

## 太陽電池用ファイアスルー性電極ペーストを用いた電極 —シリコン界面の解析(2)

### Study on Electrode-Silicon Interface Fabricated with Low Fire-through Patste for Solar Cell Applications (2)

西原 達平<sup>a</sup>, 小島 拓人<sup>a</sup>, 金井 皓輝<sup>a</sup>, 神岡 武文<sup>a</sup>, 小椋 厚志<sup>a</sup>  
Tappei Nishihara<sup>a</sup>, Takuto Kojima<sup>a</sup>, Hiroki Kanai<sup>a</sup>, Takefumi Kamioka<sup>a</sup>, Atsushi Ogura<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 明治大学

<sup>a</sup>Meiji University

角度分解硬 X 線光電子分光法を用いて、ファイアスルー性電極ペーストとシリコン界面の化学結合状態の評価を行った。2つの方法で電極 - Si 界面の露出を行った。斜め研磨試料では、焼成温度 800°C のとき、界面には価数の異なる Si 酸化物が存在した。また、焼成温度を変化させたとき 800°C を境に銀と酸素の結合状態の変化が確認できた。

**キーワード：** 角度分解硬 X 線光電子分光法、ファイアスルー、パッシベーション

#### 背景と研究目的：

太陽電池に用いられる電極は、銀ペーストをスクリーン印刷し、800°C 以上で焼成を行うことで形成される。焼成することでファイアスルーという現象が発生し、ペースト中のガラス成分が表面パッシベーション膜である SiN 膜を侵食し、侵食した領域に銀原子が移動し、結晶化することで Si 基板とコンタクトをとる。そこで添加剤の調節を行うことで、ファイアスルー量を抑制可能であると考えられる。ファイアスルー量の抑制を行うことで、開放電圧が改善し、抵抗損失の抑制が可能である[1]。そこで、電極ペーストとパッシベーション膜の最適化のためには、ファイアスルーのメカニズムの解明が必要である。メカニズム解明に関して、報告例の少ない電極—シリコン界面の化学結合状態の評価を行った。

#### 実験：

試料：ファイアスルー性電極試料

電極ペーストは標準ペーストを使用し、焼成温度を一般的である 800°C の試料と前後±25°C の 725°C と 825°C の 3 条件で焼成を行った試料を用意した。試料構造は、p 型 CZ-Si(111) 基板上に約 70 nm の SiN 膜を堆積させ、スクリーン印刷法で約 70 μm の電極を形成し、各温度で焼成を行った。電極形状は、1 辺の長さが 20 mm の正方形の電極を使用した。電極の厚さが 70 μm であるため、試料加工を行う必要がある。試料加工方法は 2 種類の方法で行い、1 つ目は前回と同様の方法である斜め研磨である。しかし、前回の測定ではこの方法での試料加工における問題点が複数見つかったため、改善を行い今回試料加工を行った。改善点としては、電極形状を前回の試料サイズよりも大きい試料を使用し、電極 - Si 界面の露出部分の面積の増大を行った。加えて、斜め研磨に用いたスラリーの粒径を 0.125 μm から粒径の大きい 1 μm に変化させた。これは、スラリーの粒径を大きくすることで、電極 - Si 界面に存在する SiN 膜を残留しやすくするためである。2 つ目の試料加工方法は、ピラニア溶液を用いたケミカルエッチングである。ピラニア溶液には、金属を分解し、剥離する性質をもつため試料表面に形成されている電極の主成分である Ag をエッチング可能であると考え、ピラニア溶液を使用した。各試料で、溶液に試料を投入後約 30 秒で電極が分解された。表 1 にこれら試料の試料名をはじめとする条件等をまとめた。

実験条件：BL46XU

励起光源エネルギーは約 8 keV とし、初めに Au で測定を行った。エネルギー校正は、Au 4f 7/2 (E<sub>B</sub>=84 eV) を基準とした。光電子脱出角度 (TOA) は全試料 80°で行い、エネルギー分解能は ΔE/E=10<sup>-4</sup>、光電子束は~10<sup>13</sup> photon/s、ビームサイズは 0.5 (H) × 0.5 (V) とした。取得スペクトルは、

ファイアスルー性電極ペーストの主成分である Ag 3d、パッシベーション膜として堆積した SiN 膜より Si 1s, N 1s、酸化膜形成の有無を評価するため O 1s、そしてエネルギー校正に用いる Au 4f のそれぞれコアスペクトルを取得した。

表 1. 測定試料の試料名および成膜条件

試料名	電極ペースト	焼成温度(°C)	試料加工方法
標準ペースト_775_polish	標準ペースト	775	斜め研磨
標準ペースト_800_polish		800	
標準ペースト_825_polish		825	
標準ペースト_775_etch		725	エッチング
標準ペースト_800_etch		800	
標準ペースト_825_etch		825	

結果および考察：

ピラニア溶液を用いて電極を除去した試料の焼成温度 800°C の測定結果を Fig. 1 に示す。

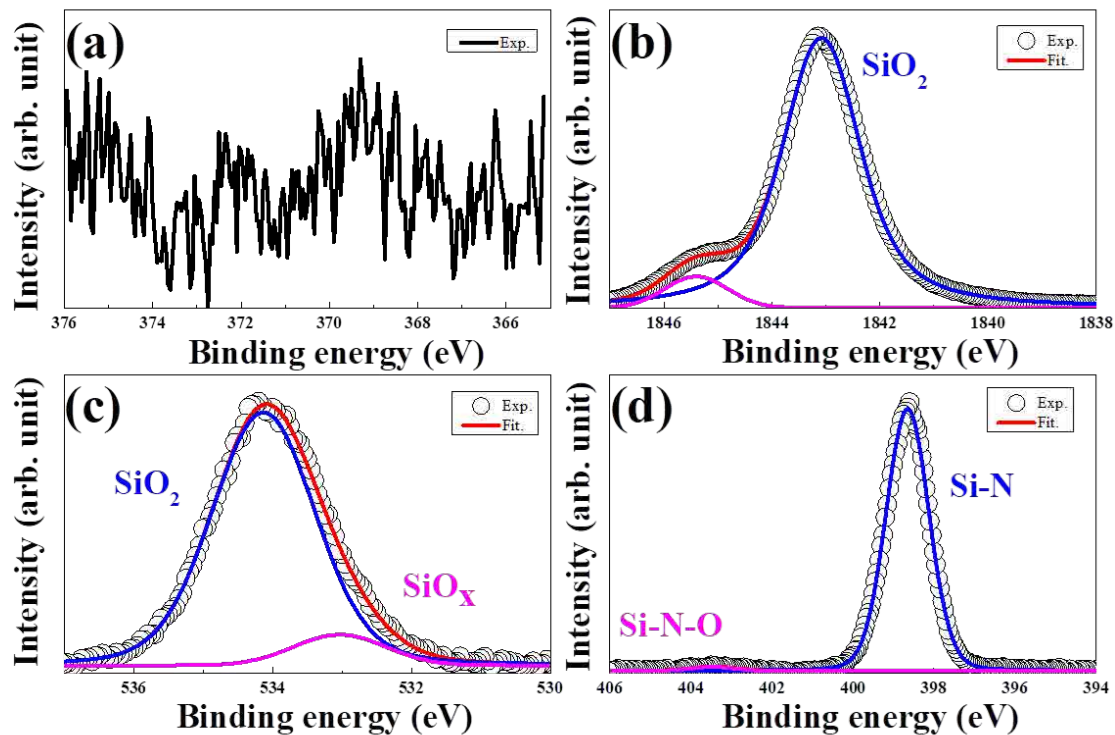


Fig. 1 焼成温度 800°C 条件のエッチング試料の測定結果  
(a) Ag 3d (b) Si 1s (c) O 1s (d) N 1s

Fig.1 (a)よりピラニア溶液を用いたエッチングの場合、Ag 電極が完全に除去されていることが確認できる。(d)の結果から、ピラニア溶液を用いたエッチングにおいて測定を行いたい箇所である電極 - Si 界面の露出に成功したことを示す。(b)および(c)では SiO<sub>2</sub>成分が支配的である。これは、エッチングを行った直後電極 - Si 界面の露出に成功したが、測定を行うまでに時間があり、試料表面に自然酸化膜が形成されたためだと考えられる。エッチングを行った試料の異なる焼成温度条件の試料の測定では、様々なピークが各スペクトルから観測され、これはピラニア溶液による影響である。そのため解析が困難となり、エッチング試料の焼成温度における比較は不可能である。

次に斜め研磨を用いた試料の焼成温度 800°C の測定結果を Fig. 2 に示す。

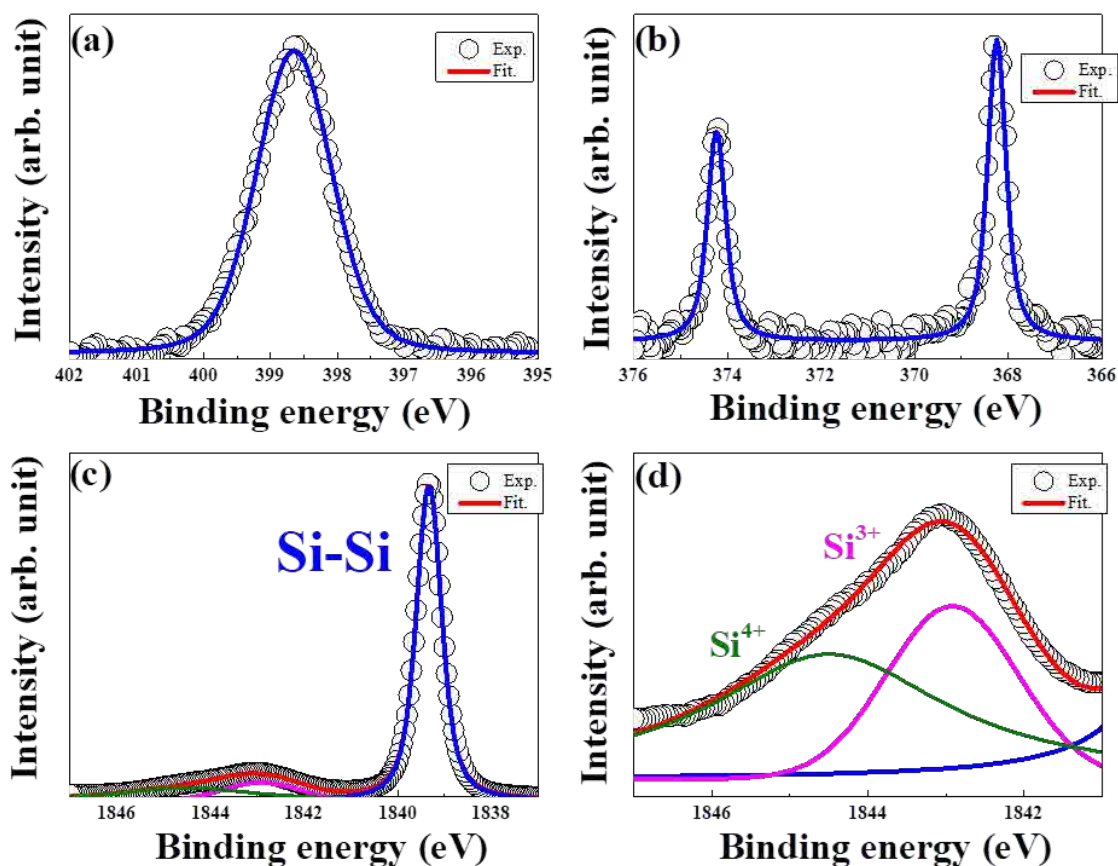


Fig. 2 斜め研磨を用いた試料の焼成温度 800°C の測定結果  
 (a) N 1s (b) Ag 3d (c) Si 1s (d) Si 酸化物の詳細結果

N 1s および Ag 3d のスペクトルから、電極 - Si 界面の露出が成功し、測定が成功したことが確認できる。電極 - Si 界面の測定を行っているが、測定箇所よりもフットプリントの面積の方が大きいため、基板に起因するピークである Si-Si 結合のピークを観測した。そこで、解析範囲を変更し、Si 酸化物の解析を行った結果を Fig. 2(d) に示す[2]。焼成温度 800°C の試料は、異なる価数の Si 酸化物が電極 - Si 界面に存在していることが確認できる。

更に焼成温度による化学結合状態の変化の評価を行った。Fig. 3 に焼成温度による Ag 3d のスペクトルの変化の推移図を示す。

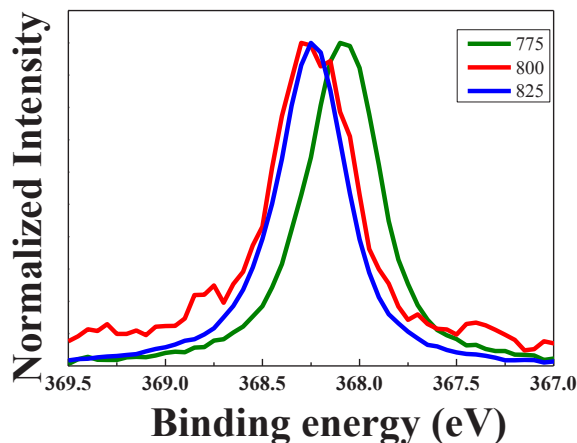


Fig. 3 焼成温度による Ag 3d のスペクトルの変化

焼成温度 775°C のときのみピークが低エネルギー側にシフトしている。775°C のときのピーク位置は 368 eV である。また、800°C および 825°C のときのピーク位置は 368.4 eV である。368 eV に存在するピークは AgO に起因し、368.4 eV に存在するピークは Ag<sub>2</sub>O にそれぞれ起因する[3]。従って、焼成温度 800°C を境に銀と酸素の化学結合状態が変化したことを示す。

**参考文献：**

- [1] Kyotaro Nakamura et al., Proc. 31st European PV Solar Energy Conference and Exhibition
- [2] F. J. Himpsel et al., *The American Physical Spcoety*, **38**, 6084 (1988).
- [3] Gar B. Hoflund et al., *Phys. Rev. B*, **62**, 11126 (2000).