

Title	Pore formation in silicon by wet etching using metal particles as catalysts and its application to increasing solar cell efficiency
Author(s)	辻埜, 和也,
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	http://hdl.handle.net/11094/47305
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/repo/ouka/all/>

氏名	辻 埜 和 也
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 2 1 2 5 0 号
学位授与年月日	平成 19 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学位論文名	Pore formation in silicon by wet etching using metal particles as catalysts and its application to increasing solar cell efficiency (金属微粒子を触媒として用いたウエットエッチングによるシリコンへの細孔形成と太陽電池高効率化への応用)
論文審査委員	(主査) 教授 松村 道雄 (副査) 教授 宮坂 博 教授 岡本 博明

論 文 内 容 の 要 旨

シリコンウエハ内に孔を形成することは、集積回路、太陽電池、マイクロマシンなどの様々な分野で必要とされている。多結晶シリコン太陽電池においては、反射防止効果を有する数ミクロンサイズの孔構造をシリコン表面に形成することが高効率化の鍵であるが、そのような孔構造を簡便に形成する方法は従来なかった。私は溶液処理だけで簡単に低反射率の孔構造を形成する方法を開発した。その方法では、無電解メッキ法によりシリコン表面に付けた銀微粒子を、フッ化水素酸と過酸化水素水の混合液中でのシリコンの溶解反応（ウエットエッチング）の触媒として用いることにより、孔構造を形成する。この新規法により、従来法と比較して、低反射率が得られ、太陽電池にすると約 1%の変換効率の向上を実現できた。

上記の研究の過程で、銀微粒子（数十ナノ径）が接触部分のシリコンを溶かしながらシリコン内部に沈み込み、結晶方位〈100〉方向に優先的に数十ナノ径の細孔を形成するという現象を見出した。この孔形成においては、エッチング液中の過酸化水素濃度が影響を持っており、濃度がある程度高くないと、〈100〉方向への異方性が現れなかった。また、一部の孔は、表面付近で基板表面に対して水平方向へ曲がっていることを確認し、その原因が銀微粒子の形状が球からゆがんでいることにあることを提案した。銀以外の金属（白金、金、パラジウム）の微粒子を触媒に用いた場合でも、〈100〉方向への優先的な孔形成が見られた。また、白金の場合、エッチング液中のフッ化水素濃度が高い場合に、らせん状に孔が形成するという現象を見出した。

真球に形状が制御されたミクロン径の白金および金の粒子を触媒に用いると、ミクロン径の孔が〈100〉方向に形成した。数個の粒子の凝集体によっても、孔が形成するが、その孔はしばしば曲がっていた。ところが、凝集体が多数の粒子からなる場合には、孔が直線的に形成しやすく、多数の粒子同士の結びつきが特異な効果を発揮していることが示唆された。

また、シリコン太陽電池の表面銀電極を触媒としてウエットエッチングを行なうことにより反射防止効果を持った多孔質シリコン層を形成する方法も開発した。

論文審査の結果の要旨

シリコンの化学的溶解反応は、基礎科学とともに、応用的にも半導体デバイスの微細加工法として重要である。本論文は、金属微粒子触媒を用いることにより、触媒粒子と接触した部位で局所的にシリコンの溶解反応が起こることを発見し、その現象についての原理解明を目指すとともに、シリコンウエハへの細孔形成法および太陽電池用シリコンの表面処理法に応用することも目指して行った研究をまとめたものである。全体は、以下の七章構成で構成されている。

第一章では、本論文の背景となる研究分野について記載している。

第二章では、太陽電池に用いられる多結晶シリコンウエハの表面に数十ナノ径の銀微粒子を付け、その触媒作用を利用することにより、溶液処理だけで簡便に、反射防止能を有する表面凹凸構造を形成する方法について述べている。この方法によると、光の表面反射による損失が従来よりも少ない太陽電池が得られ、変換効率を約1%増加させることができる。さらに、この方法のメカニズムの解明をおこない、フッ化水素酸と過酸化水素水の混合液中での処理において、銀微粒子が接触部分のシリコンを溶かしながらシリコン内部に沈み込み、結晶方位〈100〉方向に優先的に孔を形成するという現象を見出している。

第三章では、銀微粒子の触媒作用によるシリコンへの細孔形成現象について、エッチング液の組成の影響を調べている。過酸化水素の濃度が高濃度の場合には〈100〉方法への優先的な孔形成がおこるが、低濃度の場合には孔の形成方向は不規則であることを見出している。

第四章では、銀以外の金属として、白金、金、パラジウムの微粒子による細孔形成を調べている。いずれの金属の場合も、〈100〉方向への優先的な孔形成が起こることを確認し、さらに、とくに白金の場合、液中のフッ化水素濃度が高濃度の場合に、らせん状に孔が形成するという現象を見出している。

第五章では、真球に形状が制御されたミクロン径の白金および金粒子を触媒に用いて、〈100〉方向にミクロン径の孔を形成できるということを述べている。また、粒子形態が真球からゆがんでいる場合、あるいは粒子が凝集した状態の場合には、孔の形成方向が曲がりやすいということを見出し、粒子形態の影響を確認している。

第六章では、多結晶シリコン太陽電池の表面銀電極を触媒として用いて、溶液処理により簡便に、反射防止能を有する多孔質シリコン層を太陽電池表面に形成する方法についての研究成果をまとめている。

第七章では、論文全体の結論と触媒を用いたシリコンへの孔形成法の制御性向上と応用に関する今後の展望について記している。

以上のように、本研究は、金属微粒子の触媒作用によるシリコンへの孔形成について新規な現象を見出し、その現象を支配する要素を明らかにするとともに、その現象を応用して、太陽電池の高効率化技術の開発も行なっている。これらの研究成果は、学術的に高い意義があり、また、ウエットエッチングによるシリコンへの加工技術の新たな可能性を示した点で応用的意義も高いことから、博士（工学）の単位論文として価値のあるものと認める。