

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 20 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26870342

研究課題名(和文) 化学的転写法による超高効率光閉じ込め薄型多結晶シリコン太陽電池の作製

研究課題名(英文) Fabrication of textured thin polycrystalline Si wafers with light trapping effect by use of Surface Structure Chemical Transfer method

研究代表者

今村 健太郎 (Imamura, Kentaro)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：60591302

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：フッ化水素酸と過酸化水素混合溶液に多結晶シリコン基板を浸漬させ、その表面に白金触媒を接触させることで、シリコン基板表面に白金触媒の形状を転写し、太陽電池にとって重要な光閉じ込め構造を作製することを目的とした。白金触媒を形状として、ピラミッド構造、V字溝ストライプ構造を用い、薬液中でシリコン基板に接触させることで、シリコン基板表面に白金触媒の形状を転写可能であることが確認された。また、反応によって転写される構造が、n型、p型のシリコン基板、抵抗率によって変化し、そのメカニズムを検討することで反応についても知見を得た。

研究成果の概要(英文)：Structure of Pt catalyst is transferred on Si surfaces by the contact of Pt catalyst with Si immersed in hydrofluoric acid and hydrogen peroxide solutions. In this study, we used this method to fabricate textured polycrystalline Si surfaces with light trapping effect for high efficiency Si solar cells.

For fabrication of textured Si surfaces with light trapping effect, we prepared Pt catalyst having pyramidal textured or V-shaped stripe structured surfaces, which was designed based on ray-trace simulation. By use of these patterns, we performed the transfer reaction, and confirmed that the Pt patterns were transferred on Si surface as inverted pyramidal texture or inverted V-shape structure. The reaction mechanism was also proposed by comparing the structures fabricated on n-Si and p-Si with various resistivity.

研究分野：半導体材料・プロセス

キーワード：Si solar cells light trapping effect polycrystalline Si Pt catalyst

1. 研究開始当初の背景

結晶シリコン太陽電池は市販太陽電池の85%以上のシェアを有する重要な太陽電池であり、高効率化、低コスト化による発電コストの低減が求められている。中でも、材料コストの低減が見込まれる、基板の薄型化と、多結晶シリコンの使用は発電コスト低減に大きく寄与すると考えられている。しかし、薄型化した多結晶シリコンを太陽電池として用いるには、光閉じ込めという課題を解決しなければならない。単結晶シリコン太陽電池の場合、加温した強アルカリ溶液にシリコン基板を30分程度浸漬させることで、シリコン表面にピラミッド構造を作製している。このピラミッド構造は高い光閉じ込め効果を有しているため、シリコン基板中に取り込まれた光は、シリコン内部で複数回反射することができ、基板が薄型化されても光の吸収量の低下を抑制することができる。しかし、この強アルカリ溶液によるピラミッド構造作製は、単結晶シリコンの結晶方位ごとのエッチングレートの違いを利用して作製可能な構造であるため、結晶方位が様々である多結晶シリコンには適用できない。現状では多結晶シリコンに光閉じ込め構造を作製するのに、プロセスコストのかかる、真空プロセスが用いられている。

2. 研究の目的

本研究では、プロセスコストに有利なウェットプロセスで、多結晶シリコンに光閉じ込め効果が期待できる表面構造を作製し、光閉じ込め効果を有する高効率太陽電池を作製することを目指す。表面構造の形成方法としては、当研究室で開発した表面加工技術、化学的転写法を用いる。この方法は、薬液中に浸漬したシリコン基板に白金触媒を接触させる非常に単純な方法であり、白金触媒を接触させることで、白金触媒の形状にシリコン基板表面がエッチングされる。この白金触媒によるシリコン基板エッチングの反応機構を明らかにすることも目的とする。

3. 研究の方法

図1に本研究で用いた装置を示す。フッ化水素酸(HF)と過酸化水素溶液(H₂O₂)にシリコン

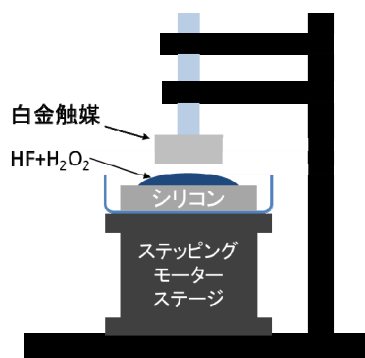


図1. 化学的転写法装置の概略図

基板を浸漬し、任意の形状の白金触媒を接触させる機構である。白金触媒を接触させるため、シリコンウェハの載ったステージを上部に駆動させ、白金触媒に押し当てて反応を進行させる。ステージの駆動はステッピングモーターで行い、最小駆動ステップは2nmである。反応では、薬液が白金触媒とシリコン基板の間に入り込む必要があるため、ステッピングモーターステージを上下駆動させ、接触とギャップの確保を繰り返した。

まず反応機構を検討するため、白金触媒として白金針を用い、シリコン基板にマイクロホールを作製した。n-Si、p-Siの各抵抗値(<0.01, 1~20, 1000Ωcm)の基板に作製したマイクロホールの断面を走査型電子顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)で観察し、白金針の形状とエッチングによりシリコン基板に形成される構造の比較を行い、化学的転写法による反応メカニズムの検討を行った。

平坦シリコン基板に光閉じ込め効果のあるテクスチャを形成するため、ピラミッド構造の白金触媒を作製した。作製した構造は、強アルカリ溶液で単結晶シリコン基板に形成したピラミッド構造にプラズマ気相成長法でシリコン窒化膜を100nm成膜後、電子ビーム蒸着法で白金膜を成膜したものである。このピラミッド構造の白金触媒を用いて化学的転写法を行なった。

上記の白金触媒は、化学的転写法に使用する薬品への耐性が低く、白金触媒の剥離が見られたため、白金板を切削により加工し、V字溝ストライプ構造の白金触媒を作製した。V字溝の詳細な構造については、光線追跡シミュレーションを用い、光閉じ込め効果が最大限に発揮される構造を検討し、決定した。最適化されたV字溝ストライプ構造の白金触媒を用い、化学的転写法を行なった。

4. 研究成果

(1) 化学的転写法の反応メカニズム

図2は、(a)の白金針を用いて、p-Si(抵抗率1~20Ωcm)(b)、n-Si(抵抗率1~20Ωcm)(c)に化学的転写法を用いて作製したマイクロホールの断面である。

図2は単結晶シリコンの断面であるが、多結晶シリコンであっても単結晶と同様に反応し、マイクロホールが作製された。白金針によるシリコンのエッチング速度は10nm/sであり、長時間のエッチングでは180μmのシリコン基板に貫通孔をあけることも可能であった。

p-Si(1~20Ωcm)の場合、白金針の形状を反映したマイクロホールが形成可能であったが、n-Si(1~20Ωcm)では、マイクロホールの上部が広がり、同様の現象がp-Si(1000Ωcm)の場合にも見られた。また抵抗率の小さい基板(<0.01Ωcm)においては、用いた白金針よりも広がったマイクロホールが形成される。

化学的転写法の反応は以下で進行していると考えられる(文献①)。

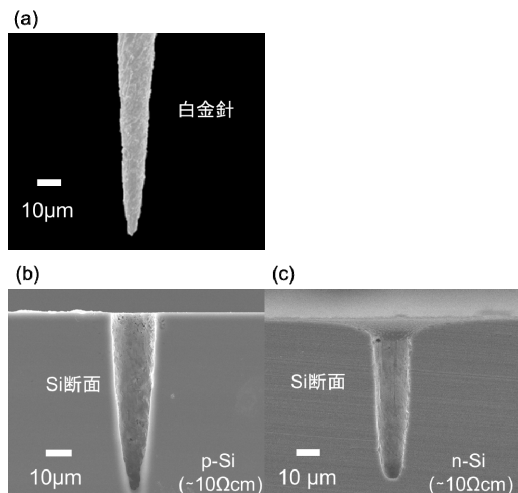
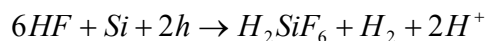
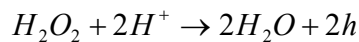


図2. 白金針(a)を用いて作製したマイクロホールの断面 SEM 像: (b)p-Si, (c)n-Si



白金触媒上で H_2O_2 が分解され、プラス電荷であるホール (h) が白金内部に蓄積される。蓄積されたホールはシリコンとの接触によって白金からシリコンに注入される。ホールと HF の存在下でシリコンは溶解していく。したがって、シリコン基板に注入されたホールの挙動によって、化学的転写法によってエッチング反応が生じる領域が p-Si、n-Si で変化することが推察され以下の結論を得た。

p-Si (1~20 Ω cm) の場合、白金 (仕事関数 5.5 eV) と p-Si (フェルミ準位 4.9 eV) の接触はオーミック接触であるため注入されたホールはシリコンバルクへと拡散していく (図

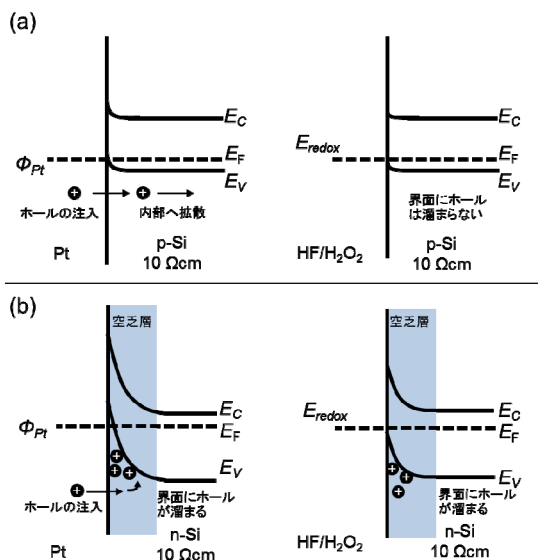


図3. (a)p-Si(10 Ω cm)、(b)n-Si(10 Ω cm)と、白金との接触、溶液との接触により形成されるエネルギーダイアグラム

3a)。一方 n-Si (フェルミ準位 4.4 eV) の場合はショットキー接触となるため、注入されたホールは空乏層によりシリコン内部に拡散しにくく、表面近傍に存在する (図 3b)。また、HF と H_2O_2 の混合溶液のレドックスポテンシャルを測定した結果 (レドックスポテンシャル 5.3 eV)、溶液と p-Si の間にはエネルギー障壁は存在しないが (図 3a)、n-Si との間にはエネルギー障壁が存在するため、溶液に接するシリコンにも空乏層が形成される (図 3b)。この空乏層によって、n-Si に注入されたホールの濃度は、白金との界面だけでなく、溶液との界面でも高まるため、n-Si では白金が接触していない部分でもエッチングが進行することがわかった (文献②)。また、マイクロホールの側壁には、白金の接触により、シリコンナノクリスタル層が形成される (文献③)。

化学的転写法では、転写される構造はシリコン基板の導電タイプ (n 型、p 型) や抵抗率、つまりフェルミ準位の位置によって影響を受ける。したがって、高ドープの n-Si と p-Si では転写される構造が大きく異なることが推察される。図 4 は p-Si (<0.01 Ω cm) と n-Si (0.05~0.5 Ω cm) にメッシュ形状の白金触媒を接触させた場合の表面 AFM 像であるが、p-Si の場合は接触部が主にエッチングされているのに対して n-Si では接触していない部分にエッチングを生じさせることが可能となる。

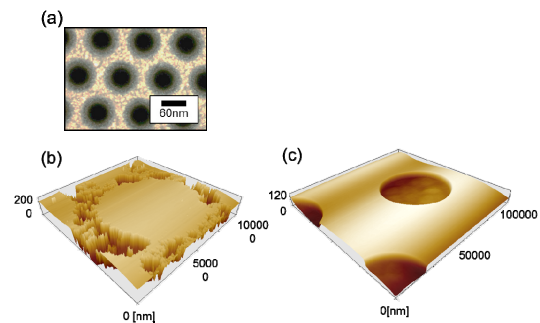


図4. 白金メッシュ(a)を用いて各 Si 基板に接触させ形成した転写構造の AFM 像: (b)p-Si(<0.01 Ω cm), (c) n-Si(<0.01 Ω cm)

(2) 光閉じ込め効果を有するシリコン表面構造の作製

①ピラミッド構造

図 5a は、ピラミッド構造の単結晶シリコン基板にシリコン窒化膜を形成した後の表面 SEM 像である。この構造に電子ビーム蒸着で白金を成膜し、p-Si (~10 Ω cm) 基板への構造転写を化学的転写法で施した。図 5b が化学的転写法後の表面 SEM であるが、ピラミッド構造がシリコン基板に逆ピラミッド構造として転写されているのがわかる。ただし、この積層膜で形成された白金触媒は、用いる薬液への耐性に課題があり、白金膜の剥離が生じ長時間の反応は不可であった。

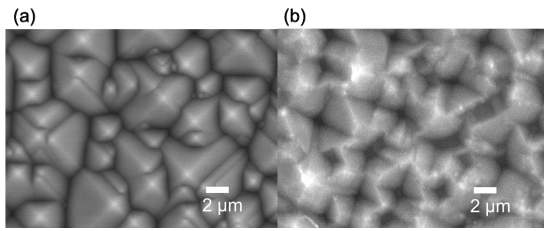


図 5. 白金成膜前の SiN 成膜ピラミッド構造 (a)、ピラミッド構造の白金触媒を用いて化学的転写法を行なった Si 表面(b)

②V 字溝ストライプ構造

薬液による劣化をなくすには、白金自体を加工してテクスチャ形状とすることが最もシンプルである。そこで切削により V 字溝構造のストライプパターンを作製した(図 6a)。V 字溝による光閉じ込め効果については光線追跡シミュレーションで検証した。シミュレーションでは、V 字溝角度が 70.6 度のとき、高い光閉じ込め効果が得られることが示される。Table 1 に 1100nm の光を両面ピラミッド構造、両面 V 字溝ストライプ構造のシリコン基板(厚み 180 μm)に入射した際の、シリコン基板からの出射光量割合を示している。このとき、シリコンの裏面には反射層(反射率 95%)を設定し、表面反射光は 0 と仮定している。

	平坦構造	両面ピラミッド構造	両面(交差)V字溝ストライプ構造
出射光割合	84%	34%	20%

表 1. 光線追跡シミュレーションによる各 Si 構造からの出射光割合の比較

シミュレーション結果と、切削精度から、V 字溝 70 度のストライプ構造の白金を作製し、それを用い、化学的転写法を p-Si に対して行った。図 6b に示すのは、転写後のシリコン表面の AFM 像である。

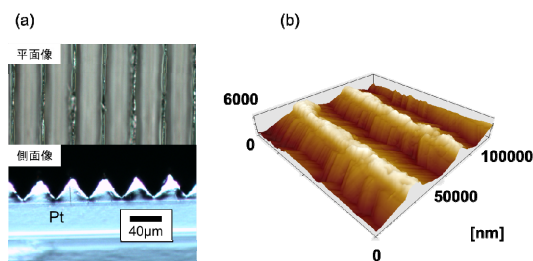


図 6. V 字溝ストライプ構造の白金触媒、光学顕微鏡画像(a)、(a)を用いて化学的転写法を施した Si 表面の AFM 像

ピラミッド構造の転写と同様、V 字溝の白金構造を用いた場合も、シリコン表面へ V 字溝

構造として白金構造が転写可能なことがわかる。今回の検討では、白金触媒のサイズは、 $20 \times 20 \text{mm}^2$ であったが、転写が可能なエリアは、白金とシリコンが接触した数 mm のエリアに限られてしまったため、目標としていた 20mm 角での多結晶シリコン太陽電池作製によるその効果の訴求までには至らなかった。

従来、フォトリソグラフィ、ドライエッチングで多結晶シリコンのパターニングが行われる中、本研究によるウェットプロセスで多結晶シリコンのパターニングが行えることは非常に有用な方法である。残す課題は、大面積での転写による太陽電池特性での実証であり、それは、白金構造の凹凸サイズ以下で、白金触媒とシリコン基板のギャップを転写する範囲で精密に制御することで可能になると考えられる。

引用文献

① M. Takahashi, T. Fukushima, Y. Seino, W.-B. Kim, K. Imamura, H. Kobayashi, Surface structure chemical transfer method for formation of ultralow reflectivity Si surfaces, J. Electrochem. Soc., 160 (2013) H443-H445.

② K. Imamura, T. Akai, H. Kobayashi, “High aspect ratio Si micro-holes formed by wet etching using Pt needles”, Mater. Res. Express 2 (2015) 075901-1-6.

③ D. Irishika, K. Imamura, H. Kobayashi, “Ultralow reflectivity surfaces by formation of nanocrystalline Si layer for crystalline Si solar cells”, Sol. Energ. Mat. Sol. C. 141 (2015) 1-6.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

① K. Imamura, T. Akai, H. Kobayashi, “High aspect ratio Si micro-holes formed by wet etching using Pt needles”, Mater. Res. Express 2 (2015) 075901-1-6. (査読有) doi:10.1088/2053-1591/2/7/075901

② D. Irishika, K. Imamura, H. Kobayashi, “Ultralow reflectivity surfaces by formation of nanocrystalline Si layer for crystalline Si solar cells”, Sol. Energ. Mat. Sol. C. 141 (2015) 1-6. (査読有) doi:10.1016/j.solmat.2015.05.006

[学会発表] (計 3 件)

① T. Akai, K. Imamura, H. Kobayashi, “High aspect ratio Si micro-holes formed by wet etching using Pt needles”, KANSAI Nanoscience and Nanotechnology, Handai

Nanoscience and Nanotechnology
International Symposium, Osaka, Dec.
10-11, 2014.

②赤井智喜, 入鹿大地, 今村健太郎, 小林光,
Pt 針を用いたウェットエッチングによる高
アスペクト比シリコンマイクロホールの形
成メカニズム, 日本物理学会 2014 年秋季大
会, 愛知, 2014 年 9 月 7 日~10 日

③今村健太郎, 入鹿大地, 赤井智喜, 小林光,
化学的転写法によるシリコンナノクリスタ
ル層とシリコンマイクロホールの作製, 第 61
回応用物理学会春季学術講演会, 東京, 2014
年 3 月 17 日~20 日.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

今村 健太郎 (Kentaro Imamura)
大阪大学・産業科学研究所・助教
研究者番号: 60591302