

高効率太陽電池の開発 —シリコン基板洗浄の解析—

江田善昭・安部ゆかり・二宮信治
工業化学担当

Development of High-Efficiency Solar Cells —Pre-clean of Silicon wafers—

Yoshiaki EDA, Yukari ABE, and Shinji NINOMIYA
Industrial Chemistry Group

要 旨

テクスチャの生成メカニズムの解明のために、テクスチャ（マイクロピラミッド）の頂点のオージェ分析を試みた。その結果、他の部位と同じく頂点の主成分は Si, C, O であり、頂点に特有の元素は検出されなかった。表面の C 濃度と O 濃度は共に、頂点>側面の順だった。この傾向はマイクロマスクが有機物である可能性を示唆している。新基板洗浄法のヒントを得るため、3種類の有機溶媒による基板洗浄の洗浄効果について XPS により評価した。その結果、基板洗浄による C 除去率は、メタノール>溶媒 A>エタノールの順だった。

はじめに

化石燃料に代わる新エネルギーの開発は緊急の課題である。太陽光発電は、最も実現性の高い新エネルギーの一つとして期待されている。しかし太陽光発電には、効率が低い（単結晶型で 15 - 19 %）という問題点がある。太陽光発電の高効率化は、世界中の研究者がしのぎを削っているホットな研究課題である。

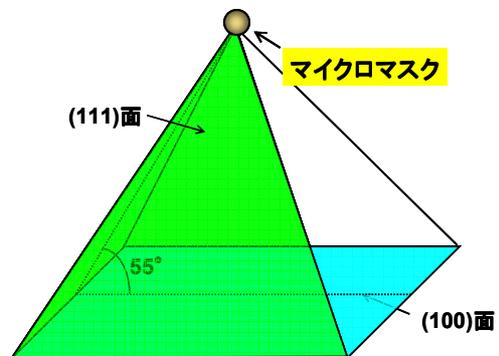
太陽光発電の低効率の原因の一つは「反射」である。シリコン結晶系太陽電池（単結晶・多結晶）の表面は平坦で入射光の約 1/3 を反射して（エネルギー変換しないで）周囲に発散してしまい、大きな損失（反射損失）を生じている。この反射損失を低減して太陽光発電を高効率化する技術は、「光閉じ込め技術」と呼ばれる。シリコン太陽電池では、表面をエッチング液で処理してマイクロの凹凸（テクスチャ）を形成することによる反射を抑制する技術が既に開発されている。

単結晶のシリコン基板を（例えばアルカリ溶液を使って）結晶異方性エッチング処理すると、平坦なエッチング面に所々ピラミッド形の構造体が形成される。この構造体は「マイクロピラミッド」と呼ばれる。マイクロピラミッドの構造を Scheme 1 に示す。

マイクロピラミッドの形成はエッチングの結晶異方性に起因する。例えば Si(100)面をアルカリ溶液でエッチングすると、通常エッチングは(100)面の垂直方向に進行する。結晶面によってエッチング速度が異なる（(100) >> (111)）ために、平坦なエッチング面（(100)）の所々に(111)面が「溶け残る」。溶け残った(111)面が形成する構

造体がマイクロピラミッドである。

テクスチャ処理は手法的には、浅い（ミクロンオーダー）ウェットエッチングである。テクスチャの最小単位は、マイクロピラミッドである。つまりテクスチャとはマイクロピラミッドの集合体である。



Scheme 1. マイクロピラミッドの構造

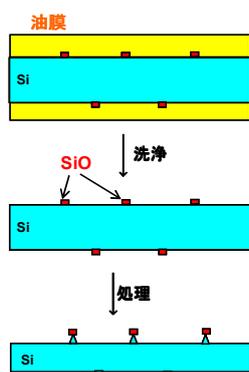


Fig. 1 テクスチャの電子顕微鏡像

質の高いテクスチャ構造を作るためには洗浄液による事前の基板洗浄が不可欠である。従来洗浄液としてある有機溶媒（以下、溶媒 A）が使用されているが、溶媒 A は引火性・揮発性の問題で現場では避けられている。基板洗浄無しのテクスチャリングは、不均一なテクスチャ（テクスチャ領域と平坦領域が共存）しか生み出さない。場合によってはエッチングが全く進行しない。

マイクロピラミッドの形成には、ピラミッドの頂点に「核」となる「マイクロマスク」が理論的には必須である。キーポイントにも関わらず、「マイクロマスク」の正体は未だ不明である。「マイクロマスク」の容疑者として、エッチング面に再付着したパーティクル、除去しきれなかった酸化膜、ウェーハ中の不純物原子、エッチング面に付着した水素ガス（気泡）などが考えられる。

以上の状況を整理して、筆者らは基板洗浄がテクスチャリングに及ぼす役割について脱脂説（Scheme 2）という仮説を立てた。



Scheme 2. 脱脂説

脱脂説

Si 基板表面は薄い油膜で覆われている。この油膜が保護膜となりシリコン表面の自然酸化を防止しているため、油膜の下のシリコン表面は純粋なシリコン単体（通常の表面は自然酸化膜）である。単体のシリコン表面は化学的活性が高いため、基板洗浄により油膜が除去されてシリコン表面が曝されると水分子や酸素分子と反応して（自然酸化）薄い不均一な酸化膜を形成する。シリコン酸化物はアルカリ溶液（エッチング液）に対して反応性が低いため、「マイクロマスク」として働く。

「溶媒 A を使わない洗浄工程の開発」は重要な課題である。本研究は、この重要課題の一端として、基板洗浄についての基礎的な解析を当センターが担当した。本研究では、下の2つの小課題について検討し、基板洗浄の原理へのアプローチを試みた。

課題（1）ピラミッド頂点の分析

課題（2）基板洗浄の評価

課題（3）テクスチャリング

課題(1)ピラミッド頂点の分析

1.1 序論

「マイクロマスク」の調査（具体的にはマイクロピラミッド頂点の表面分析）は、テクスチャ形成のメカニズムへのアプローチにとって大きな一歩になりうる。重要な課題であるにも関わらず、「マイクロマスク」に関する研究報告例はほとんど例がない。本研究ではオージェ分析により「マイクロマスク」への直接的なアプローチを試みた。

1.2 実験

オージェ分析（AES）は株式会社東レリサーチセンターに委託した。AES はアルバックファイの SAM-670 型オージェ電子分光装置により行われた。

検討した AES は頂点分析 1 3 点、側面分析 2 点、エリア分析（200 μ m 角）2 点の計 1 7 点である。

1.3 結果・考察

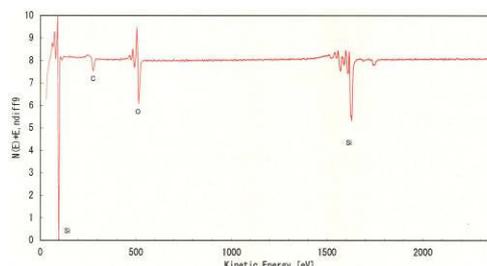


Fig. 2 ピラミッド頂点のオージェ電子スペクトル

Fig. 2 はマイクロピラミッド頂点のスペクトル例である。13 の頂点全てに検出された元素は Si, C, O の 3 元素であった。

Fig.3 はマイクロピラミッド頂点と側面の AES 分析結果である。C 濃度と O 濃度共に、頂点>側面であった。この結果は「マイクロマスク」が有機物である可能性を示唆している。

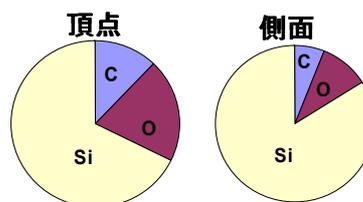


Fig. 3 ピラミッド頂点と側面の AES 分析結果の平均値

課題（2）基板洗浄液の評価

2.1 序論

基板洗浄は、基板を溶媒 A に浸しての洗浄であった。同じ操作を他のより安全な有機溶媒出行うことを検討した。洗浄の評価は洗浄前後の XPS 分析により行った。

2.2 実験

2.2.1 試薬

試薬は全て和光純薬の特級以上を用いた。溶媒としてメタノール、エタノールと溶媒 A を用いた。

溶媒 A として、前共同研究者（旧エス・イー・エス株式会社）が現場で使用していた溶媒 A と同じ銘柄の溶媒 A をそのまま用いた

シリコン基板として 125 mm 角の太陽電池用シリコン基板を 30mm 角に切断して用いた。

2.2.2 方法

【XPS 分析】

X 線光電子分光分析装置(XPS)としてサーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社の K-Alpha を用いた。

【基板洗浄】

それぞれの溶媒をビーカーに入れ、基板を浸して、洗浄射した。洗浄後ピンセットで基板を取り出し乾燥した。

2.3 結果・考察

Fig.4 に示すとおり、基板洗浄前後で表面組成を比較すると O の変化は小さいのに対して、C は洗浄後に大きく低下した。この低下量から求めた C の除去率を Fig.5 に示す。C の除去率はメタノール>溶媒 A>エタノールの順であった。マイクロマスクが有機物の可能性があるため、「高除去率=新洗浄法」とは断言できないが、検討の余地はあるかも知れない。

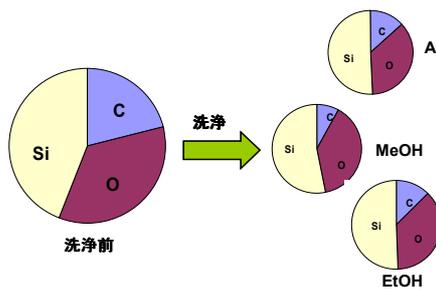


Fig.4 基板洗浄前後における表面組成の変化

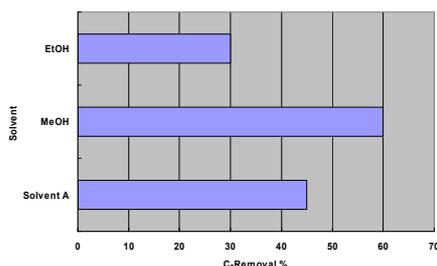


Fig. 5 基板洗浄における C 除去率

課題（3）テクスチャリング

3.1 序論

基板洗浄の評価にはテクスチャリングが不可欠である。特にテクスチャリングをラボスケールで再現することは重要な一里塚となり得る。本研究ではラボスケールのテクスチャリングを試みた。現場でのテクスチャリングの手順を可能な限り忠実にラボスケールで再現した。

3.2 実験

3.2.1 試薬

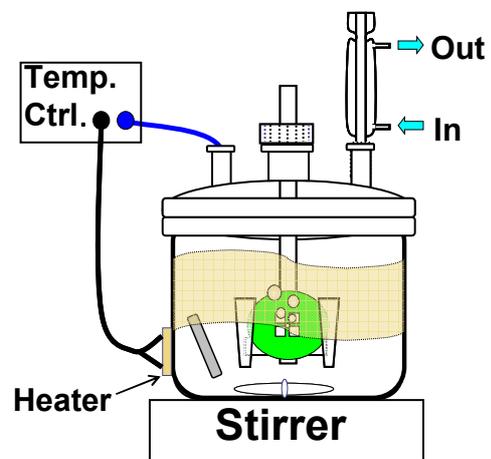
ソーダメージエッチング (SDE) 液として、NaOH 溶液を準備した。テクスチャリング (TEX) 液として NaOH-IPA (2-プロパノール) 系を準備した。基板洗浄には溶媒 A を用いた。シリコン基板として 125mm 角の太陽電池グレードをそのまま用いた。

3.2.2 操作

①基板洗浄、②SDE、③TEX、④乾燥の順に処理した。

3.2.3 エッチング

SDE, TEX 共に 5L スケールで行った。エッチング装置の構成を Scheme 3 に示す。エッチング槽としてガラス製のセパラブルフラスコを用いた。



Scheme 3 エッチング装置の構成

3.3 結果・考察

SDE, TEX 共に基板質量が低下して、エッチングの進行は確認できた。しかし、テクスチャの形成は確認できなかった。

3.4 まとめ

テクスチャリングのプロセスを再現した。しかしテクスチャは再現できなかった。スケールダウンの影響だと考えられる。

まとめ

表面分析による「マイクロマスク」の探索を試みた。
マイクロマスクは有機物の可能性が浮上した。

mL スケールの基板洗浄と表面分析により洗浄液を取捨する方法を提案した。

テクスチャリングのプロセスを再現した。しかしテクスチャは再現できなかった。スケールダウンの影響だと考えられる。