



Title	Development of chemical structure transferring process and formation of ultralow reflectance Si surfaces
Author(s)	福島, 隆史
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/51639
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【緒言】

太陽光を直接電気エネルギーに変換する太陽電池は Si 結晶系(単結晶、多結晶)、Si 薄膜系(アモルファス Si、微結晶 Si)及び化合物半導体系(GaAs、CuInGaSe、CdTe 系等)などがある。これらの太陽電池のうち太陽光エネルギーの変換効率が低いこと、低コストで量産が可能であること、原材料が普遍的に存在することなどを主な理由に現状では Si 結晶系太陽電池が主流を占めている。Si 結晶系太陽電池の理論的なエネルギー変換効率は約 28%とされているが、現在市販されている太陽電池のそれは単結晶 Si で 20%程度、多結晶 Si では 17%程度である。Si 結晶系太陽電池のエネルギー変換効率を向上するためには、①入射光の有効利用(反射率の低減)、②入射した太陽光により生成したキャリア(電子及び正孔)の再結合の低減が最も重要な課題である。そこで本研究では、簡便な化学的方法で表面の反射率を画期的に低減する方法の開発と同様に簡便な化学処理によるキャリアの再結合中心の低減を目指した。

【金属触媒作用による表面構造の転写と極低反射率 Si 表面の形成】

Si 単結晶にマットテキスチャ構造を形成しさらにその上に白金で覆った型を Si 基板上に密着し、HF+H₂O₂水溶液に浸漬すると Si 結晶表面は元のマットテキスチャの逆パターンが転写される。その反射率はマットテキスチャ面と同等かそれ以下に低下することを見出した。実用的な速さで低反射率な表面を得るためには上述のように基板全面への触媒となる金属の接触と常に薬液を供給することが重要である。そこで、薬液を含ませたスポンジ上にメッシュ状の触媒となる金属(Pt)を配置し、基板全面にスタンプのように押し付ける表面構造化学転写(Surface Structure Chemical Transfer : SSCT)法を開発した。SSCT 法ではきわめて短時間の処理でマットテキスチャ面より極めて低い反射率(10%以下)を示す表面が得られることを見出した。SSCT 法を施した Si ウエハが 10%以下の極低反射率を示すのはこの深さ方向に傾斜を有する Si ナノクリスタル層により屈折率が段階的に変化することによるものと断面 TEM 観察より推定した。さらに SSCT 法を太陽電池用アズスライス Si ウエハに適用すると少数キャリアのライフタイムが約 2 μs から 5~7 μs に改善されることを確認した。

【HCN 溶液による洗浄】

太陽電池の高効率化に重要な課題である生成したキャリアの再結合を低減するためには、①金属汚染の低減、②結晶欠陥やダンダリングボンドのバッシンペーションによる低減が重要である。Si 単結晶を用いた太陽電池セルの作成工程において工程毎に Si ウエハ表面の金属汚染の状況を全反射蛍光 X 線法(TXRF)で解析した。pH12 に調整した HCN 溶液で Si ウエハを洗浄することにより、Fe は~1×10¹² atoms/cm²、Ni は~1×10¹⁰ atoms/cm²まで除去することができ、Cu は検出限界である、~3×10⁹ atoms/cm²以下にまで除去できることを見出した。また、工程毎に少数キャリアのライフタイムを調べるとマットテキスチャ工程で減少するライフタイムが HCN 溶液で洗浄することで 31%~43%、それぞれ回復することを確認した。HCN 溶液による洗浄では、①金属汚染についてはシアノ錯体を形成し除去されるために汚染の再付着が無いこと、②CN⁻イオンによるバッシンペーション効果が期待されることを示した。

【結論】

- ・Pt で被覆したパターンを H₂O₂ + HF 溶液で Si 表面にパターン転写が可能なことを見出した。
- ・Si 表面への Pt メッシュによる実用的に十分な速度でパターン転写可能な方法(SSCT 法)を開発した。
- ・SSCT 法では Si 表面に深さ方向に傾斜を持つ Si ナノクリスタル層を形成することで 10%以下の極めて低い反射率を実現した。
- ・結晶 Si 太陽電池セルの作成プロセスで HCN 溶液による洗浄は、金属汚染の除去と欠陥等のバッシンペーションに極めて有効であり Si の少数キャリアのライフタイムを 30~40%改善することが可能であることを示した。

論文審査の結果の要旨

シリコン結晶系太陽電池の変換効率を向上するために、①入射光の有効利用(反射率の低減)、②太陽光により生成したキャリア(電子及び正孔)の再結合の低減が最も重要な課題である。本研究では、簡便な化学的方法で表面の反射率を画期的に低減する方法の開発と、同様に簡便な化学処理によるキ

【43】

氏 名 ふくしま たかし 福島 隆 史

博士の専攻分野の名称 博 士 (理学)

学 位 記 番 号 第 2 5 8 2 4 号

学 位 授 与 年 月 日 平成 25 年 3 月 25 日

学 位 授 与 の 要 件 学位規則第 4 条第 1 項該当
理学研究科化学専攻

学 位 論 文 名 Development of chemical structure transferring process and
formation of ultralow reflectance Si surfaces
(化学的転写法の開発と極低反射率を持つシリコン表面の創製)

論 文 審 査 委 員 (主査)
教 授 小林 光
(副査)
教 授 宗像 利明 教 授 松本 卓也

キャリアの再結合中心の消滅法を開発すると共に、それらのメカニズムを解明した。

【金属触媒作用による表面構造の転写と極低反射率 Si 表面の形成】

Si 単結晶にマットテキスチャ構造を形成しその上に白金で覆った型を Si 基板上に密着し、 $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ 水溶液に浸漬すると、Si 結晶表面には元のマットテキスチャ構造の逆パターンが転写され、その反射率がマットテキスチャ面と同等以下に低下することを見出した。しかし、薬液供給が律速となり、大面積シリコンウェーハの全面にパターン転写することは困難であった。この問題を解決するために、以下の新規の方法を開発した。薬液を含ませたスポンジとメッシュ状の触媒となる金属(Pt)を配置し、基板全面にスタンプのように押し付けて接触する表面構造化学転写(Surface Structure Chemical Transfer : SSCT)法を新たに開発した。SSCT 法では短時間(1 分程度)の処理で極めて低い反射率(10% 以下)を示す表面が得られることを確認した。SSCT 法を施した Si 表面が 10% 以下の極低反射率を示すのは、Pt 表面での H_2O_2 の分解で生成する正孔による電気化学反応で Si が不均一に溶解することによって、表面付近は空孔率が高く深さ方向に進むにつれ密になるナノクリスタル構造により、表面近傍の屈折率が空気に近く、それが深さと共に連続的に増加することによると結論した。

【欠陥消滅型半導体洗浄法によるシリコン表面の改質と結晶シリコン太陽電池の性能向上】

太陽電池の高効率化の実現には生成したキャリアの再結合を低減することが重要で、①金属汚染の低減、②シリコンダングリングボンド等の欠陥準位の消滅が必要である。Si 結晶系太陽電池セルの作製工程において工程毎に Si ウェーハ表面の金属汚染の状況を全反射蛍光 X 線法(TXRF)で解析し、pH12 に調整した HCN 溶液で Si ウェーハを洗浄することにより、Fe は $\sim 1 \times 10^{12}$ atoms/cm²、Ni は $\sim 1 \times 10^{10}$ atoms/cm² まで除去することができ、Cu は TXRF 法の検出限界である、 $\sim 3 \times 10^9$ atoms/cm² 以下にまで除去できることを見出した。また、工程毎に少数キャリアのライフタイムはマットテキスチャ工程で減少する少数キャリアのライフタイムが HCN 溶液で洗浄することで 31%～43%、それぞれ向上することを確認した。HCN 水溶液を用いた洗浄による少数キャリアのライフタイムの向上は、①金属汚染はシアノ錯体を形成し除去されるために金属の再付着が無いこと、②CN⁻イオンによるシリコンダングリングボンド等の欠陥準位の消滅効果によるものと結論した。

上記のように、太陽電池の基礎過程に関する本論文は博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。