファイル、表面 P 濃度、pn 接合深さとの関係を得た。更に貫通穴の表面についても P 濃度の深さ方向プロファイルを取得し、貫通穴表面における P 拡散を確認した。保護膜となるシリコン窒化膜(SiN)形成では、PE-CVD 装置を用いて低周波及び高周波プラズマにて製膜し、膜形成条件と SiN 膜の膜厚、屈折率、および成膜レートとの関係を調べた。これらの結果より、P 拡散条件及び SiN 薄膜形成の最適条件を得た。

Key words: 不純物拡散、シリコン窒化膜形成、

1. 諸言

薄型のシリコン (Si) ウェハに微細な貫通電極を形成し受光面積を増やしたメタルラップスルー型太陽光発電セルの試作のため、p 型 Si ウェハを用いて n 型不純物拡散の条件及び保護 Si 窒化膜 (SiN 膜) の成膜条件について検討を行った。

n 型不純物拡散により形成する pn 接合は、太陽光受光により生成された電子正孔対を分離して起電力を得るための領域であり、n 型不純物拡散による表面不純物密度及び不純物拡散深さを制御する必要がある。我々は、一般に行われている POCl_3 を用いた気相不純物拡散に加えて、リン (P) を含む液体不純物源を用いた比較的安全で大型設備を必要としない不純物拡散を行い、シート抵抗、表面 P 濃度、及び拡散深さを評価して、拡散の最適条件を求めた。更に、貫通穴構造ウェハについても不純物拡散を行い、貫通穴側面について 2 次イオン質量分析法による P 深さ方向プロファイルを取得し、P 拡散されていることを確認した。

基板の Si 上に形成される SiN 膜は反射防止膜としての機能を要求される。本実験では、PE-CVD 法を用いて低周波及び高周波プラズマによる SiN 薄膜を形成し、SiN 薄膜の屈折率と成膜レートを調べ、SiN 薄膜成膜の最適条件を求めた。

2. 実験

2. 1. リン (P) 不純物拡散

不純物拡散実験は、東北大学試作コインランドリ (西澤潤一記念研究センター) 及び日本大学工学部において、それぞれ POCl_3 ガス及び液体不純物源 (東京応化社製 EPLUS SC-913) を用いて行った。いずれの実験においても基板にはボロン (B) ドープした抵抗率 $0.5 \sim 3.0 \Omega \cdot \text{cm}$ の 3 インチ p 型シリコン(100)片面鏡面仕上げウェハを使用した。ボロン濃度は $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$

$\sim 3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ である。

東北大学で行った POCl_3 ガスを用いた P 拡散の実験工程を以下に示す。拡散前処理として、RCA 洗浄 ($\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 3 : 2$) を 15 分間行った後、フッ化水素酸水溶液 (HF) 洗浄 ($\text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 20$) を 15 秒行い自然酸化膜を除去した。P 拡散は、拡散炉を用いて不純物源である POCl_3 (流量 0.2sccm) と N_2 ガスを炉内に流し、温度 $850 \sim 950^\circ\text{C}$ 、時間 5~60 分として行った。

日本大学で行った液体不純物源 (東京応化社製 EPLUS SC-913) による拡散実験の工程を以下に示す。拡散前処理として、RCA 洗浄 ($\text{HH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 10$) を 15 分間行った後、希 HF 処理を 15 秒行い自然酸化膜を除去した。液体不純物源 SC-913 (リン濃度 $3 \text{g}/100 \text{mL}$) をスピンナー法で試料表面に塗布 (500rpm で $10 \text{sec} + 1000 \text{rpm}$ で 20sec) し、大気中で 200°C のバークを 3 分間行った。その後、拡散炉において N_2 流量 $1 \text{L}/\text{min}$ の雰囲気中で温度 $850 \sim 1050^\circ\text{C}$ 、時間 5~60 分として拡散を行った。

P 拡散した試料について、四探針法によりシート抵抗 ρ_s を求めた。また、P の表面濃度及び拡散深さについて、2 次イオン質量分析法 (SIMS) 及び拡がり抵抗測定により調べた。

P 表面濃度は、SIMS 測定による P 濃度の深さ方向プロファイルから求めた。使用装置は CAMECA SIMS-4000 である。一次イオンとして Cs^+ を加速電圧 10kV で試料表面に照射し、二次イオン $^{28}\text{Si}^+$ 及び $^{31}\text{P}^+$ の強度を検出器で測定した。定量化を行うための標準試料として抵抗率 $1.1 \text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ の P ドープ n 型 Si (100) ウェハを使用した。P 密度は約 $6.5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ である。標準試料の P 密度、SIMS 測定における $^{28}\text{Si}^+$ 及び $^{31}\text{P}^+$ 強度比から相対感度係数 RSF を求め、次式により各試料の P 濃度 C_P を計算した。

$$C_P = \text{RSF} \frac{I_P}{I_{\text{Si}}} (\text{cm}^{-3})$$

ここで I_P は $^{31}P^+$ の強度、 I_{Si} は $^{28}Si^+$ の強度である。エッチング深さは SIMS 測定後に触針式段差計を用いて段差測定より求めた。

拡がり抵抗測定には、Solid State Measurements 社製の拡がり抵抗測定器 SSM150 を使用した。傾斜角 $\theta = 1^\circ 09'$ で斜め研磨を行った試料について、横方向測定間隔 $\Delta x = 1 \mu m$ 、深さ方向間隔 $\Delta z = 0.02 \mu m$ で抵抗を測定した。測定データから P 濃度の深さ方向プロファイルを求めた。

2. シリコン窒化膜 (SiN 膜) 形成

試料基板には、抵抗率 $0.5 \sim 10 \Omega \cdot cm$ の 3 インチ p 型 Si (100) 片面鏡面仕上げウェハを用いた。RCA 洗浄 ($H_2SO_4 : H_2O_2 = 1 : 1$) を 15 分行った後、HF 洗浄 ($HF : H_2O = 1 : 20$) 15 秒の前処理を行った。

Si 窒化膜 (SiN) 形成は、東北大学コインランドリの PE-CVD 装置 (住友精密 MPX-CVD) を使用して行った。製膜条件は、電極温度 (上) $250^\circ C$ 、(下) $350^\circ C$ 、低周波 (LF, $380 kHz$) または高周波 (HF, $13.56 MHz$) プラズマにて、電力 $50 W$ 、圧力 $80 Pa$ にて行った。使用ガスは $SiH_4 + NH_3 + N_2$ であり、 N_2 流量は $2000 sccm$ 一定とした。また、試料台には PV ウェハでの作製を考慮し、3 インチウェハトレイではなく、平置きトレイを使用した。低周波及び高周波 PE-CVD 製膜時間は、それぞれ 2.75 分及び 5.5 分である。製膜後、エリプソメータにより SiN 薄膜の屈折率 n 及び膜厚 d を測定した。

3. 結果

3. 1. リン (P) 不純物拡散

図 1 及び図 2 は、 $POCl_3$ ガスを用いて、それぞれ拡散温度 $900^\circ C$ 及び $850^\circ C$ で P 拡散した試料の SIMS 測定により求めた P 濃度深さ方向プロファイルを示す。全ての試料において、表面 P 濃度は $1 \times 10^{20} cm^{-3}$ 以上となっており、表面近傍では高濃度の P 拡散層が形成されていることが分かる。P 濃度約 $5 \times 10^{19} cm^{-3}$ 以下においては、速い拡散を反映した深さ方向プロファイルを示している¹⁾。拡散温度及び時間の増大により、Si 内部への P の拡散が進行している。使用した SIMS 装置では、Si-H によるバックグラウンドのために、全ての試料において内部の P 濃度は約 $10^{17} cm^{-3}$ 台で一定となった。このことから、SIMS 測定により P の拡散深さ (pn 接合深さ) は判断できず、拡がり抵抗測定結果から pn 接合深さを判断した。

図 3 及び図 4 は、液体不純物源 EPLUS SC-913 (P 濃度 $3 mg/100 mL$) を用いて、それぞれ拡散温度 $900^\circ C$ 及び $850^\circ C$ で P 拡散した試料の SIMS 測定により求めた P 濃度深さ方向プロファイルを示す。 $POCl_3$ ガスに

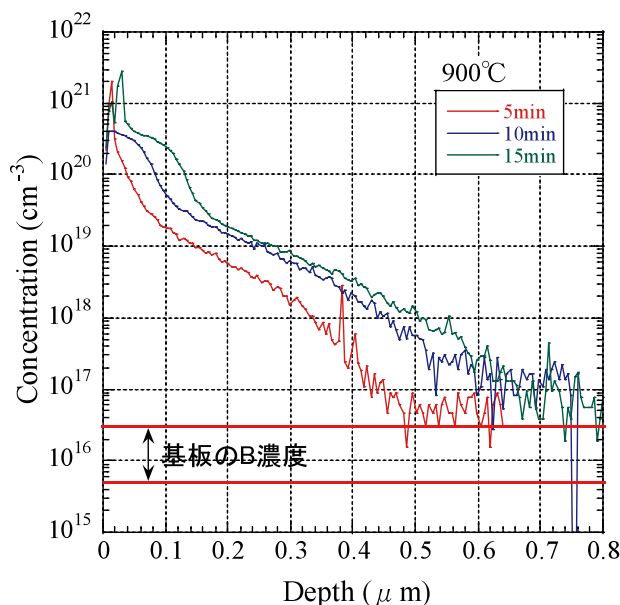


図 1 SIMS 測定によるリン濃度深さ方向プロファイル (東北大学にて拡散、拡散温度 $900^\circ C$)

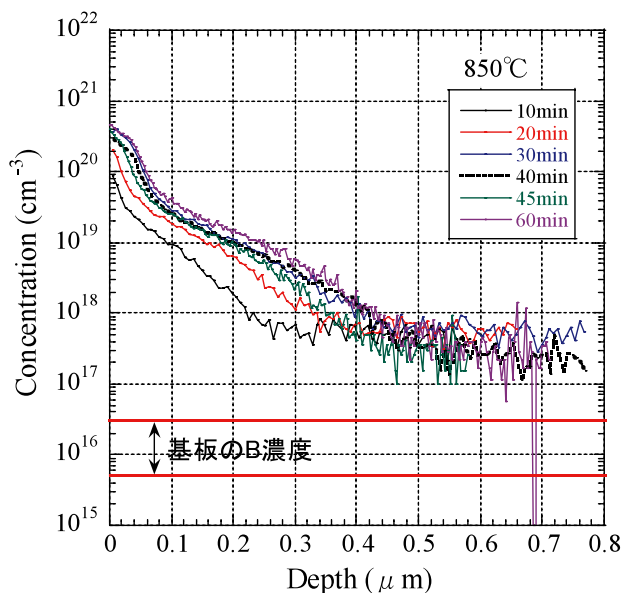


図 2 SIMS 測定によるリン濃度深さ方向プロファイル (東北大学にて拡散、拡散温度 $850^\circ C$)

より P 拡散した試料の SIMS 結果と同様に、全ての試料において表面 P 濃度は $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 以上である。

以上の結果から、狙い値としている P 表面密度 10^{20}cm^{-3} 以上については、 POCl_3 による拡散及び EPLUS SC-913 による拡散のいずれにおいても、温度 850°C 以上で満足している。

試作する太陽光発電用(PV)Si ウェハにおいては、貫通穴内部（貫通穴の表面）にも P 拡散する構造となっている。図 5 は、貫通穴側面の P 拡散を確認するために使用した試料の写真を示す。試作 PV ウェハの貫通穴形状とは異なり、SIMS 測定のために長さ約 1.1mm、幅 0.1mm の貫通穴を持つ 60mm×60mm のテクスチャエッチングを施したウェハを使用した。P 拡散後、図 5 右写真に示した点線部で劈開し、貫通穴表面の SIMS 測定を行った。

図 6 は、貫通穴 PV ウェハの SIMS 測定結果を示す。P 拡散は、 POCl_3 ガスを用いて、拡散温度 850°C 、拡散時間 30min の条件で行った。Cs⁺イオンの照射面積は $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 、分析面積は $25\mu\text{m} \times 25\mu\text{m}$ である。図 2 と比較してみると、ウェハ表面及び貫通穴側面の P 濃度が低く、表面近傍の P 高濃度層が不明瞭である。また、貫通穴側面の P 表面濃度はウェハ表面に比べて低い。これはテクスチャエッチングの有無、SIMS 測定において試料の傾きが生じたことによるものと考えている。しかしながら、貫通穴表面にも P 拡散層が形成できていることを確認した。

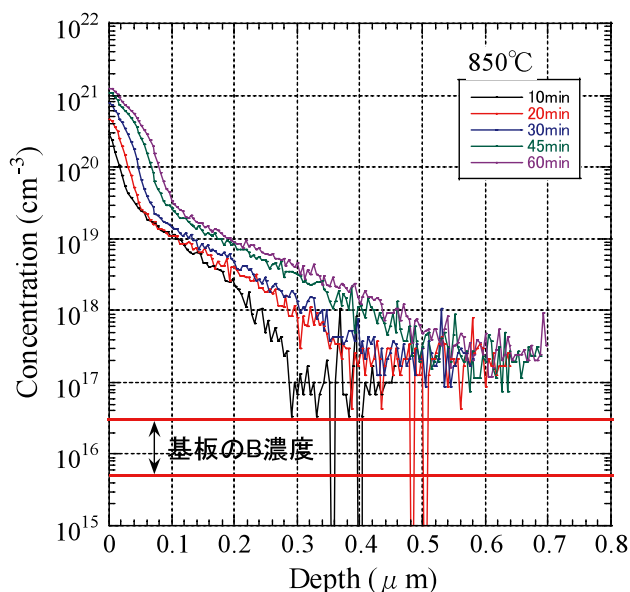


図 4 SIMS 測定によるリン濃度深さ方向プロファイル（日本大学にて拡散、拡散温度 850°C ）

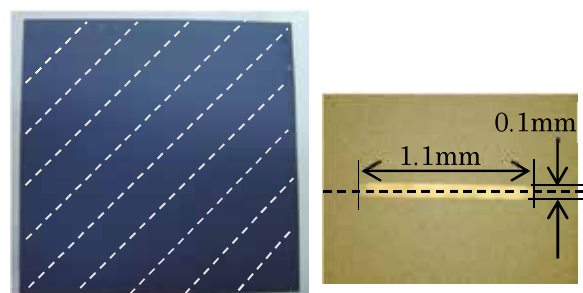


図 5 SIMS 測定した貫通穴試料写真

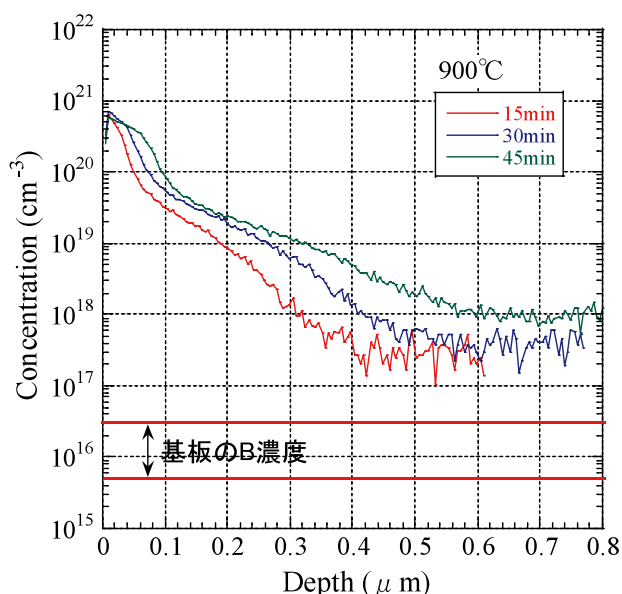


図 3 SIMS 測定によるリン濃度深さ方向プロファイル（日本大学にて拡散、拡散温度 900°C 及び 950°C ）

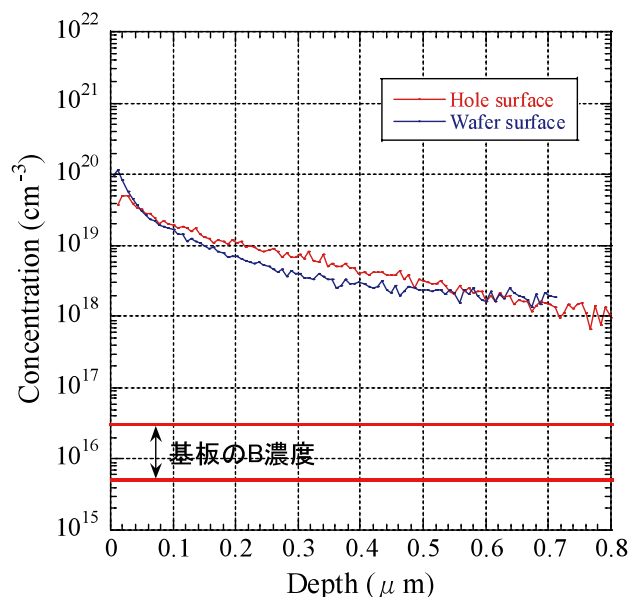


図 6 貫通穴 PV ウェハの SIMS 測定によるリン濃度深さ方向プロファイル（東北大学にて拡散、拡散温度 850°C 、拡散時間 30min）

図 7～図 10 は、 POCl_3 ガスまたは液体不純物源 EPLUS SC-913 により、拡散温度 $850\sim 950^\circ\text{C}$ で時間 5～60 分で P 拡散した試料について拡がり抵抗測定により求めた P 濃度深さ方向プロファイルを示す。すべてのデータで P 表面濃度は SIMS 測定から得られたものに比べて低い。この測定法では、2 探針で測定した電気抵抗を基に不純物密度を計算したため、SIMS 分析と比べて表面 P 濃度は低い値を示す。拡がり抵抗測定結果からは、pn 接合深さの見積もりを行った。図 7～図 10 から、拡散温度及び拡散時間の増大により P の Si 内部への拡散が進行していることが分かる。実験に使用した p 型 Si(100) ウェハの B 濃度は $5\times 10^{15}\sim 3\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ である。深さの増大により不純物濃度が一定値となった領域は、測定された基板の B 濃度を示している。つまり、濃度が一定となった深さが P の拡散深さ(pn 接合深さ)であり、これらのデータから、P の拡散深さ x_j を見積もった。

表 1 及び表 2 は、それぞれ液体不純物源 EPLUS SC-913 及び POCl_3 ガスを使用して行った P 拡散試料における、4 探針測定から求めたシート抵抗 ρ_s 、拡がり抵抗測定から求めたリン拡散深さ x_j (pn 接合深さ)、および SIMS 測定から求めた表面 P 濃度 N_s をまとめたものである。これらの実験結果から、表面 P 濃度は EPLUS SC-913 で 850°C 、10min の拡散条件を除けば SIMS 測定した全ての試料で $1\times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ 以上の条件を満たしている。狙い値である拡散深さ $x_j=0.4\mu\text{m}$ 及びシート抵抗 $\rho_s=50\ \Omega/\square$ は、 POCl_3 ガス及び液体不純物源 EPLUS SC-913 のいずれを用いた場合でも、拡散温度 850°C 、拡散時間 30 分の条件が最適条件であると判断した。

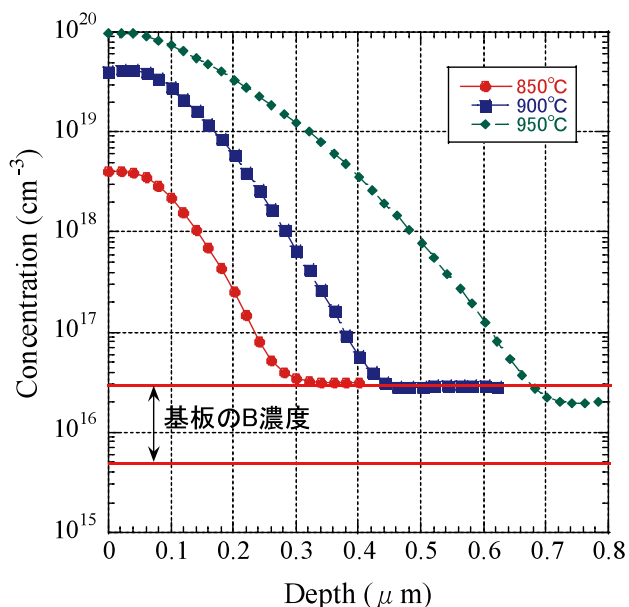


図 7 拡がり抵抗測定で求めたリン濃度の深さ方向プロファイル (東北大学にて拡散、拡散時間 10 分)

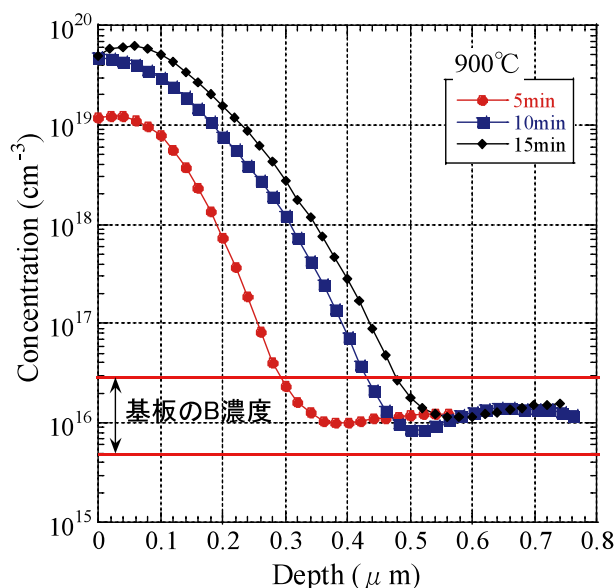


図 8 拡がり抵抗測定で求めたリン濃度の深さ方向プロファイル (東北大学にて拡散、拡散温度 900°C)

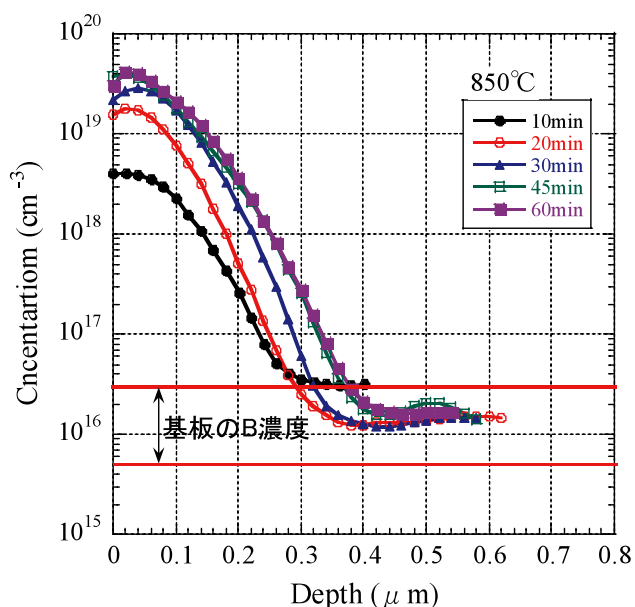


図 9 拡がり抵抗測定で求めたリン濃度の深さ方向プロファイル (東北大学にて拡散、拡散温度 850°C)

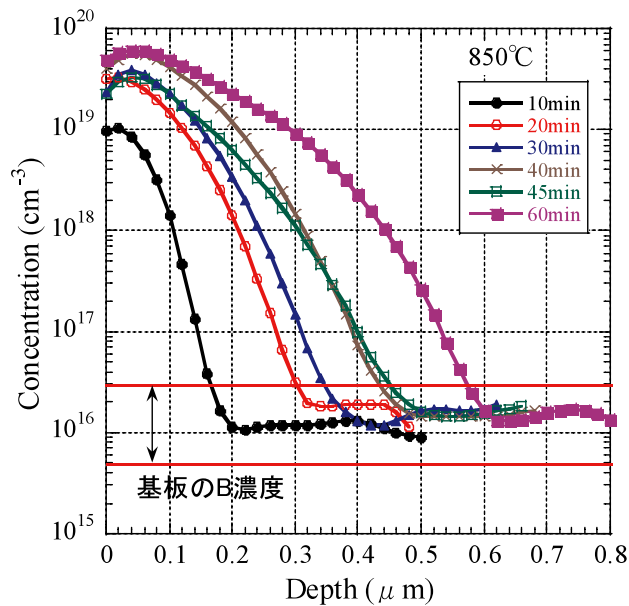


図 10 拡がり抵抗測定で求めたリン濃度の深さ方向プロファイル（日本大学にて拡散、拡散温度 850℃）

表 1 液体不純物源 EPLUS SC-913 を使用したリン拡散試料における、シート抵抗 ρ_s 、リン拡散深さ x_j (pn 接合深さ)、および表面リン濃度 N_s (日本大学にて拡散)

温度 (°C)	時間 (min)	シート抵抗 $\rho_s (\Omega/\square)$	拡散深さ $x_j (\mu m)$	表面リン濃度 $N_s (cm^{-3})$
850	10	137.6	0.20	8.59E+19
	20	94.5	0.32	2.07E+20
	30	47.4	0.38	3.90E+20
	40	41.4	0.48	3.22E+20
	45	45.5	0.50	3.90E+20
	60	38.8	0.60	4.62E+20
900	15	65.5	0.20	6.28E+20
	30	45.3	0.30	7.01E+20
	45	33.6	0.40	5.93E+20
	60	28.7	0.50	
950	5	48	0.30	4.84E+20
	10	32.5	0.40	
	15	26.1	0.55	
	30	17.1	0.75	
	45	15.2	0.85	
	60	13	0.95	
1000	5	22	0.45	
	10	17.1	0.68	
	15	14	0.90	
	30	10.2	1.20	
	45	8.9	1.35	
	60	6.8	1.45	
1050	30	5.6	1.55	

表 2 $POCl_3$ ガスを使用したリン拡散試料における、シート抵抗 ρ_s 、リン拡散深さ x_j (pn 接合深さ)、および表面リン濃度 N_s (東北大学にて拡散)

温度 (°C)	時間 (min)	シート抵抗 $\rho_s (\Omega/\square)$	拡散深さ $x_j (\mu m)$	表面リン濃度 $N_s (cm^{-3})$
850	10	106	0.27	2.92E+20
	20	99	0.34	4.54E+20
	30	54.7	0.38	7.60E+20
	45	46.1	0.4	1.08E+21
	60	53.1	0.42	1.24E+21
900	5	65	0.34	3.22E+20
	10	51	0.47	4.12E+20
	15	34	0.52	5.23E+20

3. 2. シリコン窒化膜 (SiN) 形成

図 11 及び図 12 は、それぞれ、低周波及び高周波 PE-CVD 製膜における SiH_4 流量に対する SiN 薄膜の屈折率を示す。 NH_3 流量は 2.5sccm 及び 5.0sccm 一定とした。低周波プラズマ及び高周波プラズマ製膜共に、 SiH_4 流量の増大により屈折率は線形に増大している。 SiH_4 流量の増大による屈折率の増大は、Si リッチな SiN 薄膜が形成されたことを示している。また、 NH_3 流量の増大による屈折率の低下は、より N リッチな組成になるためである。低周波 PE-CVD 製膜と比較して高周波 PE-CVD 製膜したシリコン窒化膜の屈折率は大きく、 SiH_4 流量及び NH_3 流量の変化による屈折率の変化も大きい。

図 13 及び図 14 は、それぞれ、低周波及び高周波 PE-CVD 製膜における SiH_4 流量に対する SiN 薄膜の成膜レートを示す。低周波プラズマ製膜の場合、 SiH_4 流量の増大により成膜レートは増大するが、15sccm 以上では飽和する傾向を示した。また、 NH_3 流量による成膜レートの違いは小さい。一方、高周波プラズマ製膜の場合も、 SiH_4 流量の増大により成膜レートは線形に増大する。小さい SiH_4 流量 2.5sccm での成膜は流量コントロールの精度が悪くなるため、低い成膜レートになっており、 SiH_4 流量 5.0sccm 以上での成膜が望ましい。高周波 PE-CVD 製膜の場合、 NH_3 流量の増大により成膜レートは増大している。

低周波 PE-CVD 製膜と高周波 PE-CVD 製膜とは、PE-CVD 製膜の場合、SiN 薄膜の組成に依存した膜応力が生じることが知られている²⁾が、今回の実験では SiN 製膜条件と膜応力の関係についてデータを取得しておらず、今後、必要に応じて基礎データを取得し、低周波／高周波プラズマ積層膜による応力の少ない SiN 薄膜の成膜条件について検討していく予定である。

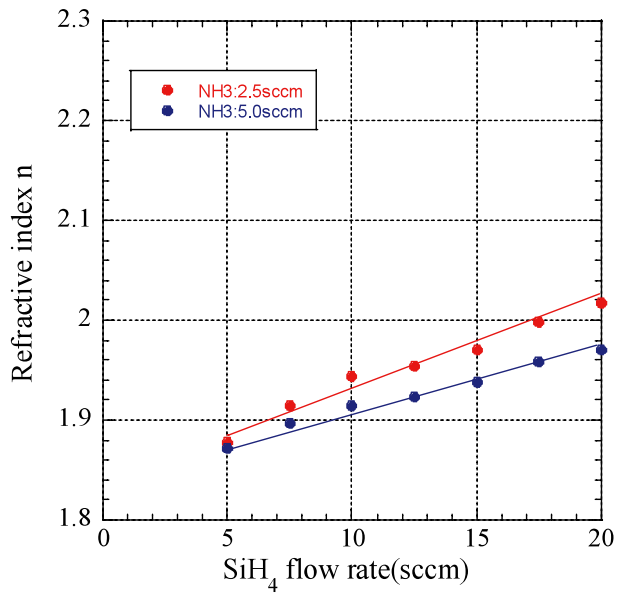


図 11 低周波 PE-CVD で製膜した SiN 薄膜の屈折率

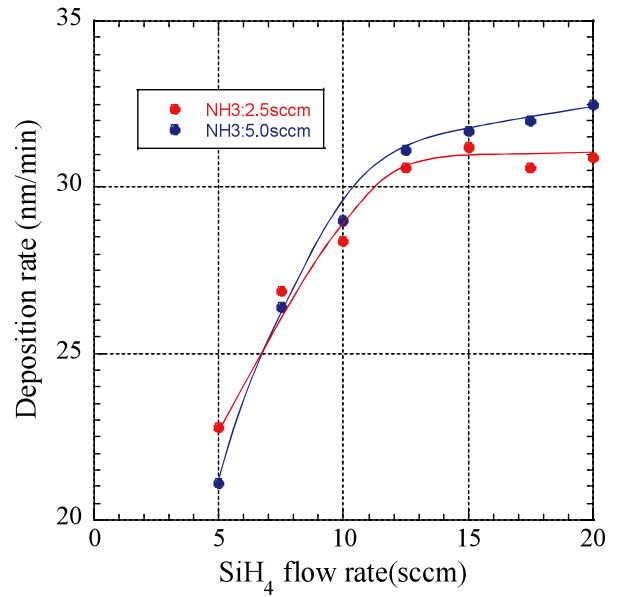


図 13 低周波 PE-CVD で製膜した SiN 薄膜の成膜レート

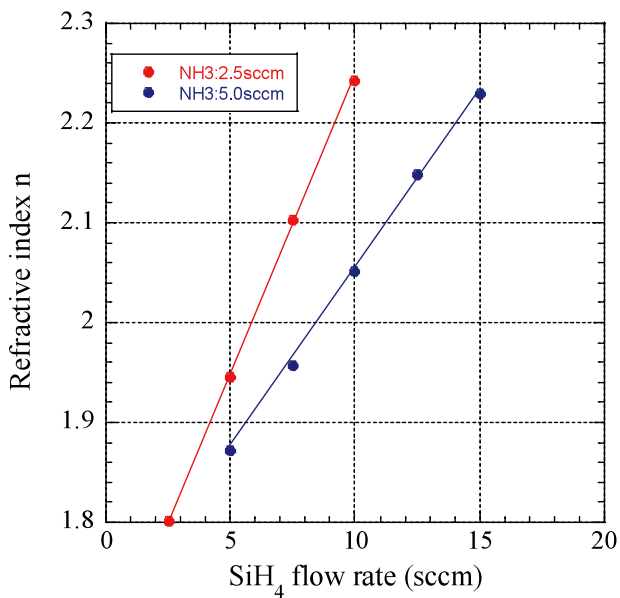


図 12 高周波 PE-CVD で製膜した SiN 薄膜の屈折率

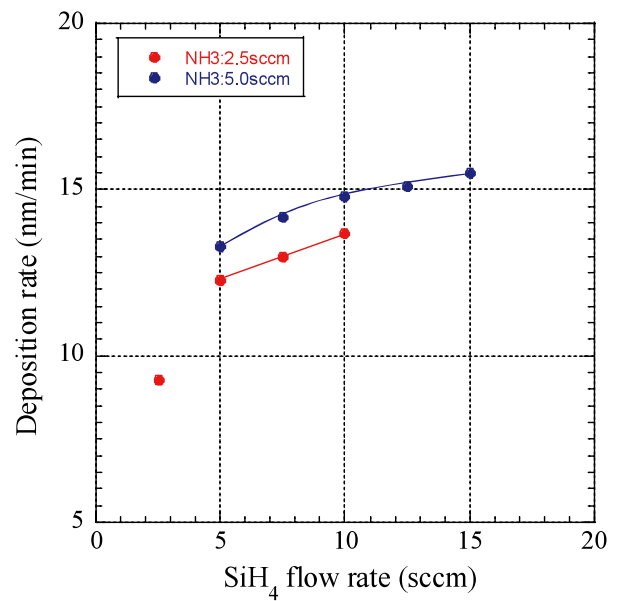


図 14 高周波 PE-CVD で製膜した SiN 薄膜の成膜レート

太陽電池の保護膜として形成する SiN 薄膜は反射防止膜の機能を求められる。したがって、太陽光の反射を最小にするよう形成する必要がある。光の波長を

λ 、SiN 膜厚を d 、及び屈折率を n とすると、 $\lambda=4nd$ を満たすとき反射率が最小となる³⁾。狙い値の波長を $\lambda=600\text{nm}$ 、屈折率を $n=2.00$ 狙いと考え、反射率を最小とするための SiN 膜厚狙い値は $d=75\text{nm}$ となる。今回取得したデータから、屈折率 $n=2.00$ の SiN 薄膜製膜条件は、低周波 PE-CVD では、 NH_3 流量 2.5sccm の場合に SiH_4 流量 15sccm で製膜時間 2.4 分となる。また、高周波 PE-CVD 製膜では、 NH_3 流量 2.5sccm の場合に、 SiH_4 流量 6.0sccm にて 5.5 分、 NH_3 流量 5.0sccm の場合には、 SiH_4 流量 8.5sccm にて 5.7 分の製膜条件が適当である。

遠藤研究室には SIMS エッチング段差測定を行っていただきました。関係各位に深く感謝申し上げます。

4. まとめ

貫通電極構造を有する Si ウェハにおける不純物ドーピング技術及び SiN 薄膜形成技術の開発を目的として研究を行った。

P 拡散については、不純物源として POCl_3 気相不純物及び液体不純物源での P 拡散を行い、表面 P 濃度 10^{20}cm^{-3} 以上、拡散深さ $0.4\mu\text{m}$ を得る拡散条件として、いずれの拡散方法においても拡散温度 850°C 、拡散時間 30 分が適当であるという結果を得た。また、SIMS による P 濃度の深さ方向プロファイルから貫通穴表面において P 拡散が成されている事も確認した。

PE-CVD による SiN 薄膜形成では、 SiH_4 流量と SiN 薄膜の屈折率及び膜厚の関係を調べた。SiN 薄膜の狙い値として考えている屈折率 $n=2.0$ 及び膜厚 $d=75\text{nm}$ の製膜条件について、低周波及び高周波プラズマ成膜において最適条件を得た。

参考文献

- 1) S. M. ジー（南田康夫、川辺光央、長谷川文夫訳）：半導体デバイス、産業図書、pp.413-416（1990）。
- 2) 前田和夫：VLSI と CVD、槇書店、pp.202-208.（1997）。
- 3) 市村正也：太陽電池入門、オーム社、pp.66-67（2012）。

謝辞

本研究は、文部科学省のナノテクノロジープラットフォームの支援を受けて東北大学ナノテク融合技術支援センター、西澤潤一記念研究センター、及びマイクロ・ナノマシニング研究教育センターで行ないました。センターの利用では戸津先生、森山先生に大変お世話になりました。また、SiN 薄膜形成および P 不純物拡散、多くの測定で、菊田様、龍田様、庄司様に丁寧なご指導をいただきました。SIMS 測定では小島様にお世話になりました。更に、日本大学工学部電気電子工学科の鈴木・

メタルラップスルー型太陽電池セルの評価

Assess Efficiency of Metal Wrap Through Cell

福島県ハイテクプラザ 小野裕道 三瓶義之 小林翼 尾形直秀

株式会社横浜石英 大野仁嗣 石塚圭一 蛭田亨 坂本俊哉

東成イービー東北株式会社

笹島登紀雄 佐々木信也 鈴木秀 村上友宏 高島康文 石井裕司

株式会社東北電子 渋川達弘、篠田清郁

学校法人日本大学工学部工学研究所 池田正則

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 福島再生可能エネルギー研究所

高遠秀尚 白澤勝彦 福田哲生 鈴木信隆、木田康博、望月敏光

結晶シリコン太陽電池セルは、さらなる発電効率の向上と製造工程の簡素化による低コスト化が求められている。この実現には受光面の電極をウエハに貫通した穴を通して裏面に配置するメタルラップスルー（MWT）型発電セルが有望な技術である¹⁾。本報告では、それぞれの工程ごとの試作品を評価し、MWT型太陽光発電セルの変換効率の測定を行った。

Key words: 太陽光発電、太陽光発電セル、メタルラップスルー（Metal Wrap Through）

1. 緒言

東日本大震災後、再生可能エネルギーにより発電された電力の固定価格買取制度が開始され、再生可能エネルギー発電の導入が進んでいる。特に太陽光発電所は、設備容量から比較的容易に発電量を目論むことができることから、福島県内においてもメガソーラー発電所が設備されつつある。しかしながら、固定価格買取制度による再生可能エネルギー賦課金は増加し、買取固定価格の見直しがなされるに至った。今後の再生可能エネルギーの持続的な導入には、設備のコスト削減と高効率化が強く求められている。

変換効率の向上のため、太陽光発電セルは複数の手法を組み合わせることが試みられており、次々世代の発電セルと期待されるメタルラップスルー（Metal Wrap Through : MWT）型発電セル¹⁾はその手法の一つである。このセルは受光面の電極をシリコンウエハの貫通穴を通して裏面に配置することで、受光面積の拡大とモジュール組立工程の簡略化が期待されるものの、微細な貫通穴加工と電極材料の充填が課題となり量産に至っていない。

本報告では、ドリル、レーザおよびドライエッチングでの加工ダメージの評価、加工ダメージ層の除去についての検討および試作したセルの変換効率を測定した結果について報告する。

2. 加工ダメージの評価

2. 1. 貫通穴の加工ダメージの評価

試料は直径 8 インチの単結晶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、加工ダメージ層を除去するためアルカリエッチングしたウエハを用いた。

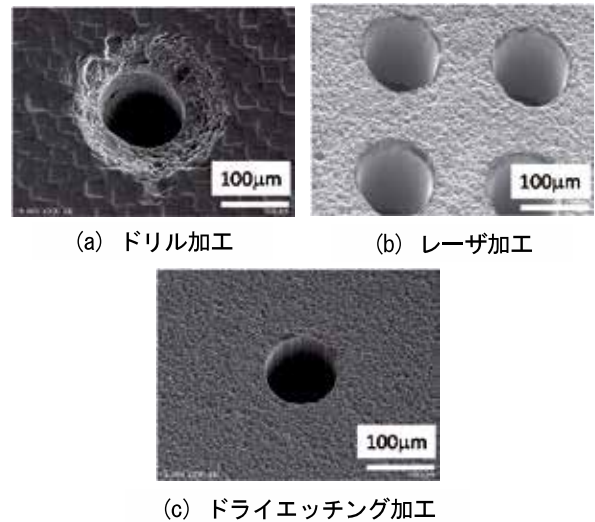


図 1 貫通穴の観察

シリコンウエハ試料の大きさは 156mm×156mm 厚さ 200μm、1 枚のウエハから 50mm×50mm の試料を切り出しダイヤモンドドリル、レーザ、ドライエッチングにより貫通穴を加工し、穴周辺の観察を行った。

ダイヤモンドドリルは超硬のダイヤモンドコーティングドリル（三菱マテリアル製）を選定した。レーザは YAG を光源に第 2 高調波と第 3 高調波を使用した。ドライエッチングは試料上にレジストマスクを作製し、Deep-RIE により貫通穴加工を行った。走査型電子顕微鏡による貫通穴の観察結果を図 1 に示す。ダイヤモンドドリルは穴周辺部のカケが見られた、レーザは入射側の広いテーパ穴となっていた。ドライエッチングはわずかにサイドエッチが見られた。穴加工のダメージを評価するため X 線トポグラフィ撮影を行った。

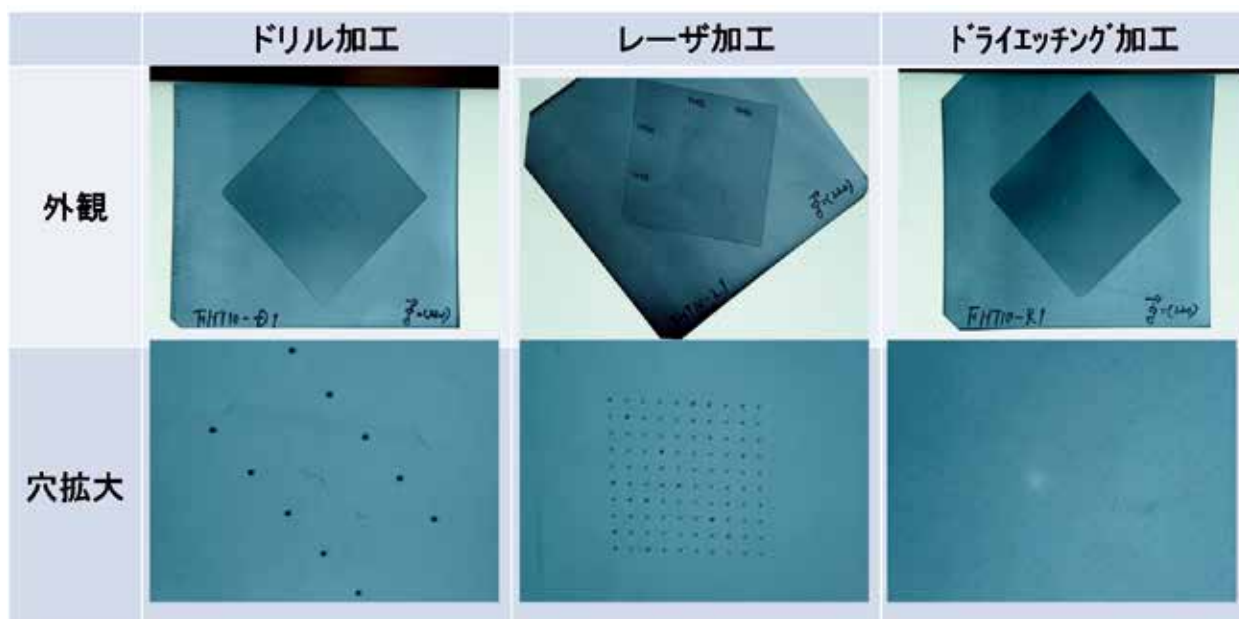


図2 加工ダメージの観察

図2に示すようにレーザに比べドライエッチングは加工ダメージが少ないことが分かった。

2. 2. 加工ダメージの観察

X線トポグラフィによる観察の結果より、レーザ加工では加工ダメージ層があることが分かったため、このダメージ層を除去するための工程を検討した。走査型電子顕微鏡により観察した加工穴の断面を図3に示す。穴表面に白い付着物が有り、その下に母材とは異なって見える変質層が観察された。付着物及び加工変質層は、後の工程で形成される拡散層の厚さに比べ大きいいため、これが拡散工程に影響し拡散層の形成を阻害していると考えられる。

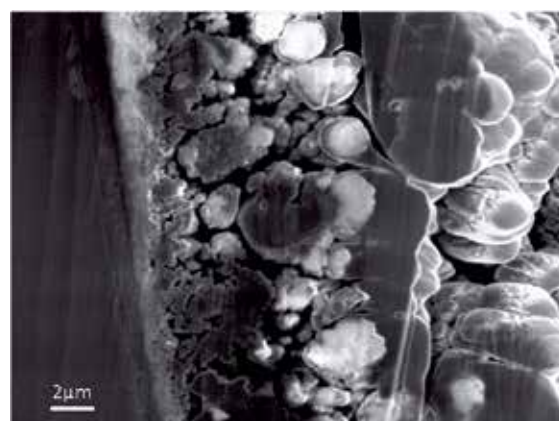


図3 レーザ加工穴の断面観察結果

2. 3. 加工変質層の除去工程の検討

レーザ加工の加工ダメージ層を除去するため、表1の条件でエッチングによる除去を行った。

加工後、観察した穴側面を図4に示す。単結晶シリコンの結晶方位に由来する四角錐の構造がみられることから、母材の単結晶シリコンまでエッチングされており、付着物が除去されていることが確認できた。

また、X線トポグラフィにて穴周辺を観察した結果を図5に示す。穴周辺の影が薄くなっていることから、エッチング処理により加工変質層が除去されたことで、穴周辺のダメージが軽減されたことがわかった。

表1 処理条件

	HF	TEX
濃度	10%	—
温度	室温	75℃
時間	1min	12min

3. MWT 型セルの評価

3. 1. 変換効率の測定

貫通穴加工で最も加工ダメージの少ないドライエッチングで加工したMWT型太陽光発電セルを試作した。国立研究開発法人産業技術総合研究所福島再生エネルギー研究所(FREA)の実験設備により製作するため、シリコンウェハの外寸は156mm×156mmとした。

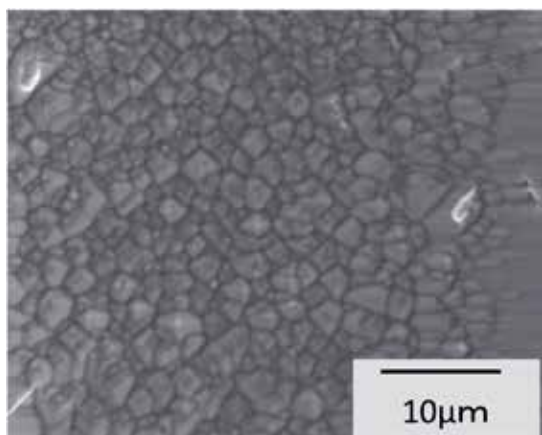


図 4 エッチング後の穴側面の様子

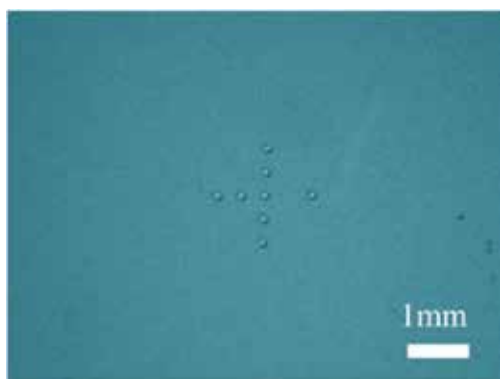
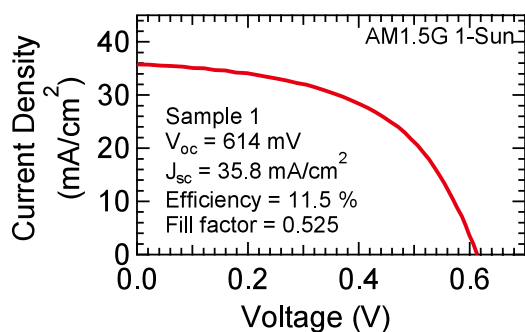


図 5 X 線トポグラフ撮影結果



図 6 試作した MWT 型セル



各パラメータの導出は、K. Bouzidi, Sol. En. Mat. Sol. Cells 91 (2007) 1647-1651 による。

図 7 IV 特性

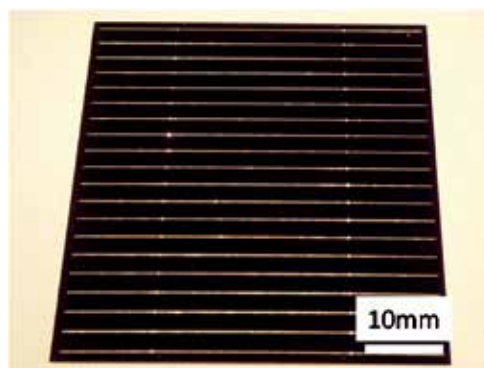
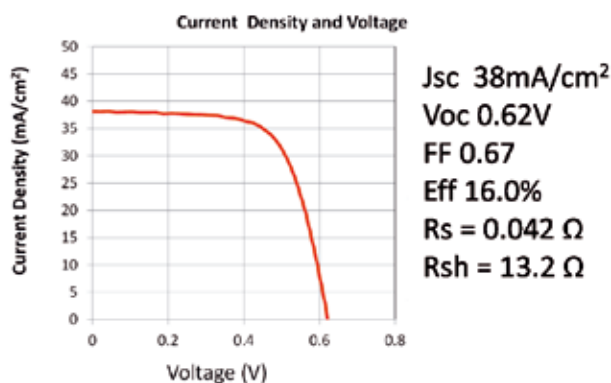


図 8 改良 MWT 型セル



各パラメータの導出は、K. Bouzidi, Sol. En. Mat. Sol. Cells 91 (2007) 1647-1651 による。

図 9 IV 特性(改良)

検査ジグを作製し、ソーラーシミュレーターでセルの電気的特性の測定を行った。試作したセルの外観を図 6 に示す。このセルの IV 特性の測定結果を図 7 に示す。試作セルの短絡電流密度 (short-circuit current) $J_{sc} = 35.8 \text{ mA/cm}^2$ と解放電圧 (open-circuit voltage) $V_{oc} = 614 \text{ mV}$ を得たが、曲線因子 (Fill Factor) は $FF = 52.5\%$ と低かった。これは、シャント抵抗が非常に低く、漏れ電流が大きいことが原因と考えられた。このため、変換効率は 11.5% にとどまった。

3. 2. 電極配置の改良

次に電極形状および電極形成の際の位置合わせマークの配置について改良を行い発電セルの試作を行った。レーザ加工でも加工変質層を除去可能であることが確認できたため、レーザ加工で貫通穴を加工し、レーザの加工残渣の除去とダメージ層の除去を目的にフッ酸とテクスチャ液によるエッチングを行い、付着物の除去を確認した。その後、不純物の拡散と反射防止膜の成膜、電極形成を行いセルを試作した。

レーザ加工面には加工に伴うダメージ層が存在する。レーザ穴加工したウェハに試作したセルの外観を図 8 に、IV 特性の測定結果を図 9 に示す。試作セルの短絡電流密度 (short-circuit current) $J_{sc} = 38 \text{ mA/cm}^2$ と解放電圧 (open-circuit voltage) $V_{oc} = 620 \text{ mV}$ を得

たが、曲線因子 (Fill Factor) は $FF = 67\%$ と低かった。これは、シャント抵抗が $R_{sh} = 13.2\Omega$ と一般的なセルに比べ非常に低いことが原因であると考えられる。この原因としては貫通穴電極周辺での漏れ電流が大きいことが考えられる。これらの要因により、変換効率は 16%にとどまった。

4. 結言

MWT 型太陽光発電セルの量産技術の開発のため、貫通穴加工技術の開発を行い、それぞれの加工法について加工ダメージの評価を行った。また発電セルの試作を行い、変換効率の測定を行い、次の知見を得た。

- ・貫通穴加工の X 線トポグラフ撮影を行うことで、加工ダメージの評価が可能であった。
- ・レーザ加工穴側面に付着した加工変質層の除去プロセスを開発した。
- ・ドライエッチングで貫通穴を加工したシリコンウェハで発電セルを試作し変換効率は 11.5%であった。
- ・電極配置を改善し、レーザ加工の加工ダメージ層の除去を行った結果、試作した発電セルの変換効率として 16%を達成した。

参考文献

- 1) F.Clement, B.Thaidigsman et al.: Pilot-Line Processing of Highly-Efficient MWT Silicon Solar Cells : 25th European PV Solar Energy Conference and Exhibition, 6-10 September 2010

謝 辞

本研究開発事業の推進にあたり、ご指導、ご支援をいただきました大学、関係機関の方々に対し、ここに改めて深く感謝申し上げます。

敬称略・準具同	
所 属 ・ 役 職	氏 名
東北大学 マイクロシステム融合研究開発センター 試作コインランドリ長 准教授 助手 助手	戸 津 健太郎 森 山 雅 昭 鈴 木 裕輝夫
国立研究開発法人産業技術総合研究所 福島再生可能エネルギー研究所 研究員 研究員 テクニカルスタッフ	水 野 英 範 棚 橋 克 人 宇都宮 智
山形県工業技術センター 電子情報技術部 専門研究員 専門研究員 置賜試験場 研究員	矢 作 徹 阿 部 泰 泉 妻 孝 迪
地方独立行政法人岩手県工業技術センター 電子情報技術部 主任専門研究員	遠 藤 治 之

福島県ハイテクプラザ研究報告書
Technical Reports of Fukushima Technology Centre

ふくしまからはじめよう。産総研福島拠点連携技術開発推進事業

太陽光発電用シリコンウェハの 加工技術に関する研究

平成29年2月発行

発行

福島県ハイテクプラザ
〒963-0297 福島県郡山市待池台一丁目12番地 郡山西部第2工業団地内
TEL 024-959-1738 (直通) FAX 024-959-1761

編集

福島県ハイテクプラザ
技術開発部 生産・加工科



FSC®(森林管理協議会)の規定に従い、適切に管理された森林から切り出された木材を使用し、地球の森林保全・地球温暖化防止に貢献しています。



紙へリサイクル可。