

シリコン基板洗浄の解析 ～高効率太陽電池製造法の開発～

江田善昭・安部ゆかり・二宮信治
工業化学担当

Pre-clean of Si Wafer for Solar Cells —Development of micro system—

Yoshiaki EDA, Yukari ABE, and Shinji NINOMIYA
Industrial Chemistry Division

要 旨

テクスチャリング前洗浄のメカニズムの解明のために、テクスチャの表面分析と使用済み洗浄液の成分分析を試みた。テクスチャ形成のメカニズムを調べるため、SEM-EDSによるテクスチャのマッピングを検討したが、有意のパターンは見られなかった。

1. はじめに

化石燃料に代わる新エネルギーの開発は緊急の課題である。太陽光発電は、最も実現性の高い新エネルギーの一つとして期待されている。しかし太陽光発電には、効率が低い（単結晶型で15 - 19%）という問題点がある。太陽光発電の高効率化は、世界中の研究者がしのぎを削っているホットな研究課題である。

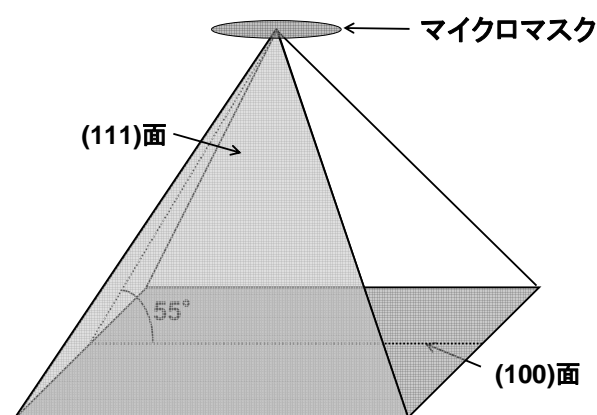
シリコン結晶系太陽電池（単結晶・多結晶）の表面は平坦で入射光の約1/3を反射して（エネルギー変換しないで）周囲に発散してしまい、大きな損失（反射損失）を生じている。この反射損失を低減して太陽光発電を高効率化する技術は、「光閉じ込め技術」と呼ばれる。シリコン太陽電池では、表面をエッチング液で処理してミクロの凹凸（テクスチャ）を形成することによる反射を抑制する技術が既に開発されている。

単結晶のシリコンウェーハを（例えばアルカリ溶液を使って）結晶異方性エッチング処理すると、平坦なエッチング面に所々ピラミッド形の構造体が形成される。この構造体は「マイクロピラミッド」と呼ばれる。マイクロピラミッドの構造を **Scheme 1** に示す⁽¹⁾。

マイクロピラミッドの形成はエッチングの結晶異方性に起因する。例えばSi(100)面をアルカリ溶液でエッチングすると、通常エッチングは(100)面の垂直方向に進行する。結晶面によってエッチング速度が異なる（(100) >> (111)）ために、平坦なエッチング面（(100)）の所々に(111)面が「溶け残る」。溶け残った(111)面が形成する構造体がマイクロピラミッドである。

テクスチャ処理は手法的には、浅い（ミクロンオーダー

の）ウェットエッチングである。テクスチャの最小単位は、マイクロピラミッドである。つまりテクスチャとはマイクロピラミッドの集合体である。



Scheme 1. Structure of a micropyramid

均一かつ高密度のテクスチャ構造を作るためには洗浄液による事前の基板洗浄が不可欠である。従来洗浄液としてある有機溶媒（以下、溶媒A）が使用されているが、溶媒Aは引火性・揮発性の問題で現場では避けられている。基板洗浄無しのテクスチャリングは、不均一なテクスチャ（テクスチャ領域と平坦領域が共存）しか生み出さない。場合によってはエッチングが全く進行しない。

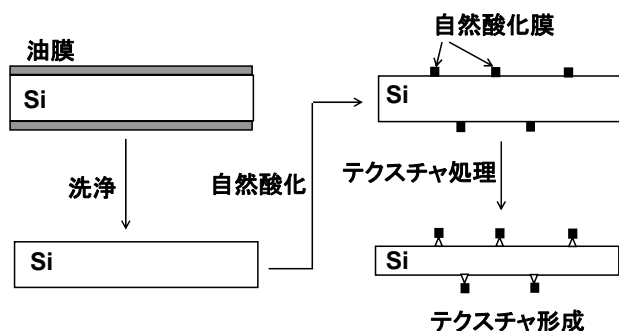
マイクロピラミッドの形成には、ピラミッドの頂点に「核」となる「マイクロマスク」が理論的に必須である⁽²⁾。キーポイントにも関わらず、「マイクロマスク」の正体は未だ不明である。「マイクロマスク」の容疑者として、エ

ッティング面に再付着したパーティクル，除去しきれなかった酸化膜，ウェーハ中の不純物原子，エッチング面に付着した水素ガス（気泡）などが考えられる^{(3)・(5)}。

以上の状況を整理して，筆者らは基板洗浄がテクスチャリングに及ぼす役割について下の2つの仮説を立てた。

仮説（1）脱脂説 (Scheme 2 参照)

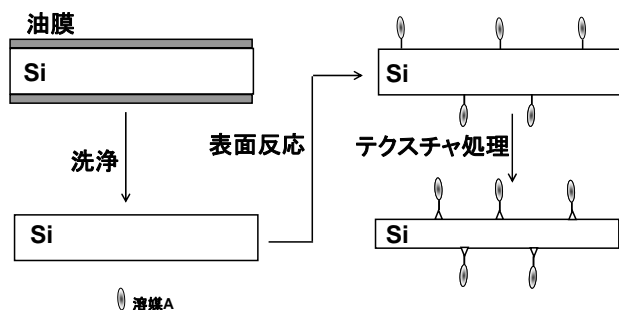
仮説（2）表面反応説(Scheme 3 参照)



Scheme 2. Degreasing theory

仮説（1）脱脂説

本研究で用いた Si ウェーハは，スライス工程における切削油を完全には除去しないで，あえて薄膜を残している。この油膜が保護膜となりシリコン表面の自然酸化を防止しているため，油膜の下のシリコン表面は純粋なシリコン単体（通常表面は自然酸化膜）である。単体のシリコン表面は化学的活性が高いため，基板洗浄により油膜が除去されてシリコン表面が曝されると水分子や酸素分子と反応して（自然酸化）薄い不均一な酸化膜を形成する。シリコン酸化物はアルカリ溶液（エッチング液）に対して反応性が低いため，「マイクロマスク」として働く。



Scheme 3. Surface reaction theory

仮説（2）表面反応説

上で述べたようにシリコン表面は活性が高いため基板洗浄中に溶媒 A と結合する。結合した Si 原子は化学的

に安定（不活性）となり，テクスチャ処理の際「マイクロマスク」として働く。

「溶媒 A を使わない洗浄工程の開発」は重要な課題である。本研究は，この重要課題の一端として，基板洗浄についての基礎的な解析を当センターが分担した。本研究では，下の2つの課題について検討し，基板洗浄の原理へのアプローチを試みた。

課題(1)テクスチャの表面分析・観察

課題(2)洗浄液の化学変化

本研究は，大分県 LSI クラスタ形成推進会議の研究開発補助事業により助成され，エス・イー・エス株式会社（以下研究委託者）による受託研究として行った。

2. 課題(1)テクスチャの表面分析・観察

2.1 序論

「マイクロマスク」の調査（具体的にはマイクロピラミッド頂点の表面分析）は，テクスチャ形成のメカニズムへのアプローチにとって大きな一歩になりうる。重要な課題であるにも関わらず，「マイクロマスク」に関する研究報告例はほとんど例がない。本研究では表面分析により「マイクロマスク」への直接的なアプローチを試みた。

一方，研究依頼者はテクスチャの観察ツールは光学系が主で，電子顕微鏡による観察を行っていなかった。「百聞は一見に如かず」の諺のとおり，形態観察から多くの情報を得ることが出来る。とりわけ，電子顕微鏡は光学顕微鏡よりも高分解能で，焦点深度が深いため，新たな情報が期待できる。

2.2 実験

2.2.1 試薬

試薬は全て和光純薬の特級以上を用いた。

溶媒 A として研究依頼者が現場使用している溶媒 A と同じメーカー・グレードの溶媒 A をそのまま用いた。シリコンウェーハは Si(100)面の太陽電池用の単結晶ウェーハを，研究委託者（エス・イー・エス株式会社）より提供された。テクスチャ観察用シリコンウェーハは研究委託者によりテクスチャ処理された試料を提供された。使用済み洗浄液は，共同研究者により実際に基板洗浄に使用された試料を提供された。

2.2.2 方法

電子顕微鏡として日本電子の走査電子顕微鏡（SEM）JSM-7400F を用いた。観察試料である未処理シリコンウェーハはダイヤモンドペンで約 5mm 角に切断して溶媒 A で洗浄した。観察試料であるテクスチャ済みシリコンウェーハはダイヤモンドペンで約 5mm 角に切断したも

のを用いた。それぞれの観察試料は金属コーティングしないでそのまま SEM 観察に用いた。

表面分析には X 線光電子分光分析装置 (ESCA) と走査電子顕微鏡付属の X 線分析器 (SEM-EDS) の 2 機を用いた。X 線光電子分光分析装置としてアルバック・ファイの Quntum2000 を使用した。未処理シリコンウェーハを ESCA で分析して基板洗浄の前後を比較した。未処理ウェーハとテクスチャを SEM-EDS でマッピングして「マイクロマスク」の探索を試みた。

2.3 結果・考察

2.3.1 【SEM 観察】

Fig.1 はテクスチャ処理した良品 (テクスチャ良品) の SEM 画像である。全面に大小の「マイクロピラミッド」(テクスチャ)が所狭しと敷き詰められている様子が見取れる。真上からの視点のためわかりにくいですが、ピラミッドの頂点と稜線が明確に見える。この SEM 観察による最大の発見は、ピラミッドの頂点が想定以上に鋭いため、頂点部位 (「マイクロマスク」の存在が想定される所) が表面分析の分解能 (SEM: 約 1 μm , ESCA: 約 10 μm) 以下であることである。

マイクロピラミッド頂点の点分析では、Si 一元素以外検出されなかった。SEM (脱出深さ: 1 μm) で分析するには「マイクロマスク」は膜厚が薄すぎるのかも知れない。

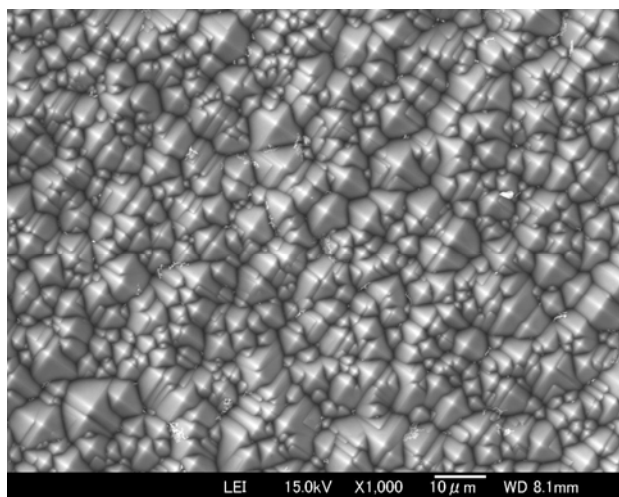


Figure 1. SEM image of a typical texture.

Fig. 2 に未処理ウェーハの SEM 像を示す。半導体用の鏡面ウェーハとは違って、表面がミクロンオーダーでラフである。表面の粗さはスライス工程に由来する。形態的に特にエッチングされにくいポイント (「マイクロマスク」) は見あたらなかった。

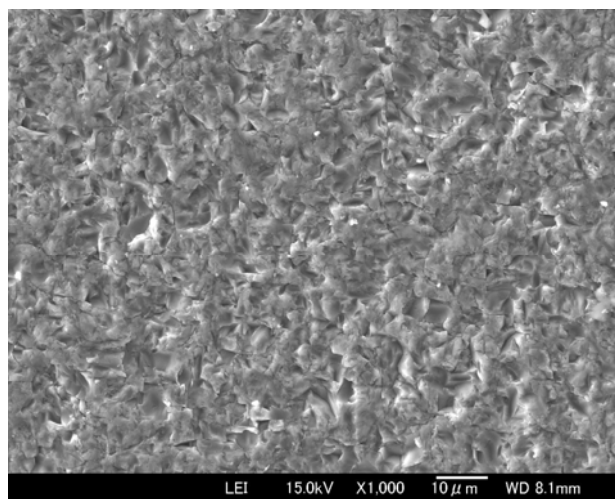


Figure 2. SEM image of Si wafer before texturing

【表面分析】

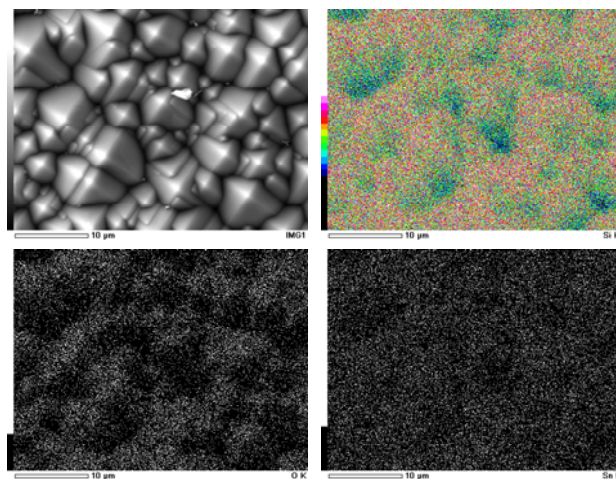


Figure 3 mapping of the texture.

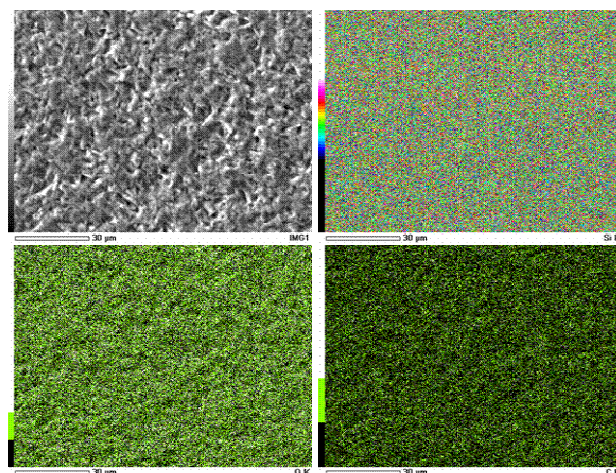


Figure 4. mapping of the Si wafer before the texturing

Fig. 3・Fig. 4 にテクスチャ・未処理ウェーハの

SEM-EDS によるマッピングを示す。両者とも有意のパターンは見られなかった。

【ESCA 分析】

Table 1. 基板洗浄前後の表面分析結果 (n = 3)

	C atm%	O atm%	Si atm%
洗浄前	12 ±2	46 ±1	42 ±2
洗浄後	7 ±2	48 ±2	44 ±1

Table 1 に基板洗浄前後の ESCA による表面分析結果を示す。この結果を下にまとめる。

結果 (1) 基板洗浄により C が半減した。

結果 (2) 洗浄前後において Si:O 比が変わらず 1:1 である。

結果 (1) は基板洗浄により油膜が除去されていることを示唆している。結果 (2) は O が油膜ではなく酸化膜由来であることを示唆している。

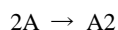
2.4 結論

表面分析による「マイクロマスク」の探索を試みた。しかし結果的に「マイクロマスク」の姿をとらえるには至らなかった。想像するに、「マイクロマスク」は SEM (脱出深さ:サブミクロン) で分析するには薄すぎ、ESCA (脱出深さ:3 nm) で分析するには (マスク面積が) 小さすぎるため、今回用いた手法は適切ではなかったのかも知れない。微小の分析スポットと浅い脱出深さを持つオージェ電子分光分析であれば可能かも知れない。

3. 課題 (2) 洗浄液の化学変化

3.1 序論

下式のように溶媒 A はアルカリ触媒の存在下で 2 個の分子が結合して二量体 (以下, A2) を生成することが知られている。



本課題では、仮説 (上の反応が進行して A2 がパーセントオーダー以上になり、溶媒 A の活量が低下する) について検討した。使用済み洗浄液・未処理洗浄液に含まれる A2 の濃度をガスクロマトグラフ質量分析 (GC-MS) により評価・比較した。

モデル実験として、飽和塩化水素ガス雰囲気中に未処理洗浄液を曝して、暴露時間と A2 濃度の関係を検討した。このモデル実験は、研究依頼者の社内における下の背景に動機付けされた。

背景 (1) 基板洗浄の社内の作業環境の空気が酸性 (フッ酸・硝酸系) である。

背景 (2) 洗浄液を開封後、時間依存性がある。

3.2 実験

3.2.1 試薬

試薬は全て和光純薬の特級以上を用いた。

溶媒 A として、研究依頼者が現場使用している溶媒 A と同じメーカー・グレードの溶媒 A をそのまま用いた。使用済み洗浄液は研究依頼者より提供された物をそのまま用いた。

3.2.2 方法

【GC-MS 分析】

ガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC-MS) としてアジレント・テクノロジーの 5973i を用いた。GC-MS 試料は、メンブランフィルタ (0.45 μm) に通して GC-MS に 1 μL を注入した。

【暴露試験】

密閉容器としてガラス製デシケータ (容積 3 L) を使った。50 mL スクリュー管に塩酸 50 mL を仕込み、フタを解放してデシケータ中に静置させた。同様に、50 mL の溶媒 A を塩酸と同じデシケータ中に静置させてデシケータを密閉し所定の時間 (暴露時間) 放置した。簡易定量はピークの積分値より行った。(下式)

$$A2 \text{ 濃度} = (A2 \text{ ピーク面積}) / (\text{全ピーク面積の合計})$$

3.3 結果・考察

Fig. 5 と Fig. 6 に溶媒 A (暴露時間 0h) と使用済み洗浄液の GC-MS チャート (TIC) を示す。両者とも保持時間 5.2 分に A2 のピークを確認した。使用済み洗浄液の方が、A2 のピークが新溶媒の数倍大きい。積分値より計算して求めたそれぞれの A2 濃度は新溶媒: 120 ppm, 使用済み洗浄液: 930 ppm であった。この結果から洗浄液が基板洗浄に使用されている間に溶媒 A の A2 への反応が進行しているように見える。

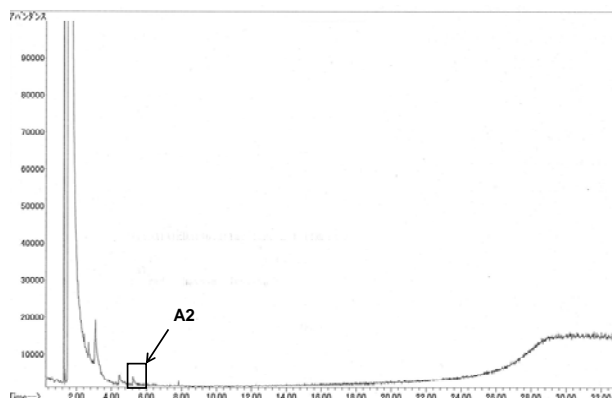


Figure 5. GC-MS chromatogram (TIC) of a new solvent A.

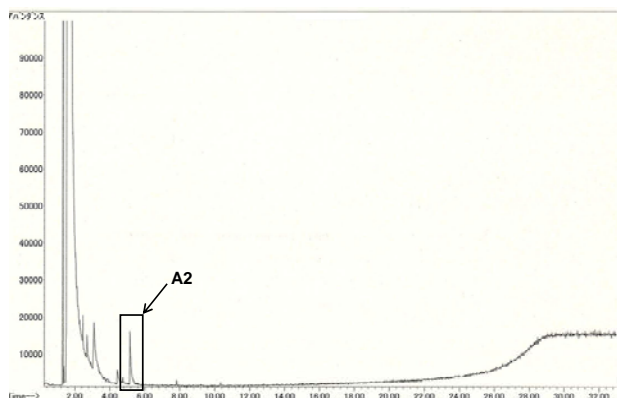


Figure 6. GC-MS chromatogram (TIC) of a used solvent A for pre-clean..

この段階では、A2 への反応を促進しているのが基板洗浄自身なのか、工程現場の酸性雰囲気なのかを議論するには、検討材料が不足している。この検討材料を提供するために酸性雰囲気中の暴露試験を行った。暴露試験の結果を Fig. 7 に示す。この結果は洗浄液が酸性雰囲気に接触している時間に従って A2 濃度が高くなる傾向を示している。しかし増加しても A2 濃度が 0.1 % 以下 (0.1 % = 1,000 ppm) であるので、A2 が基板洗浄に与える影響は小さい。

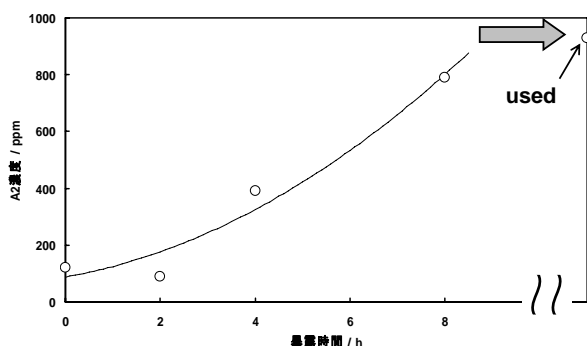


Figure 7. Relation between the concentration of A2 and the time exposed in the atmosphere saturated with HCl vapor.

3.4 結論

暴露試験により酸性雰囲気中における溶媒 A の暴露時間にもなって A2 濃度が高くなる傾向を確認した。しかし増加しても A2 濃度が 0.1 % 以下 (0.1 % = 1,000 ppm) であるので、A2 が基板洗浄に与える影響は無視できる。

4. まとめ

表面分析による「マイクロマスク」の探索を試みた。「マイクロマスク」の姿をとらえるには至らなかった。想像するに、「マイクロマスク」は SEM (脱出深さ: サブミ

クロン) で分析するには薄すぎ、ESCA (脱出深さ: 3 nm) で分析するには (マスク面積が) 小さすぎるため、今回用いた手法は適切ではなかったのかも知れない。微小の分析スポットと浅い脱出深さを持つオージェ電子分光分析であれば可能かも知れない。

暴露試験により酸性雰囲気中における溶媒 A の暴露時間にもなって A2 濃度が高くなる傾向を確認した。しかし増加しても A2 濃度が 0.1 % 以下 (0.1 % = 1,000 ppm) であるので、A2 が基板洗浄に与える影響は無視できる。今後は、使用済み洗浄液の GC-MS チャートに現れたピークの同定を検討する。

今後、仮説 (1) を検証するために、洗浄以外の油膜除去法 (例えばイオンスパッタ、オゾン分解等) を検討する。

参考文献

- (1) 一例として、江刺正喜ら、「マイクロマシーニングとマイクロメカトロニクス」培風館 (1992)
- (2) 式田光宏、「MEMS によるウェットエッチング技術」, 「ウェットエッチングの不良要因とその対策」セミナー・テキスト, 技術情報協会 (2008)
- (3) 江田善昭, 「TMAH によるシリコンのウェットエッチング - 化学の目で見たウェットエッチング -」, 「ウェットエッチングの不良要因とその対策」セミナー・テキスト, 技術情報協会 (2008)
- (4) 江田善昭, K Min, 「TMAH による Si のウェットエッチング」 http://www.oita-ri.go.jp/report/2004/2004_6.pdf
- (5) 江田善昭, 「TMAH によるシリコンのウェットエッチング - 化学の目で見たウェットエッチング -」, 「エッチング技術」, 印刷中, 技術情報協会, (2009)