



太陽電池シリコンウェハ用 表面処理剤

中川 和典 なかがわ かずのり
機能化学品研究所 界面活性剤研究グループ

現在のエネルギー供給源は、石油や石炭を利用した火力発電もしくは原子力発電が主流であるが、資源枯渇による原料供給不安やCO₂排出などの環境配慮、あるいは安全性などの事情から、これらに替わるエネルギー供給源がさまざまな形で提案されている。

代表的なものとしては太陽光発電や風力発電があり、これらは、新エネルギーとよばれている¹⁾。

その中でも、太陽光発電は2006年までの10年間で導入量が約30倍²⁾になるなどの実績があるだけでなく新エネルギーの中で占める割合としては、2005年の3%から2030年には約40%を占めるとの見込みもあり、日本を代表する新エネルギーと位置づけられている³⁾。

1. 太陽電池の性能を高める表面処理技術

太陽電池の種類としては、現在、結晶シリコンを利用したものが最も一般的で、国内生産量の約85%を占めており⁴⁾、高効率で安価な製品を供給し、広く一般に普及させるべく国内外のメーカーが研究を進めている。

結晶系太陽電池は、原料シリコンからインゴット、シリコンウェハの製造、その後、熱拡散処理、反射防止膜や電極の取り付けなどを含むセル工程から、モジュール工程を経て太陽光発電システムとして作り上げられる。

各工程には、太陽電池の性能を高め、コストを低く抑える工夫が随所に織り込まれている。これら工程の中でも、シリコンの塊を薄くスライスして製造されるシリコンウェハの製造工程は、太陽電池の基礎を形成する重要な工程の一つである。

シリコンウェハの製造工程はスライス、洗浄、エッチング工程からなるが、いずれの工程においても、「表面」を処理する「表面処理剤」が重要となる。

ここで活躍する表面処理剤として、スライス工程では、シリコンをスライスするためのワイヤーとシリコンとの間の摩擦を軽減するクーラント、洗浄工程では、スライス時

に発生した汚れを除去する洗浄剤、エッチング工程ではシリコンウェハ表面にピラミッド状の表面構造処理を施すために使用されるエッチング液がある。いずれも、シリコンウェハおよび太陽電池の性能を高める薬剤として非常に重要である。

本稿では、特に洗浄工程とエッチング工程における太陽電池シリコンウェハ用表面処理剤の技術的課題や解決方法の当社の取り組みについて述べる。

2. 結晶系太陽電池を支えるシリコンウェハ

1) 洗浄工程

シリコンウェハはインゴットとよばれるシリコンの塊を薄くスライスして製造される。インゴットをスライスする方法は大別して2種類あり、ワイヤーに炭化ケイ素などの砥粒と、潤滑性や冷却性付与のためにポリエチレングリコールなどを主成分としたクーラントをかけながらスライスする遊離砥粒方式と、ダイヤモンド砥粒を固着させたワイヤーに、クーラントのみをかけながらスライスする固定砥粒方式とがある。

最近の傾向では、遊離砥粒方式よりコストが安価であり、加工時間が短縮される、あるいはより薄くスライスできるなどの理由から、特に日本国内では固定砥粒方式に移行している⁵⁾。

遊離砥粒方式では砥粒、クーラント、シリコン粉が、固定砥粒方式ではクーラント、シリコン粉が主な汚れとしてウェハの隙間に残るため、スライス後のシリコンウェハは洗浄する必要がある。

シリコンウェハの洗浄工程には大きく分けて、粗洗浄と仕上げ洗浄がある。

インゴットは、台に接着された状態で1枚あたり120～200μmの厚さとなるようにスライスされる。スライスされたウェハは、台に接着された状態のまま洗浄される粗洗浄工程、次いで台から剥離し、専用のホルダーに

セットして洗浄される仕上げ洗浄工程に送られる。粗洗浄、仕上げ洗浄工程の後、ウェハは検査工程を経てエッチング工程へと供給される。

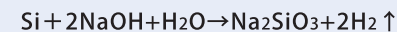
遊離砥粒方式と固定砥粒方式では、汚れの種類あるいはウェハの表面状態が異なるため、たとえば洗浄剤、エッチング液の種類や濃度の変更、温度条件の変更など、スライス方法に合わせた洗浄条件、エッチング条件を検討する必要がある(図1)。

2) エッチング工程

仕上げられたシリコンウェハは入射した太陽光を効率よく取り込むために、テクスチャーと呼ばれる表面構造処理が施される。

単結晶シリコンウェハの場合、テクスチャーを形成する最も一般的な方法は、シリコンウェハをアルカリの水溶液に浸漬してエッチングするものであり、この結果、シリコンウェハの表面にはピラミッド型の凹凸構造ができる。

シリコンのアルカリエッチングは以下の反応式で示される。



シリコンウェハのアルカリエッチングは結晶面方位によってエッチング速度が異なり、(100)面が最も速く、(111)面が最も遅い。結果として、一定時間エッチング

することにより、ピラミッド型のテクスチャーが形成される。

通常、アルカリとしては、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムの水溶液が用いられるが、ウェハ表面に均一なテクスチャーを形成させるためには、エッチングをコントロールする添加剤が必要である。

添加剤としては、イソプロピルアルコール(IPA)が主流だが、安全衛生面や変換効率の向上などの観点から、性能向上品の提案が求められる。

要望されるテクスチャーを有するウェハを得るためには、エッチング液の性能だけでなく、その前の洗浄工程やスライス工程も非常に重要な要因とされる。

当社では、洗浄工程とエッチング工程を太陽電池の高性能化につながる重要ステップと考え、良質なシリコンウェハを製造するための表面処理剤として洗浄剤とエッチング液の開発研究を行っている。

3. 洗浄剤・エッチング液で作る良質なテクスチャー

1) 洗浄剤に求められる性能

洗浄剤は、水、界面活性剤、アルカリ成分、キレート剤など、さまざまな薬品の混合液である。

粗洗浄および仕上げ洗浄ともウェハ同士の間隔は非常に狭く、隙間に入り込んで汚れを除去するための高い浸透性が求められる。

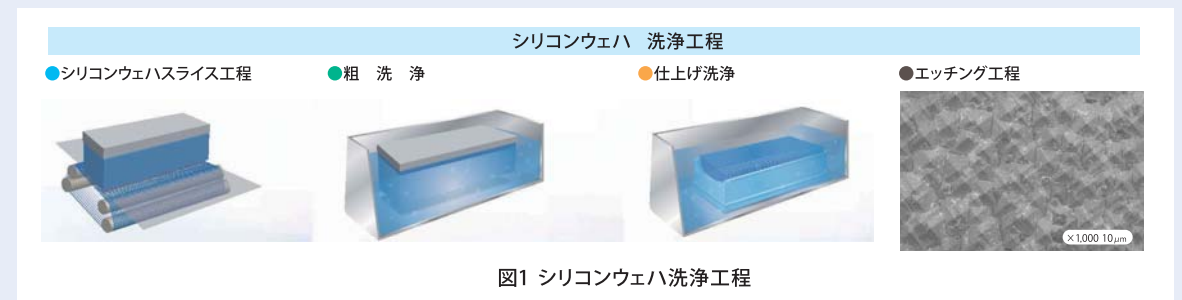


図1 シリコンウェハ洗浄工程

浸透性が高いものとしては、炭化水素系、グリコール系、アルコール系など有機溶剤も挙げられるが、消防法危険物に該当するため取り扱いに制限があることや、作業環境に対する悪影響などの点から使用しにくいという問題点がある。また、太陽電池普及には必須とされている、コストの低減という観点からも洗浄剤を水で希釈して使用できるタイプが望まれる。

界面活性剤は、水に少量添加することで、水のみでは浸透できないような、非常に狭い隙間にも浸透させることができ、隙間の汚れが問題となるような状況には最適な物質である。隙間の汚れを除去した後は、汚れが再付着しないことも重要である。界面活性剤には汚れを水中に安定して分散させる性能もあるため、汚れの再付着が防止できる。

さらに、洗浄剤自体がウェハ表面に残ることで、その後のエッチング工程で不具合を起こすことも懸念されるが、特に水で水すずぎ易い分子構造を有する界面活性剤を選択することにより、水すずぎ残りを低減できる。

このように最適化された界面活性剤を中心とした洗浄剤によって仕上げられたウェハは、エッチング工程でテクスチャーが形成されるが、ウェハが清浄でないと均一なテクスチャー構造が得られないことが知られている。ウェハが清浄であってはじめて、効果的なテクスチャー構造が得られる。

2) 洗浄剤の機能と特長

当社では、粗洗浄用としてDKビークリヤCW-6830E、仕上げ洗浄用としてDKビークリヤCW-1850Eを提案している。

CW-6830Eはウェハの間にクーラント、砥粒、シリコン粉などの汚れが詰まった状態の粗洗浄工程用洗浄剤として開発した。粗洗浄工程でのウェハに対するダメージを抑えるために、中性の洗浄剤に設計した。

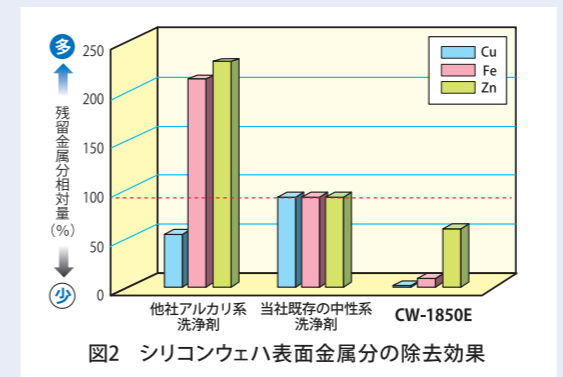
狭い隙間汚れに特化した洗浄を目的に、隙間に入りやすい界面活性剤の種類と配合量を選択している。当社既存の洗浄剤、あるいは他社のシリコンウェハ用洗

浄剤に比べて、インゴットの間隙に入り込んで汚れを除去するための浸透性が高い(写真1)。クーラント、砥粒、シリコン粉の分散性が高い界面活性剤を選択しているため、一般的なアルカリ洗浄剤と比較して、除去した汚れの再付着防止が期待できる(写真2)。また、水ですずぎ易い界面活性剤を配合していることで、水すずぎ残りを低減することができる。さらに水すずぎ槽の減少、水すずぎ温度の低下など洗浄工程の時間短縮や歩留まり向上にも寄与できる(写真3)。

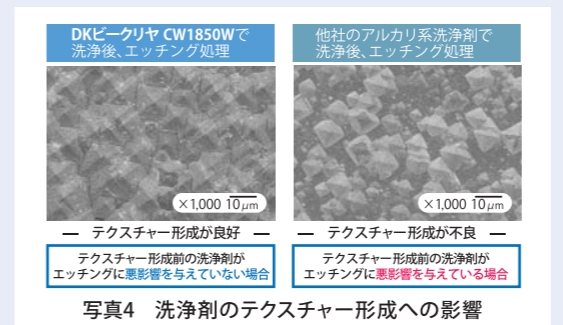
CW-1850Eは、仕上げ洗浄工程をエッチング工程の前処理工程という位置づけとしCW-6830Eの特長に加えて、アルカリ成分を添加することでさらに高い洗浄力を付与した。



主な特長としては、CuやFeなどの金属除去性能が高いことである(図2)。



また、アルカリ成分によりウェハ表面を洗浄と同時に軽度エッチングし、ワイヤーやクーラントの違いによって生じるウェハの表面状態を整えることができる。洗浄後のウェハをエッチングした結果は写真4のとおりであり、悪影響を及ぼさないことがわかる。



4. エッチング液の機能と特長

従来、テクスチャーは水酸化ナトリウムなどのアルカリ水溶液にIPAを添加したエッチング液にシリコンウェハを80℃、10~30分程度浸漬することで形成していた。

しかしながら、IPAは沸点が処理温度と同程度であることから、液中での組成コントロールが難しい、あるいはIPAが危険物該当であることや、安全衛生面で不安があることなどから、IPAフリーのテクスチャー形成技

術が市場で要望されている。

IPA添加に替わるエッチング液は各社提案しているが、ウェハの種類のほかにスライス方法や洗浄方法などのシリコンウェハ製造工程のさまざまな要因により、充分満足できるエッチング液は見出せていないようである。

当社でもエッチング液の検討を行っており、洗浄剤と合わせて太陽電池の効率化に貢献していきたいと考える(写真5)。



5. おわりに

現在、エネルギー問題は重要な課題となっており、太陽光発電は代替エネルギー源の一つとして非常に注目を集めている。本稿では、太陽電池の主原料であるシリコンウェハ用の表面処理剤について、概要と当社の取り組みの一部を紹介した。当社は、界面活性剤を自社で設計・製造し、繊維、金属、樹脂、食品などさまざまな分野で、最適な使用方法を提案してきた。界面活性剤事業から培った当社の技術と知見が太陽電池分野成長の一端を担えることを期待したい。

参考文献

- 1) 新エネルギー利用などの促進に関する特別措置法
- 2) <http://www.enecho.meti.go.jp/topics/080523b.pdf#search>
総合資源エネルギー調査会 需給部会 長期エネルギー需給見通し 平成20年5月
- 3) <http://www.enecho.meti.go.jp/energy/newenergy/new/p1.html>
経済産業省ホームページ 新エネルギーを巡る動向
- 4) 太陽光発電協会ホームページ <http://www.jppea.gr.jp/pdf/qlg2010.pdf>
日本における太陽電池出荷量の推移の2010年度 単位kW換算値
- 5) Solvisto 009 148(2011.2)