

低コスト省資源太陽電池のための
新規開発低温硬化電極ペーストにおける電極/透明導電膜界面の評価
Evaluation of the Electrode/Transparent Conducting Film Interface
in Newly Developed Low-Temperature Curing Electrode Pastes
for Low-Cost Resource-Saving Solar Cells

箕輪 卓哉¹, 小椋 厚志^{1,2}
Takuya Minowa¹, Atushi Ogura^{1,2}

¹ 明治大学, ² MREL
^a Meiji University, ^b MREL

本課題では、低コスト省資源太陽電池のために銀消費量削減を目的に新規開発された銀コート銅ペーストの電極/透明導電膜(TCO)界面について評価を行った。電極層内の化学結合状態及び電極/透明導電膜(TCO)の界面状態を BL46XU での硬 X 線光電子分光法(HAXPES)により評価し、製造プロセスが異なる試料間での比抵抗が異なる原因を明らかにした。本結果は、銀コート銅ペースト開発の指針を明確化し、高効率太陽電池の低コスト化及び省資源化実現への重大な知見であると考えられる。

キーワード： 結晶シリコン太陽電池、低温硬化電極ペースト、透明導電膜(TCO)、硬 X 線光電子分光法(HAXPES)

背景と研究目的：

現在、単結晶 Si 太陽電池が市場の 9 割を占めている[1]。特に水素化アモルファス Si(a-Si:H)を用いたシリコンヘテロ接合(SHJ)構造により単結晶 Si 太陽電池の最高効率である 26.81%が達成されている[2]。一方、a-Si:H の結晶化防止のため電極の用いられる低温硬化電極(LTC)ペースト比較的高価であることが低コスト化を妨げている。また、銀の消費量は太陽電池の普及とともに増加し続けると推測されており、2005 年から 2050 年までの累計需要は 2050 年までに銀埋蔵量ベースを超えると予想されている[4,5]。そこで、銀削減のため、SHJ 構造の適した LTC ペーストとして銀でコーティングされた銅粒子を混入した新たな電極ペースト材料(銀コート銅ペースト)の開発が進められている[6]。本実験で使用されているペーストは銀を 42%削減しており太陽電池のコストとしては最大 18.6%減可能である。そして、更なる銀消費量を削減することで、コスト問題の一助になることが期待されている。しかし、製造プロセスによって比抵抗の差異が確認され、未だ十分な低抵抗は実現されていない。そこで従来ペーストと同等以上に低抵抗率な銀コート銅ペーストの開発のため、HAXPES を用いて製造プロセスによる銀や銅の結合状態への影響や電極/TCO 界面の電氣的障壁と比抵抗が高くなる原因との関係性を突き止めることを目的とする。

実験：

HAXPES の励起 X 線はアンジュレータから発生する準白色光をシリコン 2 結晶モノクロメータ(111)面とその下流に位置するシリコンダブルチャネルカットモノクロメータ(311)により単色化したものを用い、エネルギーは約 8 keV とした。光電子アナライザーには、Scienta Omicron 社製 R-4000L1-10kV を用い、高エネルギー分解能条件での測定を行うため、スリットサイズ幅は 0.3 mm、パスエネルギーは 100 eV とした。エネルギー分解能及びエネルギー校正に関して、標準 Au の光電子スペクトルを用いた。中和銃は使用せず測定を行った。

本測定試料は異なるペーストを用いた電極/IWO/Si 構造である。電極として、従来の銀ペーストを用いて形成された電極(Ag paste)及び新規開発された銀コート銅ペーストの内、製造プロセスの違いにより高抵抗した電極(Ag-Cu/High)、低抵抗化した電極(Ag-Cu/Low)の計 3 試料を用いた。各ペーストの試料概要を表 1 に示す。n 型 c-Si 基板に対し、自然酸化膜の除去のため 1%に希釈した HF 溶液を用いて 1 分間処理した。その後、RPD 法を用いて 100 °C 以下で IWO(W doped In₂O₃)

を 160 nm 成膜した。IWO の膜厚は分光エリプソメトリーを用いて確認した。電極を 3 種類のペースト材料を用いて 200 °C、30 min で焼結し、厚さ 50 μm に形成した。その後、斜め研磨を施し、電極内部、電極/IWO 界面近傍、電極/IWO 界面の情報を取得可能な厚さまで調整した。また、HAXPES での測定位置は IWO の主成分である In と電極の Ag との強度比より、調整した。電極内部の場合は In の光電子スペクトルが取得できない範囲、電極/IWO 界面近傍の場合は In:Ag=1:2、電極/IWO 界面の場合は In:Ag = 1:1 とした。

表 1. ペーストの試料概要

Sample	Electrical resistivity [μΩ·cm]	Coated Ag amount weight content [%]	Ag weight content [%]
Ag paste	5	-	-
Ag-Cu/High	17	10	58
Ag-Cu/Low	7	10	58

結果および考察：

図 1 に Ag paste の Ag 2p_{3/2} スペクトルを示す。Ag 2p_{3/2} スペクトルの低結合エネルギー側の裾において、電極/IWO 界面に近づくに伴いピーク強度が増加していることが確認できる。このピーク位置に対応する Ag の結合状態として、AgO が考えられる。以上より、電極の主成分である Ag は電極/IWO 界面において IWO から生成された酸素により酸化が促進され、界面近傍における AgO の割合が増加したことが示唆される。

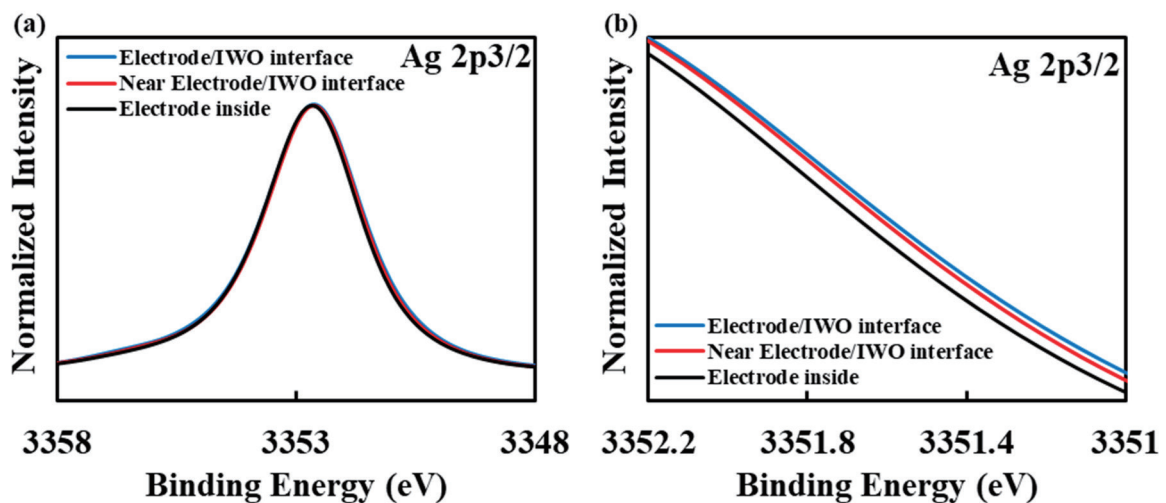


図 1. Ag paste の Ag 2p_{3/2} スペクトル
(a)スペクトル全体図、(b)低結合エネルギー側の拡大図

図 2 に Ag paste、Ag-Cu/High、Ag-Cu/Low の Ag 2p_{3/2} スペクトルのピーク分離結果を基に作成した、Ag-O 結合ピークの強度割合を示す。Ag-Cu/High、Ag-Cu/Low のどちらにおいても従来ペーストである Ag paste 同様に電極/IWO 界面において AgO の割合が増加していると読み取れる。従って、銀コート銅ペーストの場合においても、Ag は電極/IWO 界面において IWO から生成された酸素により酸化が促進されると考えられる。また Ag-Cu/High 及び Ag-Cu/Low と Ag paste と比較した場合、Ag paste は電極内部、電極/IWO 界面近傍、電極/IWO 界面全てにおいて、Ag-O 結合ピークの強度割合が大きい。これは、銀コート銅ペーストの場合、銅が含まれており、イオン化傾向より優先的に銅が酸化するため、IWO から生成されたわずかな酸素は銅と結合し銀の酸化が抑制されたためであると考えられる。さらに電極/IWO 界面近傍における Ag-Cu/Low と Ag-Cu/High を比較した場合、Ag-Cu/Low は Ag-O 結合ピークの強度割合がより小さい。これは、製造

プロセスの違いにより、IWOによる酸化促進の影響が電極内部に生じることを妨げているためであると考えられる。

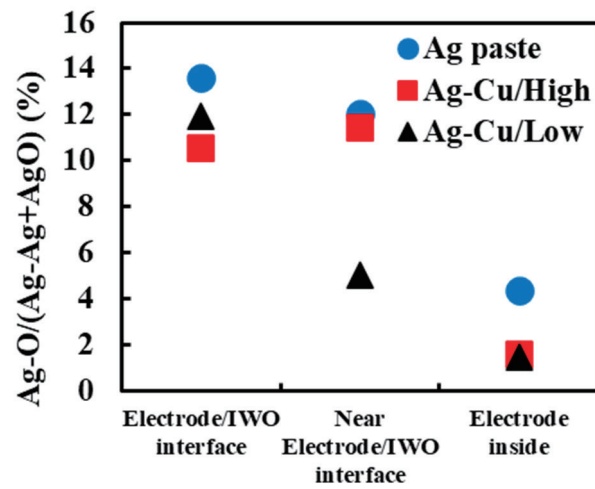


図2. Ag-O 結合ピークの割合

以上より、銀コート銅ペーストの比抵抗の差が生じる原因として、IWOによる酸化促進が電極内部への影響のしにくさに差異があるためであると考えられる。また、銀コート銅ペーストはコンタクト抵抗が生じる原因である界面近傍の酸化を抑えることができ、次世代の電極ペーストとして期待できることが本実験から示唆される。

参考文献

- [1] N. Rathore and N. L. Panwar, *Waste Manag Res.* **40**, 504 (2022).
- [2] H. Lin *et al.*, *Nat. Energy* **8**, 789 (2023).
- [3] S. Weckend, A. Wade, and G. Heath, in „End-of-Life Management Solar Photovoltaic Panels”, International Renewable Energy Agency (IRENA), 2016, p. 78.
- [4] P. Newman *et al.*, in “WORLD SILVER SURVEY 2022”, The Silver Institute and Metals Focus, 2022 , Chapter 1, p. 7.
- [5] K. Harada, M. Shimada, and K. Ijima, *J. Jpn. Inst. Met. Metar.* **71**, 831 (2007).
- [6] K. Nakamura *et al.*, *Proc. of 35th EU PVSEC*, 704 (2018).