

Feature Article

特集論文

太陽電池製造工程で用いられる薬液とその計測 The chemicals used in the PV manufacturing and monitoring

中井 陽子, 植田 恭弘

Yoko NAKAI, Yasuhiro UEDA

太陽電池は、近年クリーンエネルギー源として注目をされており市場は活況である。その製造工程において、ウェットプロセスは品質とコストを左右する重要な技術である。主に使用されているウェットプロセスと、そのモニタリングの特色および今後の展望について述べる。

Photovoltaic (PV) cells have been attracting the attention as the source of clean energy, and its market is drastically rising now. In its manufacturing processes, wet process is the key technology for its quality and cost. In this paper, the main wet processes, the monitoring for them and the prospect of the wet process monitoring is described.

はじめに

—太陽電池の概要と現状—

近年の太陽電池市場は、地球温暖化問題、各国政策、原油高などを受けて、需要が急激に増加しており市場は活況である。世界での太陽電池セル出荷量は、発電量にして2009年は約10 GWp^{*1}であったのに対し、2013年には30 GWpとほぼ3倍にまで増加するとの見通しもある^[1]。特に中国の躍進が著しく、2009年の太陽電池生産量は2006年比で約6倍と急激に生産能力を増強しており、その生産能力は、世界の35%と第1位の座を占めている。これに、2位にヨーロッパの18%、3位に日本、4位に台湾がつづく状況である^[2]。爆発的な需要増加の背景には、既存の発電による電力価格と太陽電池発電による電力価格が拮抗しはじめたことが挙げられる。これはフィードインタリフ^{*2}など政策的背景もひとつの要因であるが、技術的観点では太陽電池の高効率化と低コスト化が重要なファクタとなっている。

太陽電池を材料の観点から大別すると、Si系、化合物系、

その他有機系などに分けられる。Si系太陽電池は、さらに結晶系、薄膜系に分類される。現在主流となっているのは結晶系であり、全生産量の70%以上を占めている^[3]。結晶系太陽電池は、半導体同様Si基板を用いるために類似する製造工程があり、半導体製造装置メーカーが太陽電池分野へ進出するケースが多々みられる。HORIBA薬液濃度モニタも同様に、半導体の薬液濃度モニタリングで長年培ったノウハウを太陽電池分野でも発揮している。本稿では、現在主流の結晶系太陽電池の製造工程で用いられる、ウェットプロセスと薬液濃度モニタリングの現状と展望について述べる。

*1: ピーク電力定格

*2: 電力の固定価格買取制度 Feed-in Tariff

結晶系太陽電池の製造プロセス

結晶系太陽電池の構造としては、P型Si基板の受光側に、pn接合が形成されており、その上に反射防止膜、グリッド電極が形成されている。一方裏面側には裏面電界層、

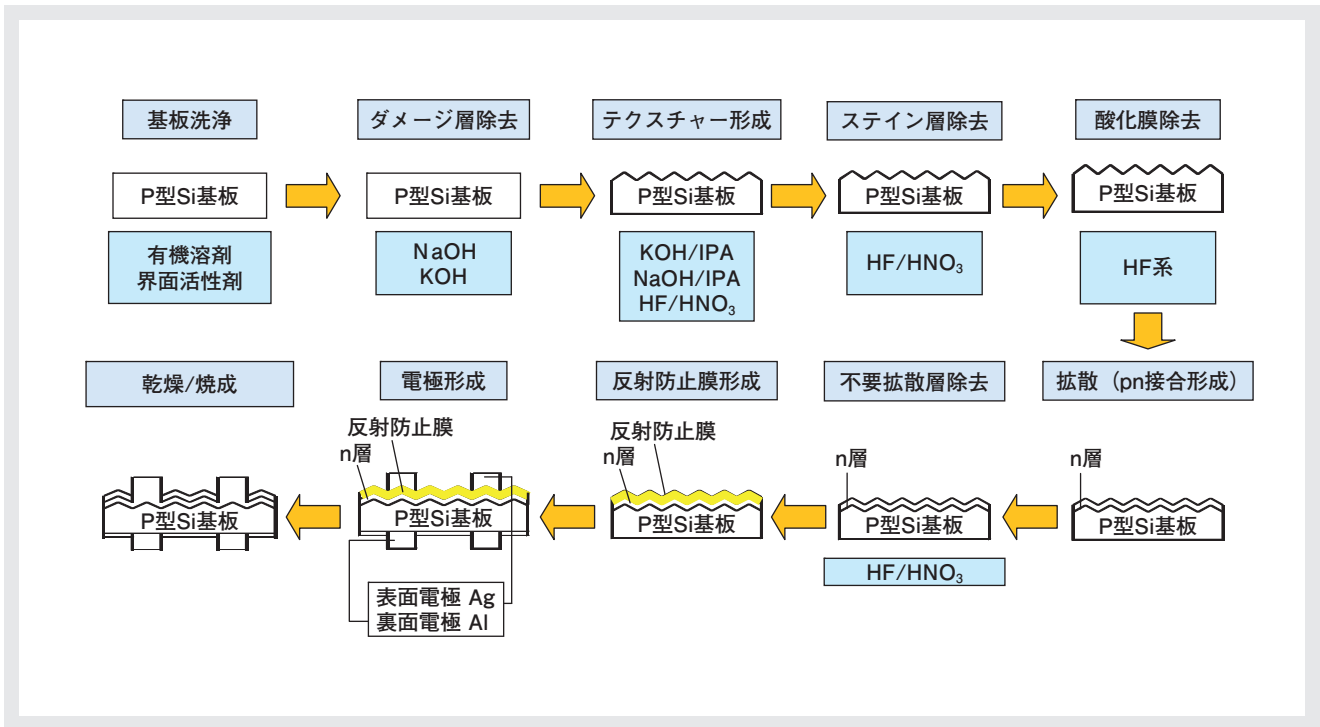
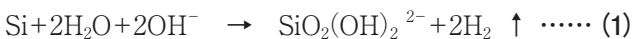


図1 太陽電池セル製造プロセスのフローと各ポイントで使用される薬液

裏面電極が形成されている。
 製造工程としては、まず、Si基板スライス後の異物除去のために、有機溶剤にて洗浄が行われる。さらに、スライスによるダメージ層の除去として、NaOHやKOH等のアルカリ薬液によるエッチングが行われる。その後、Si基板に対して反射防止目的のテクスチャ形成^{*3}が行われる。Si系太陽電池の表面は、平坦な場合では、入射光の約1/3も反射してしまい、多大な光量損失となる^[4]。そこで表面に凹凸形状のあるテクスチャを形成することで反射ロスを低減し、発電効率を上げる手法がとられている。
 単結晶Siの場合は、アルカリ薬液を用いて異方性エッチングを行い、ピラミッド状のテクスチャを形成する。これはアルカリによるエッチングの場合、Si結晶の(111)面は(100)面と比較してエッチング速度が遅いという特徴があるため、(111)面が溶け残り、ピラミッド形状のテクスチャが形成される、という性質を生かしたものである。一般的にはKOH/IPA (イソプロピルアルコール)の混合薬液が用いられることが多いが、KOHに代わりより価格の安いNaOHが用いられることもある。この反応は以下の式(1)で表わされると考えられている^[5]。



一方多結晶Siの場合は、基板表面の結晶方位が一樣ではないため、アルカリ薬液でのエッチングでは単結晶Siの

ように均一なテクスチャを形成することができない。そこで、基板表面上にマスクを形成し、レーザーパターニング等によって穴あけ加工を行う。その後、HF/HNO₃混合薬液を用いて等方性エッチングを行い、半球状のテクスチャを形成する方法などが行われている^[6]。この場合の化学反応は式(2)、(3)のように、酸化力の強いHNO₃でSiを酸化し、HFでSiO₂を溶解するというものである^[7]。



次に、HF系薬液を用いて、テクスチャ形成時に生じたSiO₂酸化膜や異物除去を行った後、リン系の塗布剤などで拡散を行うことで、pn接合が形成される。この際、基板の裏面や側面にも拡散がおこり、リークや短絡等の不具合がおきてしまう。これを防止するために、レーザーによる端面の切断や、HF/HNO₃系薬液でのエッチング^[8]などにより、裏面や側面に形成された拡散層の除去を行う。pn接合が形成された後、反射防止膜を表面に形成し、さらに表面および裏面に配線を印刷して、乾燥・焼成の工程を経て、太陽電池セルが完成する。以上が一般的な太陽電池の製造プロセスであり、エッチングや洗浄において多くの薬液がもちいられている(図1)。

*3: texture 微細なピラミッド状凹凸部を形成する工程

Feature Article 特集論文 太陽電池製造工程で用いられる薬液とその計測

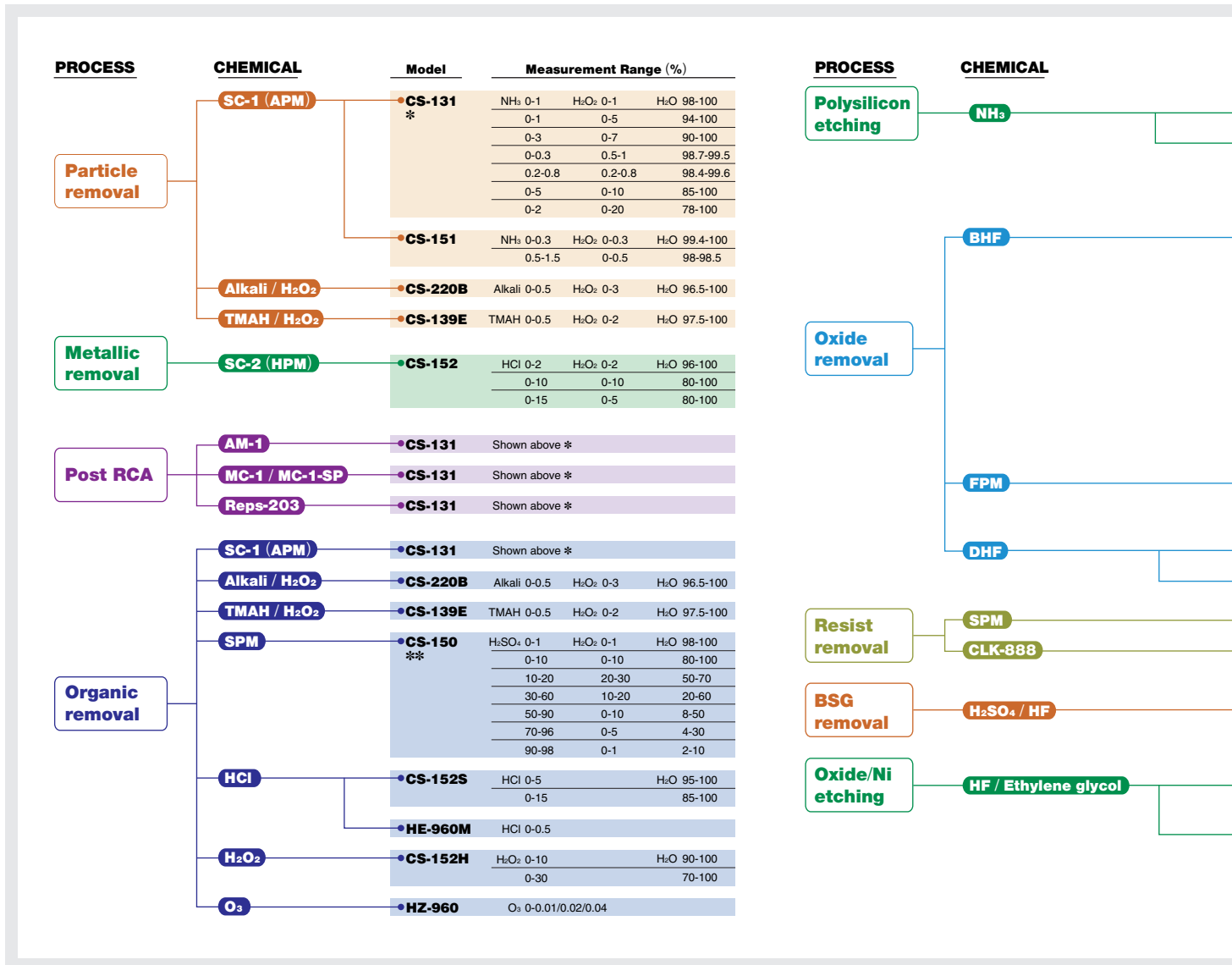


図2 HORIBA各種薬液モニタラインナップの一例

太陽電池の製造工程において求められる薬液濃度モニタの特性

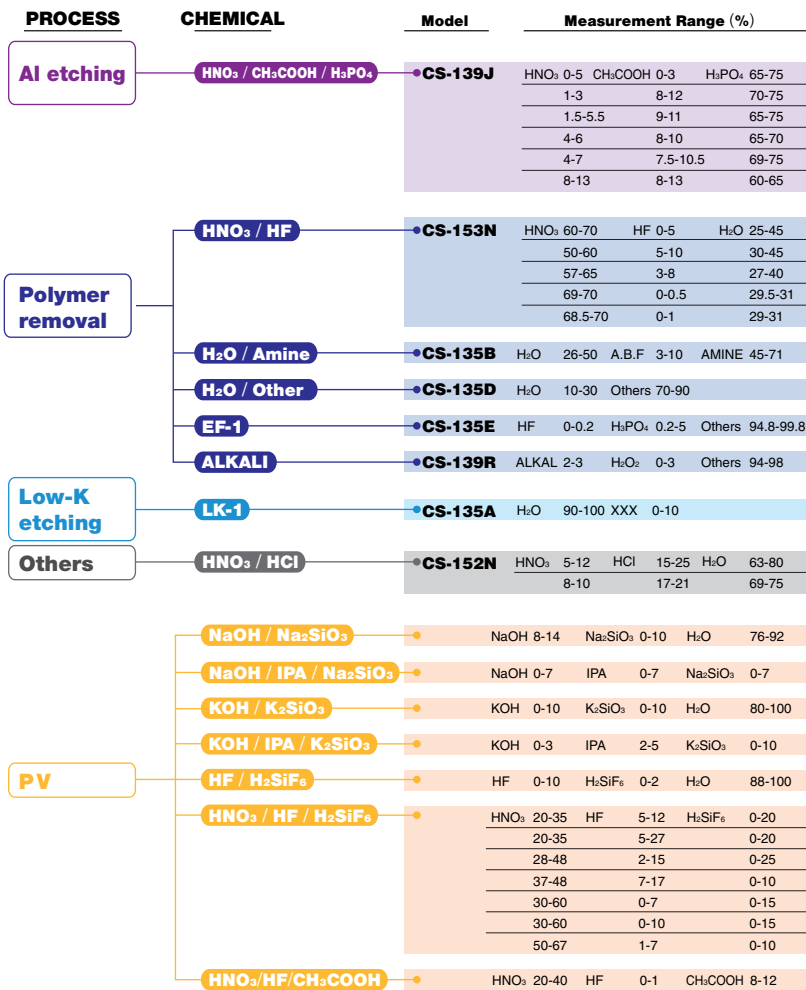
薬液濃度モニタリングは、半導体分野では実績はあるが、太陽電池分野ではコスト重視のため濃度モニタリングの重要性についてあまり認識されてこなかった。しかし近年、高品質化や歩留まり向上を維持しつつも、使用薬液量の低減によるコスト削減や、環境負荷低減を実現するために、濃度モニタリングの重要性が改めて認識され始めている。また、品質安定のために単なるモニタリングにとどまらず、フィードバック制御に使用されるケースも見られる。

このような背景の中、太陽電池製造における薬液濃度モ

ニタリングが半導体製造でのそれとは異なる特色として、以下の2点と考えている。

- 1) 副生成物が生じても測定可能であること…太陽電池製造においては、副生成物が生成されるが、長時間にわたり薬液の交換なしに使い続けることが多い。副生成物の共存下であっても正確に測定できることや、ライフタイム管理のために副生成物を測定できることが求められている。
- 2) 低温、高温サンプルを測定可能であること…酸系は低温(5~10℃)、アルカリ系は高温(70~90℃)で用いられることが多い。

Model	Measurement Range (%)		
• HF-960M	NH ₃ 0-0.5		
• CS-131S	NH ₃ 0-0.2	H ₂ O 99.8-100	
	0-1	99-100	
	0-5	95-100	
	0-29	71-100	
• CS-137	NH ₃ F 0-10	HF 0-3	H ₂ O 87-100
	4-5	0.5-1.5	93.5-95.5
	15-21	0-3	76-85
	15-25	0-3	72-85
	16-18	0-0.5	81.5-84
	19-21	4-6	73-77
	19-21	5-8	71-76
	25-30	0-1	69-75
	29-31	5-7	62-66
	32-34	3-5	61-65
	35-38	3-5	57-62
	37-39	1-3	58-62
	39-40	0-0.5	59.5-61
• CS-153	HF 0-0.5	H ₂ O ₂ 0-9	H ₂ O 90.5-100
	0-1.5	0-1	97.5-100
	0-10	0-10	80-100
• CM-210	HF 0-1/2/5/10/20/50		
• HF-960M	HF 0-0.5		
• CS-150	Shown on the left **		
• CS-139K	ALKAL 0.5-2	H ₂ O ₂ 1-5	Others 93-99
• CS-133V	H ₂ SO ₄ 83-93	HF 0-5	H ₂ O 2-17
	80-96	1-5	4-19
	HF 0.5-1.5	H ₂ O 2-4.5	H ₂ SO ₄ 94-98
• CS-138	HF 0-5	H ₂ O 0-10	EG 85-100
	5-10	7-12	78-88
• CS-138W	HF 0-5	EG 85-100	H ₂ O 0-10
	0-5	0-10	85-100



混合薬液に対応する薬液モニタCSシリーズ

このような要求に対してHORIBAでは、図2に示すような多様なモニタをラインナップしている。なかでも副生成物を含めた多成分の混合薬液測定としてはCS-100シリーズがある^[9]。これは紫外・近赤外吸収分光分析法を用いている。近赤外領域のスペクトルにおいては、様々な官能基の高次振動や混成振動による吸収が複雑に重なっており^[10]、吸光度が、含有成分の濃度に比例するような単純なLambert-Beer則*4に従うものはほとんどない。また、紫外領域にも様々な分子やイオンの吸収があり、この領域でも吸収が重なる場合がある。これらの複雑な吸光度スペクトルから濃度を算出するために、多変量解析法を

利用している。多成分の濃度をより正確に算出するためには多数の波長での吸光度、すなわち吸光度スペクトルを求める必要があるが、CS-100シリーズではマルチチャンネル検出器を使った分光器を自社開発することによって高速測定を実現している。測定周期は標準仕様で約3秒、高速仕様で約0.5秒である。

高温・低温サンプルに関しては、濃度測定精度を上げるために、熱交換器をオプションとして内部に追加して室温付近まで冷却もしくは昇温して測定している。また、測定ポイントの省スペース化が必要な場合や、サンプル薬液を高温(～80℃)のまま測定する場合には、試料セルと本体部を分離して設置可能な光ファイバタイプ(CS-100F1シリーズ)もラインナップしている^[11]。

Feature Article 特集論文 太陽電池製造工程で用いられる薬液とその計測

CS-100シリーズはその性能のほか、新規導入時の立ち上げが容易、約半年に一回のバックグラウンド補正以外は、校正などの煩雑なメンテナンスが不要である点も評価いただいている。



図3 薬液濃度モニタCS-100/100F1シリーズ

CS-100シリーズは、これまで様々な薬液種に対応できるようにラインナップを増やしてきた。一例として図4にKOH/IPAモニタでの連続測定例を示す。(KOH：1.5 mass%，IPA：3.0 mass%液測定。測定周期約3秒)

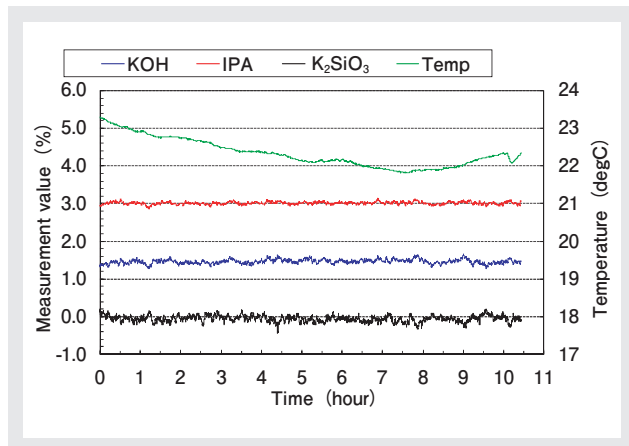


図4 KOH/IPAモニタ連続測定例

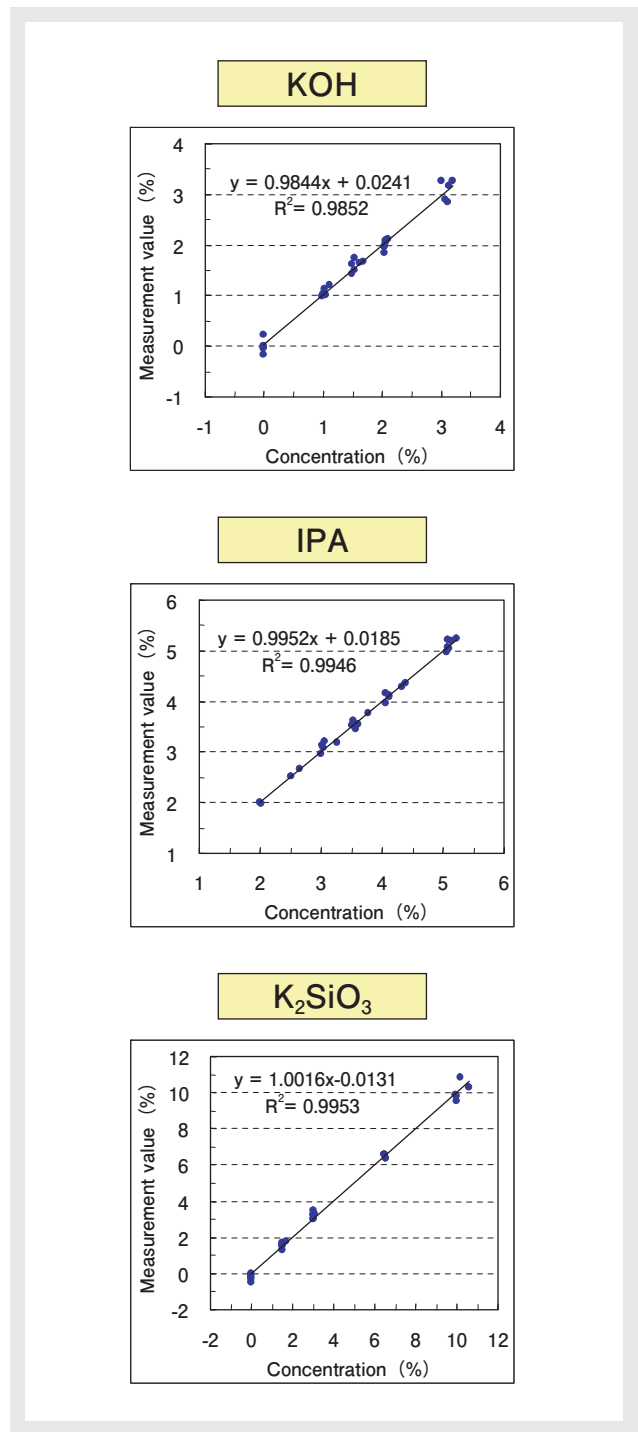


図5 KOH/IPAモニタ リニアリティ性能例

図5に同じくKOH/IPAモニタのリニアリティ性能を示す。

*4：光の物質による吸収を定式化した法則

おわりに

—今後の濃度モニタの展望—

太陽電池分野での技術進歩やコスト競争を背景として、さらなる品質、歩留り向上のために、より高精度な副生成物管理などが必要になることも予想される。また、太陽電池メーカー各社においても独自の薬液、組成でのモニタリングが必要になることも考えられる。このような新しいプロセスに対するニーズにタイムリーに応え、顧客各社の生産性向上、ひいてはクリーンエネルギー源としての太陽電池普及に貢献していくことが我々の使命と考えている。

参考文献

- [1] VLSI Research Inc. Doc: 490581_pvcell_v10.04, 04/10
- [2] VLSI Research Inc. Doc: 695132 V9.08 - 06/09
- [3] VLSI Research Inc. Doc: 695133 V9.08 - 06/09
- [4] 江田善昭, 安部ゆかり, 二宮信治. シリコン基板洗浄の解析～高効率太陽電池製造法の開発～, 平成20年度研究報告 大分県産業科学技術センター, 2008, p.16
- [5] 江刺正喜, はじめてのMEMS, 工業調査会, 2009, p.33-36
- [6] 大見忠弘 他, ウェットプロセスが拓くプロダクトイノベーション, サイパック, 2001, p95
- [7] 松野 繁, 表面微小凹凸構造による高効率多結晶シリコン太陽電池, J.Plasma Fusion Res. Vol.85, No.12, 2009, p.829-830
- [8] Finlay Colville, Laser scribing tools edge in front, Global Solar Technology, 2009, March/April, p.12
- [9] 矢田隆章, 高性能薬液濃度モニタ, クリーンテクノロジー, 2006, Vol.06, 12月, p.56-58
- [10] Donald A. Burns, Emil W. Ciurczak, Handbook of Near-Infrared Analysis, 1992, p.391-395
- [11] 横山一成, ウェットプロセスにおける薬液濃度モニタ, 2008, 計測技術, 12月, p.22-25



中井 陽子

Yoko NAKAI

株式会社堀場製作所
科学・半導体システム統括部
自動計測機器開発部



植田 恭弘

Yasuhiro UEDA

株式会社堀場製作所
海外本部 海外営業部