#### 研究成果報告書 科学研究費助成事業



交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 13,400,000 円

研究成果の概要(和文):本研究では、薄型結晶シリコン太陽電池の光反射ロス低減のため、Si表面に光反射低 減用のナノ構造を廉価で無毒な水素を主体とするプラズマを用いて形成するプロセスの開発を目指した。中圧域 の水素プラズマにより何故無反射表面が形成可能か?についての機構を解明する研究を進め、ナノコーン形成に は正イオンの入射が重要であること、純粋な水素雰囲気ではナノコーン構造は形成されず、マイクロマスク材と して作用する窒化酸化膜の形成が必要であることが分かった。さらに得られたナノコーンは、最大高さが6umに 達し、その絶対光反射率は、波長350-1040 nmの広い範囲で1%を下回り、極めて広帯域での低反射率を実現し た。

研究成果の学術的意義や社会的意義 近年、爆発的な太陽電池普及の主役は、結晶シリコン(Si)太陽電池がになっているが、バルク型結晶Siの形成 には、精製や結晶化、さらにはウエハ化の過程で、多大なエネルギー消費と多くの材料ロスが不可欠となってい る。本研究の成果は、光吸収係数が良好とは言えない間接遷移型Siについて、現状の太陽電池の変換効率を維持 しつつ、Si使用量の低減に繋がる薄型化に貢献する。その加工過程において必要なガスは廉価・無毒な水素ガス のみであり、従来の地球温暖化ガスを用いた手法や毒性・高価な化学薬品を用いた手法に比べ、環境に優しい加 にたまの低強に言葉できる 工法を開発した。また、広波長域に対する黒体構造の創成は、黒体輻射制御研究の促進に貢献できる。

研究成果の概要(英文): In this study, in order to reduce the light reflection loss of thin crystalline silicon solar cells, we aimed to develop a process for forming a light anti-reflection nanostructure on the Si surface using inexpensive and non-toxic hydrogen plasma. A study on the mechanism of why an anti-reflective surface can be formed by medium-pressure hydrogen plasma was conducted. It was found that the incidence of positive ions is important for nanocone formation, that nanocone structures are not formed in a pure hydrogen atmosphere, and that an oxynitride film acting as a micromask material is required. Furthermore, the height of the obtained nanocones reached 6 um at the maximum, and their absolute optical reflectance was below 1% over a wide wavelength range from 350 nm to 1040 nm, realizing low reflectance over an extremely broad band.

研究分野: 材料科学

キーワード: 水素 プラズマ Si 特殊加工 表面処理 反射率制御

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等に ついては、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

E

#### 1. 研究開始当初の背景

現在、太陽光発電の主役を担う結晶 Si (c-Si) 太陽電池の発電コストを一層低減するため、結晶 Si の厚みを現在の 1/10 以下にまで薄化した薄型 c-Si 太陽電池の実現が強く求められている。この太陽電池の実現には、Si の加工ロスを極少化する極薄 c-Si 基板作製技術のみならず、薄化 c-Si 中での十分な光吸収を担保する光反射防止、光閉じ込め等の機能をもたらす廉価・簡便な光マネジメント用表面ナノ構造 創成技術が必須となっている。このため、図1 に示す広帯域の光に対する無反射・光閉じ込め





効果が期待できる高密度のナノコーン構造(間隔 400nm 以下、高さ 500nm 以上)やピラミッド構造の形成を目指し、ナノ粒子金属触媒を担持した Si 基板上へ SiH4等の原料ガスを用いて化学気相蒸着する手法、マスク処理後の Si 基板を反応性イオンエッチング(RIE)やウェットエッチングする手法、触媒金属ナノ粒子の援用酸化によりウェットエッチングする手法、さらに He プラズマ曝露による手法などが提案されている。しかしながら、現在までに提案されているナノ構造創成プロセスは、触媒金属が Si 中で電気的に活性な不純物となる、高価・有毒・地球環境負荷の大きな化成品とそれらの廃棄物処理設備が必要、高真空設備が必要、さらには作製に数時間の処理を要しスループットが悪く高コスト等、いずれかの問題を抱えている。この様な背景から、機能表面ナノ構造を廉価に、地球環境に優しく、高スループットに製造するプロセスが待望されている。

#### 2. 研究の目的

本研究に着手するにあたり、これまで我々は廉価な水素ガスをベースとした中圧域のプラズ マを用いて、Si 表面を加工、高機能化するプロセスの開発を進めており、そのなかで、加工後 の表面は、加工条件に依存して鏡面となる以外に、コーン状、ピラミッド状、さらには逆ピラミ ッド状のナノ構造が出現することを見出している。とりわけ、ナノコーン構造は、Si 表面での 光反射を極めて低減できるため、太陽電池への利用が期待される。また、水素ガスは、一般的な ドライエッチングガスに比べ、極めて廉価であり、無毒、低環境負荷などのメリットがある。こ のため中圧域の水素プラズマを用いて、表面機能化につながるナノ構造を形成できれば、工業的 な意義も大きい。しかしながら、本加工法において、この様な表面構造の作り分けがどのような 要因により生じているかは、不明である。そこで、本研究では、廉価・無毒な高圧水素プラズマ により、半導体表面に所望の表面ナノ構造を創成する技術として完成させるため、加工機構を明 らかにするとともに、その加工学理を構築することを目的とした。

#### 3. 研究の方法

本加工系におけるナノコーン形成メカニズムの解明に向け、以下の項目を検討した。

形成されるナノコーンは、いわゆるラジカルエッチングでは観察されない様な比較的アスペクト比の大きな構造である。このため基板への異方性入射イオンの影響を検討するため、基板にバイアス印加し加工、得られる表面形態を評価した。さらに、水素イオンが加工に支配的働きをしている場合、プラズマシースの影響を理解する事が重要であり、さらには広域波長に亘る光反射防止機能を付与するためには、マイクロメータースケールの構造体とナノスケールの構造体をハイブリッドさせた構造体を形成することが重要と考えている。そこで、アルカリ異方性エッチングにより数十 µm スケールのピラミッド構造を予めシリコン表面に形成した後、水素プラズマによりナノコーン構造を作製し、その構造を評価した。

ここで、プラズマ中の水素系イオンが支配的な加工要素となる場合、直接的なスパッタ、イオ ン誘起化学反応等のエッチング機構が考えられるが、このほかにも水素イオンが基板との間で 電荷交換し、中性ラジカル化した後の水素化エッチング機構も考えられる。この場合、HF 溶液 中でのシリコンの陽極酸化で知られるように、基板がn型であるかp型であるかに依存して、加 工特性が大きく作用される。このため加工特性の抵抗率依存性を調べた。ここで、ラジカルによ る化学エッチングが優勢に作用している場合、用いるシリコン基板の結晶面方位に依存して、加 工特性に差が生じると考え、面方位の異なる基板、さらには多結晶シリコン基板を用いて、加工 特性を調べた。また、ナノコーン形成の際、マイクロマスクとして作用する可能性のある自然酸 化膜の有無が、加工後表面形態に与える影響を検討した。さらに、水素ガス中に存在する水、酸 素、窒素などの不純物が、ナノコーン構造に与える影響を調査した。このため、水素中に、窒素、 酸素、ならびに水分を制御して添加し、形成されるナノコーン構造を調べた。最後に、太陽電池 デバイスの形成に向け、水素プラズマ処理後のシリコン表面近傍に形成される欠陥について調 査した。ここでは、ナノコーン中に形成される欠陥の熱アニールによる除去を狙うと同時に、熱 アニールに対するナノコーン構造の耐熱性を明らかにした。

試料の作製は、図2に示す実験装置を用いて行った。プラズマ処理装置は、温度調整が可能な

試料ステージが設置されており、ドラ イポンプによる真空排気のみ可能で ある。シリコン基板は、このステージ 上に設置し、任意の温度に設定した。 実験開始前にチャンバーをドライポ ンプで真空排気した後、超高純度水素 ガスで回分パージを行い、加工雰囲気 を形成した。その後、所定の流量で水 素を供給すると同時に、添加不純物の 影響を調べるため、水蒸気、窒素、酸 素を導入した。加工中のチャンバー内 圧力は、概ね 6.6kPa を基本条件とし て、一定の圧力に維持した。加工用の プラズマは、2.45GHz のマイクロ波電





力を投入することで、電極-基板間に生成した。検討した加工条件は、プロセス圧力、基板温度、 投入電力、加工時間、ならびに不純物導入量である。

形成後の試料の表面・断面形態を電子顕微鏡で観察し、光反射特性については積分球を搭載し た紫外可視近赤外分光光度計を用いて評価した。また水素ガス中への不純物添加により Si 基板 表面に形成される酸化物、ならびに窒化物からなると考えられるマスク材料の影響を調べるた め、赤外吸収分光法、ならびに X線光電子分光法を用いた。さらに水素プラズマに曝露されたシ リコン表面近傍の欠陥生成挙動を評価するため、ラマン分光法、ならびに透過電子顕微鏡を用い た。

4. 研究成果

#### (1) プラズマ中イオン種の影響と基板種の影響

プラズマ中イオンの影響を調べるため、基板バイアスを印加して加工したシリコンの断面 SEM 像を図3に示す。図より、0V以下のバイアスを印可した際には、高アスペクト比なナノ構造が 形成されているのがわかるが、基板を正バイアスした場合、図のような大きな頂角をもつピラミ ッド状の突起が低密度に形成されていることが分かる。また、図中に示す電流密度の値は、基板 に流れる電子電流を示すが、0Vおよび-50Vの時には、これらの値が負の値をとり、イオン電流 が支配的となっていることが分かる。また 0V でのイオン電流は、プラズマポテンシャルにより イオンが常に入射していることが分かる。この結果より、基板バイアス印可により大きな影響が 見られたことから、ナノコーン構造の形成には、従来の異方性ドライエッチングの雰囲気に比べ 高圧にもかかわらず、イオン入射が重要であることが明らかとなった。



図 3. プラズマ加工形状の基板バイアス依存性(電流密度は電子電流)

以上の結果を受け、入射イオンの挙動を支配しているのは、プラズマと基板界面に形成される プラズマシース空間である。そこで、KOH 水溶液によるエッチングでSi 表面に高さ 60µm~100µm 程度に粗大化させたマイクロメータースケールのピラミッドを形成し、これを水素プラズマ加 工することで、シース厚さの検討を行った。本実験により、形成されるシース厚さが、マイクロ ピラミッドの高さよりも十分厚い場合には、シースは表面の平均線(基線)に沿って形成される ため、ナノコーンの形成方向はピラミッド斜面の法線方向ではなく、基板の基線に垂直な方向に 成長することとなる。一方で、形成されるシース厚さが、マイクロピラミッドの高さよりも十分

薄い場合、シースはピラミッドの斜面に 沿う形で形成されるため、ナノコーンも ピラミッドの斜面に対して垂直に形成さ れことが予想される。図4にピラミッド 付与 Si 基板を水素プラズマ加工した後 の断面 SEM 像を示すが、ナノコーンは基 の断面 SEM 像を示すが、ナノコーンは基 をが明らかとなり、本プロセスによって 形成されるシース厚さは数十 µm 以上で あることが示唆された。このシースによ



図 4. KOH 水溶液で作製したマイクロメータス ケールピラミッド構造(a)とプラズマ加 工後のピラミッド表面の形状(b)

って加速される水素イオン入射が、異 方性を担保していると考えられる。

以上の結果から、いわゆる HF 水溶液 中での陽極酸化を利用したポーラス Si 作製過程の類推から、正の水素イオン 種が試料入射後、基板との電荷交換に より、中性水素ラジカルに還元され、そ れを基点とした水素化気化反応が進行 する機構が考えられた。この場合、加工 現象に Si 基板の導電型、ならびにドー パント元素が影響する可能性がある。 そこで、B、ならびにPのドーピング元 素、ならびに P のドープ濃度の異なる 基板を用いて加工を行った。その結果、 いずれの基板においてもナノコーン構 造が形成されており、本プロセスは、基 板の抵抗率やドーパントに影響される こと無く、シリコンナノコーンが作製 可能であると言える。このため、p型、 n 型どちらをベースとした太陽電池に も適用できることが分かる。但し、同一 の時間処理したものであるが、Bハイド ープのp型Siでは、ナノコーン高さが 半減していることから、電荷交換によ る中性ラジカル生成起因の化学エッチ ングも重要であることが示唆される。

(2) 基板面方位の影響

ナノコーン形成過程における化学的 エッチングの重要性を調べるため、面 方位が、(100)、(110)、(111)の単結 品 Si 基板を用い、加工を行った。その 結果、いずれの面方位においてもアス ペクト比の高いナノコーンが高密度に 形成されていることが分かり、さらに いずれの面方位の Si 試料も加工後表面 はいずれも(100) 基板の外観と同様、 黒色化している様子が観察された。こ の様な高アスペクトなナノコーンが、 いずれの面方位でも形成できたことか ら、本加工プロセスが、プラズマシース によって加速されたよのであることが示唆



図 5. 加工に用いた多結晶シリコン基板(a)と
水素プラズマ加工後の多結晶シリコン基板
(b)の観察像.(b)中の黒色部が加工部



図 6. プラズマ加工前後における多結晶 Si、なら びに単結晶 Si (100) 基板の積分球反射率.



によって加速されたイオンの異万性人 素のみを混合. 射に誘起されたものであることが示唆 された。一方、面方位に依存してナノコーン高さが影響を受ける事が明らかとなった。水素プラ ズマによる Si のエッチングレートは、(100) >> (110) > (111)の順であることから、得ら れたナノコーン高さは、概ねこのレートの影響を受けているものと考えられる。この結果から、 ナノコーン形成には、イオン入射による効果のみならず、化学エッチングの効果も作用している ことが示唆される。ナノコーンの異方性はイオン入射により、形状創成はラジカルによるエッチ ングによるものと考えられる。

そこで、基板を多結晶シリコン基板に変更して、ナノコーンの創成を試みた結果を図5に示 す。図には、加工前後の実体像を示す。図から明らかなとおり、加工前の試料では、シリコン結 晶粒の面方位に依存した光反射挙動により、結晶粒の存在が確認できるが、加工後の試料では、 加工領域全体が黒く変色し、結晶粒の区別ができない。図6に水素プラズマ処理前後の多結晶シ リコンの積分球反射率スペクトルを示すが、加工領域の反射率は、可視光から近赤外域の大部分 において1%以下であり、元の多結晶Si基板と比べて大幅に低減されていることが分かる。一般 的に多結晶シリコン基板での無反射表面は、フルオロカーボン系プラズマにより形成されるが、 本手法では、廉価な水素ガスだけで、多結晶シリコン基板にもナノコーンの創成が可能なことが 明らかとなった。また得られた反射率スペクトルは、先行研究と比べても、広い波長範囲にわた り、優れた低反射率となっており、水素ベースのプラズマを用いて、世界的にも希有な無反射 Si 表面の創成に成功した。

(3) マイクロマスクは何か?

HF 洗浄の実施の有無により、加工後 基板の表面形態を SEM により観察する と、フッ酸洗浄後の基板では、ナノコ ーンが得られなかったのに対し、自然 酸化膜を除去せずに加工した場合、面 内に均一に高アスペクト比なナノコー ン構造が形成されることが明らかとな った。このことから、基板表面に存在 する自然酸化膜がナノコーン形成に影 響を及ぼすことが分かった。自然酸化 膜がナノコーン形成のマイクロマスク として作用している事が示唆される。



図 8. 熱アニールが Si ナノコーン中の水素誘起 欠陥に及ぼす影響. 図はプラズマ加工後 Si 表面近傍の TEM 像. (a)アニール前、 (b)1000℃でのアニール後.

そこで加工中、マイクロマスクの形

成を補助する窒素や酸素などの不純物を水素ガス中に添加し加工を行った。窒素と酸素の両方 を水素に添加し加工を行った試料のSEM像を図7に示す。SEM像より、酸素のみ、ならびに窒素 のみを混合して加工した場合、酸素のみの場合、頂角の大きなナノコーンが形成され、窒素のみ の場合は、高さはナノサイズであるが、先端が太くなったアスペクト比の大きな構造物の形成が 確認できる。一方、酸素と窒素を同時に供給した場合、アスペクト比が高く、先端が先鋭化した 構造が得られていることが分かる。以上の結果から、ナノコーン形成において重要なのは、窒素 原子と酸素原子の同時供給であると言える。このため、乾燥空気を水素ガス中に添加してプラズ マ処理を行うと、ナノコーン構造が再現良く形成できることが分かった。そこで、添加不純物に 対する表面構造の変化を考察するため、各雰囲気における表面組成をXPSにより分析した。その 結果、添加ガス中の窒素分率が20%以上では、窒素分率の増加に伴って表面の酸素の濃度が減少 し、窒素の表面濃度が増加していくことから、混合ガスの添加によってシリコン酸窒化膜が形成 されていることが示唆される。この酸窒化膜が、ナノコーン創成に重要となるマスクの役割を果 たしている示唆する成果を得た。

(4) ナノコーンの耐熱生とナノコーン中の欠陥挙動

最後にナノコーン構造の耐熱性とナノコーン中に存在する欠陥のアニール挙動を調べた。ア ニール温度は、450、600、800、1000℃を選択し、窒素雰囲気下にてそれぞれの温度で2時間ア ニールした。その結果、外観を比較すると、いずれも黒色化した表面がアニール前後で維持され ており、SEM 観察から、1000℃、2時間のアニールを実施しても、ナノコーン形状に変化は見ら れず、先端の先鋭形状をもつナノコーンが維持されていることが分かった。このアニール前後の 表面の光反射率は、波長 380nm から 1000nmの範囲で 1%未満の反射率を呈しておりアニール前 とほぼ同等の無反射表面となっていることが分かる。このことは、ナノコーン形成後のSi 基板 に対して、種々の高温プロセスの採用が可能であることを意味している。

図8は、得られた試料のアニール前後のTEM像を示す。アニール前の試料では、シリコン内欠陥の存在を示す黒線や黒点が多数見られ、多数の欠陥が確認できる。一方、アニール後の試料では、構造内の黒点の密度が明らかに減少し、ナノコーンの厚み変化に応じた等厚干渉縞のみが確認できる。本結果より、ナノコーン創成時に生成した水素誘起欠陥を除去する手法として、1000℃アニールは有効と考えられる。

#### 5.主な発表論文等

#### 〔雑誌論文〕 計3件(うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件)

1.著者名	4.巻
Toshimitsu Nomura, Kenta Kimoto, Hiroaki Kakiuchi, Kiyoshi Yasutake, and Hiromasa Ohmi	40
2.論文標題	5.発行年
Si nanocone structure fabricated by a relatively high-pressure hydrogen plasma in the range of	2022年
3.3 - 27 kPa	
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Journal of Vacuum Science & Technology B	-
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子)	査読の有無
10.1116/6.0001676	有
「オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	-
	•

1.著者名	4.巻
Hiromasa Ohmi, Kenta Kimoto, Toshimitsu Nomura, Hiroaki Kakiuchi, Kiyoshi Yasutake	129
2.論文標題	5 . 発行年
Study on silicon removal property and surface smoothing phenomenon by moderate-pressure	2021年
microwave hydrogen plasma	
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Materials Science in Semiconductor Processing	105780
「掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1016/j.mssp.2021.105780	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	-

1.著者名	4.巻
Toshimitsu Nomura, Hiroaki Kakiuchi, Hiromasa Ohmi	133
2.論文標題	5 . 発行年
Shallow Defect Layer Formation as Cu Gettering Layer of Ultra-thin Si Chips Using	2023年
Moderatepressure (3.3 kPa) Hydrogen Plasma	
3. 雑誌名	6.最初と最後の頁
Journal of Applied Physics	-
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1063/5.0146215	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	-

# 〔学会発表〕 計12件(うち招待講演 0件/うち国際学会 3件) 1.発表者名

多村尚起,野村俊光,垣内弘章,大参宏昌

2.発表標題

中圧水素プラズマを用いたシリコンナノコーン形成プロセスに与える水素ガス中不純物の影響

3 . 学会等名

2022年度 精密工学会春季大会学術講演会

4.発表年 2022年

1 . 発表者名 野村俊光,垣内弘章,安武 潔,大参宏昌

2.発表標題

高密度中圧プラズマを用いた極薄シリコンウエハ用ゲッタリング層の形成とその特性評価

3.学会等名2022年度 精密工学会春季大会学術講演会

4 . 発表年

2022年

1. 発表者名 多村尚起,野村俊光,垣内弘章,大参宏昌

2 . 発表標題

高密度中圧水素プラズマを用いたシリコン表面ナノコーンの作製と反射特性評価

3 . 学会等名

2021年度 精密工学会秋季大会学術講演会

4.発表年 2021年

1.発表者名 野村 俊光,多村 尚起,垣内 弘章,大参 宏昌

2.発表標題

水素プラズマにより形成したナノコーン構造シリコン表面の光反射特性

3.学会等名2021年 第82回応用物理学会秋季学術講演会

4 . 発表年

2021年

1 . 発表者名 多村尚起 , 野村俊光 , 垣内弘章 , 大参宏昌

2.発表標題

高密度中圧水素プラズマを用いたシリコンナノコーン創成 - 結晶面方位とナノ構造の相関 -

3 . 学会等名

2021年度 精密工学会関西地方定期学術講演会

4.発表年 2021年 1.発表者名

野村 俊光、木元 健太、垣内 弘章、安武 潔、大参 宏昌

2.発表標題

高圧水素プラズマによる極薄ゲッタリング層の形成

3.学会等名2020年第81回応用物理学会秋季学術講演会

4.発表年 2020年

1.発表者名

野村 俊光、木元 健太、垣内 弘章、安武 潔、大参 宏昌

2.発表標題

中圧水素プラズマを用いた高アスペクト比シリコンナノコーンの形成

3 . 学会等名

2021年第68回応用物理学会春季学術講演会

4.発表年 2021年

#### 1.発表者名

Toshimitsu Nomura, Kenta Kimoto, Hiroaki Kakiuchi, Kiyoshi Yasutake, Hiromasa Ohmi

2.発表標題

Surface nanostructuring of silicon by intermediate-pressure hydrogen plasma treatment

3 . 学会等名

The 18th International Conference on Precision Engineering (ICPE2020)(国際学会)

4.発表年 2020年

1.発表者名 野村俊光、木元健太、垣内弘章、安武潔、大参宏昌

2.発表標題

中圧水素プラズマによるシリコン表面ナノコーン構造の創成

#### 3 . 学会等名

2021年度精密工学会春季大会学術講演会

4.発表年 2021年 1.発表者名

多村 尚起, 野村 俊光, 垣内 弘章, 大参 宏昌

## 2.発表標題

マイクロ波水素プラズマによるシリコンナノコーン形成における窒素および水蒸気添加の影響

3.学会等名2023年第70回応用物理学会春季学術講演会

4 . 発表年 2023年

1.発表者名 T. Nomura, N. Tamura, H. Kakiuchi, H. Ohmi

2.発表標題

The impact of air feeding on silicon surface nanostructure formation bymoderate-pressure hydrogen plasma

3.学会等名

ICPE2022(国際学会)

4 . 発表年 2022年

#### 1.発表者名

T. Nomura, N. Tamura, K. Sakamoto, H. Kakiuchi, H. Ohmi

2 . 発表標題

Effects of minor addition of N2/02 impurities on silicon nanostructureformation behavior in hydrogen plasma process

### 3 . 学会等名

GEC 2022/ICRP-11(国際学会)

4 . 発表年 2022年

#### 〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6.研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
	安武 潔	大阪大学・工学研究科・教授	
研究分担者	(Yasutake Kiyoshi)		
	(80166503)	(14401)	

#### 7.科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

#### 8.本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況