

報告番号	甲 第 13801 号
------	-------------

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 表面 Al 細線電極を用いた  
両面受光型 Si 太陽電池の作製と評価  
(Screen printed Aluminum fine line contacts for  
front side of bifacial Si solar cells)

氏 名 辻 孝輔

## 論 文 内 容 の 要 旨

本研究では、n 型 Si 基板を用いた両面受光型太陽電池における表面電極として、「Al ペーストのスクリーン印刷技術」と「パッシベーション膜の一部を露出させた Si とのポイントコンタクトの技術」を適用し、Al 電極形成による逆方向飽和電流密度の評価と実際の太陽電池セルデバイスの作製及び評価を行った。

第一章では既存の Si 系太陽電池の作製手法や電極として用いられる Al ペースト、将来期待される技術などの研究背景および、本研究の目的を述べた。太陽電池は昨今の電力需要、環境配慮への側面から再生可能エネルギーの中でも今後更なる拡大が予想される。2019 年、太陽電池市場の約 9 割を占める Si 系太陽電池は、p 型 Si 基板がその 8 割を賄っている。しかし、今後は p 型 Si 基板よりもライフタイムが長く、B-O 結合に由来する光劣化が起きないという点から、高変換効率で長期信頼性が期待できる n 型 Si 太陽電池の拡大が期待されている。International Technology Roadmap for Photovoltaics (ITRPV) によれば 2030 年には n 型 Si 太陽電池が市場の 40%にまで膨れ上がると予想されているが、現在その市場拡大の障害となっている一つがメタライゼーションコストである。主に n 型 Si 太陽電池はメタライゼーションとして Si 基板の p<sup>+</sup>層、n 層の両面に Ag ペーストを使用しているため、太陽電池セル製造の一枚当たりにかかるメタライゼーションコストが p 型 Si 太陽電池に対して高いという課題がある。この課題に対しては近年、n 型 Si 裏面に p<sup>+</sup>層となる B エミッターを設けることで、n 型 Si 太陽電池でも Al ペーストを用いて電極形成できるとの報告がある。しかしながら一方で、主流の表面 B エミッターに Al 電極が適用された事例はない。その理由としては、Ag ペーストに比べて電極幅が広く、受光面積が減ってしまうこと、ま

た、パッシベーション膜の一部をレーザー処理にて貫通させ、露出させた Si 開口部 ( $\phi$  30~50  $\mu\text{m}$ ) の Laser Contact Opening (LCO) と Al ペーストのスクリーン印刷細線部 (< 100  $\mu\text{m}$ ) との位置合わせの難易度が高いことが挙げられる。また、上記を解決したと仮定してもコンタクト部分における Al がドーピングされたエピタキシャル Si 層 ( $p^{++}$ 層) の形成による、電極接合界面の電子と正孔の再結合を防ぐ内部電界の効果の確認、および電極抵抗の影響調査が必要となる。

ここで、スクリーン印刷による Al ペーストの 100  $\mu\text{m}$  以下の細線印刷、LCO と Al 印刷のアライメント技術については、研究レベルにおいてペースト組成変更によるレオロジーの適正化とカメラ付き印刷機による位置合せにて、2018 年頃より達成できる目処が付いてきた。しかしながら、B エミッターにおいて、その Al 電極幅と LCO とのポイントコンタクトによって左右される内部電界の効果については未だ未解明であった。よって表面にジャンクションが構成されている太陽電池で Al のメタライゼーション技術を適用することができれば、Ag ペーストに対して大きくメタライゼーションコストを低減できることが示唆され、n 型 Si 太陽電池普及の 1 つのブレイクスルーとなる。

そこで本研究では B エミッターを有する Si 基板表面との外部電極に Al ペーストと LCO による電極形成技術を適用し、現行の Ag メタライゼーションからの置き換えでコスト低減の可能性を示すことを目的とした。特に後者の課題であったコンタクト部分における  $p^{++}$ 層の形成と電極抵抗に着目し、Al 電極の可能性を検討した。

具体的には、Al ペーストとパッシベーション膜中で一部露出された Si となる LCO での反応は、太陽電池作製工程特有の短時間焼成による焼成温度、Al マトリックス量、Al マトリックスと露出 Si の割合によって変化する。これにより、焼成後のコンタクト表面における欠陥等が太陽電池特性に及ぼす影響が変化する。そのため、本研究では Al-Si 合金層と  $p^{++}$ 層のコンタクトにおける欠陥等が影響する逆方向飽和電流密度に着目し、そのパラメータ変化における最適化と考察を行った。

第二章では太陽電池特性の評価技術、変換効率に影響を及ぼす電子と正孔の再結合メカニズムや逆方向飽和電流密度評価方法について述べた。また本実験に使用した測定装置について記述した。

第三章では純 Al ペースト組成の Al 電極の線幅及び LCO の露出 Si の間隔を変化させた際の逆方向飽和電流密度を評価した。その結果、100  $\mu\text{m}$  以下の細線 Al 電極のメタライゼーションには線上に連続した LCO (Line LCO) よりも、Dot 状に 80  $\mu\text{m}$  程度離れた LCO デザイン (Dot LCO) の方が逆方向飽和電流密度を下げられることが明らかになった。また、Line LCO にて逆方向飽和電流密度を低下させるには、現行の Passivated Emitter and Rear Cell (PERC) bifacial と同様に Al 電極幅が 120  $\mu\text{m}$  以上でないと 500  $\text{fA}/\text{cm}^2$  まで減少しないことを明らかにした。これは電極幅減少に伴う Al-Si 合金層と  $p^{++}$ 層の不均一な凹凸のコンタクト表面に起因すると示唆された。

加えて、この逆方向飽和電流密度の妥当性検証のためにセルデバイスでの太陽電池特性

を評価した結果、Dot LCO にて開放電圧 ( $V_{oc}$ ) の増大が確認され、その有効性について実証することができた。しかし、抵抗成分が影響する曲線因子 ( $FF$ ) では電極抵抗値の低い Line LCO の方が高い値を示し、現行の Ag ペーストでのメタライゼーションに対してはいずれの Al メタライゼーションにおいても、短絡電流密度 ( $J_{sc}$ )、 $FF$ が低い結果となった。このことから Al 細線メタライゼーションの太陽電池デバイスへの適用には  $J_{sc}$ 、 $V_{oc}$ 、 $FF$ 全てのパラメータの向上が課題となることがわかった。

この課題に対し、 $V_{oc}$ 、 $FF$ の向上としてパッシベーション膜残存率の向上、すなわち、Dot 間隔を 80  $\mu\text{m}$  以上に広げるアプローチを検討した。その結果、LCO 比率が減少することで Al 電極への Si 拡散量が減少し、電極抵抗低減の一つの有用な方策となることを確認した。一方でコンタクト部分の  $p^{++}$ 層の形成については逆方向飽和電流密度が上昇し、悪化してしまうことがわかった。これは Al-Si 合金層中での空隙の発生や、 $p^{++}$ の厚み減少による表面再結合速度が増大した影響だと考えられる。

そこで第四章ではパッシベーション膜残存率を高めつつ、良好な Al- $p^{++}$ 層を形成させるため、Al ペースト中への Si 添加に着目した。先行研究では PERC 型太陽電池の Al-Si 合金層における空隙抑制の検討として、Al と Si の拡散が論じられており、焼成時に熔融する Si が Al マトリックス中に拡散するときの Si 量と拡散駆動力を緩和させることが、冷却過程における Al- $p^{++}$ 層の形成に寄与することが報告されている。その手法としては LCO の間隔を狭めること、Al ペーストの塗布量減、焼成時の昇温速度の減速にて、電極マトリックス中への Si の拡散を十分に促進させることが報告されている。しかし、いずれの手法も高変換効率達成には課題が存在するため、本検討では実際のセルデバイス特性向上に有効と考えられるペーストへの Si 添加を試みた。具体的には Al ペーストの Si 濃度を亜共晶の範囲にて 4 段階変化させ、LCO パターン、印刷電極幅の変化と共に、電極抵抗、逆方向飽和電流密度、反応した Al-Si 合金層、Al- $p^{++}$ 層の厚みへの影響を評価した。

その結果、第三章と同様に Si を添加した Al ペーストにおいても LCO Dot にて逆ピラミッド型をした Al-Si 合金層が確認され、Si 無添加ペーストに比べて、Dot LCO での LCO の反応コンタクト部での空隙の抑制と厚い  $p^{++}$ 層の存在を確認できた。また、電極抵抗も LCO の間隔を拡大しておくことで、電極マトリックス中への Si の拡散が抑制され、大きな抵抗増大が生じないことが確認された。これにより逆方向飽和電流密度の低減と電極抵抗の改善が示唆された。よって Al ペースト中に Si を含有しておくことは、細線電極においても焼成時に基板 Si が熔融・拡散されることの抑制につながり、LCO 部分での  $p^{++}$ 層と Al-Si 合金層の形成に有用な手段であることが確認できた。特にデバイスとしての表面全体の逆方向飽和電流密度を低減しつつ、電極抵抗を低減させられる組合せとして Dot 間距離を 300  $\mu\text{m}$  まで拡張し、Si をペースト中に含有させておくことが有効であることがわかった。実際の太陽電池デバイスにおける妥当性評価においても、Al-Si ペーストの電極幅 70  $\mu\text{m}$  にて Ag ペーストと同等レベルの 20.3%の変換効率を達成することができた。今後は  $J_{sc}$  向上として受光面積の改善が必要なため、更なる細線印刷(50  $\mu\text{m}$  以下)と電極本数増大による  $FF$

の向上が必要だと考えられる。

第五章では焼成中の各種パラメータが電極層に及ぼす Al、Si の相互拡散の変化について明らかにするため、実際に溶融した Si 量から影響される Al-Si 合金層、Al-p<sup>++</sup>層の厚み、電極抵抗について着目し、解析を試みた。また Si 基板の反応界面について考察した。

焼成後の Si 基板を HCl エッチングし、ピット観察をすることで実際に少なくとも Si が溶融された量を逆算した結果、LCO の間隔が 80~140  $\mu\text{m}$  時に特に溶融された Si は極大を迎え、連続していない逆ピラミッドの Al-Si 合金層を形成している場合は拡散された Si 量が減ることによって電極抵抗が下がる傾向と概ね一致していることがわかった。また、ピーク焼成温度時には Si を含有している Al ペーストはペースト中から持ち込まれる Si 量によって共晶点以上の濃度の Si 割合に達するが、Si 無添加や Si 量が低いペーストにおいては 12.6 wt%以上の Si が存在しておらず、p<sup>++</sup>層を生成し難いことがモデリングできた。これは、実際の p<sup>++</sup>層測定結果との比較においても、LCO の間隔や Si 濃度の影響による厚み変化と同等の傾向が得られた。しかしながら、一部ではモデリング値と実測定値との乖離が 2  $\mu\text{m}$  ほど顕在し、Al 焼結層中内での相変態の影響が考えられ、今後の評価には観察対象数の拡大が必要であることが示唆された。

また、逆ピラミッド状に形成された Al-Si 合金層は焼成時に{111}面に添って Si の溶融が進み、冷却過程にて{111}にてエピタキシャル成長することで Al ドーピング層が形成されることが確認できた。そして、その大きさは上部の Al 焼結層の有無に関わらず、Dot LCO の間隔に影響しており、一部では Al 電極幅よりも広く拡大した逆ピラミッド状の合金層が Al 電極下で確認でき、その形成には{111}の反応面における Si の溶解量と LCO の距離が大きく関係していることがわかった。一方で焼成過程においてポイントコンタクト部の反応エリア拡大に伴い、隣接する Al-Si 合金の液相同士が接点を持ち干渉する LCO の場合は、幅方向への反応が進み難く、管上や球状の重なり合ったドーム型の合金層を形成し、p<sup>++</sup>層と不均一な反応面が生成された。これはポイント間が接することで液相同士が繋がり、Al と Si が等方向に移動可能になることによって、液相と固相の反応が界面の表面エネルギーを低下させる方向に進むため、電極幅方向の反応が抑制された結果だと示唆できる。

以上の結果より、本研究では、B エミッターを有する n 型 Si 基板への Al 高細線メタライゼーションの導入をペースト組成、LCO デザインも含めて初めて検討し、今後のコスト低下と高変換効率の期待が高まる太陽電池として基板表面への Al 電極適用の可能性を示すことができた。

第六章では結論として本論文の総括を述べた。