HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	大気焼成可能な新規Cu合金電極材料の開発と太陽電池への応用［論文内容及び審査の要旨］
Author(s)	足立, 修一郎
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第12897号
Issue Date	2017-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/67575
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Shuichirou_Adachi_abstract.pdf, 論文内容の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学　位　論　文　内　容　の　要　旨

博士の専攻分野の名称　　博士（工学）　　氏名　足立 修一郎

学　位　論　文　題　名

大気焼成可能な新規 Cu 合金電極材料の開発と太陽電池への応用
(Development of noble Cu alloy electrode materials adaptable to an atmospheric sintering and its application to the solar cells.)

近年、地球温暖化や大気汚染を始めとする環境保全の関心が高まってきている。中でも地球温暖化問題の対策として、化石燃料に替わる、再生可能な自然エネルギーの需要が高まっている。再生可能エネルギーの中でも特に太陽光発電は、無尽蔵な太陽光エネルギーを活用すると同時に、発電の際に二酸化炭素を排出しないクリーンな自然エネルギーとして注目を集め、深刻化するエネルギー問題の有効な解決策として期待されている。現在、製造コスト、量産性及び発電性能の観点から結晶 Si を用いた太陽電池が主流となっており、今後の更なる普及のためには太陽電池の発電性能の向上と低コスト化が必要不可欠である。特に低コスト化に着目した場合には、電極ペーストに含まれる高価な銀 (Ag) の使用量を減らすことが、材料費の低減を図る上で至上命題となっており、太陽電池メーカ各社は、Ag に替わる金属を用いた安価な電極ペーストを求めている。代替材料としては資源的にも豊富で安価な銅 (Cu) が挙げられ、Cu 系電極材の太陽電池への適用が多く試みられている。しかしながら、現状、以下の 2 つの課題によって、大気焼成プロセスが適用できる Cu 系電極材料の実用化は報告されていない。(1)Cu は 200 ℃以上の温度で容易に酸化されるため、従来の大気高温焼成プロセスが適用困難であることと、(2)Cu が Si 基板に拡散することで、太陽電池内で発生したキャリアの寿命が低下し発電性能が低下する。

そこで、本研究では、Cu-P 二元系合金粒子を用いた電極ペーストが大気焼成可能で、Cu 相ネットワークからなる低抵抗塗膜を形成することに着目し、組成及び焼成条件と電極特性の関係把握、及び大気中焼成挙動の基礎的な解明を行う。これにより、現行の Ag 電極を代替する新規 Cu 合金電極ペーストを見出すことを目的とした。

第 1 章では、本研究の着手に至った背景と研究の目的、及び Cu 系電極材料を結晶 Si 型太陽電池の適用する際の従来の研究内容と本研究の位置付けを明らかにした。

第 2 章では、Cu-P 合金粒子、B_2O_3-Bi_2O_3-SiO_2 系ガラス粒子、溶剤及び樹脂からなるペーストを用い、Si 基板上に印刷して焼成した電極の特性を評価した上で、結晶 Si 型太陽電池の受光面電極に適用した。その結果、SiN_X 膜を形成していない Si 基板上に電極を成膜した場合、界面に Cu-Si 反応相が形成され、Cu と Si の相互拡散を防止するためのバリア層が必要なことを明らかにした。

第 3 章では、Cu-P 合金電極の低抵抗化を目的として、B_2O_3-Bi_2O_3-SiO_2 系ガラス粒子の配合量を変えた Cu-P 合金電極ペーストからなる電極の焼成挙動と特性を評価した。その結果、ガラス粒子配合量を増加することで、適用可能な焼成温度を高温側へ高めることが可能である一方、ガラス粒子が少ない場合には、還元生成した Cu 相が再酸化される挙動を示すことを明らかにした。また電極の低抵抗化には、Cu 相の生成及びネットワーク化の促進が必要であることを明らかにした。

第 4 章では、Cu-P 合金電極の金属ネットワーク部に着目し、低抵抗化の阻害要因となり得る P 濃化部の原子レベルでの組織解析を行った。その結果、P 濃化部には Cu-P 合金の共晶組織を形成

していた Cu_3P 相の他に、$Cu_2P_2O_7$ 相、$Cu_3(PO_4)_2$ 相及び Cu_2PO_4 相が分布していた。また Cu_3P の (002) 面間隔を基準とした周期構造が見られ、上記 Cu-P-O 結晶相が、Cu_3P からの Cu 及び P の欠落による準安定相を経て形成される可能性について考察した。これらの結果により、Cu-P 合金電極における、大気焼成時の全体的な反応機構を提唱した。

第 5 章では、焼成後の Cu-P 合金電極の金属ネットワーク部に P 濃化部が残存するという、第 3 章及び第 4 章の結果を受け、原料粉末に Cu-P 合金粒子と純 Cu 粒子の組み合わせを用いた電極ペーストを検討した。その結果、純 Cu 粒子を加えない場合よりも電極が低抵抗化し、Cu-P 合金粒子:純 Cu 粒子=70:30(wt%) の組成では、680 ℃の焼成温度で $1.45\pm0.08\times10^{-5}$ Ωcm の体積抵抗率を示した。またエネルギー分散型 X 線分光 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; EDX) 分析の結果、添加した純 Cu 粒子は焼成中酸化されることなく、Cu-P 合金粒子から還元生成した Cu 相とともに導電ネットワークに組み込まれることを明らかにした。この他、金属ネットワークとガラス相の界面部に着目した微細組織解析を行い、純 Cu の耐酸化機構及び焼結挙動について考察した。

第 6 章では、焼成中の Cu と Si の相互拡散を抑制する目的で、原料粉末に Cu-P 合金粒子と Sn 粒子の組み合わせを用いた電極ペーストを検討した。その結果、大気焼成した電極の体積抵抗率は 1×10^{-4} Ωcm 以下を保ったまま、Sn-P-O 系ガラス相が Si 基板界面にバリア層として自己組織化し、Cu-Si 反応相の形成を抑制できることを明らかにした。この他、リン酸塩ガラスの構造と酸化銅及び酸化錫のネットワーク化の観点から、Sn-P-O 系ガラス相の形成機構について考察した。

第 7 章では、第 6 章で得られた Cu-P 合金電極ペーストを、結晶 Si 型太陽電池の裏面バスバー電極に適用した。Cu-P 合金電極を搭載した太陽電池セル及びモジュールの発電性能は、現行の Ag 電極を搭載したものとほぼ同等であった。組織解析の結果、Cu-P 合金電極由来の Sn-P-O 系ガラス相が、Al 電極の空隙部に入り込む構造を有することが分かり、太陽電池モジュールの直列抵抗成分の低下に有利であることを明らかにした。以上の結果から、本論文は、これまで実現されなかった大気焼成可能で Si 基板上に形成できる Cu 系電極ペースト組成を世界で初めて見出し、結晶 Si 型太陽電池の裏面バスバー電極に適用できる可能性を見出した。

最後に第 8 章では、第 1 章から第 7 章までで得られた主な知見をまとめて、本論文の総括とした。