

# 触媒を利用したシリコンのエッチングと 太陽電池製造工程への応用



技術解説

李佳龍\*, 池田 茂\*\*, 松村道雄\*\*\*

“ Chemical etching of Si by a catalytic reaction and its application  
to manufacturing of Si solar cells ”

Key Words : Si, solar cell, chemical reaction, catalyst

## 1. はじめに

世界的なエネルギー・環境問題に対する関心の高まりとともに、再生可能エネルギーである太陽光発電への期待が高まっている。それにつれて太陽電池の世界の生産規模は、2006年の時点で、年間約2.5GW(ピーク発電能力)にまで急成長し、そのモジュールの総面積は2千万m<sup>2</sup>にも達したとされている。停滞する世界経済の中で、太陽電池関連産業は大いに注目されている。ここ数年は、特にヨーロッパ諸国において、政策的に太陽光発電が急速に推進され

た。ヨーロッパ諸国に遅れをとった形の日本も、本年より太陽電池導入に対する補助金を復活させ、「太陽電池世界一」の座の奪還を目指そうとしている。米国も、オバマ政権誕生により、政策の舵取りが“Green”の方向に変更されようとしており、太陽光発電の導入・開発に拍車がかかることが予想される。

このような太陽電池ブームによって、ここ数年、世界的に結晶シリコンの供給が逼迫している。そのため、太陽電池用シリコンの生産設備の増産が図られるとともに、非結晶シリコン系の太陽電池の開発が進められてきた。非結晶シリコン系太陽電池として、特に期待されているものに、微結晶(アモルファス)シリコン、CIGS系太陽電池がある。これらの太陽電池は、薄膜太陽電池に分類され、省資源型太陽電池とされている。また、製造のための真空一貫プロセスの大規模化により、製造コストの低減が期待されている。これらのことは、地球規模の大規模発電を考えた場合、極めて大きな利点とすることが出来る。

しかし、太陽電池の評価基準としては、製造コストだけでなく、効率や信頼性(耐久性)も重要なポイントとなる。これらを総合的に判断すれば、結晶基板の供給体制が整えば、結晶シリコン太陽電池の優位性は簡単には崩れないとの予測もある。ちなみに、現在生産される太陽電池の90%以上は、結晶シリコン系であり、中でも、費用の安さから多結晶系が中心となっている。

結晶シリコン系太陽電池は、すでに長い実績があり、技術的に完成しているようにも見えるが、基板の薄膜化による低コスト・省資源化、表面反射率低下およびp/n接合形成法の改善による効率向上といった改良が、現在も着実に進められている。以下、化学の立場から、我々の行っている結晶シリコン太



\* Chia-Lung LEE

1979年1月生  
台湾国立成功大学資源工程研究所(博士前期課程)修了(2003年)  
現在、大阪大学大学院基礎工学研究科博士後期課程在学中 シリコン化学  
TEL : 06-6850-6698  
FAX : 06-6850-6699  
E-mail : chialunglee2002jp@yahoo.co.jp



\*\* Shigeru IKEDA

1971年7月生  
東京工業大学総合理工学研究科博士後期課程修了(1999年)  
現在、大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター 准教授 博士(理学) 触媒化学  
TEL : 06-6850-6696  
FAX : 06-6850-6699  
E-mail : sikedata@chem.es.osaka-u.ac.jp



\*\*\* Michio MATSUMURA

1949年10月生  
大阪大学基礎工学研究科博士後期課程中退(1976年)  
現在、大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター 教授 工学博士 材料物理化学  
TEL : 06-6850-6695  
FAX : 06-6850-6699  
E-mail : matsu@chem.es.osaka-u.ac.jp

陽電池に関する研究を紹介したい。

## 2. ウエットプロセスによる太陽電池用シリコンの表面処理と高効率化

結晶シリコン太陽電池の効率を向上させるための方策に、表面反射率の低減がある。もともとのシリコン平坦基板の反射率は、波長 400 ~ 1,100 nm の領域において、平均すると 40 % 程度と極めて高く、そのままでは反射による大きなロスを生じてしまう。光学部品のように、屈折率の異なる多層膜コーティングを施せば、反射率を低減させることは可能だが、太陽電池への応用においては、プロセスコストが問題となる。そこで、現状では、シリコン表面に凹凸形状を施し、かつ、窒化珪素膜、二酸化チタン膜などの単層コーティングを施す手法がとられている。凹凸構造を施した面は、光閉じ込め効果があり、テクスチャ面と呼ばれる。単結晶シリコンの場合には、(111)面化学的に安定であるため、化学処理によりこの面が露出しやすいことを利用して、テクスチャ面が得られている。具体的には、(100)面のシリコンウエハをアルカリ液に浸漬させることにより、図 1 に示したような、(111)面で構成されたピラミッド構造が形成される。この表面凹凸構造により、良好な光閉じ込め効果が達成されている。しかし、多結晶シリコンの場合、当然、表面にいろいろな結晶方位の結晶ドメインが露出しているため、この方法では、部分的なテクスチャ化はできても、ウエハ全体についての反射率を低下させることはできない。

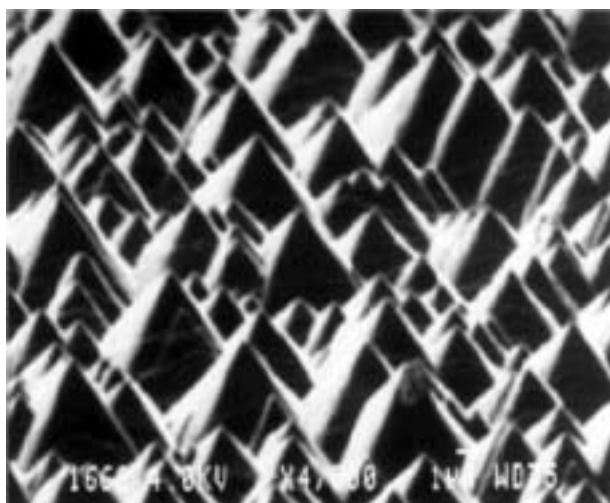


図 1 Si(100)のアルカリ処理によって得られるテクスチャ表面のSEM像

そこで、アルカリ液処理に代わる、いろいろな方法が提案されている。コスト的に有利なウエットプロセスとしては、酸プロセスがあるが、それによって得られる表面の反射率は十分低くはない。我々はこの問題を解決するため、以下のような金属触媒を用いた新たな方法を開発した[1]。

この方法の基本は、酸化剤を含むフッ酸溶液によるエッチング処理である。このとき、金属触媒をシリコン表面に付与しておくこと、その近傍で酸化・溶解反応が促進される。そのため、結晶面によらず、触媒の分布に応じて、どの表面にも凹凸構造を形成することが出来る。

具体的な処理は次のように行う。シリコン表面への銀微粒子を無電解メッキ。シリコン基板を、過塩素酸銀と水酸化ナトリウムを溶かした水溶液に室温で約 20 分間浸す。この処理によりシリコン表面に 30 から 100 nm 程度のサイズの銀粒子がランダムに析出する。銀粒子を触媒としたエッチング。フッ化水素酸と過酸化水素水の混合液を用いて数分間ウエットエッチングを行うと、銀をつけていない場合にはエッチングはほとんど進まないが、銀があると銀の触媒作用によってエッチングが進むシリコンに細孔が生じる。アルカリ処理。硝酸処理。銀粒子を溶解除去するために行う。

この一連の工程の中で、一番のポイントは、この工程である。この銀を触媒とするエッチング工程では、触媒の作用によって、銀の上で過酸化水素の還元反応が進行し、その分、シリコンから電子が引き抜かれる。その結果、シリコンが酸化され、フッ酸に溶解することになる。これが、銀を触媒とするテクスチャ構造の形成の基本反応である。このシリコンの溶解過程で、銀粒子はシリコンに沈み込むことになる(詳細は後述)。細孔形成とともに、表面付近にはステイン層(ナノメートルサイズの多孔質シリコン層)が形成される。このステイン層は高抵抗であるために、太陽電池の特性に悪影響を及ぼす。そこで、このアルカリ処理の工程によって、ステイン層を除去する。この時、シリコン内部に形成していた筒状細孔の壁もエッチングされて拡大し、反射率低下に適した大きさと形状の凹凸構造となる。以上の処理により形成されたテクスチャ構造のSEM像を図 2 に示した。多結晶の結晶粒によって露出面の結晶方位が異なるため、形成される凹凸形

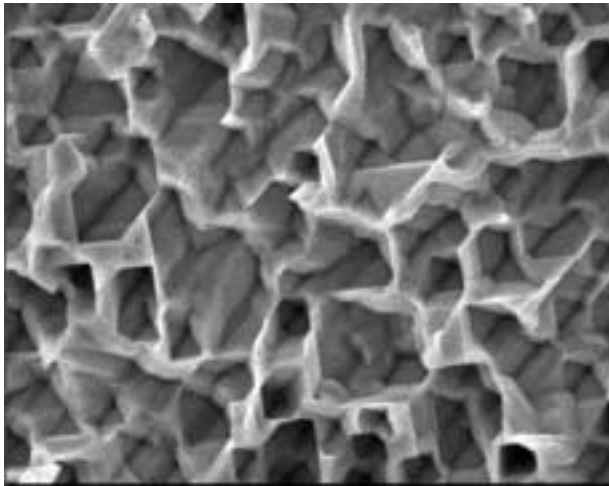


図2 銀微粒子触媒を用いたウェットプロセスによって多結晶シリコンに形成されたテクスチャ構造のSEM像

状にも違いが見られるが、表面全体に凹凸構造を形成することが出来る。また、その結果、アルカリテクスチャ化処理（従来法）を施したものとくらべ、反射率の低下が確認された。また、4 cm<sup>2</sup>の大きさの太陽電池素子による変換効率は、従来法（アルカリ処理）の15.2%から16.1%へと向上した。

銀などの貴金属粒子を用いたシリコンのエッチング過程は、基本的には、図3に示したように銀が触媒となってシリコンから過酸化水素への電子移動が起り、銀と接触した部分でシリコンの酸化と、溶解が起こっていると説明される。

最近、我々はこの方法をさらに発展させて、ポリマービーズの自己配列単分子膜をマスクにして、その間に触媒をつけるという方法で、規則的テクスチャ構造を形成することにも成功している。この方法で得られる表面は、ランダムな凹凸構造の表面よりも、さらに低い反射率を示す。

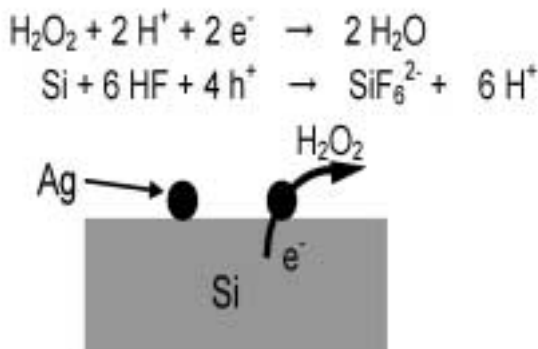


図3 銀粒子を触媒とするエッチングプロセスの模式図

これらの触媒を用いた新しい化学処理は、まだ実際の太陽電池の生産には使われていない。今後、広く用いられるようになり、太陽電池の効率向上に貢献することを期待している。

### 3. 金属触媒粒子によるシリコンへの細孔形成現象

銀粒子を触媒として用いたエッチング過程で、銀粒子がシリコン内部に沈み込むと記したが、これは、偶然に我々が見出した興味深い現象である。この現象について説明したい。

上記の銀粒子を触媒としたシリコンのテクスチャ化処理を、Si(100)ウエハについて長時間(30分)行ったところ、図4に示すように細孔が形成され、その先端には銀粒子が見られた[2,3]。このようなエッチング過程は、図3に示したように、銀が触媒となって、銀と接触した部分でシリコンの酸化と、溶解が起こっていると説明される。細孔形成は、この過程で、銀粒子とシリコンが接触を保ちながら進行していることを意味している。ここで面白いことに、銀の微粉末をフッ酸と過酸化水素の混合液に浸すと、すぐに溶解してしまう。これは、過酸化水素によって銀から電子が奪われるために、銀の電位がその溶解電位より正になったことによる。しかし、銀粒子がシリコンに付着している場合は、シリコンから銀に電子が補給されるために銀の溶解が防がれて、シリコンの酸化・溶解が起こることになる。このことから予想されるように、銀粒子を触媒とする

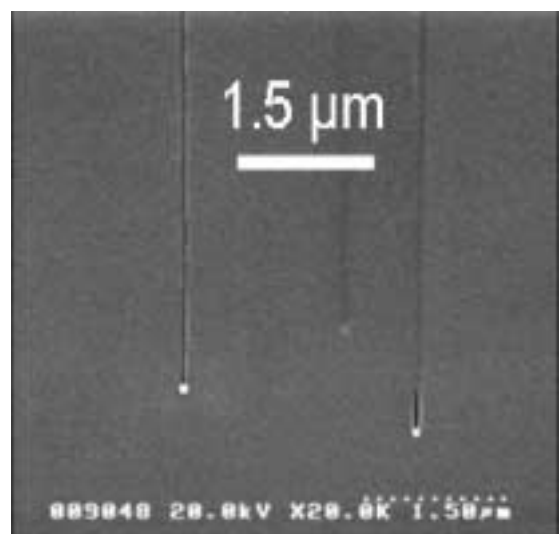


図4 銀微粒子を用いたウェットプロセス(30分)によりシリコン内に形成された細孔の断面SEM像

細孔形成（および図2のようなテクスチャ面の形成）には、銀の付着の仕方が重要であり、それらの形状の制御のためには銀粒子の担持条件の工夫が必要になる。図4に示したような直線的な細孔の底に存在する粒子を観察することにより、直線的な細孔を形成するためには真球状の粒子を用いることが重要であることが明らかになった。

銀の場合と同様な方法でシリコン上に白金粒子を担持させると、図5(a)に示すような小さな粒子から成る粒子がシリコン上に堆積した。この場合にもフッ酸・過酸化水素の混合液で処理すると、シリコン中に細孔が形成される。この場合の断面SEM写真からは、図5(b)のように螺旋状の細孔が形成されたことが分かり、白金粒子が螺旋的に回転しながらシリコン内部に沈み込んだことを示している[4]。また、細孔の壁面には、規則的な筋が観測されるが、これは白金粒子表面の凹凸構造を反映したものであ

ると考えられる。螺旋孔の形成は、白金粒子上の局所的な構造の違いにより、シリコンの酸化・溶解の速度に違いが生じ、それが回転運動を生み出していると考えられる。

#### 4. 触媒ワイヤによるシリコンのスライシング

結晶シリコン系太陽電池の製造においては、結晶インゴットから基板を切り出す（スライシング）工程が必要である。この工程は、研磨砥粒を用いたワイヤ切断加工が用いられているが、機械加工であるため、大きな切りしろ（カーフロス）が生じるとともに、多結晶のような割れやすい基板を200 $\mu\text{m}$ 以下の厚さに切り出すことが困難である。そのため、大きな材料の無駄が生じ、そのことがコストを引き上げる大きな原因となっている。

上記のように、貴金属と接触した部分でのみシリコンの溶解が起こることがわかったので、我々はワイヤ状の貴金属を接触させれば、シリコンのスライシングに応用できるのではないかと考えた。また、ワイヤを用いれば、電気化学的に電位を印加できることから、酸化剤の濃度変化の影響を受けずにすむという利点も期待される。

このような発想から、電気化学的なシリコンスライシングの研究にも取り組んでいる[5]。これまでに、基板を切り出すところには至っていないが、シリコンのインゴットに細い溝を形成することに成功している。溝形成の例を図6に示した。この結果より、次の二つの特徴を確認できた。極細の貴金属線を触媒として用いることにより50 $\mu\text{m}$ 程度の切

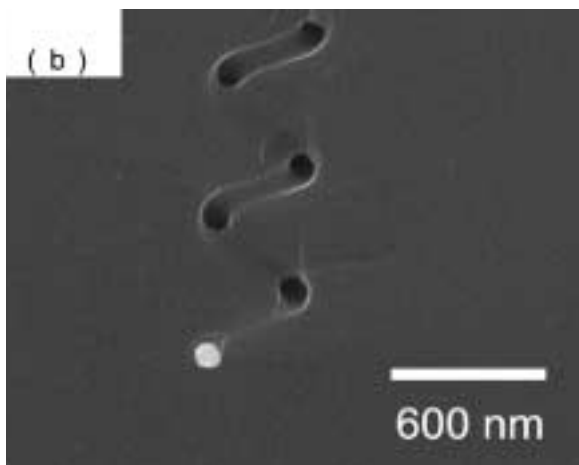
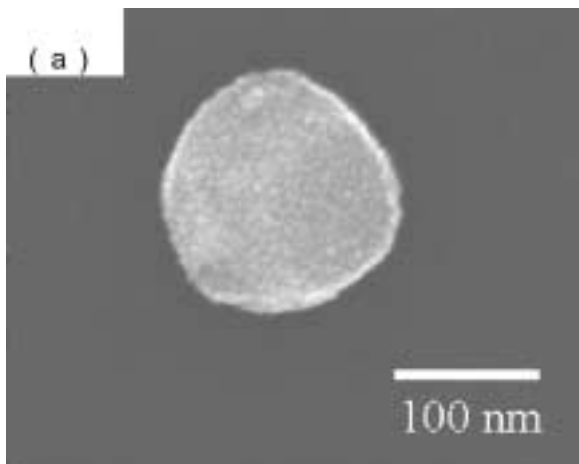


図5 (a)シリコン上に析出した白金粒子、  
(b)白金粒子の触媒作用によってシリコン内に形成された螺旋孔の断面SEM像

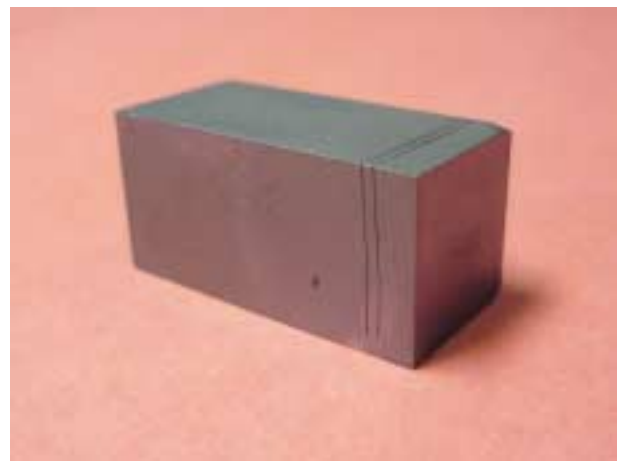


図6 2本のPtワイヤ(直径50 $\mu\text{m}$ )を利用してシリコンブロック内に電気化学的に形成された細溝(試料は1 $\times$ 1 $\times$ 2 $\text{cm}^3$ の多結晶シリコン)

りしる(カーフロス)でスライシングできる可能性がある。複数の触媒ワイヤを同時に使って、スライシングを実施することが可能である。

現状では溝形成速度は、0.4 ~ 0.6 mm/h程度であり、実用レベル(15 mm/h程度)と比べてかなり遅い。我々の方法で溝形成速度が遅い主な原因は、細溝内のエッチング溶液の交換速度が遅いことにある。現状は、液もワイヤも静置した状態で処理を行っており、この点を改良して、細孔内の液を交換できるようにすれば、高速化を実現できるのではないかと考え、その取り組みを開始したところである。

#### 5. おわりに

シリコン表面のテクスチャ技術の開発を目指して研究を進める中で、貴金属がシリコン内部に沈み込む予想外の現象を見出した。その発見は、我々にとっても、大きな驚きであった。この現象の太陽電池への応用のための研究として、上述のように、より高度なテクスチャ構造の形成、およびスライシング技術への応用へと発展させている。

触媒粒子およびワイヤによるシリコンの溶解現象は、太陽電池以外への応用もありそうである。シリコン中に形成される直線的な細孔に金属を充填することができれば、半導体内部の電気配線が可能になり、半導体素子の三次元実装に役立つと期待される。また、螺旋孔に金属を充填できれば、半導体素子内に電気コイルを組み込んだものとなり、新たな半導体デバイスへの応用も期待できる。他にも、いろい

ろな可能性がありそうである。

細孔形成の現象は、最近注目されている、各種金属・半導体材料のナノワイヤやナノコイル形成の逆過程と見ることができ、現象自体で興味深い。まだ詳細については、わかっていない部分も多く、基礎の面からも研究を進めているところである。

#### 謝辞

シリコンの触媒反応の基礎およびその応用研究は、科学研究費補助金(課題番号19310073および20035008)の支援を受けて行われている。シリコンスライシング研究は、NEDO「太陽光発電システム未来技術研究開発」からの支援を受けて行われている。

#### 引用文献

- 1 K. Tsujino, M. Matsumura, Y. Nishimoto, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **90**, 100 (2006).
- 2 K. Tsujino, M. Matsumura, *Adv. Mater.*, **17**, 1045 (2005).
- 3 C.-L. Lee, K. Tsujino, Y. Kanda, S. Ikeda, M. Matsumura, *J. Mater. Chem.*, **18**, 1015 (2008).
- 4 K. Tsujino, M. Matsumura, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, C193 (2005).
- 5 C.-L. Lee, Y. Kanda, T. Hirai, S. Ikeda, M. Matsumura, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, H134 (2009).

