

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

辻 孝輔

Contents

本研究概要

第1章 研究背景.....	1
1-1 世界のエネルギー事情	1
1-2 太陽光発電の現状.....	2
1-3 シリコン太陽電池セル構造と発電原理.....	3
1-4 結晶系 Si 太陽電池作製プロセス	4
1-5 スクリーン印刷による Si ウェハへのメタライゼーション技術.....	5
1-5-1 スクリーン印刷技術.....	6
1-5-2 スクリーン印刷用 Al ペースト	8
1-5-3 焼成過程における Al-Si 合金層及び p ⁺ 層の形成過程	10
1-6 近年の結晶系 Si 太陽電池の動向	14
1-6-1 PERC Local point Contact	15
1-6-2 レーザー処理による LCO 形成.....	16
1-6-3 PERC bifacial.....	18
1-6-4 n-type Local point contact.....	20
1-7 本研究の目的とアウトライン	21
第1章 参考文献	23
第2章 太陽電池セルの特性評価技術.....	25
2-1 太陽電池の特性評価.....	25
2-1-1 <i>I-V</i> 特性評価.....	25
2-3 少数キャリア寿命	28
2-3-1 放射再結合	32
2-3-2 オージェ再結合	33
2-3-3 バルク再結合.....	34
2-3-4 エミッター再結合	34
2-3-5 表面再結合	34
2-4 QSSPC 法.....	35
2-5 PL イメージング	36
2-6 PL イメージングと QSSPC によってキャリブレーションされた <i>iV_{oc}</i> イメージング.....	36
2-7 メタライゼーション逆方向飽和電流密度 (<i>J_{0 met}</i>) の算出	37
2-8 共焦点レーザー顕微鏡(LSM:Laser Scanning Microscope).....	38
2-9 走査型電子顕微鏡(SEM:Scanning Electron Microscope)	38
第3章 n 型 Si 太陽電池 B エミッターへの Al 細線電極幅の影響	40

3-1	はじめに	40
3-2	評価方法	41
3-2-1	評価基版	41
3-3	種類の LCO パターンにおける Al 電極幅の逆方向飽和電流密度への影響	43
3-3-1	レーザー処理と Al 印刷パターン	43
3-3-2	Metal contact fraction	44
3-3-3	Calibrated iV_{oc} イメージと $J_{0\text{met}}$	48
3-3-4	Al-Si 合金層の断面観察	50
3-3-5	IVセル評価	53
3-4	Al 細線電極における LCO Dot pitch が及ぼす逆方向飽和電流密度への影響の変化	57
3-5	まとめ	63
3-6	第3章 参考文献	64
第4章	ポイントコンタクトにおける Al 細線電極用ペースト組成の最適化	65
4-1	はじめに	65
4-3	Al-Si 細線電極の LCO Dot 間距離の変化に伴う $J_{0\text{met}}$ の変化	69
4-3-1	実験条件	69
4-3-2	電極抵抗の変化	70
4-3-3	Metal contact fraction	70
4-3-4	J_0 メタライゼーション評価結果	73
4-3-5	Al-Si 合金層の断面観察	74
4-4	ペースト組成と LCO の最適化による Al-Si 電極太陽電池の作製と評価	79
4-4-1	エミッター濃度と Lifetime	79
4-4-2	太陽電池作製	80
4-4-3	IV特性結果	82
4-5	まとめ	84
4-6	第4章 参考文献	85
第5章	ポイントコンタクトにおける Al、Si 相互拡散メカニズム	87
5-1	はじめに	87
5-2	焼成温度と溶融 Si	87
5-3	試験方法	88
5-4	溶融 Si と Al 焼結層中への Si 拡散、及び p^{++} 層の形成	90
5-4	電極抵抗	91
5-7	まとめ	96
第5章	参考文献	97
第6章	結論	98

研究業績リスト	101
謝辞.....	102

本研究概要

本研究では、今後の電力需要や環境側面から拡大が予想される再生可能エネルギー源の太陽電池について、**n**型 **Si** を用いた両面受光太陽電池における **Al** 電極メタライゼーションの可能性を追求し、実際のセルデバイスまでデモンストレーション行った研究結果である。

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割を賅っているが、今後は高変換効率で長期信頼性が期待できる **n**型太陽電池セルの拡大が予想される。しかしながら、その市場拡大にはメタライゼーションとして **Ag** を使用しているため、発電できるワット当たりにかかるメタライゼーションコストが **p**型に対して高い課題がある。この課題に対しては裏面にエミッターを設けることで、**n**型太陽電池でも **Al** ペーストで電極形成できる報告があるが、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。その障害となっているのが、**Al** ペーストの細線印刷とアライメント、コンタクト部分における **Al** が **doping** された **Si** 層の形成、電極抵抗である。

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となる **Ag** メタライゼーションに対して **Al** ペーストとパッシベーション膜をレーザーにて一部 **Si** を露出させた開口部である **Laser Contact Opening (LCO)**^{*1-6,2} による電極形成技術で置き換え、コスト低減の指針とすることを目的とした。特に後者の課題であったコンタクト部分における **Al** が **doping** された **Si** 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 **Al** が拡散した再結晶 **Si** のコンタクトにおける欠陥が評価可能な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。

一連の研究結果から、**Al** ペーストの **Si** 組成を変化させ、**LCO** デザインを最適化することで逆方向飽和電流密度を減少でき、電極抵抗の上昇も抑制できることがわかった。そしてその妥当性としての実デバイス評価でも、表面に **Al** 細線電極を用いた **n**型 **Si** 太陽電池の作製に成功し、**Ag** メタライゼーションと同等の変換効率を示すことができた。また、学理的には **Al, Si** の相互拡散モデル、ポイントコンタクトにおける焼成過程での反応メカニズムを検討し、今後の太陽電池における **Al** メタライゼーションの可能性を広げることができたと考える。

第1章 研究背景

1-1 世界のエネルギー事情

国際エネルギー機関（IEA）が発表した2020年の国際エネルギー情勢に関する分析と政策提言では、新型コロナウイルスによる例外的なパンデミックがエネルギー源に与えた影響と今後10年の予想トレンド、クリーンエネルギーへの転換予想が報告されている。

2020年は全世界的なロックダウンによる経済活動の停滞で、皮肉にも対前年比でエネルギー需要5%減、CO₂排出量7%減、エネルギー関連の投資18%減となり、政策以上にCO₂排出量を減らす結果となった。実際にはこのエネルギー需要の低下を受けたのはエネルギー源によって異なる。石油で8%、石炭で7%、天然ガス3%低下だった一方、再生可能エネルギーの需要は1%増大した。これにより全世界のCO₂排出量は10年前の2.4 Gtにまで低下し、対前年比では1945年以来の落ち込みであった。しかし、本来は経済発展を維持しつつも、抜本的改革による、生産活動におけるCO₂排出量低減の枠組み構築が必要であり、SDGsの持続可能なクリーンエネルギーの推奨やZero Emissionなどが提唱されている。その一躍を担うと期待されているエネルギー源が上記の再生可能エネルギーである。

中でも図1.1に示すように今後の各エネルギー源の導入量が拡大すると予想されるのが太陽光発電である。これは太陽電池メーカーによる大量生産と技術革新、政府の支援策により、太陽光発電は導入したほとんどの国で石炭やガスによる火力発電よりも安価に提供できるエネルギー源となってきたことに由来すると考えられる。よって電力発電の乏しかった発展途上国等でもCO₂排出量を抑えた電力源として今後益々と需要拡大が期待される。

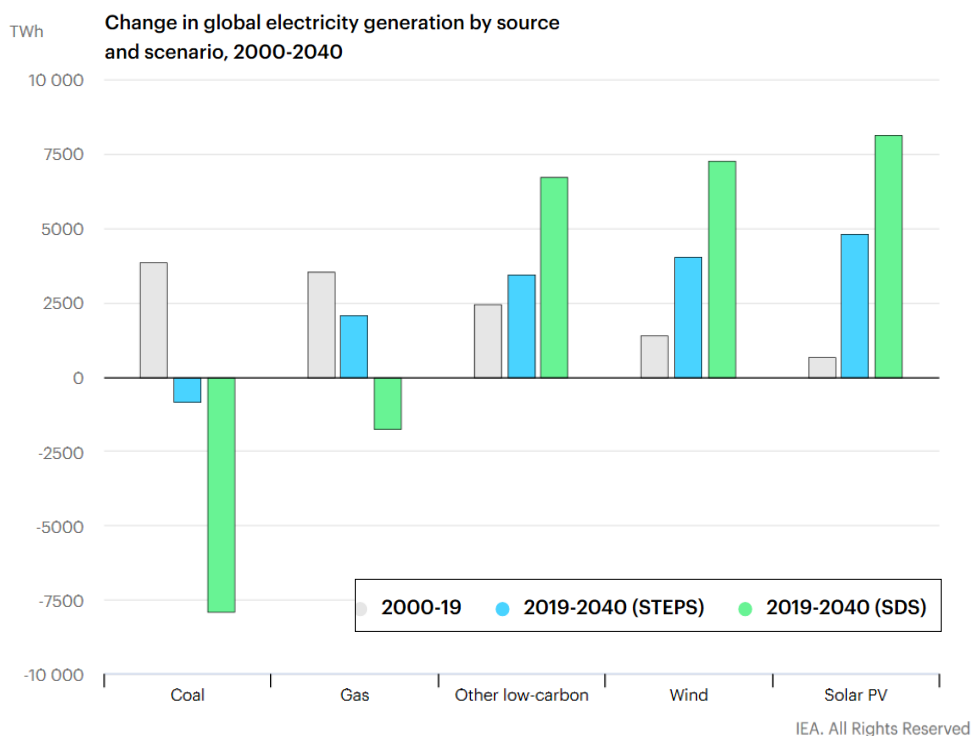


図 1.1 各エネルギー源における今後の発電量予想[1]

1-2 太陽光発電の現状

太陽光発電は、太陽の光が持つエネルギーを電気に変えることで発電するため、太陽光が降り注ぐ限り半永久的に利用可能であり、地域偏在性が無いエネルギーである。世界の代表的な自然エネルギー政策ネットワーク組織である REN21 の 2020 年報告書の図 1.2 によると、2019 年に世界で導入された自然エネルギーの内、太陽光発電が約 115 GW と全体の 57% を占め、今後も世界的な導入量は増えていくと予測されている。また、表 1.1 にて示すとおり、2018 年の導入量を地域別に見ると、中国が 45 GW と全体のおよそ半分を占め、次いでインド、米国が 10 GW を超える量となっており、累積導入量で見ても、中国が 176 GW と 2 位の米国 62 GW に対して 2 倍以上の導入量となっている[3]。

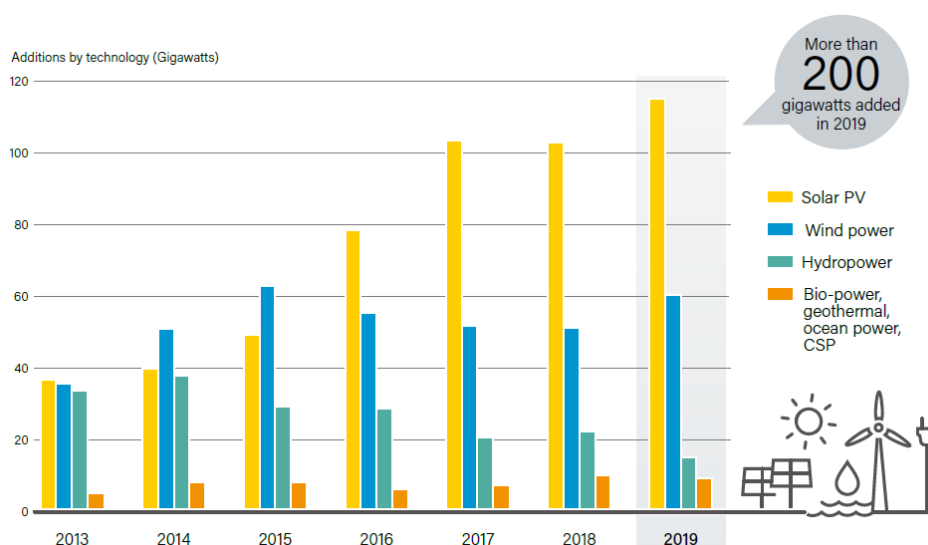


図 1.2 世界の自然エネルギー導入量推移 [2]

表 1.1 太陽光発電国別導入量 [3]

年間導入量			累積導入量		
	国名	年間導入量		国名	累積導入量
1位	中国	45.0GW	1位	中国	176.1GW
2位	インド	10.8GW	2位	米国	62.2GW
3位	米国	10.6GW	3位	日本	56.0GW
4位	日本	6.5GW	4位	ドイツ	45.4GW
5位	オーストラリア	3.8GW	5位	インド	32.9GW
6位	ドイツ	3.0GW	6位	イタリア	20.1GW
7位	メキシコ	2.7GW	7位	英国	13.0GW
8位	韓国	2.0GW	8位	オーストラリア	11.3GW
9位	トルコ	1.6GW	9位	フランス	9.0GW
10位	オランダ	1.3GW	10位	韓国	7.9GW

1-3 シリコン太陽電池セル構造と発電原理

近年、最も普及している太陽電池は結晶 Si 系太陽電池セルである。このセルは市場の 95% を占めており、クラーク指数の高い Si は豊富な原料でありながら、太陽光のエネルギー波長域と Si のバンドギャップ 1.12 eV が吸収波長と重なるため、原料資源の豊富さとエネルギー効率的に適した材料であることから、Si 系太陽電池の大量生産と市場への普及を促進している。以下にその構造と発電原理を示す[4]。

p 型半導体と n 型半導体を接合させると、接合部付近ではそれぞれの多数キャリアである電子と正孔が相手の領域に拡散し空乏層が生じ、空間電荷層を形成する。半導体に光を照射すると、その価電子帯にいる電子はエネルギーを受け取り伝導帯に励起され、伝導電子となり電流を流すキャリアになる。同時に電子の抜けた箇所は正孔となり、これも電流を流すキャリアになる。空乏層内で生成されたキャリアは空間電荷によって発生した電界により、電子は n 型半導体に、正孔は p 型半導体に引き寄せられる。その結果、n 型半導体は電子によって負電圧が、p 型半導体に正孔によって正電圧が現れ、p 型半導体と n 型半導体の間に起電圧が発生する。この現象を利用した素子が太陽電池である。光照射時の太陽電池のエネルギーバンド図 1.3 に示す。ここで●は電子、○は正孔、 V_D は内蔵電位、 V_{ph} は光起電力である。

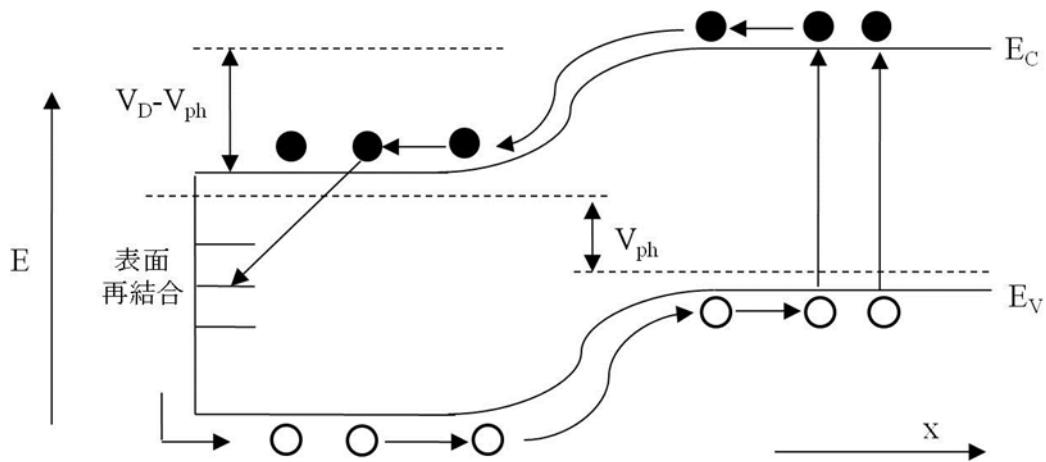


図 1.3 光照射時の太陽電池のエネルギーバンド図

次に図 1.4 に光照射時の一般手的な p 型太陽電池断面を示す。ここで L_p 、 L_n は n⁺層、p⁺層のそれぞれの少数キャリアとなる正孔、電子の拡散長、 W は pn⁺接合によって形成された空乏層幅とする。太陽電池の発電原理を拡散長から考えると、基板が光吸収し、n⁺、p 層で生成されたそれぞれの少数キャリアが多数キャリアと再結合せずに空乏層へ達することで電流として寄与できる。

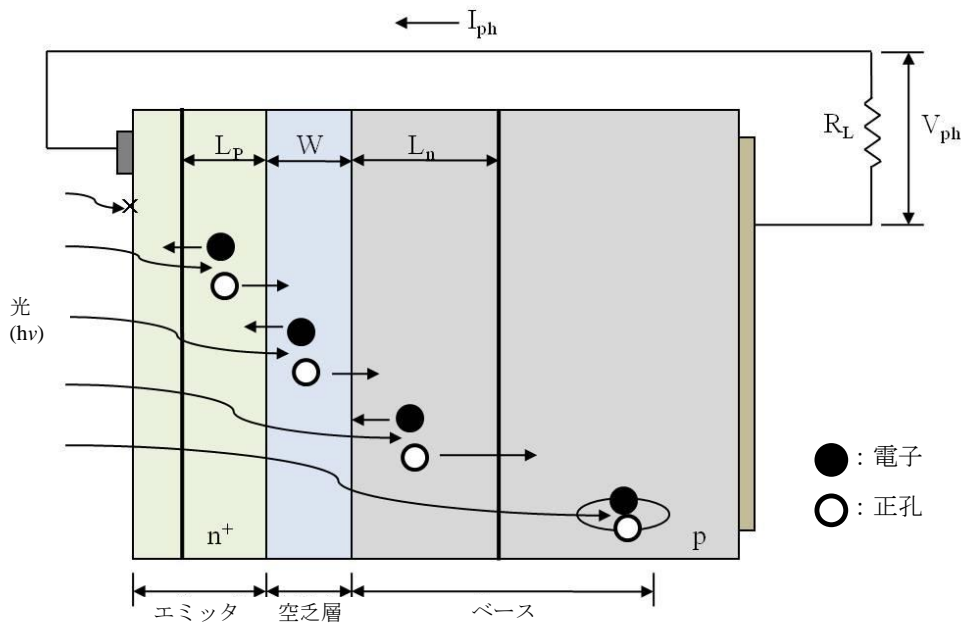


図 1.4 光照射時の p 型太陽電池断面

p 型 Si 太陽電池の場合、内蔵電位と光の吸収の関係から、光が入射する表面の n^+ 層は、厚みを薄く、濃いドーパント濃度にて構成される。そのため、多数のドナーが含まれる L_p は短く、光吸収のほとんどは p 層にて行う。よって図 1.4 の空乏層端から L_n の範囲内で光により生成された電子と正孔の対のうち、少数キャリアである電子は左側に拡散し、空乏層に達した後、空乏層内の電界で n^+ 層側に移動し光電流となる。一方、 L_n より離れたところで光により生成された電子と正孔の対の電子は、空乏層に達するまでに多数キャリアである正孔と再結合する確率が高く、消滅してしまうため、大きく光電流には寄与しない。

1-4 結晶系 Si 太陽電池作製プロセス

太陽電池用結晶 Si 基板には、主として単結晶 Si、多結晶 Si(キャスト Si)の 2 種類が用いられ、Si 原料工程、基板作製工程の 2 つに大別されるが、今回はチョクラルスキー法による単結晶 Si インゴットを用いた太陽電池の研究となるので、その後工程について製造プロセスを図 1.6 に示す。

カットされた p or n 型の Si ウェハは切断面の洗浄、表面のテクスチャエッチング、リンやボロン拡散による pn 接合の形成、 SiN_x 反射防止膜の形成を行い、メタライゼーション前の Si 基板を得る。その後、メタライゼーション工程では電極形成のため、裏面では Ag ペーストによる裏面パッド電極、Al ペーストによる p+層と電極、表面は Ag ペーストによる表面電極をスクリーン印刷によって行い、同時焼成によって電極が形成され、太陽電池セルが完成する。

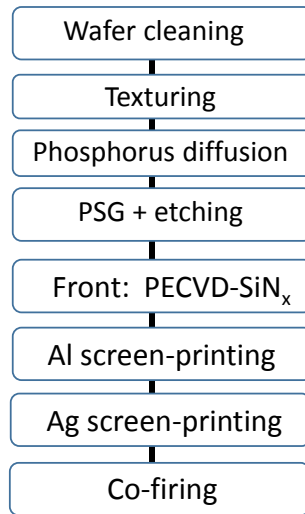


図 1.5 p 型太陽電池のセル作製工程

メタライゼーション前の Si 基板作製プロセスについて下記に具体的に説明する。

まずはカットされたウェハ面の洗浄と、テクスチャ形成を目的にアルカリエッチング、及び、ピラニア洗浄を実施する。このテクスチャ構造を形成することでウェハ表面に入射した光が透過・反射を繰り返し、ウェハ表面での入射光反射のロスを抑制する。

続いて、pn 接合を行うため、p 型 Si ウェハでは n⁺層を形成するため、POCl₃によるリン拡散を、n 型 Si ウェハでは p⁺層を形成するために BBr₃を用いてボロン拡散が行われる。ドーパントの拡散には熱拡散が 800℃以上で利用されるため、各ドーパントによって加熱後の Si ウェハ表面にはリン酸系ガラス PSG、及びホウ酸系ガラス BSG が形成され、フッ酸処理にてガラス膜の溶解除去を行う。

その後、ウェハ表面における光の反射をさらに抑えるため、空気と Si ウェハの中間の屈折率を有する Si 窒化膜(SiN_x)を反射防止膜(ARC)として形成する。また同時に、Si ウェハでは光キャリアの再結合中心となるダングリングボンド(未結合手)や結晶欠陥などが変換効率低減の要因となるため、これらを不活性化させるパッシベーション膜が形成される。パッシベーション膜にはシリコン酸化膜(SiO₂)や酸化アルミニウム膜(Al₂O₃)が用いられ、反射防止膜との二重構造が可能である。

一般的にはプラズマ化学気相成長(PECVD)法を用いた水素化シリコン窒化膜(SiN_x:H)は反射防止の効果に加え、膜中に含まれる水素によってダングリングボンドが終端されるパッシベーション効果も持つ。

1-5 スクリーン印刷による Si ウェハへのメタライゼーション技術

セル化最終工程となる電極形成には、太陽光により発生した電子・正孔をロスなく外部に取り出すことが求められる。その電極形成工程には、電極自体の抵抗低減のために必要な厚膜印刷でき、材料ロスが少なく、量産性に優れているスクリーン印刷法が採用されて

いる。その後、印刷された電極材料を高温で短時間焼成することで、太陽電池の電極が形成される。

1-5-1 スクリーン印刷技術

スクリーン印刷技術は簡単な工法でありながら、他の印刷法に比べて多様なペーストに対応でき、非印刷体に制限が少ないこと、厚膜印刷も可能なことから、汎用性の広さが特徴である。また、基板上に毎回一定量のペーストを均一に塗布することができ、一枚当たり数秒で塗布することができるため、設備投資やランニングコストも大幅に削減できることから、昨今エレクトロニクスデバイス産業でも広く適用されている。特にデザインに応じてスクリーン版を作製し、スクリーン版を変えることで各種のパターン印刷や印刷状態、膜厚を変化させることができるため、太陽電池産業においても電極材の印刷工程として一般的に利用されている。

図 1.6 に各スクリーン印刷工程のステップを示す。スクリーン印刷は基板とスクリーン版の間に隙間を作って印刷される。粘断物質となるスクリーン印刷用のペーストは、基板とスクリーン版が設置しない状態で、版の開口部にスクレppa（インク返し）にコートされ、その充填されたペーストをスキージ（へら）で基板方向に力を加えながら、ローリングさせて、基板と接した開口部よりペーストを落としこむ。基板とスクリーン版が離れる際に、基板とペーストの接着力により、ペーストが基板に転写することでペースト材料を基板表面に塗布できる[5]。印刷物の評価には塗布量や印刷形状、膜厚にて判断され、特に太陽電池の Ag 表面電極では、受光面積が減少しないように高アスペクト比で細線可能な印刷性が求められ、スクリーン印刷機、スクリーン版、ペーストの最適な組合せが求められる。

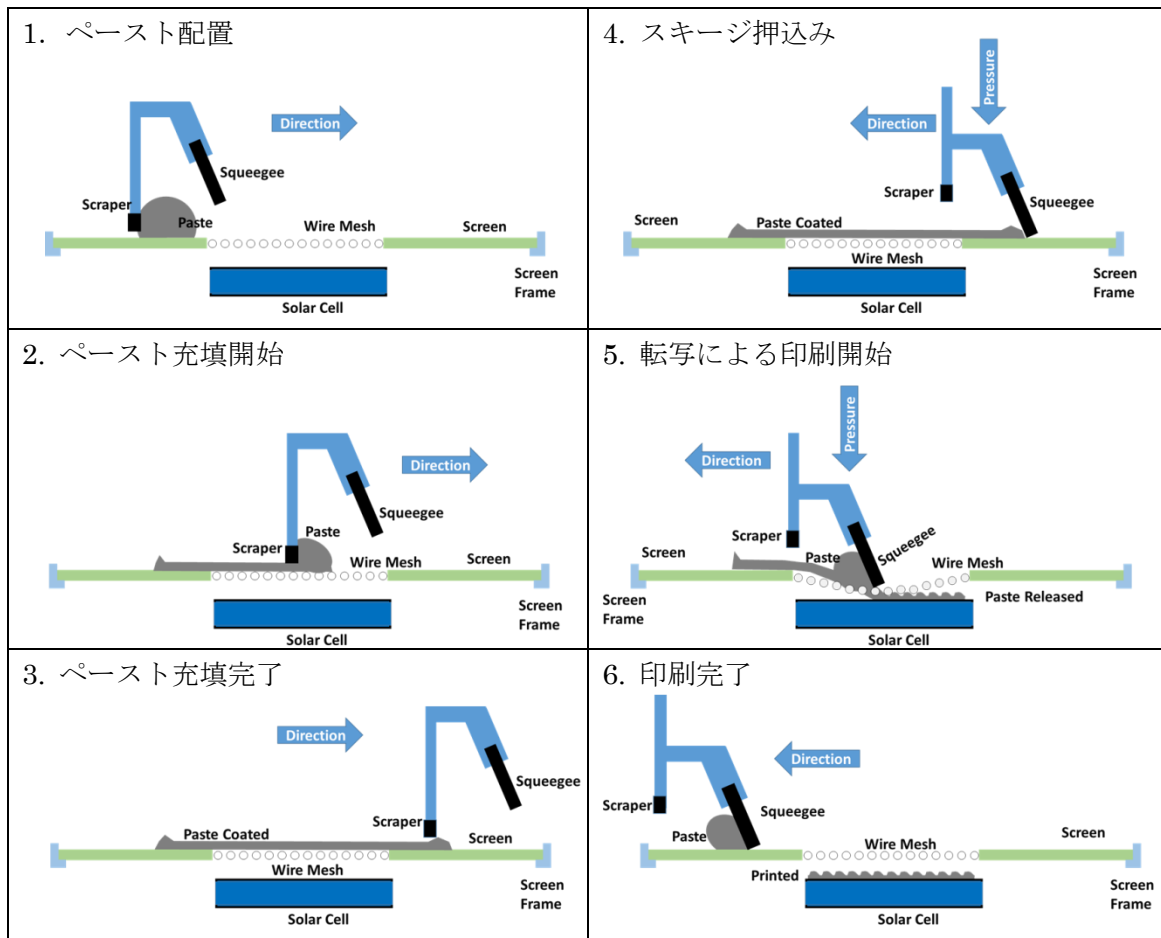


図 1.6 スクリーンマスクの印刷工程

今回一連の実験では図 1.7 に示した Microtech 社製 MT-650TVC のスクリーン印刷を用いてアライメント調整を行いながら印刷を実施した。

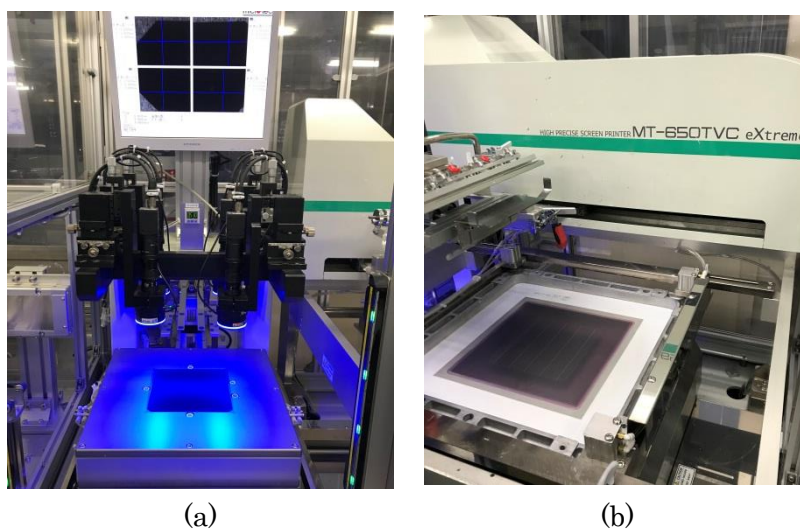


図 1.7 スクリーン印刷機 (a)ステージ及びカメラ、(b)スクリーン版

版の仕様としては、ステンレス製の線径 16 μm 、メッシュ数 360 M、目開き 32 μm を使用した。印刷条件は、スキージ圧力 0.15 MPa、印刷速度 200 mm/sec、ステージと版のクリアランスを 1.5 mm として実施した。

1-5-2 スクリーン印刷用 Al ペースト

本件研究では対象となる高細線印刷に適用するため、従来の全面印刷型 Al ペースト【Passivated Emitter and Rear Cells(PERC)型*1-6-1Al ペースト】よりも高粘度、高チクソ比で設計された Fine line Al ペーストを使用した。

スクリーン印刷工程はペーストのレオロジーとせん断速度変化の観点から、4つの工程に分けることができる。

1. コート後にスクリーン面上、特に開口部でスクリーンが充填され静止している状態
2. スキージによる印刷が開始され、ローリングしたペーストと共に開口部に充填されたペーストが基板と接する工程
3. スクリーンマスクが基板から離れる工程
4. ペーストのレベリング状態

特にこの 2,3 の工程にてせん断速度が大きく変化する。2 では数十 μm 幅の開口部に充填されたペーストがスキージにて回転流動されているペーストと共に基板に加圧され吐出される。その際の太陽電池のスクリーン印刷におけるせん断速度は 1000 S^{-1} を超える。その後スキージによって押し付けられたスクリーンマスクがそのテンションによって基板から離れる版離れ工程 3 を迎え、4 のレベリング工程ではペーストが応力から解放されせん断速度は 0.1-1 S^{-1} 以下の流れ場になる[6]。

高いせん断速度がかかる印刷工程では吐出量向上のため、ペースト粘度が低く、スクリーン版の開口部に対して十分に小さい粒子径を含有することペーストが望ましい。また、版離れ工程ではスクリーン版開口部と基板とがペーストを引っ張り合うため、スクリーン版や基板との濡れ性や粘度の調整が必要となる。また、4 のレベリング時にはペーストの広がり抑制するため、降伏値を持たせ、印刷形状を保持する必要がある。

よって、高細線印刷に求められるペースト特性としてはスクリーン版の開口部への充填性、スキージによって加圧し、転写される際の版抜け性、印刷後の塗膜の形状保持、これらの特徴を連続生産で維持するための高速印刷における連続印刷性が求められ、一般的に高い降伏値を持たせ、低せん断速度では高粘度、高せん断速度では低粘度となるような高チクソのペーストが適している。下記に今回使用した高細線用ペーストのせん断速度と粘度の関係を図 1.8 に示した。また、図 1.9 に印刷状態を擬似的に再現したインターバル試験による粘度の回復挙動特性を示した。この測定はペーストをコーンプレートで挟み込み、0.1 S^{-1} の低せん断速度から一気に 1000 S^{-1} までせん断速度を加速させ、2 秒間保持し、その後 0.1 S^{-1} のせん断速度まで開放させた際のそれぞれの粘度を時間間隔で測定した結果である。これらの結果から、本ペーストが従来型に比べ、高粘度・高チクソ性を有してい

ることがわかる。

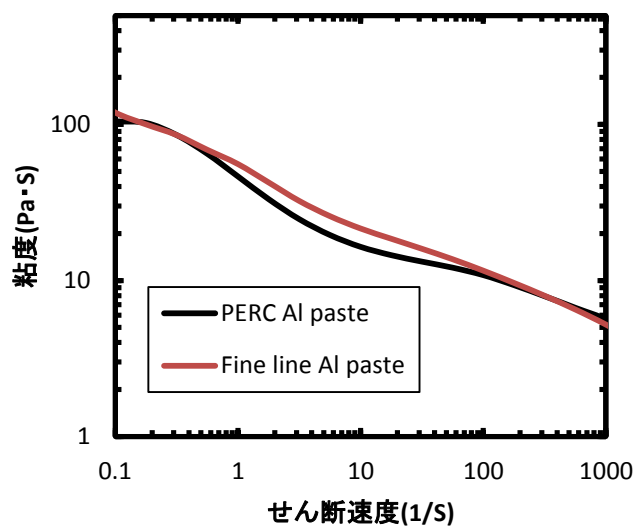


図 1.8 せん断速度変化による粘度特性

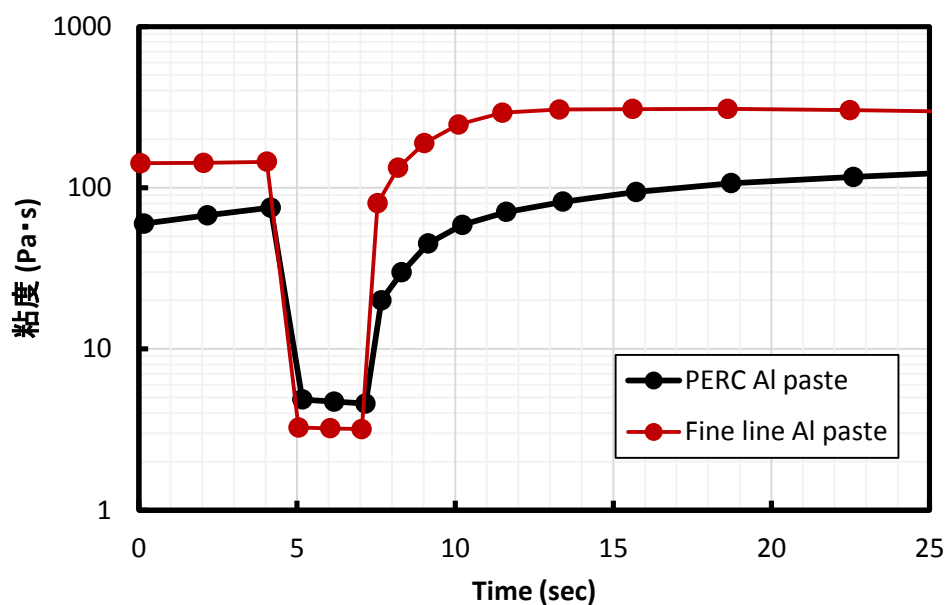


図 1.9 インターバル試験による粘度回復時間特性

電極ペーストの基本構成は溶剤、金属粒子・酸化物にバインダ、分散材を添加している。本ペーストでは上記の高細線に適したレオロジー特性を発現するため、主原料の金属粒子としてアトマイズ法によって作製された Al 粉末(平均粒子径 6~8 μm)を重量比で約 70 wt%、基板との密着性、及び Al の焼結性促進のため、微量のガラスフリット(<5 wt%)、粘弾性を付与するため、樹脂としてセルロース系樹脂を使用し、セルロース系樹脂と相溶性のあるグリコール系溶剤を配合した。混錬には高せん断力をかけられる 3 本ロールミルを使用し、

ペーストを作製した。

3本ロールミルとは、図 1.10 に示すようにフィードロール・センターロール・エプロンロールの 3 本のロールで構成される。各々のロールは異なった周速で逆方向に回転し、予備分散されたペーストは、フィードロールとセンターロールの間のフィードニップで強いせん断と圧縮を受け、破壊と分散が生じ、さらにセンターロールとエプロンロールでも同じ作用を受け回収される。

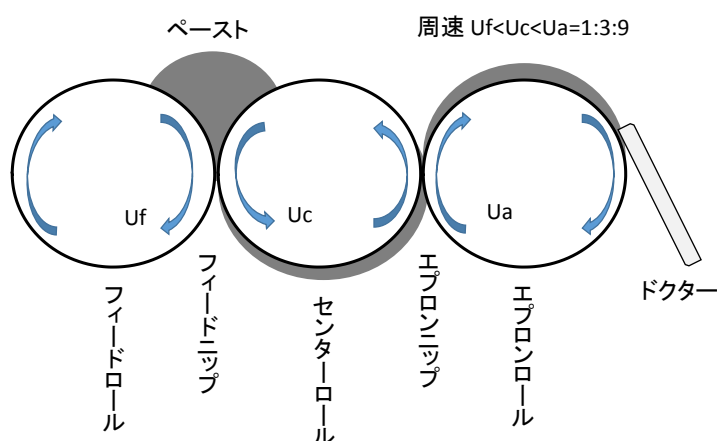


図 1.10 3本ロールの構成図

以上のように、これらのスクリーン印刷適正を満足した上ペーストは、さらに細線電極として機能以下の機能を求められる。

- ・電極自体の高い電気伝導性
- ・基板である Si との良好な電気導通性
- ・太陽電池への光の遮蔽を低減するための微細配線化
- ・基板への密着力などが上げられる。

そこで本研究では第 4 章にて Al ペースト組成の影響についても調査した。

1-5-3 焼成過程における Al-Si 合金層及び p⁺層の形成過程

図1.11にAlとSiの二元状態図を示す。AlとSiでは合金化する最低温度が577°C程度であり、図1.11において、L (Liquid) と書かれている領域が液相となり、AlとSiが混ざり合って液化している。577°C以下の温度では互いが全く溶け合わない共晶の状態を取る。Siの原子量比が上がるにつれ、液相となる温度が上昇しSiの質量比が1になると、その温度は1414°Cになる。

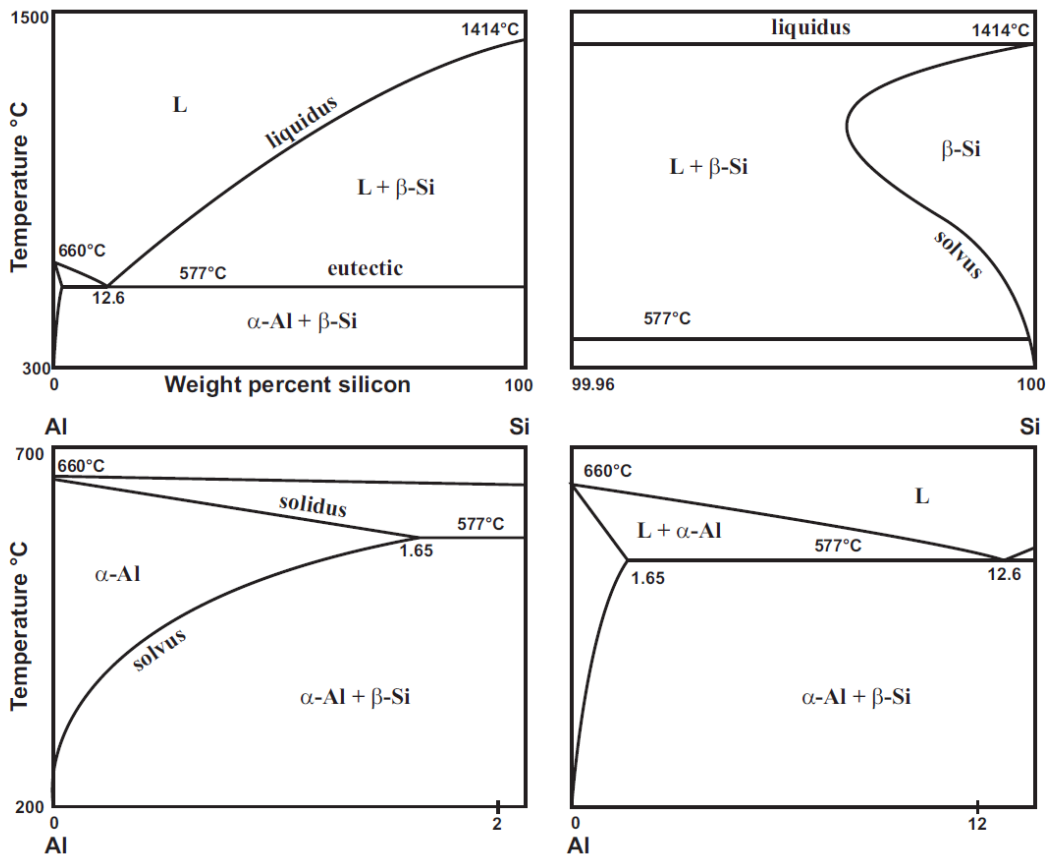


図1.11 AlとSiの二元状態図(左上)、99.96~100 wt% Si領域の状態図(右上)、Alリッチな α -Al層領域の状態図(左下)、Al-Si共晶点までの状態図(右下) [8]

また、図1.12、1.13に本試験で使用したベルト炉と、電極焼成時の一般的な温度プロファイルを示した。ベルト炉には太陽電池で実績のあるCentrotherm社製のD0 8600-300-FF-CANtrolを使用した。このベルト炉は熱源を石英赤外線ヒーターとし、Zone1~6 までセット温度を~1000°Cまで変更可能である。また本試験ではピークトップ 830°Cに設定し、ベルトスピード7.5 m/minを標準焼成条件とした。

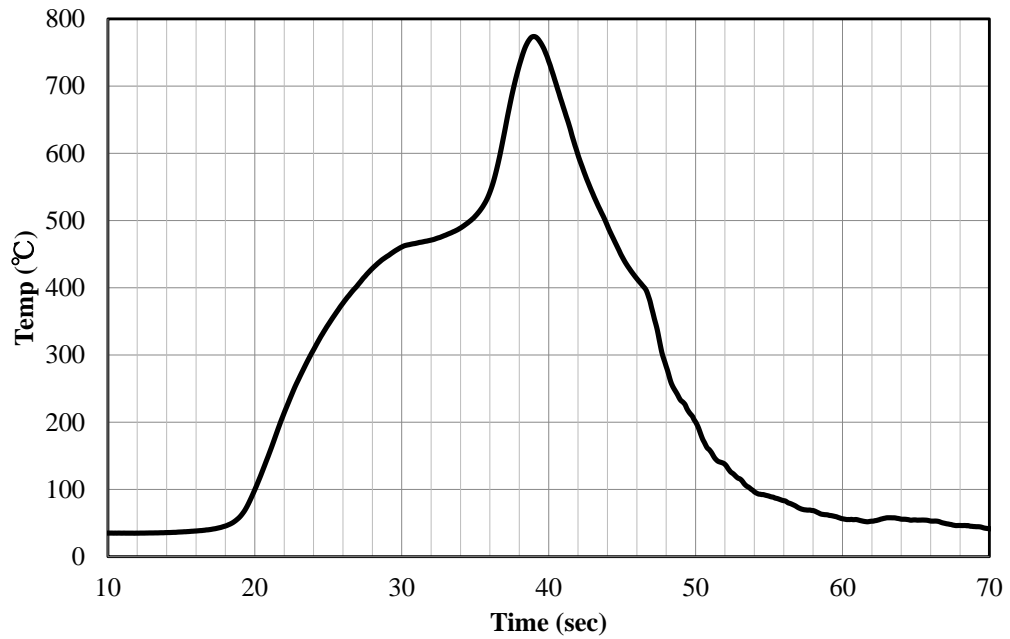


図1.12 焼成プロファイル



図 1.13 焼成炉外観

続いて焼成過程におけるAl ペーストによる内部電界の形成について、つまりはAlが微量添加されたエピタキシャルSi層となるBack Surface Field (BSF)の形成メカニズムの具体例を図1.14に示す。

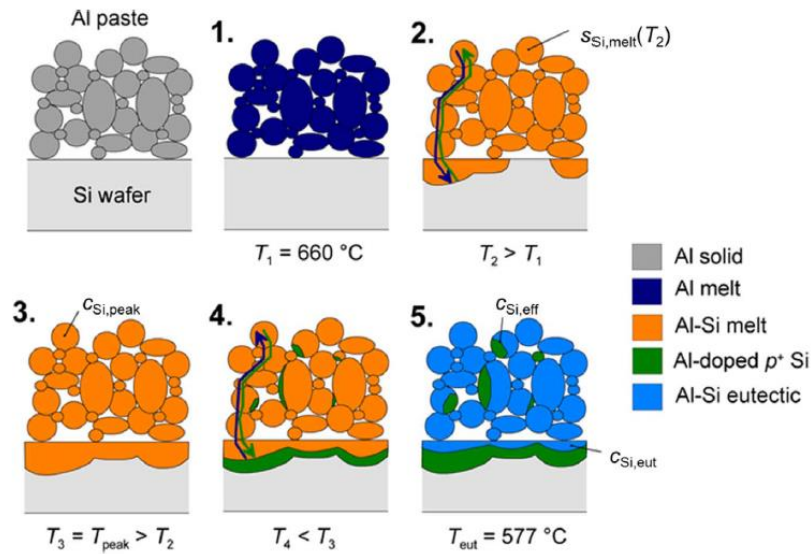


図 1.14 焼成過程におけるBSF形成メカニズム[9]

図1.14にて、1.では、Si基板にAlペーストを塗布した状態であり、2.の状態では温度が上昇した事によりAlペーストマトリックスと接したSiの一部が液相となり、AlとSiが混じり合う状態になり、さらに温度が上昇しAlがSi基板へと移動、SiがAl層へと溶解する。3.でピーク温度となり、AlとSiが混ざり合って広い範囲で液相となっている。その後温度を下げ、4.ではSiは基板へと戻りAlはペーストがあった層へと戻る。このとき冷却されたことで固相となったシリコン基板に捕えられたAlがBSF層を形成し、5.の577°CにてAlとSiが合金を作り共晶層を形成する。BSFの形状は、基板上に塗布されたAlペーストの状態に依存し、基板とAlペーストが密着している程、Alが基板中へ入りやすくなり、広いBSFが形成される。

これにより裏面ではAlが微量添加されたBSF層=p⁺層が形成される。変換効率に及ぼすBSF層の効果としては、Si基板コンタクト界面に内部電界が導入されることで、図1.15に示すようにバンドが曲げられ、p⁺層が電子に対してバリアのような働きをし、キャリアの動きを制限することができる。これにより裏面近傍での界面欠陥に電子が近寄り難くなり、電子とホールの表面再結合を抑制する。ここでこのBSF層の働きはp型の過剰キャリア密度に関係し、Si基板裏面にドーパされたAlの量や厚み、均一性がV_{oc}に影響する。

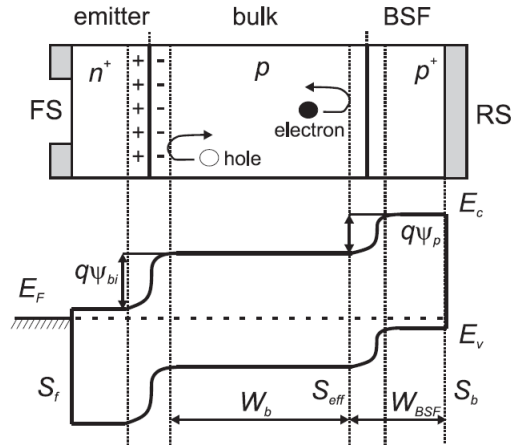


図1.15 BSF形成による裏面での再結合の抑制イメージとバンド図[10,11]

ここで、溶解する Si の厚み($d_{\text{Si,dis}}$)は Al の印刷面積(A)と Si の密度(ρ_{Si})および溶解した Si 重量($m_{\text{Si,dis}}$)によって決まり、溶解した Si 重量はピーク温度時の Si の比率($L(T_{\text{peak}})$)と堆積させた Al 量によって算出できる(式 1.1)。さらに共晶層の厚み(d_{eut})は共晶温度でのシリコン比率($L(T_{\text{eut}})$)を用いて算出できる(式 1.2)。このとき形成される Al-doped p⁺層の厚みは $d_{\text{Si,dis}}$ から d_{eut} を差し引いた値となる(式 1.3)。以上の式から形成される共晶層の厚みおよび p⁺層の厚みは、堆積させた Al の量と焼成時のピーク温度に依存することがわかる。

$$d_{\text{Si,dis}} = \frac{m_{\text{Si,dis}}}{A \cdot \rho_{\text{Si}}} = \frac{m_{\text{Al}}}{A \cdot \rho_{\text{Si}}} \cdot \frac{L(T_{\text{peak}})}{100 - L(T_{\text{peak}})} \quad \text{式 1.1}$$

$$d_{\text{eut}} = \frac{m_{\text{Al}}}{A \cdot \rho_{\text{Si}}} \cdot \frac{L(T_{\text{eut}})}{100 - L(T_{\text{eut}})} \quad \text{式 1.2}$$

$$d_{\text{p}^+} = d_{\text{Si,dis}} - d_{\text{eut}} = \frac{m_{\text{Al}}}{A \cdot \rho_{\text{Si}}} \cdot \left(\frac{L(T_{\text{peak}})}{100 - L(T_{\text{peak}})} - \frac{L(T_{\text{eut}})}{100 - L(T_{\text{eut}})} \right) \quad \text{式 1.3}$$

1-6 近年の結晶系 Si 太陽電池の動向

太陽電池の技術ロードマップを提供している International Technology Roadmap for Photovoltaics (ITRPV)の報告によれば、図 1.16 に示すとおり太陽電池のシェアは p 型の Passivated Emitter and Rear Cell (PERC)の占める割合が最も多く、今後も市場シェアを拡大していくことが予想されている[12]。この PERC 太陽電池セルの変換効率に関しては、中国の大手太陽電池パネルメーカーである LONGi Solar は、2019 年に、156.75 mm 角の商用サイズウェハを用いて、世界最高記録となる 24.06%を達成している。特に結晶 Si 系太陽電池セルは、高変換効率を達成できるセル構造の研究と、生産現場への移管により、電力需要拡大に対応しつつ、Levelized cost of electricity (LCOE) 低減のための、低コス

トでかつ高い変換効率を実現できる材料やセルプロセスが重要視されている[13]。

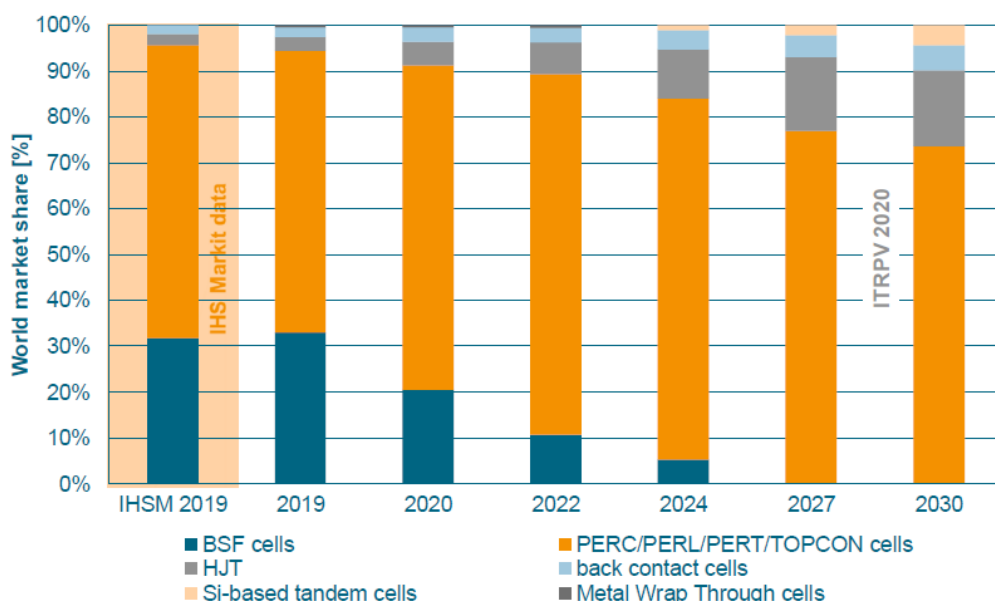


図 1.16 太陽電池セル構造別の市場シェア [12]

1-6-1 PERC Local point Contact

前述のように、BSF タイプの太陽電池から高変換効率、特に高 V_{oc} 達成のため、研究されてきたのが PERC 型太陽電池である。このセル構造は 1989 年に Blaker らによって初めて報告され、図 1.17(a)の従来の全面 BSF 層による飽和電流密度の低減には限界があった裏面での再結合速度の改善のため、裏面のパッシベーションに着目し、 SiO_2 膜を形成することで当時の研究レベルでの高変換効率 22.8%を達成した[14]。その後、大量生産に障害であった高温酸化プロセスは、昨今の技術革新により、PECVD にて簡便に $\text{AlO}_x/\text{SiN}_x$ 層を形成できるようになったため、裏面全面にも 100 nm 程度の $\text{AlO}_x/\text{SiN}_x$ 不導体酸化膜を形成し、パッシベーション膜と反射防止膜を設けることで、多くの太陽電池構造は図 1.17(b)に示す PERC 型に移行してきた。そして、この裏面電極の形成方法として主に適用されているのが、レーザー処理によって一部パッシベーション膜に Si が露出した開口部である Laser contact opening (LCO)と Al ペーストによるメタライゼーションのポイントコンタクトである。図 1.17 に BSF と PERC タイプの太陽電池断面構造を示す。

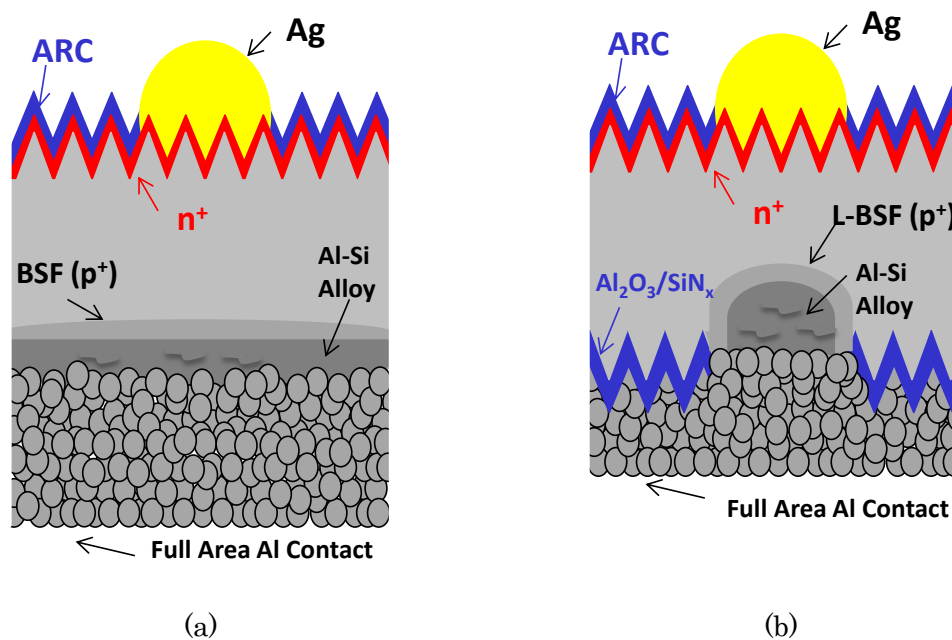


図 1.17 p 型太陽電池セルの構成 (a) BSF タイプ、(b)PERC タイプ

ここでポイントコンタクト部となる Al-Si 合金層や逆方向飽和電流密度*2-1-1 に影響を及ぼす BSF の厚みと doping 濃度は、その焼成プロファイルと露出 Si である LCO パターンによって左右される。

図 1.11 の Al、Si の二元状態図より、Al の融点である 660℃を超えると、Al 粒子と接した LCO 部分の Si は熔融され、Al マトリックス中に拡散し、焼成温度に従って溶解度まで Si の熔融と AlSi の相互拡散が進行する。そのため、660℃からピークトップまでは数秒と短時間焼成にも関わらず、その Si 拡散距離は LCO 部分から 100 μm 以上にのぼる[15]。その後冷却過程にてマトリックス中の共晶組織となる 12.6 wt%以上の Si はポイントコンタクト部にてエピタキシャル成長し Al の溶解度である $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度ドーパされた Local BSF 層が形成される。

1 - 6 - 2 レーザー処理による LCO 形成

このパッシベーション膜で一部 Si 露出させる手法はこれまでエッチングペースト[16]やレーザー処理が過去に研究されていたが、現在生産現場で主流となっているのはレーザーを適用した LCO である。その検討としては nano~pico second レーザーにて波長、パルス幅、パワー等が LCO 部分の Si 及びパッシベーション膜に及ぼすダメージや、KOH による酸化層の除去、メタライゼーションへ与える影響などを調査されている[17-19]。図 1.18 に示すように nano laser, pico laser を用いた際の LCO の表面 SEM 像では、パルス幅の短い pico second の方がレーザーによる Si 表面のダメージが少ない。また、KOH によるエッチング処理時間の変化の LCO 表面では、KOH 処理に 20 秒浸漬することで LCO 表面に

生成されていたダメージ層である再結晶 Si は十分に取り除かれていることが確認されている。

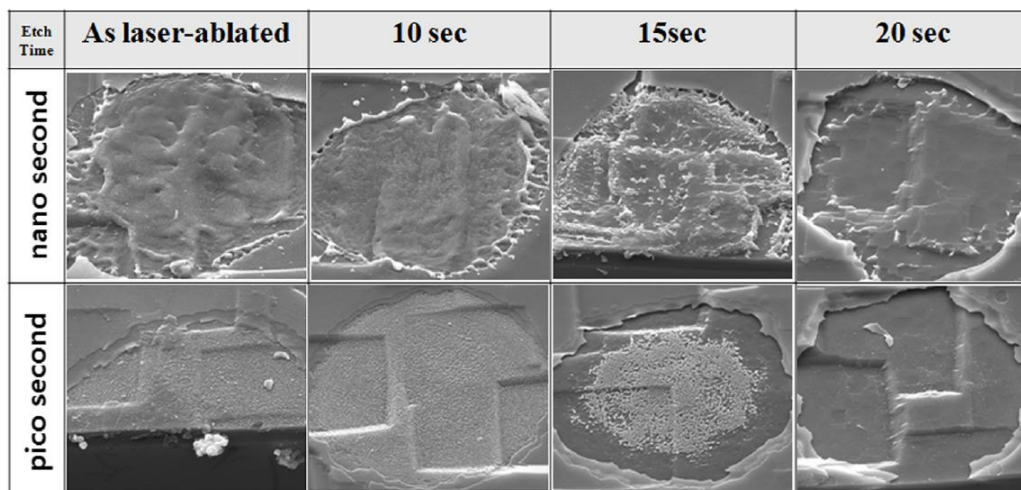


図 1.18 各レーザーと KOH 処理による LCO 表面 SEM[17]

また、レーザー波長としては、一般的にパッシベーション膜の種類、厚みにもよるが、IR では $\text{SiN}_x, \text{Al}_2\text{O}_x$ 等で吸収が少なく、直下の Si 基板表面で優先的に吸収され、熔融温度以上に加熱された Si が溶かされた結果としてパッシベーション膜が除去される。一方 Green、UV などの波長域では、Si による吸収よりも $\text{SiN}_x, \text{Al}_2\text{O}_x$ での吸収が強いため、表面でのパッシベーション膜の除去が優先的に進む。

図 1.19 には各メーカーにて検討されている LCO パターンの Si 基板表面を示す。その LCO パターンとしては各々異なり Line、Dash Line、Dot 状のパターン等がこれまで検討されており、コンタクト部の Al-Si 合金層や BSF 層の厚み変化が観察されている。

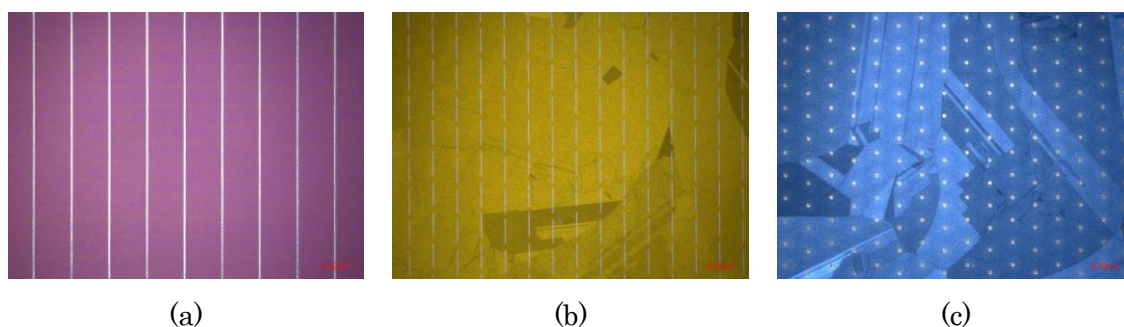


図 1.19 各社における PERC 型 LCO デザイン

(a)単結晶 Si セルの Line LCO 、(b)多結晶 Si セルの Dash LCO、(c)多結晶セル Dotc LCO

本検討ではパッシベーション性能の高い $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ 表面に LCO を設けるため、量産設備

で普及が進んでいる波長 1064nm の Ytterbium ナノレーザー装置 (Inolas 社製 ILS) を用いて、レーザー処理 $\phi=30\ \mu\text{m}$ となる条件であったパルス幅 60 nsec, 周波数 50 kHz にて、各 LCO の Dot pitch に合わせて処理スピード変化させ、 $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ 層を除去し LCO を形成した。

1-6-3 PERC bifacial

さらなる変換効率向上の構成として近年普及してきたのが両面受光型となる Bifacial 型 PERC 太陽電池である[20]。これは図 1.20 に示すように PERC 構造から、LCO 部分に Al ペーストを細線で印刷することによって裏面からも受光可能にし、表面に加え裏面からも発電することで、トータルで変換効率を向上させる構成となっており、ITRPV の報告でも図 1.21 に示すように今後更なる普及が期待されている[12]。

この Al 細線電極適用にはこれまで 1-5 で示したように全面印刷に適応した Al ペーストから、ペースト組成を変更しレオロジー特性を変化させることで、細かいスクリーンメッシュ版の細線開口部でも吐出でき、細線化印刷を可能としてきた。2018 年に ISFH では PERC と Bifacial Al ペーストのスクリーンオープニングと実際の電極幅の関係について図 1.21 で報告している[21]。しかしながら、実際の量産設備では確実に LCO を Al ペーストで重ねるアライメント技術の限界のため、 $140\ \mu\text{m}$ の Al 電極幅が適用されている。そのため、裏面の 10-20%が Al 電極による影になってしまう[21,22]。

また、PERC と大きく変化する点はペーストのレオロジーに加えて、焼成過程での Si の拡散領域である。PERC では LCO から 3 次的に Al マトリックス中に広がるのに対して Bifacial では電極幅に制限があるため、焼成中にマトリックス中での拡散される Si 濃度が上がることが予想される。そのため、冷却過程にて PERC に対して LCO のポイントで厚い BSF が形成されることが図 1.23 のように報告されている[21,23]。

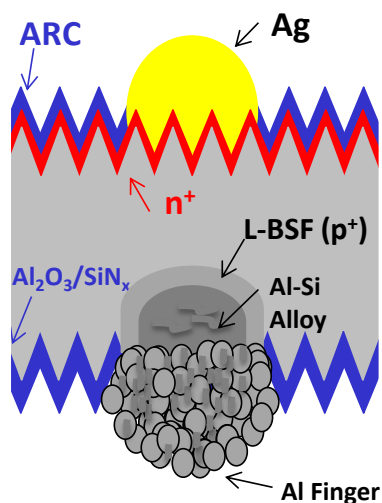


図 1.20 p 型 Bifacial PERC 太陽電池セルの構成

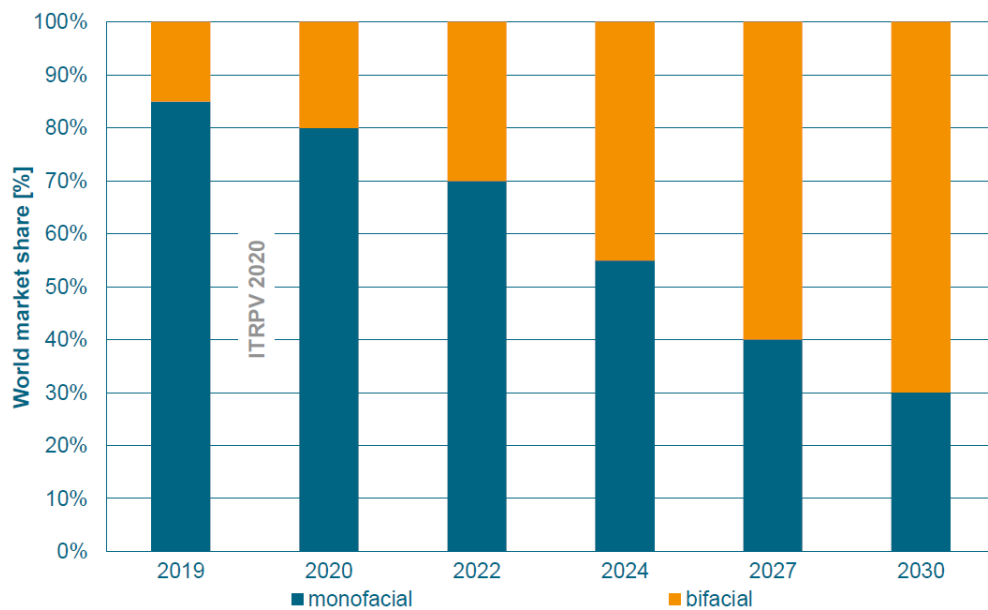


図 1.21 今後の太陽電池セルにおける受光方式の予想推移[12]

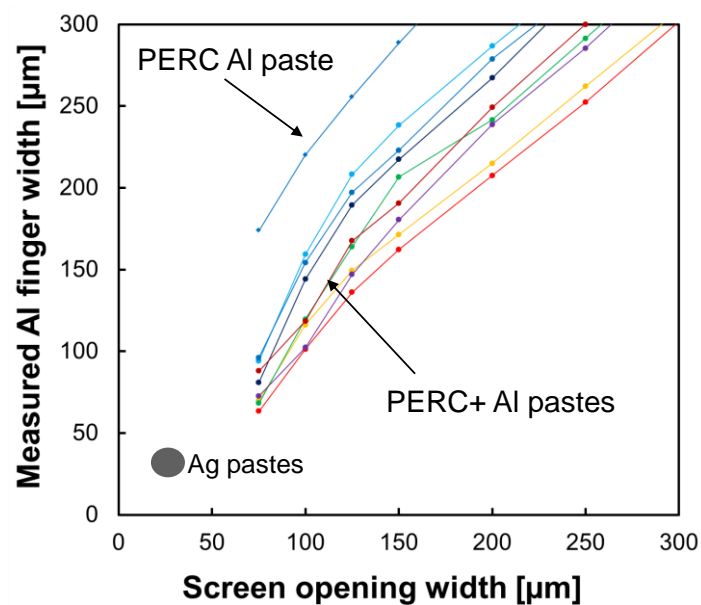


図 1.22 現行の Al ペーストを用いた際のスクリーン版開口パターンと Al 電極幅[21]

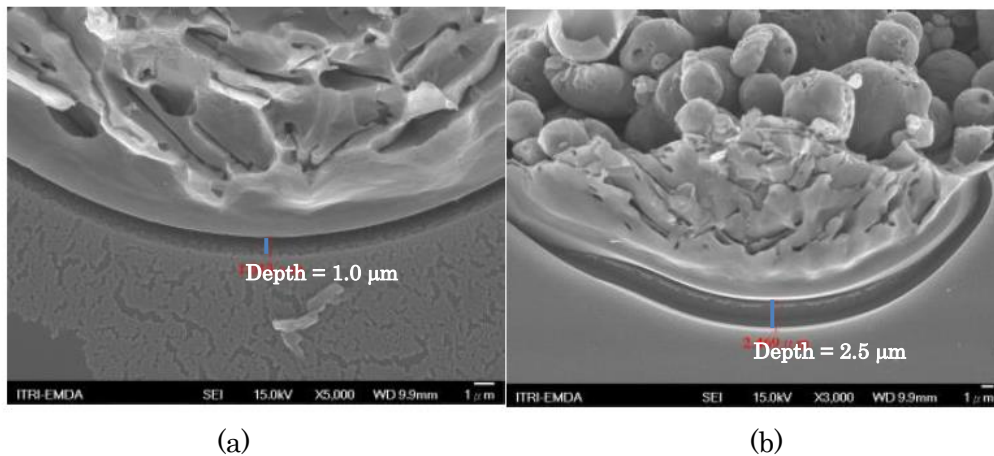


図 1.23 セル構造の違いによるポイントコンタクト部での BSF 厚みの違い[23]
 (a)裏面全面 Al ペースト印刷の PERC 型、(b)Al 電極幅 160 μm の Bifacial PERC

1-6-4 n-type Local point contact

一方、ITRPV では図 1.24 のように今後の太陽電池市場として 10 年後には n 型 Si ウェハを用いた太陽電池が約 4 割まで増える予想がされている[12]。これは既存の p 型 Si 基板は B-O の結合に由来する光劣化 (Light induced degradation:LID) 及び、両面 PECVD によるパッシベーション処理によってバルク Si に水素が取り込まれる結果、裏面パッシベーション膜の劣化による長期信頼性の課題[24]から、光劣化が起こらない n 型 Si ウェハの活用が期待されている。

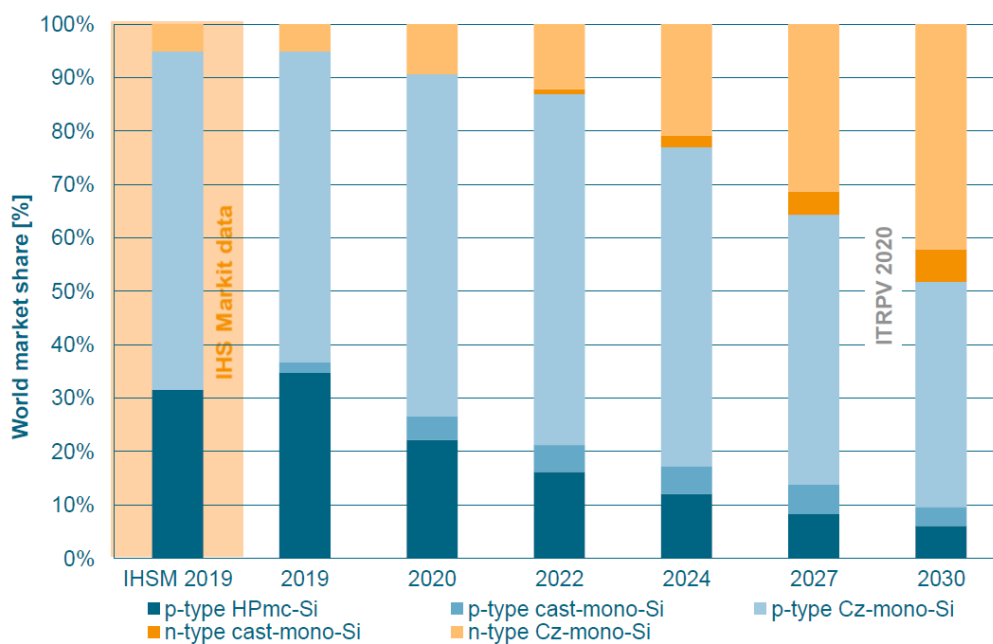


図 1.24 太陽電池における p 型及び n 型 Si 基板の予想マーケット推移[12]

その n 型太陽電池のセル構成としては表面に B エミッターを設け p⁺/n ジャンクションを構成した n-type Passivation emitter, rear totally diffused(n-PERT)セル[25-27]が主流で太陽電池メーカーの Jolywood、REC、Adani 社などで生産が行われている。しかしながら、両面を銀ペーストで電極形成するため、p 型 PERC セルに対してメタライゼーションコストが高い課題がある。そこで近年 n-PERT のコスト低減として報告されているのが裏面に B エミッターを設けた Rear junction n-PERT である。この方式は既存の PERC や Bifacial タイプと同様に裏面に LCO と Al ペーストによるポイントコンタクトを採用し、セルメーカーでは大きな設備投資を要せずに長期信頼性として劣化が少なく、高変換効率なセルが生産できる方策として示されている。

International Solar Energy research center (ISC) Konstanz では 2019 年に PERC の Al メタライゼーション技術と n-PERT の B 拡散の技術を融合し、片面受光型の n-PERT RJ である **Monocrystalline Solar cell on N-type (MoSon)**を V_{oc} 693 mV、 Eff 22.2%として報告している[28]。また Imec では図 1.25 に示すように Bifacial n-PERT 方式で、表面電極直下の部分だけを表面抵抗下げる Front Surface field (FSF)と受光面拡大のため Busbar less の技術を応用することで V_{oc} 700 mV、 Eff 23.0%まで到達している[29]。なお、この Bifacial n-PERT RJ で利用されていた Ag、Al の電極幅でも 35 μ m、130 μ m のスクリーンパターンであった。

Rear junction n-PERT: replacing Ag/Al paste with Al paste

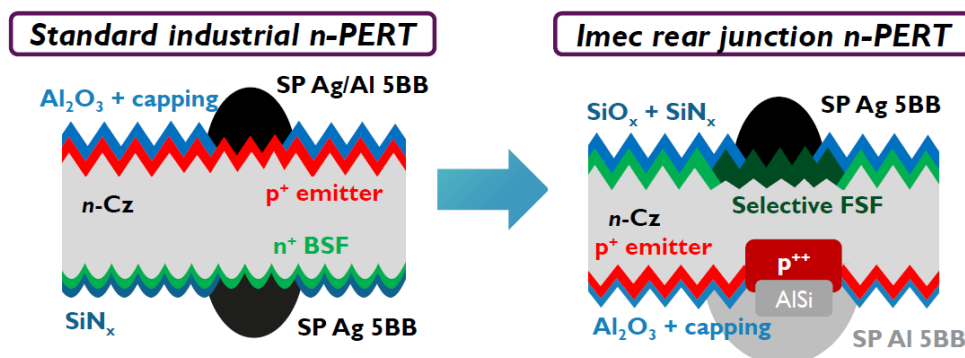


図 1.25 Bifacial n-PERT RJ のコンセプトとセル構成[29]

1-7 本研究の目的とアウトライン

太陽電池の現在の市場は 1-6 で記述したように p 型の裏面パッシベーションを導入した PERC 型太陽電池から、大型な追加投資を行わずに高変換効率が期待できる、p 型 PERC Bifacial 太陽電池に主流が移行しつつある。

一方、n 型太陽電池はリンがドーパされた Si 基板を用いるため、ボロンがドーパされた p 型 Si 基板よりも光劣化の影響が少なく、長期信頼性が確保でき、高変換効率も期待できることから、次世代の結晶系 Si 太陽電池の基板として着目されている。しかしながら、多

くの研究機関、太陽電池製造メーカーは n 型基板のメタライゼーションとして、その表裏両面の電極に銀ペースト使用しているのが大半なため、現行の p 型 PERC Bifacial に比べて製造コストが高く、高変換効率に見合うワット当たりのメリットが見出しにくい。そのため、更なる普及にはコストダウンが急務となっている。

一方、Al ペーストによるメタライゼーションは、1-5のように Al の融点である 660°C 以上で焼成を施すことによってオーミックコンタクトが形成可能な Al-Si 合金層と、p⁺⁺ 層として機能する Al が微量添加されエピタキシャル成長した Si 層が形成できる。近年、この技術を応用して n 型太陽電池コストダウン策として Al 電極の適用が多く報告されている。Tous[29]や ZW. Peng[28]らは PERC 太陽電池からの簡便な製造プロセス移行の手段として、裏面に n/p⁺ジャンクションを設けることで、PERC 同様に裏面にレーザープロセスによる LCO と Al ペーストを適用し、22%以上の変換効率が得られている。また同様に Dulweber らは、裏面の B エミッターに対して PERC Bifacial のように Al 細線電極を適用した Bifacial n-PERT の研究例が報告されている[30]。しかしながら、今後普及する n 型太陽電池の主流である表面ジャンクション(p⁺/n)のコストダウン方策としての Al 電極の適用は、以下の課題から十分な検討が実現できてこなかった。

①：受光面積の減少

現行の銀ペーストに対して Al ペースト線幅が拡大してしまうことによる受光可能面積の減少に伴って電流の低下が懸念指されること

②：アライメント技術の難易度

高細線 Al 印刷とポイントコンタクト部を重ね合わせるアライメント技術

③：ポイントコンタクトと Al ペースト組成の最適化による良好なコンタクト発現

Al 高細線電極と LCO による良好な Al doping 層の形成

④：線幅減少に伴う電極抵抗の増大

表面にジャンクションを設ける利点としては、太陽光スペクトルは 500 nm 付近にピークを有し、表面近傍での短波長吸収によって生成される電子とホールはジャンクションまでの距離が短くなり、再結合頻度が少なくなるので、より効率的に電流を取り出せることが期待できる[27]。そのため、この B エミッター層を表面に構成している Front junction n 型太陽電池にも 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 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可能となり、n 型太陽電池普及の 1 つのブレイクスルーとなる。

一方、東洋アルミニウム株式会社では、1-5のように①、②の課題についてペーストのレオロジー調整、印刷機によるアライメント技術の向上により、研究レベルにおいては Al 高細線電極を印刷出来る目処がたった。市場の製造ラインにおけるアライメント技術の向上は不可欠ではあるが、今後の印刷機スペック向上は十分に期待できる。

そこで、本研究では次世代セルとして普及の期待が高まる n 型太陽電池の B エミッターに対して、表面電極として Al ペーストと局所的開口部の LCO の組合せによるメタライゼーション技術の適用を目的とした。下記に本稿の構成について記述する。

第 2 章では今回一連の太陽電池セル特性評価原理、装置、評価手法について

第 3 章では Al 電極幅を変化させた際の逆方向飽和電流密度の変化とデバイス評価における課題の抽出、及び改善策について

第 4 章では第 3 章の課題に対して Al 細線電極におけるペースト組成と LCO pitch の関係について逆方向飽和電流密度で最適化した再デバイス評価について

第 5 章にて本ポイントコンタクトにおける Al と Si の相互拡散反応の変化について考察

第 1 章 参考文献

- [1] <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2020>
- [2] https://www.ren21.net/wp-content/uploads/2019/05/gsr_2020_full_report_en.pdf, (2020)
- [3] G. Masson, I. Kaizuka, J. Lindahl, A. Jaeger-Waldau, G. Neubourg, J. Donoso, Tilli and F. Tilli, IEEE Photovoltaic Specialists Conference(PVSC) 588 (2019)
- [4] 小長井 誠、山口 真史、近藤 道雄、太陽電池の基礎と応用 株式会社 倍風館 (2010)
- [5] スクリーン印刷のペースト設計と印刷条件最適化、技術情報協会 (2012)
- [6] N. Sakai, T. Narumi, R. Takahashi, and A. Ushida, Journal of the society of Rheology, Japan, **45**[4], 167 (2017)
- [7] 3 本ロールミルによるスラリー/ペーストの分散安定化とその評価、技術情報協会 (2011)
- [8] J.L. Murray and A. J. McAllister, The Al-Si (aluminium-silicon) system. Bulletin of alloy phase diagrams, **5**, 74 (1984)
- [9] F. Huster, Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, 1466 (2005)
- [10] J. Mandelkorn and J. H. Lamneck Jr., J. Appl. Phys. **44**, 4785 (1973)
- [11] J. Mandelkorn, J. H. Lamneck and Jr., in Proc. 9th IEEE Photovoltaic Spec. Conf., IEEE, New York, 66 (1972)
- [12] International Technology Roadmap for Photovoltaic 2019 Results
- [13] L. A. Zafoschnig, S. Nold and J. C. Goldschmidt, IEEE Journal of Photovoltaics, **10**, 1632 (2020)
- [14] A. W. Blakers, A. Wang, A. M. Milne, J. Zhao, and M. A. Green, Appl. Phys. Lett., **55**, 1363 (1989)
- [15] T. Dullweber and J. Schmidt, IEEE Journal of Photovoltaics, **6**, 1366 (2016)

- [16] W. van Gelder, and V. E. Hauser, *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 869 (1967)
- [17] M. Bähr, G. Heinrich, O. Doll, I. Köhler, C. Maier and A. Lawrenz, 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1203 (2011)
- [18] M Kim, D Kim, D Kim and Y Kang, *Solar Energy*, **108** 101 (2014)
- [19] S. Gatz, H. Hannebauer, R. Hesse, F. Werner, A. Schmidt, T. Dullweber, J. Schmidt, K. Bothe and R. Brendel, *Phys. Stat. Sol. RRL*, **5**, 147 (2011)
- [20] T. Dullweber, C. Kranz, R. Peibst, U. Baumann, H. Hannebauer, A. Fülle, S. Steckemetz, T. Weber, M. Kutzer, M. Müller, G. Fischer, P. Palinginis and H. Neuhaus, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **24**, 1487 (2016)
- [21] T. Dullweber, H. Schulte-Huxel, S. Blankemeyer, H. Hannebauer, S. Schimanke, U. Baumann, R. Witteck, R. Peibst, M. Köntges, R. Brendel and Y. Yao, *Japanese Journal of Applied Physics* **57**, 08RA01 (2018)
- [22] W. Chen, R. Liu, Q. Zeng and L. Zhou, *Solar Energy*, **184**, 508 (2019)
- [23] Y.-H. Lin, L.Y. Li, S.Y. Chen, S.P. Hsu, Y. S. Chen, T. H. Cheng, C. P. Chen and P. Yu, *IEEE 46th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 1124 (2019)
- [24] K. Bothe, R. Sinton, and J. Schmidt, *Prog. Photovoltaics*, **13**, 287 (2005)
- [25] E. Cornagliotti, L. Tous, R. Russell, A. Uruena, P. Choulat, A. V. D. Heide, M. Aleman, F. Duerinckx, E. Voroshazi and J. Szlufcik, *SNEC 11th International Photovoltaic Power Generation Conference and Exhibition (SNEC)*, **130**, 50 (2017)
- [26] D. Ding, G. Lu, Z. Li, Y. Zhang, W. Shen, *Solar Energy*, **193**, 494 (2019)
- [27] S. Simayi, Y. Kida, S. Utsunomiya, K. Shirasawa, and H. Takato, *Japanese Journal of Applied Physics* **57**, 08RB09 (2018)
- [28] R. Kopecek, Z.W. Peng, T. Buck, C. Comparotto, V. D. Mihailetschi, L. J. Koduvelikulathu, J. Libal, J. Lossen, M. Nakahara, K. Tsuji, M. Dhamrin and W. Jooss, *Photovoltaics International* **42** (2019)
- [29] P. Choulat, S. Singh, L. Tous, J. Chen, Z. Liu, F. Duerinckx, I. Gordon and J. Szlufcik, 36th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition 157 (2019)
- [30] T. Dullweber, N. Wehmeier, A. Nowack, T. Brendemuhl, S. Kajari-Schroder and R. Brendel, *Phys. Status Solidi A*, **213** [11], 3046 (2016)

第 2 章 太陽電池セルの特性評価技術

2-1 太陽電池の特性評価

2-1-1 I-V 特性評価

理想的な pn 接合の暗時(光照射のない時)に流れる電流 I_d は、p 側を正として接合に加えられる電圧を V とすると、

$$I_d = I_0 \left\{ \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right\} \quad \text{式 2.1}$$

で与えられる。ここで I_0 は逆方向飽和電流、 q は電荷素量である。光を照射した時、外部回路を流れる電流 I は、

$$I = I_d - I_{ph} \quad \text{式 2.2}$$

で表される。ここで、 I_{ph} は光で生成された電子、正孔によって運ばれる光電流である。従って、光照射時の電流-電圧特性は図 2.1 に示すように、暗時の特性を $-I_{ph}$ だけ平行移動したものとなる。しかし、太陽電池の性能を論じる時は、図 2.1 の第 IV 象限に描かれた曲線を、図 2.2 に示すように第 I 象限に描くのが一般的である。

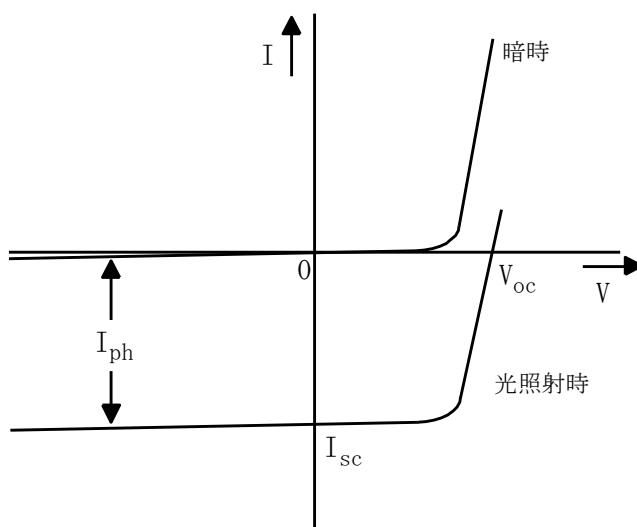


図 2.1 pn 接合の暗時及び光照射時の電流-電圧特性

ここで、出力端子を開放した場合に発生している電圧(電流が 0 の時の電圧)を開放電圧 V_{oc} 、出力端子に負荷をかけずに短絡した状態で流れる電流(電圧が 0 の時の電流)を短絡電流 I_{sc} という。式 2.2 で太陽電池を開放状態にすると光電流の大きさに対応して起電力が生じる。

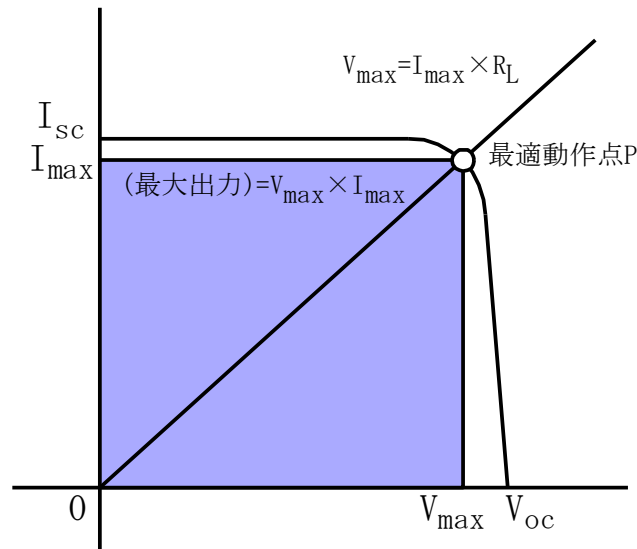


図 2.2 太陽電池の光照射時の電流-電圧特性

つまり、式 2.2 において $I = 0$ (開放) とすると開放電圧 V_{oc} が得られ、

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(1 + \frac{I_{ph}}{I_0} \right) \quad \text{式 2.3}$$

で表される。短絡電流 I_{sc} は入射光強度に比例して増加する一方で V_{oc} は入射光が弱い時はほぼ I_{sc} に比例し、光が強くなるとその対数に比例するようになる。

図 2.2 で示したように、太陽電池に最適負荷抵抗 R_L を接続した時の最大出力点 P は、同図の出力特性で示した最大出力点電圧 V_{max} と最大出力点電流 I_{max} の交点として表示され、図中のブルーの部分で示した面積が出力パワーに相当する。

太陽電池のエネルギー変換効率は、入力となる太陽輻射光のエネルギーと、太陽電池の端子から出てくる電気出力エネルギーの比をパーセントで表したものである。すなわち変換効率 η は、

$$\eta = \frac{[\text{太陽電池からの電気出力}]}{[\text{太陽電池に入ったエネルギー}]} \times 100 (\%) \quad \text{式 2.4}$$

と定義されている。実際の太陽電池の公称効率の測定には、自然太陽光スペクトルを模擬したソーラーシミュレータを用い、その出力パワーが AM1.5、100 mW/cm² に予め入射条件を設定して測定を行う。この入射光条件の下で測定された最大出力点 $P(V_{max}, I_{max})$ 、ならびに V_{oc} 、短絡電流密度 J_{sc} が求まると、公称変換効率 η_n は有効受光面積を S cm² とすると、

$$\eta_n = \frac{V_{\max} \cdot I_{\max}}{P_{\text{in}} \cdot S} \times 100 (\%) = \frac{V_{\text{oc}} \cdot J_{\text{sc}} \cdot F.F.}{100 (\text{mW}/\text{cm}^2)} \times 100 (\%)$$

$$= V_{\text{oc}}(\text{V}) \cdot J_{\text{sc}}(\text{mA}/\text{cm}^2) \cdot F.F.(\%) \quad \text{式 2.5}$$

ただし、

$$F.F. = \frac{V_{\max} \cdot I_{\max}}{V_{\text{oc}} \cdot J_{\text{sc}}} \quad \text{式 2.6}$$

となる。ここで、 $F.F.$ は曲線因子(curve fill-factor)と呼ばれるもので、接合の直列抵抗 R_s や並列抵抗 R_{sh} が関与している。図 2.3 に太陽電池の等価回路を示す。

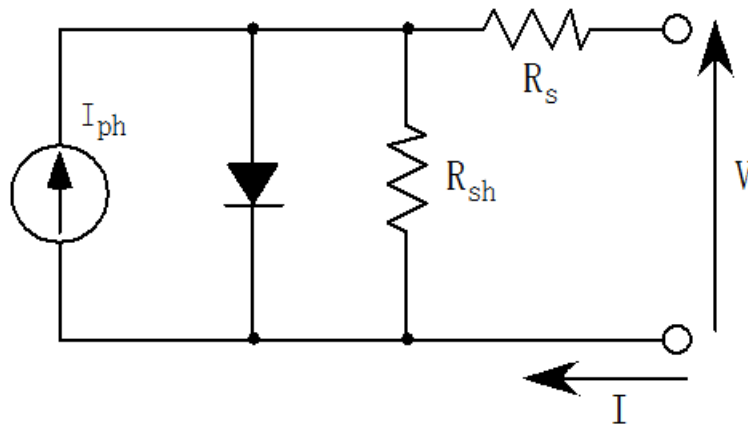


図 2.3 太陽電池の等価回路図

この等価回路は I_{ph} の大きさを持つ定電流電源及び pn 接合の整流特性を表すダイオード、直列抵抗 R_s 、並列抵抗 R_{sh} から成る。太陽電池における直列抵抗は、p 層、n 層を電流が流れるときの抵抗、電極/半導体界面でのオーミック接触抵抗、配線抵抗などからなり、高いほど曲線因子が低下する。一方、並列抵抗の低下は太陽電池周辺の pn 接合における漏れ(リーク)電流や、接合近辺の結晶欠陥や不純物の析出などを介した漏れ電流によって生じ、同時に曲線因子も低下する。図 2.3 に示すように、太陽電池の両端子で観測された電流 I と、電圧 V との関係は次のように表わすことができる[1]。

$$I = I_{\text{ph}} - I_0 \left(\exp \left\{ \frac{q(V + R_s I)}{kT} \right\} - 1 \right) - \frac{V + R_s I}{R_{sh}} \quad \text{式 2.7}$$

R_s は開放電圧 V_{oc} にはほとんど影響を与えないが、短絡光電流 I_{sc} を著しく低下させる可能性がある。一方、 R_{sh} は I_{sc} にはほとんど影響を与えず、 V_{oc} を低下させる。図 2.4 は、太

陽電池の出力特性と、太陽電池特性に影響を与える R_s および R_{sh} との関係を示す。式 2.5 より、入力パワーを 100 mW/cm^2 に規格化した測定では、実験で求められる V_{oc} ならびに J_{sc} と $F.F.$ が分かれば、その全ての積が公称効率を与えることになる。

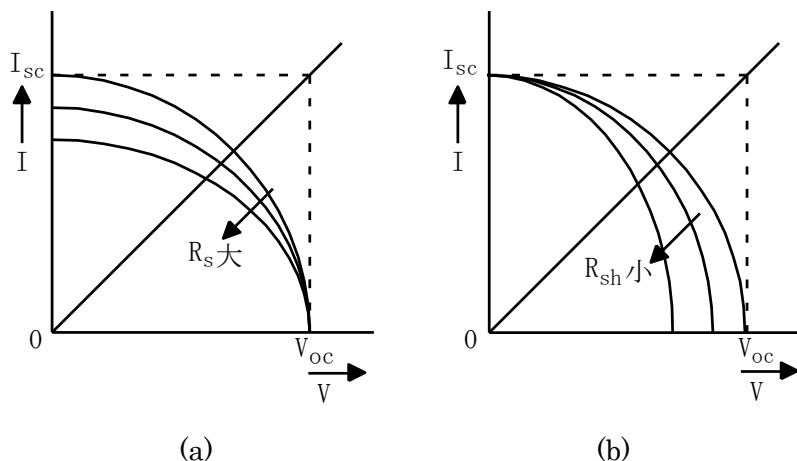


図 2.4 各抵抗が及ぼす太陽電池の出力特性(a) R_s 、(b) R_{sh}

2-2 Si 結晶太陽電池における再結合メカニズム

ここでは2002年に Kerr らによって提唱された Si 太陽電池の変換効率低下を招く要因である再結合について記述する。1-3 のように伝導帯に励起された電子は準安定状態なので、最終的には安定化のため、低いエネルギー準位に捕獲され価電子帯の正孔と再結合して消滅してしまう。ここで太陽電池には様々な再結合が存在するので次に詳細を示す。

2-3 少数キャリア寿命

過剰少数キャリアの再結合過程には様々な種類がある。代表的な再結合過程を図 2.5 に示す[2]。

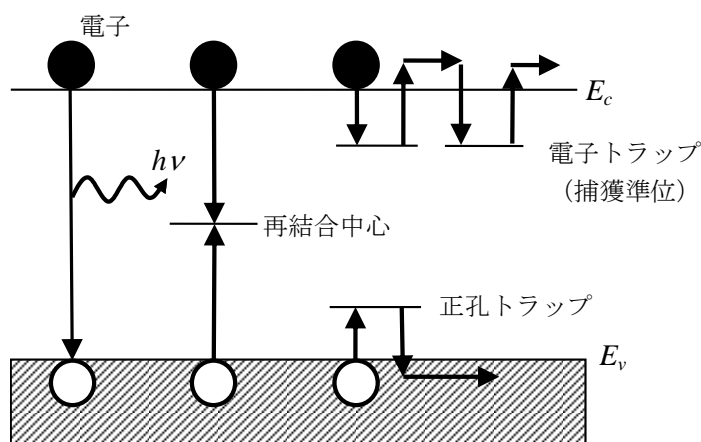


図 2.6 少数キャリアの再結合過程

Si のような間接遷移型半導体では、バンド構造上直接再結合はほとんど行われぬ。また浅いトラップ準位は少数キャリア寿命低下にはあまり関わりがないので、ここでは再結合中心を介した再結合を示す。まず少数キャリアが再結合中心とよばれる禁制帯中央付近の準位に捕獲され、それに引き続いて多数キャリアが捕らえられて再結合が完了する。再結合中心は格子欠陥や禁制帯中央付近に準位をつくる重金属不純物(Cu、Fe、Au など)が原因となって形成される。

また結晶の表面は原子配列が不完全な部分であり、未結合手であるダングリングボンドの存在により酸素や不純物がつきやすいため結晶内部とは異なった少数キャリア寿命をもつ。多くの場合バルクライフタイムよりその寿命は小さい。表面が粗いと表面での少数キャリア寿命もより小さくなる。

再結合中心を介した再結合時は、図 2.6 で示すように電子の捕獲、電子の放出、正孔の捕獲、正孔の放出が起こっている。

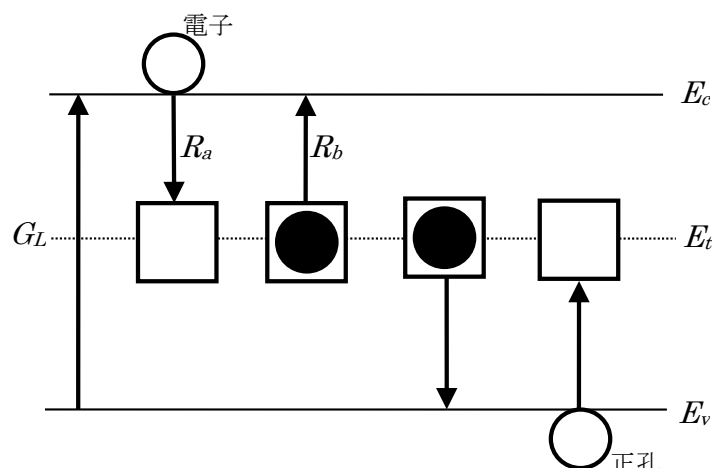


図 2.6 SRH 統計における 4 つの過程

これら 4 つの過程は Shockley、Read、及び Hall によってまとめられた SRH 統計に従っている。電子の捕獲割合 R_a は、バンド間に存在する電子の捕獲されていない再結合中心の密度に比例する。再結合中心の密度を N_t とおくと、電子に占められていない再結合中心の濃度は、 $N_t(1-F)$ で与えられる。ここで F は再結合中心において電子が占められている確率を示すフェルミ-ディラック分布関数である。熱平衡状態において F は、

$$F = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_t - E_f}{kT}\right) + 1} \quad \text{式 2.8}$$

で表される。 E_t は再結合中心のエネルギー準位であり、 E_f はフェルミ準位である。これよ

り電子の捕獲割合は、

$$R_a \propto nN_t(1-F) \quad \text{式 2.9}$$

となる。電子濃度 n は熱平衡状態における電子濃度 n_0 と過剰キャリア濃度 Δn との和である(正孔濃度 p についても同様)。比例定数は $v_{th}\sigma_n$ で表され、

$$R_a = v_{th}\sigma_n n N_t(1-F) \quad \text{式 2.10}$$

が得られる。 v_{th} はキャリアの熱速度で、室温では約 10^7 cm/s である。 σ_n は電子の捕獲断面積と定義され、電子が再結合中心に捕獲される度合いを示している。

電子の放出確率 R_b は、電子によって占められている準位の濃度 $N_t F$ に比例し、

$$R_b = e_n N_t F \quad \text{式 2.11}$$

となる。比例定数 e_n は電子の放出確率とよばれる。熱平衡状態においては電子の捕獲と放出の割合は等しく、 $R_a = R_b$ である。これより、

$$e_n = \frac{v_{th}\sigma_n n(1-F)}{F} \quad \text{式 2.12}$$

となり、また、

$$\frac{1-F}{F} = \exp\left(\frac{E_t - E_f}{kT}\right) \quad \text{式 2.13}$$

より e_n は、

$$e_n = v_{th}\sigma_n n_i \exp\left(\frac{E_t - E_i}{kT}\right) \quad \text{式 2.14}$$

と表される。 E_t はさらなる過剰キャリアによる新しいフェルミ準位を示す。 n_i はそのときの電子濃度である(過剰キャリアによる新しい正孔濃度は p_i とする)。この式は、準位の位置が伝導帯に近いほど $E_t - E_i$ は大きくなり、指数的に電子の放出確率が増大することを示して

いる。つまり新しいフェルミ準位が伝導帯に近いほど捕獲された電子は伝導帯に戻りやすいことを示す。

正孔の捕獲割合 R_c 、正孔の放出割合 R_d は電子についての場合と同様の概念で

$$R_c = v_{th}\sigma_p p N_t F \quad \text{式 2.15}$$

$$R_d = e_p N_t (1 - F) \quad \text{式 2.16}$$

となる。ここで σ_p は正孔の捕獲断面積、 e_p は正孔の放出確率である。熱平衡状態における条件 $R_c = R_d$ を考慮に入れると、

$$e_p = v_{th}\sigma_p p_i \exp\left(\frac{E_i - E_t}{kT}\right) \quad \text{式 2.17}$$

である。電子の放出確率と同様、正孔の放出確率は準位のレベルが価電子帯に近いほど指数関数的に大きくなる。

光が照射されている場合は熱平衡状態が崩れるため、キャリア生成割合 G_L で光が照射されている場合の定常状態について考えると、伝導帯に入る電子と正孔の数は等しく、

$$\frac{dn}{dt} = G_L - (R_a - R_b) = 0 \quad \text{式 2.18}$$

同様に正孔についても、

$$\frac{dp}{dt} = G_L - (R_c - R_d) = 0 \quad \text{式 2.19}$$

が成り立つ。式 2.18、式 2.19 から、

$$G_L = R_a - R_b = R_c - R_d \quad \text{式 2.20}$$

と言える。ここまでは熱平衡状態、つまり $G_L = 0$ の場合を考えてきたが、ここからは価電子帯から過剰キャリアが生成され続けている場合を考える。式 2.10、2.11、2.14、2.15、2.16、2.17、2.20 より、この場合のキャリア生成割合 G_L は、

$$G_L = v_{th}\sigma_n N_t \left[n(1-F) - n_i F \exp\left(\frac{E_t - E_i}{kT}\right) \right] = v_{th}\sigma_p N_t \left[pF - p_i(1-F) \exp\left(\frac{E_i - E_t}{kT}\right) \right]$$

式 2.21

となる。

一定の割合でキャリアが生成され続けている定常状態においてはキャリアの生成割合と再結合割合は等しくなっているという観点から、SRH 統計では定常状態におけるキャリアの生成割合 G_L と再結合割合 U_{SRH} は等しいと定義する。式 2.21 より F を消去して、

$$\begin{aligned} U_{SRH} &\equiv G_L \\ &= R_a - R_b \\ &= \frac{v_{th}\sigma_n\sigma_p N_t (np - n_i p_i)}{\sigma_n \left[n + n_i \exp\left(\frac{E_t - E_i}{kT}\right) \right] + \sigma_p \left[p + p_i \exp\left(\frac{E_i - E_t}{kT}\right) \right]} \end{aligned} \quad \text{式 2.22}$$

である。このとき中性条件より $n=p$ となる。

少数キャリア寿命 τ は再結合割合と過剰キャリア濃度 Δn より、 $\tau \equiv \Delta n / U$ で定義される。SRH 再結合によって決まる少数キャリア寿命 τ_{SRH} は、

$$\begin{aligned} \tau_{SRH} &= \frac{\tau_{n0} \left[p + n_i \exp\left(\frac{E_i - E_t}{kT}\right) \right] + \tau_{p0} \left[n + n_i \exp\left(\frac{E_t - E_i}{kT}\right) \right]}{p_0 + n_0 + \Delta n} \\ \tau_{n0} &= \frac{1}{v_{th}\sigma_n N_t} \\ \tau_{p0} &= \frac{1}{v_{th}\sigma_p N_t} \end{aligned} \quad \text{式 2.23}$$

の式で表される。 τ_{n0} 、 τ_{p0} は電子、正孔に対する少数キャリア寿命である。

2-3-1 放射再結合

放射再結合は伝導帯の電子と価電子帯の正孔が直接再結合する過程である。比例定数を B として

$$U_R = B(pn - n_i^2) \quad \text{式 2.24}$$

で表される[3]。

2-3-2 オージェ再結合

オージェ再結合は図 2.7 に示すように準位間のエネルギー差に等しい光子を放出する代わりに原子内の他の電子にそのエネルギーを与え、非放射的に再結合する現象である。オージェ再結合はキャリア濃度が低い場合には無視できる現象であるが、高濃度拡散領域または高レベルの注入状態においては支配的な再結合機構となる。

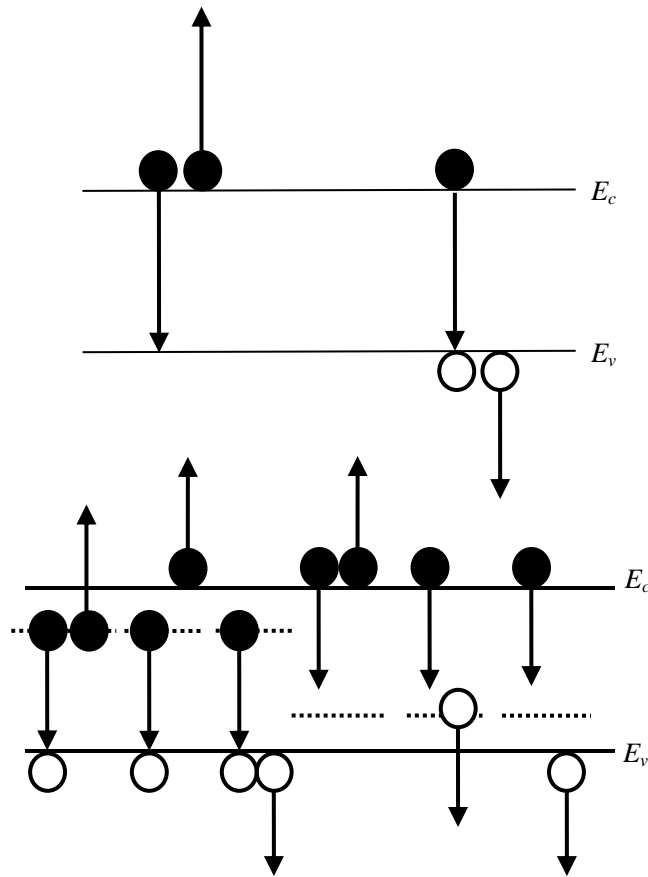


図 2.7 オージェ再結合過程

オージェ再結合によって定まる少数キャリア寿命は

$$\frac{1}{\tau_{\text{AUGER}}} = C_p np + C_n n^2 \quad (\text{n-type}) \quad \text{式 2.25}$$

$$\frac{1}{\tau_{\text{AUGER}}} = C_n np + C_p p^2 \quad (\text{p-type}) \quad \text{式 2.26}$$

で決まる。式 2.25 において最初の項は少数キャリアにエネルギーを与えて再結合する過程、

2項目は多数キャリアにエネルギーを与えて再結合する過程を意味しているが、2項目が支配的である[4]。

2-3-3 バルク再結合

シリコンのバルク中におけるキャリア再結合は、SRH再結合、放射再結合、オージェ再結合、すべての再結合過程を考慮され、バルクライフタイム τ_{bulk} は

$$\frac{1}{\tau_{\text{bulk}}} = \frac{1}{\tau_{\text{SRH}}} + B(p+n) + C_p p^2 + C_n n^2 \quad \text{式 2.27}$$

によって表される。

2-3-4 エミッター再結合

一方、太陽電池には pn 接合形成のために不純物を高濃度で拡散したエミッター層が存在する。この拡散には熱拡散が使用され、エミッター内での濃度勾配が存在し、拡散長やフリーキャリアによる吸収等と共に、通常の SRH 統計による再結合の考慮がエミッター界面と内部で必要となる。通常エミッターでの少数キャリア濃度は低く、オージェ再結合はバルク再結合に含まれるので、エミッターでの再結合はドーパント濃度に対して一定と考え、エミッターの再結合電流は飽和電流密度 J_{0E} を用いて以下の式で表される[5]。

$$J_{\text{rec}} = J_{0E} \frac{np}{n_i^2} \quad \text{式 2.29}$$

2-3-5 表面再結合

表面再結合は半導体表面が露出した部分や半導体と電極との界面においてキャリアの再結合が起こることである。結晶表面では結晶の連続性が失われ、ダングリングボンドが存在する。これが表面準位と呼ばれる欠陥準位をバンドギャップ中心に形成し、キャリアをトラップする再結合中心として働く。そのため表面からキャリア拡散長程度の範囲で影響が現れる。表面再結合の強度は、表面再結合速度 S [cm/s] で表される。この値と表面でのキャリア密度の積が、面積あたり・単位時間あたりに表面再結合の起こる密度となる[6]。表面再結合速度が大きく短絡電流密度が減少すると、 V_{oc} も減少する。式 2.3 により、 $I-V$ 特性の飽和電流値 I_0 の上昇が顕著になると V_{oc} が低下することは明らかである。

結晶系シリコン太陽電池の場合、対策として SiO_2 膜の形成によってパッシベーションが行われる。FZ ウェハ上にプラズマ CVD 法で SiO_2 膜を形成した場合、表面再結合速度 S を 2 cm/s とすることが可能であり、さらに SiO_2 膜の上に Si_3N_4 膜を形成した場合、 S を 1 cm/s 以下に低減したという報告がある[3]。 SiO_2 膜は低欠陥密度の Si/SiO₂ 界面を作ると同

時に膜内に正電荷を蓄積しているため、表面付近のエネルギーバンドを変化させており、その双方の効果で S_f が低下している。 Si_3N_4 膜は、 Si/SiO_2 界面を保護して経時劣化を防ぐ役割があるほか、膜内に含有されている水素が Si 結晶へ注入されるという水素パッシベーション効果を持っている。そのため、プラズマ CVD による Si_3N_4 膜の形成工程は、表面再結合抑止のほかに結晶内の拡散長を増大させる効果も示す。

電極と界面についても同様に再結合中心が形成される。電極との接触面積を減らし、電極以外の部分をパッシベーションすることで再結合を抑制するポイントコンタクト型と呼ばれる構造では V_{oc} が向上する。また、裏面電極との間に p^+ 層を挟んで[表面 $n^+/p/p^+$ 裏面]とする構造にして、先にも述べた BSF による裏面でのキャリア再結合抑止が可能である。

2-4 QSSPC 法

太陽電池用シリコン基板の品質評価のため、抵抗率、少数キャリアライフタイム、拡散長などを測定する必要がある。さらにその物性要因となる不純物などの影響を調べることが必要になる。このような特性を評価する方法の一つが、Sinton らによって開発された、擬定常状態光導電法 (quasi-steady-state photo conductance technique : QSSPC 法) である[7]。QSSPC 法の特徴は、ライフタイムの過剰キャリア密度依存性を一回の光照射によって測定できるため、その結果から開放電圧、表面飽和電流密度などの特性パラメータ解析が容易になる。

具体的には、試料に実行ライフタイムと比べて十分長い減衰時定数をもったフラッシュ光を試料に照射してキャリアを励起させることで実効ライフタイムが擬定常状態の条件下で測定できる。測定において、電気回路的に開放状態にあるため、電子・正孔対の生成速度 G は再結合速度に等しい。この場合、実効ライフタイムは τ_{eff} は、次式で求められる。

$$\tau_{eff} = \Delta n / G \quad \text{式 2.28}$$

過剰キャリア密度の時間変化 Δn は、高周波ブリッジ回路で、コイルのインダクタンスによる電圧変化を測定することによって測定される。その回路図を図 2.8 に示す。実効ライフタイムの測定においては、試料の表面状態 (表面再結合速度) の影響を受ける。

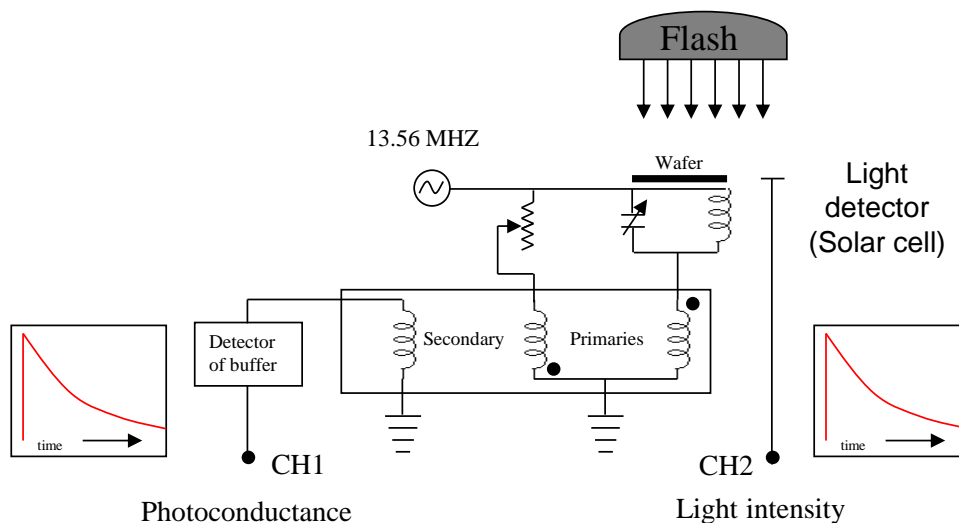


図 2.8 QSSPC 測定器の回路図

2-5 PL イメージング

Si 結晶を禁制帯幅より大きいエネルギーの光で照射すると、過剰の少数キャリアが生成され、その一部は多数キャリアと再結合する結果、禁制帯幅に対応する $1.1 \mu\text{m}$ 近辺のフォトルミネッセンス (PL) を発する (バンド端発光)。ここで結晶中の欠陥、及び表面・界面欠陥は非発光性の再結合センターとして働くので、少数キャリアの寿命を減少させ、これと対応してバンド端発光も低下する。PL イメージング法では、試料の広い領域に光を照射し、バンド端発光強度の試料内変化を CCD カメラで瞬時に撮影することで、欠陥の分布状況を高速且つ高空間分解能で評価することができる手法である[1]。

2-6 PL イメージングと QSSPC によってキャリブレーションされた iV_{oc} イメージング

本研究ではメタライゼーションによる再結合速度の影響を検討するため、2-4、2-5を応用し、各種メタライゼーションによる implied V_{oc} (iV_{oc}) の変化を定量化した。ここで iV_{oc} とは電極を形成しない状態で、非接触で、太陽電池セルの開放電圧を評価する指標である。電圧はキャリア濃度に依存するため、ライフタイム測定と同様の手法で pn 接合を有する基板は照射した光強度に対する光伝導率の変化から、過剰キャリア密度が算出可能となり、キャリア密度と V_{oc} の関係から 1 sun 時の V_{oc} を iV_{oc} として表せる。

本研究では QSSPC にてパッシベーション処理がされた基板の iV_{oc} を測定し、同じ基板の中で一定の割合でメタライゼーションエリアを変化させることで、エリアごとに発光強度の低下した PL 像を撮影し、メタライゼーションによる iV_{oc} の変化をイメージングした。図 2.9 に本研究で採用した、メタライゼーション割合の変化と測定されたイメージング図を示す。

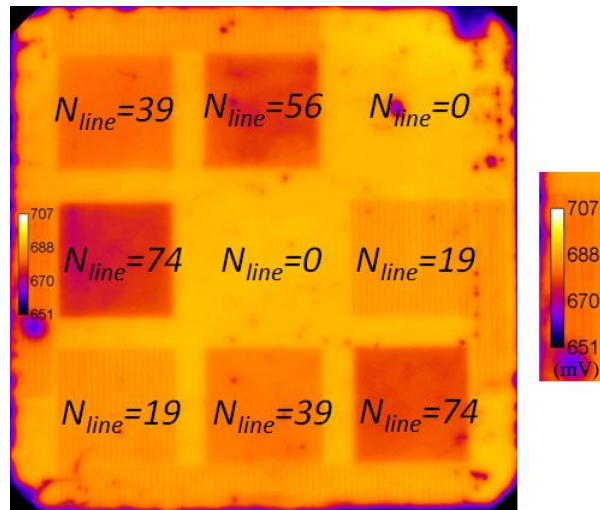


図 2.9 キャリブレーションされた iV_{oc} 像

まず、メタライゼーション未処理の $N_{line}=0$ (PTN1) にて QSSPC により、基板の iV_{oc} を測定した。続いて PL 法にて入射光照射強度を変化させた際の PL 発光強度の変化から、発光強度の較正を行い、基板の各エリア $N_{line}=19$ (PTN2)、 $N_{line}=39$ (PTN3)、 $N_{line}=56$ (PTN4)、 $N_{line}=74$ (PTN5) の発光強度の変化率と照らし合わせて、実際のメタライゼーションエリアにおけるキャリブレーションされた V_{oc} 像を得た[8]。

2-7 メタライゼーション逆方向飽和電流密度 ($J_{0\text{met}}$) の算出

太陽電池は pn のダイオードなので、2-1-1 より V_{oc} と基板の逆方向飽和電流密度は以下の式で成り立つ、

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{J_{sc}}{J_{0,total}} + 1 \right) \quad \text{式 2.29}$$

ここで、今回の基板の構成より J_{sc} を 38 mA/cm^2 と仮定して計算すると、キャリブレーションされた iV_{oc} 像より、各 PTN のエリアにおける逆方向飽和電流密度 J_{01} が求まる。一方、一定の割合でメタライゼーションエリアを変化させた各 PTN の Al-Si 合金層と Si のコンタクト面積は実際に顕微鏡によって観察できる。よって、 J_{01} はパッシベーション膜の面積とメタライゼーションの面積の各逆方向飽和電流密度の積の和で現される。そのため、 J_{01} とメタルコンタクト割合で比例関係にプロットされた傾きはメタライゼーション条件によって変化する単位面積当たりの逆方向飽和電流密度 ($J_{0\text{met}}$) を示すことができる。

$$J_{01} = J_{0\text{pass}} \cdot (1 - \text{Metal Contact Fractions}) + J_{0\text{met}} \cdot (\text{Metal Contact Fractions}) \quad \text{式 2.30}$$

2-8 共焦点レーザー顕微鏡(LSM:Laser Scanning Microscope)

光学顕微鏡の 1 つである共焦点レーザー顕微鏡は、光源をレーザーとして、表面凹凸による散乱光の影響を排除して、検出器で反射光を検知し、画素ごとの情報を画像処理することができる。これにより工学スライス画像を照し合せ全焦点の三次元画像が構築でき、深度方向の観察が可能となる。また、同時に光学顕微鏡として観察対象に光も照射し、重ね合わせることができるため、カラーマッピングが可能である。今回一連の試料対象はテクスチャつきの Si 基板表面かつ、LCO による微細形状が存在するため、各サンプル形状に応じて表面観察を行った。

2-9 走査型電子顕微鏡(SEM:Scanning Electron Microscope)

走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)の模式図を図 2.10 に示す。SEM は真空中で細く絞った電子ビームを試料表面で走査し、試料から出てくる物質固有の二次電子、反射電子、特性 X 線などを検出する。

この二次電子は、試料内の自由電子が入射電子を受けてエネルギーの一部を受け取り、真空中に飛び出したものであるが、受け取るエネルギーは数十 eV 以下と小さいため、試料表面から約 10 nm 以内の深さで発生した二次電子のみが真空中に脱出することができる。そのため、試料の微細な凹凸を反映することが得意である。

一方、反射電子は、試料に入射した電子が試料構成原子との相互作用で散乱をうけ、電子の進行と反対方向の真空中に飛び出してきたもので、後方散乱電子とも呼ばれる。試料の平均原子番号が大きくなるほど反射電子数の割合は大きくなっていく性質があるため、試料表面の組成分布情報をもたらしてくれる。

また、入射電子が非弾性散乱する過程で試料構成原子の軌道電子を弾き飛ばして励起状態になると（原子がイオン化されると）、空いた電子殻には他の電子軌道から直ちに電子が捕らわれて定常状態に戻る。この際に生じた過剰なエネルギーを特性 X 線という。ここで励起状態における二つの軌道エネルギーの差は、元素に特有の値を持つため、元素分析に用いることができる [9]。なお、本研究では日本電子株式会社製 JSM-6510A を使用した。

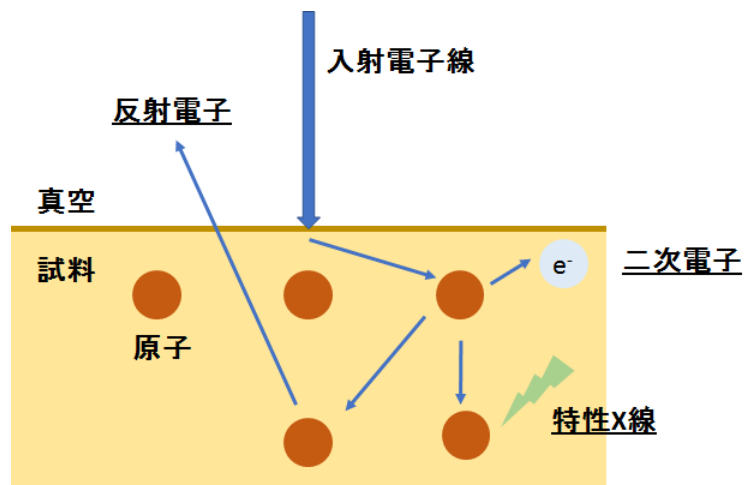


図 2.10 試料内部での入射電子の散乱過程

第 2 章 参考文献

- [1] 小長井 誠、山口 真史、近藤 道雄、太陽電池の基礎と応用 倍風館 (2010)
- [2] M. J. Kerr, Surface, Emitter and Bulk Recombination in Silicon and Development of Silicon Nitride Passivated Solar Cells, PhD thesis, The Australian National University, p.7 (2002)
- [3] H. Schlagenotto, H. Maeder, and W. Gerlach, *physica status solidi (a)*, **21**[1], 357 (1974)
- [4] A. Hangleiter and R. Häcker, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 215(1990)
- [5] Y. Chen, H. Shen, and P. Altermatt, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **120**, 356 (2013)
- [6] M. A. Green. *Silicon solar cells: Advanced principles and practice*, Bridge printer (1995).
- [7] R.A. Sinton and A. Cuevas, *Proc. 16th European Photovoltaic solar Energy Conference*, 1152 (2000)
- [8] T. Trupke, E. Pink, R. A. Bardos, and M. D. Abbott, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 093506 (2007)
- [9] 日本電子顕微鏡学会、走査型電子顕微鏡、共立出版 (2000)

第3章 n型Si太陽電池 B エミッターへの Al 細線電極幅の影響

3-1 はじめに

印刷性の難易度に加えて、これまでの p 型 Bifacial 太陽電池においても Al 線幅によって電極抵抗が増大する影響から Busber 本数の設計に障害が生じることが予想され、n 型太陽電池では高細線 Al 電極と B エミッターのコンタクト面が表面で設計されたことは無く、十分な研究対象にならなかったのが現状である。

一方、第 1 章で述べたように、東洋アルミニウム株式会社ではその課題①~④の中で①、②についてはペーストのレオロジー調整、印刷機によるアライメント技術の向上により、上記課題を解決出来る目処が 2018 年頃から経ってきた。ここでは Al ペーストの検討に、Si 基板の入手難易度から主に p 型 Bifacial 用 Si 基板裏面での評価がほとんどであり、印刷性に特化した検討では、界面構造観察が多く、実際の B エミッターを有する太陽電池変換効率への影響を詳細に解析するまでには至っていない。また、最表面にテクスチャ構造の $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ パッシベーション膜が存在する n 型 Si 基板での、LCO と細線 Al 電極のメタライゼーション技術が p^{++} 層の厚みや形状にどのように影響するかは検討されたことがない [1]。

そこで本章では図 3.1 に示す Ag ペーストによるメタライゼーションから Al 電極と LCO によるポイントコンタクトのメタライゼーション技術への置換えの中でも、1-7 の課題③であったポイントコンタクトと Al ペースト組成の最適化について、まずは Al 電極幅の細線化とポイントコンタクトの影響に着目した。具体的には B エミッターを有したテクスチャ面を持つ n 型 Si 基板において、Al 電極線幅が Si 基板とのコンタクト形成部に与える V_{oc} への影響を評価し、n 型 Si 太陽電池セル用の Al ペーストの指針とすることを目的とした。その V_{oc} 評価として、今回は Al-Si 合金層の形状や p^{++} 層の厚み濃度、均一性によって影響される電子とホールの再結合を評価できる逆方向飽和電流密度を指標として詳細な解析実施した。

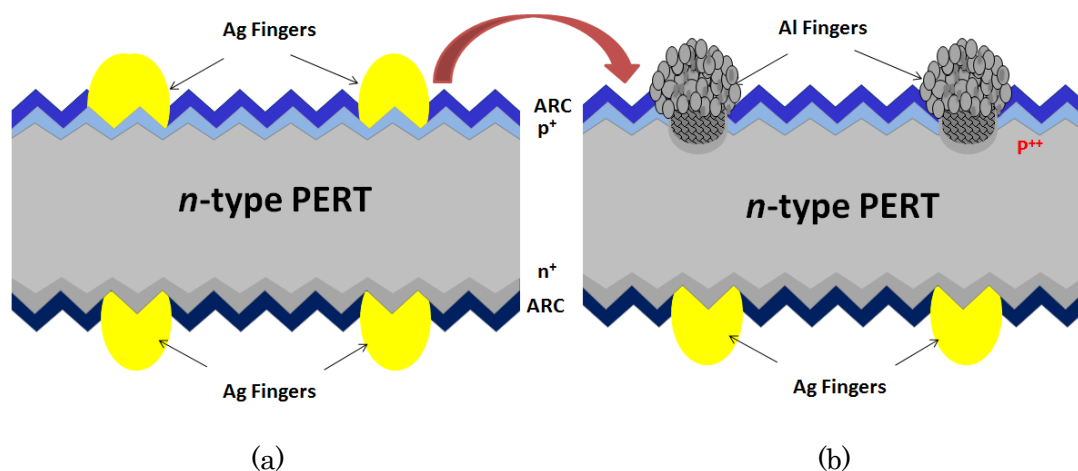


図 3.1 n 型太陽電池断面構造イメージ図

(a) Ag ペーストメタライゼーション、(b) Al ペーストメタライゼーション

3-2 評価方法

3-2-1 評価基板

メタライゼーションによる逆方向飽和電流密度を明らかにするために、一連の評価には表裏に B 拡散、テクスチャリング処理を施した対称な p+n p+ Si 基板を使用した。

図 3.2 に示すように太陽電池用 Si ウェハの加工には、予めリン拡散された導電率 $1\sim 4 \Omega \cdot \text{cm}$ の n 型 Cz 単結晶 Si 基板 6 インチ角 ($156 \times 156 \text{ mm}^2$) を準備した。こちらに対し、切断時の汚染と、テクスチャ形成を目的にアルカリエッチング、及び、ピラニア洗浄を実施し、乾燥後、石英炉心管内で三臭化ホウ素ガスによるボロンの拡散を表面抵抗 $100 \Omega/\square$ まで両面に熱拡散した。次いで加熱処理後の B 系ガラスをフッ酸処理にて溶解除去を行い、反射防止膜 (ARC) とパッシベーション膜を付与するためにプラズマ CVD により窒化ケイ素膜 (SiN_x) 70 nm を製膜し、最終 800°C でアニールすることで、評価用基板を準備した。

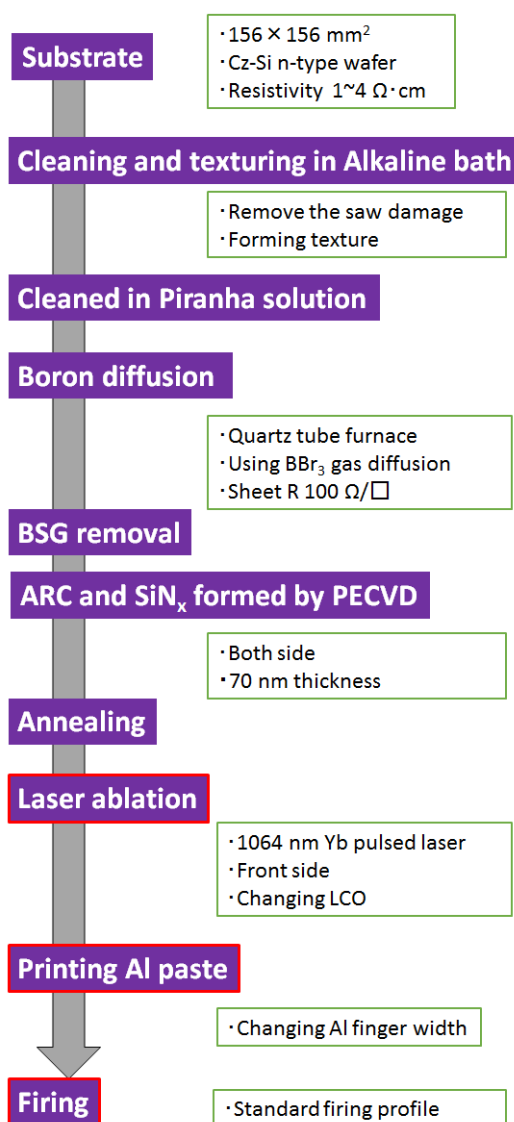


図 3.2 Si 基板作製プロセスとメタライゼーションプロセス

レーザー処理によるローカルポイントコンタクト部(LCO)の形成には波長 1064 nm の Ytterbium ナノレーザー装置 (Inolas 社製 ILS) を用いて、レーザー処理 $\phi=30\ \mu\text{m}$ となる条件であったパルス幅 60 n sec, 周波数 250 kHz にて、各 LCO の Dot pitch に合わせて処理スピード変化させ、SiN_x/SiO₂層を除去し LCO を形成した。また、PL イメージングの画像処理にて、Al 電極と LCO パターンの組合せの影響を逆方向飽和電流密度で評価するため、表 3.1 のように一枚の Si ウェハに 5 段階 LCO の処理本数[pitch]を変化させた区域を、図 3.3 に示すように合計で 9 領域を用意し、レーザー処理を施した。(PTN 1: 0 本、PTN 2: 19 本、PTN 3: 39 本、PTN 4 本: 54, PTN 5: 74 本)

表 3.1 各パターンにおけるレーザー処理と Al 印刷本数

	Number of Ablation area (n)
PTN1	0
PTN2	19
PTN3	39
PTN4	56
PTN5	74

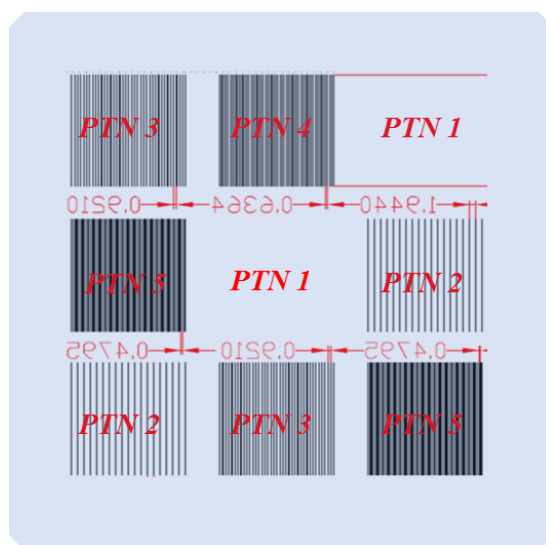


図 3.3 スクリーン印刷パターン

その後、LCO が形成されたパターンに添って Al ペーストをスクリーン印刷機で印刷し、100°C で 10 min 乾燥後、一般的な太陽電池の高速焼成プロファイルで焼成し、メタライゼーションを行った。図 3.4 に評価基板の断面イメージを示す。

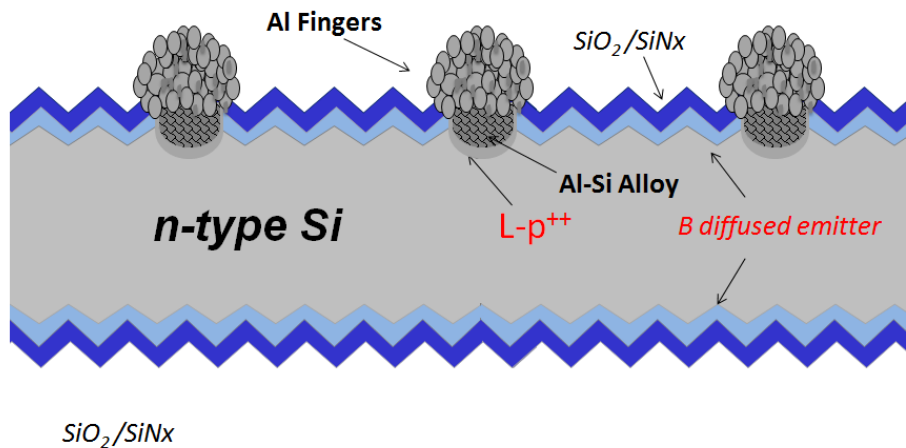


図 3.4 評価基板断面イメージ図

3-3 種類の LCO パターンにおける Al 電極幅の逆方向飽和電流密度への影響

3-3-1 レーザー処理と Al 印刷パターン

3-2 で準備した評価用 B エミッター付き n 型 Si 基板について、レーザー処理における LCO の dot 中心間距離を $20\ \mu\text{m}$ と変化させ、連続した(=Line) LCO を PTN1~5 の頻度で有する Si 基板①と、Dot 中心間距離 $80\ \mu\text{m}$ の(=Dot) LCO を同様に PTN1~5 の頻度で有する Si 基板②を用意した。図 3.5 に Si 基板①、②の表面 LSM 像を示す。次いで用意した各 Si 基板①、②について、印刷する Al ペーストの電極幅を変化させるため、スクリーンオープニング $60, 90, 120, 150, 200, 400\ \mu\text{m}$ と変化させたスクリーン版を用意し、PTN1~5 に対して LCO と重なるようにアライメント調整しながら、各 Al 印刷幅で Al ペーストを印刷し、乾燥・焼成後、メタライゼーション基板を得た。図 3.6 に Al ペースト印刷焼成後の表面 LS 像を示す。

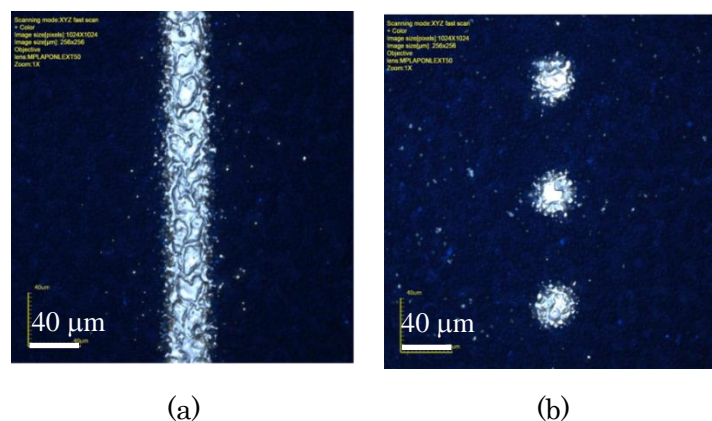


図 3.5 LCO 形成 Si 基板表面

(a) ①Line LCO 【LCO pitch $20\ \mu\text{m}$ 】 (b) ②Dot LCO 【LCO pitch $80\ \mu\text{m}$ 】

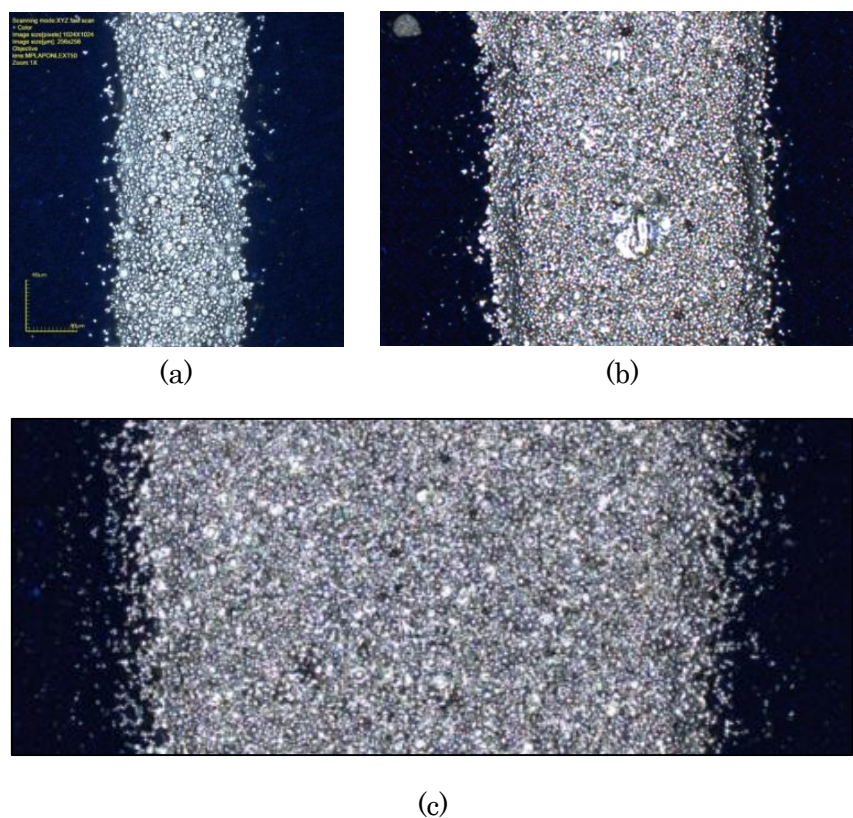


図 3.6 印刷された Al 電極 (a) 60 μm 幅, (b) 200 μm 幅, (c) 400 μm 幅

3-3-2 Metal contact fraction

図 3.7 に LCO パターンと Al 電極幅を変化させた際のメタライゼーション基板の断面 LSM 像と HCl にて Al 電極及び合金層を HCl にてエッチングにて除去した後の鳥瞰図を示す。

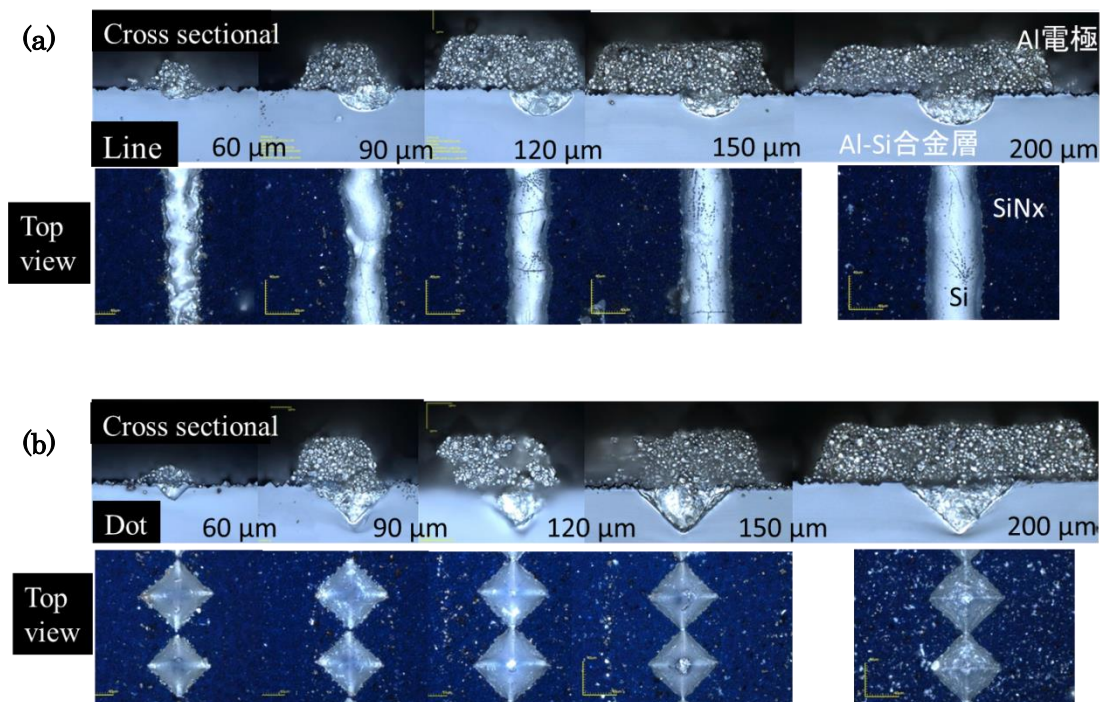


図 3.7 各 LCO にて Al 電極幅を変化させた際の断面図と電極エッチング後の Si 基板表面
(a) Line LCO、(b) Dot LCO

断面図から Line LCO を有した基板のメタライゼーション後の合金層は Al 電極幅の増大に伴って幅、深さ共に拡大し、半円状の合金層を形成していることが確認できる。また、エッチング後の鳥瞰図から、Al 電極幅の増大に伴って露出している Si の横幅が広く、深さ方向も深くなっていることが確認でき、Al と Si の反応範囲が拡大していっていることがわかる。

一方、Dot LCO においては断面図、鳥瞰図から Al-Si 合金層が逆ピラミッド状で規則的に存在していることが確認できる。これらの反応形状は p 型 PERC 太陽電池の研究からも同様な観察例が報告されている[2]。また、Al 電極幅の増大に伴って深さも深くなり 150 μm 以上では飽和している様子が観察される。これらの Al-Si 合金層の幅、及び深さの測定結果を図 3.8 に示す。

図 3.8 の各 LCO における Al 幅と Al-Si 合金層エリアの関係より、Line LCO を適用した場合 60 μm の電極幅では Al-Si 合金層の幅は 40 μm 程度でレーザー処理した LCO 30 μm 幅よりも左右 5 μm 程度しか反応領域が広がっておらず、図 3.9 における深さでも 10 μm 未満と、形成された合金層は微小領域に留まっているが、Al 電極幅 90 μm 以上では幅 50 μm 以上、深さ 15 μm 以上の Al-Si 合金層が形成され、電極幅に従って徐々に拡大傾向にあることがわかった。一方 Dot LCO では細線である 60 μm 電極幅においても、Al-Si のピラミッド状の対角線が電極幅以上に広がっていたと推察でき、電極幅増大にしたがって深さ方向の拡大が著しかった。

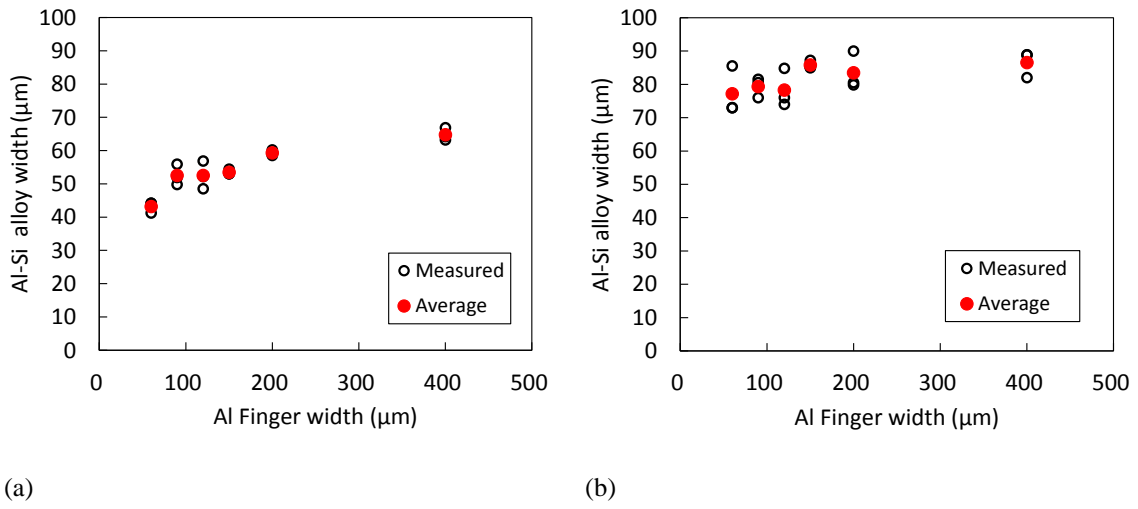


図 3.8 各 LCO にて Al 電極幅を変化させた際の Al-Si 合金層幅
(a) Line LCO、 (b) Dot LCO

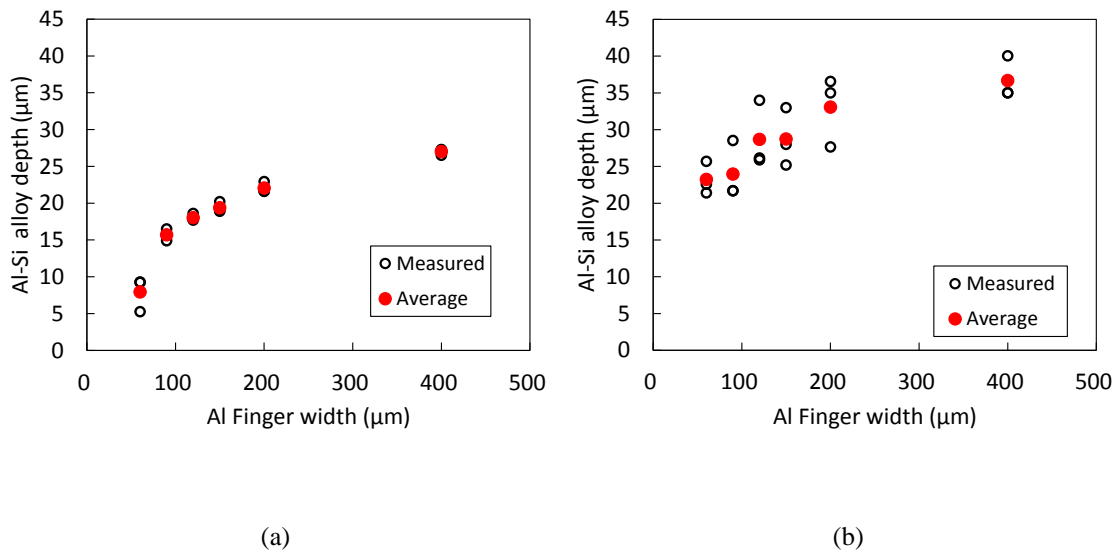


図 3.9 各 LCO にて Al 電極幅を変化させた際の Al-Si 合金層深さ
(a) Line LCO、 (b) Dot LCO

ここで、 J_0 メタライゼーションの算出には Al-Si と Si 基板における接触界面の面積が必要となることから、図 3.10 のように Line LCO および Dot LCO を用いた際の合金層の形状を下記のように考慮して *Metal Contact fraction area* : F_M を算出した[2]。

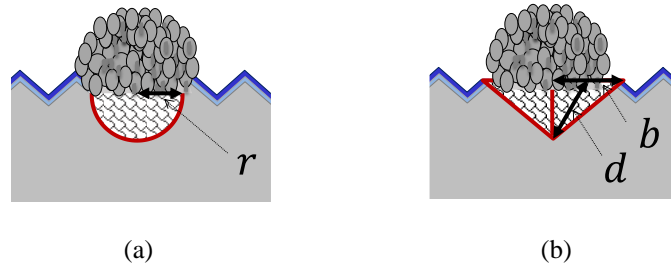


図 3.10 Al-Si 合金層の断面イメージ図(a)半円柱、(b)逆ピラミッド

Line LCO での反応の場合は、下記の式を用いた。

$$F_M = \sum_{k=1}^{N_{\text{line}}} \pi r l \quad \text{式 3.1}$$

形成された Al-Si 合金層の幅の 1/2 を半径 r と置き、各 LCO の長さ方向を l 、各 PTN における LCO の本数を N_{line} として 各エリアの F_M を算出した。これらの値には各 PTN にて 6 箇所以上の Al-Si 合金層を実測し、 F_M の算出に使用した。

また、Dot LCO での反応の場合は下記式を使用した。

$$F_M = \sum_{k=1}^{N_{\text{dot}}} 2bd \quad \text{式 3.2}$$

LSM より Si と SiN_x の境界線を b 、逆 4 角錐を形成している合金層と Si が接している 1 つの面における深さ方向を d 、各 PTN における LCO の Dot 数を N_{dot} として F_M を算出した。表 3.2 に実測した Al 電極幅の平均、及び各組合せにおける Metal Contact Fraction の割合 (F_{M1-5}) を示す。

表 3.2 各 LCO における Al 電極幅とメタルコンタクトの割合

Ablation shape	Al finger width(mm)	Metal Contact Fraction (%)				
		F_{M1}	F_{M2}	F_{M3}	F_{M4}	F_{M5}
Line	73	0.0	2.7	5.5	7.7	9.9
	91	0.0	3.3	6.6	9.2	11.8
	134	0.0	3.4	6.8	9.5	12.1
	167	0.0	3.7	7.3	10.2	13.0
	210	0.0	4.3	8.5	11.8	15.0
	424	0.0	4.6	9.1	12.5	15.9
Dot	68	0.0	2.3	4.4	6.2	8.0
	88	0.0	2.3	4.5	6.4	8.2
	132	0.0	3.0	6.0	8.4	10.8
	171	0.0	3.1	6.2	8.7	11.2
	212	0.0	3.8	7.5	10.4	13.3
	424	0.0	4.5	8.8	12.2	15.5

3-3-3 Calibrated iV_{oc} イメージと $J_{0\text{met}}$

それぞれの組合せ条件で得られた PL イメージと QSSPC によってキャリブレーションされた iV_{oc} を図 3.11 に示した。 iV_{oc} の図から PTN1~5 に応じてメタライゼーション面積が増えることによって iV_{oc} の劣化度合がイメージングできていることがわかる。LCO と電極幅の組合せで比較すると Line LCO では $60\ \mu\text{m}$ から電極幅を増大させることによって劣化度合が減少していくが、さらに拡大した $400\ \mu\text{m}$ では再度劣化率が增大していることがわかった。また Dot においても $400\ \mu\text{m}$ で顕著な劣化が確認できる。

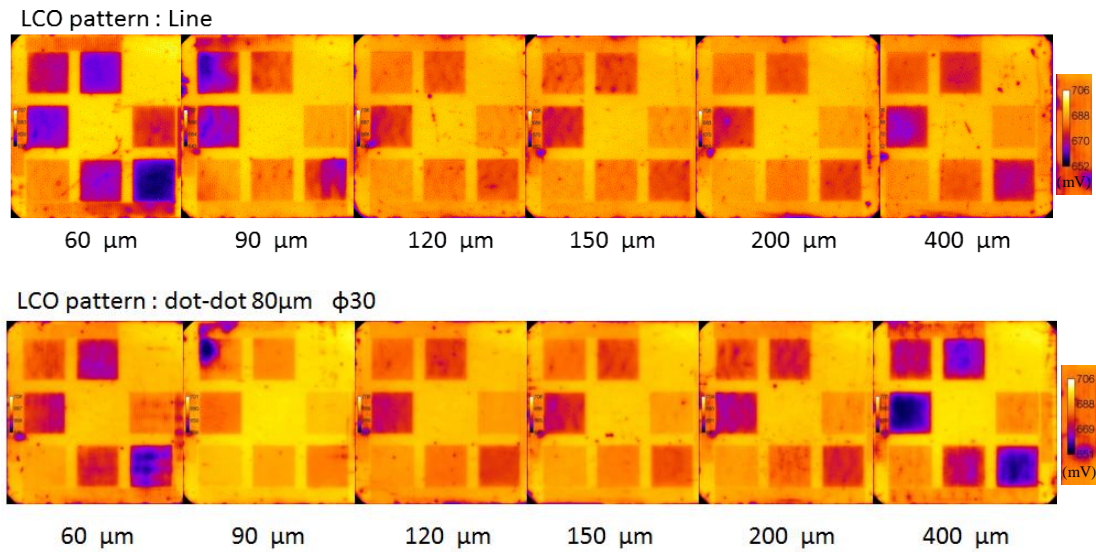


図 3.11 Al 電極幅を変化させた際の iV_{oc} イメージング結果

式 2.30 に従って、Line LCO と Dot LCO の F_M を代入し、得られた J_{01} と F_M の関係の一例を、Average から算出した近似式と合わせて図 3.12 に示す。

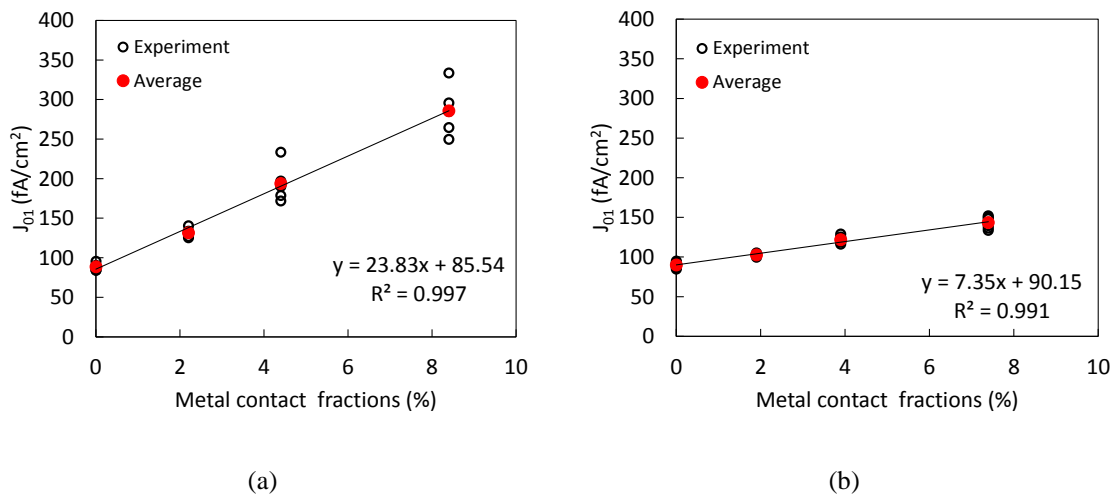


図 3.12 メタルコンタクト割合とトータル逆方向飽和電流密度

(a) Line LCO, (b) Dot LCO

ここで Al ペーストと LCO によって得られる単位面積当たりの $J_{0\text{met}}$ は式 2.30 を下記のように変更することで 式 3.3 となる。

$$J_{01} = J_{0\text{pass}} \cdot (1 - \text{Metal Contact Fractions}) + J_{0\text{met}} \cdot (\text{Metal Contact Fractions})$$

$$J_{01} = (J_{0\text{met}} - J_{0\text{pass}}) \cdot \text{Metal Contact Fractions} + J_{0\text{pass}}$$

$$J_{0\text{met}} = \text{Slope} + J_{0\text{pass}} \tag{式 3.3}$$

各 Al 電極幅との組合せによって得られた J_{01} と F_M の関係から、 $J_{0\text{met}}$ を算出し、プロットした結果を図 3.13 に示す。

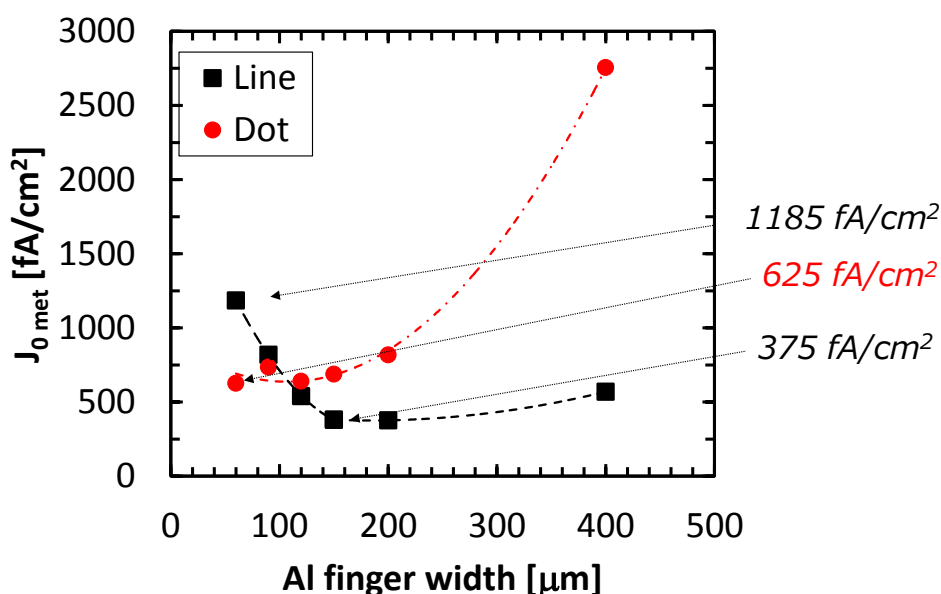


図 3.13 各 LCO での Al 電極幅と Al メタライゼーションによる逆方向飽和電流密度

逆方向飽和電流密度の結果から、Line LCO では Al 電極幅が 150 μm 程度するとき、極小値 375 fA/cm² を示し[2]、200 μm 以上では緩やかな増大傾向を示した。これは一般的な Bifacial 型の Al 電極幅と一致しており、他報告と同様に理にかなった値だと考えられる[3]。一方 Al 電極幅が 100 μm よりも狭い場合には Dot LCO との組合せが低い $J_{0\text{met}}$ を示すことがわかり、Dot LCO にて Al 電極幅を拡大してしまうと J_0 は大きく増大してしまうことが確認できた。これらの傾向は Al-Si(Alloy)/Si の界面コンタクト部での再結合が大きく起因していると考えられるため、SEM による Al-Si 合金層、及び p⁺⁺層の観察を行った。

3-3-4 Al-Si 合金層の断面観察

図 3.14 に Line LCO において Al 電極幅を変化させた際のイオンミリングによる断面 SEM 像を、図 3.15 に Dot LCO の破断面 SEM 像を示した。また、それぞれの観察にて測定した p^{++} 層厚みの結果を図 3.16 に示した。

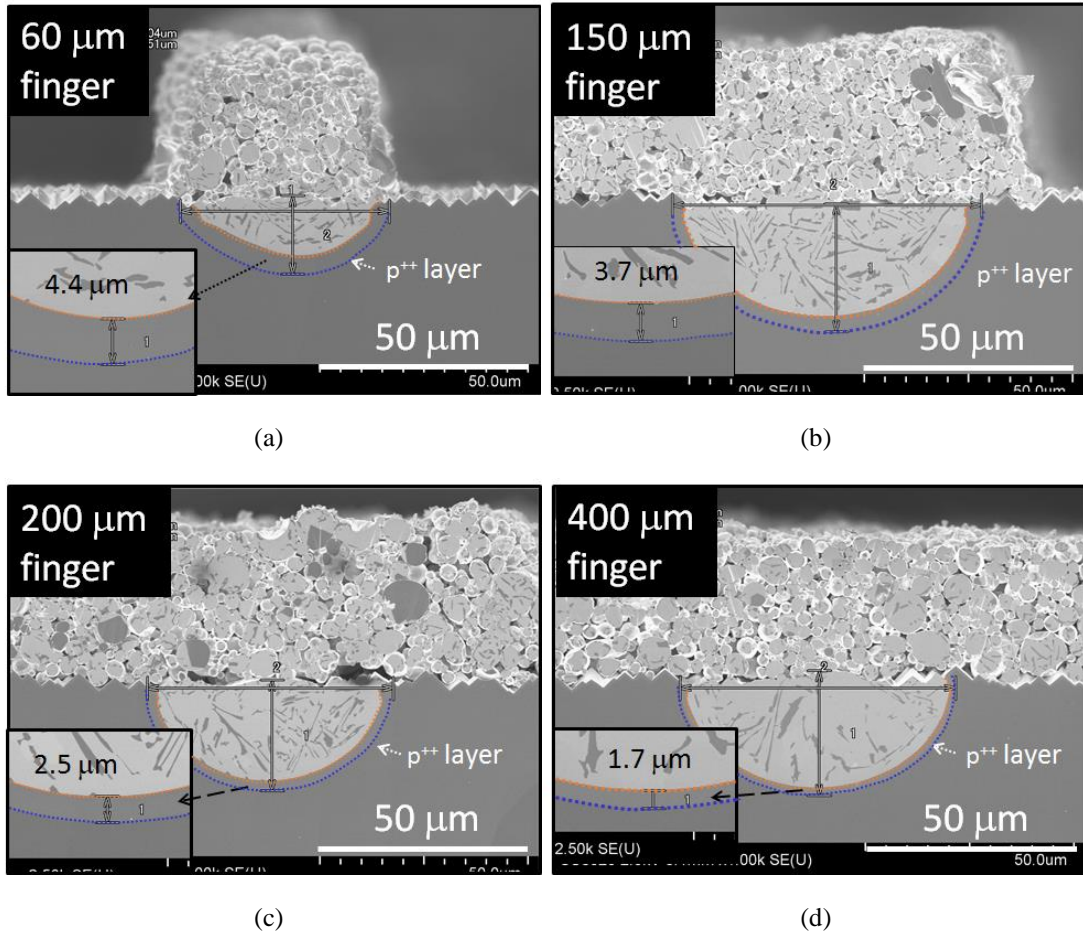


図 3.14 Line LCO における各 Al 電極幅での断面 SEM 像
(a)60 μm、(b)150 μm、(c)200 μm、(d)400 μm

SEM による観察結果から、Line LCO では Al 電極直下に半円状の Al-Si 合金層が形成されていることが Si の初晶の存在から確認でき、その合金層は Al 電極幅の拡大に伴って、図 3.9 同様に広く厚くなる傾向であった。また、Al 粒子で構成された焼結層では 150、200 μm の電極幅にて Si の固相が Al 粒内で生成されていることが確認でき、400 μm 幅では Al-Si 合金層で構成されている Si 初晶が減少傾向であることがわかる。一方で Al が微量添加された直下の p^{++} 層では Al 電極幅が細いほど厚い傾向にあることが確認された。

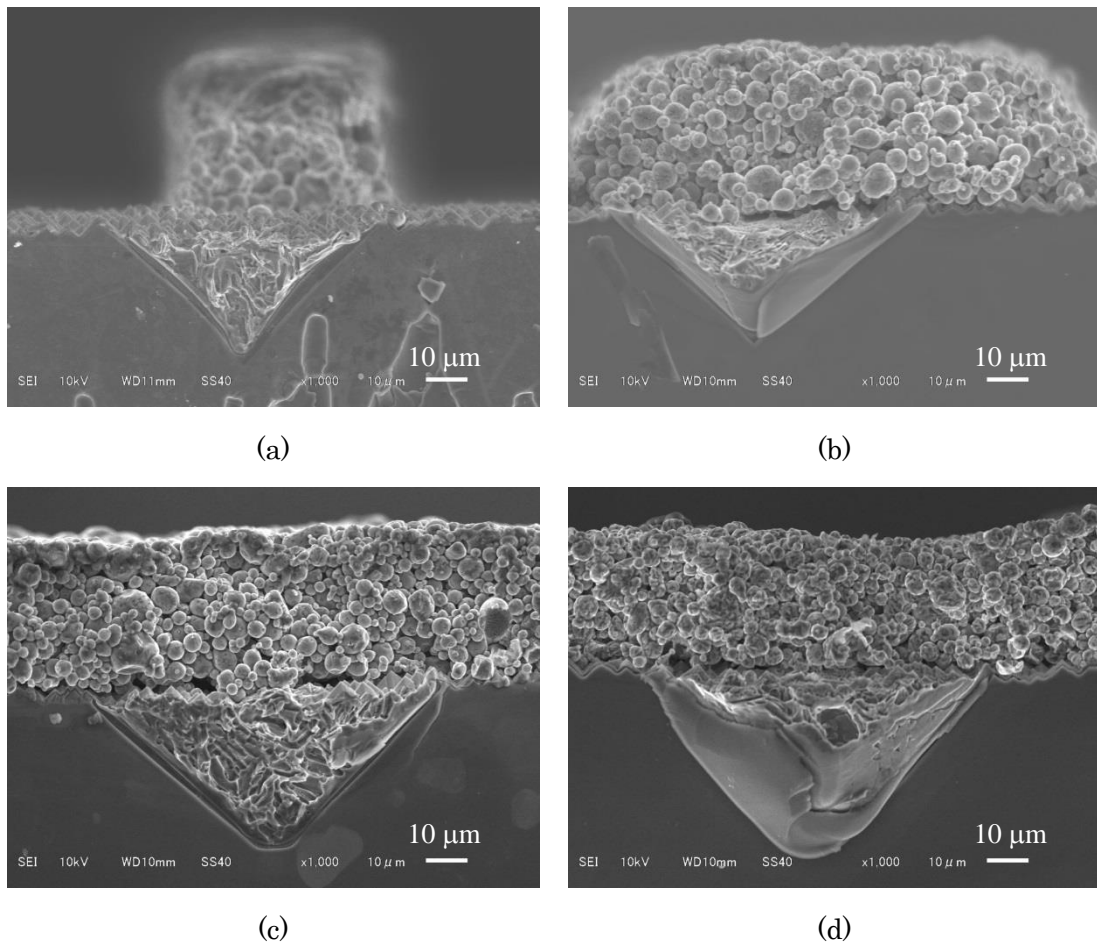


図 3.15 Dot LCO における各 Al 電極幅での断面 SEM 像
 (a)60 μm 、(b)150 μm 、(c)200 μm 、(d)400 μm

Dot LCO ではポイントコンタクト部をピンポイントで切り出すことが困難だったため、破断面にて合金層と p^{++} 層厚みを確認し、Line LCO の場合と同様に Al 電極幅の増大に伴って p^{++} 層が薄くなっていることを確認した。また、全ての観察点で Void は確認されなかった。

このことから、Dot LCO での逆方向飽和電流密度の増大は Al が微量固溶した p^{++} 層の薄型化によって引き起こされることが考察できるが、Al 電極 100 μm 以下での Line LCO p^{++} に十分に厚みが確保されているにも関わらず、逆方向飽和電流密度が増大している点で矛盾が生じているため、Al-Si 合金と p^{++} の界面について表面状態にて考察した。

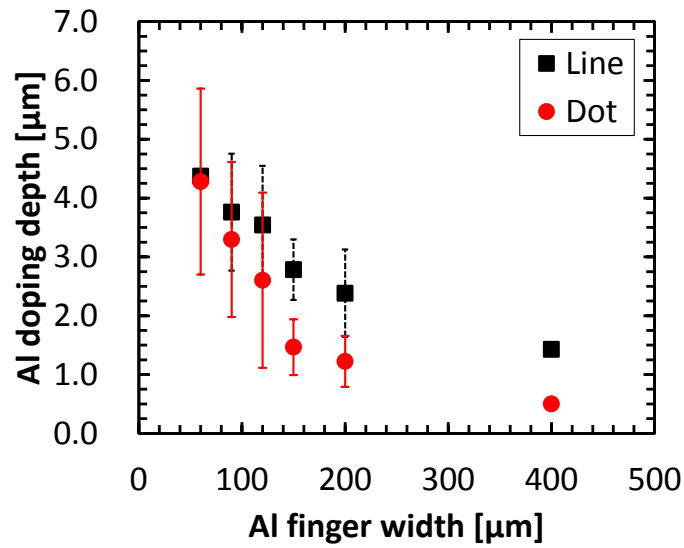


図 3.16 各 LCO にて Al 電極幅を変化させた際の Al doping 層の厚みの変化

図 3.17 に LineLCO を適用した場合の Al 焼結電極と Al-Si 合金層を HCl でエッチングし除去した後の鳥瞰図を示した。これより電極幅が 100 μm よりも細い組合せでは露出した Si 表面に凹凸が存在することがわかる。すなわち Al-Si 合金層と p⁺⁺層の界面が不均一であることが示唆でき、特に 60 μm 幅では凹凸の不均一さが顕著に確認できる。一方 120 μm 以上の電極幅における Si の露出面には凹凸は確認されず、均一な界面が生成されていたと予想できることから、100 μm 以下の電極幅にて Line LCO との組合せにおける逆方向飽和電流密度の増大は、Al-Si 合金層と p⁺⁺層との不均一な界面が要因だと考えられる[4]。

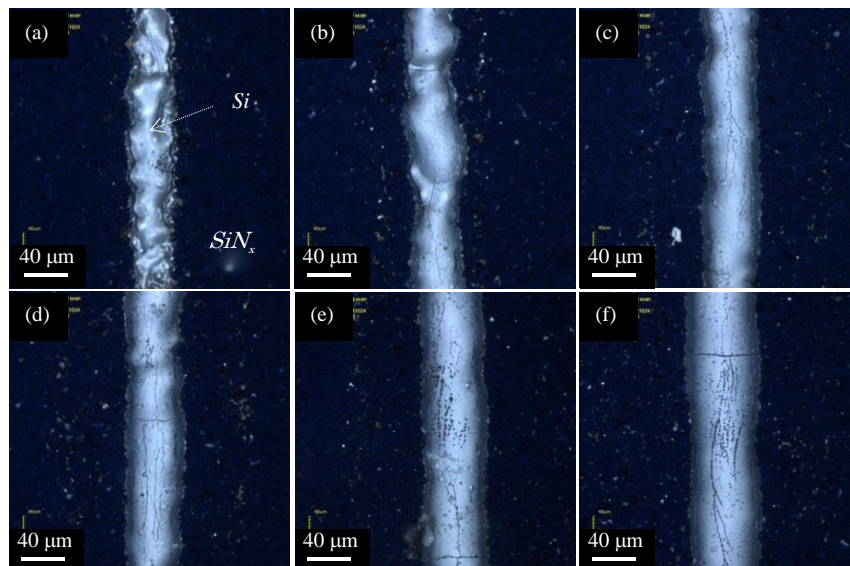


図 3.17 各電極幅におけるエッチング後の Si 露出基板表面 (a)60 μm Al 電極幅、(b)90 μm 電極幅、(c)120 μm 電極幅、(d) 150 μm 電極幅、(e)200 μm 電極幅、(f)400 μm 電極幅

3-3-5 IVセル評価

3-3-4にて Al 細線電極による逆方向飽和電流密度の結果から、高い V_{oc} にを得るには Dot LCO との組合せが適していることがわかったため、妥当性評価のため実際の太陽電池セルにて図 3.18 のようなデバイスの作製と評価を行った。

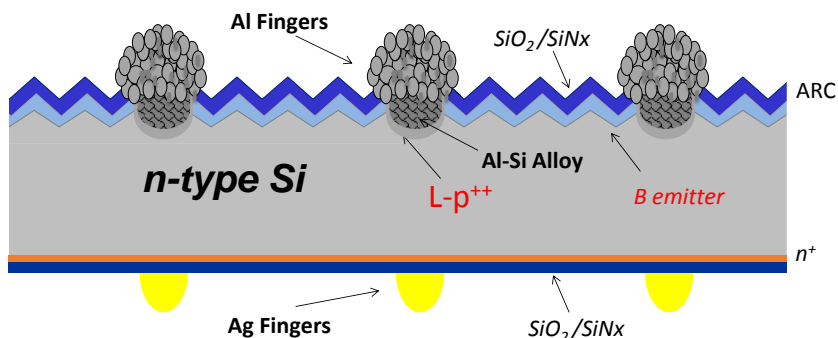


図 3.18 作製デバイス断面イメージ図

Reference デバイスの表面電極には現行の n-type B emitter 用の Ag/Al ペーストを使用し、Al 70 μm 電極幅にて LCO パターンとして Line 及び Dot の合計 3 条件で比較を行った。

基板には n-PERT プロセスと同様に 156×156 mm^2 角の抵抗率 4~7 $\Omega \cdot \text{cm}$ Cz-Si n-type 単結晶を使用し、アルカリによるソーダメジエッチングを行った。裏面には n⁺層を形成するため、POCl₃による熱拡散と形成された PSG の除去を行った。続いて PECVD で SiO₂/SiN_x のパッシベーション膜を形成した。表面はアルカリによるテクスチャ形成とピラニア洗浄を行った後、表面抵抗 100 Ω/\square となるようにホウ素のドーパント濃度を BBr₃、ガス炉心管で調整し、BSG 除去後、PECVD により、SiO₂/SiN_x 層であるパッシベーション膜と反射防止膜を形成し、アニーリングすることでデバイス評価用基板を準備した。下記にメタライゼーション条件を表 3.3 に、メタライゼーションステップを図 3.19 に示す。

表 3.3 メタライゼーション条件

	Ref	G1	G2
Printing Paste: Front side	Ag/Al	Al	
LCO dot-to dot distance (μm)	-	20	80
Ablation shape ($\phi 30 \mu\text{m}$)	-	Line	Dot
Finger Pitch (μm)	1.55		
Finger width (μm)	50	70	
Printing Paste: Busber	Froting Ag	Al	
Busber number (N)	5		
Busber width (mm)	0.45	1.2	
Printing paste : Rear side	Ag		

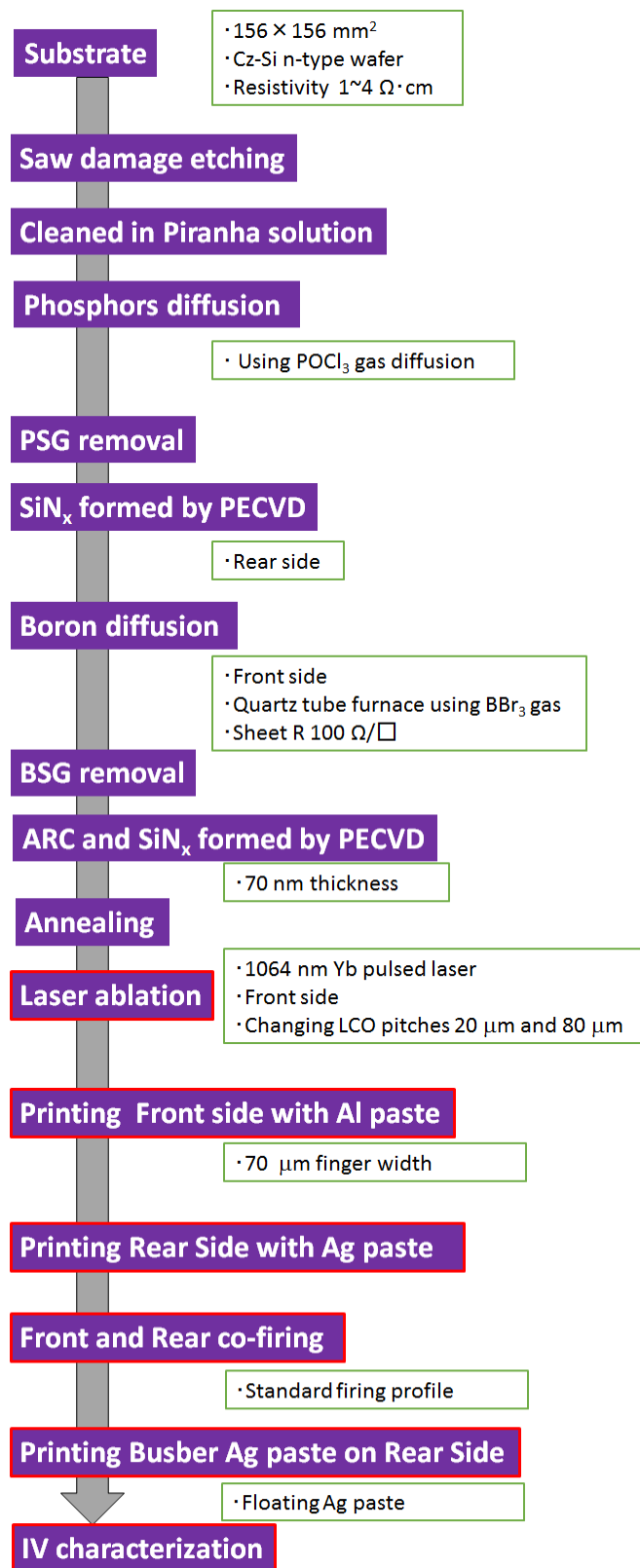


図 3.19 太陽電池セル作製手順

上記のフローチャートに倣って作製した太陽電池特性をソーラーシミュレータにて測定した結果を図 3.20、*IV*カーブを図 3.21 に示す。

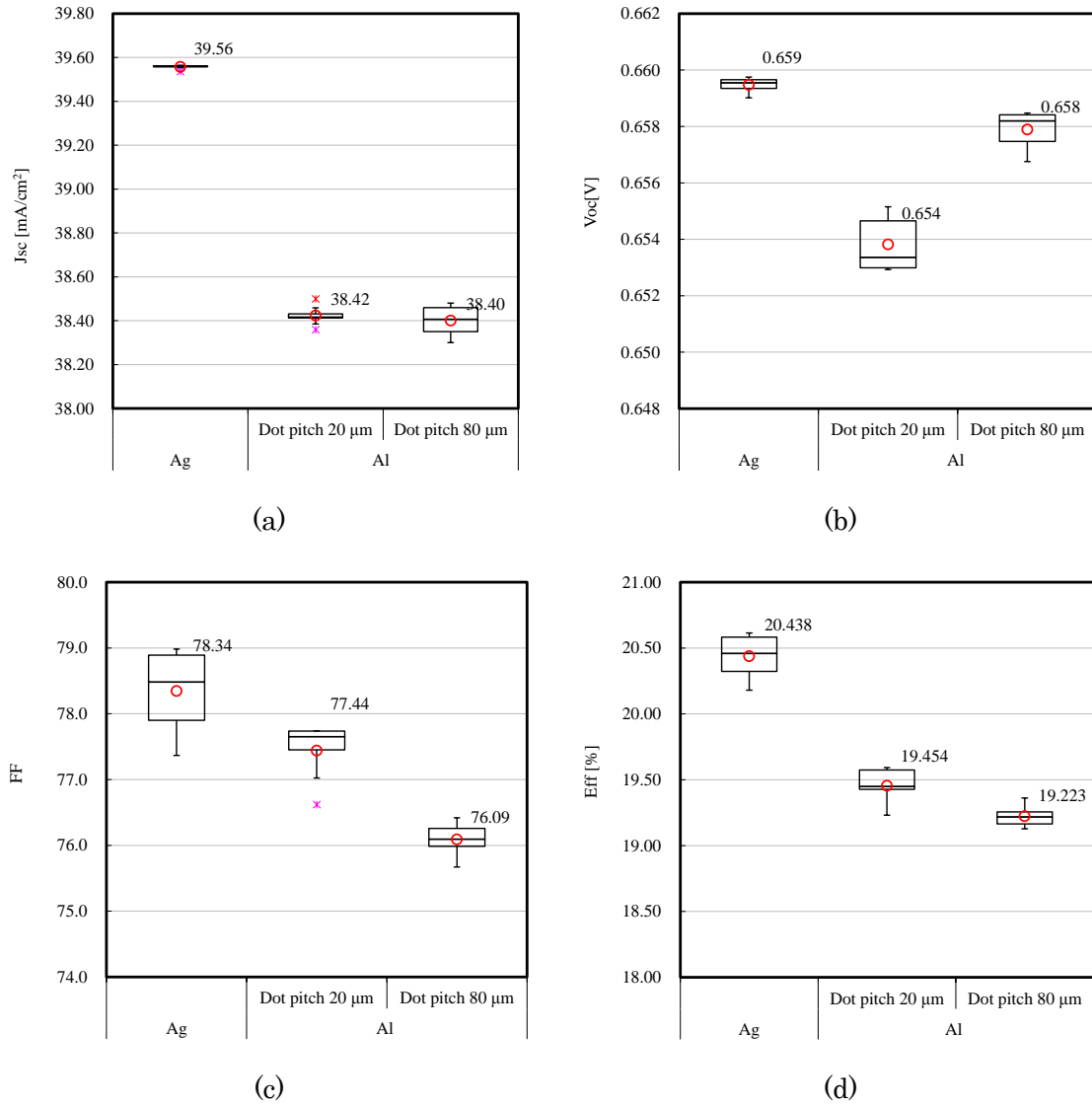


図 3.20 変換効率評価結果 (a) J_{sc} 、(b) V_{oc} 、(c) FF 、(d) Eff

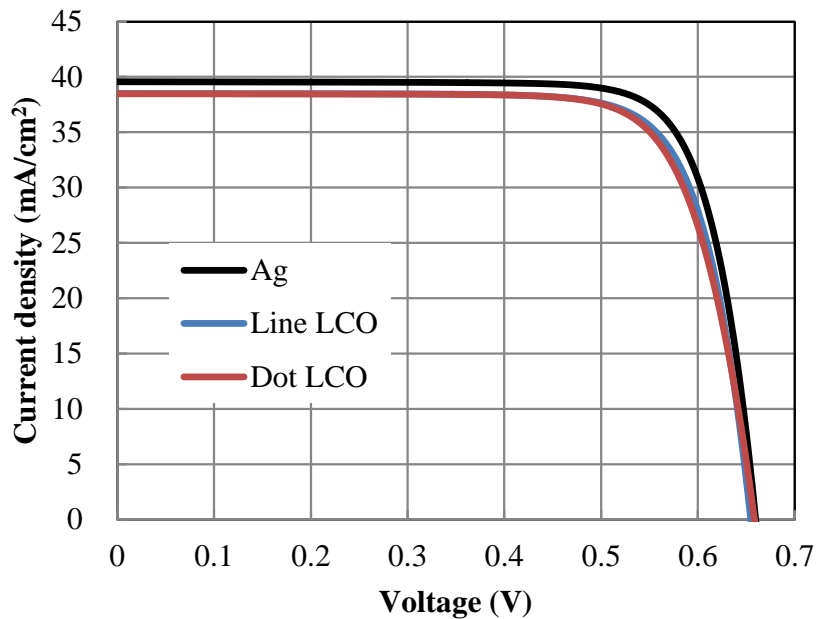


図 3.21 IV 特性評価結果

図 3.20 の結果より、 J_{sc} 、 V_{oc} 、 FF の全ての項目において、Al メタライゼーションは現行 Ag よりも劣っており、最終的に Ag 電極との比較では Al 電極にて Eff が 1%ほど劣る結果になった。以下に具体的な要因を考察する。

J_{sc} では、セルデザインにて Busber 部分が Ag よりも $0.65\text{ mm} \times 5$ 本分横幅が広がったこと、Finger 電極幅が Ag よりも $20\text{ }\mu\text{m}$ ほど幅広いことによる受光面積の減少によって、Ag と比べて J_{sc} が低い結果となったと考えられる。

V_{oc} では、Dot LCO の組合せでは Ref である Ag 同等レベルの V_{oc} を達成できたが、Line LCO では 3-3-4 で示された逆方向飽和電流密度の増大に伴って V_{oc} の低下が確認できる。これは今回適用したセルデザインにおける Ag ペーストのトータル逆方向飽和電流密度を差し引いて算出した $J_{0\text{ bulk}} + J_{0\text{ passivation}}$ から、Al メタライゼーションにて期待される $J_{0\text{ met}} \times \text{Contact area}$ でのトータル逆方向飽和電流密度によって影響される V_{oc} のシミュレーション結果と概ね一致する。

FF は図 3.21 の IV カーブ、図 3.22(a)の R_s の結果から直列抵抗の増大が起因していることが確認できた。その直列抵抗増大には電極/半導体界面でのオーミック接触抵抗、配線抵抗が影響するため、要因のひとつと考えられる電極抵抗を Busber 間抵抗にて評価した。Line 抵抗の結果図 3.22(b)より Dot LCO については Line LCO より電極抵抗が増大しており、Line LCO を適用した場合でも Al 電極は Ag 電極よりも 2 倍ほど抵抗が高いことが確認された。

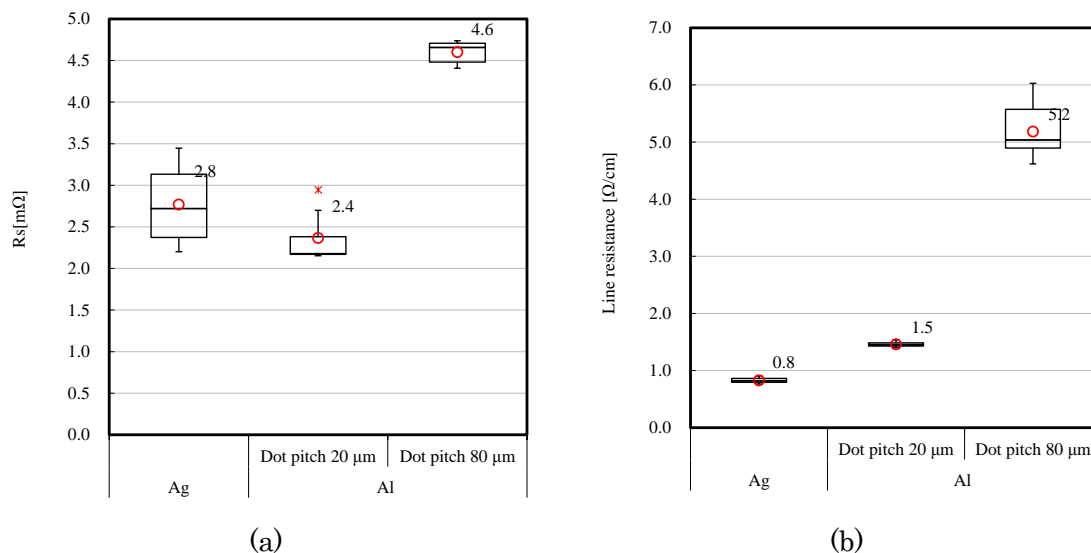


図 3.22 作製セルの直列抵抗とライン抵抗

よって、高 V_{oc} を維持しながら FF を向上させるには、電極抵抗を減少させる必要がある[5]。

3-4 Al 細線電極における LCO Dot pitch が及ぼす逆方向飽和電流密度への影響の変化

3-3-4, 3-3-5 から、細線電極における更なる変換効率向上には J_{sc} , V_{oc} , FF 全てのパラメータを向上する必要がある。 J_{sc} については電極本数、Busber デザインなど電極デザインで改善の余地があるため、今回は V_{oc} と FF の向上に焦点を当てる。

今回の逆方向飽和電流密度はパッシベーション膜で $J_{0\text{ passivation}} = 30\sim 60 \text{ fA/cm}^2$ 、Al 電極コンタクト部で $J_{0\text{ met}} = 300\sim 500 \text{ fA/cm}^2$ とパッシベーション膜の方が低い。そのため、パッシベーション膜の比率を増大させることができれば、 V_{oc} の向上が見込める。また、LCO 比率を低減し、LCO からの Si の拡散量を抑制することができれば、電極焼結層内の Si 含有量が減少するため、電極抵抗の改善も見込まれる。

そこで、細線電極における LCO Dot 間距離の影響を検討するため、3-3-1 と同様な手法で LCO pitch を 20, 30, 40, 60, 80, 140, 200 300 μm まで変化させ、まずは Al 電極 90 μm における焼成温度別の電極抵抗の変化を調査した。その結果を図 3.23 に示す。

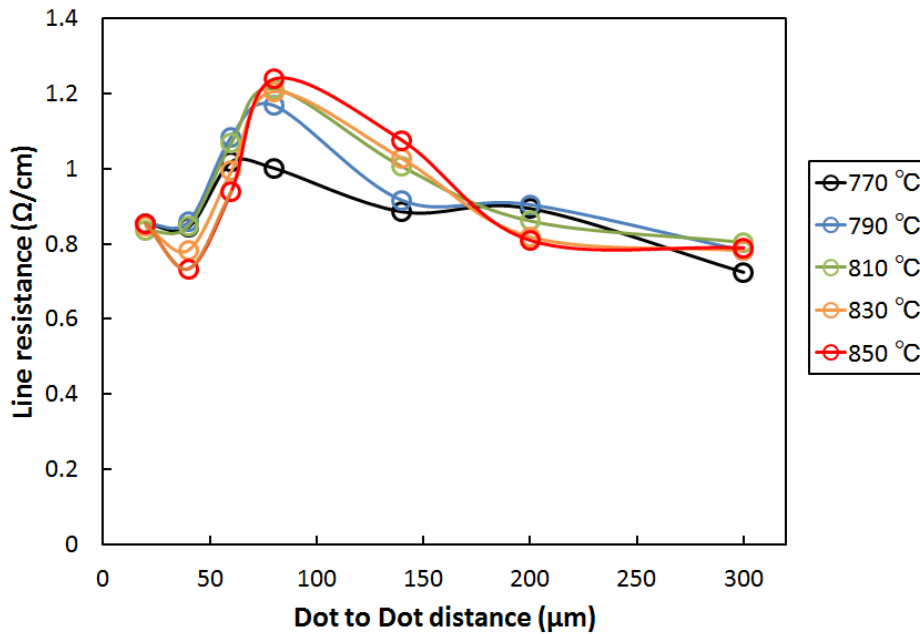


図 3.23 焼成温度を変化させた際の LCO pitch と電極抵抗

この結果から、Line LCO であった Dot pitch 20 μm に比べ、Dot LCO で採用していた Dot pitch 80 μm は 830°Cでの焼成時 1.5 倍ほど抵抗値の増大が確認できる。一方で 140 μm 以上の Dot pitch を有する LCO は、pitch の増大にしたがって抵抗値が減少している傾向が各焼成温度にて確認できる。また、20~80 μm の間では焼成温度の増大に伴って一度 Dot pitch 40 μm で抵抗値が減少し、80 μm にかけて抵抗が上昇した。ここで、電極抵抗は図 3.24 で断面像を考えた場合、粒子間で焼結した焼結層の接触頻度と焼結相中に拡散した Si 量、また直下の Al-Si 合金層の形状によって影響されることが図 3.25 から推測できる。Dot pitch 80~140 μm では焼成温度の増大に伴って抵抗が増大し、Dot 間距離はなれるほど抵抗値が減少していることから、ポイントコンタクト部同士では接点は無く、焼結層中に拡散した Si 量が主に影響していることが考えられる。一方、LCO 間隔は狭いが独立した Dot になり始める 40 μm からは直下の Al-Si 合金層の形状が影響してくると考えられる。

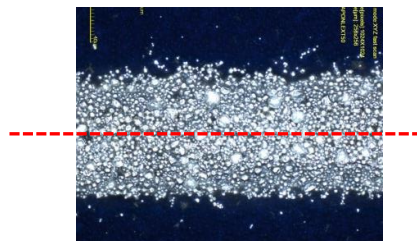


図 3.24 電極断面イメージ図の切断方向

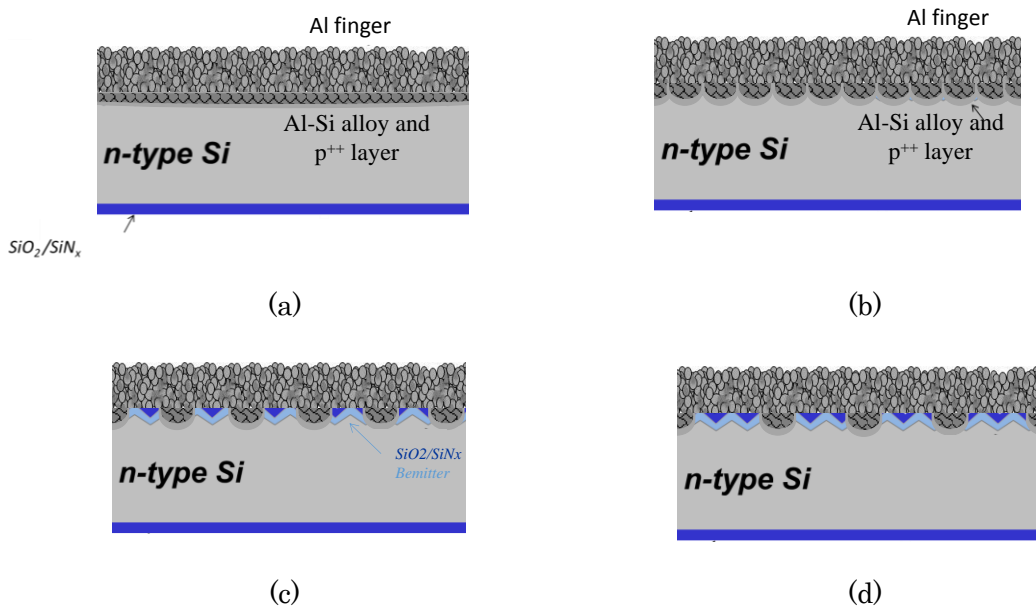


図 3.25 電極抵抗に及ぼす、各 LCO pitch における Al-Si 合金形状のイメージ図
 (a)LCO pitch 20 μm 、(b)LCO pitch 60 μm 、(c)LCO pitch 140 μm 、(d)LCO pitch 300 μm 、

続いて 3-3-4 と同様に Al, Si の反応領域、逆方向飽和電流密度を評価するため、LCO の Dot 間距離を 20, 40, 60, 80, 140, 200, 300, 400 μm と変化させてレーザー処理した基板を用意し、その上に Al 70 μm 電極のメタライゼーションを行った。図 3.26 に LSM で撮影したレーザー処理後の各 LCO、その上に印刷・焼成し、形成した 70 μm Al 細線電極、さらに HCl エッチングによって電極、Al-Si 合金層を除去した後の基板表面を示した。

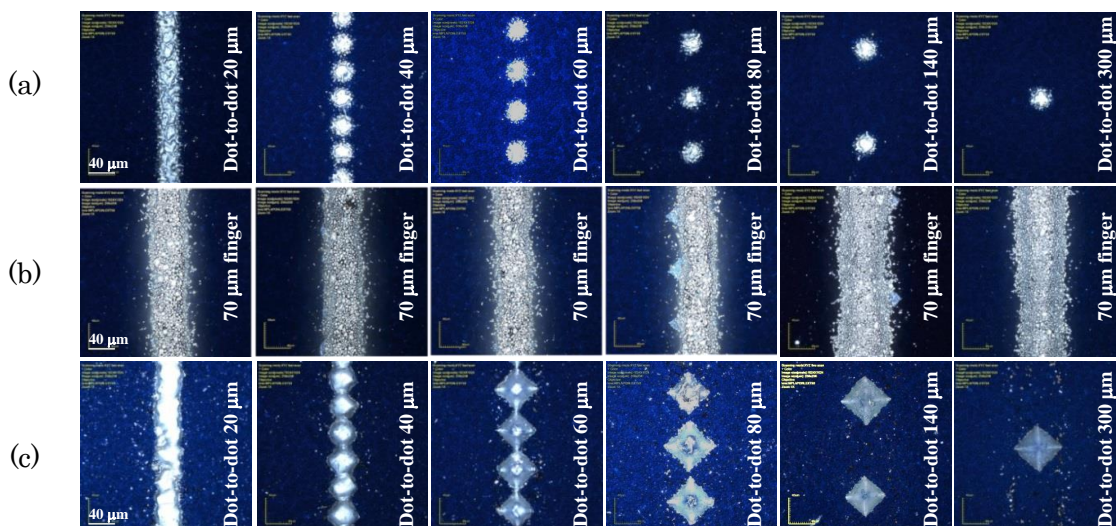


図 3.26 LCO pitch を変化したメタライゼーション前後、電極エッチング後の Si 基板
 (a)レーザーアブレーション後、(b)Al 電極形成後、(c)電極及び Al-Si 合金層エッチング[2]

エッチング後の Si 基板表面の状態から、Dot 間距離を 20~80 μm に変化させる段階で Al-Si 合金層が拡大し、線形の反応面から、逆ピラミッド状の反応面に変化していることがわかる。以降のポイントコンタクト部が互いに干渉しない 80 μm 以上の場合は逆ピラミッド状の形状を保っている。これは Al と Si の反応界面に存在する Si の原子密度によって制限されたと考える。図 3.27 に Si のダイヤモンド構造における各面方位と各面における原子配置を示す。今回 Al ペーストが印刷された{100}の Si 表面の原子密度 $6.78 \times 10^{14} \text{ atom/cm}^2$ であるのに対して、{110}では $9.59 \times 10^{14} \text{ atom/cm}^2$ 、{111} では $7.83 \times 10^{14} \text{ atom/cm}^2$ であるので、{100}のそれよりも原子密度が高いために、Si の溶解速度が変化し面間隔を境に反応が進むことで、逆ピラミッド状の Al-Si 合金層を形成したと考えられる[6]。

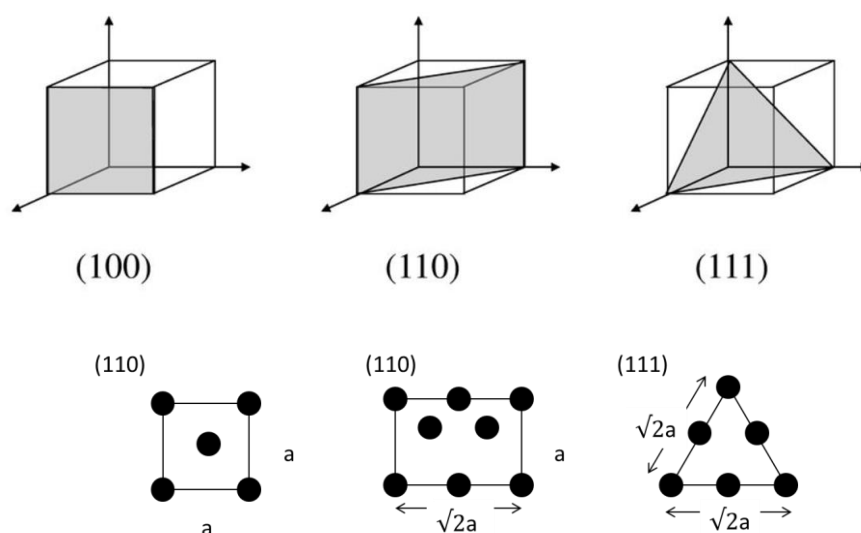


図 3.27 Si の結晶構造と面方位における原子配置

一方、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した場合は、管上や球状の重なり合ったドーム型の反応面が生成された。これは液相が接することでポイント部間の Al と Si が移動可能になり、Al 電極に対して垂直方向の反応が抑制された結果だと示唆できる。また、ピラミッド状に生成された Al-Si 合金層の大きさは、上部の Al 焼結層の有無に関わらず、Dot pitch に影響して、一部では焼結層よりも広く拡大した逆ピラミッド状の合金層が確認でき、その形成には{110}、{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。

さらに、 p^{++} 層、及び p^{++} 上の Al/Si 界面状態を確認するため、各ポイントコンタクト部分での破断面観察を行った結果を図 3.28 に示す。同一焼成条件であっても、基板 Si{111}との反応は示唆されるが、Dot pitch によって p^{++} 層の厚み大きく変化していることがわかる。また、Al-Si 合金層の形状と大きさも同様に影響され変化していた。特に 200 μm 以上

の Dot pitch では p^{++} が薄くなっていき、 p^{++} が観察できない領域、Al-Si 合金層内で Void があるポイントも存在した。これは LCO pitch の増大に伴って Al ペーストマトリックス中に溶融拡散していった Si の拡散駆動力が増大するが、冷却過程においては液相線に伴ってポイントコンタクトの Si 部でエピタキシャル成長するまでに、マトリックス中を戻る十分な移動時間がないことが影響していると考えられる。

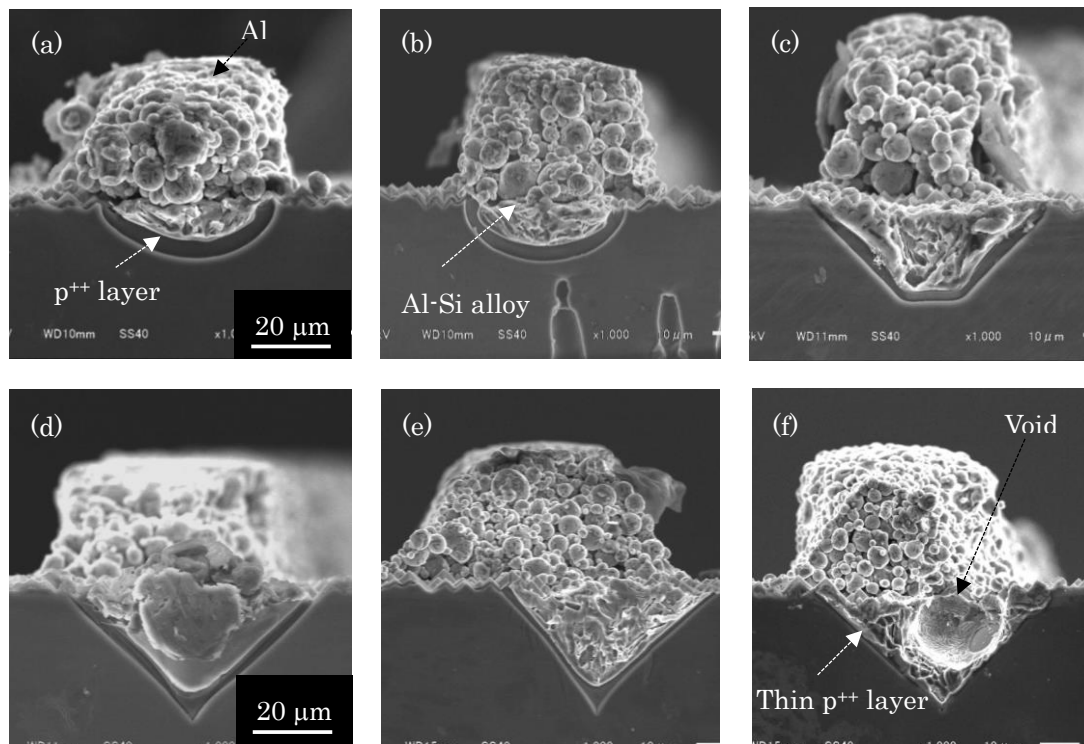


図 3.28 LCO pitch を変化させたメタライゼーション断面 SEM 像
LCO pitch (a) 20 μ m、(b) 40 μ m、(c) 60 μ m、(d) 80 μ m、(e) 140 μ m、(f) 300 μ m

次に、図 3.26 より今回メタライゼーションを行った際のそれぞれの凹 Si の幅、厚み等の測定値を表 3.4 示す。

表 3.4 各 LCO pitch におけるメタルコンタクトの割合

Ablation shape	LCO		Al grid		Metal Contact Fraction					
	dot ϕ or width (μm)	dot-dot distance (μm)	Finger width (μm)	Finger height (μm)	dot ϕ or width (μm)	F_M (%)				dot depth (μm)
						2	3	4	5	
Line	34	20	64	35	40	2.2	4.4	6.4	8.4	13
	31	41	64	35	44	1.8	3.8	5.4	7.2	16
	31	62	64	36	63	1.8	3.7	5.4	7.1	23
	31	81	69	36	71	1.9	3.9	5.6	7.4	23
Dot	31	140	71	36	73	1.5	3.0	4.3	5.7	26
	31	200	74	38	72	1.0	2.1	3.0	4.0	26
	31	300	71	38	72	0.7	1.4	2.0	2.6	26
	31	400	72	38	71	0.5	1.0	1.5	1.9	26

表 3.4 から得られた Metal Contact Fraction から 3-3-4 と同様に逆方向飽和電流密度を算出し、プロットした結果を図 3.29 に示した。

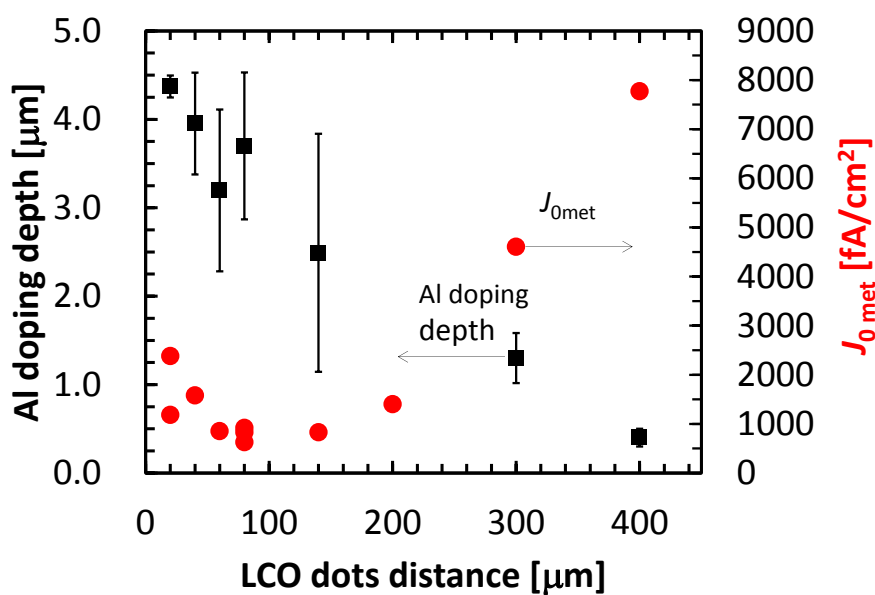


図 3.29 LCO pitch 変化による逆方向飽和電流密度と Al doping 厚み

図 3.29 から、細線電極においてポイントコンタクト部の間隔を広げた LCO デザインについては、Al-Si 合金層での Void の発生、 p^{++} 層の薄型化で高い逆方向飽和電流密度を示すことがわかった。目的としていた V_{oc} 向上策のパッシベーション膜比率を上げて逆方向飽和電流密度を下げるには 300 μm Dot pitch での逆方向飽和電流密度の抑制が必須であることが示唆された。

3-5 まとめ

n-PERT 太陽電池表面と同様な、 SiN_x つきテクスチャ処理 n 型 Si 基板の B 拡散された p^{++} エミッターに対して LCO と Al ペーストによるメタライゼーション技術の可能性を検討した。具体的には純 Al ペースト組成の Al 電極の線幅及び LCO の Dot 間距離を変化させた際の逆方向飽和電流密度を評価した結果、100 μm 以下の高細線 Al 電極のメタライゼーションには線上に連続した LCO よりも、Dot 状に 80~140 μm 程度離れた LCO デザイン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、線上に連続した LCO にて逆方向飽和電流密度を低下させるには、現行の PERC bifacial 同様に Al 電極幅が 120 μm 以上でないと 500 fA/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、 J_0 met 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、 V_{oc} において Dot LCO の有効性については実証できた。しかし、抵抗成分が影響する FF では電極抵抗値の低い Line LCO の方が良好な値を示し、Reference 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、 J_{sc} 、 FF が乖離していた。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 pitch を広げるアプローチが電極抵抗低減の一つの有用な方策であることを確認した。

また、焼成後の Al-Si 合金層の形状は LCO dot pitch 変化による Si 溶解量と結晶方位のバランスに依存することが確認でき、これらのコンタクト形成メカニズムについては第 5 章で詳細に取り扱うこととした。

3-6 第3章 参考文献

- [1] H.B. Tang, S. Ma, Y. Lv, Z.P. Li and W.Z. Shen, Solar Energy Materials and Solar Cells, **216**, 110712 (2020)
- [2] K. Tsuji, S. Suzuki, N. Morishita, T. Kuroki, M. Nakahara, M. Dhamrin, Z.W. Peng, T. Buck, N. Usami, AIP Conference Proceedings, **2147** 040019 (2019)
- [3] C. Kranz, U. Baumann, B. Wolpensinger, F. Lottspeich, M. Müller, P. Palinginis, R. Brendel and T. Dullweber, Solar Energy Materials and Solar Cells, **158**, 11(2016)
- [4] E. Urrejola, K. Peter, H. Plagwitz and G. Schubert, Applied Physics Letters **98**, 153508 (2011)
- [5] J. Müller, K. Bothe, S Gatz and R. Brendel, Physica Status Solidi RRL, **6**, 111 (2012)
- [6] T. Lauermann, B Fröhlich, G. Hahn and B. Terheiden, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, **23**, 10 (2015)
- [7] S. Gatz, J. Müller, T. Dullweber and R. Brendel, Energy Procedia, **27**, 95 (2012)
- [8] T. Dullweber, C. Kranz, R. Peibst, U. Baumann, H. Hannebauer, A. Fülle, S. Steckemetz, T. Weber, M. Kutzer, M. Müller, G. Fischer, P. Palinginis and H. Neuhaus, Prog. Photovolt: Res. Appl., **24**, 1487 (2016)
- [9] K.P. Rola, K. Ptasiński, A. Zakrzewski and I. Zubel, Microsyst Technol, **20**, 221 (2014)

第4章 ポイントコンタクトにおける Al 細線電極用ペースト組成の最適化

4-1 はじめに

第3章より、100 μm 以下の Al 高細線電極の適用にはポイントコンタクトのパターンを Dot LCO にすると逆方向飽和電流密度を下げられることが確認できた。その理由として Line LCO では高細線では Al と Si の反応が不十分となり、均一な p^{++} 層を形成できていないことが要因であると示唆された。一方、Dot LCO では 200 μm 以上に広げると、電極抵抗値を減少できることがわかったが、Dot 間 80~140 μm を境に、それ以上の Dot pitch では p^{++} 層が薄くなり、Void が発生し、 J_0 met が増大してしまうことがわかった。高変換効率を目指した太陽電池デバイスへの応用を考えた際には、電極ライン抵抗を低減させ FF を向上させつつ、現行の J_0 met 同等レベルまで J_0 met を下げ V_{oc} を向上させることが課題となった。

この Void 現象は、 p 型 PERC 太陽電池で LCO に対して電極マトリックスの範囲が一定以上に広い際に発生することがよく知られており、 p^{++} 層を形成した部分的な Void と完全に空隙となった Void の 2 種類が報告されている[1-5]。

ベルト炉による短時間焼成では Al が迎える融点からピークの焼成温度時までの ~ 3 秒間にて、状態図における Al-Si 濃度と実マトリックスが大きく乖離する非平衡状態になる。ここで Al は LCO 部で溶融した Si と生成された Al-Si 液相へ拡散が開始し、Si は LCO 部分から液相の Al ペーストマトリックス中へ拡散する。そして焼成温度の増大に伴い、ポイントコンタクト部で溶融される Si 量は焼成温度における溶解度まで増大可能となる。しかしながら、LCO と電極面積の関係によっては、Al 粒子のネッキング部で Al、Si の相互拡散が進行するため、マトリックス全体を焼成温度における Si 溶解度まで焼成時間内で到達させることは難しい。

よって完全に空隙となった Void はエピタキシャル成長した Si 層は存在していないことから、基板 Si は溶融されていくが、冷却過程におけるまで、マトリックス全体で共晶温度点以上の Si 濃度に達していないと考えられる。また、 p^{++} 層を形成した Al-Si 合金相中の部分的な Void では、一定以上深くまで反応した Al-Si 液相下では表面張力を下げるため Si 基版から合金層を引き剥がそうとすることが考えられている[6]。

また、Void は p^{++} 薄型化にもリンクしていることが報告されている。これは冷却過程における ~ 5 秒間でマトリックス中に拡散した Al-Si 中の Si が固溶限界を超えて固相を生成する際、577°Cの共晶点までに拡散領域からポイントコンタクト部に収束することができない組合せにて、固溶限界に伴う Si 濃度で、Al 粒子内で Si 固相へ相変体してしまい、結果としてポイント部で p^{++} が薄くなる現象と考えられる[7]。

以上のように溶融した Si の拡散駆動力が増大し、冷却過程ではポイントコンタクト部でエピタキシャル成長できるだけの Si が供給できないと Void となってしまう。

そこで、PERC 型太陽電池のポイントコンタクトにおける Void を抑制する着眼点として、焼成過程中に電極マトリックスとなる Al-Si 合金液相へ Si を十分に飽和拡散させることが、

これまでに報告されている。

その手法としては、第4章と同様に LCO に着目してローカルポイントコンタクト部(ϕ)の面積を広げることや、LCO のコンタクト Pitch を狭めることで電極マトリックス中への Si の拡散を促進させることが報告されている。

E.Urrejola らは図 4.1 に示すように全面に Al ペースト塗布する PERC にて LCO を Line パターンで開口幅 80 μm に固定し、LCO pitch を 100~2000 μm にて LCO デザインと Si の拡散領域、ローカルコンタクト部での Void や Al doping 層の確認をしている[8]。

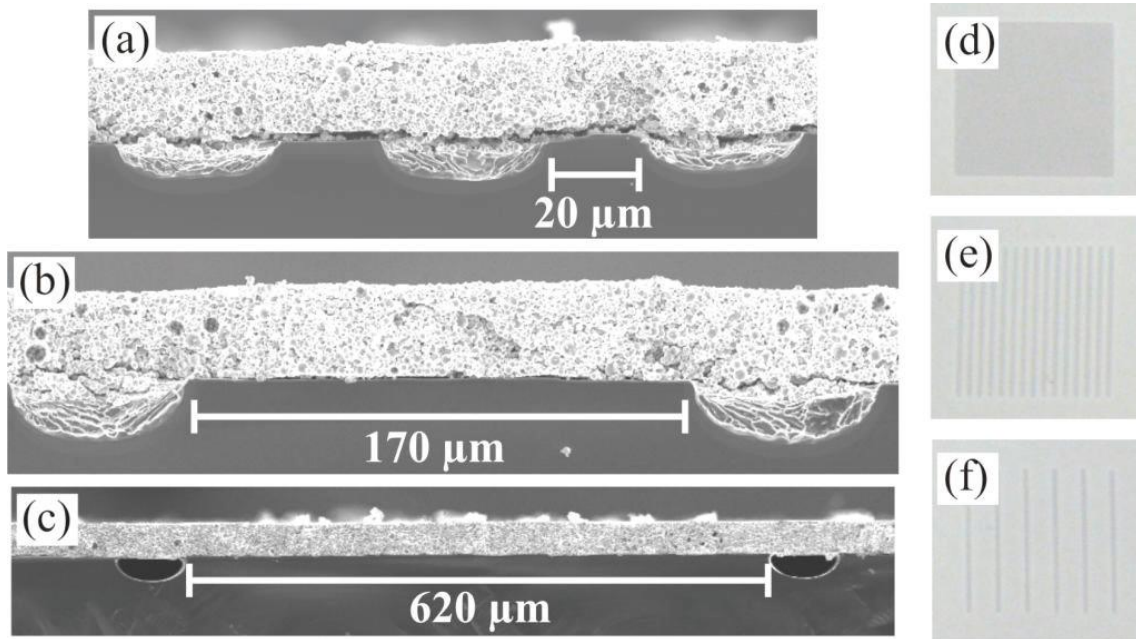


図 4.1 LCO pitch を変化させた際の断面 SEM 像と Al 表面[8]

(a)(d)LCO pitch 100 μm 、(b)(e) 250 μm 、(c)(f)300 μm

また、塗布量、塗付パターンを変更させることでもマトリックス中での Si の拡散を飽和させる試みがなされている。

D. Lin らは同じく PERC 型にて、Line LCO の pitch が 0.5~1.4 mm において、塗付する Al ペースト厚みを 15 μm ~40 μm まで変化させ、Void 率や Al doping 層厚みの関係性を評価している[9]。この検討では図 4.2 の左図に示すように LCO pitch の増大に伴って Void 発生頻度が増大するが、低塗布量にてその増大率は抑制され、焼成プロファイルのプレヒート高温化によっても Void 率が減少している。一方で Al doping 層厚みは塗布量に大きく左右され、Al ペースト低塗布量にて Al doping 層厚みが薄くなる結果を示している。

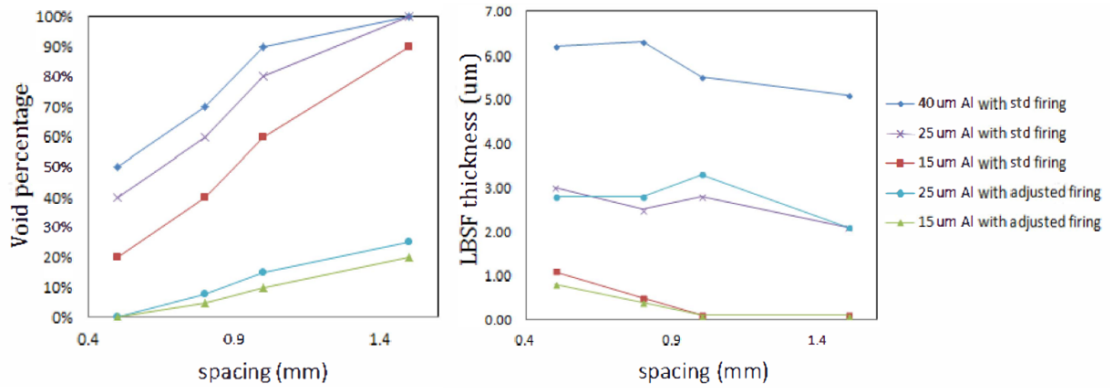


図 4.2 Al 塗厚み変化による Void 比率と Al doping 厚みの変化[9]

Y.Chen らはまず 40 μm 幅の Line LCO 部分にのみ Al ペーストを塗付・焼成し、その後全面に印刷することで計 2 回のメタライゼーションで裏面電極形成を試みている[10]。その Al ペースト印刷幅を 30~1000 μm と変化させた結果、図 4.3 に示すように初回の Al 印刷幅を小さくすると Void 率は大幅に減少できることを報告している。

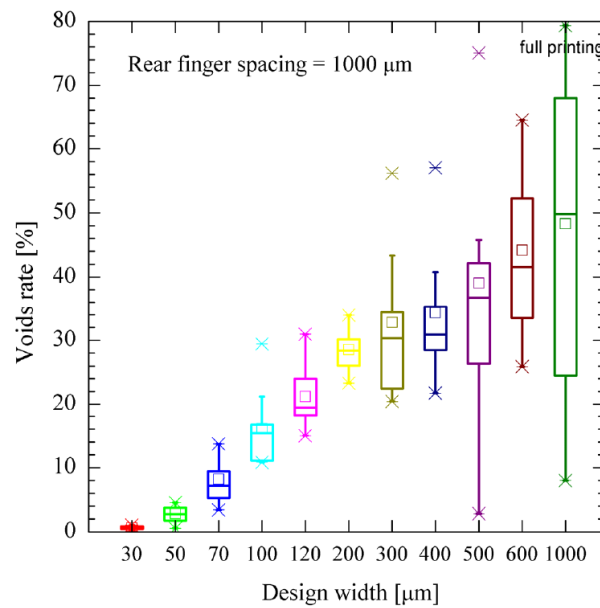


図 4.3 40 μm Line LCO 上で Al 印刷幅を変化させた際の Void 比率[10]

また、ペースト組成による改善では、Al ペーストマトリックス中に Si を予め添加しておくことは ZW. peng や S. Joonwchien らによって報告されている[11-12]。

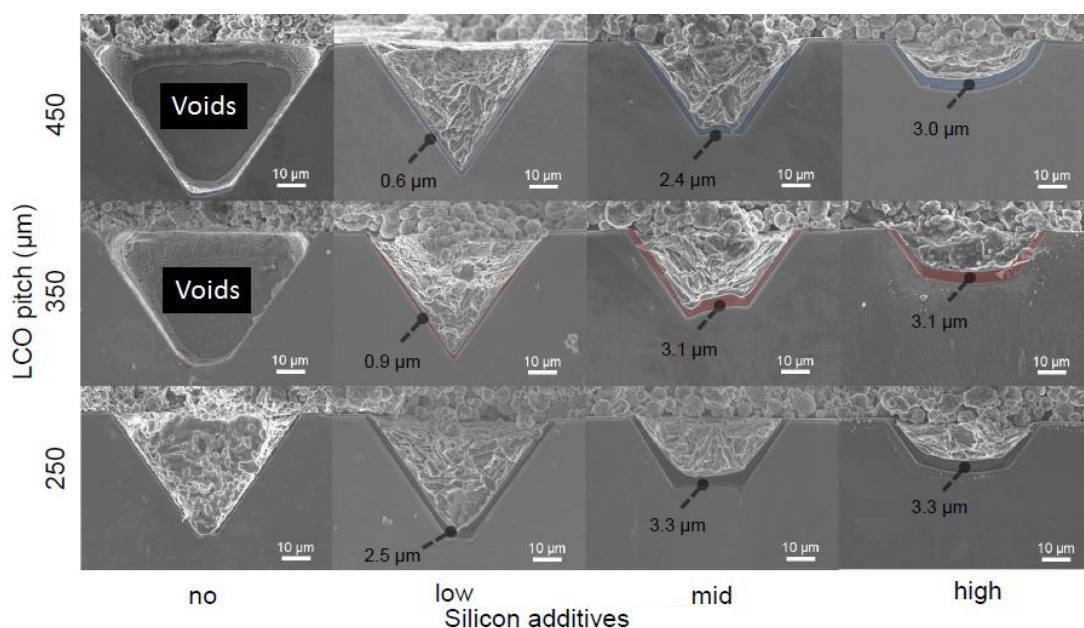


図 4.4 LCO Dot pitch と Al ペースト中の Si 量変化による Al-Si 合金層と Al p⁺⁺層 [11]

ZW は MoSoN の裏面 LCO について Dot ポイントコンタクトの LCO pitch とペースト中の Si 量を亜共晶の Low Si から過共晶の Middle, High Si 濃度まで変化させ、Al-Si 合金層と Al doping 厚みについて検討している。図 4.4 は Dot LCO pitch と Si 濃度の異なるペーストでの焼成後のポイントコンタクト断面図であるが、コンタクト面積を低減しつつ、厚い Al doping 層を形成する組合せとして、LCO pitch を拡大し、Si 添加量を増やすことが有用であることを示している。

その他の方法では焼成時の昇温ステップを段階的ゆっくりと増大させることで、Si が Al ペーストマトリックス中に拡散する駆動力を緩和することが報告されている。

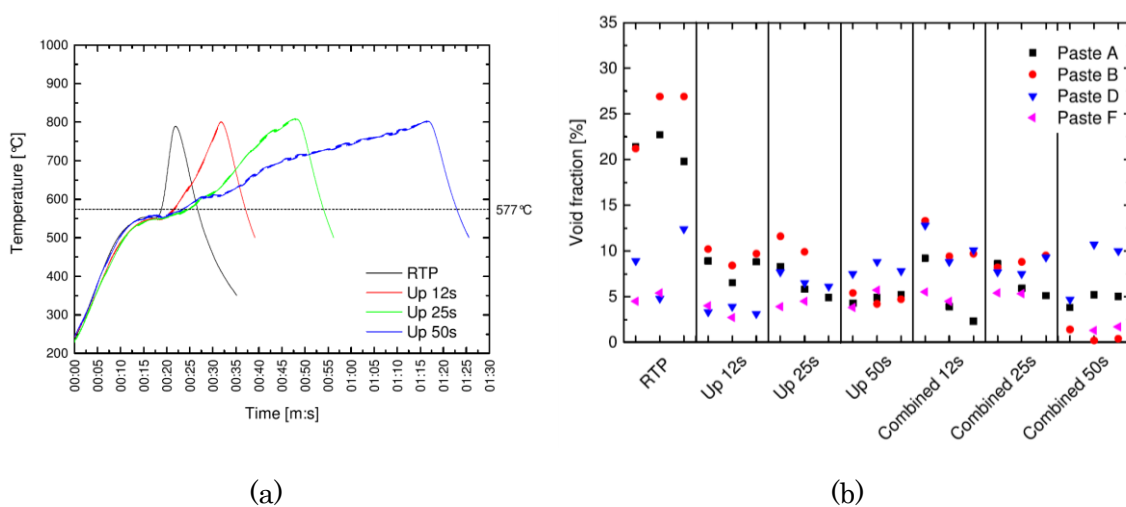


図 4.5 焼成プロファイル変更による Void 率の変化[13]

(a)昇温時間変更焼成プロファイル、(b)焼成プロファイルにおける Void 率

実際に図 4.5 においても焼成プロファイル昇温過程の長時間化による Si 拡散駆動力の制御によって Void 比率が低減されている[13]。

このうち、LCO pitch を狭める、Al 塗布量を下げる試みはパッシベーション層の残存率向上と電極抵抗低下と対極にあるため、検討はできない。焼成プロファイルの変更は組合せる Ag ペーストとの co-firing の制限から焼成マージンを合わせなければいけない課題がある。一方、本細線印刷の検討ではポイントコンタクトに対して Al 電極は過去の研究事例よりも 50 μm ほど細く、LCO と電極は 2 次元的な関係に近いこと、また、LCO とペーストを形成している Al の粒径とのサイズ比率も変化するため、Si と Al の拡散傾向が異なる可能性がある。そこで本 4 章では Al 電極の細線印刷とポイントコンタクトの組合せにおける、Al ペーストの組成が与える逆方向飽和電流密度への影響を評価するため、Al ペースト中の Si 濃度を共晶点まで段階的に変化させ、電極幅、LCO デザインを変化させた際の電極抵抗、逆方向飽和電流密度、Al-Si 合金層と Al p⁺⁺層のコンタクト部分の観察を行い、Al ペースト組成と LCO デザインの最適化しセルデバイスで特性評価を行った。

4-3 Al-Si 細線電極の LCO Dot 間距離の変化に伴う $J_{0\text{met}}$ の変化

4-3-1 実験条件

図 4.6 にメタライゼーションステップを示す。3-2 同様な B エミッター付き n 型 Si 基板について、LCO の dot pitch をレーザー処理速度変えて 20, 80, 140, 200, 300 μm とし、一枚の基板で PTN1~5 の頻度で有するように LCO を形成した Si 基板を用意した。次にその各 Si 基板について、Al ペースト組成として含有する Si 濃度を共晶組織である 12.6 wt%までの間で変化させた Without, Low, Middle, High Si ペーストをそれぞれ印刷した。また、印刷する電極幅の影響も確認するためスクリーンオープニングを 90, 150 μm と変化させ、PTN1~5 に対して LCO と重なるようにアライメント調整を行い印刷した。よってこの試験では各 4 種の Al ペースト、2 種の印刷幅、5 種の LCO パターンにてメタライゼーション基板を得た。

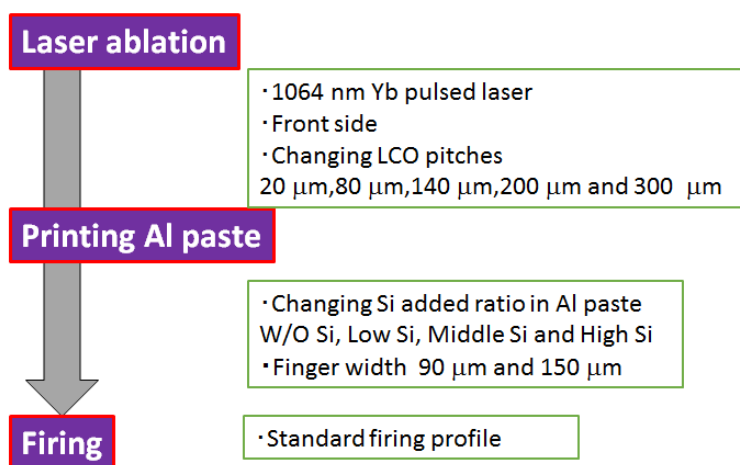


図 4.6 メタライゼーションステップ

4-3-2 電極抵抗の変化

図 4.7 に 90 μm 電極幅における LCO pitch を変化させた際の各ペーストの抵抗値の変化を示した。この結果、Al ペーストに配合する Si 量の増大に伴って各ライン抵抗は増大し、LCO pitch 20~80 μm までは増大傾向、それ以上では減少傾向を示す 3-4 と同様な傾向が得られた。このことより、予め Al ペーストに Si を添加するによって増大してしまうと考えていた抵抗値は LCO pitch を長くすることで、抑制できることがわかった。これは LCO pitch 拡張に伴う、基板からの溶融拡散 Si 量が減少し、予め Si を含有した Al 粒子焼結層部分での抵抗成分は純 Al ペーストに対して大きくライン抵抗には寄与しないことが考えられる。

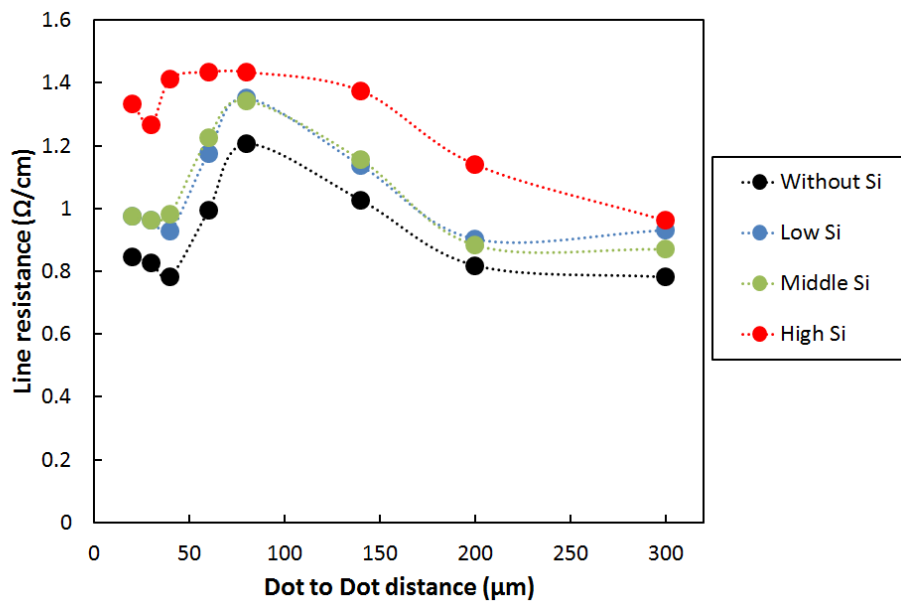


図 4.7 Dot pitch と Al ペースト含有 Si 量を変化させた際の 90 μm 電極抵抗

4-3-3 Metal contact fraction

続いて電極コンタクトによる逆方向飽和電流密度を評価するために、3-3-2 同様にコンタクトエリアの観察とコンタクト界面の割合を算出した。図 4.8 にレーザー処理後の、Al 電極形成後、電極部分を塩酸にてエッチングし除去した Si 基板表面を示した。観察結果より、Si 含有ペーストにおいても同様に 80 μm 以上の LCO pitch では逆ピラミッド状にて Al と Si の反応が進んでいたことが確認できた。また、各 LCO pitch で Si 含有に着目して比較すると Si 量の増大に伴って反応したエリアが減少していることが確認できる。これらの露出 Si の合金層幅測定結果を図 4.9 に、深さを図 4.10 に示す。

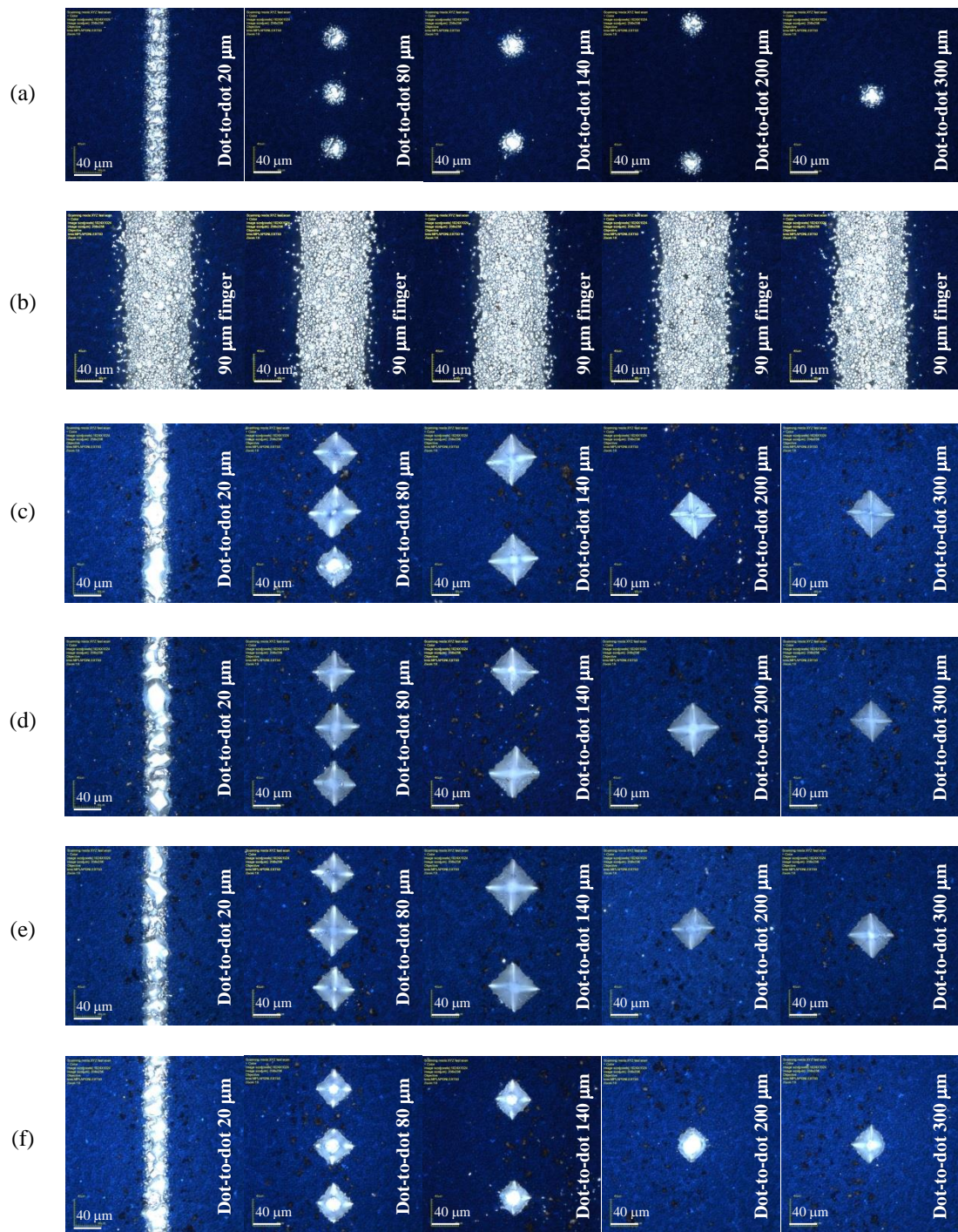


図 4.8 各組合せにおけるメタライゼーション前後の評価基板(a) レーザー処理による LCO 形成、(b) 90 μm Al-Si 電極形成、各ペーストでメタライゼーションシエッチング後の露出 Si 表面(c)Without Si、(d)Low Si、(e)Middle Si、(f)High Si

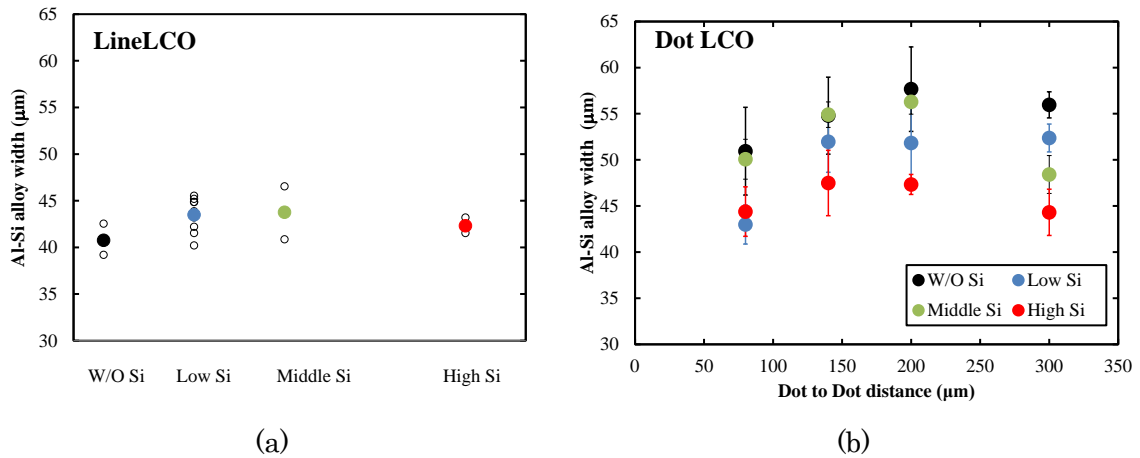


図 4.9 Si 露出部から測定した Al-Si 反応幅(a) Line LCO、(b) Dot LCO

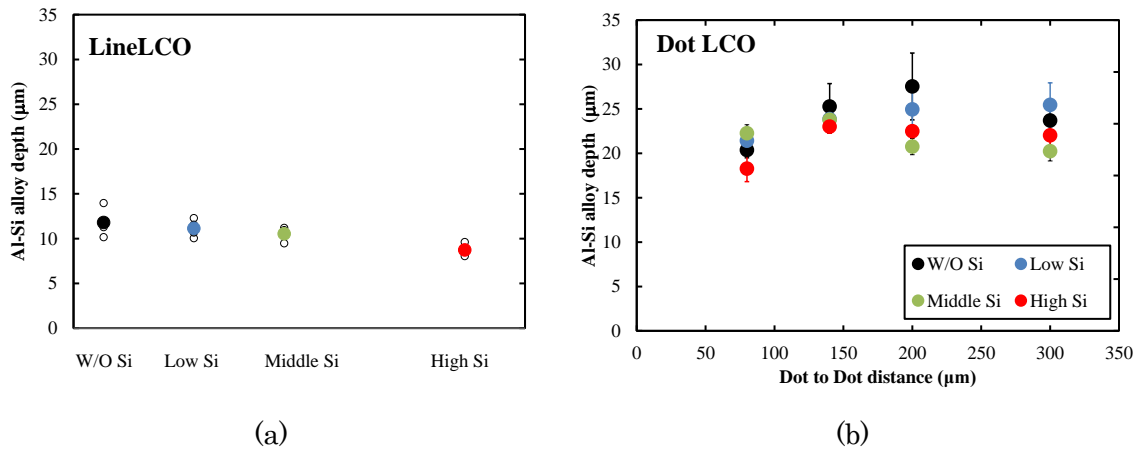


図 4.10 Si 露出部から測定した Al-Si 深さ(a) Line LCO、(b) Dot LCO

図 4.9 より Line LCO における反応後の幅方向の露出 Si は Si 濃度で $5 \mu\text{m}$ 以上の大きな違いは確認できない。一方 Dot LCO では Si 濃度の増大により Al-Si の反応幅は減少傾向を示したが、各 Si 濃度での Dot pitch における幅方向の大きな変化は確認できない。

また、深さについては Line LCO で Si 濃度の増大に伴う厚みの数 μm の減少傾向が見られ、Dot LCO では Line LCO よりも深く反応が進んでいた。Dot pitch $140\sim 300 \mu\text{m}$ では各 Si 濃度において深さは飽和傾向であり、Si を含有することで減少傾向であった。

これらの結果から 3 - 4 同様に算出したメタルコンタクト割合を下記の表に示す。

表 4.1 各 LCO pitch と Al-Si ペーストにおけるメタルコンタクトの割合

Al paste	LCO pitch (μm)	Metal Contact Fraction (%)				
		F_{M1}	F_{M2}	F_{M3}	F_{M4}	F_{M5}
Without Si	20	0.0	2.6	5.2	7.5	10.0
	80	0.0	2.2	4.6	6.6	8.7
	140	0.0	1.4	2.9	4.1	5.4
	200	0.0	1.2	2.5	3.6	4.8
	300	0.0	0.7	1.5	2.2	2.9
Low Si	20	0.0	2.6	5.3	7.7	10.1
	80	0.0	1.9	3.8	5.5	7.2
	140	0.0	1.4	2.9	4.1	5.5
	200	0.0	1.0	2.1	3.0	3.9
	300	0.0	0.7	1.4	1.9	2.6
Middle Si	20	0.0	2.3	4.8	6.9	9.1
	80	0.0	2.2	4.6	6.6	8.8
	140	0.0	1.5	3.1	4.5	6.0
	200	0.0	1.1	2.2	3.1	4.1
	300	0.0	0.5	1.1	1.6	2.1
High Si	20	0.0	2.4	4.8	6.9	9.2
	80	0.0	1.7	3.5	5.0	6.7
	140	0.0	1.2	2.5	3.6	4.7
	200	0.0	0.8	1.7	2.4	3.2
	300	0.0	0.5	1.0	1.5	1.9

また Al 電極幅 $150\ \mu\text{m}$ においても Si 濃度 3 水準(Low,Middle,High)と LCO pitch 5 水準について同様の測定を行い、メタルコンタクトの割合を算出した。

4-3-4 J_0 メタライゼーション評価結果

4-3-3のメタルコンタクト割合から、3-3-3と同様に例として図 4.11 に LCO pitch $140\ \mu\text{m}$ と $300\ \mu\text{m}$ 時の Si 量の異なる Al ペーストのトータル逆方向飽和電流密度との関係を示す。また各組合せから得られたメタルコンタクトの逆方向飽和電流密度を算出し、プロットした結果を図 4.12 に示した。

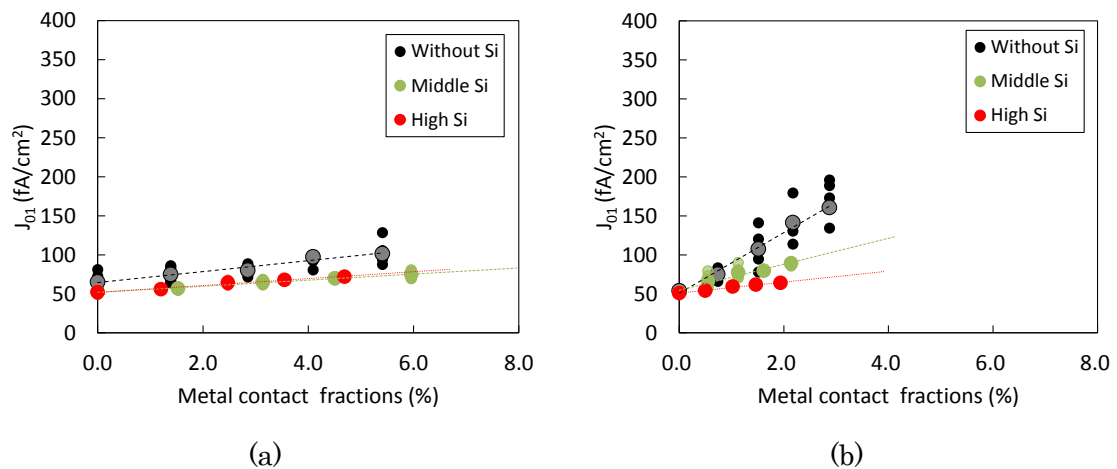


図 4.11 LCO pitch を変化させた際のメタルコンタクト割合とトータル逆方向飽和電流密度の関係(a) LCO pitch $140\ \mu\text{m}$, (b) $300\ \mu\text{m}$

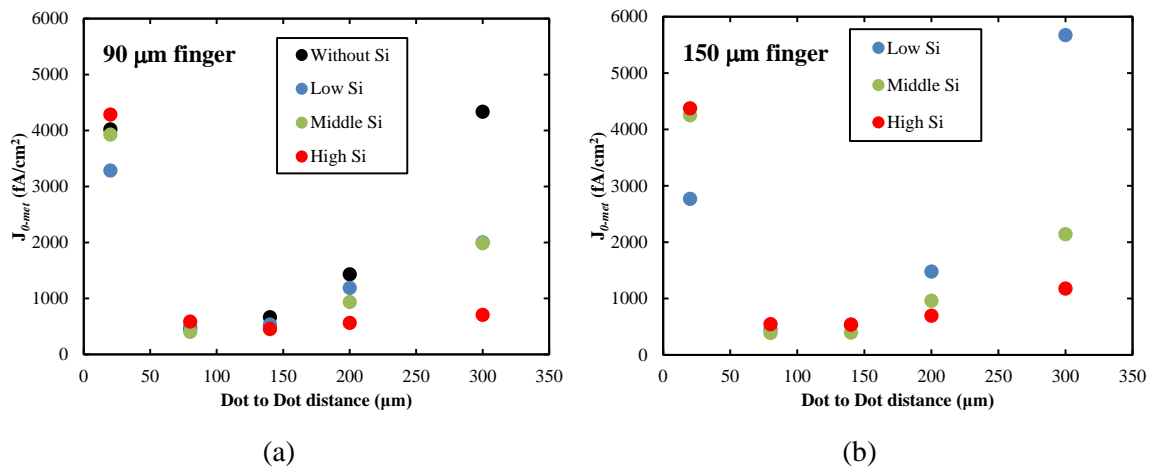


図 4.12 各 LCO pitch と Al-Si ペーストにおける逆方向飽和電流密度の変化
(a)90 μm 電極細線、(b)150 μm 電極細線

図 4.12 の 90 μm 電極細線における逆方向飽和電流密度の結果、Si 添加に関わらず、Line LCO である LCO pitch 20 μm では 3000~5000 fA/cm² と高い値を示し、80 μm まで LCO pitch を広げると 10 倍近く逆方向飽和電流密度は低下し、500 fA/cm² の値まで改善した。また、 V_{oc} 向上のため、パッシベーション残存率を高める目標であった LCO pitch 300 μm では Si をペースト中に予め含有することで、Si 無添加ペーストでは 4000 fA/cm² まで再び増大してしまう逆方向飽和電流密度の傾向を抑制できることが確認され、150 μm と比較しても 90 μm 電極幅にて逆方向飽和電流密度を低減できていることがわかる。

これら影響について基板 LCO 部 Si と Al ペーストとの反応を考察するため、各試料のコンタクト部分について SEM 断面観察を行った。

4-3-5 Al-Si 合金層の断面観察

Si 無添加 Al ペーストと High Si ペーストを用いて、LCO pitch 20 μm 時の、電極印刷幅を変化させた際のポイントコンタクト部における断面 SEM 像を図 4.13 に示す。

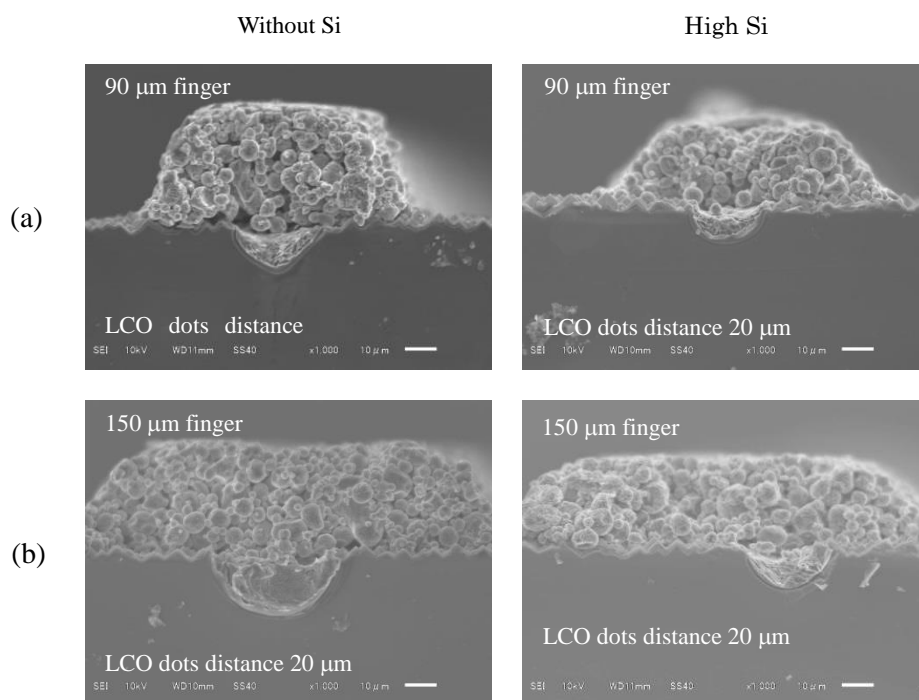


図 4.13 各組合せメタライゼーションにおけるポイント部断面 SEM
LCO pitch 20 μm 上への(a)90 μm 電極形成, (b)150 μm 電極形成

熱平衡時における Al、Si の二元状態図から、基板から溶かされる Si 量は焼成ピーク温度の溶解度まで溶解可能であり、Al 電極幅の制限によって飽和されるはずである[14]。焼成温度ピークの溶解度まで Si を飽和させることを考えると、溶解される Si の体積は LCO 反応部における面積と深さに関連付けできる[15]。SEM 像から Line LCO では、浅い半円状の Al-Si 合金層が形成されており、Si 添加ペーストではさらにその厚みは薄くなっていた。これは電極下に連続して露出 Si が存在することにより、焼成時には基板 Si と Al の溶解相互拡散が基板と電極の上下方向で Si の溶解度まで溶解、相互拡散が進み、冷却過程にて基板 Si の LCO 部上層に再結晶化に十分な Si が存在しているためだと考えられる。

また、Dot LCO にて電極印刷幅を変化させた際のポイントコンタクト部における断面 SEM 像を図 4.14 に示す。Dot LCO では Al-Si 合金層と Si の界面コンタクトの角度が 45° であることが SEM から観察された。これは 結晶面方位の関係から、 $\{100\}$ と $\{110\}$ のシリコン面の角度であることが推測できる。

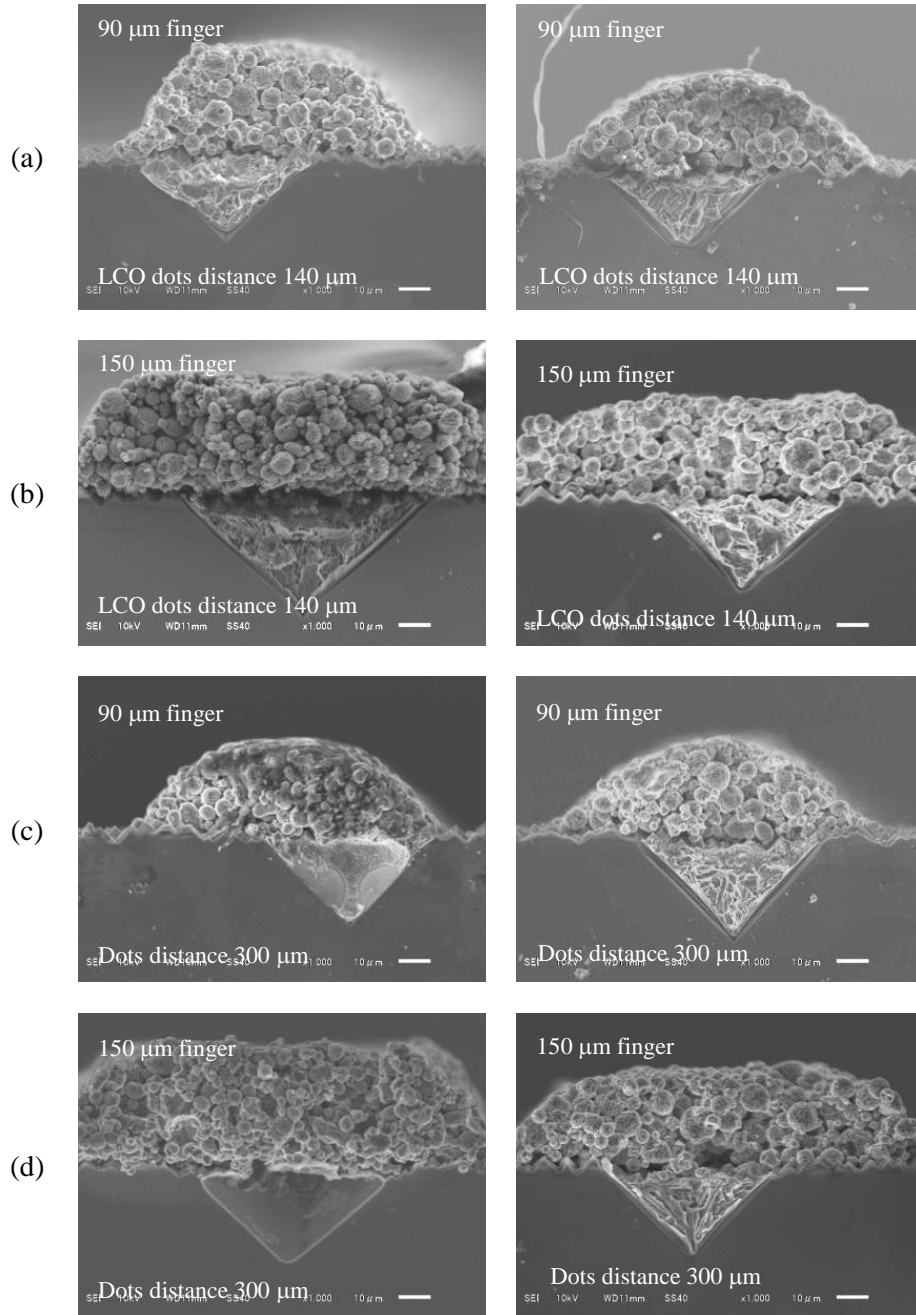
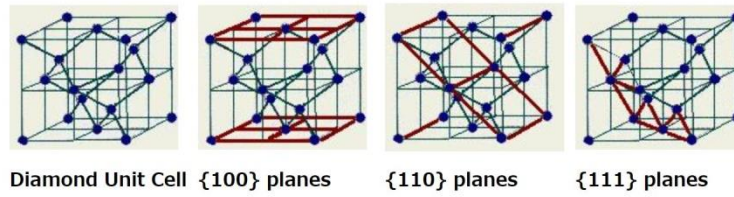


図 4.14 各組合せメタライゼーションにおけるポイント部断面 SEM
 LCO pitch 140 μm 上への(a)90 μm 電極形成, (b)150 μm 電極形成
 LCO pitch 300 μm 上への(c)90 μm 電極形成, (d)150 μm 電極形成

この面間隔における反応メカニズムについては議論の余地があるが、Si の異方性エッチング技術と同様に、 $\{100\}$ に比べて $\{110\}$ 表面ではダングリングボンドが少ないために、溶融反応が進みにくいと考えられる。[16-17]



ANGLE	100	110	010	001	101	Plane Intersection Angle Calculator Miller indices of first plane: Miller indices of second plane: Angle between the planes:
100	0.00	45.0	90.0	90.0	45.0	
011	90.0	60.0	45.0	45.0	60.0	
111	54.7	35.3	54.7	54.7	35.3	
211	35.2	30.0	65.9	65.9	30.0	
311	25.2	31.4	72.4	72.4	31.4	
511	15.8	35.2	78.9	78.9	35.2	
711	11.4	37.6	81.9	81.9	37.6	

図 4.15 Si の各面方位と角度

当初のコンセプトと同様に Al ペーストマトリックス中に予め Si を添加しておく、基板から熔融される Si 量を低減して、焼成ピークにおける Si 溶解度まで電極マトリックス中を Al と Si の平衡状態にすることができる。焼成中にペースト粒子間が焼結する電極層への Si の拡散速度は極めて速く、PERC 型太陽電池の研究でも焼成昇温中の 3 秒間で最大 300 μm まで溶存 Si が拡散する可能性がある[18]。よって図 4.14 に見られるように Dot LCO では pitch が広いほど、拡散した Si は冷却過程でポイントコンタクト部で再結晶化するのが困難になり、薄い Al doping 層を形成したと考えられる。ここで、コンタクト Al-Si 最低面の凹部を断面にて面出しするのは技術的に困難であったため、Al-Si 合金層の幅と深さは実際の深さとしては現せないが、観察された Al doping 層の厚みを図 4.16 に示した。

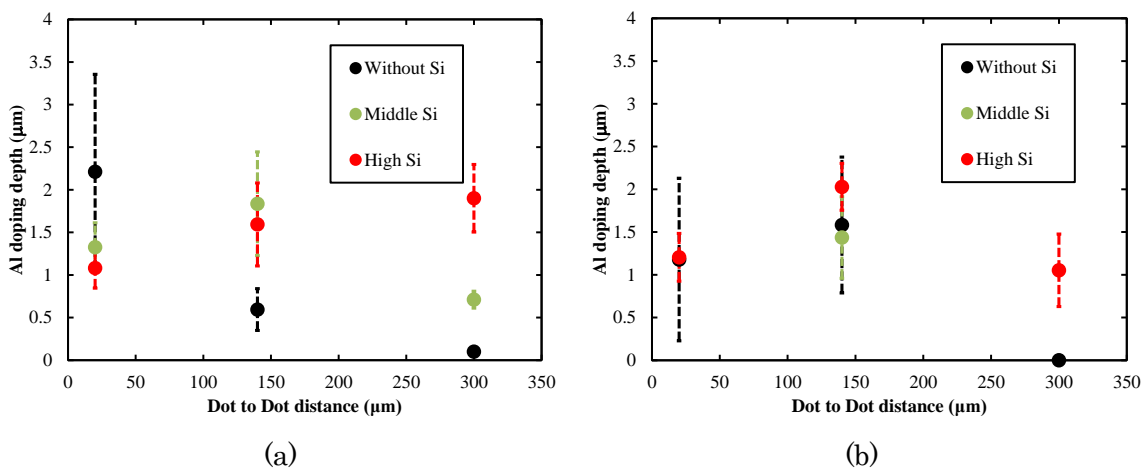


図 4.16 各 LCO pitch と Al-Si ペーストにおける Al doping 層厚みの変化

(a)90 μm 電極幅、(b)150 μm 電極幅

図 4.16 の結果から 90 μm では Si 無添加では LCO pitch の増大に伴い、Al doping 厚みは低下し、Middle Si では 140 μm で極大の厚み、High Si では 300 μm で極大の厚みを観測した。また、150 μm 電極幅では High Si ペーストでも 140 μm LCO pitch で極大の Al doping 厚みとなり、電極マトリックス量の増大に伴い、マトリックス中を溶解度限界の Si で飽和させるのが不十分となっていることが考察できる。

以上の結果から、単位面積当たりで極小の逆方向飽和電流密度を得えられる Al メタライゼーションの組合せは LCO pitch 80~140 μm が適していることがわかる。しかし、実際のセルデバイスのトータル逆方向飽和電流密度はパッシベーション膜との割合の兼合いになる。そこで、前回のセル化同様の電極 pitch と本数を用いた際の各コンタクトエリアを 4-3-3 のメタルコンタクト割合を基に算出し、コンタクト割合における逆方向飽和電流密度の結果を図 4.17 に示す。

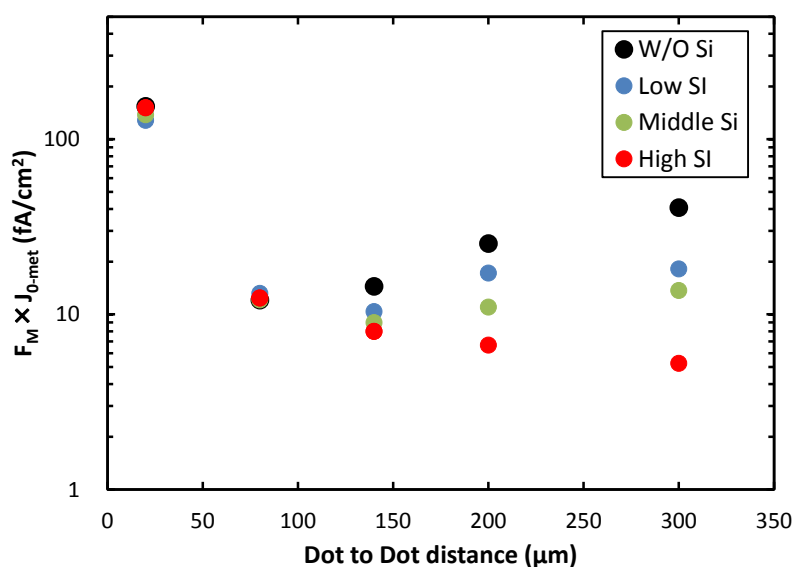


図 4.17 メタルコンタクト $\times J_0$ Al metallization

この結果から、コンタクト単位面積当たりの極小値を取らずとも LCO pitch を 200~300 とすることでセルデバイスでは電極メタライゼーションとして低いトータル逆方向飽和電流密度を達成でき、 V_{oc} が向上できることが期待される。

4-4 ペースト組成と LCO の最適化による Al-Si 電極太陽電池の作製と評価

4-3の結果より、メタライゼーションの組合せとして適したペースト配合と LCO pitch が検討できた。一方で今回のセルによる妥当性試験では更なる変換効率向上に加えて、Ag 電極に対更する Al 電極適用のメリットも評価するため、Front エミッター濃度に着目した。

4-4-1 エミッター濃度と Lifetime

一般的に Bulk lifetime はエミッター濃度の増大によって、エミッター部分での電子とホール の再結合が増大するため、図 4.18 のように低下することが知られている[19]。しかしながら、現状市場の n 型 Si 基板へのコンタクトは銀ペーストで設計されているため、Ag と Si で良好なオーミックコンタクトを形成するために、Sheet 抵抗の低い、高い Emitter 濃度を有する p+層の Si 基板に制限されている[20]。これはショットキー障壁を作る金属半導体の組合せでオーミック接触を得るためには、空乏層幅を薄くしトンネル効果でエネルギー障壁を抜けること必要があるためである。そのため、Ag ペーストでは高い lifetime のポテンシャルをもつ Si 基板で良好なオーミックコンタクトを取ることが難しい課題がある。

一方で Al ペーストと LCO のメタライゼーション技術は、Al と Si の合金化反応となるため、エミッター濃度に大きく左右されずに Al-Si 合金と Selective エミッターとなる p++層で良好なコンタクトを取れる可能性がある。そこで今回のセル試験では Ag ペーストではコンタクトが取り難い、低いエミッター濃度の基板で IV 特性を評価することによって、Al メタライゼーションの可能性を追求した。

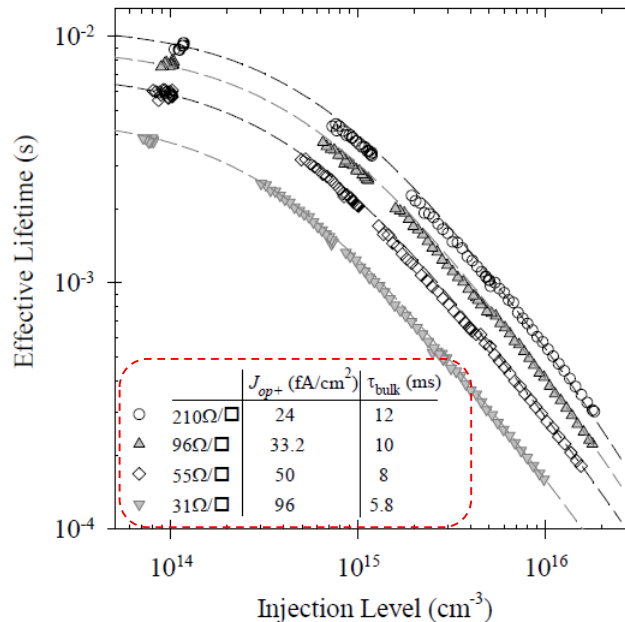


図 4.18 エミッター B 濃度と部 lifetime の関係[19]

4-4-2 太陽電池作製

4-3-4から、90 μmの電極抵抗、Al細線電極適用には $J_{0\text{met}}$ と Metal contact area の比率から LCO 300 μm pitch で High Si の Al ペースト組成が高 V_{oc} と FF 発現に有効であることが予想できた。また、 J_{sc} の向上のためには、Busber less を採用することで受光面積を増やせる可能性がある。そこで今回は Busber less にて、3-3-5 同様に Al 70μm の Finger 電極に LCO パターンとして LCO pitch 20(Line LCO)、200、300 μm の3条件、ペーストとして Without Si, Middle Si、High Si の Al ペースト組成3種類で比較評価を行った。Reference デバイスの表面電極には現行の n-type B エミッター用の Ag/Al ペーストを使用した。

基板には4-3-4と同様に 156×156 mm² 角の抵抗率 4~7 Ω・cm Cz-Si n-type 単結晶を使用し、アルカリによるソーダダメージエッチングを行った。裏面には n⁺層を形成するため、POCl₃による熱拡散と形成された PSG の除去を行った。続いて PECVD で SiO₂/SiN_x のパッシベーション膜を形成した。表面はアルカリによるテクスチャ形成とピラニア洗浄を行った後、エミッター濃度が低い表面抵抗 150 Ω/□となるようにホウ素のドーパント濃度を BBr₃、ガス炉心管で調整し、BSG 除去後、PECVD により、SiO₂/SiN_x 層であるパッシベーション膜と反射防止膜を形成し、アニーリングすることでデバイス評価用基板を準備した。

下記にメタライゼーション条件を表 4.2 に、メタライゼーションステップを図 4.19 に示す。

表 4.2 メタライゼーション条件

	R1	R2	R3	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9
Sheet R (Ω/□)	100			150								
Paste: Front side	Ag/Al		Al without Si			Middle Si			High Si			
LCO shape (φ30μm)	-		Line	Dot		Line	Dot		Line	Dot		
LCO dot pitches (μm)	-		20	200	300	20	200	300	20	200	300	
Finger Pitch (μm)	1.55											
Finger width (μm)	50			70								
Busber Number	5	-	5	-								
Paste : Rear side	Ag											

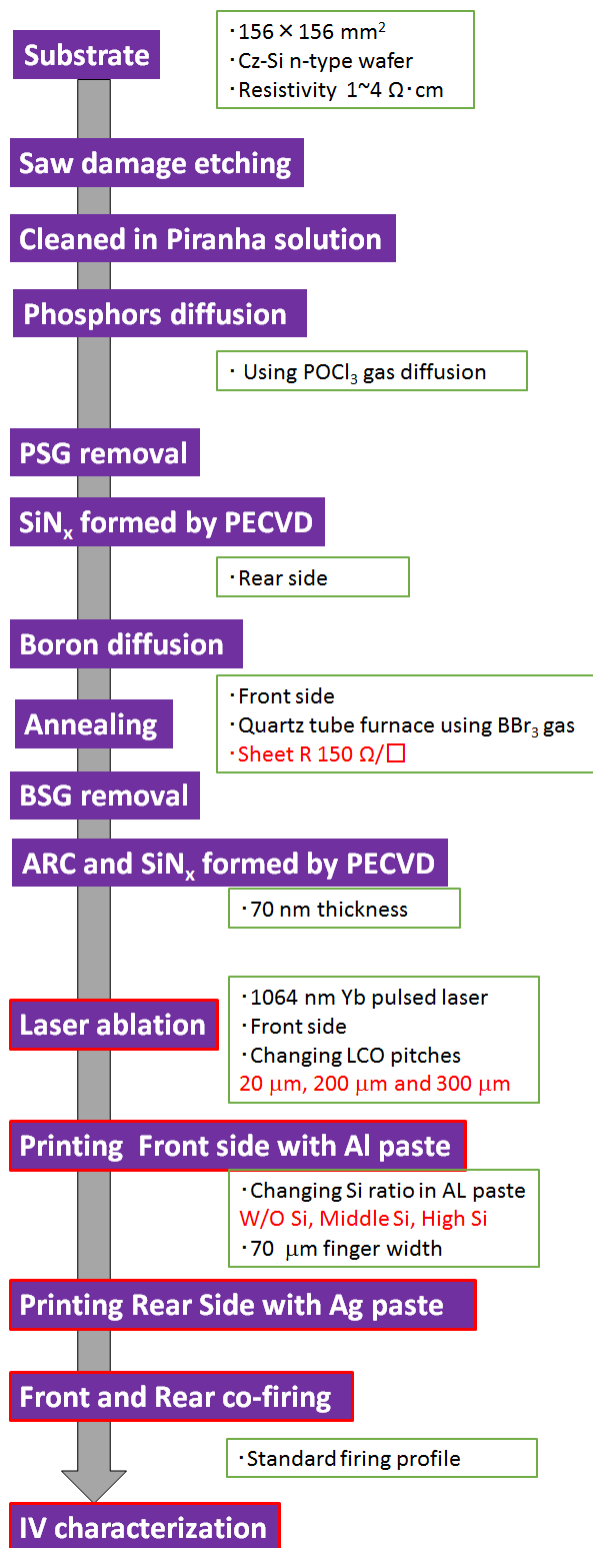


図 4.19 本研究における太陽電池作製手順

4-4-3 IV特性結果

図 4.20~23 に grid touch の IVシミュレータで測定した結果 J_{sc} , V_{oc} , FF , Eff の順に示す。

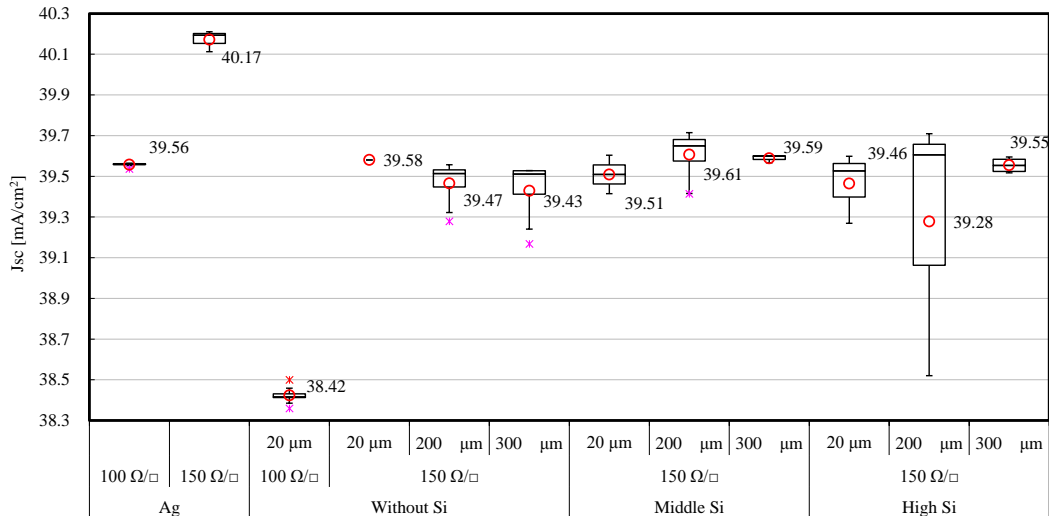


図 4.20 各メタライゼーションにおける J_{sc}

J_{sc} の結果、Busber lessの電極デザインを採用することで前回の5本Busberに対して全てのAlメタライゼーションの組合せにて、 1 mA/cm^2 以上の J_{sc} 向上が確認できた。この傾向はAgメタライゼーションでも確認できるが、前回のAg BusberがAlのBusberよりも狭かったことにより、Busber排除による面積拡大効果はAlほど大きくなかったと考えられる。しかしながら、本構造でAgペーストと比較すると、Al電極の方が、電極幅はまだ $20 \mu\text{m}$ ほど幅広いため、受光面積が減少し 0.6 mA ほど低い結果となったと考えられる。また、Alメタライゼーション間ではペーストのSi添加量、LCO pitchにて系統的な変化は確認できなかった。

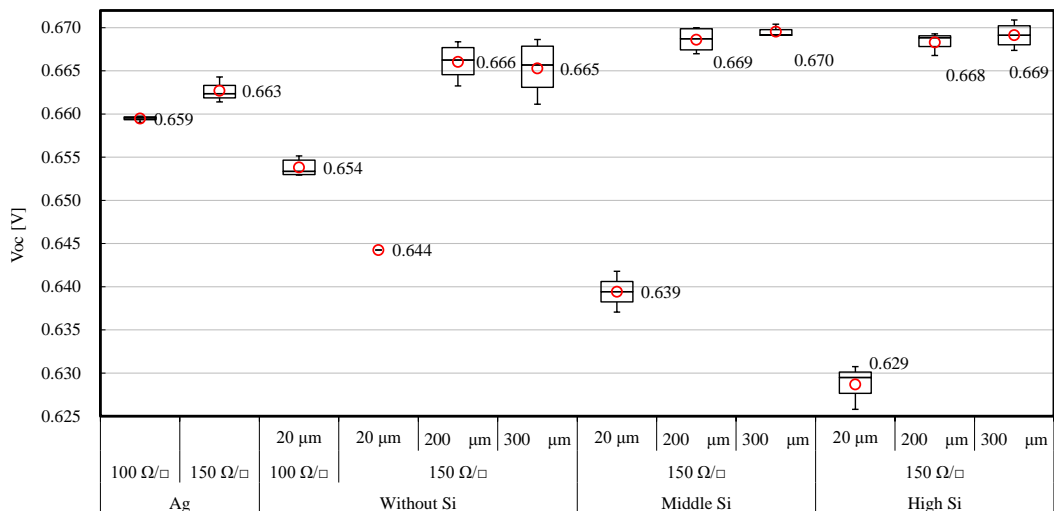


図 4.21 各メタライゼーションにおける V_{oc}

図 4.21 では、エミッター濃度を低減させることで Lifetime を向上させた結果、Ag、Al メタライゼーション共に V_{oc} の向上が確認された。また、Al では LCO pitch の拡大と、Si を Al ペースト中に配合することによって、 V_{oc} 向上傾向が示され、最大で 670 mV の V_{oc} が得られた。これにより逆方向飽和電流密度の評価の妥当性が確認できたと考えられる。一方で Line LCO では Si を配合するほど、LCO 部分で溶融される Si が減少するため、低い V_{oc} となったと考えられる。

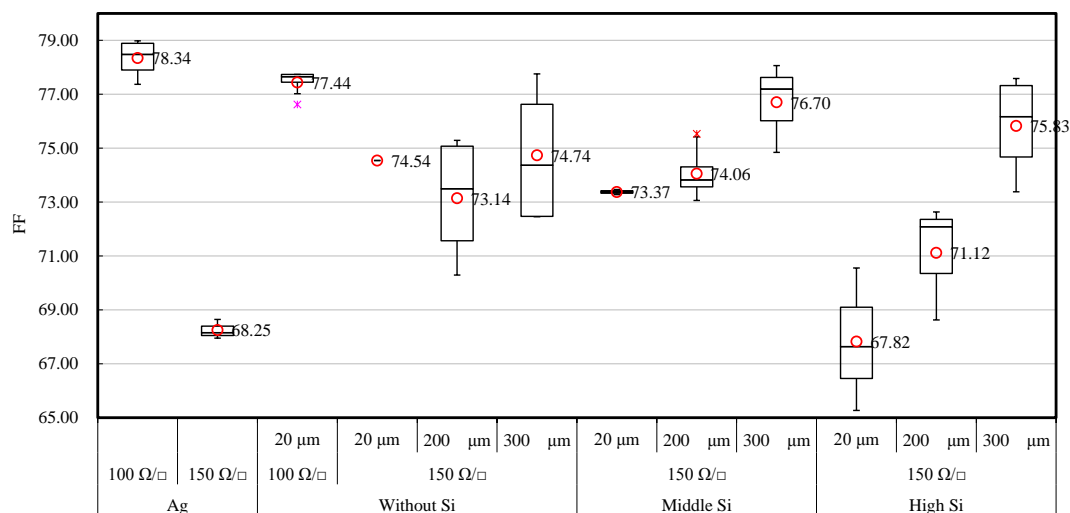


図 4.22 各メタライゼーションにおける FF

前回課題であった FF については、LCO pitch の拡大によって電極マトリックスに溶融・拡散される Si 量を低減し、Si 拡散に伴うライン抵抗の増大を抑制するコンセプトで、全ての Al ペーストにおいて LCO pitch の拡大に伴い FF は増大傾向であることが確認できた。この結果より、実デバイスでもライン抵抗の改善が影響していることが示唆される。

一方で、Ag ペーストでは大きく FF が減少してしまい、これはエミッター濃度の低減により、コンタクト抵抗が悪化したためだと考えられる。

以上の掛け合わせによる最終的な FF では LCO pitch 300 μm の Middle、High Si にて前回の銀メタライゼーションセル特性同等の変換効率を実現できた。これにより、n 型両面受光型表面 Al メタライゼーションのポテンシャルを十分に示すことができたと考えられる。

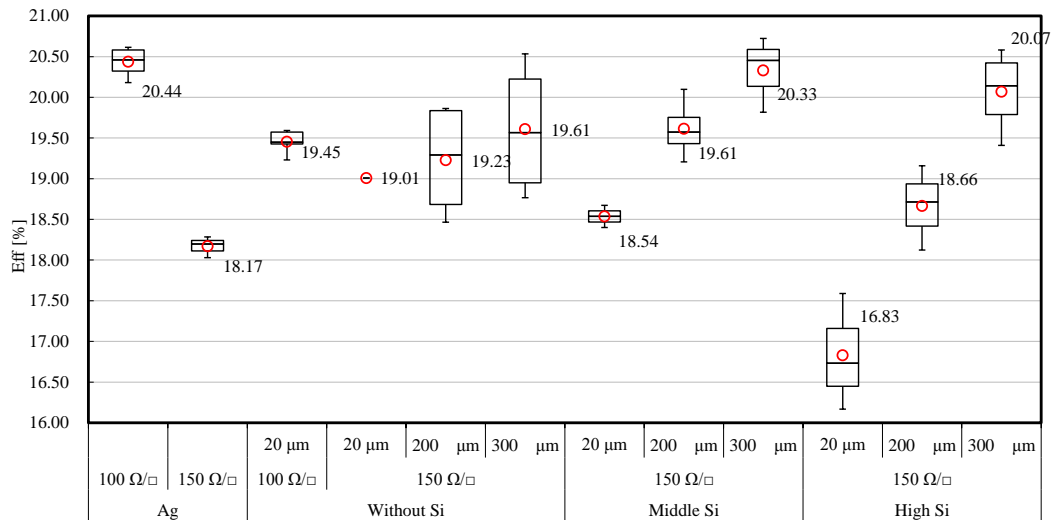


図 4.23 各メタライゼーションにおける *Eff*

更なる銀メタライゼーションに対する優位性の発現には今後 *Eff* 向上の必須だと考えられる。その手法としては、Al 電極線幅 50 μm 以下による受光面積の拡大と電極本数の増大による *FF*低下の抑制検討が必要だと考える。

4-5 まとめ

B が拡散された p⁺ エミッターへの Al 高細線電極の導入を目指し、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 ペースト中の Si 濃度を 0~12.6 wt%の間で変化させ、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⁺⁺層厚みへの影響を評価した。

第3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 合金層が確認された。また、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 Void 抑制と厚い p⁺⁺層の存在を確認できた。Al ペースト中に Si を含有しておくことは、高細線電極においても焼成時に基板 Si が溶融・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。特にトータル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は 90 μm の細線電極にて Dot 間距離を 300 μm 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とわかり、実デバイスにおける妥当性評価においても、電極幅 70 μm にて 20.3%の変換効率を達成することができた。

今後は更なる J_{sc} の向上として更なる細線印刷(50 μm 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。

4-6 第4章 参考文献

- [1] D. Chen, Y. Yang, Z. Li, Z. Liang, Z. Feng, P. Verlinden and H. Shen, 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 1303 (2012)
- [2] S. Großer, M. Werner and C. Hagendorf, Energy Procedia **77**,701 (2015)
- [3] S. Park, H. Park, D. Kim, J.Y. Yang, D. Lee, Y.S. Kim, H.J. Kim, D. Suh, B.K. Min, K. N. Kim, S.J. Park, D. Kim, H.S. Lee, J. Nam and Y. Kang, Metals and Materials International **24**,664 (2018)
- [4] R. Horbelt, S. Ebert, V. Ulbikaite, G. Hahn, R. Job and B. Terheiden, Phys. Status Solidi RRL **10**,[7], 515 (2016)
- [5] D. Chen, W. Deng, J.Sheng, H. Zhu, M. Zhong, W. Wang, F. Ye, W. Cai, Z. Feng, Y. Zhang, H. Shen and P. J. Verlinden, 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 770 (2013)
- [6] T. Dullweber, C. Kranz, R. Peibst, U. Baumann, H. Hannebauer, A. Fülle, S. Steckemetz, T. Weber, M. Kutzer, M. Müller, G. Fischer, P. Palinginis, H. Neuhaus, Prog. Photovolt: Res. Appl., **24**, 1487 (2016)
- [7] C. Kranz, U. Baumann, B.Wolpensinger, F. Lottspeich, M. Müller, P. Palinginis, R. Brendel and T. Dullweber, Solar Energy Materials and Solar Cells **158**, 11 (2016)
- [8] E.Urrejola, K. Peter, H. Plagwitz and G. Schubert, Appl. Phys. Lett., **98**, 153508 (2011)
- [9] D. Lin, M. Abbott, D. Lu, B. Xiao, and S. Wenham, IEEE 40TH PHOTOVOLTAIC SPECIALIST CONFERENCE (PVSC), 2502 (2014)
- [10] Y. Chen, P. P. Altermatt, J. Dong, S. Zhang, J. Liu, D. Chen, W. Deng, Y. Jiang, B. Liu, W. Xiao, H. Zhu, H. Chen, H. Jiao, X. Pan, M. Zhong, D. Wang, J. Sheng, Y. Zhang, H. Shen, Z. Feng and P. J. Verlinden, IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC),3322 (2014)
- [11] Z.W. Peng, T. Buck, L.J. Koduvelikulathu, V.D. Mihaletchi, R. Kopecek, IEEE Journal of Photovoltaics **9**[6], 1554 (2019)
- [12] S. Joonwichien, S. Utsunoiya, Y. Kida, M.Moriya, K. Shirasawa and H. Takato, IEEE Journal of Photovoltaics, **8**[1], 54 (2018)
- [13] K. Dressler, M. Kratt, P. A. Voss, S. Ebert, A. Herguth and G. Hahn, IEEE Journal of Photovoltaics **6**, 68 (2016),
- [14] J.L. Murray and A.J. McAllister, The Al-Si (aluminium-silicon) system. Bulletin of alloy phase diagrams, **5**[1], 74 (1984)
- [15] J. Mueller, K. Bothe, S. Gatz, H. Plagwitz, G. Schubert, R. Brendel, IEEE Transactions on Electron Devices, **58**[10],3239 (2011)

- [16] H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger, H. Baumgartel, *J. Electrochem. Soc.* **137**, 3612 (1990)
- [17] M. Elwenspoek: *J. Electrochem. Soc.* **140**, 2075 (1993)
- [18] C. Kranz, B. Wolpensinger, R. Brendel, and T. Dullweber, *IEEE Journal of Photovoltaics*, **6** [4], 2156 (2016)
- [19] M. J. Kerr. Surface, Emitter and Bulk Recombination in Silicon and Development of Silicon Nitride Passivated Solar Cells, PhD thesis, The Australian National University, (2002)
- [20] E. Lohmüller, S. Werner, R. Hoenig, J. Greulich and F. Clement, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **142**, 2 (2015)

第5章 ポイントコンタクトにおける Al、Si 相互拡散メカニズム

5-1 はじめに

第3,4章よりセルデバイスに適用するための Al-Si ペースト組成と LCO デザインについては検討ができたが、100 μm 以下の Al 細線電極を用いた際の LCO pitch と Al ペースト組成によって変化する Si の溶融量、Al と Si の相互拡散挙動については Void の生成機構を含め、詳細なメカニズム解明には至っていない。そこで本章では焼成中に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電極幅、Si 濃度、LCO pitch、焼成温度をパラメータとして溶融される Si 量から影響される Al-Si 合金層、Al doping 層の厚み、電極抵抗について着目し、解析を試みた。

5-2 焼成温度と溶融 Si

図 5.1 の Al、Si の二元状態図より、本メタライゼーション工程において最終のエピタキシャル成長できる Si 量はピーク実体温度 780 $^{\circ}\text{C}$ ほどの焼成中にペースト及びポイントコンタクト部に存在した Si 量に依存する。この Si が冷却過程にて実体温度の Al-Si 液相線に添って β 相としてポイントコンタクト部の Si 基板にて成長できれば p^{++} 層として確認される。そこで式 1.3 から下記モデル式によって、各パラメータ(LCO pitch, Al ペースト中の Si 濃度、Al 電極幅)で少なくとも溶解された Si 量を算出できれば、エピタキシャル成長できる Si が十分に焼成過程でマトリックス中に存在したかが予想できると考えた[1]。

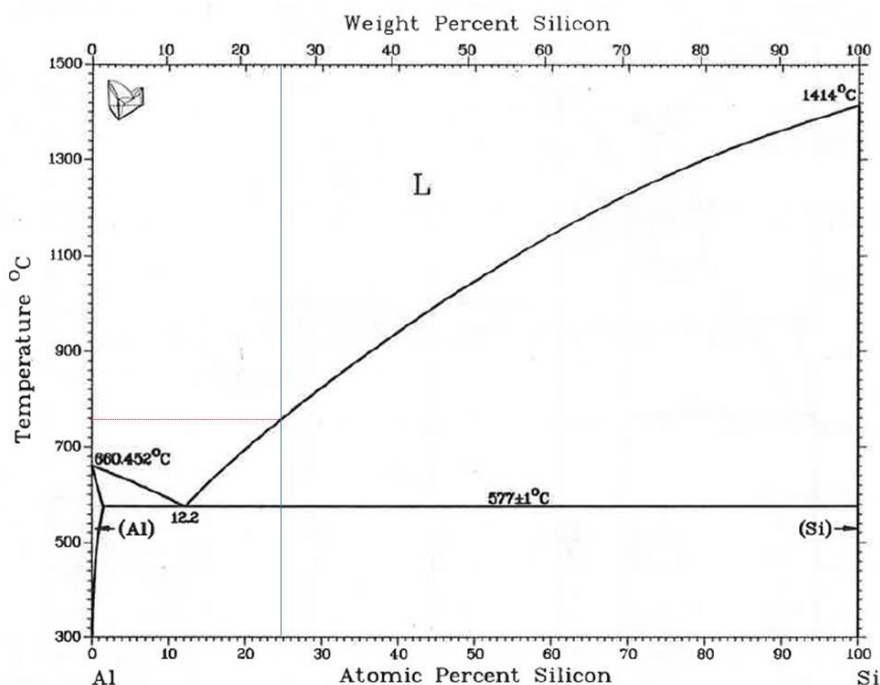


図 5.1 AlSi の二元状態図

$$Si_{p^+ layer}(g) = Dissolved Si (g) - Melted Al (g) \times \frac{L(T_{eut})}{100 - L(T_{eut})} \quad \text{式 5.1}$$

$$Dissolved Si (g) \approx Dissolved bulk Si (g) + Si \text{ amount of Al, Si finger grids}(g) \quad \text{式 5.2}$$

$$Melted Al(g) = Al \text{ amount of Al, Si finger- grids}(g) \quad \text{式 5.3}$$

5-3 試験方法

4-3-5 で作製した Si 基板について、Al 細線電極 1 本当りでのメタライゼーションにおける溶融 Si 量を把握するために、各 LCO、Si 濃度の Al ペーストの組合せにおいて、エッチング後の Si 基板について、各試料 5 点以上を LSM にて観測し、溶融体積から溶融質量を算出した。算出した結果を Al-Si 合金と Si 基板の接触界面面積で割ることで Al doping 厚みを算出し、実際の Al doping 厚みと比較した。

また、電極抵抗の変化については焼成温度条件を計 5 段階で変化させて、焼成温度変化における Si 拡散の電極抵抗への影響を評価し、電極抵抗に支配的な要因を考察した。

まず、LCO pitch 20 μm の Line LCO では、図 5.2 に示すように LSM にて基板凹部の平均断面積を測定し、L 体積から溶融 Si 量を算出した。

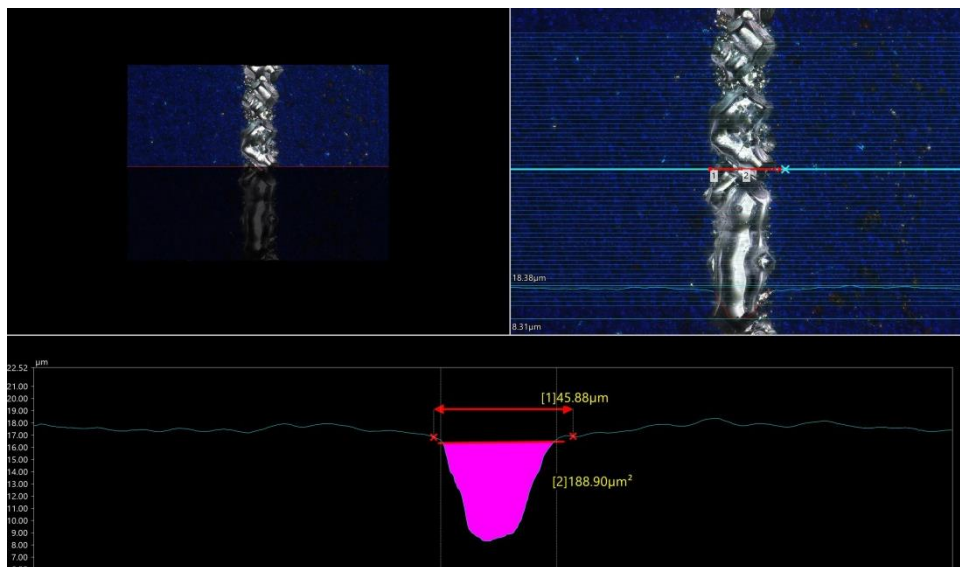


図 5.2 Line LCO の断面積

$$\text{For Line LCO: } Si_{dis,bulk}(g) = A_{cross \text{ sectional area}} \times L_{Finger \text{ length}} \times \rho_{Si} \quad \text{式 5.4}$$

ここで A は測定断面積、 L は電極長さ、 ρ_{Si} は Si の密度を示す。

一方、Line pitch 80mm 以上の Dot LCO では図 5.3 のように逆ピラミッドの上面となる四角形の面積 $A_{\text{top surface area}}$ と深さ $D_{\text{Al-Si depth}}$ を測定し、Dot 数と密度によって同様に算出した。

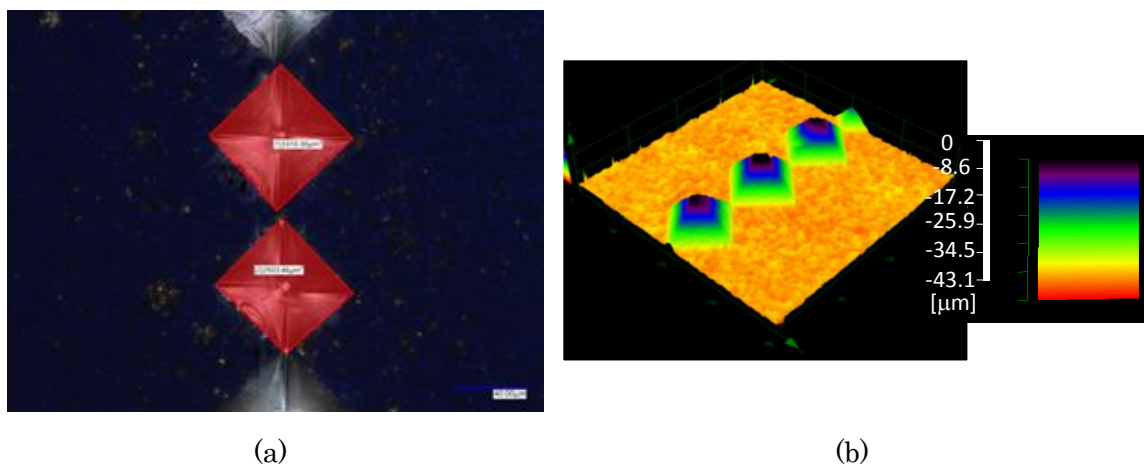


図 5.3 Dot LCO における露出 Si の逆ピラミッド状面

$$\text{For Dot LCO: } Si_{\text{dis,bulk}}(\text{g}) = \frac{1}{3} \times A_{\text{top surface area}} \times D_{\text{Al-Si depth}} \times N_{\text{dots number}} \times \rho_{\text{Si}} \quad \text{式 5.5}$$

また、Al 電極の重量は図 5.4 に示すように SEM による破断面観察から電極の断面積を計測し、Al の密度とペースト密度から算出した。

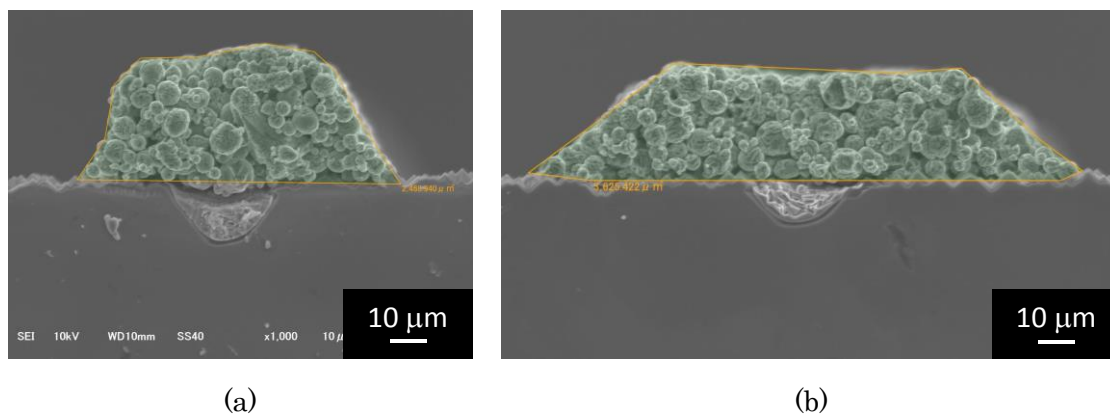


図 5.4 Al 電極の断面 SEM 像

$$Al_{\text{finger}}(\text{g}) = A_{\text{cross sectional area}} \times L_{\text{Finger length}} \times \rho_{\text{Al}} \times \rho_{\text{Al screen printed}} \quad \text{式 5.6}$$

5-4 溶融 Si と Al 焼結層中への Si 拡散、及び p⁺⁺層の形成

まず図 5.5 に基板から少なくとも溶解の進んだ Si 量について、各電極幅、Si 濃度別にて下記に示す。

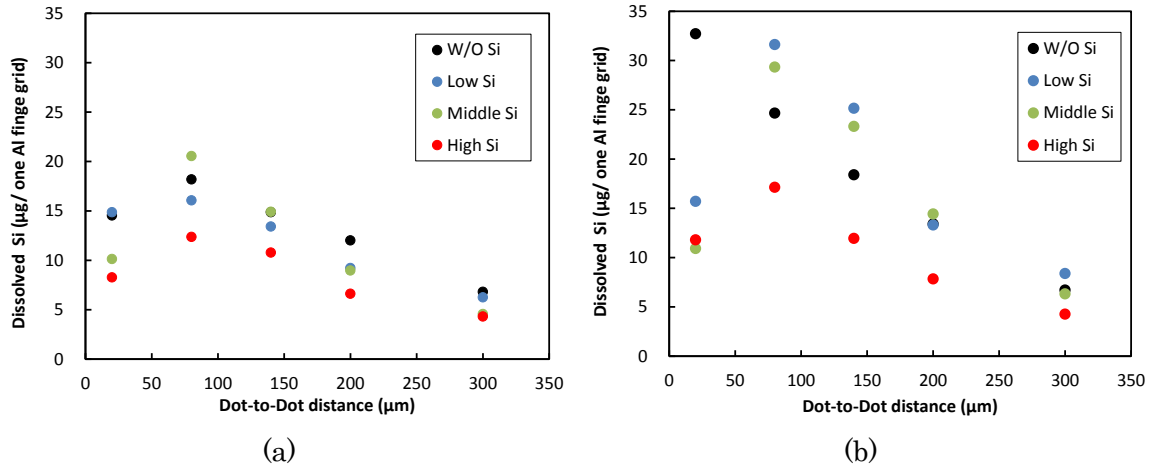


図 5.5 Si 基板から溶融された Al 電極一本あたりの Si 量
(a)90 μm 電極幅、(b)150 μm 電極幅

これらの結果から、溶融される Si 量は 150 μm 幅の Without Si ペーストを除いて LCO pitch が 80 μm の際に極大を向かえる傾向であることがわかった。また、LCO のポイントに対して印刷される面積が広い、150 μm 幅の方が、Si が溶融・拡散できる Al マトリックスが多いため、溶融される Si 量が多いことがわかる。

次に、図 5.5 で得られた溶融 Si 量とペースト中から持ち込まれる Si 量を鑑み、焼成ピークで迎えると予想された Si 量を図 5.6 に示す。また、共晶点である 12.6 wt% Si を青の点線で示した。

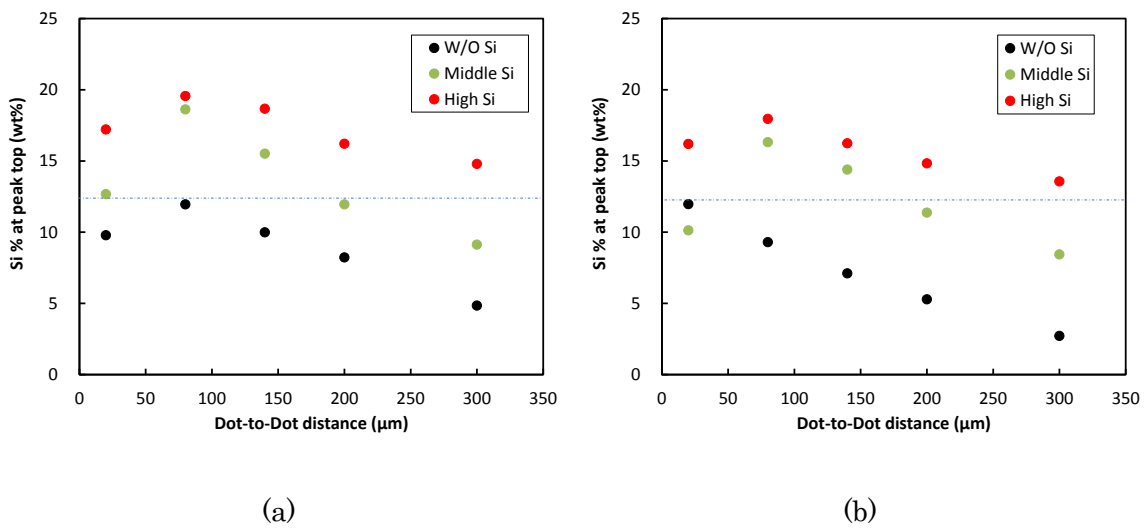


図 5.6 ピークトップ時における電極一本あたりの推定 Si wt%
(a)90 μm 電極幅、(b)150 μm 電極幅

図 5.6 より、電極幅の広さによって溶かされた Si 量の多かった 150 μm 電極幅においても、Al ペーストから持ち込まれる Si 量の方が遥かに多いために、焼成ピークでの Si wt% はほぼ同等の値を示した。また、Without Si ではどの LCO pitch でも共晶点を下回っている値から、冷却過程におけるエピタキシャル成長が困難であることが予想される。ただし、ここではエピタキシャル成長した分の Si がエッチング後の断面では把握できていないため、算出値に乖離を生んでいる可能性はあるが、図 5.7 に Middle, High Si でのモデリング Al doping 厚みの結果と実測定値を示した。

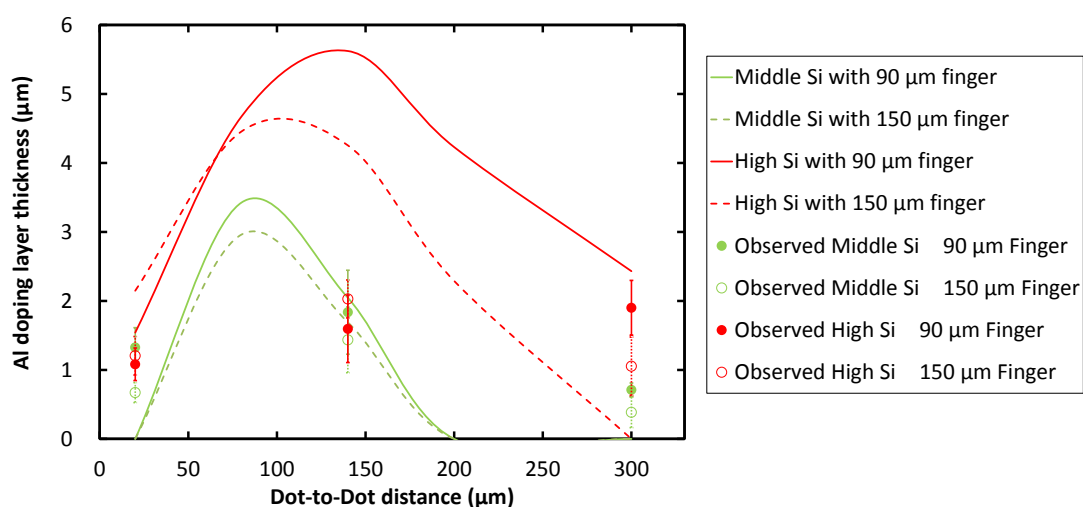


図 5.7 モデリング結果と測定 p^{++} 層厚み (a)モデリング(b)測定値

モデリングの傾向では Si 量が多く、電極が細いほど、Al doping 厚みが厚い結果となった。しかしながら、SEM による実測値との比較では 140 μm の LCO pitch で乖離が見られ、フィッティングの妥当性には、 p^{++} 層の SEM 観察点数を少なくとも現状の 5 点から増やす必要が考えられる[2]。また、その他の要因としては焼成ピークにおける Si 濃度が高いため Al 粒子焼結層中で、相変体する可能性が高く、モデリング値よりも薄い膜厚値になったと考えられる。

5-4 電極抵抗

続いて FF に起因する電極抵抗について、熔融拡散した Si が電極抵抗に与える影響を焼成温度別で評価した。図 5.8 に設定温度 770, 850 $^{\circ}\text{C}$ における各 Si 濃度のペーストを使用した際の LCO pitch と電極ライン抵抗の結果を示した。なお電極抵抗値は 7 本の平均測定の平均値ではあるが、有意差 5% 以内の範囲であったため、今回平均値のみを記している。

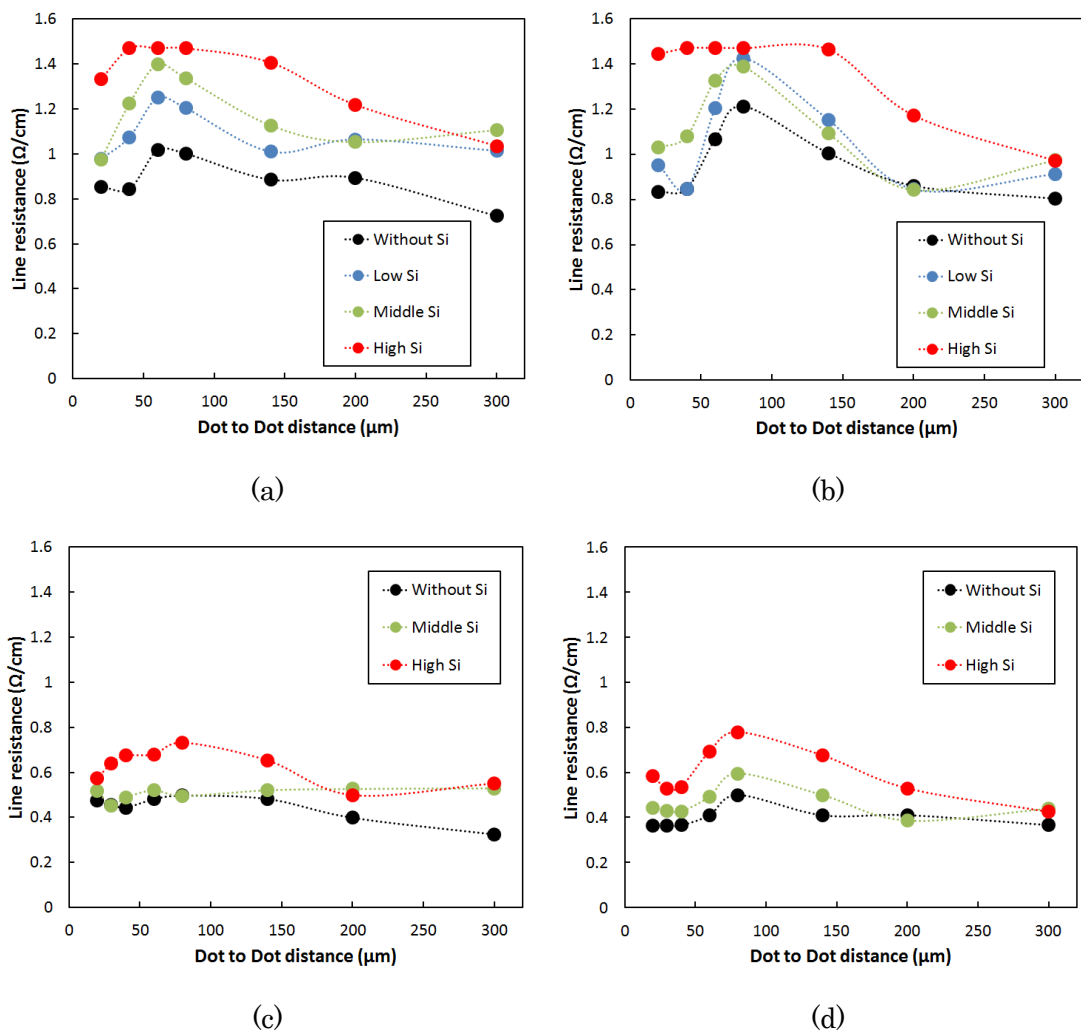


図 5.8 各焼成温度と電極幅における電極抵抗
 (a)770°C焼成 90 μm 電極幅、(b)770°C焼成 150 μm 電極幅
 (c)850 度焼成 90 μm 電極幅、(d)850°C焼成 150 μm 電極幅

図 5.8 の(a),(b)より、焼成温度 80°Cの変化で 0.2 Ω/cm 以上の増大を示していたのは Without ~Low Si のペーストで LCO pitch 40~80 μm の範囲であった。これは LCO pitch 80 μm 以上でその後電極抵抗が減少傾向を示していることより、図 5.5 のように Al 粒子焼結マトリックス中に熔融拡散した Si 量に起因していると考えられる。また、LCO pitch 20 μm~40 μm の間では連続した Al-Si 合金層が形成されるかどうかは焼成温度によって決定されると考えられ、連続した場合は、Al-Si 合金層も電極として影響されるため、抵抗の増大傾向が緩やかであると考えられる。予め配合している Si 濃度によって電極抵抗の絶対値も増大傾向であるが、LCO pitch 300 μm では熔融拡散された Si 量が僅かな為、影響は少なく、ベースとなるペーストによる電極抵抗の影響が強いとされる。

一方、図 5.8 (c)、(d)では(a),(b)と比べ、電極幅が広いために S 熔融拡散 Si 量よりも Al

粒子焼結層の抵抗が支配的であることが言える。ここで電極幅の影響を排除するため、Al 電極幅を考慮した体積抵抗率にて、Without Si ペーストの温度変化による体積抵抗率の変化を図 5.9 に示した。その結果、LCO なしの電極のみの焼成で、すでに 90 μm 電極では 150 μm よりも体積抵抗率が增大していることが確認できる。この結果より、Al ペーストでの線印刷電極形成は電極表面形状の凹凸性や印刷擦れの改善が必要と考えられる。

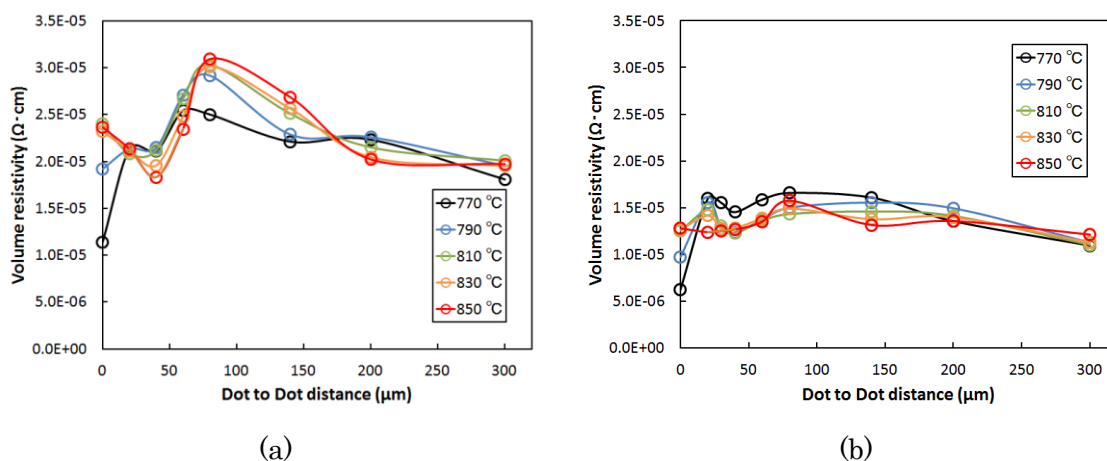


図 5.9 Al 電極幅による体積抵抗の変化(a)90 μm 電極幅、(b)150 μm 電極幅

また、実際の電極抵抗層観察するために Al 電極を垂直方向にレーザーリングし、断面観察した SEM 像を図 5.10 に示す。これより High Si のペーストでは Al-Si 合金層の厚みや大きさが減少していることが再度連続したエリアにおいても確認できた。LCO pitch 20 μm では形成された Al-Si 合金層、Al p⁺⁺層は Si 量に関わらず不均一であり、途切れている箇所が観察され、一方で Dot LCO となる LCO pitch 200 μm 、300 μm では LCO 間隔に添って逆ピラミッド状に Si が溶融された箇所が確認できた。また、Si を含まない(c)(e)では Void が観察された。このように Si 添加 Al ペーストでは Al-Si 合金層と Al doping Si の界面積が減少し、Void フリーのメタライゼーションの組合せが達成された。

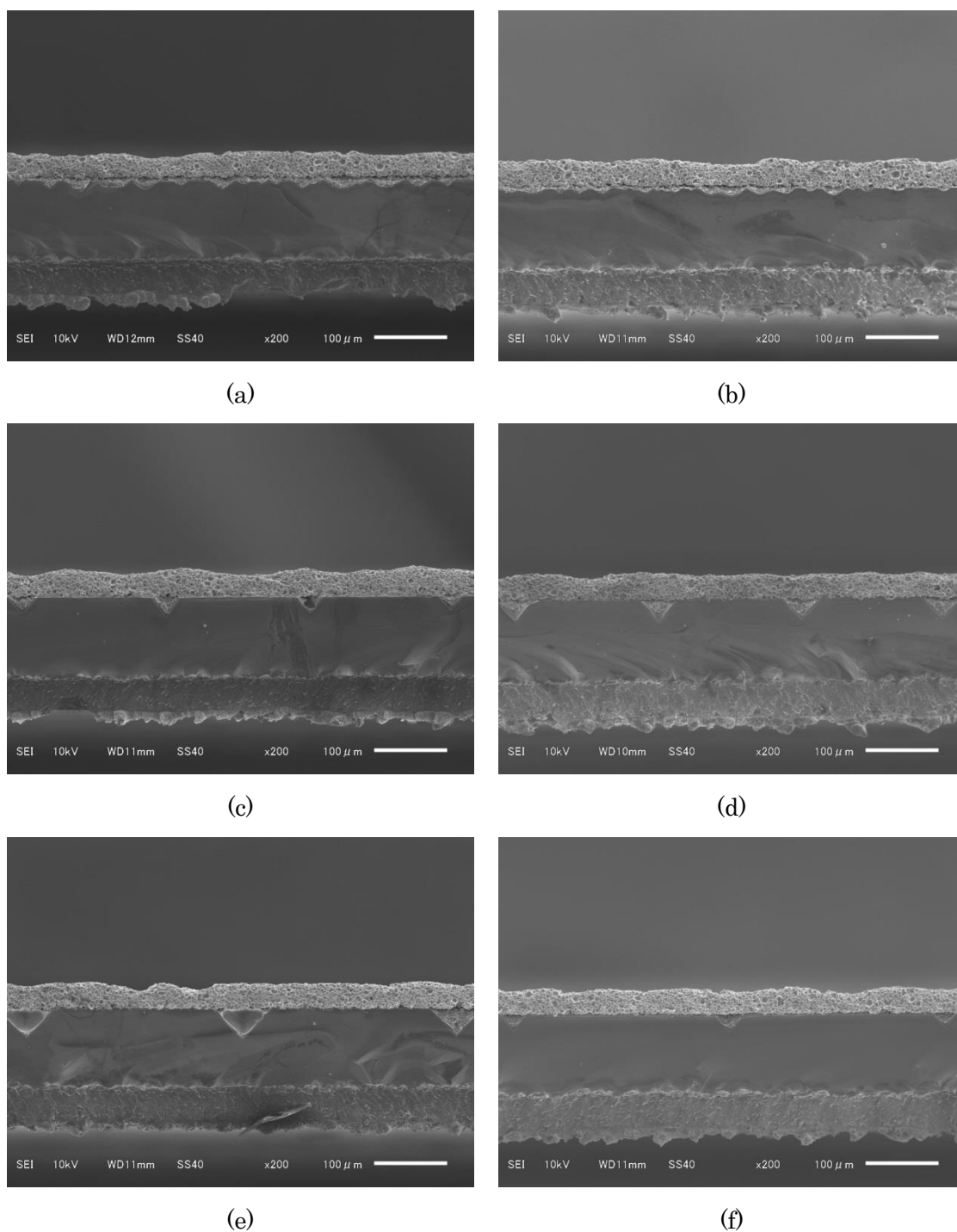
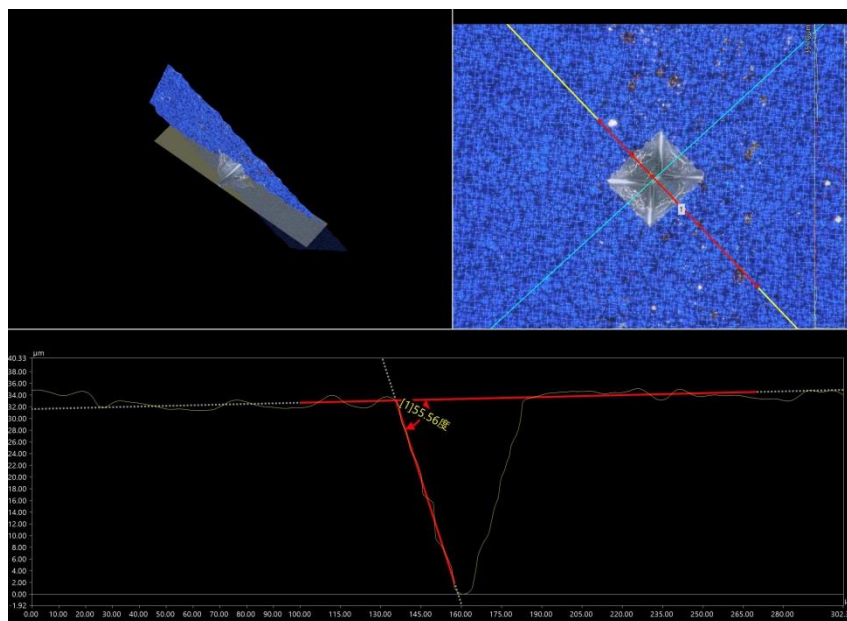


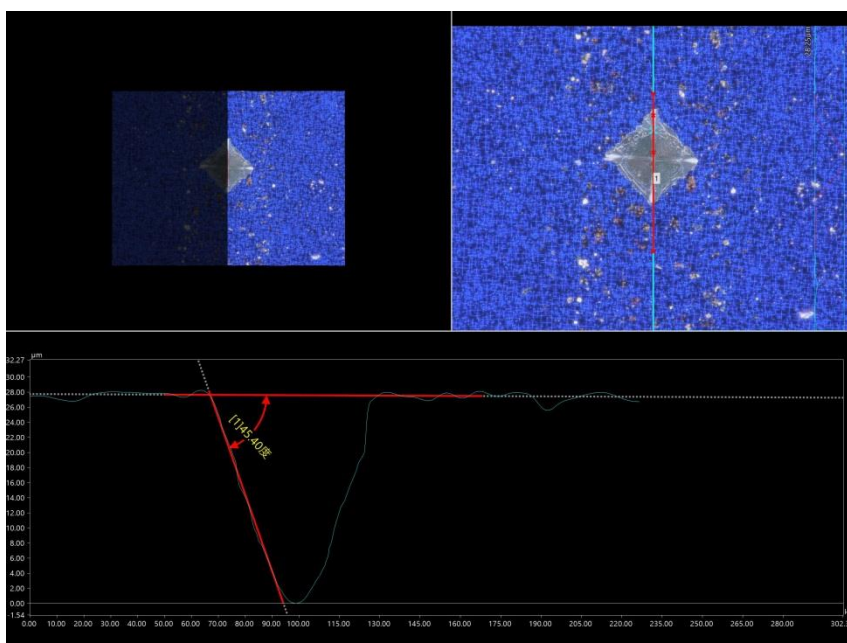
図 5.10 電極幅 70 μm における各 Al メタライゼーションの電極方向断面 SEM 像
(a) Without Si ペースト on LCO pitch 20 μm、(b) High Si ペースト on LCO pitch 20 μm
(c) Without Si ペースト on LCO pitch 200 μm、(d) High Si ペースト on LCO pitch 200 μm
(e) Without Si ペースト on LCO pitch 300 μm、(f) High Si ペースト on LCO pitch 300 μm

また最後に Dot LCO にて反応が進んでいた結晶方位について再度検証した。SEM 観察に

においては電極正面 (図 4.13) や平行(図 5.10)に観察面が露出するように観察していたため、 $\{100\}$ と Al-Si 合金層の角度が 45° で観察されていた。しかし、図 5.11 に示した各観察角度における $\{100\}$ との界面角度の測定では、逆ピラミッドの一边から平行にして、垂直方向に反応された面との角度を測定すると $53\sim 55^\circ$ 程度であることがわかった。



(a)



(b)

図 5.11 観察面における面方位 $\{100\}$ との角度
(a)ピラミッド底辺に対して垂直、(b)電極に対して平行

このため、一連のメタライゼーションにおける Si 基板との反応は{111}面に添って終端していたと考えられる。これは面方位表面における Si 原子の結合状態で考えると、{100}では未結合枝であるダングリングボンドが 2 本存在するのに対して、{110}、{111}では 1 本かつ{111}では表面 Si 原子を下部の 3 本が支えているため、Si の熔融反応がされ難く、逆ピラミッド状の Al-Si 合金層を形成したと考えられる[3,4]。図 5.12 に各面方位における Si 原子の結合状態を示した。

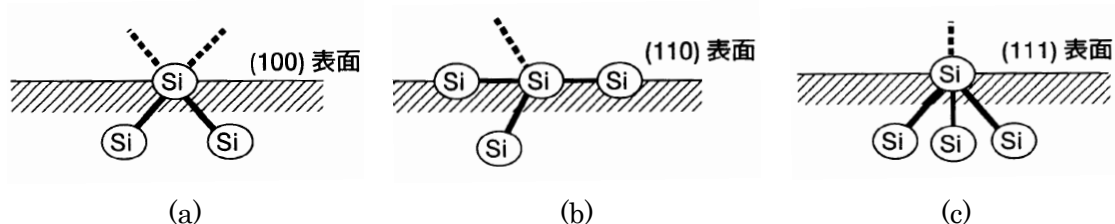


図 5.12 各面方位での Si 表面の原子結合状態(a){100}、(b){110}、(c){111}

5-7 まとめ

本章では 100 μm 以下の Al 細線電極を用いた際の LCO pitch と Al ペースト組成によって変化する基板 Si の熔融量、Al と Si の相互拡散挙動について、その反応挙動を考察するため、焼成における各種パラメータとなる電極幅、ペースト Si 濃度、LCO pitch、焼成温度を変化させることによって、熔融される Si 量が及ぼす Al-Si 合金層、Al doping 層の厚み、電極抵抗への影響について解析を試みた。解析には二元状態図により、ピーク時熔融 Si 量から逆算した。

実際の Al doping 層との比較を行った結果では、LCO pitch、Si 濃度としては SEM での実測値に即した doping 厚みの傾向が得られたが、実測定値との乖離も大きく、今後の評価には観察対象数の拡大が必要だと示唆された。また、逆ピラミッド状に形成された Al-Si 合金層は焼成{111}面に添って Si の熔融が進み、冷却過程にて{111}から結晶成長することで Al doping 層が形成されていることが確認できた。

電極抵抗では電極幅が細いほど、LCO から熔融される Si の影響を受けていることが考えられ、Al-Si 合金層が連続している場合は抵抗減少に寄与することが示唆された。また、更なる電極抵抗の低減には細線印刷でも体積抵抗が変化しない、印刷性が必要であることが確認できた。

第5章 参考文献

- [1] M.Rauer, C. Schmiga, M. Glatthaar and S. W. Glunz, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **176**, 295 (2018)
- [2] M.Muller, B. Wolpensinger, B. Min, G.Fischer, P.Palinginis and D.H. Neuhaus, *IEEE journal of Photovoltaics*, **10**[6], 1642 (2020)
- [3] J. van Suchtelen, K. Sato, E. van Veenendaal, A. J. Nijdam, J., G. E. Gardenier, W. J. P. van Enkevort and M. Elwenspoek; *Proc. MEMS-99*, (Orlando, Jan. 1999) 332
- [4] 佐藤 一雄, *表面技術*, **51**[8], 754(2000)

第6章 結論

本研究では、将来普及の見込まれる n 型太陽電池の表面ジャンクションとなりえる B エミッターへのメタライゼーションとして Al 高細線電極の Si 組成と LCO pitch, B エミッター濃度を変更することによって現行の銀ペーストでのメタライゼーション同等の変換効率を達成することができた。また、それぞれのパラメータにて変化する、Al-Si 合金層の形状、Al が doping されたエピタキシャル成長 Si である p⁺⁺層の厚み、電極抵抗について詳細に評価した。以下に、本研究で得られた主要な結果とその意義、及び今後の課題を示す。

■ n 型 Si 太陽電池 B エミッターへの Al 細線電極幅の影響

n-PERT 太陽電池表面と同様な、SiN_xつきテクスチャ処理 n 型 Si 基板の B 拡散された p⁺エミッターに対して LCO と Al ペーストによるメタライゼーション技術の可能性を検討した。具体的には純 Al ペースト組成の Al 電極の線幅及び LCO の Dot 間距離を変化させた際の逆方向飽和電流密度を評価した結果、100 μm 以下の高細線 Al 電極のメタライゼーションには線上に連続した LCO よりも、Dot 上に 80~140 μm 程度離れた LCO デザインの方が逆方向飽和電流密度を下げられることを明らかにした。また、線上に連続した LCO では Al 線幅減少に伴う 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して逆方向飽和電流密度が増大することがわかった。

加えて、セルデバイスでの太陽電池特性を評価した結果、V_{oc}において Dot LCO の有効性については実証できたが、FF では電極抵抗値の増大に伴う FF の低下を招き、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必要であり、ペースト組成と LCO pitch の最適化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 pitch を広げるアプローチが電極抵抗低減の一つの有用な方策であることを確認した。

■ B エミッター へのポイントコンタクトと Al 細線電極ペーストの最適化

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 ペースト中の Si 濃度と LCO パターン、印刷電極幅を変化させ、電極抵抗、逆方向飽和電流密度、反応した Al-Si 合金層、Al-p⁺⁺層の断面評価を行った。その結果、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 Void 抑制と厚い p⁺⁺層の存在を確認できた。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 が溶融・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。特にトータル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は 90 μm の細線電極にて Dot 間距離を 300 μm 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とわかり、実デバイスにおける妥当性評価においても、20.3%の変換効率を達成することができた。

今後は更なる J_{sc} の向上として更なる細線印刷(50 μm 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。

■ 本研究の結果の意義

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可能性をペースト組成、LCO デザインも含めて初めて検討した結果である。将来この技術は太陽電池のメタライゼーションコストを下げる手法の一つとして、アライメント技術が向上すれば非常に現実的な手段となりえる。中でも詳細にポイントコンタクト部分における Al と Si の反応挙動を逆方向飽和電流密度、Al-Si 合金層、Al doping 層、電極抵抗の視点で整理し、実デバイスとして変換効率を銀ペーストと同等レベルに達成できたことは今後のセルメーカーが変換効率のシミュレーションするセルデザインにとって有意義なデータとなると考えられる。

材料力学的にも、ペースト部分の Al マトリックスに対して局所的に Si が露出した基板との短時間昇温急冷の焼成過程における、非平衡状態の反応性について解析できた。特に有限の Al 細線電極で局所的なポイントコンタクトにて均一な Al doping 層を形成するには基板からの Si の熔融を抑えつつ、冷却過程にて LCO 上部に十分な Si を供給しておく必要があり、その LCO pitch と Al ペースト中の Si 濃度の関係について、実際の評価サンプルによる Al doping 層厚みと熔融された Si 量から算出された p⁺⁺層のシミュレーションができた。

以上により、今後もコストダウン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。

■ 今後の課題と展望

本研究では、B エミッターと Al ポイントコンタクトにおける電極線幅、LCO 比率と Al ペースト組成、焼成温度に着目し、セルデバイス作製に向けた最適化を試みた。更なる変換効率向上には J_{sc} 向上に向けた超高細線 Al 印刷が必要と考えられ、必然的に Al 粒子の小粒径化が考えられる。これに伴い酸化皮膜による接触抵抗の増大、焼結部分増大に伴う Si 拡散挙動の変化が予測されるため、まずは基本のペースト組成の確立が必要になると考える。また、Al ペーストには Si 基板との密着性、一部 Al 酸化皮膜を還元させるためガラスフリットが添加されているが、この微量添加ガラスフリットその焼結性に大きな影響があることがわかっているため、今後ガラスフリット組成、粒度変化による焼結挙動の検討が必要であると考えられる。また、Si への溶解度が Al よりも高い B をさらにペースト中に添加することで p⁺⁺濃度の増大による V_{oc} 向上も期待できる。また、LCO としては LCO ϕ の小サイズ化、Dash Line LCO の pitch についてもコンタクト面積を下げる方策として検討が可能であると考えられる。

今回は n-PERT の表面電極に対しての研究であったが、将来の太陽電池セル構造として

は裏面に n^+ poly Si 兼ね備えた TOPCon 型太陽電池が現在多くの研究機関で検討されている。この表面にも Beimtter が設けられると予想されるので今回の LCO+Al ペーストのメタライゼーション技術が応用でき、課題となってくる Ag のメタライゼーションコストを下げる検討として Al ペーストを用いた TOPCon セルの実現も視野に入れるべきだと考える。

研究業績リスト

【投稿論文】

- [1] **K. Tsuji**, S. Suzuki, N. Morishita, T. Kuroki, M. Nakahara, M. Dhamrin, Z. Peng, T. Buck and N. Usami, “Fine line Al printing on narrow point contact opening for front side metallization”, AIP Conference Proceedings **2147**, 040019 (2019)
- [2] T. Fellmeth; D. Ourinson, T. Riebe, M. Pospischil, F. Clement, **K. Tsuji**, S. Suzuki and M. Dhamrin, “Al fire through contacts for p-type bifacial PERC devices”, AIP Conference Proceedings **2147**,110002 (2019)
- [3] R. Kopecek, Z.W. Peng, T. Buck, C. Comparotto, V. D. Mihailetschi, L. J. Koduvelikulathu, J. Libal, J. Lossen, M. Nakahara, **K. Tsuji**, M. Dhamrin and W. Jooss, “Low-cost standard nPERT solar cells towards 23% efficiency and 700mV voltage using Al paste technology”, Photovoltaics International Volume 42 (2019)
- [4] **K. Tsuji**, S. Suzuki, N. Morishita, T. Kuroki, M. Nakahara, M. Dhamrin, Z. Peng, A. Adrian, T. Buck and N. Usami, “Contact control of Al/Si interface of Si solar cells by local contact opening method”, Materials Chemistry and Physics, **270**, 124833 (2021)
- [5] **K. Tsuji**, S. Suzuki, M. Dhamrin, A. Adrian, T. Buck and N. Usami, “Fine Line Screen-Printing Aluminum for Front side p⁺ Metallization of High Efficiency Solar Cells”, AIP Conference Proceedings, accepted (2021)

【学会発表】

- [1] **K. Tsuji**, M. Nakahara, S. Suzuki, N. Morishita and M. Dhamrin, “ALUMINUM PASTES SOLUTIONS FOR HIGH BIFACIALITY PERC+ SOLAR CELLS ”, Crystalline Silicon for Solar Cells, Sendai Japan, April 2018, Poster Presentation
- [2] **K. Tsuji**, S. Suzuki, N. Morishita, T. Kuroki, M. Nakahara, M. Dhamrin, Z. Peng, T. Buck and N. Usami, “Fine Line Al Printing on Narrow Point Contact Opening for Front Side Metallization”, 9th SiliconPV 2019, Leuven Belgium April 2019, Poster Presentation
- [3] **K. Tsuji**, S. Suzuki, N. Morishita, T. Kuroki, M. Nakahara, M. Dhamrin, A. Adrian, Z. Peng, T. Buck and N. Usami, “Investigation of Si Impact with Fine Line Al Printing on Narrow Point Contact Opening”, International Photovoltaic Science and Engineering Conference-29, Xi'an China, November 2019, Oral Presentation
- [4] **K. Tsuji**, S. Suzuki, M. Dhamrin, A. Adrian, T. Buck and N. Usami, “Fine Line Screen-Printing Aluminum for Front side p⁺ Metallization of High Efficiency Solar Cell”, 11th SiliconPV 2021, Online April 2021, Poster Presentation
- [5] B. Min, N. Wehmeier, H. Schulte-Huxel, R. Witteck, T. Brendemuehl, T. Daschinger, F. Haase, Y. Larionova, L. Nasebandt, **K. Tsuji**, M. Dhamrin, R. Peibst and R. Brendel,

“Approaching 23% with p-type back junction solar cells featuring screen-printed Al front grid and passivating rear contacts, 38th EU-PVSEC 2021, Lison Portugal Sep 2021, Accepted as Oral Presentation

謝辞

本研究を遂行するにあたり、多くの方々にご協力を頂きました。ここに感謝の意を表します。この場を借りて、深く感謝申し上げます。

所属の宇佐美徳隆教授には、ご多忙のところ、研究遂行のために多くのご助言、ご指導をいただきまして、厚く御礼申し上げます。主要な太陽電池の国際学会では多くの方々に研究内容を披露することができ、会社に加えて個人としても、世界の技術者と交流を図ることで人脈構築につながり、大変励みとすることができました。今後も厳しい太陽電池ビジネスではありますが、Si系太陽電池は市場の9割以上を担っており、永遠に不滅であると考えますので、今後ともご指導ご鞭撻のほど宜しくお願いします。

また、ご多幸の折、本博士論文審査委員を快くご快諾頂き、務めていただいた名古屋大学小橋眞教授、伊藤孝至准教授、黒川康良准教授、北陸先端科学技術大学院大学大平圭介教授にお礼申し上げます。

東洋アルミニウム株式会社の山本相談役、足高常務、マルワンシニアスペシャリストには、私を社会人博士後期課程にご推薦いただき、全面的にバックアップいただきましたこと、厚く御礼申し上げます。在学中に得られた貴重な経験や研究結果につきましては、今後の東洋アルミニウムの発展に貢献できるよう、尽力させていただく所存です。

共同研究者の名古屋大学 後藤助教には、実験の進め方や解析についてご協力いただき、また議論を通じて研究の質を高めることができました。心より感謝申し上げます。

International Solar Energy center(ISC)Konstanzの皆さま、特にThomas、ZW、Adrianには、Si基板の作製、 J_0 の解析にご協力いただき、また太陽電池技術者同士の白熱した議論を楽しむことができました。心より感謝申し上げます。

東洋アルミニウム株式会社の鈴木紹太氏には、ご多忙の中、レーザー処理やペースト印刷、IV測定にご協力いただきました。誠に感謝申し上げます。

東洋アルミニウム株式会社 先端技術本部電子機能材ラボ(日野)、生産技術実験サポートの皆様には、ペースト化や印刷のご協力いただきました。心より感謝申し上げます。

最後に、仕事に育児に多忙な中、献身的に私を支えてくれている妻、家族に感謝の意を表して結びといたします。

2021年7月

辻 孝輔