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
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
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k12897
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/77184
Type	doctoral thesis
File Information	Shuichirou_Adachi.pdf



Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

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.

足立　修一郎

北海道大学大学院工学院材料科学専攻

平成 29 年 9 月

目　次

第１章　序論

１．１　本研究の背景と目的 …… 4
１．１．１　太陽光発電普及における課題 …… 4
１．１．２　結晶 Si 型太陽電池の製造プロセス …… 5
１．１．３　結晶 Si 型太陽電池への Cu 電極適用における課題 …… 7
１．２　大気焼成可能な Cu-P 電極に関する新規技術 …… 10
１．３　本研究の目的と論文内容 …… 10

第２章　Cu-P 合金電極の結晶 Si 型太陽電池受光面電極への適用

２．１　緒言 …… 17
２．２　実験方法 …… 17
２．２．１　Cu-P 合金電極ペーストの作製方法 …… 17
２．２．２　評価用基板 …… 18
２．２．３　Cu-P 合金電極の作製及び評価方法 …… 18
２．２．４　太陽電池セルの作製及び評価方法 …… 19
２．３　実験結果と考察 …… 21
２．３．１　Cu-P 合金電極の外観、断面組織及び体積抵抗率 …… 21
２．３．２　受光面電極特性が太陽電池セルの発電性能に及ぼす影響 …… 22
２．４　結言 …… 26

第３章　Cu-P 合金電極の焼成挙動と電極特性に及ぼすガラス粒子配合量の影響

３．１　緒言 …… 37
３．１．１　受光面及び裏面 Ag 電極の比較 …… 37
３．１．２　組織解析に用いた分析手法 …… 38
３．２　実験方法 …… 42
３．２．１　ガラス粒子配合量の異なる Cu-P 合金電極の作製及び評価方法 … 42
３．２．２　ガラス粒子の熱分析方法 …… 43
３．３　実験結果と考察 …… 44
３．３．１　ガラス粒子配合量が電極の体積抵抗率に及ぼす影響 …… 44
３．３．２　電極内金属粒子の焼結及び Cu 相還元挙動 …… 44

３．３．３　ガラス粒子配合量が結晶相に及ぼす影響 …… 46
３．３．４　Cu-P 合金電極の微細組織とガラス粒子配合効果 …… 46
３．４　結言 …… 49

第４章　Cu-P 合金電極の大気焼成反応機構の微細組織解析による解明

４．１　緒言 …… 67
４．２　実験方法 …… 67
４．２．１　供試材 …… 68
４．２．２　Cu-P 合金粉末及び Cu-P 合金電極の評価方法 …… 68
４．３　実験結果と考察 …… 68
４．３．１　Cu-P 合金粉末の微細組織及び結晶相 …… 68
４．３．２　Cu-P 合金電極の微細組織と準安定相の形成挙動 …… 69
４．３．３　大気焼成における反応機構の提唱 …… 71
４．４　結言 …… 73

第５章　Cu-P 合金電極の低抵抗化に及ぼす Cu 粒子添加の効果

５．１　緒言 …… 84
５．２　実験方法 …… 85
５．３　実験結果と考察 …… 86
５．３．１　Cu 粒子配合割合が電極の体積抵抗率に及ぼす影響 …… 86
５．３．２　Cu 粒子添加による電極内 Cu 相焼結促進効果 …… 86
５．３．３　Cu 粒子配合割合が結晶相に及ぼす影響 …… 87
５．３．４　Cu-P 合金電極の微細組織と Cu 粒子の耐酸化挙動 …… 87
５．４　結言 …… 90

第６章　Cu-P 合金電極の Si 拡散抑制挙動に及ぼす Sn 粒子添加の効果

６．１　緒言 …… 105
６．２　実験方法 …… 106
６．３　実験結果と考察 …… 107
６．３．１　Sn 粒子添加 Cu-P 合金電極の体積抵抗率及び電極構造 …… 107
６．３．２　Sn 粒子添加 Cu-P 合金電極の結晶相 …… 109
６．３．３　Sn 粒子添加による Cu-Si 相互拡散抑制機構 …… 110
６．４　結言 …… 116

第７章　Sn 粒子添加 Cu-P 合金電極の結晶 Si 型太陽電池裏面電極への適用

７．１　緒言 …… 140
７．２　実験方法 …… 140
７．２．１　供試材 …… 141
７．２．２　太陽電池セル／モジュールの作製及び評価方法 …… 141
７．２．３　裏面バスバー電極／Al 電極界面部の組織解析方法 …… 143
７．３　実験結果と考察 …… 143
７．３．１　太陽電池セル／モジュールの発電性能 …… 143
７．３．２　裏面バスバー電極／Al 電極界面の微細組織 …… 146
７．３．３　Sn 粒子添加 Cu-P 合金電極適用が太陽電池モジュールの直列抵抗に及ぼす影響 …… 147
７．４　結言 …… 150

第８章　総括 …… 174

参考文献 …… 179
業績リスト …… 194

第１章　序論

１．１　本研究の背景と目的

近年、地球温暖化や大気汚染を始めとする環境保全問題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としては、太陽光、地熱、風力、波力、潮力、バイオマス等が挙げられるが、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 [1, 2]。

太陽電池の種類としては、材料に結晶シリコン（Si）[3, 4]を用いたものの他に、カドミウムーテルル（CdTe）[5-8]及び銅ーインジウムーガリウムーセレン（CIGS）[9, 10]等の化合物や、有機薄膜[11-13]を用いたものがあるが、製造コスト、量産性及び発電性能等の兼ね合いから、結晶 Si を用いたものが主流になっており、全太陽電池の生産に占める割合が約 8 割に迫っている[1, 14, 15]。以下に、太陽光発電の現状と普及のための課題と、結晶 Si 型太陽電池の製造プロセス及び低コスト化を目的とした銅（Cu）電極適用における課題について述べる。

１．１．１　太陽光発電普及における課題

日本では、再生可能エネルギーに有利な買い取り価格設定でのフィード・イン・タリフ（Feed-in-tariff: FIT）制度が 2012 年 7 月に開始された。これを境に、図 1.1 に示すように、日本における太陽電池モジュールの国内出荷量[16]は飛躍的に伸びた。2014 年 9 月の、電力に需給バランスが崩れることを危惧した電力会社各社による系統接続の回答保留や、買い取り価格の下落に伴い、2014 年から 2015 年の出荷量に低下が見られるが、それでもなお、日本国内の太陽電池モジュール市場では、2020 年度には 3,613MW（モジュール供給量ベース）及び 25.3 億ドル（金額ベース）に、2025 年度には 5,116MW（モジュール供給量ベース）及び 27.1 億ドル（金額ベース）と予測され、今後も堅調に成長して行くと考えられる。また世界規模では、2025 年度には 147,510 MW（モジュール供給量ベース）及び 782 億ドル（金額ベース）になると予測され[17]、特に石炭エネルギーの消費による環境汚染が進行する中国国内が、FIT 制度の本格化に伴い世界最大市場になると考えられる。

現状の太陽電池関連市場の拡大は政策支援に拠るところが大きいため、今後の更なる普及のためには、上述した FIT 制度や個人住宅向けの助成制度に本質的に頼らないことが重要で、具体的には太陽光発電システムの販売価格の低下、あるいは太陽電池モジ

ュールの発電性能の向上が挙げられる。2014 年度における各電源別の発電コストを比較してみると、原子力 10.1 ¥/kWh、石炭火力 12.3 ¥/kWh、LNG 火力 13.7 ¥/kWh、風力 21.6 ¥/kWh、地熱 16.9 ¥/kWh、一般水力 11.0 ¥/kWh、太陽光（メガソーラー）24.2 ¥/kWh、及び太陽光（住宅）29.4 ¥/kWh とあり[18]、今後グリッド・パリティ（発電コストと系統電力からの電気料金が同等になること）を達成するために、同分野で更なる技術革新が必要といえる。

太陽光発電のシステムコストは、モジュール、パワコン、架台といったシステムの主要な機材のコストと、電力系統に接続するための接続費、及び建設のための工事費に大きく分けることができる。住宅用の太陽光発電システムの場合、モジュールコストが全体の約 50 %を占める[19]。また、結晶 Si 型太陽電池モジュールの製造コストにおいては、約 7 割を材料費が占めており[20]、更にモジュール材料の構成比率は、Si 基板が 47 %、電極ペーストが 6.2 %、封止材、バックシート及び保護ガラスからなるモジュール用部材が 32 %をそれぞれ占める[21]。

したがって、太陽光発電のシステムコスト低減には、モジュール自身の製造コストを低下させることが有効である。中でも材料比率が高い Si 基板については、近年インゴットのスライス技術が向上したことで、加工時のロスを抑えられ、結果として材料費の低減が進んでいる[1]。この他太陽電池メーカ各社では、次節で述べるように、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の至上命題になっている。

１．１．２　結晶 Si 型太陽電池の製造プロセス

図 1.2 に、一般的な結晶 Si 型太陽電池セル及びモジュールの製造プロセスを示す。チョクラルスキー（CZ）法またはフローティングゾーン（FZ）法によって育成した単結晶 Si または、高温で溶融した Si をセラミックスなどの鋳型に流し込み、凝固及び冷却するプロセス[22]で得られた多結晶 Si からなるインゴットを、ワイヤーソーなどを用いてスライスすることで、Si 基板が得られる。なお、半導体分野で p 型 Si（p-Si）基板が主に用いられていることと、後述する pn 接合が容易であることから、結晶 Si 型太陽電池においても通常は p-Si 基板が用いられる。

スライス後の Si 基板には、深さ約 10 μm 程度の微小クラックが形成されていることがある。機械的強度を向上するため、また光照射により生成したキャリアの再結合を抑制するために、上記のダメージ層を除去（エッチング）する必要があり、アルカリ性の水溶液が主に使用される[14, 23]。具体的には、(1) Si の酸化、(2) 塩の形成、及び(3) 塩の水中への溶解のプロセスでエッチングが進行する。ここで、アルカリ性の水溶液を用いた場合は、Si の結晶方位によってエッチング速度が異なるため、処理後の Si 基板表面にはピラミッド状の凹凸（テクスチャ）が形成される。Si 基板表面にテクスチャ

を形成することで、光の反射が低減できることが知られている[23]。

結晶 Si 型太陽電池では、基板内に pn 接合を設けることで、電子と正孔（キャリア）の分離と電流－電圧特性における整流性を付与し、光エネルギーを電気エネルギーに変換することができる。p-Si 基板に pn 接合を形成する場合は、基板の表面に高濃度のリン(P)を拡散し、n-Si 層を形成する。一般的には、800 ℃から 900 ℃の温度に加熱した炉内で、オキシ塩化リン（$POCl_3$）を含むガスを流通させ、Si 基板表面に五酸化二リン（P_2O_5）を堆積させた状態で、P を拡散させることができる[14]。拡散後は、Si 基板表面のリン酸塩ガラス層を、フッ酸（HF）水溶液で除去する。

次いで、n-Si 層の上に反射防止膜として窒化ケイ素（SiN_X）膜が、プラズマ化学気相成長（PECVD）法によって形成される。光学的なロスを最小にするために、SiN_X 膜は約 75 nm の厚さ（屈折率は 2.05）に制御される[14]。なお、SiN_X 膜の原料にはシラン（SiH_4）及びアンモニア（NH_3）のガスが用いられる。このとき n-Si 表面の未結合手を原料ガス由来の水素原子が終端し、表面が不活性化することで、表面及びバルクでのキャリアの再結合を抑制（パッシベーション）する効果がある[24-27]。

SiN_X 膜の形成後、受光面及び裏面に電極ペーストを塗布する。工程の簡便性及び印刷精度の観点から、結晶 Si 型太陽電池の製造工程においては、スクリーン印刷法が多用され[28]、受光面及び裏面のそれぞれに、キャリアを回収するための集電用電極と、キャリアを出力として取出すための出力取出し電極（バスバー電極）が形成される。特に、受光面の集電用電極はフィンガー電極と呼ばれる。図 1.2 に示すように、受光面電極の形成には同一の Ag 電極ペーストが用いられ、フィンガー電極部及びバスバー電極部の印刷は一括で行われる。また、裏面については、バスバー電極の形成には Ag 電極ペーストが、集電用電極には Al 電極ペーストがそれぞれ用いられる。なお、電極ペーストを印刷した後の基板は、乾燥炉などで加熱され、電極ペースト内の溶剤を蒸発させて乾燥させてから、別の電極ペーストが印刷される。

電極ペーストを印刷し、乾燥した後の基板は、大気雰囲気の焼成炉中で焼成される。焼成中は、温度制御されたヒーターゾーン内を基板が搬送され、電極ペースト内の樹脂の燃焼分解を経て、電極が焼結し、基板に密着する。このとき、受光面では、Ag 電極ペースト中に含まれる B_2O_3-PbO-SiO_2 系ガラス粒子が、SiN_X の反射防止膜を貫通（ファイアースルー）することで、Ag 電極と n-Si 層とが電気的な接続を形成することが可能となる[14]。一方裏面では、Al 電極ペースト中の Al が Al-Si 共晶反応[29]を経て裏面（p-Si 層）に高濃度拡散層（p^+-Si 層）が形成される。これにより、p-Si 中の少数キャリアである電子を受光面側に追い返す構造が付与され、キャリアの再結合の確率を低減することができる[30]。

次いで、上記で得られた太陽電池セルの受光面バスバー電極及び裏面バスバー電極に、接続材料としてのはんだ被覆導線（タブ線）が接続される。次いで複数のセルを直列及び並列に接続する工程を経て、封止材、バックシート及び保護ガラスのモジュール部材

を積層し、真空ラミネートを行い、必要に応じてアルミフレーム、端子ボックスなどを取り付けることで、太陽電池モジュールが製造される。

１．１．３　結晶 Si 型太陽電池への Cu 電極適用における課題

上述したように、現行の結晶 Si 型太陽電池の受光面電極及び裏面バスバー電極には Ag 電極ペーストが用いられている。Ag が選定される主な理由には、①体積抵抗率が低い（1.50×10^{-6} Ωcm [32, 33]）、②電極ペーストの一般的な焼成温度（700 ℃から 900 ℃）で自己還元し、酸化されることなく焼結できる、③Ag 粒子と Si 基板が良好なオーミックコンタクトを形成する、④はんだの濡れ性が良好で、モジュール化におけるタブ線の接続工程に適している、ことが挙げられる[14]。Ag 電極ペーストの印刷性向上や、ペースト中の Ag 濃度の低減によって、太陽電池セル 1 枚あたりの Ag 使用量は年々減少している[31]。しかしながら、Ag は高価であり、かつ投資の対象でもあることから、価格が変動しやすい材料である。具体例を挙げると、2011 年の Ag 平均価格は 94 ¥/kg で、2009 年の 47 ¥/kg の約 2 倍であった。このような中太陽電池メーカ各社は、材料コストを低減し、原料価格変動のリスクを回避するために、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、体積抵抗率が 1.56×10^{-6} Ωcm [32, 34]と低く、資源的にも豊富で安価な Cu が挙げられる。

しかしながら、Cu は 200 ℃以上の温度で容易に酸化されるため[35-38]、従来の大気中かつ高温焼成プロセスへの適用は困難である。このような中、Ag の代替を目的とした Cu 系電極材の太陽電池への適用が試みられている。以下にその例を示す。

M. Yoshida らは、Cu 粒子と低融点合金粒子の混合系を用いた電極ペーストについて、焼成後の電極が 3×10^{-5} Ωcm の体積抵抗率を示すことを報告している [39]。この組成の特徴は、焼成時に低融点合金粒子が Cu 粒子間や Cu 粒子内に拡散し、合金化することで、体積抵抗率を低減することと、Cu 粒子表面に覆われた低融点合金の溶融相が、Cu 粒子の酸化及び Si 基板への Cu の拡散を抑制することである。ただし、Cu 粒子自身の酸化を完全に抑制することは達成できておらず、大気焼成時の温度範囲は 200 ℃以下に限定されている。したがって適用される電極については、結晶 Si 型太陽電池ではなく、化合物太陽電池等の低温プロセスで製造できるものがターゲットとされている。

焼成雰囲気を制御することによって、電極ペーストに含まれる Cu の酸化を抑える検討が、D. Ando らによってなされている[40]。この場合、電極ペーストの印刷性（チクソ性）を確保するために添加した樹脂等の有機成分の燃焼及び分解と、Cu の酸化の防止を両立するために、酸素濃度などの条件を制御しながら焼成することで、Ag に匹敵する 3×10^{-6} Ωcm の体積抵抗率が得られている。また、Cu 粒子の平均粒径を 1.0 μm とすることで、印刷及び焼成後の線幅が約 70 μm の配線電極を形成でき、結晶 Si 型太陽電池の受光面電極に適用できる可能性について言及している。しかしながら、報

告されている焼成条件は 500 ℃付近の温度で数分間であり、雰囲気の制御が必要な点も含め、現行の結晶 Si 型太陽電池の製造プロセスに適用されるのは困難と考えられる。なお、Cu は Si 基板中に混入した際にエネルギーバンド（価電子帯と伝導帯）の中央部に準位を形成することが知られている[41, 42]。このとき太陽電池内で発生したキャリアの再結合を引き起こす欠陥になり、結果としてキャリアの寿命（ライフタイム）が低下し、太陽電池の発電性能が低下することが懸念される[43, 44]。このような元素はライフタイムキラーとも呼ばれ、Cu の他に、チタン（Ti）、バナジウム（V）、クロム（Cr）、マンガン（Mn）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、亜鉛（Zn）、モリブデン（Mo）及び金（Au）などの重金属が該当する[41-50]。したがって、Si 基板表面に Cu 系の電極を高温プロセスで形成する場合は、Si 基板内への Cu の拡散を抑制することが必要と考えられる。これに対し D. Ando らは、同報告[40]内で、Cu と Si の相互拡散を防止し、かつ電極と基板との間のオーミックコンタクトを達成するために、Si 基板上に予め導電性の界面層を溶液浸漬法によって予め形成する手法を提案している。

D. Wood らは、受光面電極のうちバスバー電極を、現行の Ag 電極から Cu 系の電極材（Cu 粒子とはんだ粒子の混合系）に置き換え、作製した太陽電池セル及びモジュールが、Ag 電極を用いた場合と同等の発電性能及び信頼性を有することを見出した[51]。上述したように、現行の受光面 Ag 電極ペーストは、焼成工程で SiN_x の反射防止膜をファイアースルーするため、電極を形成した部分のパッシベーション効果が失われるが、ここでは、Cu 電極を形成した部分の SiN_x 層は除去されておらず、その分パッシベーション効果が向上することが特徴である。ただし、M. Yoshida らの報告[39]と同様に、Cu 電極を形成するためには Cu の酸化を本質的に抑える必要があり、大気焼成が適用できないという課題が残っている。

G. Dapei らは、半導体集積回路形成用のスクリーン印刷対応市販 Cu 電極ペーストを結晶 Si 型太陽電池セルに適用している[52]。上述した Si 基板への Cu の拡散を防止する施策として、Si 基板上に予めタングステン（W）層を低圧化学気相成長（LPCVD）法によって形成している。太陽電池セルの特性は、現行の Ag 電極を用いた場合と同等の発電性能を示すことが見出されているが、焼成プロセスが 400 ℃から 600 ℃の温度領域で数分から数十分であり、かつ窒素雰囲気で行われる。

また、ペーストの印刷及び焼成を用いないプロセスで Cu 電極を形成する方法が報告されている。M. Green らは、埋め込み接続（buried contacts）構造を採用し、結晶 Si 型太陽電池への Cu 電極適用を初めて実証した[53]。同構造では、Si 基板表面に予め電極を埋め込む溝をレーザー等で形成し、そこに、Ni、Cu 及び Ag をこの順にめっき法で積層し、400 ℃付近でアニールすることで、電極が形成されている。通常、電極材である金属と Si 基板の接触界面には、ショットキー接触と呼ばれるエネルギー障壁が生じることで、キャリアの流れが阻害され、接触抵抗が高くなることがあるが、アニール工程で Ni と Si が相互拡散することで金属シリサイド[54]を形成し、Si 基板とのオー

ミックコンタクト抵抗を低減できる[55, 56]。この他、Ni 層は、Cu の Si 中への拡散を抑制するバリア層としても機能している。

上記手法で Cu の上に形成された Ag 電極層は、Cu の空気中での酸化を抑制するためのものであるが、Ag のめっきを用いない検討が、P. Vitanov らによって実施されている[57]。また J.Kang らは、Ni 下地層の替わりにチタン（Ti）を真空蒸着法によって形成した方法[58]を、J. You らは、Ti と窒化チタン（TiN）を組合せた層をスパッタ法によって形成した方法[59]を、それぞれ報告している。

結晶 Si 型太陽電池への Cu 電極の適用に関する従来研究の詳細を以上に述べた。現行の Ag 電極を Cu 電極に代替した場合の、太陽電池としての特性及び製造プロセスを考慮した課題は以下のように整理される。

（1） Cu の酸化抑制かつ大気焼成プロセスへの適用

結晶 Si 型太陽電池は、高温かつ大気中で焼成されるため、使用する電極ペーストも大気中で焼成できるものが望まれる。しかしながら上述した技術は、Cu 固有の特性を発現するために、還元雰囲気の焼成条件が用いられる場合が多く、現状結晶 Si 型太陽電池の製造プロセスにそのまま適用できる材料に関する報告はない。M. Yoshida らが報告した材料は大気中で焼成できるが、その温度は 200 ℃以下と低温である。この場合、Cu 電極自身が形成できたとしても、以降の工程で熱処理工程が施された場合に電極の酸化が起こる可能性がある。例えば、バスバー電極にタブ線を接続する工程では、太陽電池セル及びタブ線を加熱し、はんだを溶融させるが、実際の加熱温度ははんだの融点（Sn-Pb 系共晶はんだは 183 ℃、Sn-Ag-Cu 系共晶はんだは 217-225 ℃）よりも 50 ℃程度高い温度に設定することがある。また、太陽電池モジュールを製造するときの真空ラミネート工程でも封止材を溶融するために 150 ℃近い温度に加熱される。したがって、Cu 電極には焼成後の耐酸化性も求められると考えられる。

また、上で述べた検討の中には、数分もの長時間焼成が施されるものがあるが、この場合の懸念として、予め受光面に形成された n-Si 層の P の濃度プロファイルや、裏面の p^+-Si 層の Al の濃度プロファイルが変化し、pn 接合部の特性が劣化する可能性がある。このことから、仮に Cu 電極のみを別工程で焼成する場合には、これらの影響を抑えるべく、短時間焼成プロセスが必要とされると考えられる。

（2） Cu の Si 基板への拡散抑制

Cu が Si 基板内に拡散することで、キャリアのライフタイムが低下する懸念は既に認識されており、上記の検討でも、各種バリア層が適用されている。しかしながら、現行の結晶 Si 型太陽電池の製造工程で Ag 電極を使用している限りは、この工程は不要で

ある。したがって、Cu 電極を適用するにあたっても、上記バリア層の形成が、同一の電極ペーストの焼成のみで実現できるような組成が理想である。

１．２　大気焼成可能な Cu-P 電極に関する新規技術

以上の背景において、著者らは、Cu-P 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を初めて見出した[60]。図 1.3 の Cu-P 二元系状態図[61]に示すように、純 Cu に P を添加することで共晶反応によって合金の融点が 714 ℃まで低下する。ここで、P を 5～7 wt%（9.7～13.4 at%）含む Cu 合金はリン銅ろうと呼ばれ、主に Cu-7 wt%P（P を 7 wt%含有した Cu-P 合金）や Cu-Ag-P 合金及び Cu-Sn-P 合金は、銅及び銅合金部品の組み立てにおけるろう材として広く使用されている[62, 63]。なおこの場合、銅母材表面の酸化膜（酸化銅）が P によって還元、除去されることで、フラックスを用いることなく、かつ低温でろう付けが可能である[64]。

上記の検討では、共晶点に近い Cu-6.6 wt%P（Cu-12.7 at%P）の合金粒子を原料に用いている。この組成は、図 1.3 からも明らかなように、Cu 相（初晶）と、Cu 相と Cu_3P 化合物相からなる層状組織（共晶組織）から構成されている。この合金粒子を、溶剤及び樹脂と混ぜ合わせてペーストを作製し、Si 基板上にスクリーン印刷法で塗布し、大気焼成した。合金粒子中では、200 ℃から 400 ℃付近まで Cu 相の酸化が進行するが、450 ℃になると、Cu_3P 化合物相の酸化に伴い、先に酸化された Cu_2O 相が再び Cu 相に還元されることを見出した。Cu-P 合金粒子の大気中での焼成過程を走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscopy; SEM）で観察した結果を図 1.4 に示す。また、得られた塗膜内には、還元生成した Cu 相が新たな導電ネットワークを形成していることも分かり、焼成温度が 450 ℃のときに $2.40\pm0.58\times10^{-5}$ Ω cm の体積抵抗率を示した。

この結果は、前節で述べた Cu 電極を適用する場合に想定される課題のうち（1）を解決できる可能性があることを示しており、特に Cu 粒子の酸化を抑えるのではなく、Cu を還元生成させながら低抵抗の塗膜を形成させる機構はこれまでに報告がない。また、電極ペーストの組成、塗布条件、焼成条件（温度及び保持時間）を適正化し、大気中高温焼成対応と Si 基板内への Cu の拡散抑制を両立することができれば、結晶 Si 型太陽電池における Ag 電極代替としての可能性が高まると考えられる。

１．３　本研究の目的と論文内容

本論文は、結晶 Si 型太陽電池用電極材を対象としたものであり、大気焼成可能な Cu-P 合金を用いた電極ペーストにおける、（1）組成及び焼成条件と電極特性の関係把握、

及び（２）大気焼成挙動の基礎的な解明を通じ、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する。この目的を達成するため、微細組織解析や結晶相調査を用いて以下の研究を実施した。

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。

第 8 章では、本研究で得られた結論を総括した。

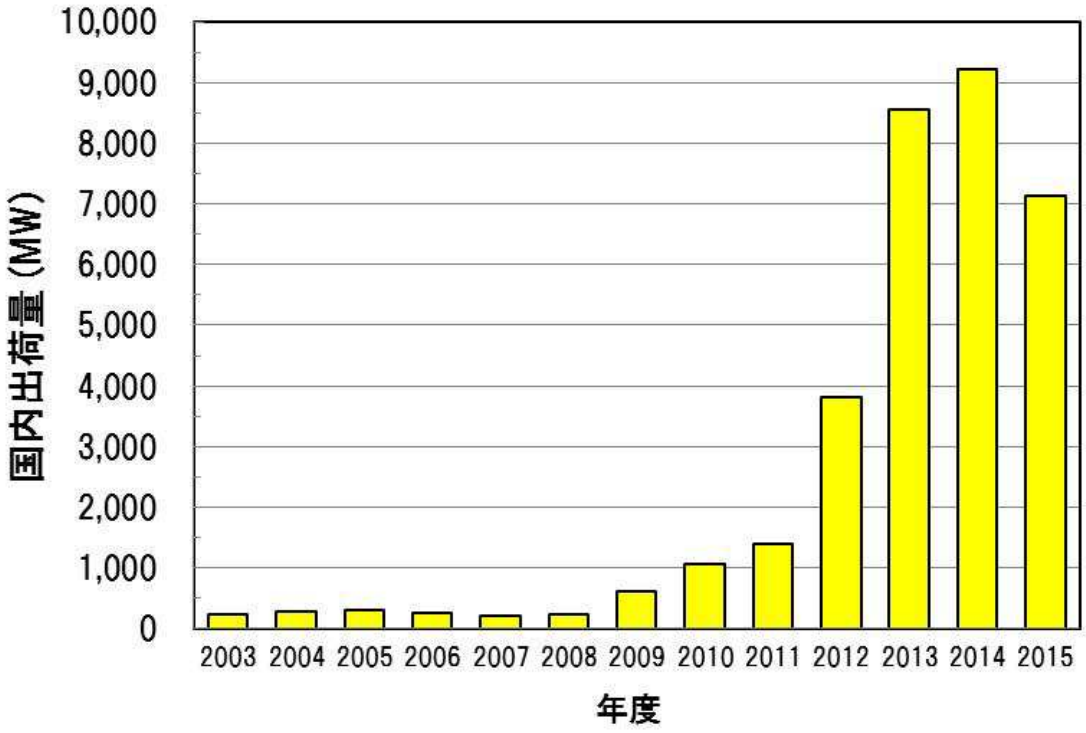


図 1.1　日本の太陽電池国内出荷量推移[16]

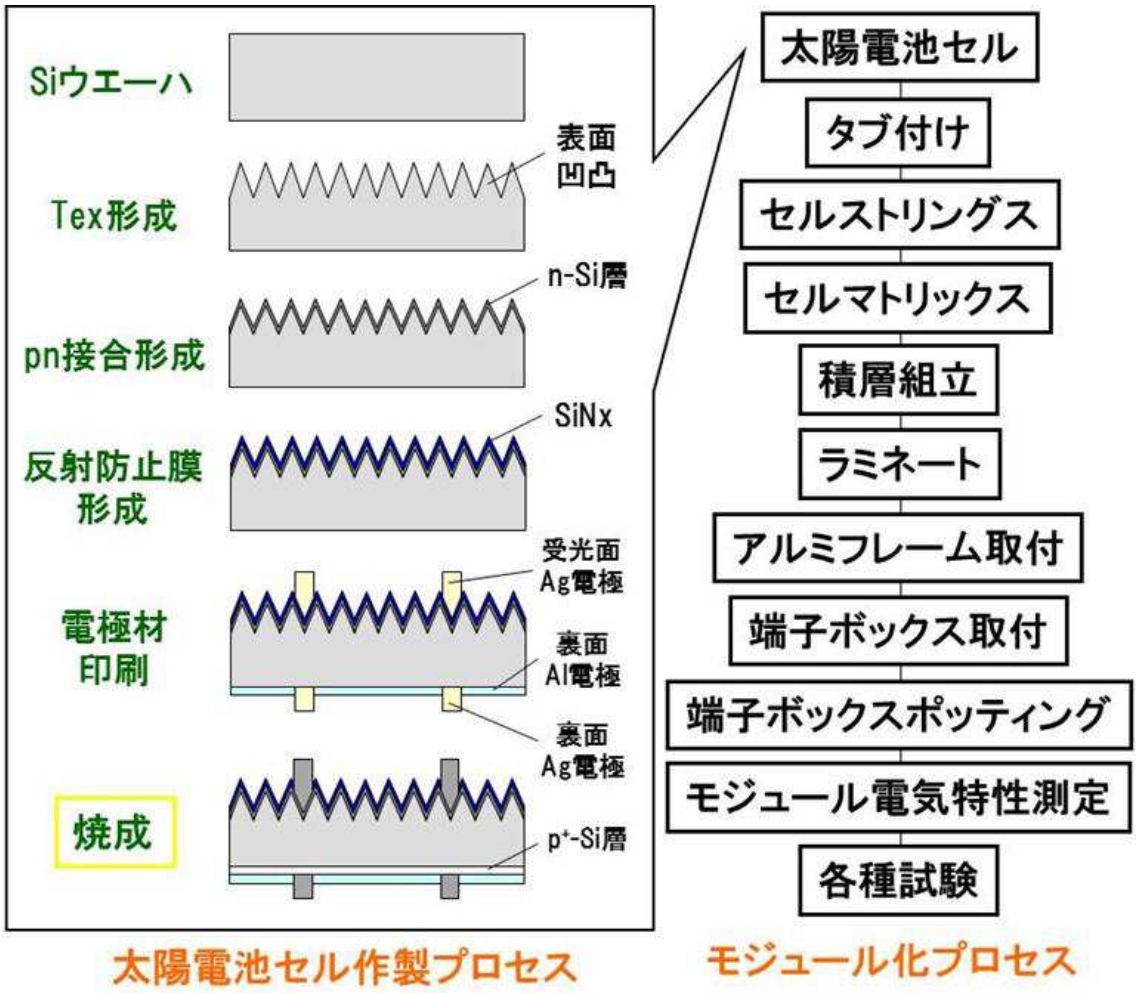


図 1.2　結晶 Si 型太陽電池セル及びモジュールの製造プロセス

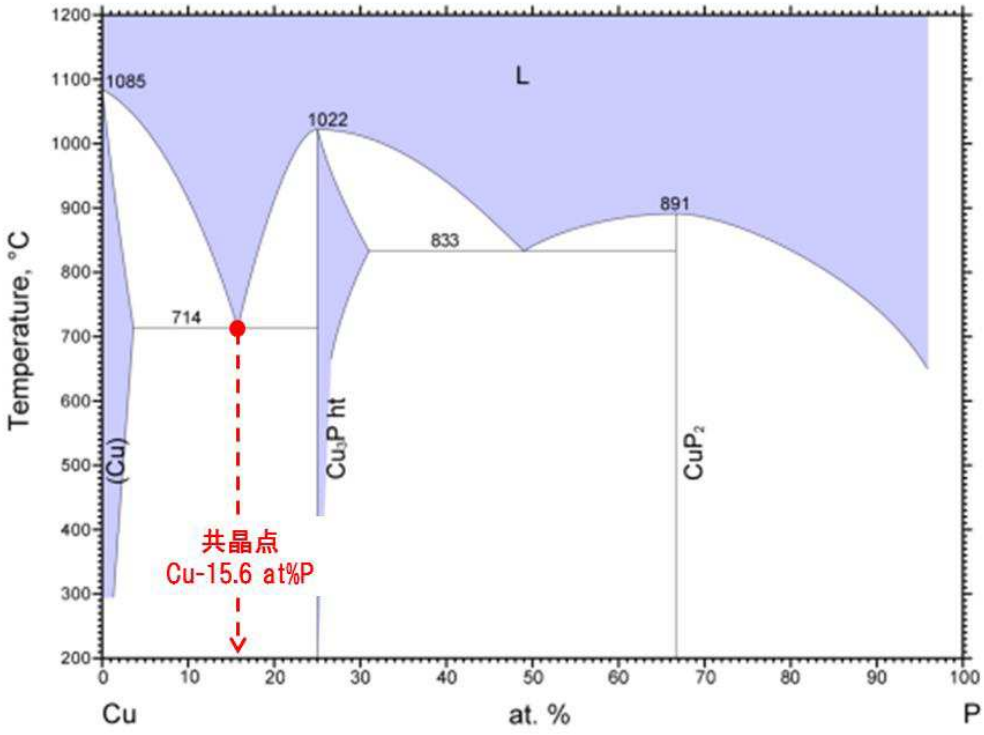


図 1.3　Cu-P 二元系状態図[61]

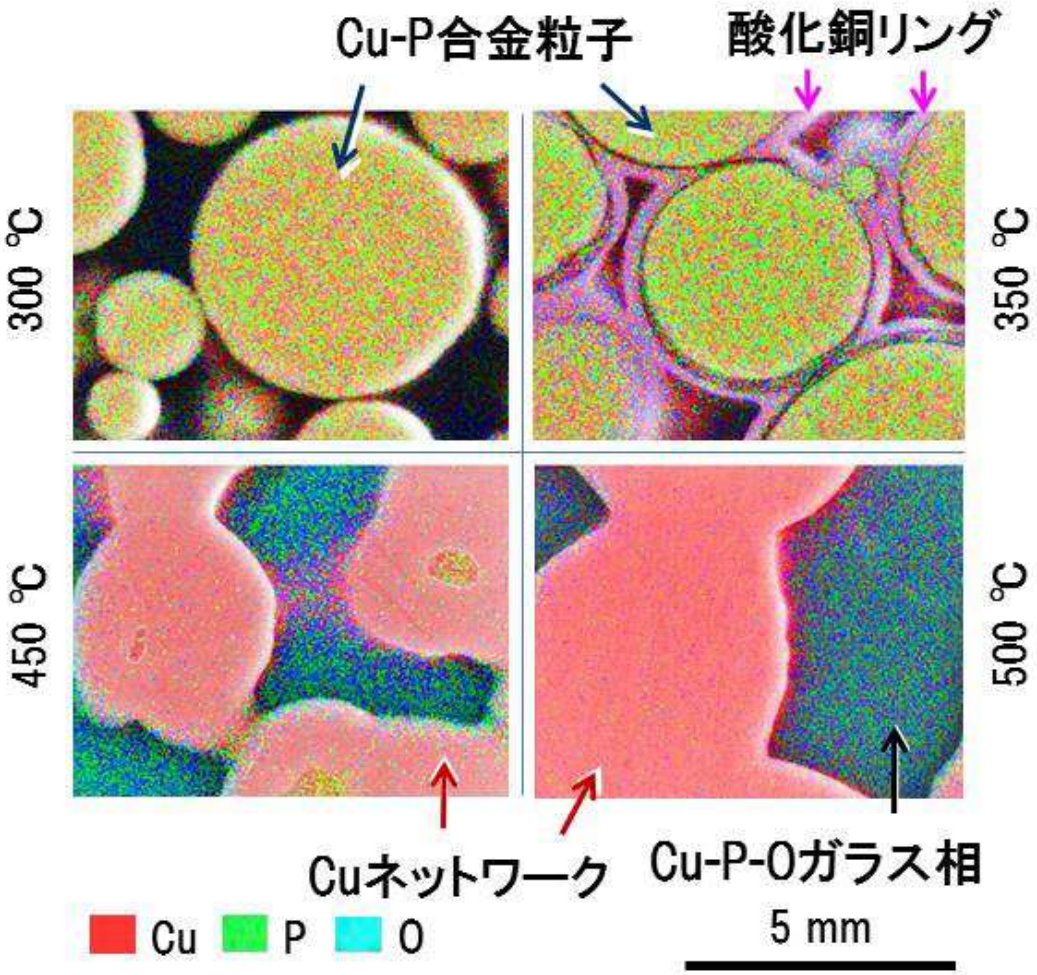


図 1.4　Cu-P 合金粒子の大気中での焼成過程[60]

第２章　Cu-P 合金電極の結晶 Si 型太陽電池受光面電極への適用

２．１　緒言

結晶 Si 型太陽電池に Cu 系電極ペーストを搭載する場合の課題として、大気中高温（200 ℃以上）かつ短時間の焼成プロセスが適用できることと、Cu-P 合金粒子を用いた電極組成がこの課題を解決できる可能性を有することを前章で述べた。本章では、Cu-P 合金電極ペーストを焼成して得られる Cu-P 合金電極の体積抵抗率などの基本特性、及びこれを搭載した太陽電池の発電性能を評価した。また得られた結果から、Cu-P 合金電極を用いる場合の材料及びプロセスにおける課題について考察した。

現在市販されている結晶 Si 型太陽電池は、ほとんどが 5 インチ（125 mm×125 mm）又は 6 インチ（156 mm×156 mm）のサイズの Si 基板を使用して製造される。また、図 1.2 に示したように、Ag 電極は受光面及び裏面の両方に形成される。これに対し、本章では Cu-P 合金電極が適用できるかを原理的に検討することに主眼を置いたため、作製する太陽電池セルのサイズは現行より小さい 50 mm×50 mm とした。また、Cu-P 合金電極を受光面電極のみに適用する場合を想定し、裏面バスバー電極を形成しない（全面に Al 電極を形成した）構造を作製した。

２．２　実験方法

Cu-P 合金電極ペーストは、Cu-P 合金粒子、ガラス粒子、溶剤及び樹脂から構成される。Cu-P 合金電極ペーストを Si 基板上にスクリーン印刷法で塗布し、大気焼成することで、Cu-P 合金電極を成膜した。その後 Cu-P 合金電極の基本特性を評価し、Cu-P 合金電極を受光面電極に適用した結晶 Si 型太陽電池セルを原理的に作製し、発電性能を評価した。以下に詳細な手順を述べる。

２．２．１　Cu-P 合金電極ペーストの作製方法

実験には、水アトマイズ法[65, 66]で作製した Cu-P 粒子（福田金属箔粉工業社製）を使用した。合金組成は、既報[60]と同じ Cu-6.6 wt%P（Cu-12.7 at%P）である。また、メーカでの分級後の平均粒径は 4.4 μm であった。本章では、焼成中の Cu-P 合金粒子の焼結や、電極の Si 基板との密着性を向上する目的で[67]、Cu-P 合金粒子に B_2O_3-Bi_2O_3-SiO_2 系ガラス粒子を添加し、更に溶剤（テルピネオール LW; 日本テルペン化学社製）と、粘度及びチキソ性調整のための樹脂（エチルセルロース; ダウ・ケミカル日本社製）を加えてメノウ乳鉢で混錬し、Cu-P 合金電極ペーストを作製した。Cu-P

合金電極ペーストの組成及び B_2O_3-Bi_2O_3-SiO_2 系ガラス粒子の組成と物性値をそれぞれ表 2.1 と表 2.2 に示す。なお、表 2.1 には、既報[60]で作製した Cu-P 合金電極ペースト、すなわち、B_2O_3-Bi_2O_3-SiO_2 系ガラス粒子を含まない組成を記載した。

２．２．２　評価用基板

本章の実験に使用した評価用基板（125 mm×125 mm プロセスウェハ）は、PVG Solutions 社から入手した。評価用基板の仕様は、p 型単結晶 Si 基板にテクスチャを形成した後、n-Si 層の形成、及び pn 接合分離[68, 69]を経て、両面のリン酸塩ガラス層を除去し、受光面となる片面に反射防止膜（SiN_X）を約 90 nm の厚さで成膜したものである。表 2.3 に評価用基板の仕様を示す。本章では、上記評価用基板を 50 mm×50 mm サイズに切り出して使用した。

２．２．３　Cu-P 合金電極の作製及び評価方法

作製した Cu-P 合金電極ペーストを、スクリーン印刷機（MT-320, マイクロテック社製）を使用し、評価用基板に印刷した。Cu-P 合金電極の基本特性を評価する場合は、印刷パターンは 45 mm×45 mm のベタパターンとした。また、印刷面は、評価用基板の内、SiN_X を成膜した面（受光面に相当）又は SiN_X を成膜していない面（裏面に相当）のいずれか一方とした。実験で使用した印刷マスクの仕様及び印刷条件を表 2.4 に示す。Cu-P 合金電極を印刷した後は、150 ℃に設定したホットプレート上で 1 分間加熱し、溶剤を蒸散させることで乾燥した。

本研究で電極ペーストの塗布に用いるスクリーン印刷の概要を以下に述べる。スクリーン印刷では、図 2.1 に示すように、ステンレス等の細線からなるメッシュの間に充填されたペーストを一定方向に走査するスキージの圧力で通過させ、対象となる基板に転写する。このとき、メッシュ上に乳剤を形成することで、乳剤を形成していない任意の箇所にペーストを印刷することができる。基板とメッシュの間は、クリアランスと呼ばれる一定の間隔を開けておき、スキージで加圧され、メッシュが撓んで基板と接触した箇所でのみペーストが転写される。太陽電池セルの製造については、1975 年に、Ag 及び Al 電極ペーストを形成するためにスクリーン印刷が始めて適用された[28]。実際のところ、スクリーン印刷はフィンガー電極などの細線パターンの形成にも用いられ、印刷後のパターンのダレを避ける必要がある。このときペーストのレオロジーコントロールが重要である。図 2.2 に印刷時のペーストの挙動を示す[70]。印刷前にはシェアレートはゼロである。印刷が開始するとペーストがローリングし、数 10 s^{-1} 程度のシェアレートが掛かり、粘度は僅かに低下する。その後ペーストの吐出時にはペーストがメッシ

ュ内を通過するため、数 1000 s^{-1} もの高いシェアレートが掛かり、ペーストの粘度は急激に低下する。その後、版離れと同時にシェアレートは掛からなくなり、粘度が回復する。このような特性を発現するためにはペーストに粘弾性及び擬塑性を持たせる必要があり、ペーストに増粘剤を添加することある。

Cu-P 合金電極ペーストを印刷した基板を、ウォーキングビーム（W/B）1 列搬送式焼成炉（ノリタケ社製）を用いて、大気雰囲気下で焼成した。本研究で用いた焼成炉の構造を図 2.3 に示す。炉内の上下部に設置された近赤外線ランプヒータで加熱し、3 ゾーンで独立して温度制御ができる。基板を入口に手動で設置した後は、搬送ビームが上昇、前進、下降及び後退の動作を繰り返すことで基板が搬送される。本章では、3 つの焼成ゾーンの内、zone1 を脱脂、zone2 を焼成、zone3 を徐冷の目的で、それぞれ温度を設定した。具体的に、zone1 及び zone3 をそれぞれ 300 ℃及び 350 ℃に固定し、zone2 を 400～750 ℃の間に設定し、基板が最高温度に到達するようにした。一方、既報[60]では、zone1 及び zone2 を 300 ℃に固定し、zone3 で基板が最高温度に達するよう、300～500 ℃の範囲で温度を設定した。実験で使用したヒータ設定温度を表 2.5 に示す。なお、タクトタイムを 10 秒に設定した。また、本章では小サイズの Si 基板を焼成するため、図 2.4 に示す石英板からなる専用の冶具を用い、石英ピンの上に Si 基板を載せ、炉内に搬送することで焼成した。

焼成後の Cu-P 合金電極の膜厚を、スプラインマイクロメータ（SPM225MJ-7031、ミツトヨ社製）を用い、電極のあるところと近傍の電極のない部分で基板を含めて厚さを測定し、基板の厚さを差し引いて算出した。また、抵抗率計及び四探針プローブ（探針間隔は 1 mm、Lorester EP MCP-T360, 三菱化学アナリテック社製）を用いて Cu-P 合金電極の体積抵抗率を測定した。なお、形状補正因子（Resistivity Correction Factor：RCF）を 4.532 に設定して、(2-1)式を用いて体積抵抗率を算出した。

$$\rho = \left({}^{V}/_{I}\right) \times d \times RCF \cdots (2-1)$$

ここで、ρ は体積抵抗率（Ω cm）、V は電圧値(V)、I は電流値(A)、d は膜厚(cm)、RCF は形状補正因子をそれぞれ示す。

その後、Cu-P 合金電極の断面を、走査型電子顕微鏡（Miniscope TM-1000、日立製作所製）を用いて観察した。

２．２．４　太陽電池セルの作製及び評価方法

本章では、Cu-P 合金電極を受光面に適用した結晶 Si 型太陽電池セルを作製した。実際に受光面電極に適用する場合には、Cu-P 合金電極が低抵抗であることに加え、Si 基

板（n-Si 層）と良好なオーミックコンタクトを形成する必要があると考えられる。詳細な結果は後述するが、SiN_X を形成していない Si 基板に直接 Cu-P 合金電極を成膜した場合、焼成後の電極と Si 基板界面で、Cu-Si 反応相が形成されることが分かった。Cu-Si 反応相の形成は、高温焼成時に Cu と Si が直接接触している箇所で相互拡散が生じたことによると推定され、n-Si 層を貫通して，Si 基板内の pn 接合を破壊する可能性が高いと考えた。そこで、Cu-P 合金電極が受光面電極に適用できるかをまず見極めることを優先し、Cu-Si 反応相の形成を抑制するために、Si 基板上の Cu-P 合金電極を形成する箇所に予め Ag_2O-P_2O_5 系の導電性ガラス層を形成した。

具体的な結晶 Si 型太陽電池セルの作製手順を以下に述べる。まず、評価用基板の受光面（SiN_X 形成面）に、Ag_2O-P_2O_5 系ガラス粒子を含むペーストを印刷し、拡散炉（ACCURON CQ-1200、国際電気社製）を用い、1000 ℃の温度で 10 分間加熱し、Ag_2O-P_2O_5 系ガラスの溶融物からなる層を形成した。Ag_2O-P_2O_5 系ガラスの軟化点は 310 ℃で、上記の条件では十分に溶融すると考えられる。Ag_2O-P_2O_5 系ガラスペーストの組成及びガラス組成と物性を表 2.6 及び表 2.7 にそれぞれ示す。また、表 2.8 に示す印刷パターンを用い、目標の塗布量になるよう、印刷機のスキージ圧を適宜調整した。

次いで、評価用基板の裏面に Al 電極ペースト（SCAL 3047-25, PVG Solutions 社製）を、表 2.8 に示すパターンと塗布量で印刷し、150 ℃で 1 分間乾燥し表 2.9 に示す条件で焼成した。次に、前項で作製した Cu-P 合金電極ペーストを、受光面に予め成膜した Ag_2O-P_2O_5 系ガラス層と重なるように、表 2.8 に示す条件で印刷した。その後、150 ℃で 1 分間乾燥し、表 2.9 に示す条件で焼成した。

なお、本章の実験では、参照用として、Cu-P 合金電極の替わりに現行の Ag 電極ペースト（PV-159A, DuPont 社製）を成膜した太陽電池セルと、Ag_2O-P_2O_5 系ガラス層を成膜せずに、受光面の SiN_X 形成面に直接 Ag 電極ペーストを印刷、焼成した太陽電池セルを作製した。Ag 電極ペーストを焼成する場合は、zone1、zone2 及び zone3 の設定温度を 400 ℃、850 ℃及び 600 ℃にした。また、Ag_2O-P_2O_5 系ガラス層を成膜しない場合は、裏面の Al 電極ペーストと受光面の Ag 電極ペーストを一括して焼成した。本章における太陽電池セルの作製手順と電極の概略構造を図 2.5 に示す。

作製した太陽電池セルについて、擬似太陽光（ソーラーシミュレータ HAL-320、朝日分光社製）及び電流-電圧（*I-V*）評価測定機（As-510-PV、エヌエフ設計回路ブロック社製）を用いて、発電性能を評価した。なお、以下の JIS 規格に準拠して測定し、変換効率 η の他、太陽電池の発電性能を示す短絡電流密度 J_{SC}、開放電圧 V_{OC}、形状因子 *F.F.*、直列抵抗 R_S 及び並列抵抗 R_{SH} も同時に評価した。

JIS C 8911； 二次基準結晶系太陽電池セル
JIS C 8912； 結晶系太陽電池測定用ソーラーシミュレータ
JIS C 8913； 結晶系太陽電池セル出力測定方法

ここで、各パラメータの定義について、以下に述べる。短絡電流密度 J_{SC}は、電圧がゼロ（短絡状態）のときの電流密度で、出力象限において最大値をとる。理想的な太陽電池セルの短絡電流密度は、光子による励起で太陽電池セルに生じる全電流に相当する。短絡電流密度と太陽電池セル面積の積を短絡電流 I_{SC}と呼ぶ。開放電圧 V_{OC}は、太陽電池セル内の電流値がゼロになったときの電圧で、出力象限において最大値をとる。形状因子 *F.F.*は、I_{SC}と V_{OC}の積に相当する理論出力（P_{ideal}）に対する最大出力（P_{max}）の比として算出され、太陽電池セルの品質の目安となる。*F.F.*は大きいほど好ましく、*I-V* 曲線は直角に近づく。変換効率 ηは、太陽電池セルへの入射光エネルギー（P_{input}）に対する P_{max}の比として算出される。上記の JIS 規格においては、P_{input}は 1000 W/m² に設定される。直列抵抗 R_Sや並列抵抗 R_{SH}は、太陽電池セルにおける電力の消失に影響を及ぼす内部抵抗である。理想的な太陽電池セルでは、R_{SH}は無限（漏れ電流がゼロ）である一方、R_Sはゼロ（電圧降下ゼロ）になる。

２．３　実験結果と考察

２．３．１　Cu-P 合金電極の外観、断面組織及び体積抵抗率

図 2.6 に、作製した Cu-P 合金電極ペースト及び 650 ℃（zone1 - zone2 - zone3 = 300 - 650 - 350 ℃）で焼成して作製した 45 mm×45 mm ベタパターンの Cu-P 合金電極の外観を示す。なお、以降は特に断らない限り、zone2 設定温度のことを焼成温度と呼ぶ。ペーストの外観は、Cu-P 合金粉末の色を反映して茶褐色を示す。これに対し、Cu-P 合金電極は、大気中 650 ℃で焼成したにもかかわらず、金属光沢を呈した。

次いで、650 ℃で焼成した Cu-P 合金電極の断面 SEM 像を図 2.7 に示す。Cu-P 合金電極は、ネットワーク部とマトリクス部からなり、既報[60]の結果から、それぞれ還元した Cu の焼結部及び Cu-P-O ガラス相であると推定した。また、Cu-P 合金電極の組織解析及び結晶相調査については次章以降で実施するが、既報[60]で提唱した Cu-P 合金に含まれる、Cu_2O 及び Cu_3P の反応（2-2 式）が起こることで、Cu_2PO_4 及び $Cu_2P_2O_7$ の結晶相も分布していると考えられる。

$$Cu_2O + 3Cu_3P + 5O_2 \rightarrow 7Cu + Cu_2PO_4 + Cu_2P_2O_7 \quad \cdots (2-2)$$

図 2.7(b)は SiN_x を形成していない Si 基板上に Cu-P 合金電極を成膜した場合の電極断面組織である。上述したとおり、焼成後の電極と Si 基板界面で、反応相が形成されることが分かった。また、反応相の形成によって Cu-P 合金電極全体が浮き上がり、界面の空隙が増えることも分かった。反応相は、焼成時の Cu と Si の相互拡散によるものと推定している。Cu と Si の反応温度範囲は、300 ℃から 650 ℃であることが報告

されており[71-76]、Cu-P 合金電極内で還元生成した Cu が Si 基板に接触すると同時に、反応相を形成したと考えられる。

なお、Cu-Si 反応相の課題は、本研究以外にも扱われている。例えば ULSI などの超高集積回路において、Cu 配線材料を Si 基板上に形成する際、Cu 原子の拡散による半導体特性の劣化を抑制する目的で、バリア層を形成することが知られている[77]。バリア層としてタンタル（Ta）層[78]を用い、Cu(100 nm)/Ta (50 nm)/Si 構造の拡散防止機能を評価した研究では、Ta 層の緻密化が低下した際に、400 ℃程度の熱処理で、Cu 原子が Ta 層内の結晶粒界に沿って Si 基板側に拡散し、Cu_3Si[79]を形成したことが示されている[80]。また、形成した Cu_3Si は約 150 %膨張することが報告されており[81]、Si 基板上の膜の変形や空隙部を形成することが示されている。以上のことから、Cu-Si 系金属間化合物としては $Cu_{85}Si_{15}$[82]及び CuSi[83]なども報告されている中、本章においては Cu_3Si が主に形成していると考えた。

受光面近傍に形成された Cu-Si 反応相が、pn 接合層の破壊だけでなく、Cu-P 合金電極の基板に対する密着力の低下や膜厚測定精度の低下も引き起こす可能性があるため、Cu-P 合金電極の体積抵抗率の測定には、SiN_X を成膜した場合のものを用いた。図 2.8 にその結果を示す。グラフの横軸は、焼成温度（zone2 の設定温度）、縦軸は Cu-P 合金電極の体積抵抗率である。450 ℃以下の焼成温度では体積抵抗率が高く、測定不可能であった。475 ℃から 540 ℃の間では、1.11×10^{3} Ωcm から 2.43×10^{3} Ωcm の間でほぼ一定の体積抵抗率を示した。それより高温で焼成した場合には、Cu-P 合金電極の体積抵抗率は劇的に低下し、640 ℃で最も低い 2.96×10^{-5} Ωcm を示した。この値は、既報[60]で作製した Cu-P 合金電極での最も低い値（2.40×10^{-5} Ωcm）をほぼ再現している。焼成温度が 760 ℃以上になると、体積抵抗率が再び増加した。この温度領域では、Cu_2O から Cu への還元よりも Cu の酸化が支配的になると推定した。

２．３．２　受光面電極特性が太陽電池セルの発電性能に及ぼす影響

前項で、Cu-P 合金電極の耐酸化性を確認できたことから、太陽電池セルの受光面電極への適用を試みた。図 2.9 に、50 mm×50 mm サイズの基板に対し、Ag_2O-P_2O_5 系ガラスペーストを印刷溶融した段階、Cu-P 合金電極ペーストを印刷、乾燥した段階及び 620 ℃で焼成した段階の外観を示す。受光面電極パターンで形成した Cu-P 合金電極は、50 mm×50 mm サイズのベタパターンと同様に、焼成後に金属光沢を呈していた。得られた太陽電池セルの発電性能を評価した結果を、表 2.10 及び図 2.10 に示す。また、Cu-P 合金電極を用いた太陽電池セルのフィンガー電極部分の断面組織観察結果（焼成温度は 620 ℃）を、図 2.11 に示す。受光面電極に Cu-P 合金電極を適用した太陽電池セルの発電性能は、580 ℃から 620 ℃の間の焼成温度に応じて変化し、620 ℃で最も高い 6.59 % の変換効率を示した。Ag 電極を適用し、Ag_2O-P_2O_5 系ガラス層を

形成した場合は、850 ℃の焼成温度で 9.68 %の変換効率を、Ag_2O-P_2O_5 系ガラス層を形成しない場合は、850 ℃の焼成温度（Al 電極との一括焼成）で 13.87 %の変換効率を示した。

まず、Ag 電極を適用し、Ag_2O-P_2O_5 系ガラス層を形成した場合と形成しない場合の発電性能の差について考察する。Ag 電極を適用し、Ag_2O-P_2O_5 系ガラス層を形成した場合の形状因子 *F.F.*は 0.727 で、形成しない場合の 0.741 よりも低かった。*F.F.*は太陽電池セルの直列抵抗 R_S と並列抵抗 R_{SH} の双方の影響を受けることが知られている[20]。Ag_2O-P_2O_5 系ガラス層を形成した場合の R_S が増加した理由としては、(1) Ag_2O-P_2O_5 系ガラス層自身の体積抵抗率が高いこと、及び(2) ファイアースルーが不完全であったこと、の 2 点が主に挙げられる。(1)について、具体的には、Ag_2O-P_2O_5 系ガラスは一般に Ag^+イオンのイオン伝導性を示すことが知られており、例えば、$Ag_2O : P_2O_5 = 45 : 55$ (wt%)の溶融ガラスの体積抵抗率は 10^6 Ω cm オーダーである[84, 85]。ここで、Ag_2O は高温で還元されやすい性質を持つため、ガラスの溶融時に、ガラス中に金属 Ag が析出し（図 2.11(b)参照）、これがネットワークを形成することで、Ag_2O-P_2O_5 系ガラス層の体積抵抗率は更に低下すると考えられるが、金属 Ag に比べると Ag_2O-P_2O_5 系ガラス層の高抵抗化は避けられないと考える。(2)について具体的に考察する。一般に、半導体材料の表面をパッシベーションする目的で成膜された SiN_X 膜が、熱リン酸を用いて選択的にエッチングできることが報告されている[86, 87]。本章では、Ag_2O-P_2O_5 系ガラス層を適用した場合である程度の発電性能を示したことから、Ag_2O-P_2O_5 系ガラスペーストを溶融する際に、SiN_X をファイアースルーし、Si 基板／Ag_2O-P_2O_5 系ガラス層／受光面電極間で電気的な接続が達成されたと考えられる。ファイアースルーの機構として、具体的には、Ag_2O-P_2O_5 系ガラスが酸素－酸素の二重結合を持ち，化学的耐久性が低いことと、P_2O_5 自身の揮発性が高いことから、P_2O_5 と大気中の水が以下の反応を経てリン酸を生成し、これが SiN_X 膜をエッチングしたと推定した。

$$P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4 \quad \cdots (2-3)$$

しかしながら、(2-3)の反応が均一に生じない場合には、部分的にファイアースルーされない箇所が生じるなどして、Si 基板と受光面電極間との接触抵抗が増大する可能性がある。したがって、(1)及び(2)の理由で、R_S が増加し、*F.F.*の低下及び J_{SC} の低下が引き起こされたと推定した。

一方、Ag_2O-P_2O_5 系ガラス層を形成した場合の R_{SH} が低下した主な理由として、(3) Ag_2O-P_2O_5 系ガラス層を形成するための熱処理時に、Si 基板内の P 濃度のプロファイルが変化したことが挙げられる。これは、以下のように考えることができる。Si 基板に pn 接合を形成する際は、熱処理の第一段階で表面層に P を多量に拡散させ、次の段階で温度を上げて高濃度領域から内部に拡散させる手法が多く用いられる[14, 88-91]。

n-Si 層の P 濃度分布（拡散プロファイル）は、P を拡散するときの熱処理条件によって調整することができ、具体的には(2-4)式で示した Fick の第二法則から導出することができる。第一段階の表面高濃度層形成では、表面濃度を一定（N_0）とすると、(2-4)式の拡散方程式の解は(2-5)式のように与えられる。また、第二段階の内部への拡散では、表面での不純物濃度の総量を一定とすると(2-4)式の解は(2-6)式のように与えられる。

$$\frac{\partial N(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 N(x,t)}{\partial x^2} \cdots (2-4)$$

$$N(x,t) = N_0 erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \cdots (2-5)$$

$$N(x,t) = \left(\frac{N_0}{\sqrt{\pi}Dt}\right) exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \cdots (2-6)$$

したがって、pn 接合を形成した段階での Si 基板内の P 濃度分布は(2-5)及び(2-6)式に基づいて変化し、本章で用いた 60 Ω/□のシート抵抗を持つ評価用基板では、表面濃度 N_0が約 3×10^{20} /cm^3 で、P 濃度が予め含まれていたホウ素（B）の濃度（約 1×10^{15} /cm^3）と等しくなる箇所（pn 接合深さ）は約 0.6 μm である[92-95]。

ここで、Si 基板表面に Ag_2O-P_2O_5 系ガラス層を形成した場合を考える。熱処理中に SiN_X がファイアースルーされた箇所では、溶融ガラスが P 拡散源として Si 基板に接触することで、新たに P が供給され、表面付近の P 濃度が高くなると考えられる。また、pn 接合形成時に拡散した P も、1000 ℃、10 分間の加熱によって Si 基板の深い場所まで拡散し、pn 接合深さが深くなると考えられる。表面付近の P 濃度が高くなると、Si 基板と受光面電極（この場合は Ag_2O-P_2O_5 系ガラス層）との間の接触抵抗が低減し、R_S は低下することが期待できる[96, 97]。一方、pn 接合深さが深くなると、短波長の光を吸収した際に表面側で発生した少数キャリアである正孔が、pn 接合部を経て裏面側に進む間に、多数キャリアである電子と再結合する確率が増え（短波長感度の低下）[98, 99]、結果として V_{OC}及び *F.F.*の低下を引き起こすと考えられる[100, 101]。表 2.10 の結果では、Ag_2O-P_2O_5 系ガラス層を形成した場合の V_{OC}の低下が見られており、後者の pn 接合深さの影響が支配的となって R_{SH}及び *F.F.*が低下したことに関連すると推定した。

次に、Cu-P 合金電極を形成した太陽電池セルの発電性能について考える。図 2.11 にも示したように、Cu-P 合金電極からなるフィンガー電極の組織は、50 mm×50 mm ベタパターンと同様の形態であり、Cu の焼結部及び Cu-P-O ガラス相からなると考えられる。また、Si 基板との界面に Cu-Si 反応相は見られず、Ag_2O-P_2O_5 系ガラス層が介

入することで、反応相の形成は抑制できることが分かった。Ag_2O-P_2O_5系ガラス層を形成せずに、Ag 電極を用いた場合に比べて *F.F.*などの特性が低下した理由については、上述した(1)から(3)の影響が共通として挙げられる。また、この他、Cu-P 合金電極を用いたことによる特有の理由として、(4) Cu-P 合金電極自身の体積抵抗率が高いこと、及び(5) Ag_2O-P_2O_5系ガラス層を通じて Cu が Si 基板内に拡散したことが考えられる。(4)については、前項でも示したように、50 mm×50 mm ベタパターンで成膜した Cu-P 合金電極の体積抵抗率は最も低くて 2.96×10^{-5} Ωcm で、Ag のバルクの値より一桁以上高かった。Cu-P 合金電極を用いた太陽電池セルの R_S に着目した場合、Ag_2O-P_2O_5系ガラス層を形成し、Ag 電極を用いた場合の R_Sに比べ 2 倍以上高くなったのは、この点が影響していると考えた。(5)の影響について考える。Ag_2O-P_2O_5 系ガラス層中の Ag_2O は高温で還元されやすく、ガラス中に金属 Ag が析出する可能性について上述したが、このようなガラスの上に、Cu-P 合金電極を形成する場合は Cu_2O が Ag_2O-P_2O_5系ガラス組成に取り込まれる可能性がある。実際、Cu-P 合金電極の焼成は、Cu 相に還元される（Cu_3P が酸化される）際に発熱を伴うため[60]、焼成時の最高温度保持時間が 10 秒以下であっても、部分的に Ag_2O-P_2O_5系ガラス層が再溶融し、そこに Cu^+ 及び Cu^{2+}イオンが取り込まれると考えた。ライフタイムキラーとしての Cu が太陽電池の発電性能に及ぼす影響は、古くから知られており[102-104]、A. Rohatgi らは、Cu が不純物として 1×10^{16} /cm^{3}以上含まれると太陽電池セルの変換効率が 10～15 %低下することを報告している[105]。Cu-P 合金電極の焼成温度が高くなるほど V_{OC}が低くなっていることを考えると、バリア層を介した Cu の拡散の影響は無視できず、今後の本質的な課題であると考える。

２．４　結言

本章では、Cu-P 合金電極が太陽電池電極に適用できるかを原理的に検討することを目的に、Cu-P 合金電極の基本特性を評価し、更に受光面電極に適用した太陽電池セルの発電性能を評価し、以下の結論を得た。

（１） Cu-P 合金電極の体積抵抗率は、焼成最高温度が 560 ℃以上で劇的に低下し、640 ℃の焼成温度で最も低い 2.96×10^{-5} Ωcm を示した。760 ℃以上になると体積抵抗率が再び増加した。

（２）Cu-P 合金電極を、SiN_X を形成していない Si 基板上で成膜した場合、Cu と Si の相互拡散によって Cu-Si 反応相が形成され、太陽電池電極として適用するためには上記相互拡散を防止するためのバリア層の形成が必要であることが分かった。

（３） Ag_2O-P_2O_5 系ガラス層を形成した Si 基板に Cu-P 合金電極を形成した場合は、Cu-Si 反応相の形成を抑制できることが分かった。

（４）Ag_2O-P_2O_5 系ガラス層をバリア層とし、Cu-P 合金電極を適用した太陽電池セルの発電性能は、焼成温度が 620 ℃の場合に、J_{SC}= 25.4 mA/cm²、V_{OC} = 546 mV、$F.F.$ = 0.475、 η = 6.59 %を示した。

（５）Cu-P 合金電極を用いた太陽電池セルは、Ag 電極を用い現行のプロセスで作製した場合の比べ発電性能が低く、更なる特性向上には、体積抵抗率を低下させること、pn 接合深さを変えることなくバリア層を形成すること、及びバリア層の Cu に対する拡散抑制効果を向上すること、が必要であることが分かった。

本章では、Cu-P 合金電極を受光面電極に適用した太陽電池セルを原理的に試作、評価することで、技術的な課題を抽出した。次章以降では、Cu-P 合金電極の体積抵抗率にガラス粒子の配合量が及ぼす影響を、焼成時反応メカニズムを考察しながら把握すると共に、同一ペースト組成の焼成工程で、バリア層を形成するための電極組成の改良を検討する。

表 2.1　Cu-P 合金電極ペーストの組成

材料	本章で作製した組成 (wt%)	既報[60]で作製した組成 (wt%)
Cu-P合金粒子	85.1	87.0
B_2O_3-Bi_2O_3-SiO_2系ガラス粒子	4.3	―
テルピネオール	10.3	12.6
エチルセルロース	0.3	0.4

表 2.2　B_2O_3-Bi_2O_3-SiO_2 系ガラス粒子の組成と物性

項目	仕様及び数値
組成 (wt%)	
B_2O_3	13.0
Bi_2O_3	85.0
SiO_2	2.0
粒径 (μm)	
平均粒径	1.1
最大粒径	3.9
熱分析結果 (℃)	
転移点	389
軟化点	440

表 2.3　評価用基板の仕様

項目	仕様及び数値
製造法	CZ法
結晶	単結晶
伝導型	p型
外径	φ165 mm
大きさ	125 mm×125 mm
厚さ	200±20 μm
比抵抗	1-3 Ωcm
ライフタイム	50 μm以上
シート抵抗	60 Ω/口
購入先	PVG Solutions

表 2.4　本研究の印刷マスク仕様及び印刷条件
（Cu-P 合金電極の基本特性評価用）

項目	仕様及び設定値
印刷マスク仕様	
製造元	(株)ソノコム
枠寸法	320 mm×320 mm
メッシュ	平織ステンレス KH250-30-60
張力	1000 ± 100μm
乳剤	G60C(熱硬化性樹脂)
膜厚	9 μm
線径	30 μm
紗厚	60 μm
オープニング	72 μm
印刷条件	
スキージ圧	0.3 MPa
スクレッパ圧	0.2 MPa
スキージ速度	120 mm/s
スクレッパ速度	45 mm/s
クリアランス	1.8 mm
印刷パターン	45 mm×45 mm ベタパターン
ペースト塗布量(基板あたり)	0.25 g

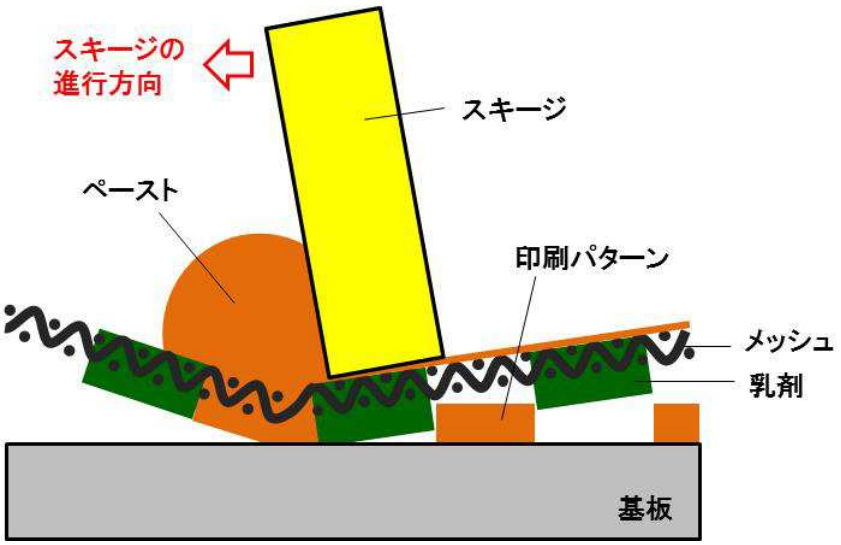


図 2.1　スクリーン印刷の模式図[70]

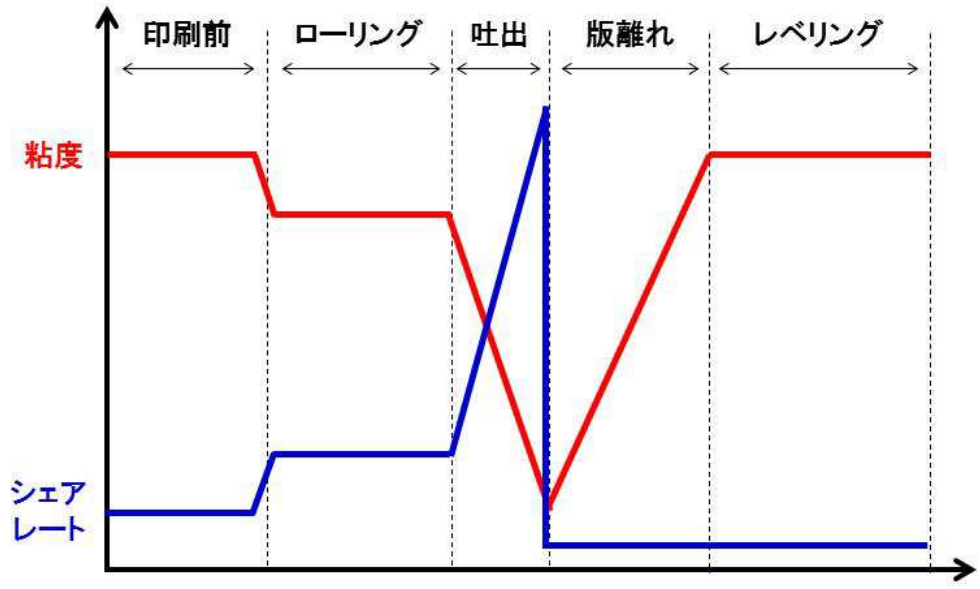


図 2.2　スクリーン印刷におけるペーストの挙動[70]

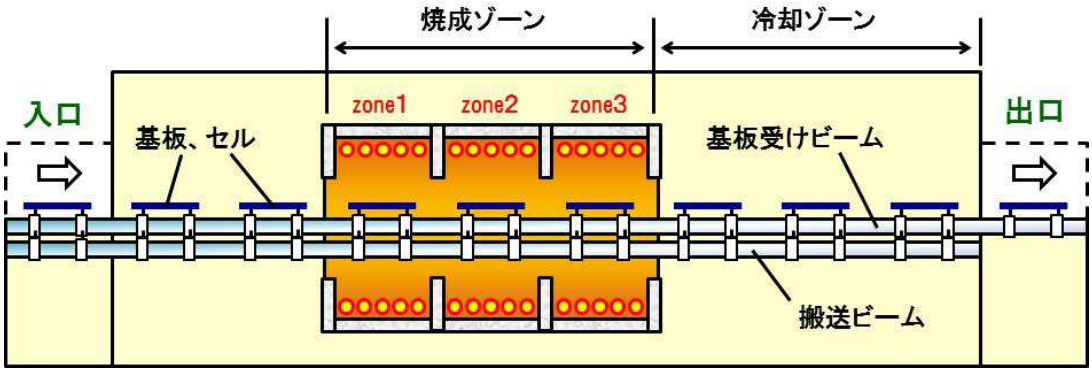


図 2.3　本研究で使用した焼成炉の概要図

表 2.5　Cu-P 合金電極ペーストの焼成条件
（Cu-P 合金電極の基本特性評価用）

項目		設定値
本章でのヒータ設定温度	zone1	300 ℃
	zone2	400～750 ℃
	zone3	350 ℃
既報[60]でのヒータ設定温度	zone1	300 ℃
	zone2	300 ℃
	zone3	300～500 ℃

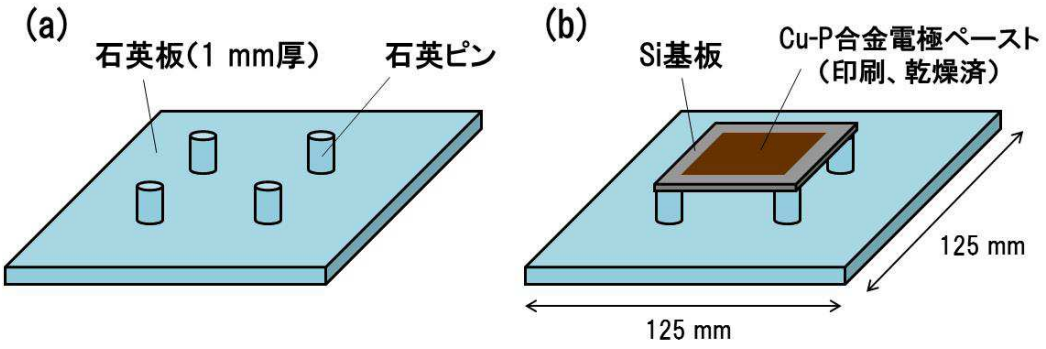


図 2.4　50 mm×50 mm サイズ Si 基板焼成時の炉内搬送方法
(a) 基板搬送用冶具外観、(b) Si 基板を載せた状態

表 2.6　Ag_2O-P_2O_5 系ガラスペースト組成

材料	配合量 (wt%)
Ag_2O-P_2O_5系ガラス粒子	42.9
テルピネオール	55.4
エチルセルロース	1.7

表 2.7　Ag_2O-P_2O_5 系ガラスの組成と物性

項目	仕様及び数値
組成 (wt%)	
Ag_2O	45.0
P_2O_5	45.0
ZnO	10.0
熱分析結果 (℃)	
転移点	241
軟化点	310

表 2.8　結晶 Si 型太陽電池作製時の印刷条件

項目	仕様及び設定値
◆Ag_2O-P_2O_5系ペースト	
印刷パターン	フィンガー電極　：線幅 120 μm、ピッチ 2.55 mm、19本 バスバー電極　：線幅 1.1 mm 幅
ペースト塗布量(基板あたり)	0.03 g
◆Al電極ペースト	
印刷パターン	45 mm×45 mm ベタパターン
ペースト塗布量(基板あたり)	0.12 g
◆Ag電極, Cu-P合金電極ペースト	
印刷パターン	フィンガー電極　：線幅 120 μm、ピッチ 2.55 mm、19本 バスバー電極　：線幅 1.1 mm 幅
ペースト塗布量(基板あたり)	0.05 g

表 2.9　結晶 Si 型太陽電池作製時の焼成条件

受光面電極	Ag_2O-P_2O_5系ガラス層	焼成温度 (℃)（ヒータ設定温度）			
		裏面Al電極の焼成		受光面電極の焼成	
Cu-P合金	あり	zone1	400	zone1	300
		zone2	850	zone2	580, 600, 620
		zone3	600	zone3	350
Ag	あり	zone1	400	zone1	400
		zone2	850	zone2	850
		zone3	600	zone3	600
Ag	なし	zone1		400（一括焼成）	
		zone2		850（一括焼成）	
		zone3		600（一括焼成）	

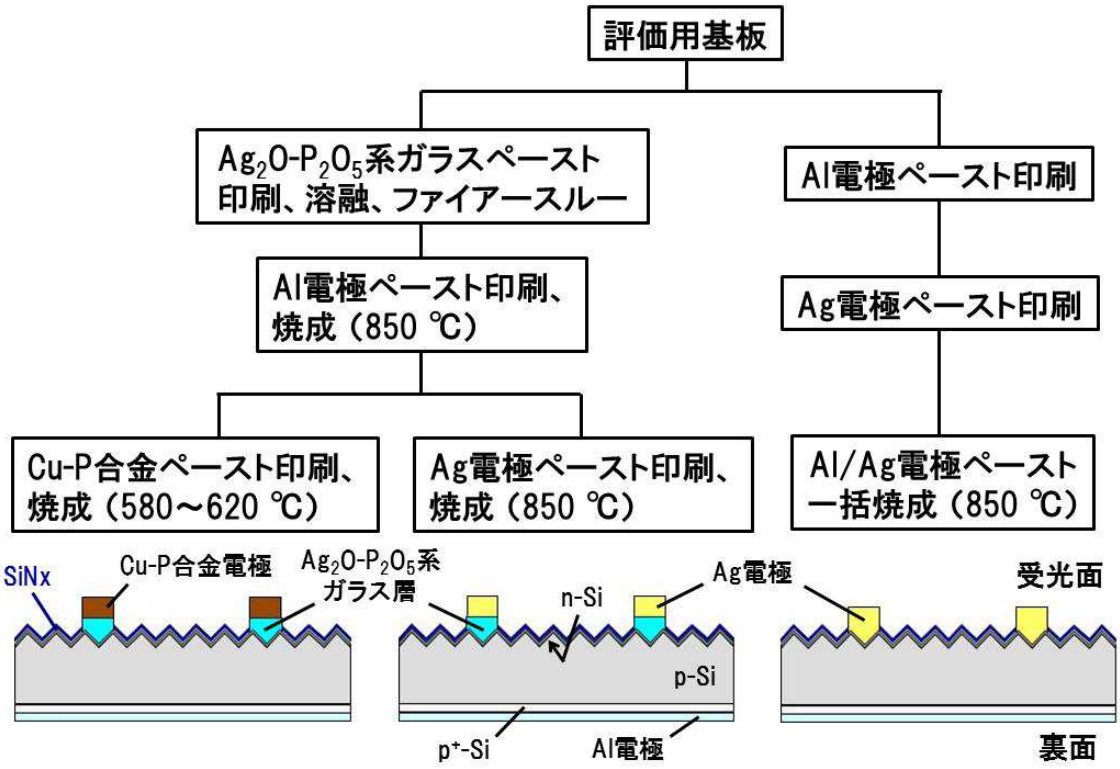


図 2.5　50 mm×50 mm サイズ太陽電池セルの作製手順及び概略構造

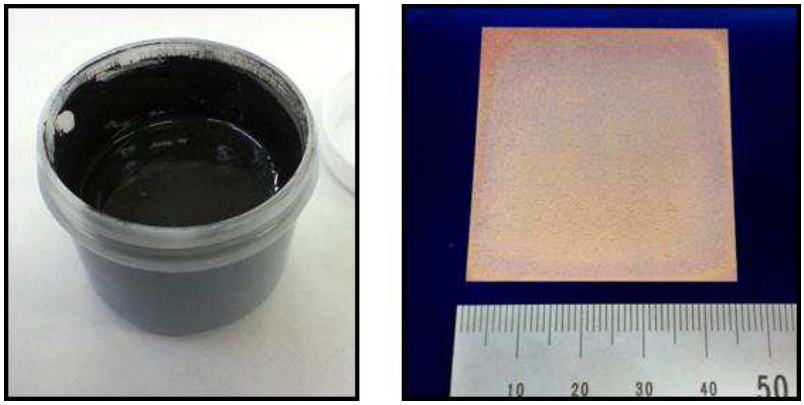


図 2.6　Cu-P 合金電極のペースト及び焼成後電極の外観
（焼成温度は 650 ℃）

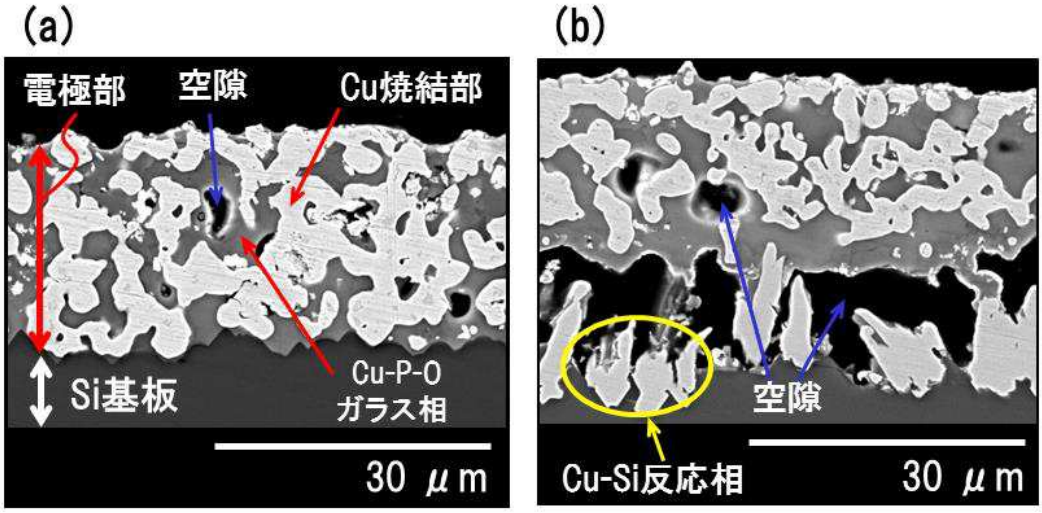


図 2.7　Cu-P 合金電極の断面組織観察結果（焼成温度： 650 ℃）
(a) SiN_x 形成面上、(b) SiN_x 未形成面上

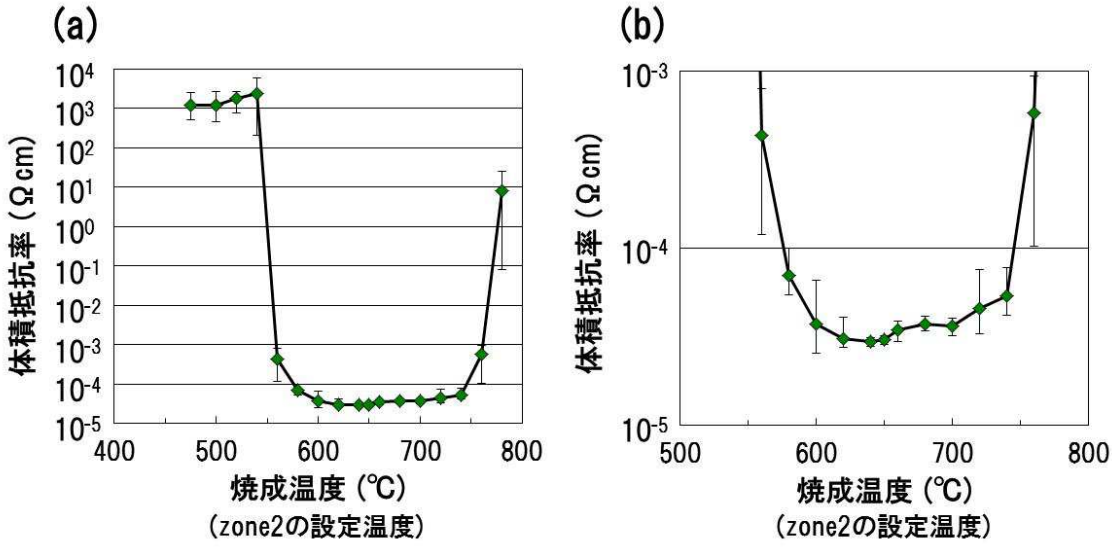


図 2.8　Cu-P 合金電極の体積抵抗率測定結果
（Cu-P 合金電極を SiN_X 形成面上に成膜）
(a) 全体のプロット、(b) 低抵抗部拡大

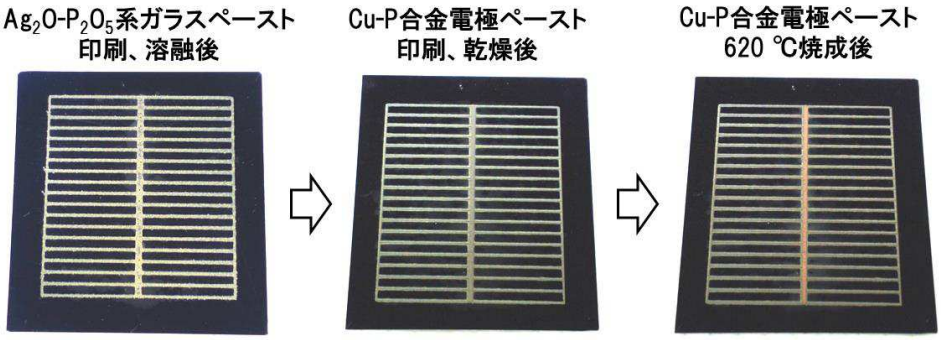


図 2.9　50 mm×50 mm サイズ太陽電池セルの各プロセス後の外観

表 2.10　50 mm×50 mm サイズ太陽電池セルの発電性能

受光面電極	Ag_2O-P_2O_5系ガラス層	焼成温度（℃）（zone1-zone2-zone3設定温度）		J_{SC} (mA/cm²)	V_{OC} (mV)	F.F.	η (%)	R_S (Ω)	R_{SH} (Ω)
		裏面Al電極の焼成	受光面電極の焼成						
Cu-P合金	あり	400-850-600	300-580-350	13.22	564	0.266	1.99	1.3×10^{0}	2.1
		400-850-600	300-600-350	22.51	546	0.466	5.73	2.4×10^{-1}	4.8
		400-850-600	300-620-350	25.39	546	0.475	6.59	1.6×10^{-1}	11.0
Ag	あり	400-850-600	400-850-600	23.58	564	0.727	9.68	7.9×10^{-2}	50.2
Ag	なし	400-850-600（一括焼成）		30.97	604	0.741	13.87	7.3×10^{-2}	56.3

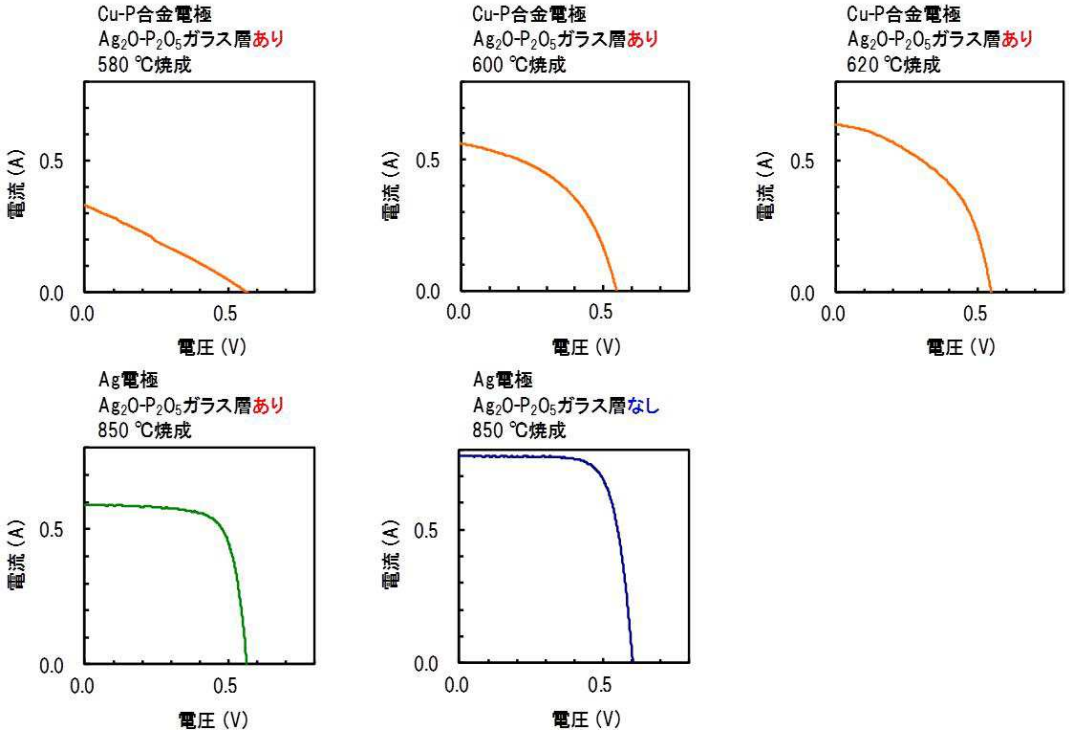


図 2.10　50 mm×50 mm サイズ太陽電池セルの発電性能（I-V カーブ）

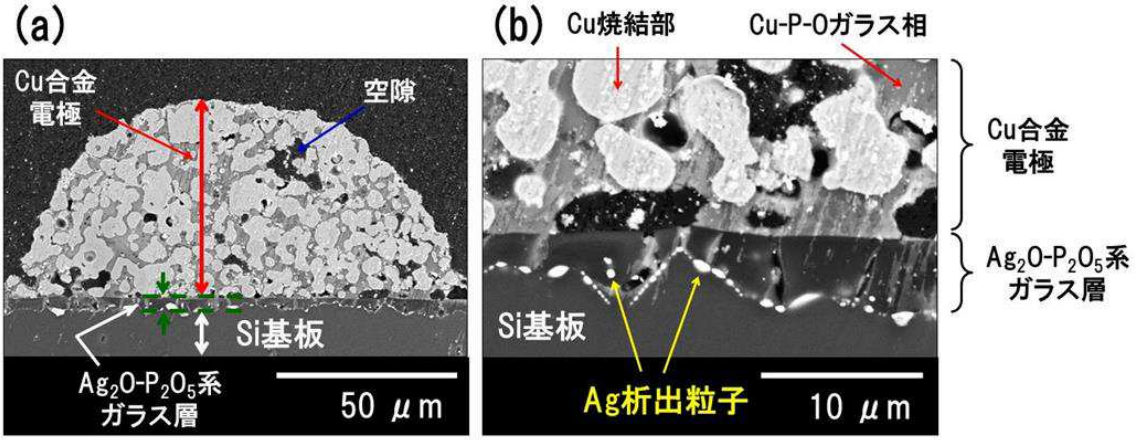


図 2.11　Ag_2O-P_2O_5 系ガラス層を形成した Si 基板上の
Cu-P 合金電極の断面組織観察結果（焼成温度は 620 ℃）
(a)フィンガー電極部断面、(b) 電極／Si 基板界面部断面

第３章　Cu-P 合金電極の焼成挙動と電極特性に及ぼすガラス粒子配合量の影響

３．１　緒言

第２章において、Cu-P 合金電極の基本特性及び太陽電池セルの発電性能を評価し、Cu-P 合金電極の更なる低抵抗化と Si 基板に対する拡散防止策が必要であるという結論を得た。作製した太陽電池セルは、Cu-P 合金電極を受光面電極に原理的に適用したものである。前述したように、Ag 電極は裏面バスバー電極にも適用されている。本研究では、今後 Cu-P 合金電極の裏面バスバー電極への適用も視野に入れて検討を進める予定である。

ところで、現行の Ag 電極ペーストに含まれるガラス粒子は、焼成中の Ag 粒子の焼結や、Ag 電極と Si 基板との密着性向上に寄与する[106]。特に、受光面電極用の Ag 電極ペーストには、B_2O_3-PbO-SiO_2 系ガラス粒子が含まれることで、焼成中に SiN_X 膜をファイアースルーすることを第１章で述べた。ファイアースルーの詳細なメカニズムについては多くの報告がなされている[107-111]。一方、Cu-P 合金電極では、焼成中に Cu-P-O ガラス相が形成されるため、上記の特性を向上させる観点では、Cu-P 合金電極ペースト中にもともと配合していたガラス粒子の焼成時の挙動についてよく理解する必要がある。そこで本章では、B_2O_3-Bi_2O_3-SiO_2 系ガラス粒子の配合量を変えた Cu-P 合金電極ペーストを作製し、これらを焼成して得られた電極について各種評価することで、Cu-P 合金電極ペースト中のガラス粒子の効果を調査することを目的とした。

３．１．１　受光面及び裏面 Ag 電極の比較

ここでは、本研究がターゲットにしている受光面及び裏面 Ag 電極について、主な差異について述べる。受光面 Ag 電極は、SiN_X を成膜した受光面に形成される。このとき、受光面積を確保するために電極を細くすることが要求され、電気損失を抑制するために、電極の低抵抗化が特に求められる。このため、受光面用 Ag 電極ペーストは、焼成前の組成において、高濃度の Ag 粒子が配合される傾向がある。一般的には、Ag 粒子が 70～80 wt%、ファイアースルーに必要な B_2O_3-PbO-SiO_2 系ガラス粒子が 1～10 wt%、溶剤及び樹脂が 15～30 wt%含まれる[14]。一方裏面バスバー電極は、Al 電極とタブ線を電気的に接続するのが目的であるため、受光面積を確保するという制約がなく、約 4～5 mm 幅のパターンが用いられる。したがって、これに用いられる Ag 電極は、受光面電極に比べ適用可能な体積抵抗率の幅が広いことが特徴である。L. Hamann らは、シ

ミュレーションを用いて、受光面及び裏面 Ag 電極の体積抵抗率が太陽電池セルの変換効率に及ぼす影響を報告している[112]。それによると、受光面 Ag 電極については、2.5×10^{-6} Ωcm の体積抵抗率をもつ場合に 17.6 %の変換効率を示したときに、体積抵抗率が 3.3×10^{-6} Ωcm、5.0×10^{-6} Ωcm と増加するにつれ、変換効率はそれぞれ 0.1 %、0.2 %低下した。これに対し、裏面 Ag 電極については、2.5×10^{-6} ～1.0×10^{-5} Ωcm の範囲で体積抵抗率を変化させても太陽電池セルの変換効率には影響を与えなかった。さらに、太陽電池モジュールについて同様の評価を行った場合は、タブ線における抵抗損失の寄与が大きいために、実質的に適用可能な裏面 Ag 電極の体積抵抗率は約 5.0×10^{-5} Ωcm 以下であると結論付けられている。

このような背景のもと、裏面用 Ag 電極ペーストは低コスト化を図るために、受光面用に比べ Ag 粒子の配合量は 50 wt%以下に低減されており、これに伴い固形分濃度も低減されている。また、プロセス上、裏面 Ag 電極が形成された箇所は Al 電極が形成されない、すなわち高濃度拡散層（p^+-Si 層）が形成されない。したがって、キャリアが再結合する確率を低くするためには、裏面用 Ag 電極ペーストは、タブ線を接続するプロセスに適用できる範囲で、できるだけ狭く、かつ小面積で形成することが求められる[14]。

３．１．２　組織解析に用いた分析手法

Cu-P 合金電極の組織解析では、走査型電子顕微鏡（SEM）観察の他に、エネルギー分散型 X 線分光（Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; EDX）分析、電子後方散乱回折像（Electron Backscatter Diffraction; EBSD）分析、透過型電子顕微鏡（Transmission ElectronMicroscopy; TEM 製）観察、TEM 付属の走査透過型電子顕微鏡(Scanning Transmission Electron Microscopy; STEM)-EDX 分析、及び電子エネルギー損失分光（Electron Energy Loss Spectroscopy; EELS）分析を行った。以下に各分析、観察手法の概要を述べる。

(a) エネルギー分散型 X 線分光分析（EDX）

試料に電子線を照射した際、試料を通過した電子は、構成する原子の内殻電子を励起し、構成原子固有の特性 X 線を放出させる。EDX は、分光結晶や Si あるいは Ge 半導体を用いて特性 X 線のエネルギーの違いを分光して検出することで、元素分析や組成分析を行う手法である。多くの場合、SEM や TEM に付属されている。原子の構造と特性 X 線の発生についての模式図を図 3.1 に示す。図中において、特性 X 線は、以下の過程で放出される。①入射電子が Ni の K 殻の電子を原子外に励起し（弾き飛ばし）、K 殻に空位を生じる、②K 殻の空位の L 殻の電子が遷移する、③その際、K 軌道電子

と L 軌道電子のエネルギー準位の差に相当するエネルギーの電磁波が放出される。この特性 X 線のエネルギーを半導体検出器で直接測定し、元素を同定するのが EDX である。この他、特性 X 線を用いた分析手法として、波長分散型 X 線分光分析（Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy; WDX）がある。EDX 及び WDX を搭載した SEM 及び EDX と後述する EELS を搭載した TEM の模式図を、それぞれ図 3.2 及び図 3.3 に示す。EDX と WDX とでは、分光方法の他に、検出可能な元素の種類や測定時間など異なる点がある中で、EDX の特徴は、WDX に比べエネルギー分解能は劣るが、特性 X 線の検出効率が高く、ほとんどすべての元素（一般的にホウ素（B）以上の原子番号）の検出が同時にできる点にある。WDX の最大の特徴は、EDX に比べてエネルギーの分解能が高いことである[113]。

(b) 電子後方散乱回折像分析（EBSD）

EBSD は、TEM でも観察される菊池パターンと同様な後方散乱による回折パターンを SEM と組み合わせて測定、解析することで、結晶性材料の結晶方位の同定を行う手法であり、複数の結晶面の角度を一方向の電子線入射により測定できる手法である[114, 115]。菊池パターンは EBSP（EBSD Pattern）とも呼ばれ、以下の機構で発生する[116]。

(1) 15～30 kV の電子線を試料に入射する
(2) 入射電子線が試料内部で散乱（弾性散乱及び非弾性散乱）し、全方向に広がる
(3) 後方散乱した電子線が結晶格子内で、ブラッグ条件（以下の 3-1 式）を満たす方向のみ回折波が伝播する

$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad \cdots (3-1)$$

(4) 回折現象の結果生じた明暗の一対の線がドーム上に形成され、これがスクリーン上で捕らえられる

通常 EBSD 分析では、試料を約 70° 傾斜させる。これは、図 3.4 に示すように、検出器と試料の間の距離を適正化し、多くの回折電子線を撮影するためである。図中に示したような菊池パターン[117, 118]では、各回折面に沿った反射電子が高輝度で反映される。菊池パターンに指数付けをする際は、複数のバンド（菊池線）を画像処理で抽出し、それぞれのバンドの角度差から、各バンドの指数付け及び方位の算出を行う[119, 120]。また、SEM 中で連続的に電子線を移動しながら方位測定を行うことで、試料組織の方位マッピングを行うことができる。

(c) 透過型電子顕微鏡（TEM）

TEM では、試料を透過した電子（透過電子）、弾性散乱電子及びそれらの干渉波が、レンズや絞りによって拡大、取捨選択されることで結像される。基本的な構成は、①高電圧電源、②電子銃、③収束レンズ、④試料室、⑤結像レンズ（電子レンズ）、⑥観察記録室、及び⑦真空排気系からなる。図 3.5 に、TEM の結像における電子波の経路を示す。試料を透過及び散乱した電子は、対物、中間及び投影レンズで順次拡大され、最終的に蛍光板上に像として映し出される[113]。図 3.5 (a)では、中間レンズの物面を対物レンズの像面に、また、投影レンズの物面を中間レンズの像面に一致するようにフォーカスを併せることで、試料の拡大像を得ることができる。なお、対物レンズの後方焦点面には常に電子回折像が生じている。図 3.6 (b)に示すように、この面が中間レンズの物面になるようにフォーカスを合わせることで、最終スクリーン上に回折像を得ることができる。また、対物レンズのすぐ下には絞りがあり、像面での像形成に関与する電子線を選ぶことで、試料上の狙った領域からの回折像（制限視野回折像、Selected-Area Electron Diffraction; SAED 像）が得られる。

ところで、試料が結晶の場合には、一部の電子線はブラッグの条件によって一定の方向に散乱されるため、試料を透過した電子線は、透過波と回折波に分けられる。図 3.6 に、透過波と回折波に分けた電子線の、対物レンズ近傍の経路を示す。図中では焦点面に電子回折像が生じているが、同じ場所に備えた対物絞りを移動させることで、透過波あるいは回折波を任意に選択することができる。このとき、対物絞りに透過波のみを通して結像させた像を明視野像と呼び、回折波のみを入れて結像させた場合を暗視野像と呼ぶ[113]。明視野像は歪場に敏感で、界面領域に発生する転位や析出物などの欠陥が評価できる。これに対し暗視野像では、結晶粒界や双晶面などの境界線が明瞭になる特徴がある[121, 122]。

対物、中間及び投影レンズは、図 3.5 や図 3.6 に示したような光学凸レンズではなく、実際には磁界型電子レンズが用いられる。これは、銅線をコイル状に巻いた形状をしており、コイルに通電することで内部に磁界を発生することができる。電子線をこの磁界内に入れることで、フレミング左手の法則に従い電子が力を受けて、回転及び屈折し、後方焦点上に収斂する。この場合においても、光学凸レンズと同様にレンズの収差が生じる。収差の中で影響力が大きいものとして、球面収差が挙げられる[113]。図 3.7 (a)に示すように、A 点の物体で散乱された電子線が、レンズの外側で強く屈折することで、像面で一点に収束しないことによる。球面収差による像のぼけ量 δ_S は以下の式で表される。

$$\delta_S = \mathrm{M} C_S \alpha^3 \cdots (3-2)$$

このとき、M は倍率、α は回折角である。Cs は球面収差係数と呼ばれ、TEM の分解能を向上させる上で、Cs 値を小さくする必要がある。近年、球面収差補正装置（Cs コレ

クター）と呼ばれる凹レンズに相当する電子レンズを搭載した TEM が市販されるようになり、更なる高分解能観察が可能になった[123-126]。Cs コレクターの原理を図 3.8 に示す[127]。

電子レンズの収差で、球面収差の他に色収差が挙げられる。これは、図 3.7 (b)に示すように、加速電圧やレンズの励磁電流がばらつく場合に、焦点距離が一定にならないことによる。この場合のぼけ量 δ_Cは以下の式で表される。なお、C_C は色収差係数と呼ばれる。また、ΔEは加速電圧のばらつき量を表す。

$$\delta_C = C_C M \alpha \left(\Delta E / E\right) \cdots (3-3)$$

上で述べた球面収差と色収差の他に、実際にはレンズからの磁界の軸対象からのずれによる非点収差が生じる。具体的には、①レンズ孔の真円からのずれ、②工作時の傷、③上下極での軸のずれ、④磁性材料の不均一さ、⑤汚れによる対物絞りの帯電、及び⑥光軸調整不良が原因として挙げられる。一般的に非点収差は、2 組の 4 極子レンズからなる補正装置を使って補正できる[113]。

さらに、TEM を用い、通常の明視野及び暗視野法では観察できないほどの微小な領域の観察が必要な場合には、高分解能電子顕微鏡法（High-resolution transmission electron microscopy；HRTEM）が有用である。HRTEM 法は、透過波と回折波の干渉コントラストを利用するもので、各電子波の位相がそろった適切な回折条件の下では結晶格子像が原子の配列を反映し、結晶を原子レベルで評価することができる[113, 121]。HRTEM 法で得られる像の内、一次元あるいは二次元の格子縞（回折をおこしている結晶面の面間隔に対応）を格子像、また、原子配列に対応した HRTEM 像を構造像と呼ぶ[128]。

(d) 走査透過型電子顕微鏡（STEM）

STEM 法では、電子線を 1 nm 以下に集束させた電子線プローブを試料上で走査し、散乱もしくは透過した電子を各種検出器で検出することで、空間分解能が高い像を得ることができる[127]。特に、図 3.9 に示すように、環状型検出器を用いた暗視野法では、試料中の格子振動による熱散漫散乱（Thermal Diffuse Scattering; TDS）によって高角度に非弾性散乱された電子を取り込むことで、画像強度が原子番号の二乗に比例した像を得ることができる。このような TDS により結像する手法を、高角度散乱暗視野（High-angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy; HAADF-STEM）法と呼ぶ[129]。さらに、以下に示す EELS と組合わせることで、HAADF-STEM 像を取り込むと同時に、環状検出器の穴を通過する透過電子線を用いて EELS 分析をすることができる。この手法は STEM-EELS 分析と呼ばれ、局所原子及び電子構造を解析できる[130]。

(e) 電子エネルギー損失分光分析（EELS）

EELS は、試料を通過した際にエネルギーを失いつつ透過した非弾性散乱電子を分光し、物質の結合状態や組成を分析する手法である[113, 131]。EELS の原理を、図 3.10 に示した模式図を用いて述べる。試料を透過した電子の中には、エネルギーを損失せずに透過した電子（ゼロロス電子）の他に、エネルギーの一部を損失した電子（ロス電子）が含まれる。これらの電子は、磁場をかけたドリフト電極内で、エネルギー差に応じた偏向作用を受け、スリット部にエネルギーロススペクトルが形成される。スリットによって選択されたエネルギーフィルター像は、所望の倍率に拡大された後、CCD カメラで検出される[132]。このようにして得られたエネルギーフィルター像では、原子番号が近い元素についてもエネルギーロスの値は十分離れているため、元素の識別がしやすく、特に検出効率及び軽元素の感度では EDX よりも優れている。したがって、特定のエネルギーの電子をスリットで選択することで、エネルギーフィルター像からマッピング像を取得することができる[127]。

３．２　実験方法

本章では、B_2O_3-Bi_2O_3-SiO_2 系ガラス粒子の配合量を変えた Cu-P 合金電極ペーストを作製した。Cu-P 合金電極ペーストの作製方法、印刷方法及び焼成方法は前章と同様である。Cu-P 合金電極の基本特性として体積抵抗率を評価した他に、前項で述べた手法で組織解析を行った。以下に詳細な手順を述べる。

３．２．１　ガラス粒子配合量の異なる Cu-P 合金電極の作製及び評価方法

Cu-P 合金電極ペーストの作製には、前章と同様、福田金属箔粉工業社製の Cu-P 粒子を用いた。合金組成は、Cu-6.7 wt%P（Cu-12.8 at%P）で、平均粒径は 5.0 μm であった。添加したガラス粒子の組成、溶剤及び樹脂の組成、及び溶剤／樹脂割合は前章と同じとした。また、Cu-P 合金電極ペースト中のガラス粒子の配合量を 2.1, 4.3 及び 8.5 wt%と 3 水準割り振った組成を作製した。以降、それぞれ組成 A, B 及び C と呼ぶ。すなわち、組成 B は前章で作製した組成と配合量が同一である。作製した Cu-P 合金電極ペーストの組成を表 3.1 に示す。

Cu-P 合金電極を作製する場合の、実験に用いた評価用基板、Cu-P 合金電極ペーストの印刷方法は、前章と同じである（表 2.3 及び表 2.4 参照）。焼成方法についても、zone2 の設定温度を表 3.2 に示すように変更したこと以外は、前章と同じ条件を用いた。

焼成して得られた Cu-P 合金電極の膜厚及び体積抵抗率を、前章と同様の方法で測定

した。その後、Cu-P 合金電極の断面組織を、SEM（Miniscope TM-1000, 日立製作所製及び FE-SEM, XL-30, FEI/Philips 社製）を用いて観察した。また、観察断面における特定箇所の元素分布について、XL-30 付属の EDX 分析を行った。さらに、Cu 結晶相の分布を調査するため、SEM（FE-SEM, JSM-7001F, 日本電子社製）搭載の EBSD 分析を行った。上記の SEM-EDX 分析には、樹脂埋めした Cu-P 合金電極成膜基板を、耐水研磨紙とアルミナ研磨液を用いて鏡面仕上げしたものを用いた。EBSD 分析には、断面試料作製装置（IB-0901CP, 日本電子社製）を用いて加工したものを用いた。

SEM 観察した Cu-P 合金電極の画像について、電極中の金属ネットワーク面積率（$A_{metallic}$）を算出した。具体的には、SEM 像のコントラストを調節した後、画像処理ソフト「Image J」を用いてハイコントラスト部の面積率を算出し、これを $A_{metallic}$ とした。

電極の微細組織を解析するために、TEM（TITAN G2 60-300, FEI 社製）を用い、加速電圧 300 kV のもと観察した。さらに、微小領域における Cu, P, O, Bi, Si 及び B の分布を調査するため、STEM-EDX 分析及び EELS 分析をそれぞれ行った。これらの解析には、精密ポリッシングシステム（Precision Ion Polishing System; PIPS, Model691, Gatan 社製）を用いて加工したものを用いた。

Cu-P 合金電極内の結晶相を調査するために、X 線回折分析（XRD, ATG-G, Rigaku 社製）を行った。XRD 分析の条件を表 3.3 に示す。

３．２．２　ガラス粒子の熱分析方法

焼成中のガラス粒子の挙動を考察するため、TG-DTA 装置（DTG-60H, 島津製作所製）を用い、ガラス粒子の示差熱分析（Differential Thermal Analysis; DTA）を行った。分析には大気雰囲気で、空気を 50 ml/min の流量でフローした状態で、アルミナ（Al_2O_3）製のパンにサンプルを約 10 mg セットし、10 ℃/min の昇温速度で 1000 ℃まで加熱しながら測定した。

３．３　実験結果と考察

３．３．１　ガラス粒子配合量が電極の体積抵抗率に及ぼす影響

ガラス粒子の配合量を変えた Cu-P 合金電極の体積抵抗率を測定した結果を図 3.11 に示す。前章と同様、グラフの横軸は、焼成温度（zone2 の設定温度)、縦軸は Cu-P 合金電極の体積抵抗率である。焼成温度が 400 ℃から 520 ℃の間では、いずれの組成でも Cu-P 合金電極の体積抵抗率は 1×10^{3} Ωcm オーダーと高かった。組成 A では、540 ℃以上で体積抵抗率が急激に低下し、600 ℃で最も低い 2.54×10^{-5} Ωcm を示した。なお、焼成温度が 800 ℃以上になると、体積抵抗率が再び増加し測定不可能になった。組成 B 及び組成 C については、560 ℃以上で体積抵抗率が急激に低下し、それぞれ 640 ℃で 3.26×10^{-5} Ωcm 及び 660 ℃で 5.53×10^{-5} Ωcm を示した。また、組成 C では、860 ℃の焼成温度でも 1.42×10^{-4} Ωcm を示し、組成 A 及び組成 B に見られるような体積抵抗率の著しい増加は確認されなかった。これらの結果から、Cu-P 合金電極ペースト中のガラス粒子の配合量を増加することで、電極の体積抵抗率の最小測定値は高くなるものの、Cu-P 合金電極ペーストの適用可能な焼成温度を高温側まで高めることができた。これは、結晶 Si 型太陽電池の一括焼成温度の目安である 800 ℃で焼成しても電極の酸化を抑制できる可能性を示すものである。

３．３．２　電極内金属粒子の焼結及び Cu 相還元挙動

作製した Cu-P 合金電極の内、540 ℃から 720 ℃までの温度で焼成したものについて、断面組織を観察した。SEM 観察結果を図 3.12 にまとめて示す。前章及び既報[60]でも述べたように、焼成後の Cu-P 合金電極は、還元生成した Cu 相と Cu-P-O ガラス相から構成されていると考えられる。540 ℃の焼成温度では、いずれの組成でも電極中に金属粒子がほぼそのままの形で残っており、粒子間の焼結はほとんど進んでいないことが分かった。組成 A 及び組成 B について、焼成温度がそれぞれ 560 ℃及び 580 ℃の場合には、焼成後の電極が Si 基板から容易にはく離したため、電極の断面組織観察ができなかった。組成 A では 580 ℃以上で、また組成 B では 600 ℃以上の焼成温度で、電極中の金属粒子の焼結が進行する様子が確認された。一方で、組成 C を用いた場合は、金属粒子の焼結挙動が他の 2 組成と異なっており、720 ℃で焼成した場合でも金属粒子の焼結は進んでいなかった。さらに、組成 C では、他の 2 組成に比べ Cu-P-O ガラス相の生成も進んでいないことが分かった。この理由として、軟化した過剰の B_2O_3-Bi_2O_3-SiO_2 系ガラス粒子が Cu-P 合金粒子間に入り込み、粒子間の接触面積が少なくなったことが挙げられる。

この他、組成 A 及び組成 B を用いた場合、高い焼成温度領域で電極が Si 基板から剥

離している様子が確認された。SiN_X膜を成膜した場合でも、焼成中にCuとSiが相互拡散し、Cu-Si反応相が形成されたものと考えられる。なお、組成Cを用いた場合は、Cu-Si反応相やCu-P合金電極の剥離は見られなかった。

続いて、図3.12で示したSEM像の内、600 ℃及び620 ℃で焼成したCu-P合金電極について、電極中の金属ネットワーク面積率（$A_{metallic}$）を算出した結果を図3.13及び図3.14に示す。Cu-P合金電極の$A_{metallic}$は、ガラス粒子配合量とともに増加する傾向が見られ、600 ℃及び620 ℃の焼成温度で比較した場合では、体積抵抗率が最も低かった組成Aの電極が、最も小さい値を示した。図3.12の結果と併せて考えると、電極組織の観点からは、Cu-P合金電極の体積抵抗率を低下するためには、金属粒子の焼結が進行していることが必要であると考えられる。

また、図3.12で示したSEM像について、最も低い体積抵抗率を示した組成Aの600 ℃焼成電極、組成Bの640 ℃焼成電極及び組成Cの660 ℃焼成電極の一部（それぞれ(a), (b)及び(c)部）の特定領域におけるEDX分析結果を図3.15に示す。組成A及び組成Bを用いた電極では、焼結した金属部は、(a)-1部及び(b)-1部に示したCuリッチ部（Cu濃度は90 atomic%以上）と、(a)-2部及び(b)-2部に示したP濃化部に分類できる。一方で、組成Cを用いた場合は、(c)-1部及び(c)-2部に示したように、焼結した金属部はほとんどがP濃化部であることが分かった。EDX分析結果から、Cuリッチ部は、Cu-P合金中の還元反応[60]によって生じたP固溶のα-Cu相で、またP濃化部は、α-CuとCu_3Pの共晶組織に由来した組織と考えられる。(a)-3部、(b)-3部及び(c)-3部はいずれもCu, P及びOから構成され、ほぼ同等の元素比であり、Cu-P-Oガラス相が自己組織化し、焼結した金属部の空隙部を充填しているものと考えられる。さらに、この部分からは僅かにビスマス（Bi）も検出されており、Bi_2O_3がガラスの網目修飾酸化物としてCu-P-Oガラスのネットワークの一部を構成したと考えられる。

Cu-P合金電極中のCu結晶相の分布を調べるためにEBSD分析を行った。結果を図3.16に示す。EBSD分析には、図3.15のEDX分析を行った電極を用いた。図3.16(a), (b)及び(c)は、それぞれEBSD分析から得られた逆極点図方位マップ（Inverse Pole Figure; IPF map）、同一箇所のSEM像及びCuの結晶方位を示すカラーゲージである。組成A及び組成Bを用いた場合では、非配向のCu結晶粒からなる金属ネットワークが形成されていることが分かった。組成Cを用いた場合は、Cu相の割合が他の2組成に比べて著しく減少しており、Cuリッチ部の分布を示す図3.15のEDX分析結果と一致していた。このことから、体積抵抗率の低減には電極中でCu結晶相が形成され、かつこれがネットワーク化することが必要であることが、電極組織の観点から明らかになった。

３．３．３　ガラス粒子配合量が結晶相に及ぼす影響

各組成の Cu-P 合金電極における XRD 分析結果を図 3.17 から図 3.19 に示す。XRD 分析には、体積抵抗率が低かった 580 ℃から 680 ℃の温度範囲で焼成した電極を用いた。すべての電極の XRD パターンから Cu, Cu_3P 及び $BiPO_4$ の結晶相ピークが確認された。また、サブピークとして Cu_2PO_4 及び $Cu_2P_2O_7$ の結晶相が検出された。図 3.20 に示したように、Cu の(111)面に由来する 2θ=43.3 ° のピークにおける積分強度は、組成 C を用いた電極ではわずかに小さかった。この理由は図 3.15（EDX 分析）及び図 3.16（EBSD 分析）結果と一致しており、組成 C を用いた場合は Cu 結晶相の形成が他の 2 組成に比べて進んでいないことが改めて確認された。また、ガラス粒子配合量が増加するに従い、Cu_3P 相のピークの積分強度が増加する傾向が見られた。

この他、組成 A を用いた Cu-P 合金電極では、580 ℃から 680 ℃の焼成温度範囲で、Cu_2O 相がわずかに検出されたのに対し、組成 B からは Cu_2O 相は検出されなかった。このことから、ガラス粒子配合量が少ない場合には、還元生成した Cu 相の再酸化が起こりやすい傾向にあると推定される。一方、組成 C を用いた場合でも Cu_2O 相が検出されたが、これについては還元生成した Cu 相の再酸化ではなく、還元されていない Cu_2O 相が残存していると考えられる。

３．３．４　Cu-P 合金電極の微細組織とガラス粒子配合効果

これまでの結果で、Cu-P 合金電極ペーストを焼成する場合、ガラス粒子の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できること、電極の低抵抗率化には Cu 結晶相の生成とネットワーク化が必要であること、及びガラス粒子の配合量が少ないと還元生成した Cu 相が再酸化される挙動を示すことを明らかにした。ここでは、TEM, STEM-EDX 及び EELS を用いた Cu-P 合金電極の微小領域の観察及び分析を行った。

組成 C を用いて 660 ℃で焼成した Cu-P 合金電極の微小領域における HAADF-STEM 像と、同一箇所の EDX マッピング結果を図 3.21 に示す。図の中央部は明らかに Cu が高濃度に分布している金属粒子部が確認されるが、その中でも P が特に高濃度である部分とそうでない部分に分かれており、それぞれ図 3.15 で示した Cu リッチ部と P 濃化部に相当すると考えられる。この他、EDX マッピングでは、主に Bi, P 及び O から構成されている組織（図 3.21 の A 部）や Cu, P, O 及び Bi から構成されている組織（同図の B 部）を確認した。A 部及び B 部における TEM 観察を行った結果を図 3.22 及び図 3.23 にそれぞれ示す。図 3.22 の HRTEM 像では、明確な格子縞が確認され、その間隔は 0.354 nm であり、$BiPO_4$(020)面の面間隔とほぼ一致した。また、図 3.22(c)からも $BiPO_4$ 由来の回折スポットを観測した。一方、図 3.23 では回折パター

ンがハローであり、この部分は Cu-P-O ガラス相が分布していると考えられる。図 3.22(b)からは、Cu-P-O ガラス相中に微粒子が点在していることが確認された。さらに、図 3.24 に示したように、同じ Cu, P, O, Bi 分布部でも、この微粒子が高濃度に分布している箇所が観察された。図 3.24(a)を基に、微粒子の粒度分布を測定したところ、図 3.25 に示すように平均粒径は 8.8 nm であった。また、図 3.24(b)では、微粒子部が 0.206 nm の間隔の格子縞を有することが分かり、Cu(111)面の面間隔とほぼ一致している。さらに、図 3.24(c)からも Cu(111)由来の回折スポットがわずかに分布していたため、Cu-P 合金電極の Cu-P-O ガラス相中に、Cu の微結晶が析出することが分かった。析出の条件としては、焼成温度や焼成時の昇降温速度及び Cu-P-O ガラス相中の各元素の濃度が影響していると考えられる。

上記で確認された $BiPO_4$ 相は、B_2O_3-Bi_2O_3-SiO_2 系ガラス粒子に含まれる Bi と Cu-P 合金粒子もしくは Cu-P-O ガラス相に含まれる P が焼成中に反応して生成したものであることが容易に考えられる。ここで、Cu-P 合金電極ペースト中に添加した B_2O_3-Bi_2O_3-SiO_2 系ガラス粒子の焼成後の電極内分布を把握するとともに、焼成中の挙動を考察するために、EELS 分析を用いて電極中のホウ素（B）の分布を調査した。結果を図 3.26 及び図 3.27 に示す。図 3.26 は $BiPO_4$ 相が分布していた箇所で、図 3.27 は Cu-P-O ガラス相における結果である。EELS スペクトルは、いずれも 188.0 eV 付近にピークを示し、B の 1s 電子の励起に伴うエネルギー損失であることが分かった。したがって、$BiPO_4$ 相及び Cu-P-O ガラス相中に B が優位に含まれていることが確認された。なお、金属ネットワーク部（例えば Cu リッチ部及び P 濃化部）では EELS スペクトル中に B 由来のピークは確認されず、金属ネットワーク部には B が分布していないことが分かった。

ここで、$BiPO_4$ 相の形成メカニズムについて考える。本研究で用いたガラス粒子は、表 2.2 に示したように Bi_2O_3 が 85.0 wt%と高濃度に含まれている。このようなガラスは加熱したときに結晶化することが知られている[133]。これを確認するために、ガラス粒子における DTA 分析を行った。結果を図 3.28 に示す。DTA 曲線は 529 ℃、595 ℃及び 628 ℃付近に発熱ピークを示し、それぞれの温度でガラス粒子が結晶化していることが分かった。B_2O_3-Bi_2O_3-SiO_2 系ガラスが結晶化する場合の、想定される結晶相は、Bi_2O_3, $BiBO_3$, $Bi_3B_5O_{12}$, BiB_3O_6, $Bi_{12}SiO_{20}$ 及び Bi_2SiO_5 が挙げられるが、もとのガラス中のモル比が B_2O_3:Bi_2O_3=1:1 であることから、$BiBO_3$ が形成する可能性が最も高いと考えられる[133-136]。このとき、以下の反応が起こることで、$BiPO_4$ 相が形成されると推定される。

$$BiBO_3 + P_2O_5 \rightarrow 2BiPO_4 + B_2O_3 \cdots (3-4)$$

なお、一般的なリン酸塩ガラスはリンの二重結合酸素を持ち化学耐久性が低いことと、P_2O_5 自身の揮発性が高いことと併せて、Cu-P-O ガラス相から P_2O_5 相が分離生成し、

$BiPO_4$相の前駆体になったと考えられる。また、図 3.15 及び図 3.21 において、Cu-P-O ガラス相中に Bi と B の両方が含まれることついては、結晶化していなB_2O_3-Bi_2O_3-SiO_2ガラス粒子が軟化した後に、Cu-P-O ガラスのネットワークの一部を構成したことによると考えた。さらに、XRD 分析結果における$BiPO_4$相のピークの積分強度について考える。組成 B と組成 C を用いた Cu-P 合金電極を比べると、ガラス粒子配合量が多い組成 C の方が、$BiPO_4$相のピークの積分強度が小さかった。上記の$BiPO_4$相形成に関する想定カニズムと併せて考えると、組成 C を用いた場合は、過剰なガラス粒子が Cu-P 合金粒子の焼結と、これに付随する Cu-P-O ガラス相の形成を阻害し、十分なP_2O_5相が生成されなかったと考えられる。

３．４　結言

本章では、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、以下の結論を得た。

（１） Cu-P 合金電極の体積抵抗率を測定した結果、組成 A（ガラス粒子配合量は 2.1 wt%）では、600 ℃の焼成温度で最も低い 2.54×10^{-5} Ωcm を示した。組成 B（ガラス粒子配合量は 4.3 wt%）では、640 ℃の焼成温度で最も低い 3.26×10^{-5} Ωcm を示した。組成 C（ガラス粒子配合量は 8.5 wt%）では、660 ℃の焼成温度で 5.53×10^{-5} Ωcm を示した。

（２） 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にシフトできることが分かった。一方、XRD 分析の結果から、ガラス粒子配合量が少ない場合には、還元生成した Cu 相が再酸化される挙動を示すことが分かった。

（３） SEM 観察、EDX 分析及び EBSD 分析の結果から、Cu-P 合金電極の低抵抗化には Cu 結晶相の生成とネットワーク化が必要であることが分かった。

（４） Cu-P 合金電極中の金属ネットワーク部は、Cu_2O が還元されたことによる Cu リッチ部と、α-Cu と Cu_3P の共晶組織由来の組織と思われる P 濃化部から構成されることが分かった。

（５） Cu-P 合金電極中には $BiPO_4$ 結晶相が形成されており、部分的に結晶化したガラス粒子と Cu-P-O ガラス由来の P_2O_5 相との反応によるものと推定した。

ガラス粒子配合量と焼成温度のパラメータを変えることで、前章よりも更に低い体積抵抗率を有する Cu-P 合金電極が見出された。3.1 項で述べたように、本章で得られた電極の体積抵抗率は、裏面 Ag 電極を代替できる範囲にある。Cu-P 合金電極ペーストでは、添加したガラス粒子が結晶化することで、焼成後にはガラス溶融相として存在していない可能性があり、現行の Ag 電極と大きく異なる。この他、EDX 及び EBSD 分析結果から、金属ネットワーク部の P 濃化部が Cu-P 合金電極の低抵抗化を阻害する傾向も新たに分かった。次章では、この金属ネットワーク部の内、P 濃化部に注目した微細組織解析を行い、焼成における金属部の反応メカニズムの詳細を把握すると共に、低抵抗化のための対策を考察する。

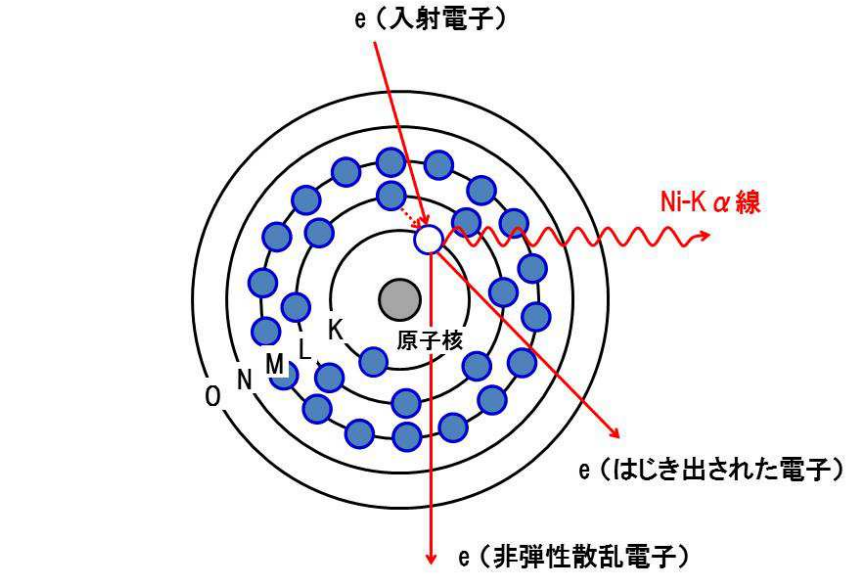


図 3.1　原子の構造と特性 X 線発生の模式図（Ni-K_α線の場合）

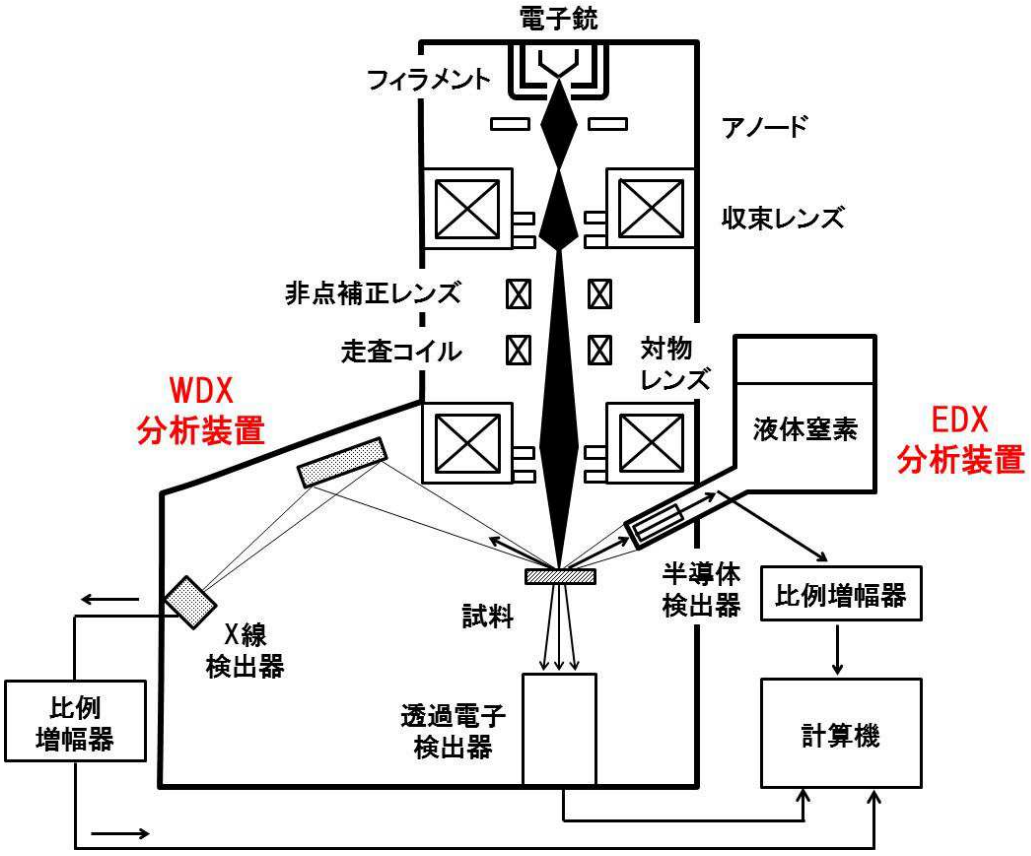


図 3.2　SEM に装着された EDX 及び WDX の模式図

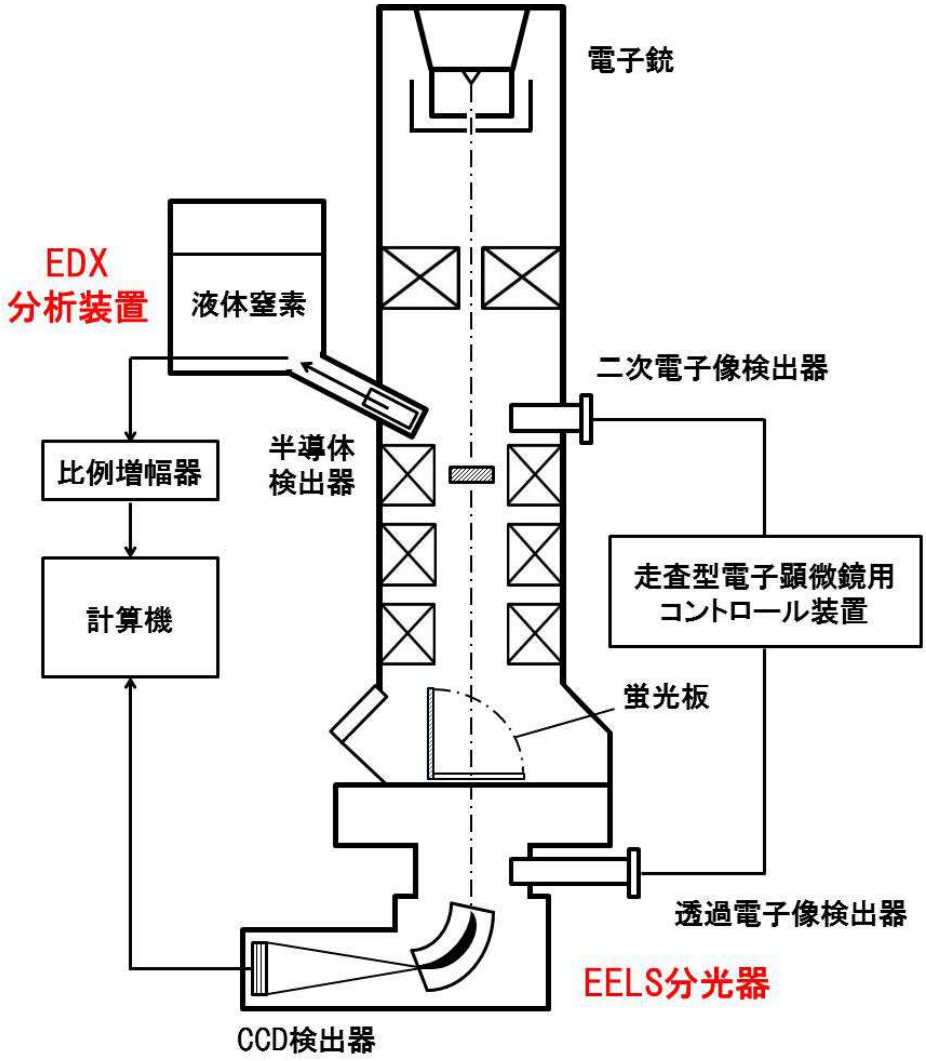


図 3.3　TEM に装着された EDX 及び EELS の模式図

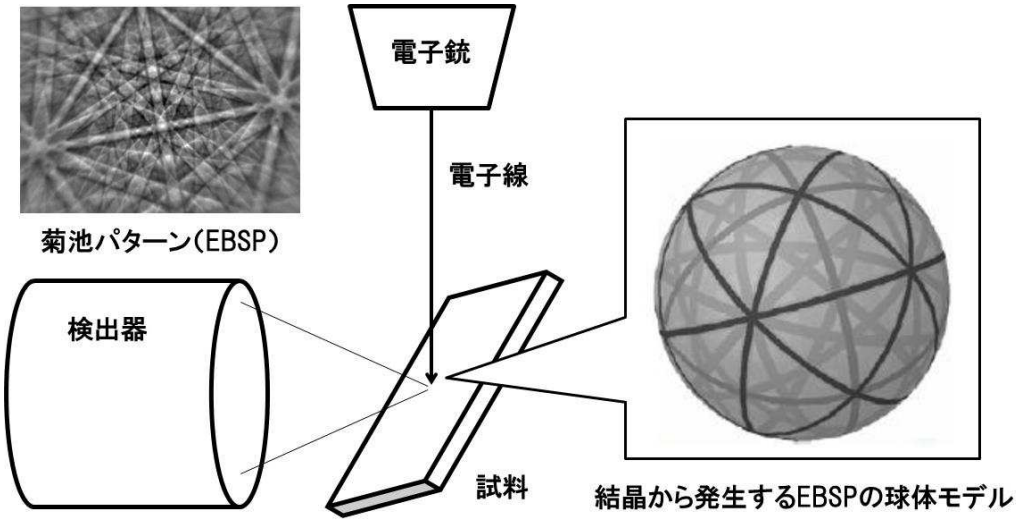


図 3.4　菊池パターンの発生と検出概念図[117, 118]

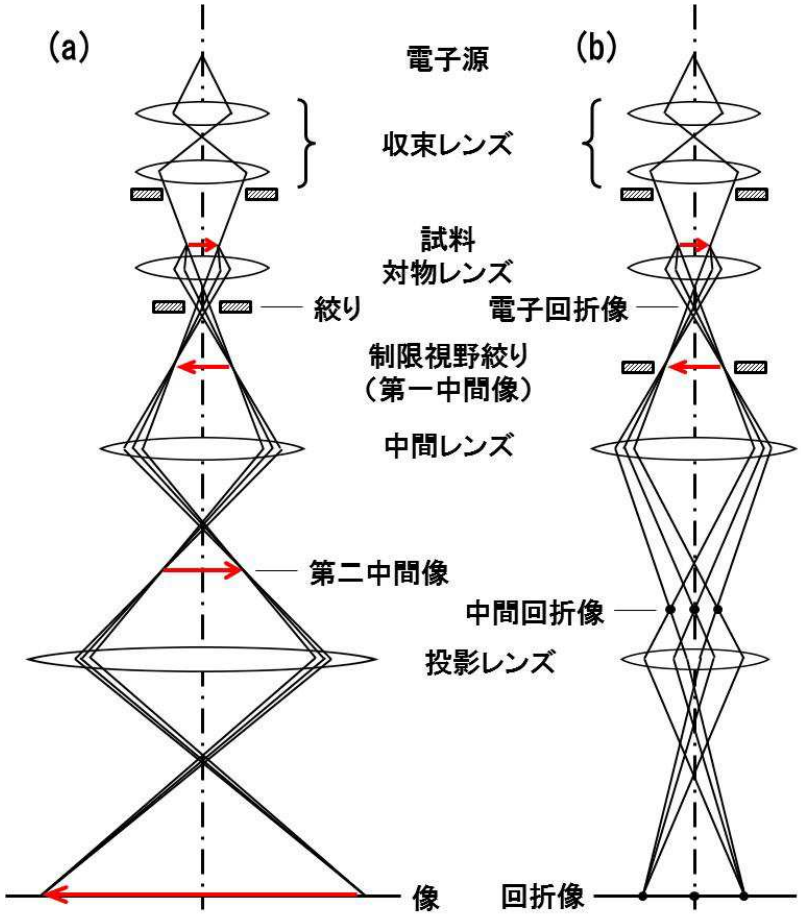


図 3.5　結像光路　(a) 顕微鏡像、(b) 制限視野電子回折像[113]

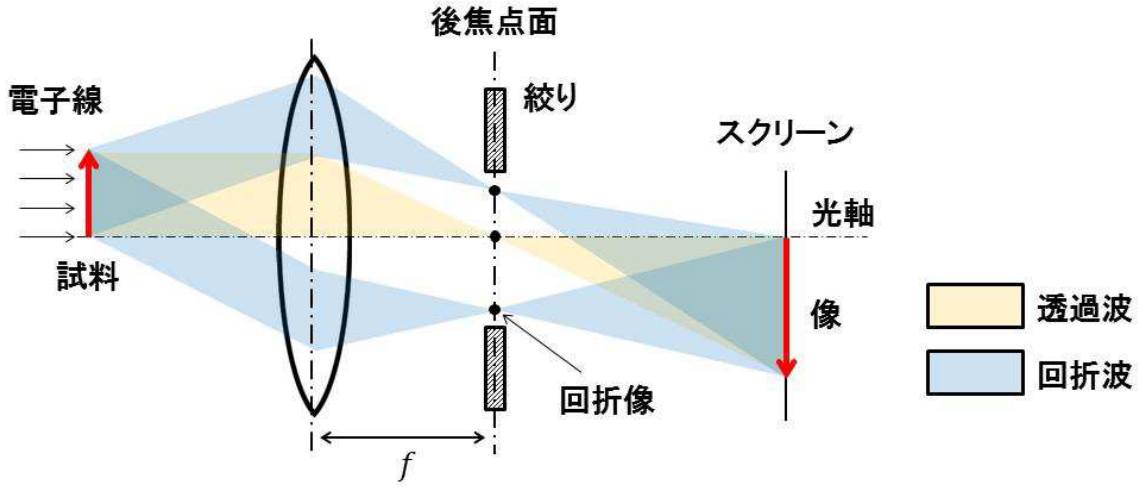


図 3.6　対物レンズにおける電子線経路（f: 焦点距離）

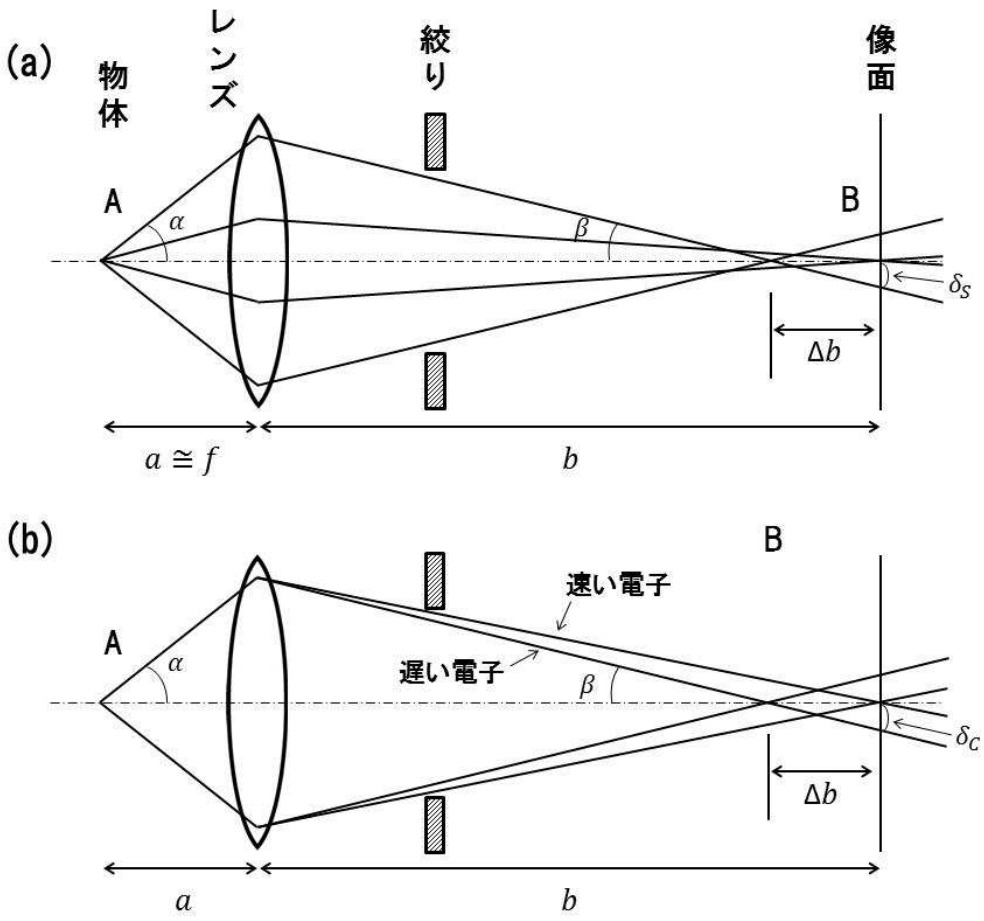


図 3.7　電子レンズの収差　(a) 球面収差、 (b) 色収差

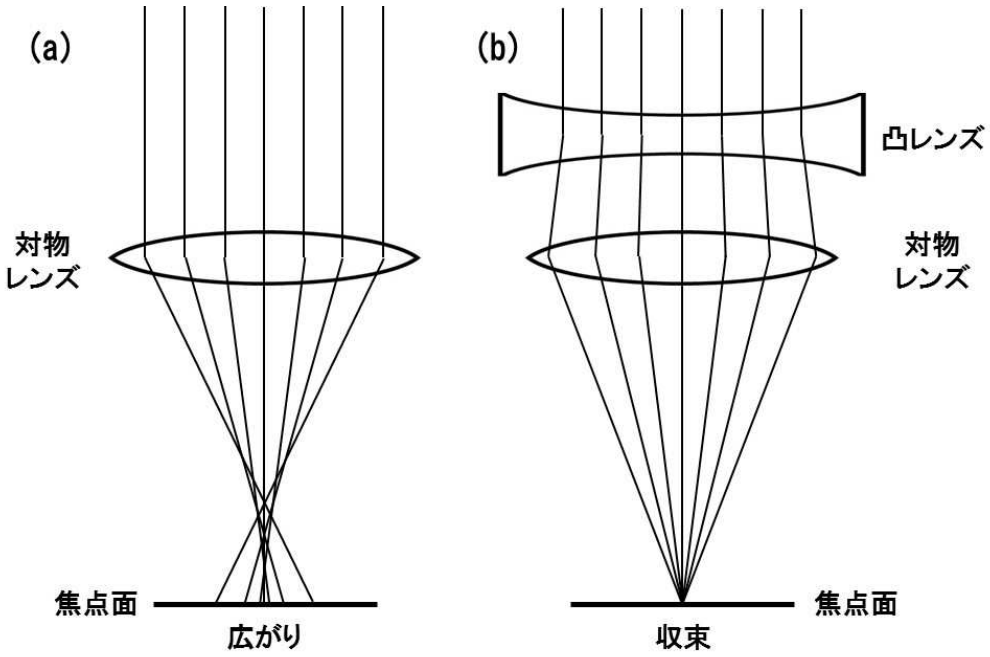


図 3.8　対物レンズの球面収差補正[127]

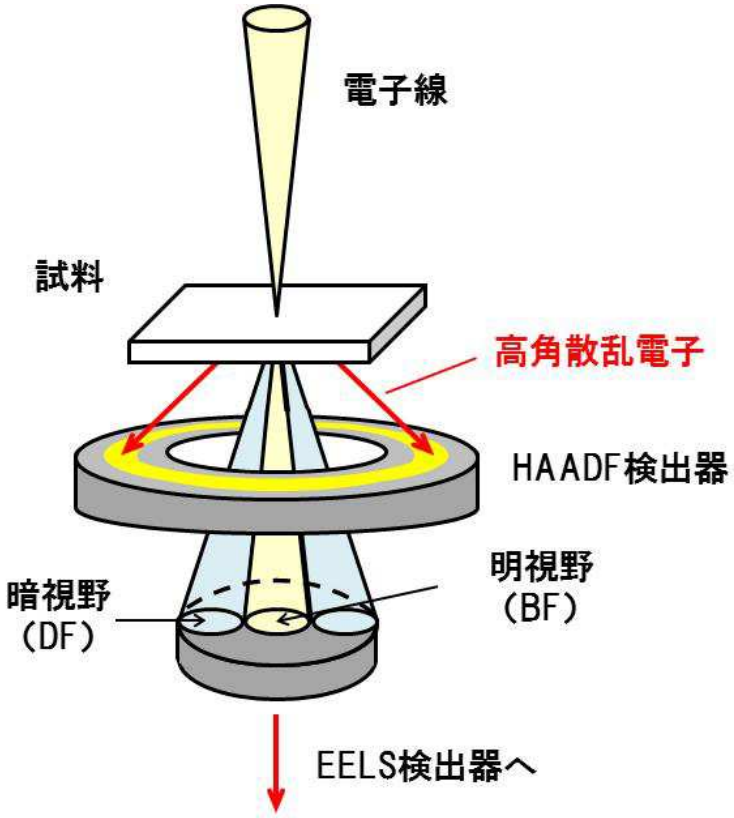


図 3.9　HAADF-STEM の模式図

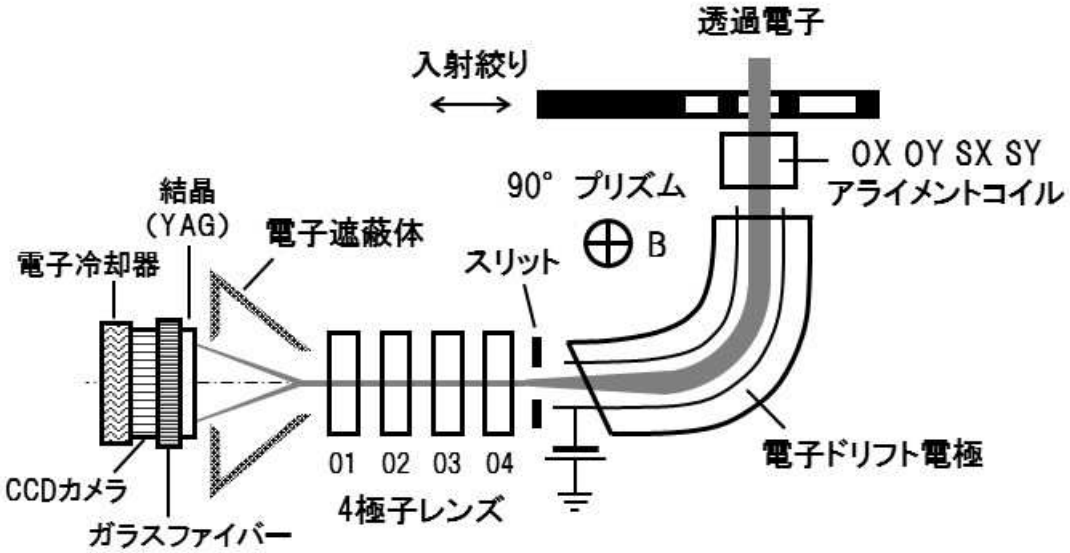


図 3.10　TEM に取り付けた 90°セクター型パラレル EELS

表 3.1　Cu-P 合金電極ペーストの組成
(ガラス粒子配合量は 3 水準、組成 B は前章で作製したものと同一)

材料	配合割合 (wt%)		
	組成A	組成B	組成C
Cu-P合金粒子	87.2	85.1	80.8
B_2O_3-Bi_2O_3-SiO_2系ガラス粒子	2.1	4.3	8.5
テルピネオール	10.3	10.3	10.3
エチルセルロース	0.3	0.3	0.3

表 3.2　Cu-P 合金電極ペーストの焼成条件
（ガラス粒子配合量変更組成）

項目		設定値
本章でのヒータ設定温度	zone1	300 ℃
	zone2	400～840 ℃
	zone3	350 ℃

表 3.3　XRD 分析条件（ガラス粒子配合量変更組成）

項目	設定値
X線源	Cu-Kα
X線出力	50 kV-300 mA
走査軸	2θ／θ 連動
走査法	連続走査
走査速度	4.0 deg/min
走査範囲	10 ≦ 2θ ≦ 60 deg

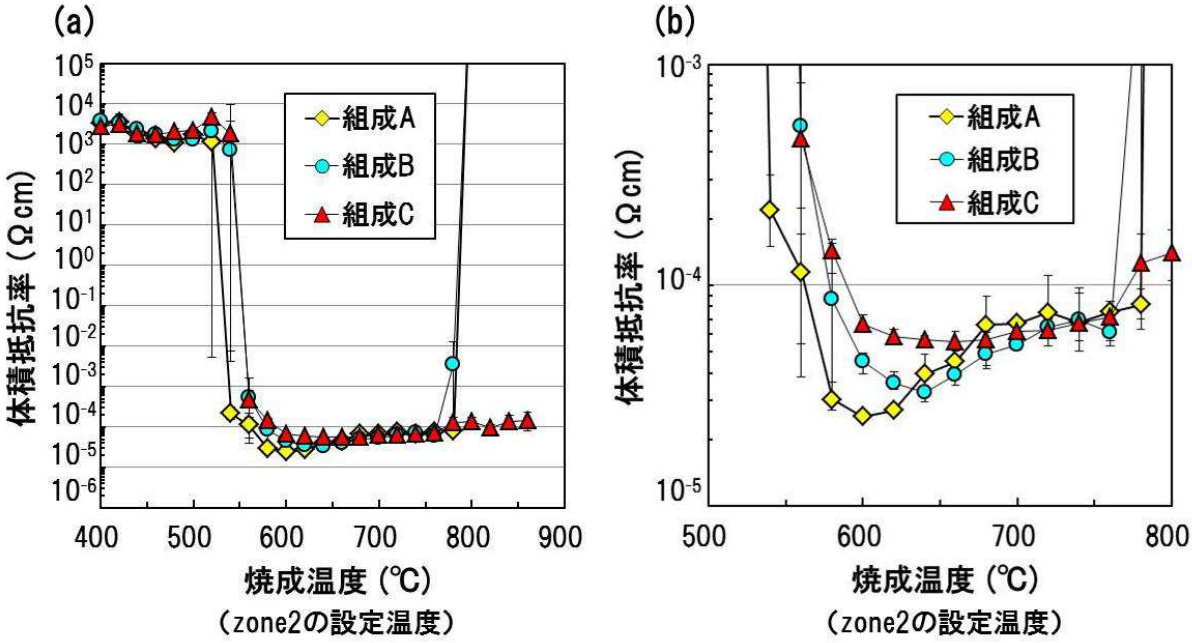


図 3.11　Cu-P 合金電極の体積抵抗率測定結果
（ガラス粒子配合量変更組成、SiN_x 形成面上に成膜）
(b) 全体のプロット、(b) 低抵抗部拡大

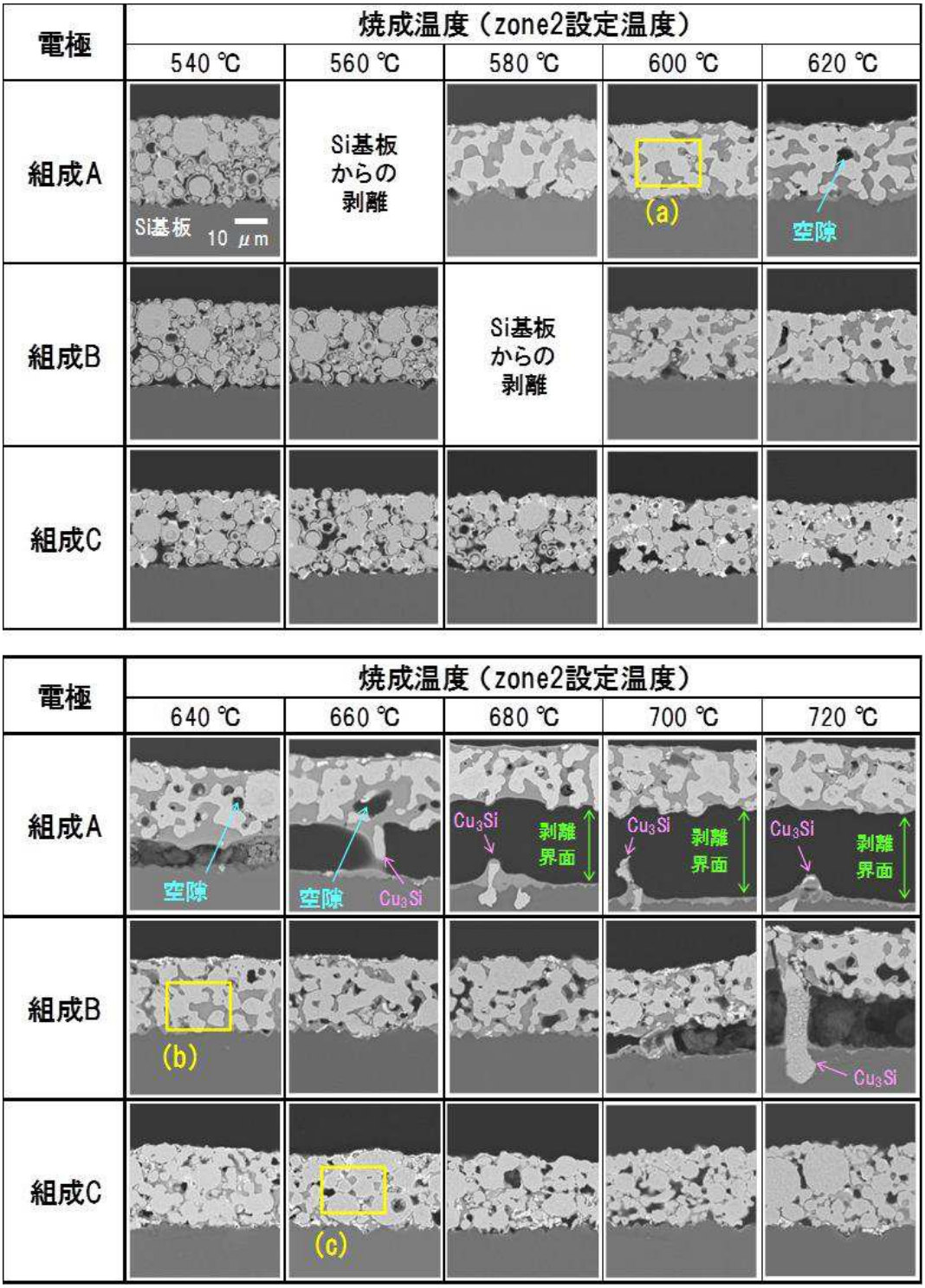


図 3.12　Cu-P 合金電極の断面 SEM 像（焼成温度は 540 ℃～720 ℃）
600 ℃及び 620 ℃で焼成した Cu-P 合金電極について金属ネットワーク面積率を計算した。また図中(a)～(c)の領域について EDX 分析を行った。

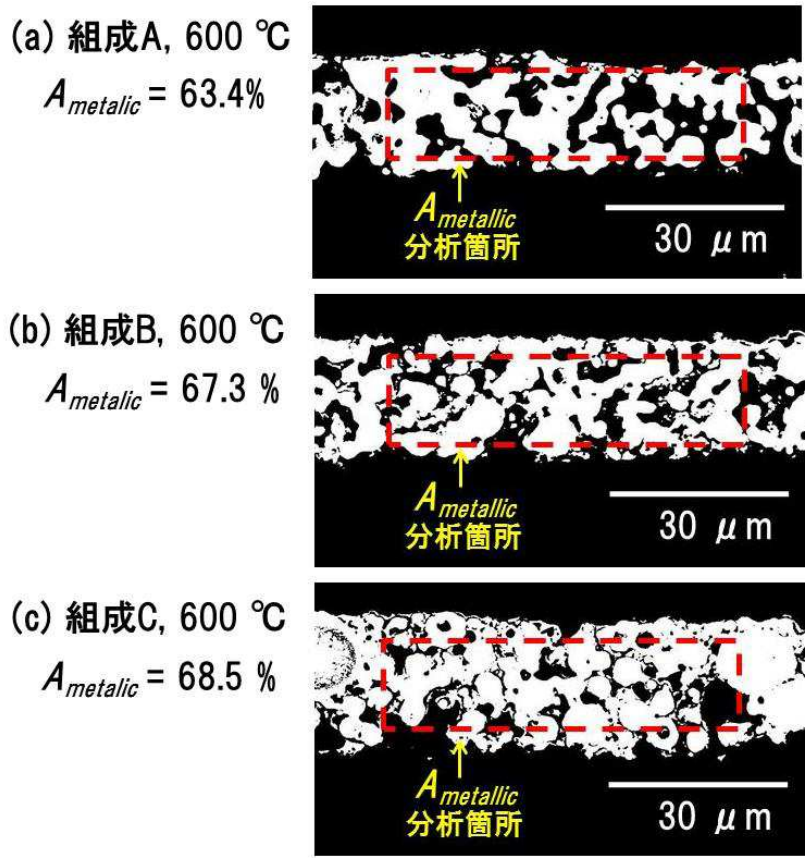


図 3.13　Cu-P 合金電極の断面 SEM 像で，コントラストを調整したもの
（焼成温度は 600℃）

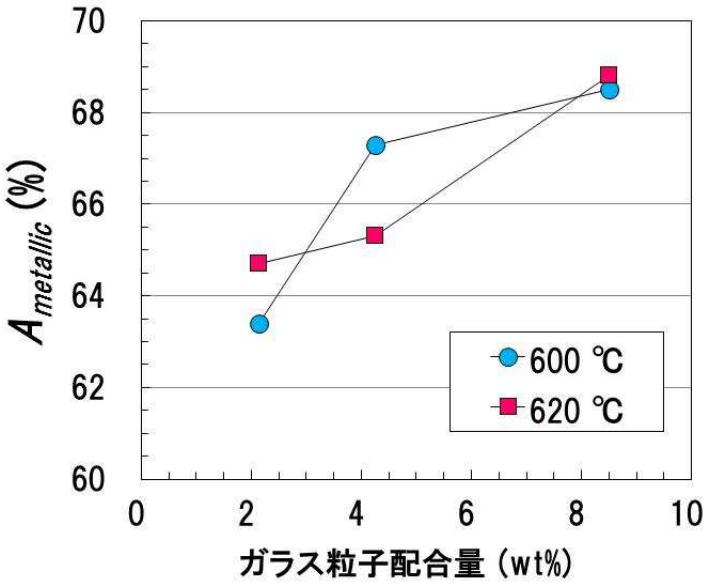


図 3.14　ガラス粒子配合量と $A_{metallic}$ 算出値の関係
（焼成温度は 600℃及び 620℃）

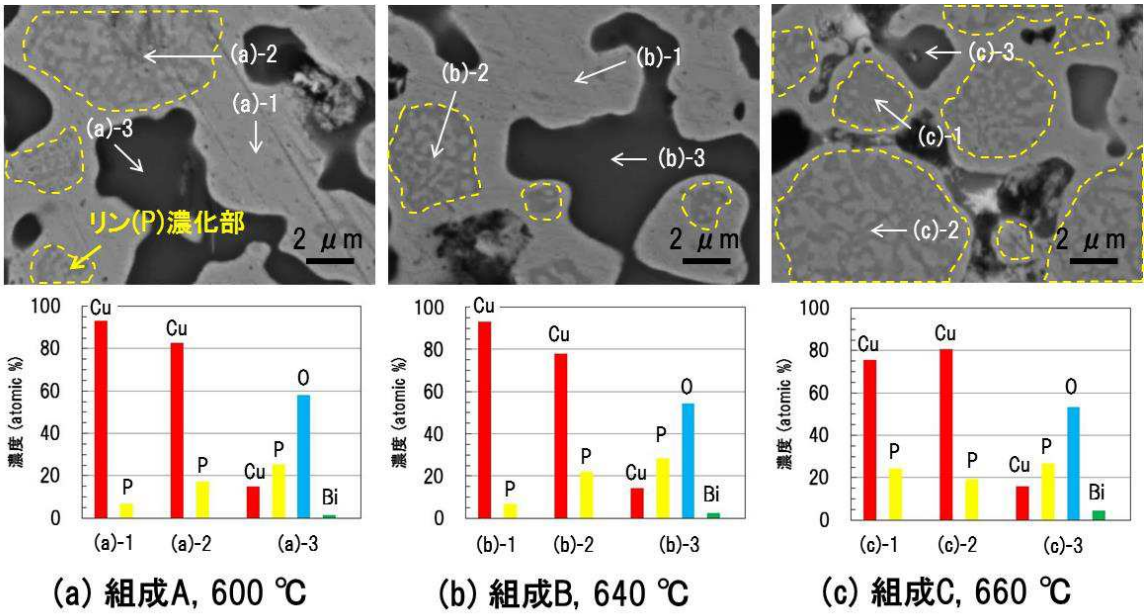


図 3.15　各組成の Cu-P 合金電極の断面 SEM 像と特定箇所の EDX 分析結果
((a),(b)及び(c)は図 3.12 に対応、EDX 分析範囲は 1 μm×1 μm)

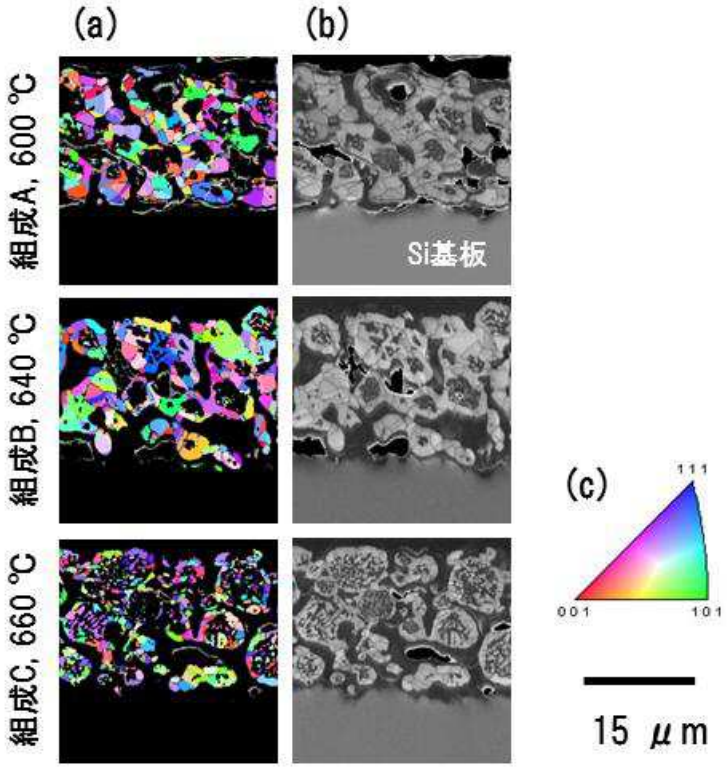


図 3.16　EBSD 分析による Cu-P 合金電極中の Cu 結晶方位マップ

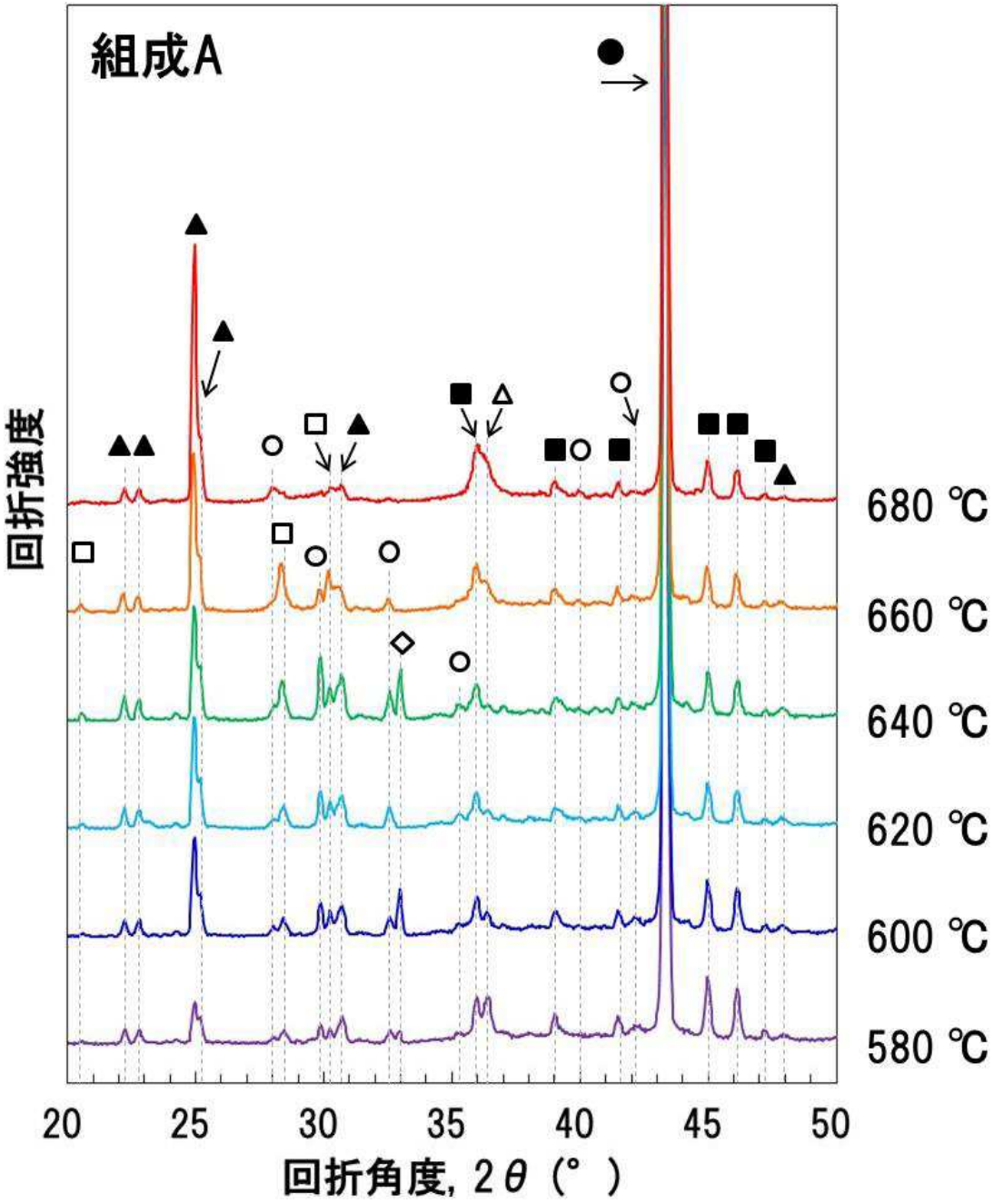


図 3.17　Cu-P 合金電極の XRD 分析結果

（組成 A：焼成温度は 580℃～680℃）

●：Cu、■：Cu_3P、▲：$BiPO_4$、○：Cu_2PO_4、□：$Cu_2P_2O_7$、△：Cu_2O、◇：不明

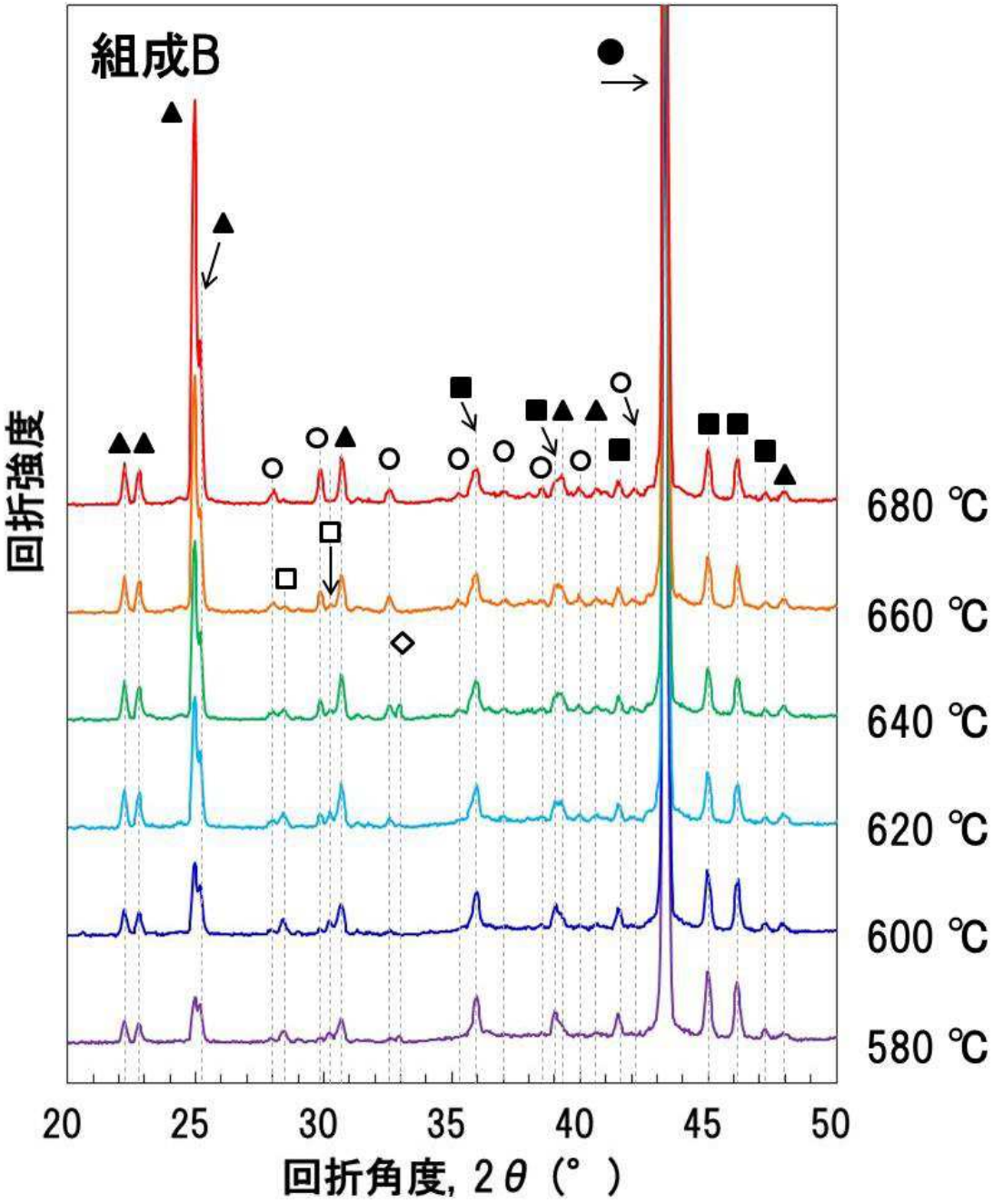


図 3.18　Cu-P 合金電極の XRD 分析結果

（組成 B：焼成温度は 580℃～680℃）

●：Cu、■：Cu_3P、▲：$BiPO_4$、○：Cu_2PO_4、□：$Cu_2P_2O_7$、△：Cu_2O、◇：不明

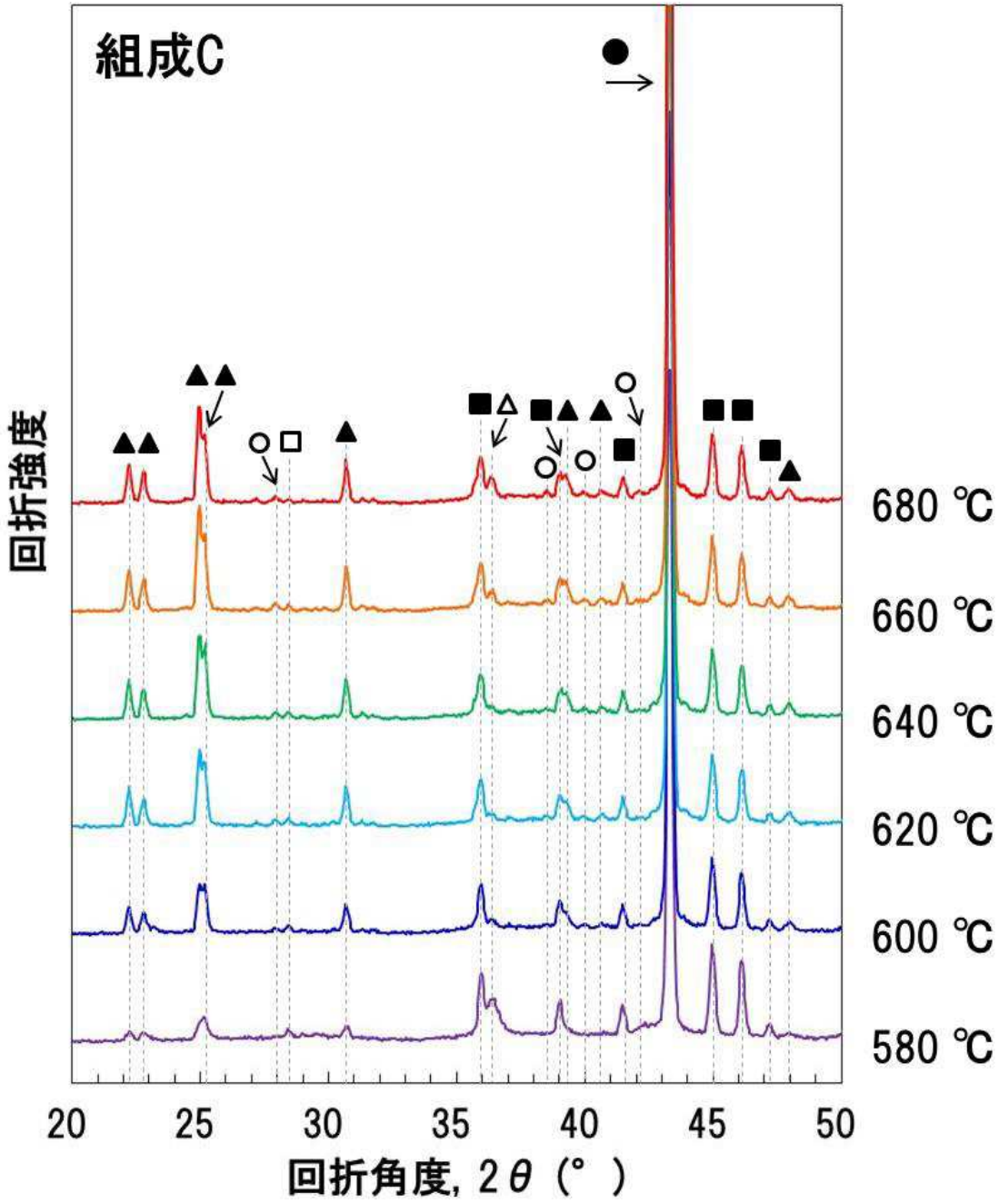


図 3.19　Cu-P 合金電極の XRD 分析結果

（組成 C：焼成温度は 580℃～680℃）

●：Cu、■：Cu_3P、▲：$BiPO_4$、○：Cu_2PO_4、□：$Cu_2P_2O_7$、△：Cu_2O、◇：不明

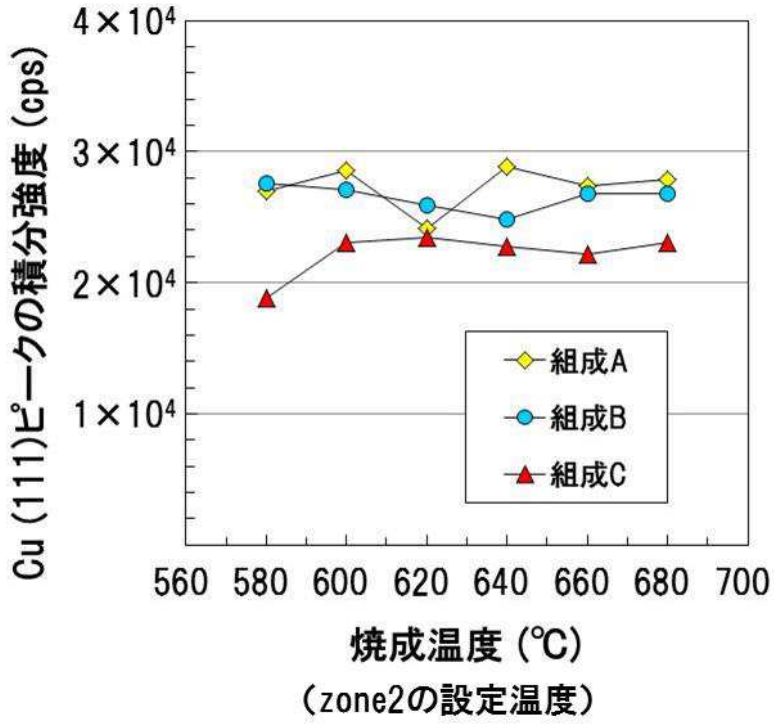


図 3.20　Cu (111)面（回折角度 2θ=43.3 °）のピークの積分強度

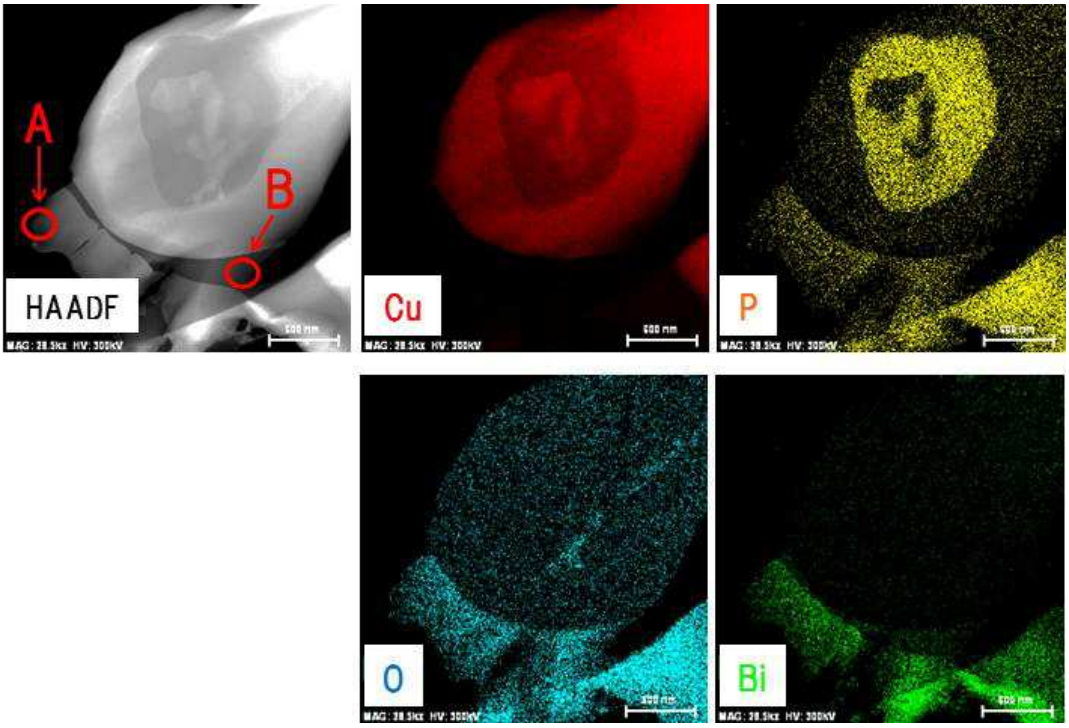
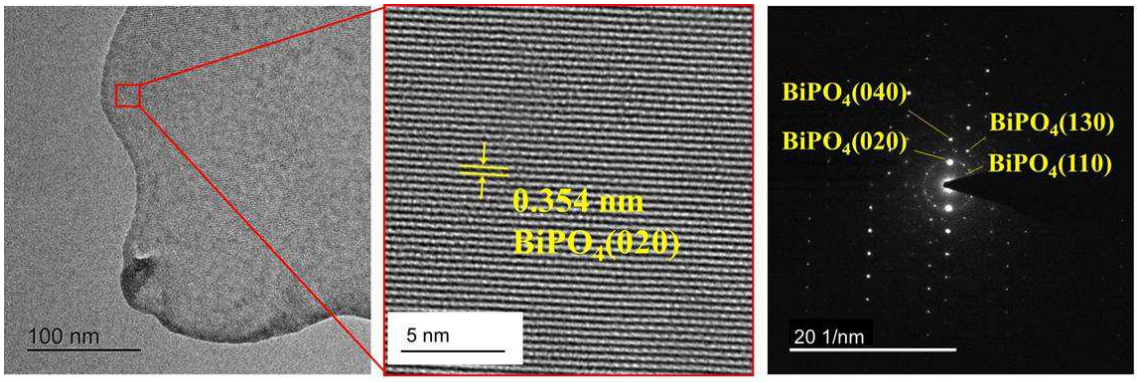
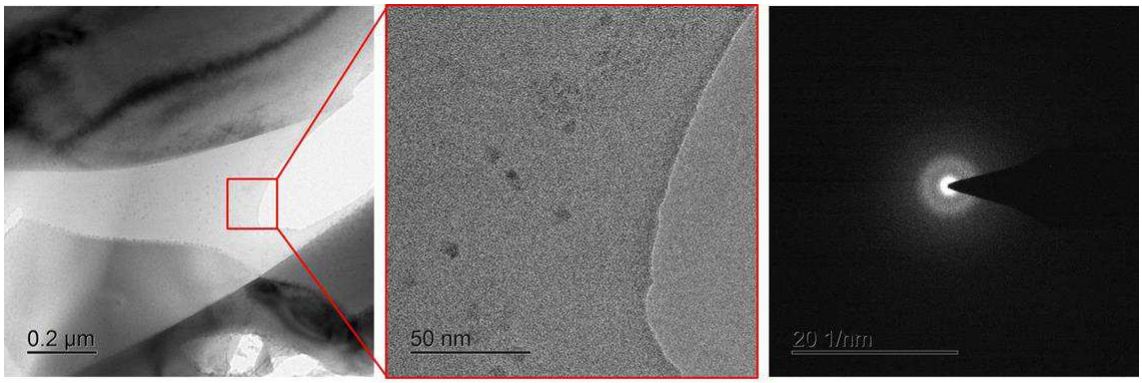


図 3.21　Cu-P 合金電極の HAADF-STEM 像及び EDX マッピング結果
（組成 C、焼成温度は 660 ℃）



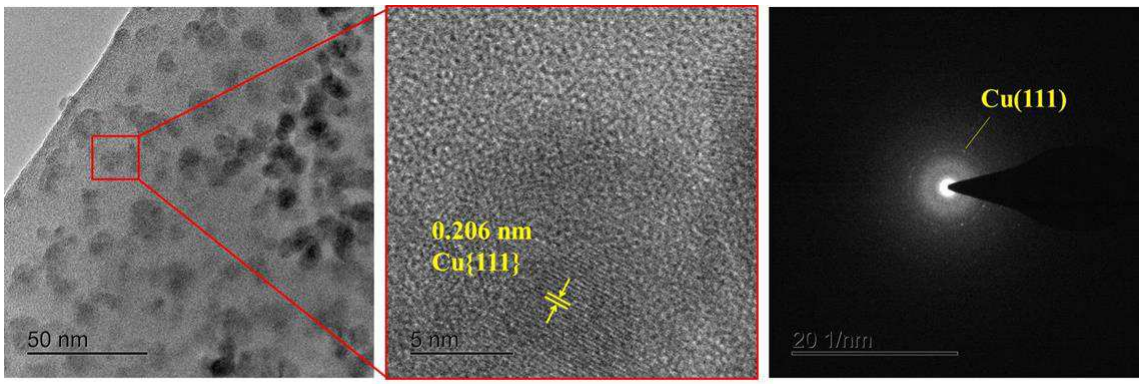
(a) TEM像　　(b) HRTEM観察像　　(c) 回折パターン

図 3.22　Cu-P 合金電極の断面 TEM 像（図 3.21, A 部）



(a) TEM像　　(b) HRTEM観察像　　(c) 回折パターン

図 3.23　Cu-P 合金電極の断面 TEM 像（図 3.21, B 部）



(a) TEM像　　(b) HRTEM観察像　　(c) 回折パターン

図 3.24　Cu-P 合金電極の断面 TEM 像
（Cu, P, O, Bi 分布部の内、B 部とは異なる箇所）

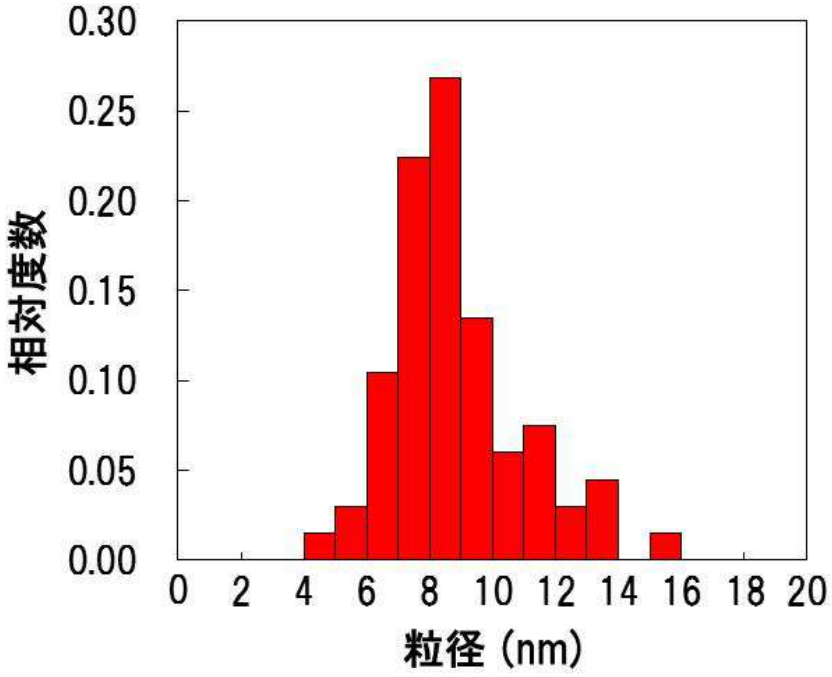


図 3.25　図 3.24(a)で観察された微粒子の粒度分布測定結果

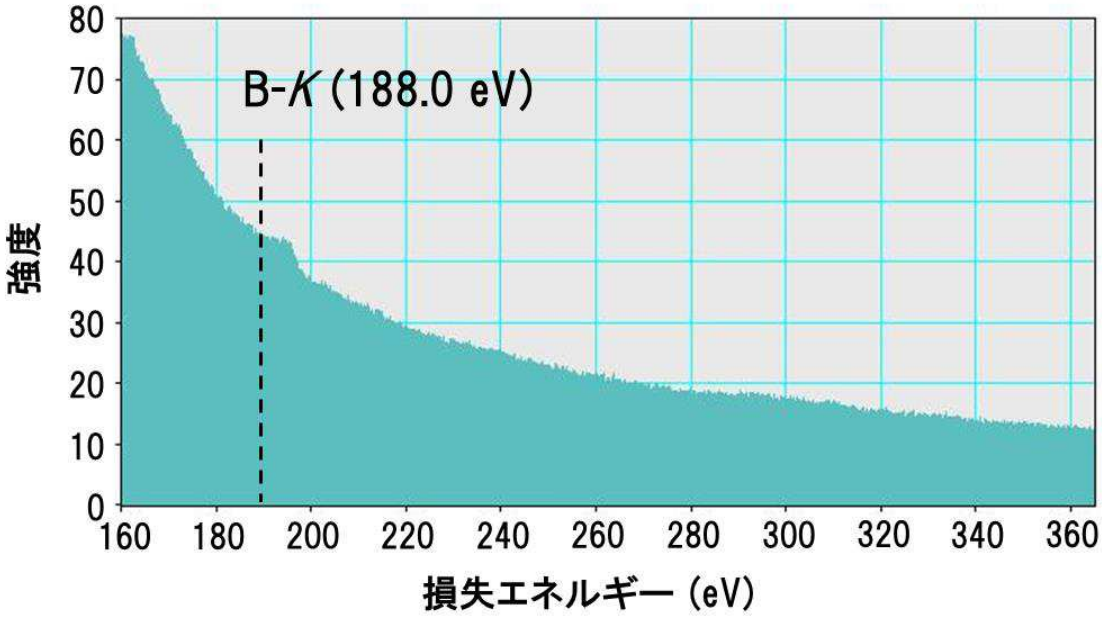


図 3.26　Cu-P 合金電極の EELS スペクトル
（BiPO4 相が検出された箇所：図 3.21 の A 部）

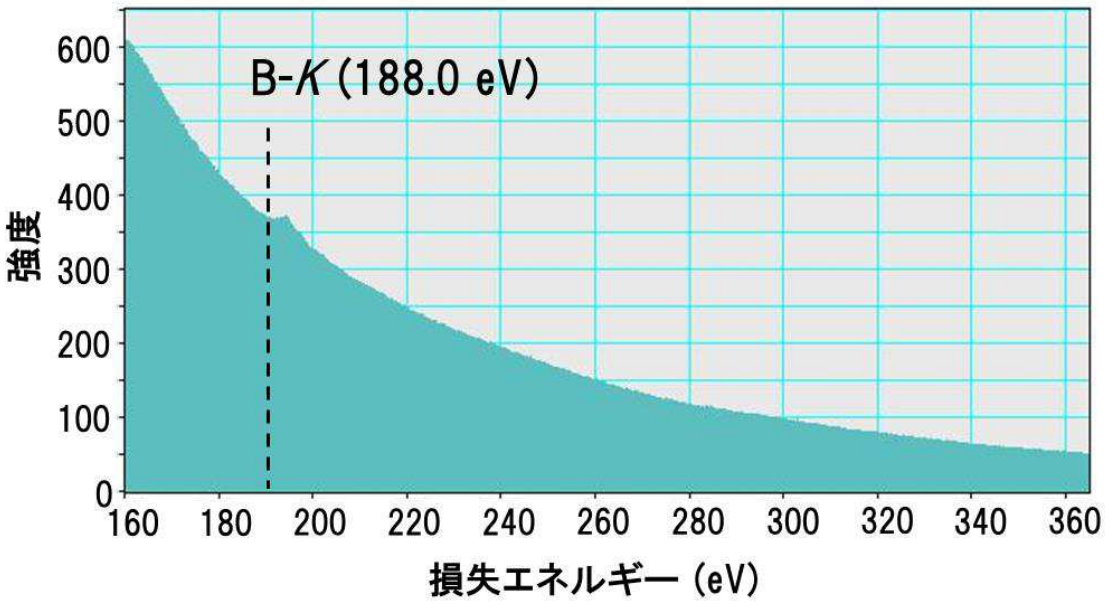


図 3.27　Cu-P 合金電極の EELS スペクトル
（Cu-P-O ガラス相：図 3.23 部）

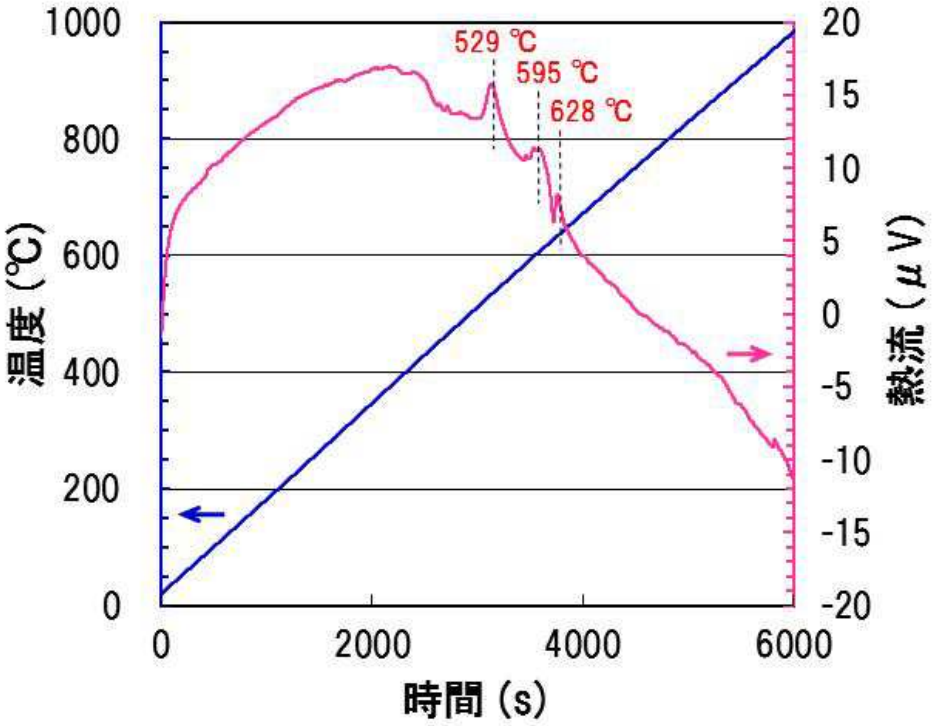


図 3.28　B_2O_3-Bi_2O_3-SiO_2 系ガラス粒子の DTA 分析結果

第４章　Cu-P 合金電極の大気焼成反応機構の微細組織解析による解明

４．１　緒言

前章では、Cu-P 合金電極の低抵抗化を図り、焼成温度に関するプロセス尤度を確認する目的で、ガラス粒子の配合量を変えた場合の電極特性を評価した。ガラス粒子の配合量と焼成温度の 2 つのパラメータを同時に変更することで、Cu-P 合金電極の体積抵抗率は 2.54×10^{-5} Ωcm まで低下した。また、焼成後の金属ネットワーク内に P 濃化部が残存していることも明らかになり、この部分の割合を本質的に減らすことで、Cu-P 合金電極の体積抵抗率を更に低下させることができると考えた。

前述したように、焼成前の Cu-P 合金粉末は、初晶の Cu 相と、Cu と Cu_3P の共晶組織から構成されている。この内、Cu_3P を含んだ共晶組織が焼成後の P 濃化部を形成すると考えられ、Cu_3P の他に、前章の XRD の結果で検出した Cu_2PO_4 及び $Cu_2P_2O_7$ も分布していると考えられる。しかし、実際には Cu-P-O 系のリン酸銅化合物（Copper Phosphate）は多くの種類が合成されている[137-150]一方で、本研究で取り扱うような Cu-P 合金の焼成からこれら化合物が形成された報告はない。これに加え、既報[60]で提唱した Cu-P 合金電極の反応（4-1 式）は、XRD 解析結果から統括的に推定したものであるため、組織解析や熱力学的な解析から詳細な反応機構を把握することが必要であると考えられる。

$$Cu_2O + 3Cu_3P + 5O_2 \rightarrow 7Cu + Cu_2PO_4 + Cu_2P_2O_7 \quad \cdots (4-1)$$

そこで本章では、上述した Cu-P 合金電極の反応メカニズムを把握することを目的に、焼成後の金属ネットワークの内、P 濃化部に着目した微細組織解析を行った。

４．２　実験方法

本章では、焼成した Cu-P 合金電極を用いる前に、原料として用いた Cu-P 合金粒子の組織解析を行った。Cu-P 合金粒子が水アトマイズ法で作製したことは既に述べたが、この造粒工程で、Cu-P 二元系状態図中に表記される Cu 及び Cu_3P 以外の化合物が形成されているかを予め把握することが必要と考えたからである。実験には、前章で取り扱い、作製した Cu-P 合金粒子及び Cu-P 合金電極を用い、電極断面組織を SEM, TEM, STEM-EDX を用いて解析した。以下に詳細な実験方法を述べる。

４．２．１　供試材

組織解析に供した Cu-P 合金粒子は、前章で用いた Cu-6.7 wt%P（Cu-12.8 at%P）の組成を持ち、平均粒径が 5.0 μm のものである。Cu-P 合金電極は、前章で作製した Cu-P 合金電極ペーストの組成 A（各材料の配合割合は、表 3.1 参照）を用い、600℃の温度で焼成したものである。この組成は、冒頭で述べた 2.54×10^{-5} Ωcm の体積抵抗率を示している。

４．２．２　Cu-P 合金粉末及び Cu-P 合金電極の評価方法

Cu-P 合金粒子の微細組織を解析するために、TEM（TITAN G2 60-300, FEI 社製）を用い、加速電圧 300 kV のもと観察し、STEM-EDX 分析を行った。この場合、Si 基板に接着剤と Cu-P 合金粒子を混ぜて張り合わせた後、PIPS で加工したものを組織解析用試料とした。この他、Cu-P 合金粒子の結晶相を調査するために、X 線解析分析（Smart Lab, Rigaku 社製）を行った。XRD 分析の条件を表 4.1 に示す。

焼成後の Cu-P 合金電極についての、SEM 観察、TEM 観察及び STEM-EDX 分析を行う場合は、前章と同様に試料を準備した。SEM 観察には Miniscope TM-1000（日立製作所製）及び FE-SEM, XL-30（FEI/Philips 社製）を用いた。また、TEM 観察及び STEM-EDX 分析には、前章と同じく TITAN G2 60-300 を用いた。

この他、焼成中の Cu-P 合金電極の反応メカニズムを考察するため、市販の熱力学解析ソフト（HSC Chemistry® 5.0）を用いて、提唱する反応におけるギブス自由エネルギー変化（ΔG）を算出した。

４．３　実験結果と考察

４．３．１　Cu-P 合金粉末の微細組織及び結晶相

Cu-P 合金粒子の組織解析結果及び結晶相調査結果を図 4.1 から図 4.5 に示す。図 4.1 及び図 4.2 は、Cu-P 合金粒子内の、Cu／Cu_3P の共晶組織と思われる箇所を観察及び分析したものである。図 4.2 から、HAADF 像のコントラストに応じて、リン（P）の濃淡が規則正しく分布していることが分かる。図 4.3 は、この部分で EDX 分析した結果である。図 4.2 のマッピング結果と同様、P が高濃度である箇所（P リッチ部）とそうでない箇所（Cu リッチ部）に分かれていた。Cu リッチ部での P 濃度は約 1.0 at%であり、図 4.4 の HRTEM 像及び回折像と併せて考えると、この部分が P を僅かに固溶した Cu 相であると考えられる。一方、P リッチ部については、図 4.4 の結果から Cu_3P が広く分布していた。図 4.3 の結果では、P リッチ部における P 濃度が約 10 wt%であ

り、Cu_3P の化学量論組成での 25 at%に比べると低い。これについては、共晶組織の形状が影響しており、例えば P リッチ部であっても、TEM 観察試料の厚さ方向に Cu が形成されていることが考えられる。

図 4.5 は Cu-P 合金粉末の XRD 分析結果であるが、焼成後の Cu-P 合金電極で見られていたような、Cu-P-O 系のリン酸銅化合物の存在は認められず、焼成前の Cu-P 合金粒子は、Cu-P 二元系状態図中に表記される Cu 及び Cu_3P のみから構成されることが明らかになった。

４．３．２　Cu-P 合金電極の微細組織と準安定相の形成挙動

Cu-P 合金電極の断面 SEM 像を図 4.6 に示す。前章で示した結果では、Cu-P 合金電極は、金属ネットワークとガラス相から構成され、金属ネットワークが Cu リッチ部と P 濃化部に分けられる。本章で Cu-P 合金電極の反応メカニズムを考察する場合は、Cu／Cu_3P の共晶組織由来の P 濃化部について、重点的に組織解析することが有効であると考えた。P 濃化部を含む Cu-P 合金電極の、微小領域における HAADF-STEM 像及び EDX マッピング結果を図 4.7 に示す。マッピング結果から、P 濃化部は更に Cu リッチ部と P リッチ部に分けることができる。

次に、P 濃化部における高分解能 TEM 像と同一箇所における高速フーリエ変換像（FFT パターン）を図 4.8 に示す。図 4.8(a)は、P 濃化部内の、Cu リッチ部のみが分布している箇所である。図 4.8(b)～(d)は、Cu リッチ部と P リッチ部の界面の組織である。FFT パターンは、DigitalMicrograph™ ソフトウェア（Gatan 社）を用いて解析した。図 4.8(a)から、Cu リッチ部には、主に Cu と Cu_2O が分布していることが分かった。Cu_2O は、Cu に還元する前の状態のものか、生成した Cu が再酸化されてできたものと考えられる。一方、図 4.8(b)～(d)では、焼成前の Cu-P 合金粒子内に存在していた Cu_3P の他に、$Cu_2P_2O_7$、Cu_2PO_4 の明確な格子縞が確認された。これに加え、P リッチ部に Cu が分布している箇所（図 4.8(c)）や、前章の XRD 解析では検出されなかった $Cu_3(PO)_2$ が Cu リッチ部と P リッチ部界面に分布していること（図 4.8(d)）が新たに分かった。

上述した Cu リッチ部と P リッチ部の界面部に着目し、EDX 分析を行った。結果を図 4.9 に示す。P リッチ部における Cu:P:O 元素比は、およそ 85:10:5 (atomic%)であった。上記で確認されたリン酸銅化合物中の酸素（O）の割合が高いことと併せて考えると、P リッチ相内の、リン酸銅化合物の生成量は少量であると考えられる。また、Cu:P の元素比に着目すると、Cu_3P の化学量論比よりも Cu の割合が明らかに多く、P リッチ部内にも焼成中に Cu が有意に生成しているものと推定される。

P リッチ部では、図 4.8 で見られた組織の他に、図 4.10 及び図 4.11 に示すような特徴的な組織が観察された。図 4.10(b)の逆フーリエ変換像（Inverse FFT パターン）か

らは、この領域にはCu_3Pが主に分布していることが分かるが、図4.10(c)のInverse FFTパターンからは、0.727 nm と 1.487 nm の 2 種類の周期を持つ構造が見られた。また、上記の周期は、それぞれ Cu_3P (002)の結晶面間隔（0.357 nm）のほぼ 2 倍及び 4 倍に相当している。また、図 4.10(d), (e), (f)では、Inverse FFT パターンから得られた格子縞の面間隔から $Cu_2P_2O_7$ が局所的に分布していることが分かった。図 4.10 の結果から、Cu-P 合金電極の大気焼成中の反応メカニズムの 1 つとして、Cu_3P が $Cu_2P_2O_7$ に遷移する過程で、Cu 及び P の欠損を伴った長周期構造を有する準安定相の形成を経由していると推定した。以下にその詳細を述べる。

まず、Cu-P 合金を加熱することで、Cu_2O と Cu_3P が反応し、P_2O_5 を生成する(4-2式)ことが報告されている[151-153]。

$$2Cu_3P + 5Cu_2O \rightarrow P_2O_5 + 16Cu \quad \cdots (4-2)$$

図 4.6 及び図 4.7 で、焼成後の Cu-P 合金電極が Cu-P-O ガラス相を含んでいることから、4-2 式の反応は有意に起こっており、すなわち、Cu_3P から P が欠損することで P_2O_5 が生成しているものと考えられる。

次いで、Cu_3P の化学量論組成の均一性に着目した。O. Olofsson は、Cu_3P が酸化されない環境下で 700 ℃に保持した場合の Cu_3P 組成が、$Cu_{2.82}P$ から $Cu_{2.73}P$ の範囲にあることを見出し、更に上記化学量論比からずれが、Cu_3P 結晶の 6(c) 位置の Cu 欠損によると報告した[154]。さらに、Cu_3P の詳細な結晶構造の調査の結果、Cu_3P の特定のサイトの Cu が欠損したときの空孔形成エネルギーが負になることが示され、Cu_3P 内での Cu 欠損による化学量論比からのずれは熱力学的に起こりうることが報告されている[55]。

図 4.8、図 4.10 及び図 4.11 の結果から、焼成後の Cu-P 合金電極内に Cu_3P が残存しており、4-2 式が十分に進んでいないことは明らかであるが、残存した Cu_3P において、上述したメカニズムで、Cu 及び P の少なくとも一方が欠損している可能性があると推定した。Cu と P が同時に欠損する例として、4-2 式で Cu_3P から P が欠損した際に、イオン価のバランスを保つために、Cu が必然的に欠損する場合が挙げられ、結果として構造空孔（structural vacancies）を伴った準安定相を形成すると考えられる。構造空孔を形成する材料についての研究は実に多く、例として Ga_2Se_3[156, 157]、部分安定化ジルコニア（partially stabilized zirconia; PSZ）[158]、Ta_2N_3[159]、及び TiO_x[160, 161]等が挙げられる。

図 4.12 は、Cu_3P から構造空孔を有する準安定相に遷移するメカニズムを示している。報告済み文献[154]の情報をもとに、6(c)サイトの Cu が完全に欠損した場合に、図 4.10(b)で示した面間隔に近い周期構造が形成されることが分かる。なお、図中では、簡略化のために、P 欠損は生じていない場合を考えた。

以上の考察を踏まえ、構造空孔を持つ準安定相を形成した Cu_3P は、空孔部に酸素を

導入し、P 及び Cu イオンの価数変化（P^{3-}→P^{5+}及び Cu^{+}→Cu^{2+}）することでリン酸銅化合物に遷移していくものと推定した。$Cu_2P_2O_7$ は Cu^{2+}イオンを含有しているが[137]、Cu_2PO_4（別表記として $Cu^{+}Cu^{2+}PO_4$ [146]）についても、Cu イオンの価数変化の過程で Cu^{+}:Cu^{2+}比が 1:1 になる条件が得られれば、同様のメカニズムで形成されると考えられる。

図 4.13 は、Cu-P-O 三元状態図中に、Cu_3P や各種リン酸銅化合物と、準安定相及びリン酸銅化合物への遷移領域を示したものである。図中では、Cu^{2+}のみを含むリン酸銅化合物は、CuO（Cu:O=1:1）と P_2O_5（P:O=2:5）を結ぶ線上に存在する。XRD 分析及び組織解析結果から得られたリン酸銅化合物が Cu_2PO_4, $Cu_3(PO_4)_2$ 及び $Cu_2P_2O_7$ であることと、図 4.12(b)で示した構造（すべての 6(c)Cu が欠損した場合）の Cu:P 比が 1:1 であることを考慮すると、Cu_3P から Cu 及び P が欠損してできる準安定相は $Cu_{3-x}P$（$0<x\leqq2$）の組成として表現できる。また、酸素が置換することによるリン酸銅化合物への遷移領域は、図中の点線で囲まれた領域に位置すると考えられる。上述の考察から、Cu/P 比が 1 未満の $Cu_2P_4O_{12}$ 及び $Cu_2P_8O_{22}$ のリン酸銅化合物は、同メカニズムから形成されないことが推定される。一方で、$Cu_5P_2O_{10}$ 及び $Cu_4P_2O_9$ のリン酸銅化合物については、図中の遷移領域内に分布していたが、本研究での XRD 分析及び組織解析から検出されていない。これについては、例えば Cu-O 配位構造、対称性、$[PO_4]^{3-}$四面体に位置しない酸素元素の存在などの構造的な特徴が関与していると考えた。

図 4.11 は、図 4.10 で見られた組織以外の、P リッチ部で確認された周期構造を示している。解析の結果、図 4.10 と同様、Cu_3P が主に分布している他に、0.623 nm の周期を持つ構造が観察された。この値は、Cu_3P (111)の結晶面間隔（0.313 nm）のほぼ 2 倍に相当しており、6(c)サイト以外にも、Cu_3P (111)の結晶面を基本とした Cu 及び P 欠損が生じていると推定している。

なお上記考察では、酸素を含まない準安定相 $Cu_{3-x}P$（$0<x\leqq2$）を経由した反応メカニズムについて述べたが、大気中焼成下であることを考慮すると Cu_3P から Cu 及び P が欠損したところに順次酸素が導入されることで、最終的なリン酸銅化合物に遷移する可能性もある。この場合、図 4.13 に示した $Cu_{3-x}P$ 以外に、Cu_3P と構造上の類似性を有するリン酸銅化合物の形成過程を見出す必要がある。

４．３．３　大気焼成における反応機構の提唱

ここでは、上記組織解析とは別に、Cu-P 合金電極の焼成中の反応における熱力学的解析を行った。HSC Chemistry® 5.0 を用いた解析では、Cu_2PO_4 を含んだ反応式は、ソフト内にデータ登録がないため、本章では対象から外した。室温と、焼成温度である 600 ℃付近でのギブス自由エネルギー変化（ΔG）の計算結果を表 4.2 に示す。本章では、Cu-P 合金電極中の P 濃化部に着目しているが、その中の Cu リッチ部では、Cu_3P

と Cu_2O が反応する 4-2 式が起こっていると考えている。これに加え、⊿G 値から、Cu_2O と P 単体の反応も有意に起こっていると推定している。$Cu_2P_2O_7$ の形成については、Cu_3P から準安定相を経由した構造遷移の可能性について前項で言及したが、⊿G 値から、4-4 式及び 4-5 式に示す反応も進んでいる可能性がある。中でも、$Cu_2P_2O_7$ が Cu リッチ部に分布していなかったことを考慮すると、Cu_3P が直接酸化して $Cu_2P_2O_7$ を形成する 4-5 式の方が支配的になっていると推定している。同様に 4-6 式に示すように、$Cu_3(PO_4)_2$ も Cu_3P の直接酸化で形成されるものと考えられる。

$$2Cu_3\mathrm{P} + 5Cu_2\mathrm{O} \rightarrow P_2O_5 + 16\mathrm{Cu} \quad (\Delta G_{600℃} = -312.48\ \mathrm{kJ}) \ \cdots (4-2)$$

$$5Cu_2\mathrm{O} + 2\mathrm{P} \rightarrow P_2O_5 + 10\mathrm{Cu} \quad (\Delta G_{600℃} = -568.72\ \mathrm{kJ}) \ \cdots (4-3)$$

$$2Cu_2\mathrm{O} + P_2O_5 \rightarrow Cu_2P_2O_7 + 2\mathrm{Cu} \quad (\Delta G_{600℃} = -905.05\ \mathrm{kJ}) \ \cdots (4-4)$$

$$4Cu_3\mathrm{P} + 7O_2 \rightarrow 2Cu_2P_2O_7 + 8\mathrm{Cu} \quad (\Delta G_{600℃} = -1950.93\ \mathrm{kJ}) \ \cdots (4-5)$$

$$2Cu_3\mathrm{P} + 4O_2 \rightarrow 2Cu_3(PO_4)_2 + 3\mathrm{Cu} \quad (\Delta G_{600℃} = -922.18\ \mathrm{kJ}) \ \cdots (4-6)$$

以上の結果から、本章で提唱する Cu-P 合金電極の大気焼成における反応メカニズムを図 4.14 に示す。Cu-P 合金粒子に含まれていた初晶 Cu は、共晶組織中の Cu と同様に、200 ℃以上で一度酸化された後、温度上昇とともに還元されると考えられる。また、焼成後の Cu-P 合金電極中の P リッチ部には、未反応の Cu_3P の他に、新たに形成されたリン酸銅化合物もしくは $Cu_{3-x}P$ で表記される準安定相が含まれることが新たに分かった。4-4 式から 4-6 式に示したような P リッチ部でも Cu が有意に生成する反応が進むと推定されているが、前章でも示したように、Cu-P 合金電極の低抵抗化には Cu リッチ部での Cu_2O の還元に伴う Cu 結晶の生成とネットワーク化が必要である。

次章では、Cu-P 合金電極中の P リッチ部の低減を図るため、Cu-P 合金粒子の P 濃度適正化や Cu 粒子混合などにより金属組成を適正化する予定である。

４．４　結言

本章では、焼成後の Cu-P 合金電極内の、金属ネットワーク部に着目し、微小領域における組織解析を行い、以下の結論を得た。

（１） TEM 観察の結果、Cu-P 合金電極の金属ネットワーク部の P リッチ部には、Cu_3P と、$Cu_2P_2O_7$, Cu_2PO_4, $Cu_3(PO_4)_2$ のリン酸銅化合物が検出された。

（２） 上記の他に P リッチ部からは、0.727 nm と 1.487 nm の 2 種類の周期をもつ構造が見られ、Cu_3P から Cu 及び P が欠損したことによる準安定相が形成されると推定した。

（３） 組織解析と熱力学的解析を通じ、Cu_3P からリン酸銅化合物が生成するメカニズムを以下に示す 2 パターンのように推定した。

① Cu_3P から Cu 及び P が欠損し $Cu_{3-x}P$($0<x\leqq2$)で表記される準安定相が、構造空孔を伴って生成する。次いで、準安定相の空孔部分に酸素が置換し、リン酸銅化合物を形成する。

② Cu_3P が酸化する。

（４） 上記①のメカニズムでは、Cu/P 比が 1 未満である $Cu_2P_4O_{12}$ 及び $Cu_2P_8O_{22}$ のリン酸銅化合物は、本質的に形成されないと推定した。

前章に引き続き、Cu-P 合金電極の低抵抗化の観点では、Cu 結晶からなるネットワーク化を促進すると共に、P 濃化部（P リッチ部）の割合を減らすことが必要であることが明らかになった。本章では P リッチ部でのリン酸銅化合物の生成メカニズムの考察を進めたが、組織解析の結果から P リッチ部の大部分は未反応の Cu_3P であると考えられる。未反応 Cu_3P を減らし、かつ Cu の還元生成を進めるためには、Cu_3P と Cu_2O との反応（4-2 式）を進めることが有効であり、Cu_2O 源である Cu を増やすべく、金属組成を調整する余地があるものと考えられる。次章ではこの点に着目した検討を行う。

表 4.1　XRD 分析条件（Cu-P 合金粒子）

項目	設定値
X線源	Cu-K α
X線出力	30 kV-30 mA
走査軸	2θ ／ θ 連動
走査法	連続走査
走査速度	4.0 deg/min
走査範囲	10 ≦ 2θ ≦ 60 deg

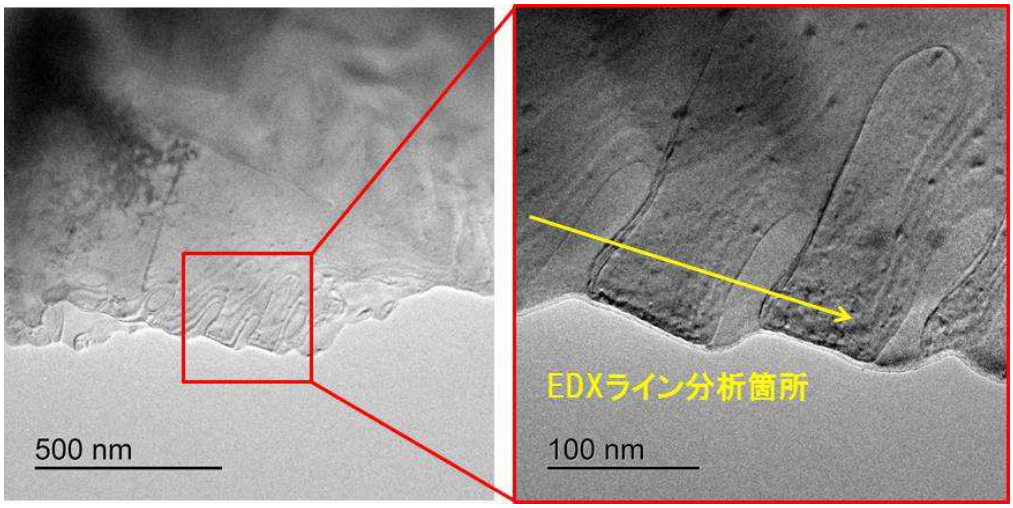


図 4.1　Cu-P 合金粒子の断面 TEM 像（共晶組織含有箇所）

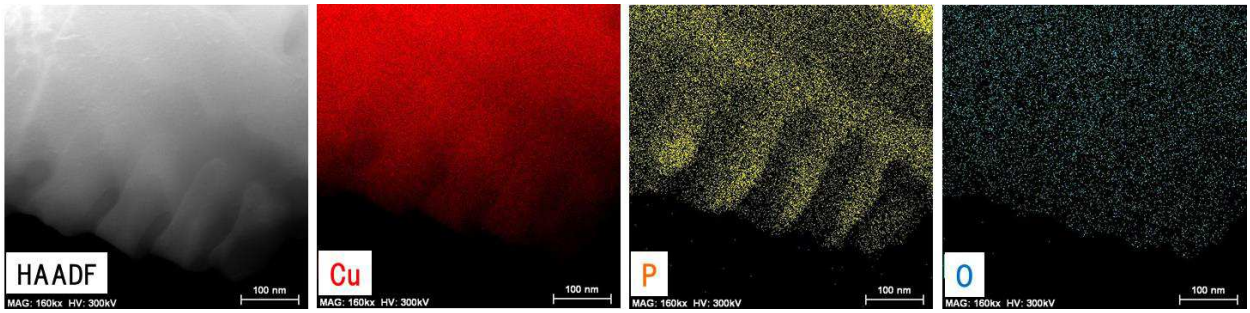


図 4.2　Cu-P 合金粒子の HAADF-STEM 像及び EDX マッピング結果
（共晶組織含有箇所）

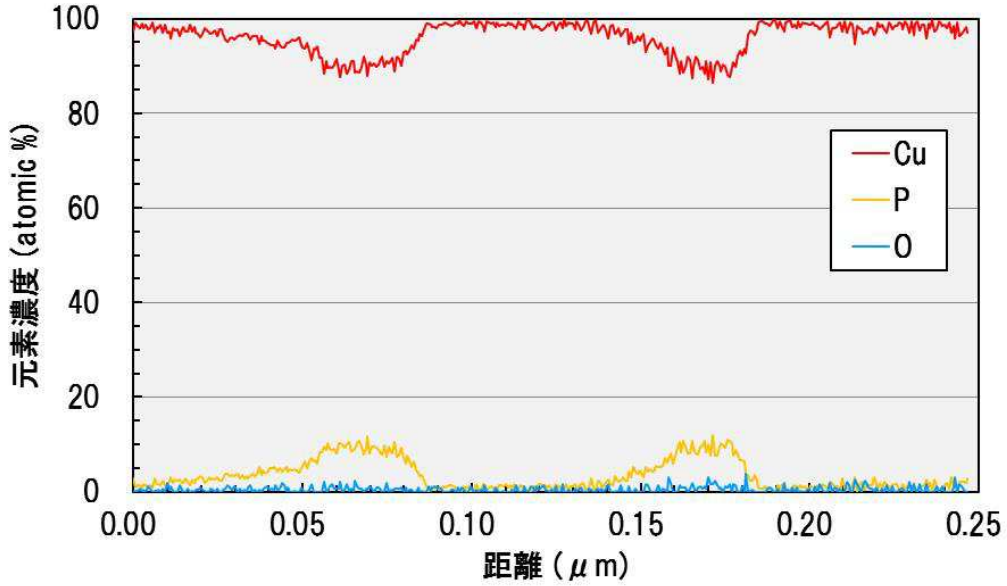


図 4.3　Cu-P 合金粒子の EDX ライン分析結果
（図 4.1 記載の測定箇所）

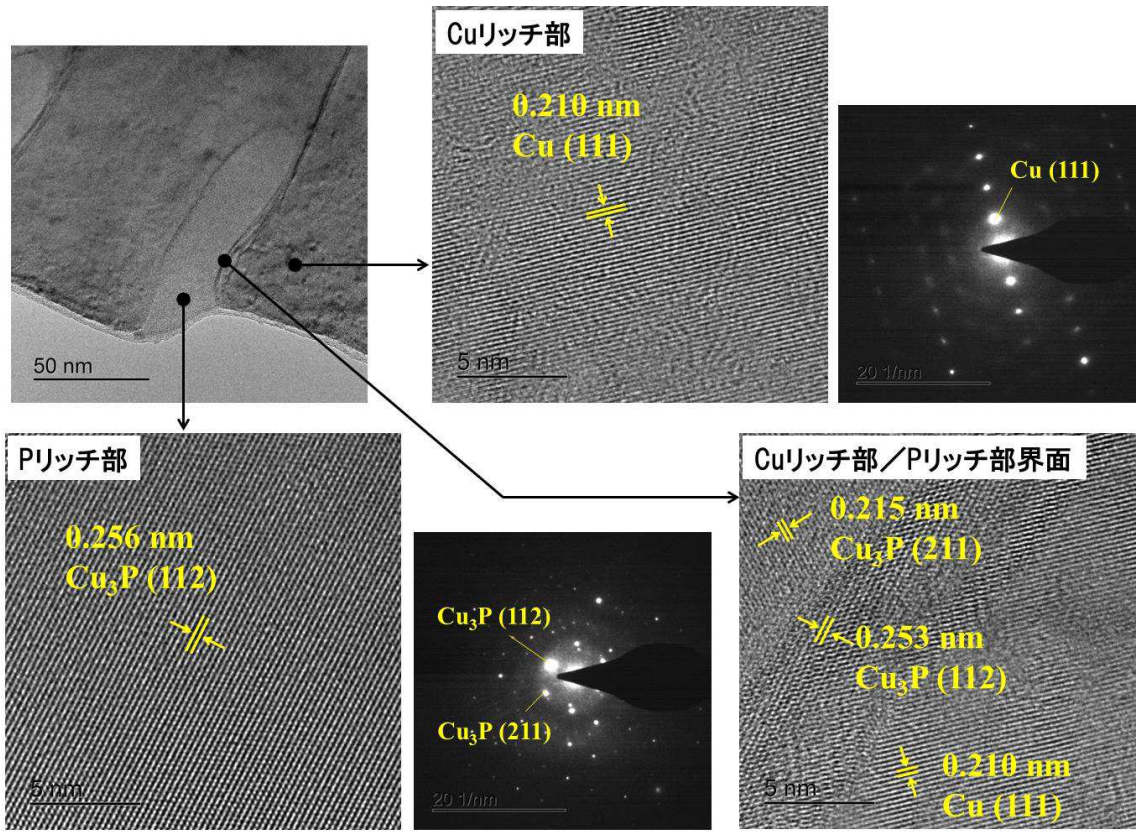


図 4.4　　Cu-P 合金粒子の断面 TEM 像
（共晶組織中 Cu リッチ部、P リッチ部混在箇所）

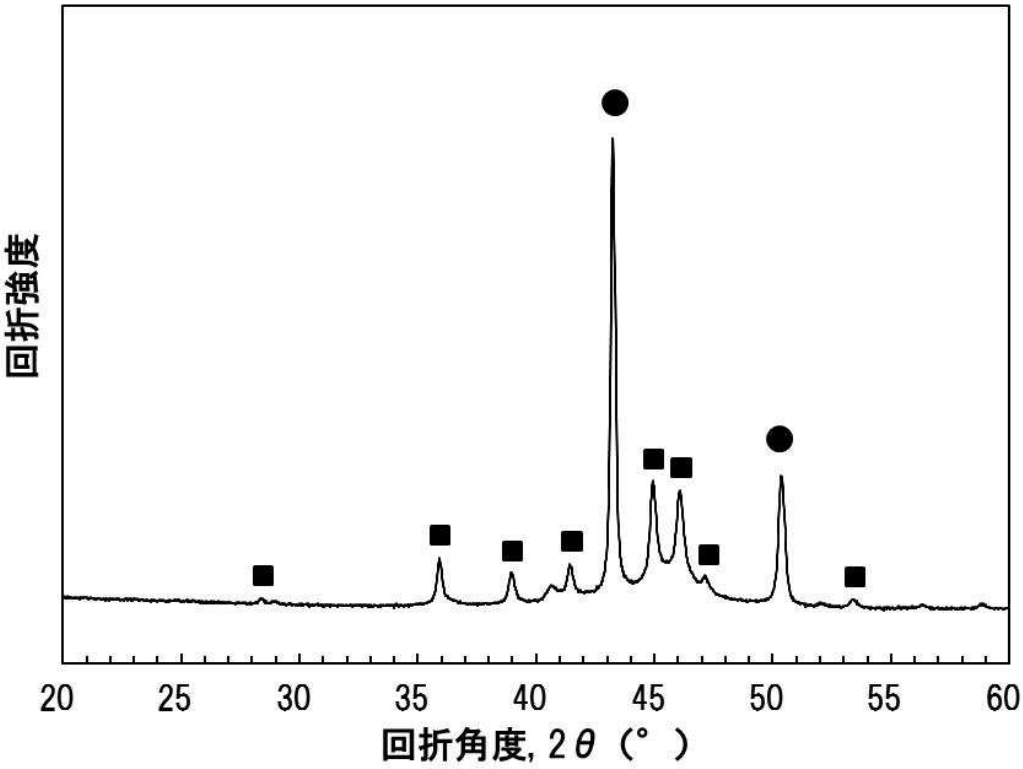


図 4.5　Cu-P 合金粒子の XRD 分析結果
●：Cu、■：Cu_3P

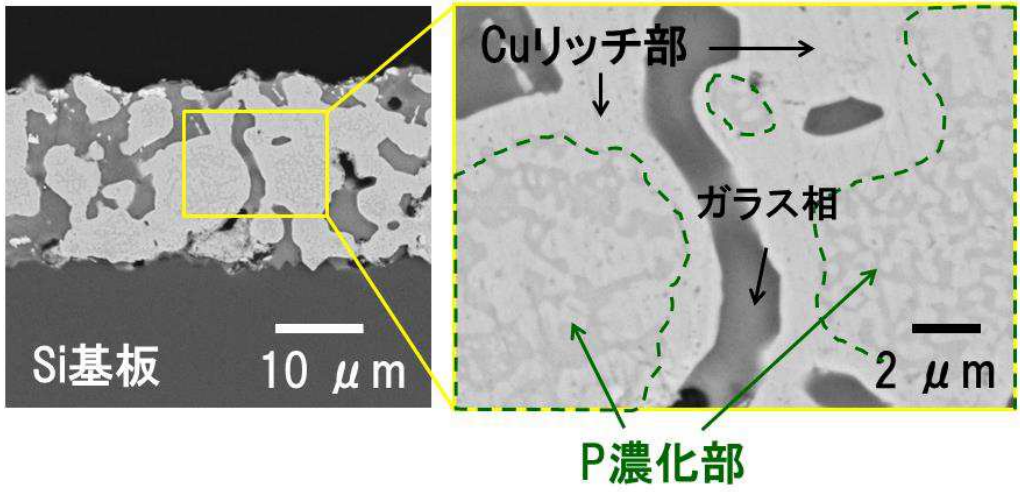


図 4.6　　Cu-P 合金電極の断面 SEM 像（組成 A, 600 ℃焼成）

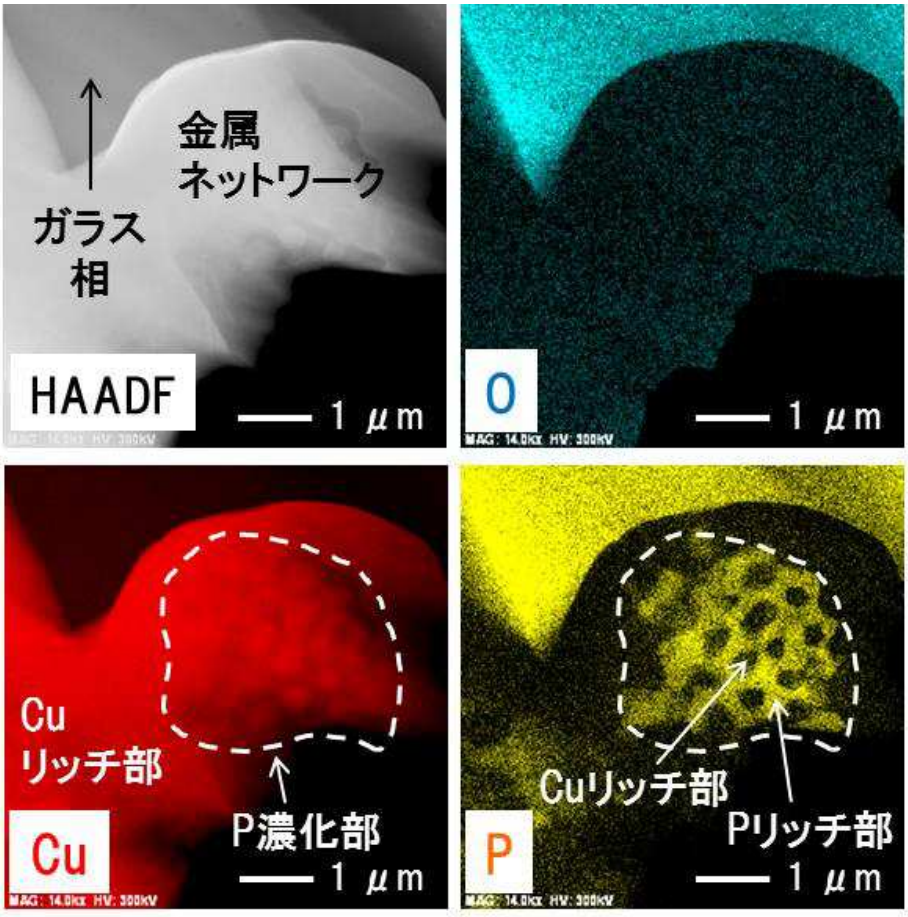


図 4.7　Cu-P 合金電極の HAADF-STEM 像及び EDX マッピング結果
（組成 A、焼成温度は 600 ℃）

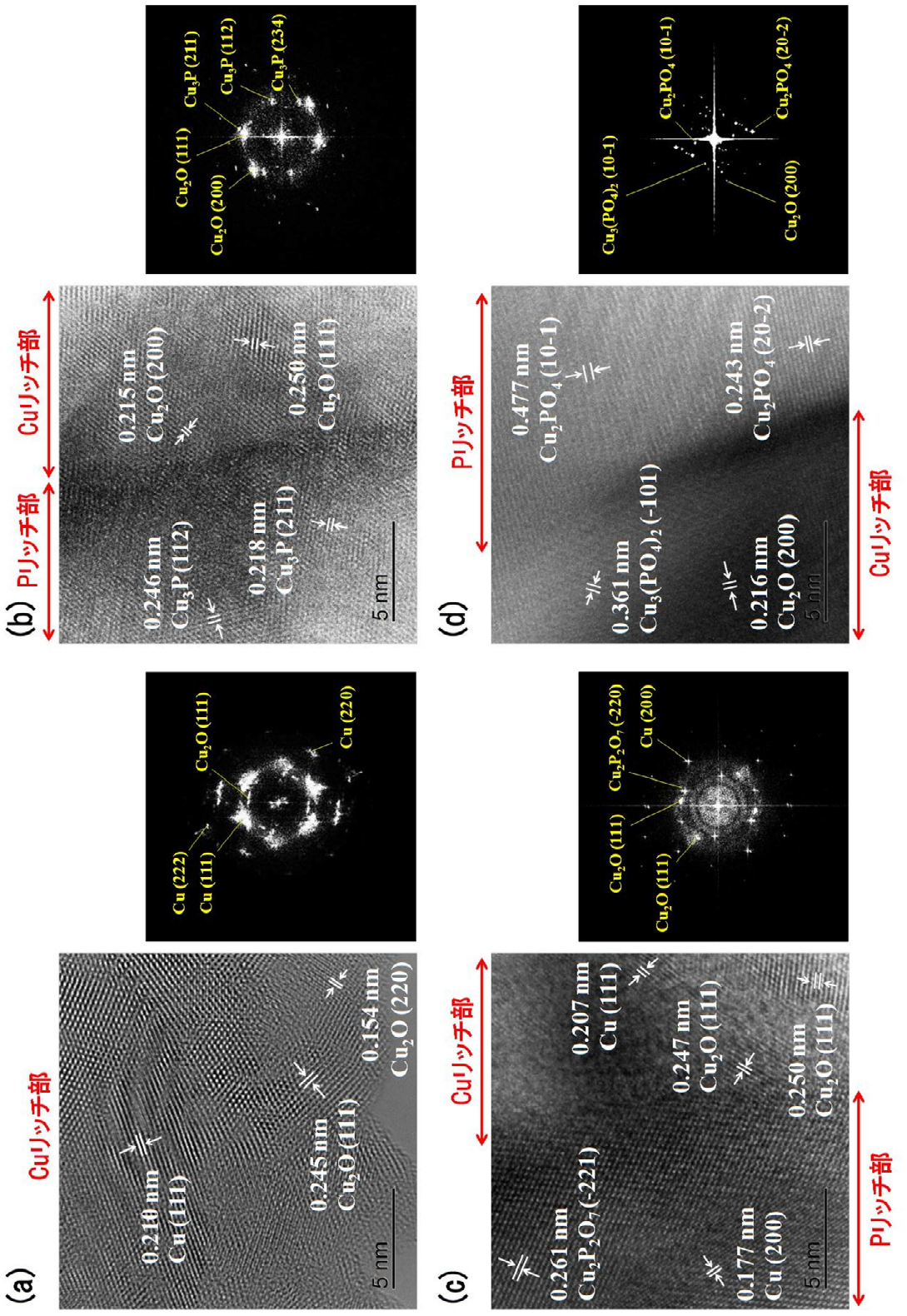


図 4.8　P 濃化部内の高分解能 TEM 像と FFT パターン
（組成 A、焼成温度は 600 ℃）

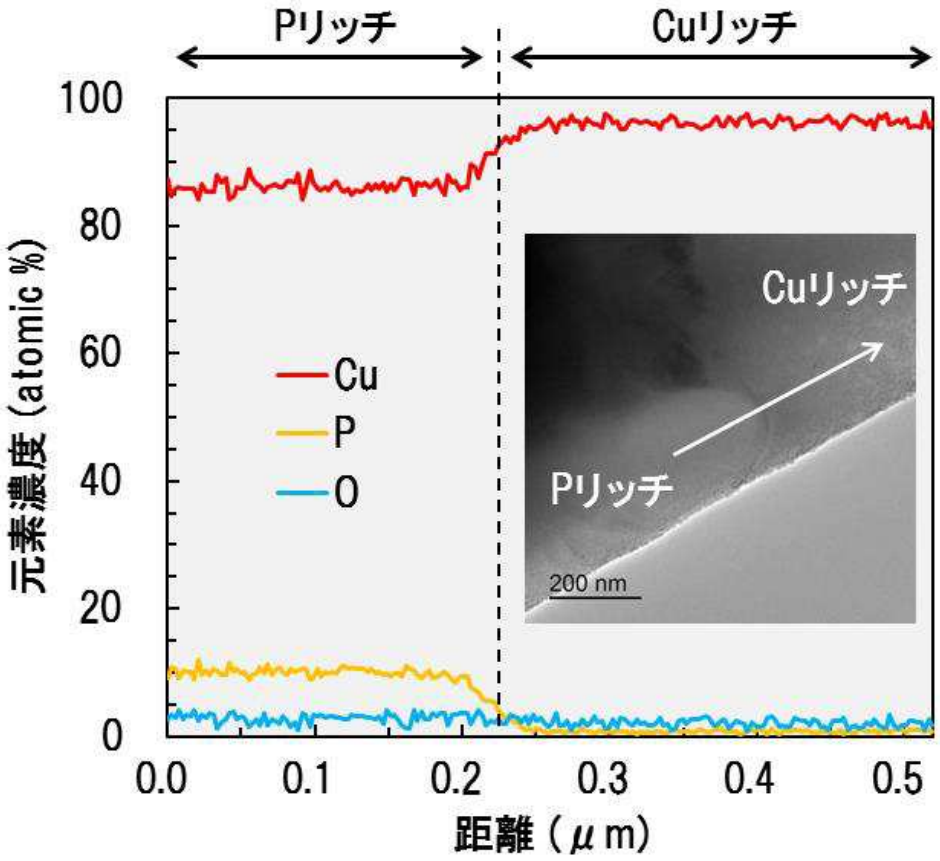


図 4.9　Cu-P 合金粒子の EDX ライン分析結果
（Cu リッチ部／P リッチ部界面）

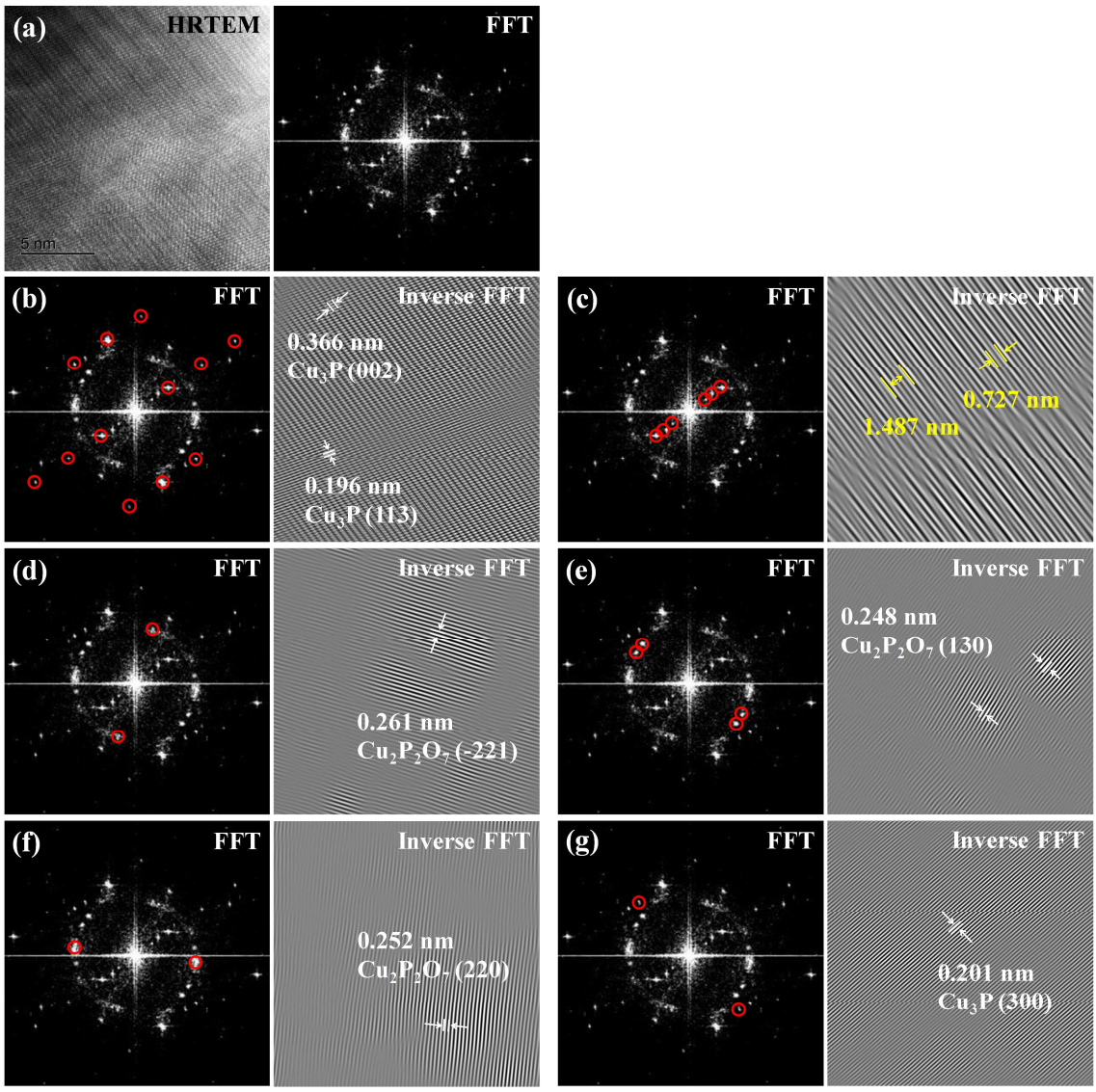


図 4.10　P リッチ部における周期的構造（1 箇所目）
(a) 高分解能 TEM 像、(b)～(g) FFT パターンの特定のスポットから得られた
逆フーリエ変換像（Inverse FFT パターン）

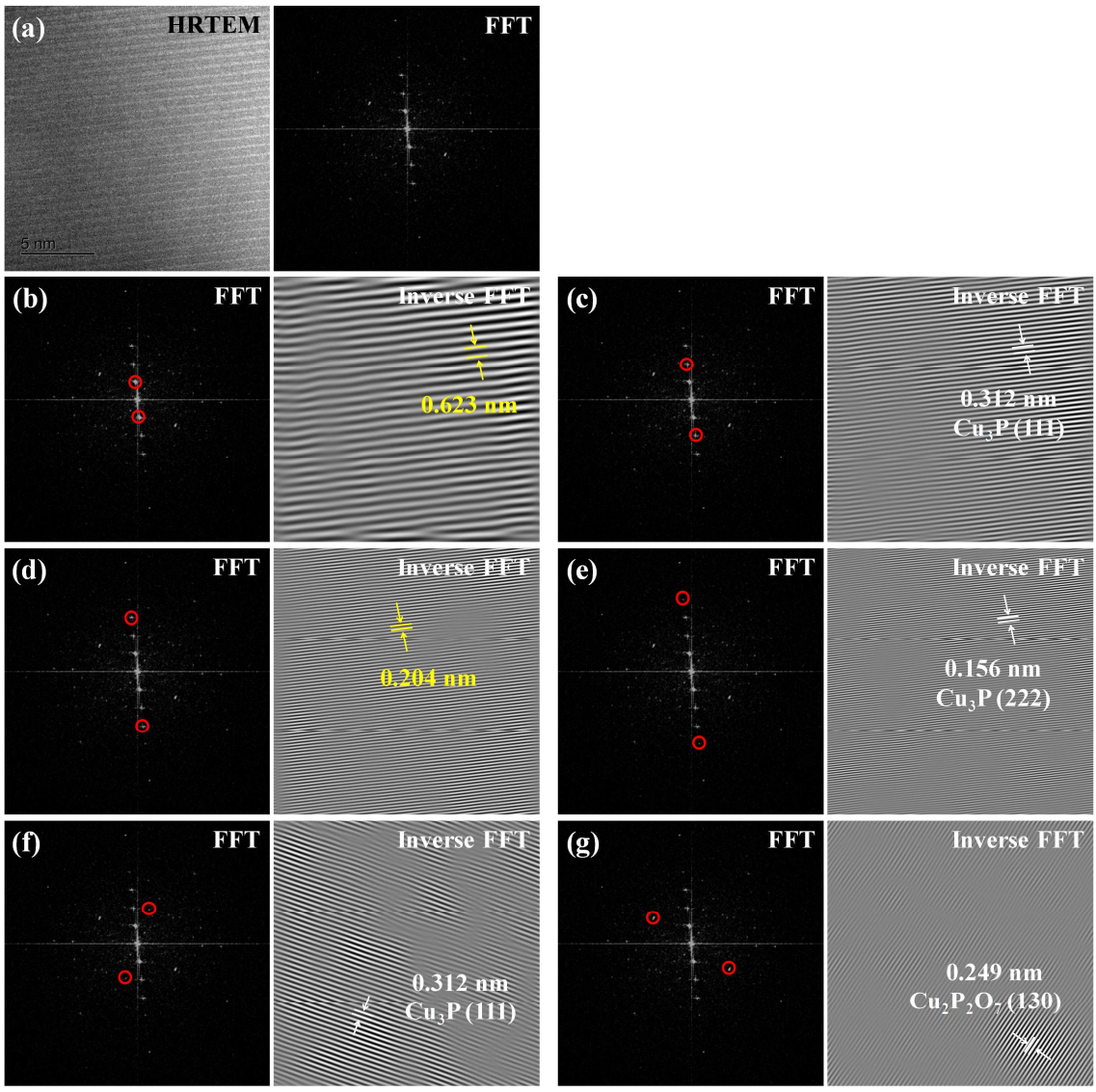


図 4.11　P リッチ部における周期的構造（2 箇所目）
(a) 高分解能 TEM 像、(b)～(g) FFT パターンの特定のスポットから得られた
逆フーリエ変換像（Inverse FFT パターン）

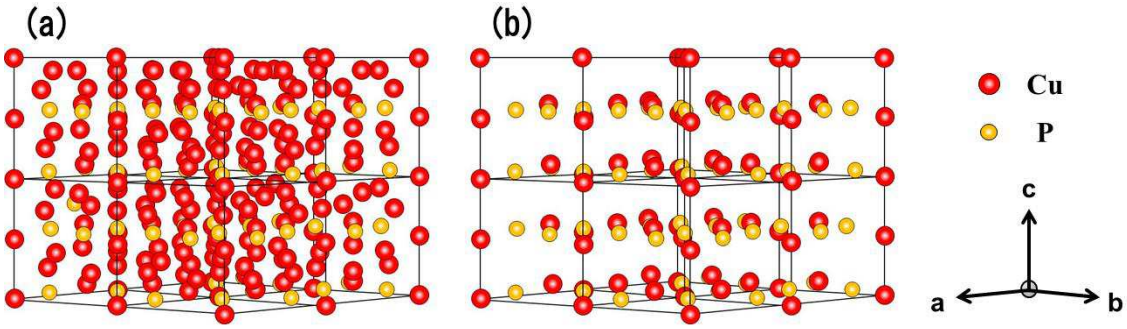


図 4.12　Cu_3P から構造空孔含有準安定相に遷移する際の提唱メカニズム
(a) Cu_3P、 (b) 6(c)サイトの Cu が完全に欠損した構造

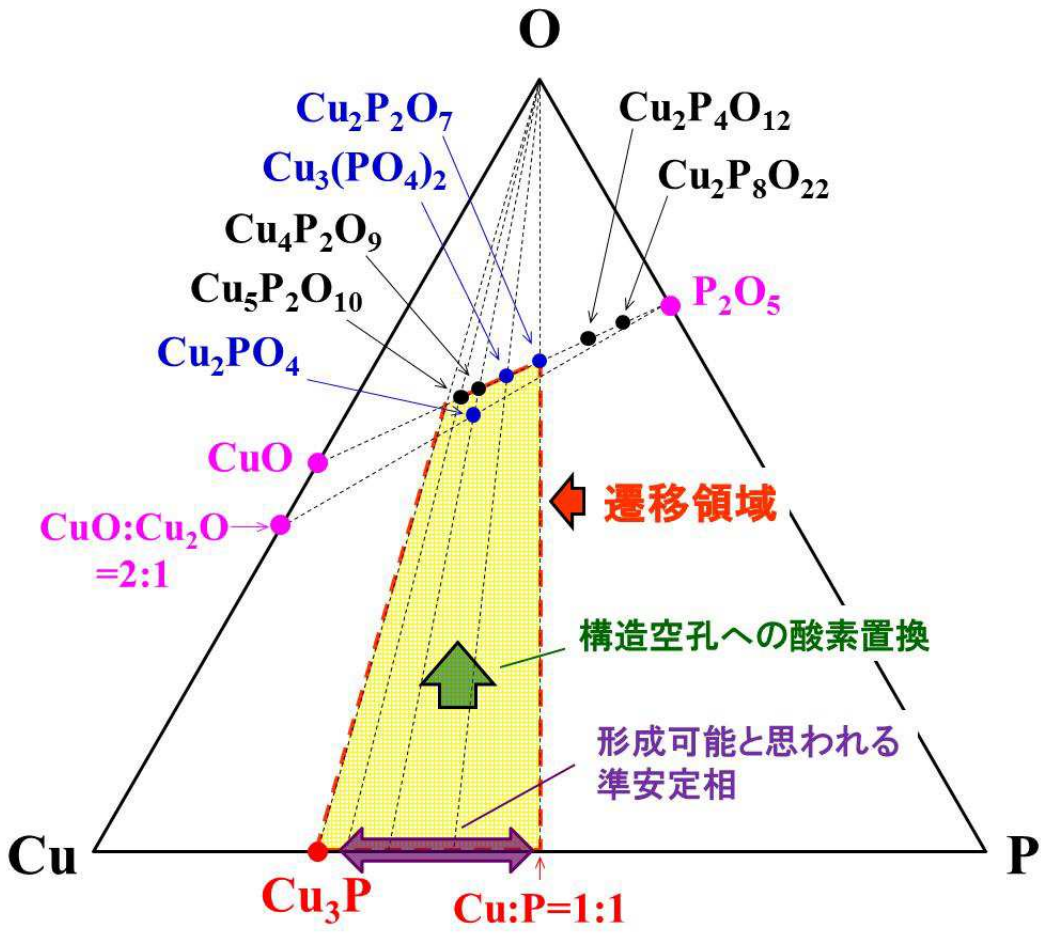


図 4.13　Cu-P-O 三元系状態図
（準安定相の形成及びリン酸銅化合物への遷移領域を記載）

表 4.2　各提唱反応式におけるギブス自由エネルギー変化
（4-1 式は Cu_2PO_4 を含むため、解析対象から外した）

	推定反応式	⊿G (kJ)			
		25 ℃	400 ℃	600 ℃	800 ℃
(4-1)	$Cu_2O + 3Cu_3P + 5O_2 \rightarrow Cu_2PO_4 + Cu_2P_2O_7 + 7Cu$	–	–	–	–
(4-2)	$2Cu_3P + 5Cu_2O \rightarrow P_2O_5 + 16Cu$	-332.63	-314.57	-312.48	-312.19
(4-3)	$5Cu_2O + 2P \rightarrow P_2O_5 + 10Cu$	-622.85	-583.67	-568.72	-555.30
(4-4)	$2Cu_2O + P_2O_5 \rightarrow Cu_2P_2O_7 + 2Cu$	-920.52	-913.98	-905.05	-893.43
(4-5)	$4Cu_3P + 7O_2 \rightarrow 2Cu_2P_2O_7 + 8Cu$	-2288.06	-2065.03	-1950.93	-1837.94
(4-6)	$2Cu_3P + 4O_2 \rightarrow Cu_3(PO_4)_2 + 3Cu$	-1597.58	-1153.84	-922.18	-691.59

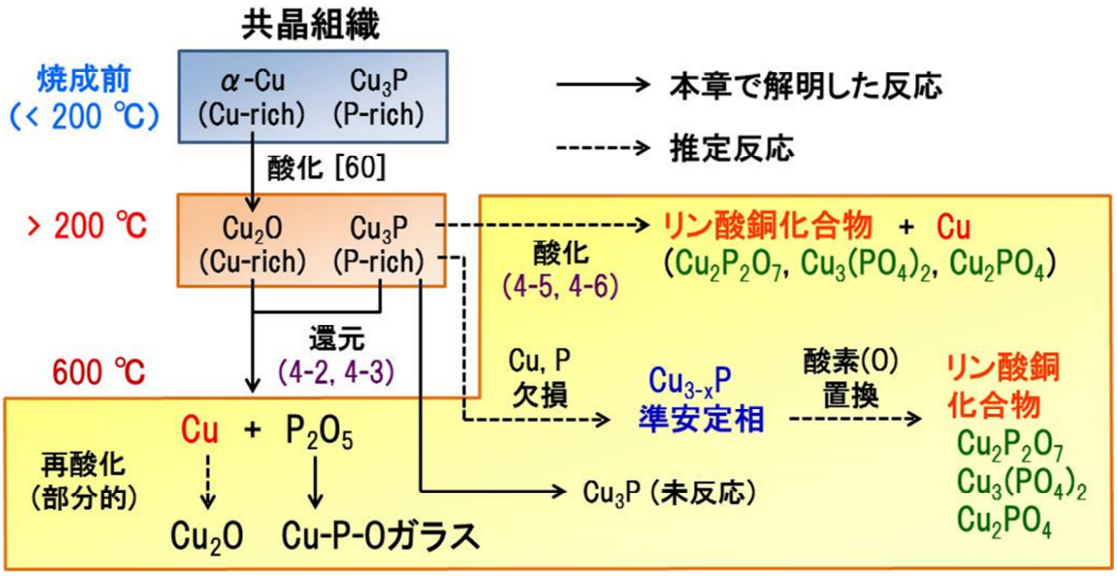


図 4.14　本章で提唱する Cu-P 合金電極の大気焼成における反応メカニズム

第５章　Cu-P 合金電極の低抵抗化に及ぼす Cu 粒子添加の効果

５．１　緒言

これまでの検討結果から、大気焼成して得られる Cu-P 合金電極の低抵抗化には以下の対策が有効であることが明らかになった。

① Cu-P 合金電極内 Cu 相の生成及びネットワーク化の促進
②　還元生成した Cu の Cu_2O への再酸化防止
③ 金属ネットワーク内の P 濃化部（P リッチ部）の低減

これらは、第３章でのガラス粒子配合量及び焼成温度を変えた Cu-P 合金電極の評価から明らかになったものである。特に③の効果については、P リッチ部の大部分が未反応の Cu_3P からなることが第４章から明らかになり、Cu_3P と Cu_2O との反応（前章 4-2 式）を促進することで、焼成中に Cu_3P の消費が進むものと考えられる。

ところで、焼成後電極内の未反応 Cu_3P を低減するには、原料として用いた Cu-P 合金の P 濃度を減らすことも、有効な手段として挙げられる。図 5.1 は、P 濃度が低い領域における Cu-P 二元系状態図と、各 P 濃度における合金の液相線温度を示したものである[61]。P が Cu に固溶しているα-Cu の領域を除いて、純 Cu から共晶点までの固相線は 714 ℃である。これまでの検討結果の内、例えば第３章で Cu-P 合金電極を形成した場合、焼成温度（焼成炉の設定温度）は 600 ℃から 660 ℃近傍であった。しかしながら、既報[60]及び第２章でも述べたように、Cu-P 合金電極の焼成時は、Cu 相に還元される（Cu_3P が酸化される）際に発熱を伴うため、電極自身の温度が固相線（714 ℃）を瞬時に上回ることが予想され、結果として組織中に Cu と Cu_3P の共晶組織からなる液相が析出し、電極内の金属粒子（あるいは還元生成した Cu）の焼結が進むものと考えられる。図 5.1 には、714 ℃における固相と液相の体積割合も示した。これまでに用いた Cu-P 合金粒子は、P 濃度が 6.7 wt%（12.8 at%）であり、てこの法則（Lever Rule）から求めた固相線での液相の体積割合は約 78 %である。合金中の P 濃度を低減すると、液相割合は減り、例えば P 濃度が 4.0 wt%（7.9 at%）の場合は約 63 %である。実際には、自己組織化した Cu-P-O ガラス相によっても Cu-P 合金電極の焼結は進行し易くなると考えられるが、合金内部の固相／液相割合だけに着目する場合には、P 濃度低減による液相割合の低減は、焼結の進行を妨げることが予想される。なお、Cu-P 合金の液相線温度に着目すると、この付近の組成では、合金中の P 濃度が 1 wt%変化するだけで、液相線温度が約 50 ℃変わる。このように、P 濃度が低い合金粒子を使用した場合、電極の液相を利用した焼結の観点で、Cu-P 合金電極の最適と思われる焼成温度を更に高くする必要があると考えられ、上で挙げた②の項目との両立が困難になると考えられる。

そこで、本章では、Cu-P 合金粒子の組成をこれまでから変更することなく、第二金属成分として純 Cu 粒子を添加し、金属粒子中の合計に対する Cu 粒子割合を変化することで、P 濃度を調整することとした。このとき、新たに添加した Cu 粒子が、Cu-P 合金電極の焼成雰囲気で酸化されることなく、Cu-P 合金の初晶及び共晶組織中の Cu と同様に電極中で Cu ネットワークを形成できれば、未反応 Cu_3P を低減でき、電極の低抵抗化につながると考えた。

５．２　実験方法

本章の実験には、前章と同様に、福田金属箔粉工業社製の Cu-P 粒子を用いた。合金組成は、Cu-6.7 wt%P（Cu-12.8 at%P）で、平均粒径は 5.0 μm であった。Cu-P 合金粒子の他に、Cu 粒子（福田金属箔粉工業社製、平均粒径は 3.0 μm）を用いた。金属粒子の合計に対する Cu 粒子の配合割合を、0, 5, 10, 25, 30, 40, 50 wt%の 7 水準とした。Cu 粒子の配合量が 0 wt%の組成は、前章までに作製した組成 A に相当する。添加したガラス粒子の組成、溶剤及び樹脂の組成、及び溶剤／樹脂割合は前章及び前々章と同じとした。また、Cu-P 合金電極ペースト中のガラス粒子の配合量を 2.1 wt%とし、前章の組成 A に相当する配合量に揃えた。作製した Cu-P 合金電極ペーストの組成を表 5.1 に示す。

Cu 粒子を添加した Cu-P 合金電極を作製する場合の、評価用基板の仕様、ペーストの印刷方法、及び焼成方法は前章と同じとした（表 2.3、表 2.4 及び表 3.2 参照）。

焼成して得られた Cu-P 合金電極の膜厚及び体積抵抗率を、第 2 章及び第 3 章と同様の方法で測定した。その後、Cu-P 合金電極の断面組織を、SEM（Miniscope TM-1000, 日立製作所製）を用いて観察した。焼成後の Cu-P 合金電極についての、SEM 観察、TEM 観察及び STEM-EDX 分析を行う場合は、前章と同様に試料を準備した。

次いで、Cu-P 合金電極中の Cu, Cu_2O 及び Cu_3P 結晶相の分布を調べるために、SEM（FE-SEM, JSM-7800F, 日本電子社製）搭載の EBSD 分析を行った。EBSD 分析には、第 3 章と同様に、断面試料作製装置を用いて加工したものを用いた。また、Cu-P 合金電極内の結晶相を調査するために、X 線回折分析（Smart Lab, Rigaku 社製）を行った。XRD 分析の条件は前章の Cu-P 合金粉末を評価したときと同じである（表 4.1 参照）。さらに、Cu 添加 Cu-P 合金電極の微細組織を解析するために、TITAN G2 60-300（FEI 社製）を用い TEM 観察及び STEM-EDX 分析を行った。

５．３　実験結果と考察

５．３．１　Cu 粒子配合割合が電極の体積抵抗率に及ぼす影響

Cu 粒子の配合割合を変えた Cu-P 合金電極の体積抵抗率を測定した結果を表 5.2 及び図 5.2 に示す。表 5.2 には、測定した体積抵抗率をすべて記載した。また、表中の赤字で示した体積抵抗率は、各組成において最も低かった点である。図 5.2 には、表 5.2 の結果の内、組成 A, Cu-10, 30, 50 wt%の結果をプロットした。Cu 粒子を添加していない組成 A では、620 ℃の焼成温度で体積抵抗率が最も低下したのに対し、Cu 粒子を 30 wt%まで添加した場合は、Cu 粒子の配合割合の増加に伴い、体積抵抗率の最小測定値が低下し、かつそのときの温度が高温側にシフトした。Cu-30 wt%組成を用いた場合の、680 ℃での 1.45×10^{-5} Ωcm の値は、これまでの検討の中で最も低い値である。Cu 粒子の配合割合が 40 wt%以上になると、体積抵抗率の最小値は再び上昇した。特に図 5.2 に示すように、Cu-50 wt%を用いた場合は、720 ℃以上の焼成温度で急激に増加し、電極が再酸化される様子が確認された。

５．３．２　Cu 粒子添加による電極内 Cu 相焼結促進効果

作製した Cu-P 合金電極の内、560 ℃から 760 ℃までの温度で焼成したものについて、断面組織を観察した。SEM 観察結果を図 5.3 にまとめて示す。なお図中では、焼成後の Cu-P 合金電極が Si 基板からはく離したもの及び体積抵抗率が高く測定不可能だったものについては組織観察を行っていない。各組成で最も体積抵抗率が低かった電極の組織（黄色マーカ部）に着目すると、金属粒子が焼結してできたネットワーク部と、Cu-P-O ガラス相から構成されている点は共通していた。なお、SEM の白黒コントラストからは、金属ネットワークを構成する原料粉末が、Cu-P 合金粒子と Cu 粒子のどちらに由来するのかを判断するのは困難である。焼成温度が 560 ℃から 600 ℃の間の付近において、Cu 粒子の配合割合の増加に伴い、金属粒子の焼結が進みづらくなる様子が見られた。このことは、Cu-P 合金粒子の割合が少なくなれば、Cu と Cu_3P の共晶組織からなる液相の析出量も減少し、高融点の Cu 粒子を含んだ焼結が起こりにくくなるためと考えられる。この他、Cu 粒子配合割合が 40～50 wt%と比較的多い組成を用い、高い温度で焼成した電極で、最表面に Cu_2O と思われる皮膜が部分的に形成されていた。これは、Cu 粒子の配合割合の増加が、高温領域での Cu-P 合金電極の再酸化を引き起こし易くなることを示しており、上述した体積抵抗率の挙動と一致している。

次いで、Cu-P 合金電極中の各結晶相の分布を調べるために EBSD 分析を行った。分析に用いた電極は、Cu-30 wt%添加系及び組成 A の 2 種類で、体積抵抗率が最も低かった焼成温度を含む数点で分析した。結果を図 5.4 及び図 5.5 に示す。各図において、

(a)～(e)は、それぞれ SEM 像、IPF マップ、結晶相のカラーマップ、各結晶相の結晶方位を示すカラーゲージ及び結晶相カラーである。

図 5.4 の Cu-30 wt%添加系において、560 ℃で焼成した場合に着目すると、電極中の金属粒子の焼結は進んでいなかった。また、特に結晶方位マップ及び結晶相のカラーマップ、から各金属粒子が Cu-P 合金と Cu のどちらかを区別することができた。すなわち、結晶相のカラーマップにおいて Cu（黄色）と Cu_3P（赤色）が混在している金属粒子が Cu-P 合金粒子と判断できる。それ以降の焼成温度では、第３章で示した結果と同様に、焼成後の電極中に非配向の Cu 結晶粒からなる金属ネットワークが形成されていた。結晶相カラーマップにおいて、未反応の Cu_3P を含んだ部分が Cu-P 合金由来であると考えられる。この未反応 Cu_3P 部の割合を比較すると、Cu 粒子を 30 wt%添加した組成は、図 5.5 の組成 A よりも明らかに少なく、金属ネットワーク内の Cu のみからなる焼結部の割合が増加したことが、Cu-P 合金電極の低抵抗化につながったものと考えられる。

５．３．３　Cu 粒子配合割合が結晶相に及ぼす影響

Cu 粒子を 30 wt%添加した Cu-P 合金電極における XRD 分析結果を図 5.6 に示す。図中には、参考として 600 ℃で焼成した組成 A の Cu-P 合金電極の分析結果も示した。焼結が進行していない 560 ℃焼成電極を除いては、XRD パターンは Cu 粒子を添加していない組成 A とほぼ同様である。560 ℃から 680 ℃の温度範囲で焼成した電極では、2θ=36.4 ° 付近に Cu_2O の明確なピークが見られたが、焼成温度が高くなるにつれピークが減少し、添加した Cu 粒子の一部が Cu_2O に酸化された後に、効果的に還元されたものと考えられる。得られた結果から、Cu の(111)面に由来する 2θ=43.3 ° のピーク及び Cu_3P の(300)面に由来する 2θ=44.9 ° のピークにおける積分強度をそれぞれ図 5.7 及び図 5.8 に示す。図 5.7 では、組成 A における Cu 相の積分強度が 620 ℃の焼成温度を境に減少したのに対し、Cu-30 wt%添加品では 720 ℃の焼成温度まで積分強度が増加する傾向が見られた。この傾向は図 5.4 及び図 5.5 で示した EBSD の結果と一致しており。Cu-P 合金電極の低抵抗化のためには Cu 相の生成とネットワーク化が必要であることを改めて示すものである。図 5.8 の結果からも、同じ温度で焼成した Cu-P 合金電極の Cu_3P 相のピーク強度が、組成 A よりも Cu-30 wt%添加系の方が小さく、低抵抗化を妨げると考えられる未反応 Cu_3P を効果的に低減できることが分かった。

５．３．４　Cu-P 合金電極の微細組織と Cu 粒子の耐酸化挙動

ここでは、Cu-P 合金電極の微細組織解析と通じて、Cu 粒子を添加する効果、特に添加した Cu 粒子が大気中で酸化されず金属ネットワークを形成する機構について考察する。まず、Cu 粒子を 30 wt%添加した Cu-P 合金電極（焼成温度は 600 ℃）の、微小領域における HAADF-STEM 像及び EDX マッピング結果を図 5.9 から図 5.11 に示す。各図はいずれも、P 濃化部を含む粒子状の金属部と、そうでない金属部を含んでいる。ここでは、前者を Cu-P 合金粒子由来の組織、後者を Cu 粒子由来の組織と推定し、それぞれ A 部及び B 部と呼ぶことにする。またこれらの周りには、Cu-P-O ガラス相と思われる組織が形成されており、例えば、前章の図 4.7 に示したような組織と類似していた。

次に、A 部及び B 部の金属部と、ガラス相界面における TEM 像、高分解能 TEM 像及び同一箇所における FFT, Inverse-FFT パターンを図 5.12 から図 5.14 に示す。図 5.12 の①-1 部、①-2 部及び図 5.14 の③-2 部は、A 部（Cu-P 合金粒子由来と思われる金属部）と Cu-P-O ガラス相の界面付近の組織であり、高分解能 TEM 像及び Inverse-FFT パターンからは、Cu-P-O ガラス相がほぼアモルファス化している様子が確認された。一方で、図 5.12 の①-3 部、図 5.13 の②-1 部及び図 5.14 の③-1 部に示したような、B 部（Cu 粒子と思われる金属部）に接している Cu-P-O ガラス相は結晶化が進んでおり、$Cu_3(PO_4)_2$ 及び Cu_2PO_4 の明確な格子縞が確認された。

また、図 5.12 で観察した分析箇所①の上記界面部に着目し、EDX ライン分析を行った結果を図 5.15 に示す。A 部に接しているガラス相の Cu:P:O 元素比は、およそ 30:30:40 (at%)であった。これに対し、B 部に接しているガラス相の元素比はおよそ 30:15:55 (at%)であった。ガラス相の元素濃度は、A 部界面よりも B 部界面の方が明らかに均一で、特定の結晶相が析出していることが予想される。図 5.12 の①-3 部は $Cu_3(PO_4)_2$ の析出が示唆されているが、金属部（B 部）との界面からやや離れたところで観察したものである。図 5.15 で測定した界面部では、Cu:P:O 元素比から、Cu_2PO_4 が析出している可能性もある。

次に、図 5.15 内の A 部側と B 部側の Cu:P:O 元素比を比較する。一般にリン酸塩ガラスは多くの遷移金属イオンを取り込むことができ、CuO: P_2O_5 比で表現したリン酸塩ガラスでは、CuO は 50 mol%の範囲までガラス化でき[162, 163]、この場合の Cu:P:O 元素比は、およそ 11:22:67 (at%)である。上記 EDX 分析から求められた Cu:P:O 比と比較すると、A 部及び B 部のいずれの界面でも、P 及び O の濃度が低下していることが分かる。また、P 濃度だけを比較すると、B 部界面の方がより濃度が低かった。この理由として、以下のように考えられる。

リン酸塩ガラスはリンの二重結合酸素を持ち化学耐久性が低く、Cu-P-O ガラス相から P_2O_5 相が揮発分離する傾向にあることを第 3 章で述べた。このとき、Cu-P 合金粒子の大気焼成時に生成した Cu-P-O ガラス相が、Cu-P 合金粒子自身あるいは Cu 粒子表

面を覆った場合、そこから揮発した高濃度 P 蒸気が金属粒子表面の酸化物皮膜を除去するフラックスとして作用することで[151]、結果として Cu-P-O ガラス相から P が消費されていくと考えられる。P と酸化銅（Cu_2O）の直接の反応は、前章の 4-3 式に示されている。特に本章で作製した Cu-P 合金電極では、Cu 粒子は自己還元できず、Cu-P-合金粒子の還元反応が始まるまでの間に表面の一部が酸化されると考えられるため、自身の内部に P リッチ相を持つ Cu-P 合金粒子よりも表面酸化皮膜の除去に消費される P の量が多くなると考えられる。

$$5Cu_2O + 2P \rightarrow P_2O_5 + 10Cu \quad \cdots (4-3)$$

なお、P_2O_5 が高濃度に存在する場合は、Cu_2O と以下の 5-1 式に示す反応が起こることが報告されている [151]。

$$3Cu_2O + P_2O_5 \rightarrow 2Cu_3PO_4 \quad \cdots (5-1)$$

さらに Tylecote は、5-1 式で生じた Cu_3PO_4 が冷却時に 5-2 式に示す反応によって $Cu_3(PO_4)_2$ と Cu を生成することを報告している[164]。

$$3Cu_3PO_4 \rightarrow Cu_3(PO_4)_2 + 3Cu \quad \cdots (5-2)$$

以上のことから、Cu-P 合金又は Cu の金属粒子表面に生成した酸化皮膜は、P 単独もしくは P_2O_5 によって還元されると考えられる。図 5.12 及び図 5.14-で観察された $Cu_3(PO_4)_2$ が 5-1 式及び 5-2 式の反応によって生じたものかについては今後詳細な検討が必要であるが、図 5.13 では、Cu_2PO_4 の存在も示唆されているため、初めに生成した Cu-P-O ガラス相から P 及び P_2O_5 が併せて消費されることで、特定の Cu:P:O 元素比になったときに、上述した $Cu_3(PO_4)_2$ や Cu_2PO_4 などのリン酸銅化合物が優先的に生成する可能性もあると考えた。

５．４　結言

本章では、Cu-P 合金電極の更なる低抵抗化を目的に、第二金属成分として純 Cu 粒子を添加し、金属粒子中の P 濃度の調整を試みた。焼成後の電極の評価を行い、以下の結論を得た。

（１） Cu 粒子を添加した Cu-P 合金電極の体積抵抗率を測定した結果、Cu を 30 wt%添加した組成では、680 ℃の焼成温度で最も低い 1.45×10^{-5} Ωcm を示し、Cu 粒子を用いない場合（組成 A）に比べ更に低抵抗化を達成した。Cu 粒子配合割合が 40 wt%を超えると、Cu-P 合金電極の体積抵抗率低下効果が低下した。

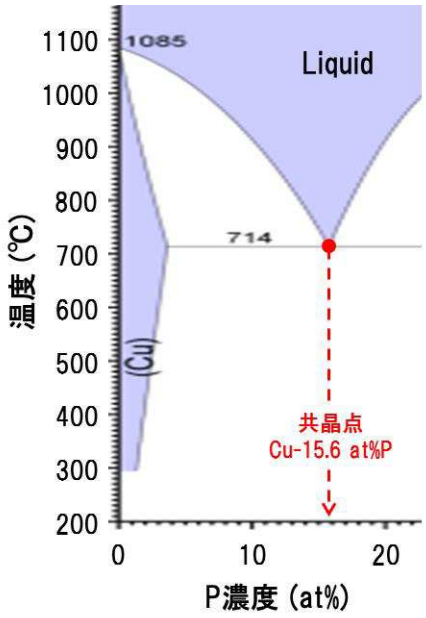
（２） Cu 粒子を添加した電極の断面組織は、Cu 粒子を添加しない場合とほぼ同様であり、金属粒子からなるネットワーク部と Cu-P-O ガラス相から構成されていることが分かった。EBSD 分析の結果、Cu 粒子を添加することで電極内の Cu ネットワーク部が増大すると共に、未反応 Cu_3P 部の割合が低下した。

（３） Cu 粒子を 30 wt%配合した Cu-P 合金電極の XRD 分析結果から、560 ℃から 680 ℃の温度範囲で焼成した場合に Cu_2O が残存していたが、以降の焼成温度では Cu_2O ピーク強度が減少し､電極内の Cu_2O が焼成中に効果的に還元されることが分かった。

（４） TEM 観察の結果、Cu-P 合金粒子由来と思われる金属部近傍の Cu-P-O ガラス相はアモルファス化が進んでいるのに対し、Cu 粒子由来と思われる金属部近傍には、$Cu_3(PO_4)_2$ 及び Cu_2PO_4 の結晶相が観察された。

（５） 添加した Cu 粒子が大気焼成下で耐酸化性を示した機構として、Cu-P 合金の大気焼成で生じた Cu-P-O ガラスが Cu 粒子を覆い、ここから揮発した高濃度 P 蒸気が表面酸化皮膜(Cu_2O)と直接反応したか、P_2O_5 と Cu_2O の反応を経て、冷却時に Cu とリン酸銅化合物を生成したものと推定した。

前章までの結果をもとに、Cu-P 合金電極内の P リッチ部（未反応 Cu_3P 相）を減らす目的で、Cu 粒子を添加することで、ある程度の配合割合までは、Cu-P 合金電極の低抵抗化に寄与することが分かった。また、金属粒子を覆うガラス相の結晶化挙動などの違いが明らかになった。次章では、第２章で課題として挙げた Cu-Si 反応相を抑制するため、Cu 以外の金属粒子を配合した場合の相互拡散抑制効果を検討する。



P濃度 (wt%)	P濃度 (at%)	液相線温度 (℃)	714 ℃での固相:液相 割合 (Vol%)	備考
0.0	0.0	1084	—	純Cu
1.0	2.0	1059	—	—
2.0	4.0	1029	43.2 : 56.8	—
3.0	6.0	992	40.5 : 59.5	—
4.0	7.9	950	37.2 : 62.8	—
5.0	9.7	900	32.8 : 67.2	—
6.0	11.6	853	26.1 : 73.9	—
6.7	12.8	814	21.6 : 78.4	本章で使用
7.0	13.4	797	18.6 : 81.4	—
8.0	15.1	741	5.9 : 94.1	—
8.3	15.6	714	0 : 100	共晶点

図 5.1　低リン濃度領域の Cu-P 二元系状態図とリン濃度と
合金の融点及び固体：液体割合の関係[61]

表 5.1　Cu-P 合金電極ペーストの組成
(組成 A の Cu-P 合金粒子を Cu 粒子で置換)

材料	配合割合 (wt%) 組成A	Cu-5 wt%	Cu-10 wt%	Cu-25 wt%
Cu-P合金粒子	87.2	78.5	69.8	65.4
Cu粒子	0.0	8.7	17.4	21.8
B_2O_3-Bi_2O_3-SiO_2系ガラス粒子	2.1	2.1	2.1	2.1
テルピネオール	10.3	10.3	10.3	10.3
エチルセルロース	0.3	0.3	0.3	0.3

材料	配合割合 (wt%) Cu-30 wt%	Cu-40 wt%	Cu-50 wt%
Cu-P合金粒子	61.1	52.3	43.6
Cu粒子	26.2	34.9	43.6
B_2O_3-Bi_2O_3-SiO_2系ガラス粒子	2.1	2.1	2.1
テルピネオール	10.3	10.3	10.3
エチルセルロース	0.3	0.3	0.3

表 5.2　Cu 添加 Cu-P 合金電極の体積抵抗率測定結果
（全サンプル）

焼成温度 (℃)	電極の体積抵抗率（Ω cm）						
	組成A	Cu-5wt%	Cu-10wt%	Cu-25wt%	Cu-30wt%	Cu-40wt%	Cu-50wt%
560	5.37×10^{-5}	5.68×10^{-5}	7.58×10^{-4}	1.69×10^{-3}	4.62×10^{2}	4.71×10^{3}	2.93×10^{3}
580	3.72×10^{-5}	3.82×10^{-5}	4.63×10^{-5}	3.78×10^{-5}	1.36×10^{-4}	1.26×10^{2}	5.62×10^{3}
600	2.65×10^{-5}	2.72×10^{-5}	3.26×10^{-5}	3.33×10^{-5}	3.94×10^{-5}	1.94×10^{-4}	−
620	2.31×10^{-5}	2.24×10^{-5}	2.61×10^{-5}	2.61×10^{-5}	2.61×10^{-5}	4.32×10^{-5}	1.20×10^{-4}
640	2.77×10^{-5}	2.16×10^{-5}	1.87×10^{-5}	2.31×10^{-5}	2.10×10^{-5}	2.19×10^{-5}	7.25×10^{-5}
660	3.91×10^{-5}	2.70×10^{-5}	1.80×10^{-5}	1.76×10^{-5}	1.72×10^{-5}	1.83×10^{-5}	3.49×10^{-5}
680	4.36×10^{-5}	−	2.20×10^{-5}	1.86×10^{-5}	1.45×10^{-5}	1.87×10^{-5}	3.00×10^{-5}
700	−	−	2.49×10^{-5}	1.84×10^{-5}	1.57×10^{-5}	6.99×10^{-5}	3.23×10^{-5}
720	−	−	2.85×10^{-5}	2.01×10^{-5}	1.57×10^{-5}	−	−
740	−	−	−	2.13×10^{-5}	1.68×10^{-5}	−	−
760	−	−	−	−	1.91×10^{-5}	−	−

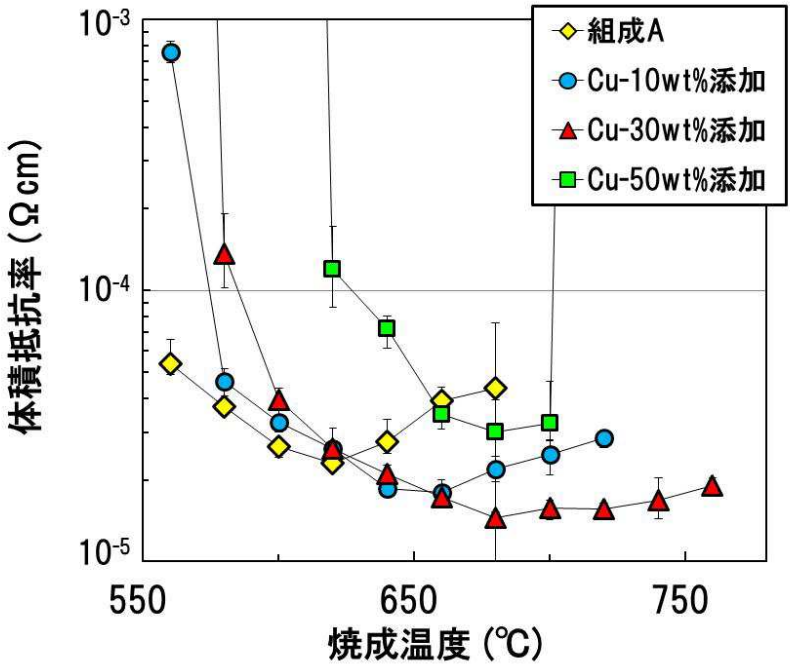


図 5.2　Cu 添加 Cu-P 合金電極の体積抵抗率測定結果
（組成 A 及び Cu-10, 30, 50wt%添加系の抜粋）

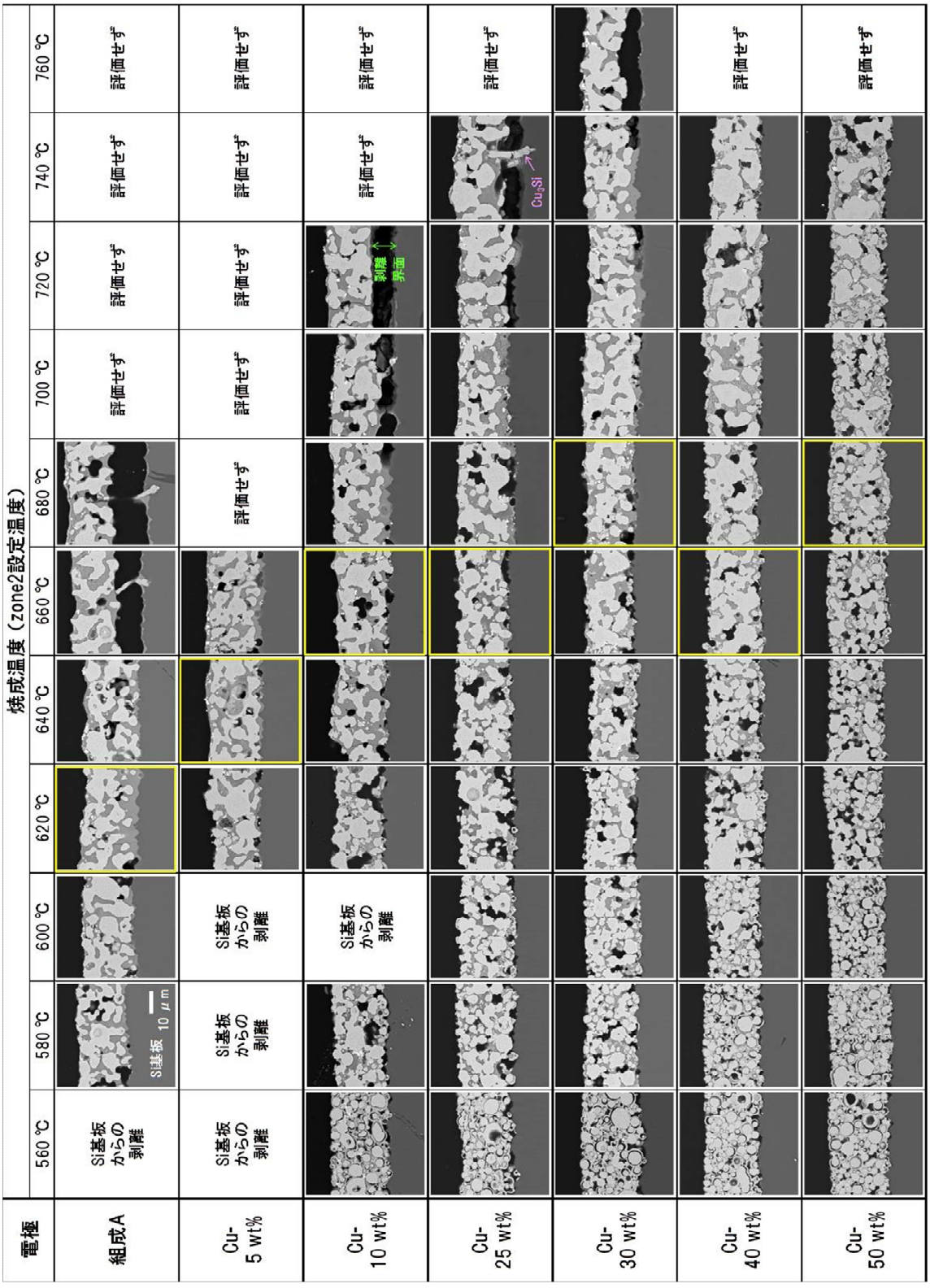


図 5.3　Cu 添加 Cu-P 合金電極の断面 SEM 像（焼成温度は 560 ℃～760 ℃）
黄色マーカ部は、各組成で最も体積抵抗率が低下した電極の組織

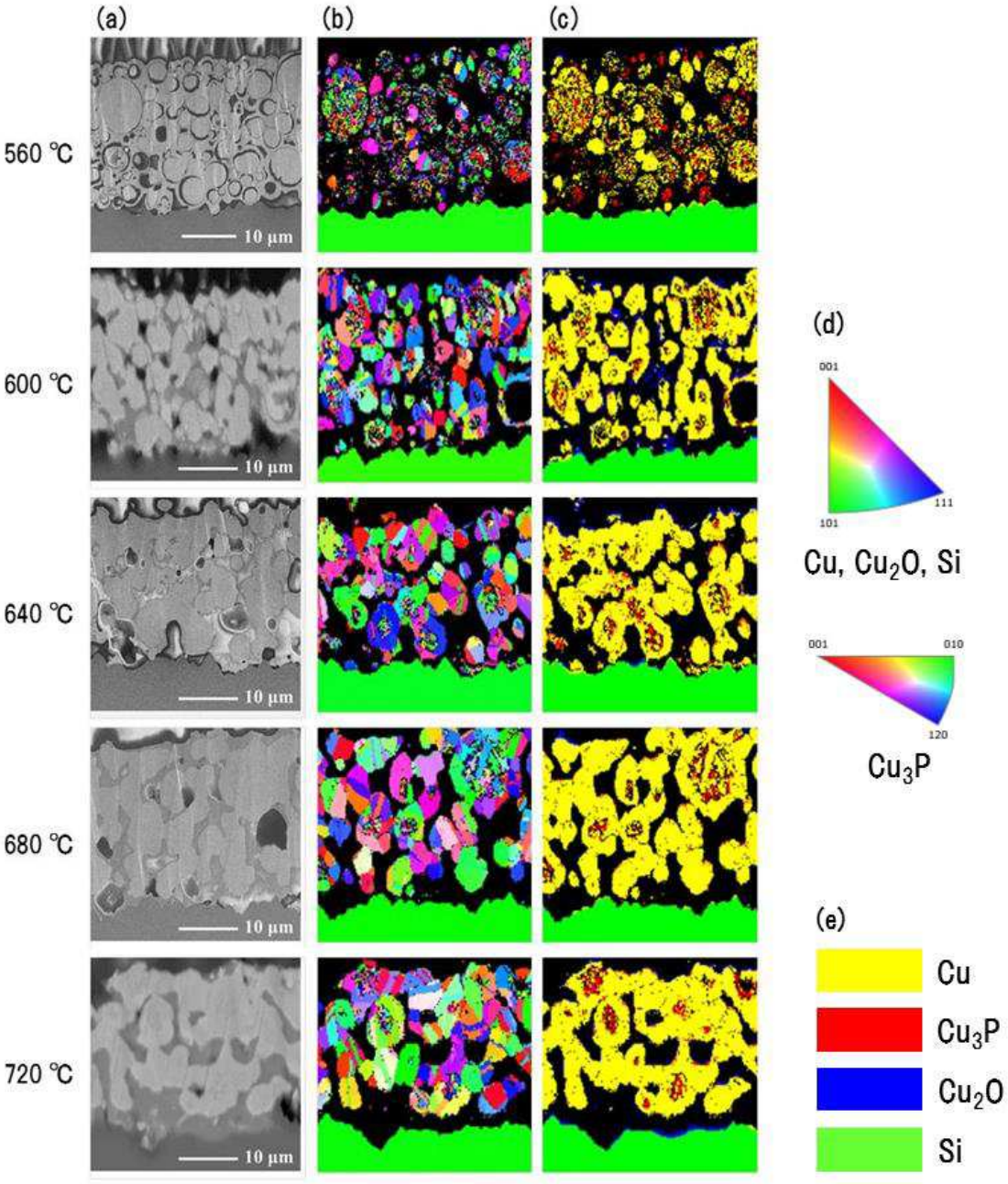


図 5.4　EBSD 分析による Cu-P 合金電極中の Cu, Cu_2O, Cu_3P の
結晶方位マップと結晶相のカラーマップ（電極組成は Cu-30 wt%添加系）

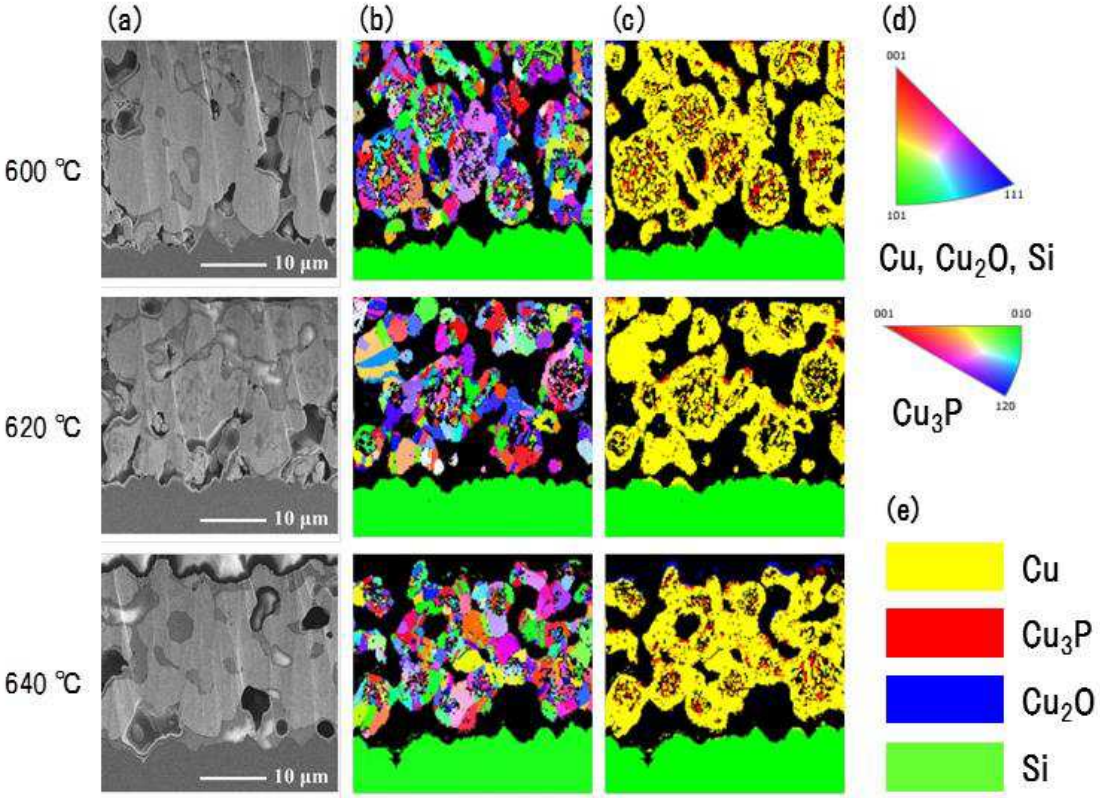


図 5.5　EBSD 分析による Cu-P 合金電極中の Cu, Cu_2O, Cu_3P の
結晶方位マップと結晶相のカラーマップ（電極組成は組成 A）

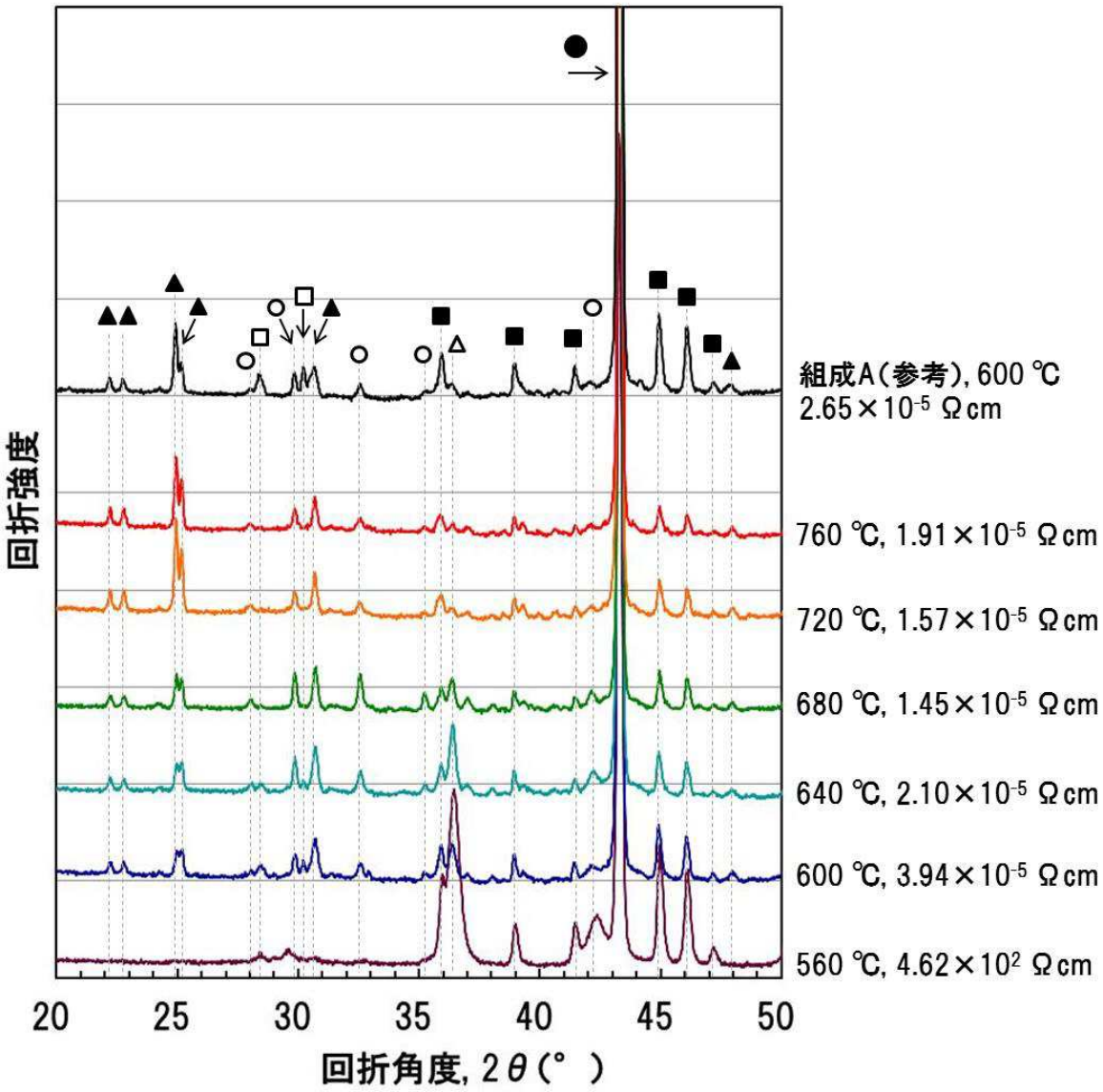


図 5.6　組成 A 及び Cu 添加 Cu-P 合金電極（30 w%添加系）の XRD 分析結果

●：Cu、■：Cu_3P、▲：$BiPO_4$、○：Cu_2PO_4、□：$Cu_2P_2O_7$、△：Cu_2O

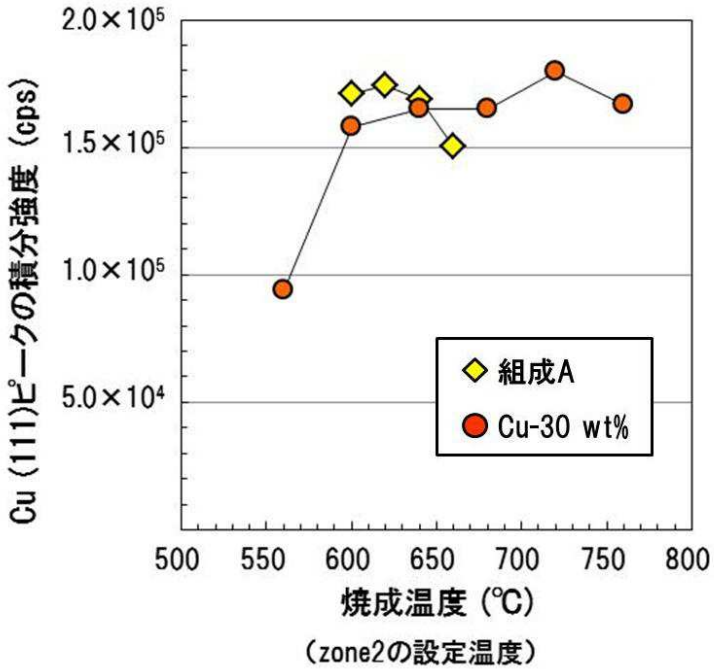


図 5.7　Cu (111)面（回折角度 2θ=43.3 °）のピークの積分強度
組成 A と Cu-30 wt%添加系の比較

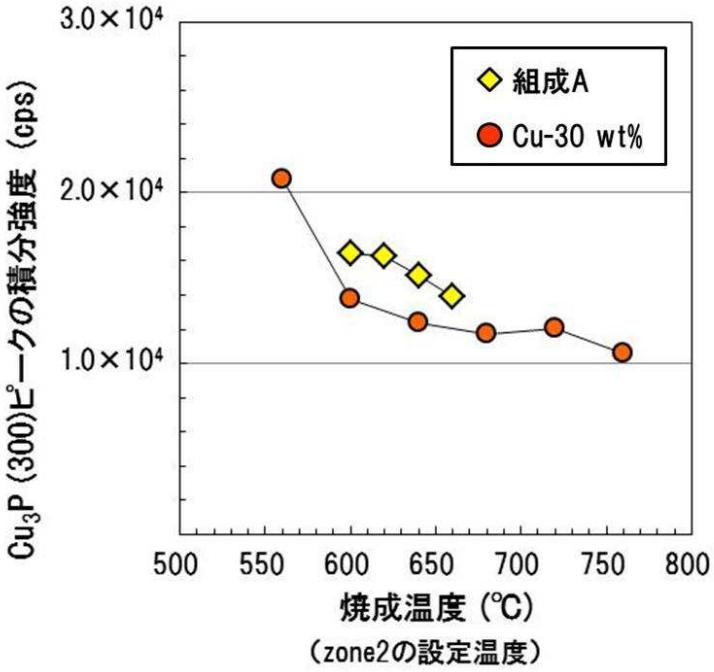


図 5.8　Cu_3P (300)面（回折角度 2θ=44.9 °）のピークの積分強度
組成 A と Cu-30 wt%添加系の比較

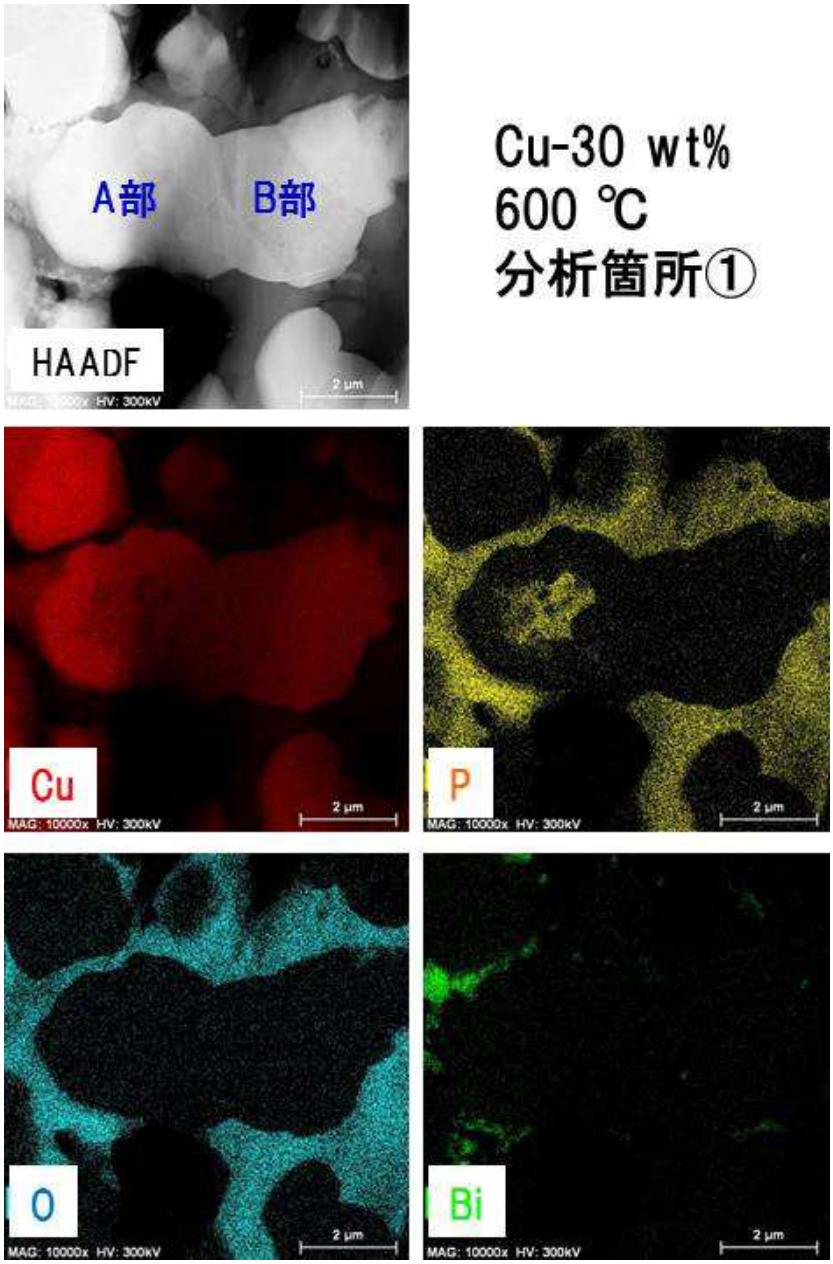


図 5.9　Cu 添加 Cu-P 合金電極の HAADF-STEM 像及び EDX マッピング結果
（Cu-30 wt%添加系、焼成温度は 600 ℃、分析箇所①）

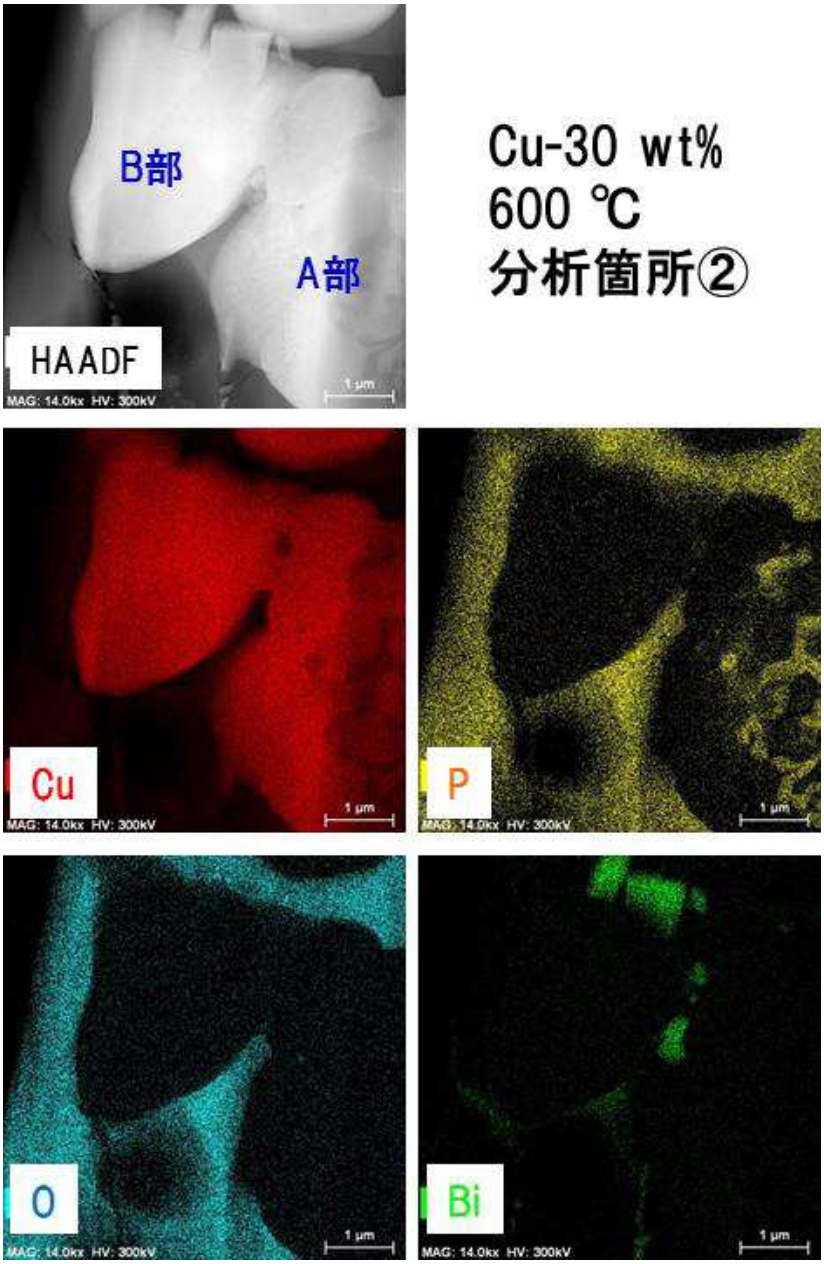


図 5.10　Cu 添加 Cu-P 合金電極の HAADF-STEM 像及び EDX マッピング結果
（Cu-30 wt%添加系、焼成温度は 600 ℃、分析箇所②）

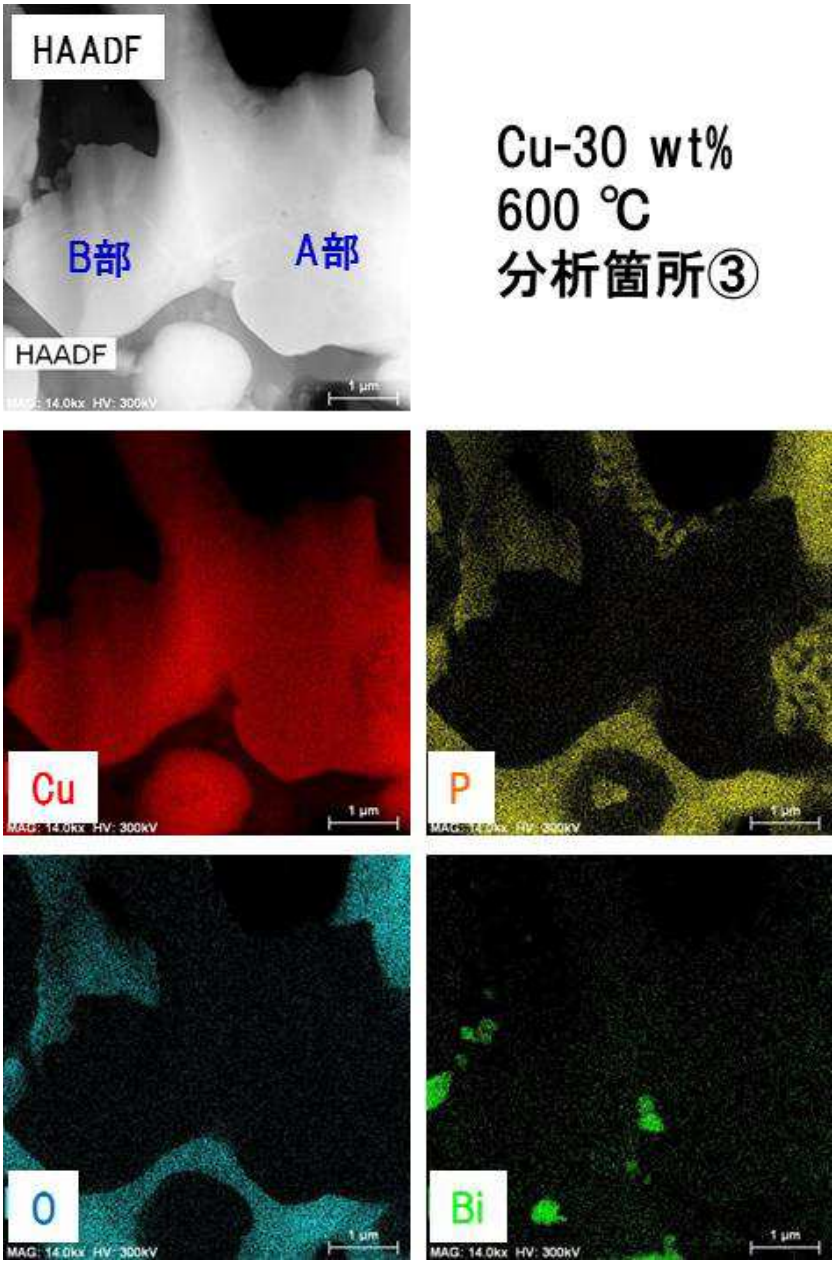


図 5.11　Cu 添加 Cu-P 合金電極の HAADF-STEM 像及び EDX マッピング結果
（Cu-30 wt%添加系、焼成温度は 600 ℃、分析箇所③）

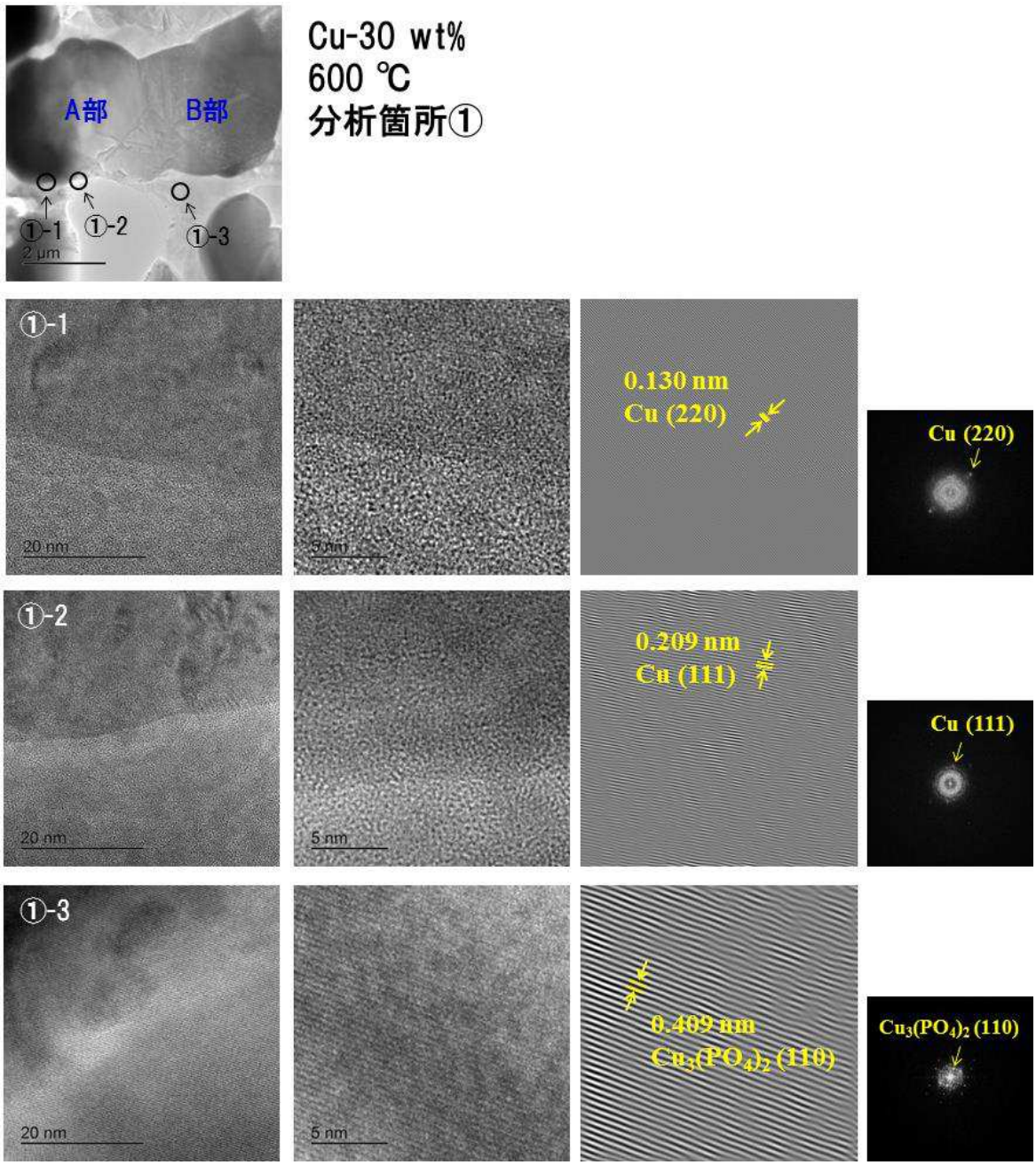


図 5.12　Cu-30 wt%添加系、焼成温度は 600 ℃、分析箇所①における断面 TEM 像、高分解能 TEM 像及び FFT パターンの特定のスポットから得られた逆フーリエ変換像（Inverse FFT パターン）

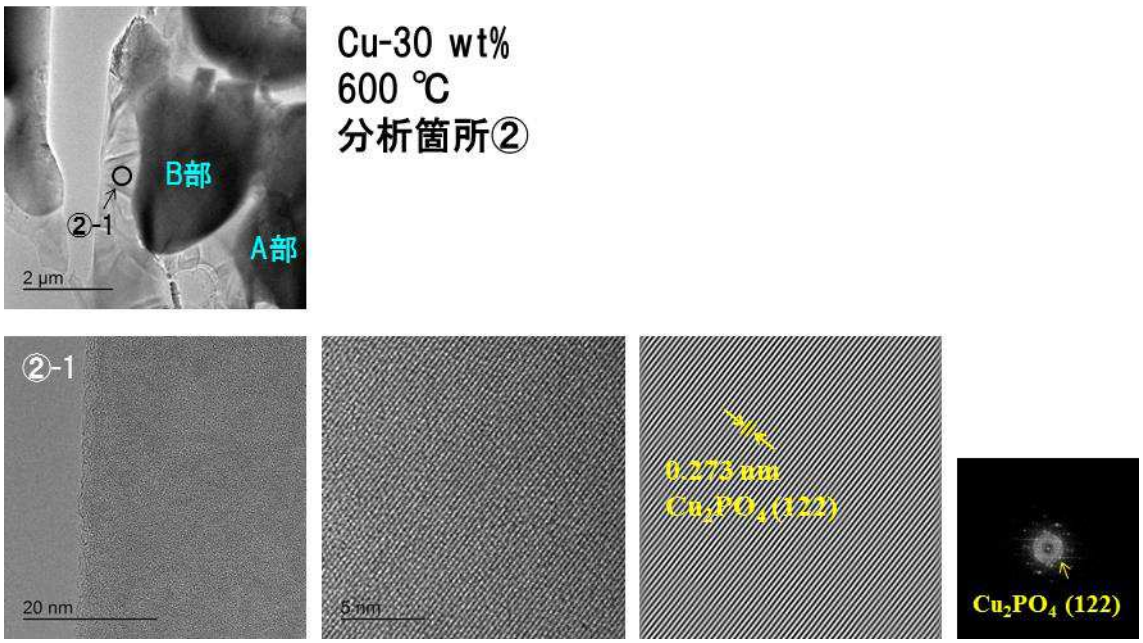


図 5.13　Cu-30 wt%添加系、焼成温度は 600 ℃、分析箇所②における断面 TEM 像、高分解能 TEM 像及び FFT パターンの特定のスポットから得られた逆フーリエ変換像（Inverse FFT パターン）

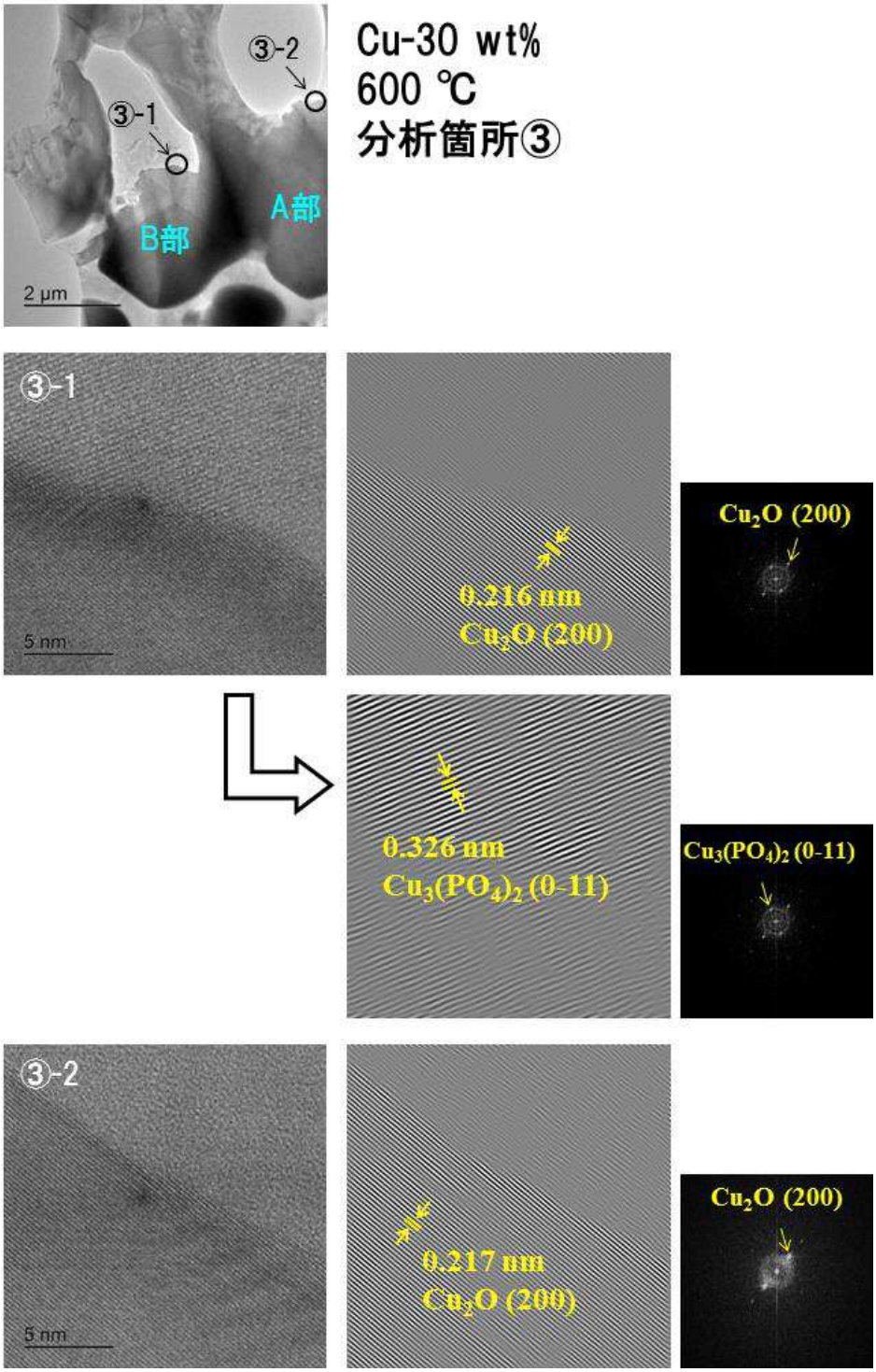


図 5.14　Cu-30 wt%添加系、焼成温度は 600 ℃、分析箇所③における断面 TEM 像、高分解能 TEM 像及び FFT パターンの特定のスポットから得られた逆フーリエ変換像（Inverse FFT パターン）

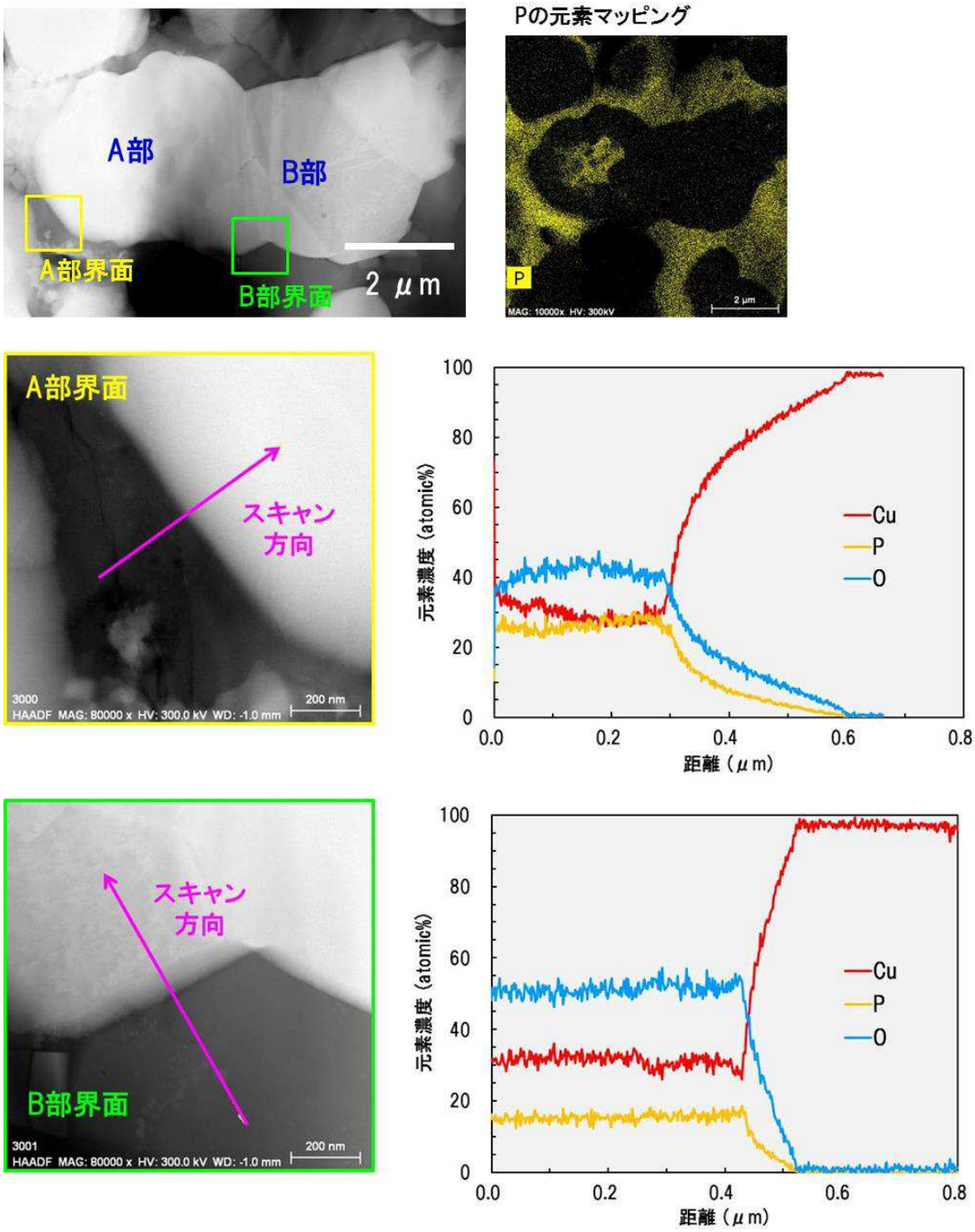


図 5.15　分析箇所①の A, B 部の EDX ライン分析結果
（金属ネットワーク／ガラス相界面）

第６章　Cu-P 合金電極の Si 拡散抑制挙動に及ぼす Sn 粒子添加の効果

６．１　緒言

第３章から第５章に渡って、Cu-P 合金電極の低抵抗化を目的とした検討を進めてきた。体積抵抗率の最小値は、前章で Cu 粒子を添加した場合の 1.45×10^{-5} Ωcm であり、太陽電池用に用いられる現行の Ag 電極に比べ約 10 倍と高いものの、大気焼成で Cu の還元を伴う電極形成機構を把握し、更なる低抵抗化のための課題を抽出することができた。

第１章で述べたように、太陽電池用途として Cu 系電極を用いる場合の課題は、大気焼成対応（Cu の酸化抑制）の他に、Cu の Si 基板への拡散抑制が本質的に必要である。このことは、第２章で Cu-P 合金電極を、SiN_X を成膜していない Si 基板上に形成した際にも明らかになっており、その際は Ag_2O-P_2O_5 系ガラス層を用いて Cu-Si 反応相の形成を暫定的に抑制した。200 ℃以下、あるいは低酸素濃度雰囲気での焼成プロセスを用いる場合や、めっき法を用いて Cu 系の電極を形成する際にも、Cu と Si の相互拡散を防止する対策は必要であることも第１章で述べた。しかしながら、相互拡散を抑制するバリア層は、いずれも Cu 電極を搭載する前に、かつ独立した工程で形成されるため、プロセスの煩雑化は避けられず、高価な Ag を安価な Cu に置き換えるコスト上のメリットを受ける観点では推奨されない。

そこで本研究では、Cu 合金電極を適用する場合でも、上記バリア層の形成を予備的に形成するのではなく、同一のペーストの焼成のみで実現できることを目的に、これまでの Cu-P 合金粒子をベースに、Cu 以外の金属粒子を添加することとした。本章では、新たに添加する金属として錫（Sn）を選定した。その理由として、Cu と Sn が反応拡散し易いことが挙げられる。図 6.1 の Cu-Sn 二元系状態図[165]に示すように、Cu と Sn は多くの種類の金属間化合物を形成する。特に、Sn ベースのはんだと Cu 基板の接合界面には、はんだ側に Cu_6Sn_5（η 相）が、Cu 基板側に Cu_3Sn（ε 相）が形成されることは既に知られている[166-168]。ここで、Cu-P 合金粒子から還元生成した Cu 相が、Sn 粒子と優先低に反応し、安定な Cu-Sn 金属間化合物を生成することができれば、Cu-Si 間相互拡散を抑制できる可能性があると考えた。また、Sn は融点が 232 ℃と低く、これまで検討してきた焼成温度（例えば、600～700 ℃）において、上記金属間化合物を形成しない場合でも、Sn の融液が Cu-P 合金粒子の表面を覆うか、Cu-P 合金粒子間を充填するなどして、Si 基板と Cu-P 合金粒子の間を物理的に隔てる可能性があると考えた。さらに Sn は、はんだ材料としての歴史が古い。最も代表的なはんだ組成は Sn と鉛（Pb）の共晶組成（Sn-37wt%Pb）である。この他、世界的な鉛はんだの使用

規制への動きから、用途に応じて Sn-Ag 系[169]、Sn-Ag-Cu 系[170-174]、Sn-Bi 系[175]等の鉛フリーはんだが実用化されている。

このような背景のもと、本章では、Cu-P 合金粒子と Sn 粒子を組み合わせた新たな金属系の電極ペーストを作製し、これまでと同様大気焼成時の電極の酸化抑制に加え、Si 基板界面での反応相抑制挙動における Sn 粒子の添加効果を検討した。

６．２　実験方法

Cu-P 合金電極ペーストの作製にあたっては、前章までに使用した福田金属箔粉工業社製の Cu-P 粒子（組成は Cu-6.7 wt%P）と、Sn 粒子（福田金属箔粉工業社製、平均粒径は 5.0 μm）を用いた。金属粒子の合計に対する Sn 粒子の配合割合を、10, 20, 30, 40, 50, 60 wt%の 6 水準とした。Cu-P 合金電極ペースト中のガラス粒子の配合量は、4.3 wt%に統一した。この配合量は、第 3 章で作製した電極ペーストの組成 B に相当する。前章で Cu 粒子を置換する場合は、電極の低抵抗化を図る目的であったため、ガラス粒子の配合量は組成 A に相当する 2.1 wt%とした。これに対し、本章では添加した Sn 粒子の Cu-Si 相互拡散抑制効果を確認することに主眼を置いているため、電極の体積抵抗率が多少増加しても、高温領域で電極の再酸化が起こりにくい組成 B（ガラス粒子の配合量は 4.3 wt%）をベースとすることが好ましいと考えた。溶剤及び樹脂の組成、及び溶剤／樹脂配合割合はこれまでと同じとした。本章で作製した Cu-P 合金電極ペーストの組成を表 6.1 に示す。なお、各組成で、Cu-P 合金電極ペーストを 40 g 作製した。

作製したペーストの印刷方法は、表 2.3 及び表 2.4 に示したとおりである。但し、本章では、Cu と Si の相互拡散抑制挙動を評価する目的で、評価用基板の SiN_x を成膜していない面（太陽電池の裏面に相当）に印刷した。

Cu-P 合金電極を印刷した基板を、これまでと同様に焼成炉を用いて大気雰囲気下で焼成した。焼成条件については、前章と同様である（表 3.2 参照）。

焼成して得られた Cu-P 合金電極の膜厚及び体積抵抗率をこれまでと同様の方法で測定した。その後、Cu-P 合金電極の断面組織を、SEM（Miniscope TM-1000, 日立製作所製）を用いて観察した。次いで、Cu-P 合金電極内の結晶相を調査するために、X 線回折分析（Empyrean 多目的 X 線回折装置, パナティカル社製）を行った。XRD 分析の条件を表 6.2 に示す。その後、XRD 分析で検出された結晶相の分布を詳細に調べるために、SEM（FE-SEM, JSM-7800F, 日本電子社製）搭載の EBSD 分析を行った。さらに、Sn 添加 Cu-P 合金電極の微細組織を解析するために、TITAN G2 60-300（FEI 社製）を用い TEM 観察、STEM-EDX 分析及び EELS 分析を行った。

上記で得られた結果をもとに、Sn 粒子添加による Cu-Si 相互拡散抑制効果を考察するために、第 4 章と同様に熱力学解析ソフト（HSC Chemistry® 5.0）を用いて、該当

する反応におけるギブス自由エネルギー変化（ΔG）を算出した。具体的には、金属としてのCu及びSnの酸化し易さ（リン酸塩ガラスのネットワークへの組み込まれ易さ）と、Cu 酸化物及び Sn 酸化物のリン（P あるいは P_2）による還元され易さを評価した。

６．３　実験結果と考察

６．３．１　Sn 粒子添加 Cu-P 合金電極の体積抵抗率及び電極構造

Sn 粒子の配合割合を変えた Cu-P 合金電極の体積抵抗率を測定した結果を表 6.3 及び図 6.2 に示す。前章と同様、表 6.3 には測定した体積抵抗率をすべて記載した。表中の赤字で示した体積抵抗率は、各組成において最も低かった点である。また、参考として、Sn 粒子を添加しない Cu-P 合金電極（組成 A）の体積抵抗率を表 6.3 に併せて記載した。Sn 粒子の配合割合が 30 wt%までの組成では、いずれの焼成温度でも体積抵抗率は 1×10^{-4} Ωcm よりも高かったが、Sn 粒子の配合割合が 40 wt%以上になると、体積抵抗率の最小値は急激に低下し、Sn-40 wt%組成では 620 ℃の焼成温度で 6.25×10^{-5} Ωcm を、Sn-50 wt%組成では 580 ℃の焼成温度で 4.70×10^{-5} Ωcm を、Sn-60wt%組成では 580 ℃の焼成温度で 4.16×10^{-5} Ωcm を、それぞれ示した。また、Sn 粒子の配合割合が増大するにつれ、体積抵抗率の最小値を示す焼成温度が低温側にシフトする傾向が見られた。上記で得られた Sn 添加 Cu-P 合金電極の体積抵抗率は、前章までに得られた電極に比べ高い。このことから、Sn 粒子を添加することによって Cu-P 合金電極の低抵抗化を担う還元 Cu 相が、体積抵抗率の高い別の金属間化合物を形成していることが示唆される。

次に、焼成して得られた Cu-P 合金電極の内、400 ℃から 700 ℃までの温度で焼成したものについて、断面組織を観察した。SEM 観察結果を図 6.3 及び図 6.4 に示す。図 6.3 の結果から、焼成温度が 400 ℃の場合は、金属粒子がそのままの形で残っており、粒子間の焼結が進んでいないことが分かった。なお、400 ℃の焼成温度では、2 種類のコントラストの粒子が観察されたが、Cu-P 合金粒子と Sn 粒子の配合割合との関係から、白コントラストが Sn 粒子であると考えられる。Sn-10 wt%組成では、520 ℃以降の焼成温度で、粒子間が焼結していく様子が確認された。しかしながら、600 ℃以降では、電極と Si 基板の界面に反応相が見られ、第２章で示したように Cu あるいは Sn が Si と相互拡散したことによるものと推定した。Sn 粒子の配合割合が 20～60 wt%の組成についても、520 ℃以上の焼成温度で金属粒子間の焼結が進むが、Sn-10 wt%組成で見られたような反応相は確認されなかった。SEM 画像から、焼成後の電極組織の構造は、(1) Cu-P 合金粒子と Sn 粒子とが焼結または反応してできたと考えられるバルク層、(2) バルク層内の斑点状に分布した組織、(3) バルク層と Si 基板界面を隔てる層、及び(4) 上記(1)及び(3)内に分布した白コントラスト部、から構成されている

ことが分かった。

このような電極構造を形成する過程について、以下考察する。図 6.4 は、Sn-40 wt%組成に限定し、金属粒子部を拡大して観察した断面組織である。上述したように、400 ℃では、Cu-P 合金、Sn ともに金属粒子のままで存在している。460 ℃では、Cu-P 合金粒子の周りに酸化皮膜[60]が形成されているのが分かる。520 ℃では、Cu-P 合金粒子と Sn 粒子とが、Cu-P 合金の酸化皮膜の内部で反応している様子が確認された。なお、反応している界面付近は、SEM でのコントラストが両金属粒子とも異なっており、この部分で Cu と Sn の相互拡散が起こり、上述したような Cu-Sn 金属間化合物が形成されていると予想される。また 520 ℃では、Cu-P 合金粒子の Sn 粒子と接触していない箇所にも Sn が拡散し、Cu-Sn 金属間化合物と考えられる組織を形成している箇所も確認された。これ以降の温度では、上述した Cu-Sn 金属間化合物（(1)のバルク層）と思われるコントラストの組織が電極断面の大半を占めていた。また、(2)のバルク層内の斑点状組織は、520 ℃で見られたような、Sn に取り囲まれた Cu-P 合金粒子が独立して存在している部分と考えられる。Cu-P 合金粒子が Sn によって取り囲まれ易い点については、Sn の融点が低く焼成中に流動的であることが第一に挙げられる。したがって、図 6.3 及び図 6.4 で多く見られる斑点状組織を有するバルク層では、Cu-P 合金粒子同士が焼結して Cu 相からなるネットワークを形成する前に、Cu-Sn 金属間化合物からなるネットワークが先に形成されることが明らかになった。

Sn-10 wt%組成で、Si 基板との界面に反応相が見られたことを述べたが、上記考察によれば、Sn の添加量が少ないため、焼成中に個々の Cu-P 合金粒子を取り込むことができず、Cu-P 合金粒子同士の焼結（Cu 相への還元反応）が進行し、形成した Cu 相のネットワークが Si 基板と反応したものと考えられる。

次に、Sn 粒子の配合割合が 20～60 wt%の組成について、反応相の形成が抑制できた理由について考える。Sn を添加した Cu-P 合金粒子では、(1)(2)で挙げたバルク層が電極の大部分の体積を占めているが、例えば図 6.4 の 640 ℃で焼成した場合のように、バルク層と Si 基板の界面に(3)で挙げた別の層が、Si 基板の表面全面に渡って形成されていた。Sn を添加しない場合の Cu-P 合金電極では、還元生成した Cu 相からなるネットワーク以外に、Cu-P-O ガラス相が形成されていた。図 6.3 及び図 6.4 では、(3)で挙げた組織が、Si 基板のテクスチャにそって形成されていることから、本章においてもリン酸塩ガラスをベースとした非晶質相が形成されている可能性がある。Sn を添加した Cu-P 合金電極の内、Sn 粒子の配合割合が多くなるほど、また焼成温度が高くなるほど、電極が Si 基板から剥離し易くなる傾向があることが分かった。厳密には剥離界面は、(1)のバルク層と(3)の非晶質相と思われる組織の界面である（例えば、図 6.3 の Sn-30 wt%の 700 ℃焼成電極）。また、Sn-50 wt%組成で焼成温度が 600 ℃及び 620 ℃の電極の断面組織に示したように、上記界面に明確なキレツが入っている様子も確認された。このことからも、(3)の組織と Si 基板は高強度で密着していることが分

かり、焼成中に生成したリン酸塩ガラスベースの非晶質溶融物が、Si 基板全体に濡れ広がっているものと推定される。

電極と Si 基板の界面に反応相を形成しないためには、この組織は本質的に Cu を含まないことが好ましい。具体的な組成については、次項で詳細に調査する。

６．３．２　Sn 粒子添加 Cu-P 合金電極の結晶相

Sn 粒子を添加した Cu-P 合金電極（Sn 粒子の配合割合は 40 wt%）における XRD 分析結果を図 6.5 から図 6.7 に示す。図 6.5 は、400 ℃及び 520 ℃の温度で焼成した電極の結果である。図 6.6 は、540 ℃から 700 ℃の温度範囲で焼成した電極の結果で、図 6.7 は 620 ℃の結果を抜粋したものである。焼結が進行していない 400 ℃焼成電極は、原料粉末に含まれる Cu, Cu_3P 及び Sn 以外のピークは検出されなかった。焼成温度が 520 ℃になると、Cu_3Sn 及び Cu_6Sn_5 の金属間化合物のピークが新たに検出され、上の SEM 観察結果で述べた Cu と Sn の相互拡散によって生じたものと推定した。520 ℃及び 540 ℃の焼成温度では、Cu_2O のピークが確認され、SEM 観察で見られた Cu-P 合金粒子表面に形成された酸化皮膜に由来すると考えられる。540 ℃以上になると、Cu_3Sn、Cu_6Sn_5 の他に、$Cu_{10}Sn_3$ もしくは $Cu_{41}Sn_{11}$ のピークが 2θ =42.7° ～42.8 ° に見られた。また、前章までの結果では見られなかったビスマス（Bi）のピークも有意に検出された。Bi はガラス粒子に由来するものである。第３章（Sn 粒子の添加なし）では、焼成中に B_2O_3-Bi_2O_3-SiO_2 系ガラス粒子が結晶化し、Cu-P-O ガラス由来の P_2O_5 相と反応することで $BiPO_4$ 結晶相が形成することを報告したが、本章の結果では $BiPO_4$ 相のピークは検出されなかった。Sn 粒子を添加することによる Bi の析出挙動については、次項で考察する。XRD 分析結果では、400 ℃から 660 ℃の温度範囲で Cu_3P のピークが検出された。これについては、前章までの結果と同様、Cu-P 合金由来の未反応の Cu_3P であると推定されるが、上の SEM 観察で見られた焼成中に Sn によって取り囲まれた Cu-P 合金粒子（斑点状組織）内に含まれるものと考えられる。

次いで、Sn 粒子を添加した Cu-P 合金電極における EBSD 分析を行った。分析に用いた電極は、Sn-40 wt%組成で、焼成温度が 400, 520, 540, 620 及び 660 ℃の 5 種類とした。結果を図 6.8 及び図 6.9 に示す。(a)～(c)は、それぞれ SEM 像、IPF マップ、結晶相のカラーマップである。図 6.8 において、400 ℃で焼成した電極は、Cu と Cu_3P を含む Cu-P 合金粒子と Sn 粒子から構成され、XRD 分析結果と一致した。520 ℃でも、SEM 観察結果と同様、概ね金属粒子の形状を維持していたが、Cu-P 粒子の外周部に Cu_3Sn が形成されている様子が確認された。この他図 6.9 からも明らかなように、Sn 粒子の一部で $Cu_{10}Sn_3$ と $Cu_{41}Sn_{11}$ が形成している箇所が見られた。540 ℃では、Cu-P 粒子の外周部に形成された Cu_3Sn がネットワーク化しており、一部では $Cu_{10}Sn_3$ と $Cu_{41}Sn_{11}$ の混合相が形成されていた。また、これとは別に Bi 相が局所的に分布して

いた。この部分は、SEM 観察における(4) の白コントラスト部に該当すると考えられる。なお、540 ℃以降では、Cu 相の分布が大幅に減少しており、Cu-P 合金粒子があった部分はほぼ Cu_3P のみが占有していた。また、図 6.9 の 540 ℃焼成電極では、Cu_3Sn 及び $Cu_{10}Sn_3$ と $Cu_{41}Sn_{11}$ の混合相内に Cu_6Sn_5 が点在していた。Cu-Sn 二元系状態図[165]で示したように、$Cu_{10}Sn_3$ 及び $Cu_{41}Sn_{11}$ は、それぞれ 582 ℃及び 350 ℃以上で存在する高温相である。したがってこれらの結晶相は、焼成中に Cu-Sn の相互拡散が起こり、高温下で $Cu_{10}Sn_3$ 及び $Cu_{41}Sn_{11}$ を形成したものの、冷却スピードが速いために原子の拡散が間に合わず Cu 及び Cu_3Sn（低温相）にする前に固化したと考えられる。表 6.4 は、本章の XRD 及び EBSD 分析で検出された結晶相を示す。

６．３．３　Sn 粒子添加による Cu-Si 相互拡散抑制機構

前項までの結果で、Sn 粒子を添加した場合の Cu-P 合金電極組織が、Sn 粒子の配合割合及び焼成温度によっては 1×10^{-4} Ωcm よりも低い体積抵抗率を示し、かつ Si 基板界面に反応相を形成しないことが分かった。SEM 観察及び XRD, EBSD 分析結果から想定した、Sn 粒子添加 Cu-P 合金電極の組織及び反応機構を以下に纏める。また図 6.10 に、Sn-40 wt%組成で 620 ℃の温度で焼成した電極の構成を示す。

(1) 焼成温度が 520 ℃付近まで高くなると、Cu-P 合金粒子（酸化皮膜の内側の Cu 相）と Sn が相互拡散することで、Cu-Sn 金属間化合物が形成され始める。
(2) 上記 Cu-Sn 金属間化合物は主に Cu_3Sn 及び Cu_6Sn_5 で、この内 Cu_3Sn がネットワーク化する。
(3) Cu-P 合金粒子が存在していた箇所は粒子の形態を保持し、Sn との相互拡散に与らなかった Cu_3P 相が高濃度で分布する。
(4) 焼成後の Cu-P 合金電極は、上記 Cu-Sn 金属間化合物と Cu_3P 含有相からなるバルク層の他に、Si 基板との界面に非晶質と思われる層を形成しており、これが Cu-Si の相互拡散を防止していると考えられる。以後、この層を“バリア層”と呼ぶ。

ここでは、Cu-P 合金電極の微細組織解析を通じて、上記考察を補完した上で、バリア層形成による Cu-Si 相互拡散を抑制する機構と、金属 Bi が電極内に還元生成した理由について考察する。

Sn 粒子を 40 wt%添加した Cu-P 合金電極（焼成温度は 620 ℃）の、微小領域における HAADF-STEM 像及び EDX マッピング結果を図 6.11 から図 6.13 に示し、それぞれ分析箇所①から③と呼ぶ。なお、分析箇所③は分析箇所②の Si 基板側を拡大して解析した結果である。結果から、バルク層は、Cu と Sn が分布している部分と、Cu と P

が分布している部分とに分かれており、上で考察した Cu-Sn 金属間化合物と Cu-P 含有相から構成されていることが分かる。また、バリア層と呼んでいる、Si 基板界面部に形成される層は、Sn と P と O から構成されており、EDX マッピングで調べた限りでは Cu がほとんど含まれていなかった。したがって、Sn 粒子を添加した Cu-P 合金電極では、Si 基板と Cu を含んだバルク層は、このバリア層によって物理的に隔てられていることを確認した。この他、特に図 6.13 の結果から、バリア層内に Bi リッチの粒子が析出していることも確認された。

次いで、各部における微細組織解析を実施した。図 6.14 は、EDX 分析箇所②内の微細組織解析（TEM, 高分解能 TEM 観察及び FFT 解析）を実施した場所を示している。初めに、分析箇所②内のバリア層（A 部）の微細組織を図 6.15 に示す。結果からも明らかなように、HRTEM 像からは明確な格子縞が確認されず、また回折パターンもハローであることから、この部分は Sn を含んだリン酸塩ガラス（以降、Sn-P-O ガラス相と呼ぶ）であると考えられる。図 6.16 は、分析箇所②の内、Cu と Sn が主に分布している箇所の微細組織である。高分解能 TEM 像及び Inverse-FFT パターンからは、XRD や EBSD で検出された Cu_3Sn 及び Cu_6Sn_5 と思われる結晶相の格子縞が確認されたが、パターンに一部乱れが生じていたことや、検出された面間隔が小さいことなどから、TEM 像のみからの結晶相の特定は困難である。一方、図 6.17 に示した分析箇所②の Cu 及び P が分布していた箇所では、高分解能 TEM 及び Inverse-FFT パターンから、Cu_3P の明確な格子縞が確認された。この部分は、Sn を添加しない系と同様、Cu-P 合金電極の共晶組織に含まれる Cu_3P が未反応のまま存在している箇所であると考えられる。この他、分析箇所①のバルク層内の Sn, P, 及び O 分布部（D 部）では、図 6.18 に示したように、非晶質相内に金属 Bi が析出している箇所が確認された。前項までの解析で見出された Bi 相は、このように非晶質相から析出した Bi が集合してできたものと推定される。

また、分析箇所①及び②の特定の組織に着目し、EDX ライン分析を行った結果を図 6.19 から図 6.22 に示す。図 6.19 及び図 6.20 は、バリア層／バルク層の界面部に着目したものである。図 6.21 及び図 6.22 では、バルク層内の、Cu-Sn 金属間化合物相と Cu_3P 含有相を横切るように分析を行った。結果から、バリア層はほぼ Sn, P 及び O から構成されており、この部分が Sn-P-O ガラス相であることが分かる。なお、バリア層は Cu, Bi 及び Si をほとんど含んでいないことが分かった。また、バリア層の Sn:P:O 元素比は、およそ 40～50：20～25：20～30 (at%)であった。図 6.19 及び図 6.20 では、バリア層に接している、バルク層はほぼ Cu と Sn のみから構成されていた。その元素比（Cu:Sn）はおよそ 80:20 (at%)であり、この部分には主に Cu_3Sn あるいは $Cu_{10}Sn_3$ ／$Cu_{41}Sn_{11}$ の混合相が分布していると考えた。図 6.21 及び図 6.22 では、Cu_3P 含有相におけるライン分析を行っているが、この部分の元素比（Cu:P）はおよそ 80～90：10～20 (at%)であった。この部分の P 濃度が Cu_3P の化学量論組成での 25 at%に比べる

と低いことについては、Cu_3P 含有相の中に、Sn と反応していない Cu が、EBSD で検出されない程度の大きさで分布していることが考えられる。また、Cu_3P 含有相の両端部では、Cu:Sn 比が 75～80：20～25 (at%)程度の分布を示しており、上述した Cu_3Sn 単相、もしくは $Cu_{10}Sn_3$／$Cu_{41}Sn_{11}$ の混合相が形成されていると考えられる。なお、Cu_3P 含有相と Cu-Sn 金属間化合物相の界面では、Cu 濃度が低くなり、かつ Sn 濃度が高くなる傾向が見られた。特に図 6.22 では A 部に示したように、Sn 濃度が 43 at%まで増加している箇所があり、Cu:Sn 元素比から Cu_6Sn_5 が形成されていると推定した。

このように、Cu_3P 含有相から Cu-Sn 金属間化合物にかけて Cu 及び Sn の特異的な濃度分布が生じた理由について、以下のように考察した。まず、図 6.4 から分かるように、520 ℃付近の焼成温度で、Cu-P 合金粒子の表面酸化皮膜の内側で還元生成した Cu と Sn とが相互拡散し始める。その後、添加した Sn 粒子の原型がなくなり、個々の Cu-P 合金粒子を取り囲むようにして Cu-Sn 金属間化合物が形成される。またこれと同時に、Sn-P-O ガラス相（バリア層）が形成し始める。図 6.1 では、415 ℃以上においては、25 at%（Cu_3Sn に相当）から 85 at%の広い Sn 濃度範囲で合金を形成するが、Cu-P 合金粒子からの還元 Cu の生成量が少ない場合には、Sn 濃度が高い（図 6.1 赤ハッチング部の右側の領域）Cu-Sn 合金相が形成されると思われる。ここで、Cu-P 合金粒子単独の反応に着目すると、第 4 章の 4-2 式及び 4-3 式に示したように、P_2O_5 が副生成物として生成すると考えられるが、P_2O_5 は Sn-P-O ガラス相（バリア層）の形成に費やされることになる。

$$2Cu_3P + 5Cu_2O \rightarrow P_2O_5 + 16Cu \quad \cdots (4-2)$$
$$5Cu_2O + 2P \rightarrow P_2O_5 + 10Cu \quad \cdots (4-3)$$

P_2O_5 と共にガラスを形成するための網目修飾酸化物としては、Sn 酸化物、Cu 酸化物及び Cn-Sn 系複合酸化物が挙げられる。Cu 酸化物は、Cu-P 合金粒子の周りに形成された酸化皮膜が該当するが、Sn 酸化物及び Cu-Sn 系複合酸化物が取り込まれる場合は、上記 Cn-Sn 合金相が大気焼成時に酸化したものが供給されると考えられる。Sn-P-O ガラス相が Cu をほとんど含まないことを考えると、Cu-Sn 合金相からは Sn が選択的に消費され、合金組成は図 6.1 の赤ハッチング部の内 Cu_3Sn の組成比に向かって減少していくと考えられる。その結果、焼成中の高温下においては、Sn-P-O ガラス相を形成する一方で、Cu-Sn 合金相の大部分が Cu_3Sn 金属間化合物相を形成し、一部 $Cu_{10}Sn_3$／$Cu_{41}Sn_{11}$ 混合相も形成されると考えられる。焼成中の冷却過程で、Cu_3Sn はそのまま固化し、$Cu_{10}Sn_3$／$Cu_{41}Sn_{11}$ 混合相は上述したように冷却速度が速い場合には準安定的に固化すると考えられる。なお、Sn-P-O ガラス相を形成する場合は、Cn-Sn 相の内表面の大気側から Sn が消費されることが予想されるため、表面から Cu-P 合金粒子との界面にかけて Sn の濃度勾配が形成されると考えられる。EBSD 分析結果からは、Cu-Sn 合金のほとんどが Cu_3Sn であるが、Cu-P 粒子との界面付近で Sn が比較的高濃

度に残っている場合は、図 6.21 や図 6.22 に示したような Sn の濃度分布が生じ、特に Sn が 40 at%以上の高濃度になる場合は図 6.22 の A 部に示したような Cu_6Sn_5 が有意に形成されると考えられる。

次に、Sn 粒子の添加によるバリア層形成及び Cu-Si 相互拡散抑制機構について考察する。本章で作製した Cu-P 合金電極では、EDX 分析結果からバリア層組成が Sn-P-O 系で、Cu をほとんど含まないことを述べたが、これは Cu-P 合金粒子の焼成時に生成した P_2O_5 とガラスを形成する酸化物として、Sn 酸化物が優先して取り込まれていることを意味する。そこで本章では、P_2O_5 とガラスを形成し得る Cu 酸化物と Sn 酸化物の大気中各温度での安定性と、P による還元性の違いを、熱力学解析ソフトを用いて評価した。各反応の、25, 300 及び 600 ℃におけるギブス自由エネルギー変化（ΔG）の計算結果を表 6.5 に示す。

6-1 から 6-3 式は、Cu, Sn 及び参照用としての P が酸化される反応を示している。ΔG 値から、各温度で Sn 酸化物（SnO_2）は Cu 酸化物（Cu_2O）よりも安定であることが言える。また、P が酸化されるときの ΔG 値とも近いことから、Sn 酸化物が P によって還元されにくいことも考えられる。次に、Cu 酸化物及び Sn 酸化物が、P によって還元される反応を 6-4 から 6-11 式に示す。Cu 酸化物には Cu_2O と CuO を、Sn 酸化物には SnO と SnO_2 を選んだ。また、リンは気体として存在していると仮定し、P 単体と P_2 分子の 2 通りを用いた。結果から、リンによる還元反応は、Cu 酸化物の方が Sn 酸化物よりも起こりやすいことが分かった。特に 6-8 から 6-11 式に示した P_2 分子による還元反応では、Sn 酸化物における ΔG 値はすべて正となり、Sn 酸化物の還元は本質的に起こらないことが分かる。したがって、Sn 酸化物は Cu 酸化物に比べて、酸化物として安定であり、リンによる還元も起こりにくいことから、P_2O_5 と共にガラスネットワークを形成しやすいことが分かった。

このように、Sn-P-O ガラス相は、Cu-P 合金粒子由来の P_2O_5 が、Sn 酸化物と優先的にガラスネットワークを形成して生成すると考えることができる。なお、Sn-P-O ガラス相は、P_2O_5 が Cu-P 合金粒子内の Cu 還元反応が起こるときに生成された後、Sn 酸化物または Cu-Sn 系複合酸化物からの SnO または SnO_2 と反応することで形成されると推定される。したがって、Cu-P 合金粒子から生成した還元 Cu は、直ちに Sn と相互拡散し、表面が Sn-P-O ガラス相で覆われることになるし、Cu-P 合金粒子表面の酸化皮膜についても、4-2, 4-3 及び本章の 6-4, 6-5, 6-8, 6-9 式のいずれかの反応で Cu に還元されれば、同様に Sn と相互拡散し、Sn-P-O ガラス相に覆われると考えられる。さらに、Cu-Sn 合金相の焼結が進めば、Sn-P-O ガラス相は Si 基板表面に濡れ広がり、一部は電極表面にも形成されることになる。以上から、本章の組成においては、金属粒子として一定量以上の Sn を含んでいれば、焼成中に Cu 相が Si 基板と接触する機会が失われ、Cu-Si 相互拡散を抑制できると結論付けられる。

なお、Sn-P-O ガラス相と Cu-P-O ガラス相を比較してみる。本章で得られた Sn-P-O ガラス相の Sn:P:O 元素比は、およそ 40～50：20～25：20～30 (at%)であった。これに対し、前章までで作製された Cu-P 合金電極における Cu-P-O ガラス相の Cu:P:O 元素比は、およそ 30:30:40 (at%)である（例えば、図 5.15 参照）。ガラス中の金属元素比の差は、リン酸塩ガラスに含有できる遷移金属酸化物の量に由来すると考えられる。前章では、CuO: P_2O_5 比で表現したリン酸塩ガラスが、50 mol%の範囲まで CuO を含有できることを述べたが[162, 163]、SnO-P_2O_5 系はガラス化範囲が広く、約 75 mol%の SnO を含有してもガラス化することができる[176-181]。すなわち、リン酸塩ガラスに SnO の方が多く存在できるということは、前章でも述べたリン酸塩ガラスの二重結合の開裂が増え、ガラスとしての安定性が増加することに繋がる。実際に、Sn を添加したリン酸塩ガラスは高湿度下でも状態が変化せず、高い耐水性を示すことが見出されている[182]。またこのことは、リン酸塩ガラスからの P_2O_5 の分離生成も抑えられ、第 3 章で推定した $BiPO_4$ の生成反応も起こりにくくなると考えられる。

$$BiBO_3 + P_2O_5 \rightarrow 2BiPO_4 + B_2O_3 \cdots (3-4)$$

3-4 式は、B_2O_3-Bi_2O_3-SiO_2 系ガラスが結晶化したと想定される結晶相 $BiBO_3$ との反応であるが、Sn-P-O ガラスでは B_2O_3 が直接 P_2O_5 に置き換わった構造を持つことができる[176]。具体的には、67SnO・(33-x)P_2O_5・xB_2O_3 (mol%)で表記されるガラスにおいて、B_2O_3 は最大 30 mol%まで含有することができ、これによりガラスの密度、転移点、熱膨張係数が向上する傾向が示されている。図 6.23 は、EELS 分析を用いて Sn-P-O ガラス相中のホウ素（B）の分布を調査した結果である。EELS スペクトルは、第 3 章の結果と同様、190.0 eV 付近にピーク（B の 1s 電子の励起に伴うエネルギー損失）を示し、Sn-P-O ガラス相中に B が有意に含まれていることが確認された。

Sn-P-O ガラス相に B_2O_3 が選択的に取り込まれた場合、B_2O_3-Bi_2O_3-SiO_2 系ガラスの B:Bi 元素比率が変化するなどの理由で、ガラス粒子の結晶化が起こる他に、もともと高濃度に含まれていた Bi_2O_3 が単体で分離する可能性がある。このとき、Bi_2O の Sn-P-O ガラス相ネットワークへの参加のし易さは、例えば図 6.24 に示すように、Bi の酸化反応が Sn の酸化反応よりも高エネルギー側に位置し、Bi_2O_3 が自己還元し易い環境にあると考えられる。したがって、Sn-P-O ガラス相が酸化物として安定である一方で、高濃度化した Bi_2O_3 が還元し、Sn-P-O ガラス相内で金属 Bi が生成するものと推定した。

ところで、本章では、Sn 粒子の配合割合を最大で 60 wt%配合しているが、図 6.3 の結果から、Sn 粒子の配合割合が増えるほど、Si 基板側に形成されるバリア層としての Sn-P-O ガラス相が厚くなり、主に Cu-Sn 合金相から構成されるバルク層との界面にキレツを生じやすくなる。この理由として以下 2 点が考えられる。一つ目はバルク層とバリア層の熱膨張係数の差である。すなわち、本章のような 600 ℃付近の高温から室温まで急冷する焼成プロセスでは、両者の界面に応力が発生し、これに耐えられなくなっ

た箇所で図に示したようなキレツや剥離が発生すると考えられる。なお、図 6.25 は、Sn-40 w%組成の分析箇所①内のバルク層とバリア層の界面における微細組織観察結果である。バリア層の組織には、バルク層との界面側に、微粒子の析出を伴う層が形成されており、この相がバルク層によく密着していることが分かった。この部分は、上で考察したバリア層形成機構の中の Sn 酸化物あるいは Cu-Sn 系複合酸化物がバルク層からバリア層中に溶け出し、部分的にガラスネットワークを形成している箇所であると考えられる。バルク層／バリア層界面にキレツが発生する二つ目の要因として、Sn を添加することによるガラスの構造変化が挙げられる。一般にガラスのネットワークを構成する Q^n ユニット（n は P-O-P の架橋酸素数）を用いた場合には、リン酸ガラスの基本構造は PO_4 四面体であるため、ガラス状 P_2O_5 は 3 つの架橋酸素を持つ Q^3 のみによって形成されている[183]。この P_2O_5 マトリックスに SnO が添加されると、P-O-P 結合が P-O-Sn 結合に置き換わり、PO_4 基本構造が Q^2, Q^1 及び Q^0 へと変化することが明らかになっている[180, 184-186]。なお、このときの反応式は以下のように表すことができる。

$$2Q^n + SnO \rightarrow 2Q^{n-1} \cdots (6-1)$$

また、Q^n の分布は単純な二元系モデルに従い、組成に応じて変化する。ここでは、$xSnO \cdot (1-x)P_2O_5$ 系ガラス($0.3 \leqq x \leqq 0.8$) においては、以下の関係が成り立つ[177, 178]。

・$0 \leqq x < 0.5$ の場合： Q^2 構造と Q^3 構造の混合

$$f(Q^3) = \frac{1-2x}{1-x} \quad \cdots (6-2), \qquad f(Q^2) = \frac{x}{1-x} \quad \cdots (6-3)$$

・$0.5 \leqq x < 0.67$ の場合： Q^2 構造と Q^1 構造の混合

$$f(Q^2) = \frac{2-3x}{1-x} \quad \cdots (6-4), \qquad f(Q^1) = \frac{2x-1}{1-x} \quad \cdots (6-5)$$

・$0.67 \leqq x < 0.75$ の場合： Q^1 構造と Q^0 構造の混合

$$f(Q^1) = \frac{3-4x}{1-x} \quad \cdots (6-6), \qquad f(Q^0) = \frac{3x-2}{1-x} \quad \cdots (6-7)$$

図 6.26 は、上記関係に基づいて、SnO 比 x に対する Q^n 種割合をプロットしたものである。$0.75 \leqq x$ の場合は、すべて Q^0 構造を持つ[177]。したがって、Sn 添加量によって Sn-P-O ガラス相中の SnO 濃度が変わる場合には、Q^n 割合の変化に伴うガラスとしての物性（転移点、結晶化度、熱膨張係数）やバルク層との密着性に影響を及ぼす可能性がある。

６．４　結言

本章では、Cu-P 合金電極の開発における課題である、Cu の Si 基板への拡散に着目した。Cu-P 合金粒子をベースに、第二金属成分として Sn 粒子を添加した電極ペーストを検討し、以下の結論を得た。

（１） Sn 粒子を添加した Cu-P 合金電極の体積抵抗率を測定した結果、Sn を 30 wt%まで添加した組成では、いずれの焼成温度でも 1×10^{-4} Ωcm 以上を示したが、Sn の添加量が 40 wt%以上になると体積抵抗率が急激に低下し、40 wt%添加組成において 620 ℃の焼成温度では 6.25×10^{-5} Ωcm を、50 wt%において 580 ℃の焼成温度で 4.70×10^{-5} Ωcm を、60 wt%において 580 ℃の焼成温度で 4.16×10^{-5} Ωcm を、それぞれ示した。

（２） Sn 粒子を添加した Cu-P 合金電極の断面を観察した結果、Sn 粒子の配合割合を 20～60 wt%とした場合、焼成後の Cu-P 合金電極と Si 基板界面の反応相の生成を抑制できることが分かった。

（３） XRD 及び EBSD 分析結果から、Cu-P 合金電極内の金属相は主に Cu_3Sn 及び Cu_6Sn_5 から構成されており、焼成中の還元 Cu と Sn の相互拡散によるものと推定した。この他、Cu-P 合金粒子由来の未反応 Cu_3P 相も残存していることが分かった。

（４） Sn 粒子を添加した Cu-P 合金電極の微細組織解析を行った結果、Cu-P 合金電極内の Cu-Sn 合金相と Si 基板の界面には、Cu をほとんど含まない Sn-P-O ガラス相が形成されており、これが Cu-Si の相互拡散を防止するバリア層として機能することが明らかになった。バリア層の形成機構として、Cu-P 合金粒子内の焼成反応によって生成した P_2O_5 とガラスを形成する酸化物として、Sn 酸化物が熱力学的に優先して取り込まれるものと推定した。

（５） 一定量以上の Sn 粒子を添加した Cu-P 合金電極における、Cu の Si 基板への拡散を抑制する機構として、Cu-P 合金粒子から生成した還元 Cu と Sn との合金化とその表面の Sn-P-O ガラス相の形成が同時に起こることで、焼成中に Cu が Si 基板と接触する機会が失われることによると推定した。

本章で得られた結果は、SiN_x を成膜していない Si 基板にも直接塗布、焼成できる Cu 系電極ペーストが実現できたことを示すものである。次章では、電極の体積抵抗率と焼成温度等のプロセス尤度などの観点で Sn-40 wt%組成を選定し、結晶 Si 型太陽電池の裏面電極に適用した場合の現行の Ag 電極を用いた場合との特性比較を行う。

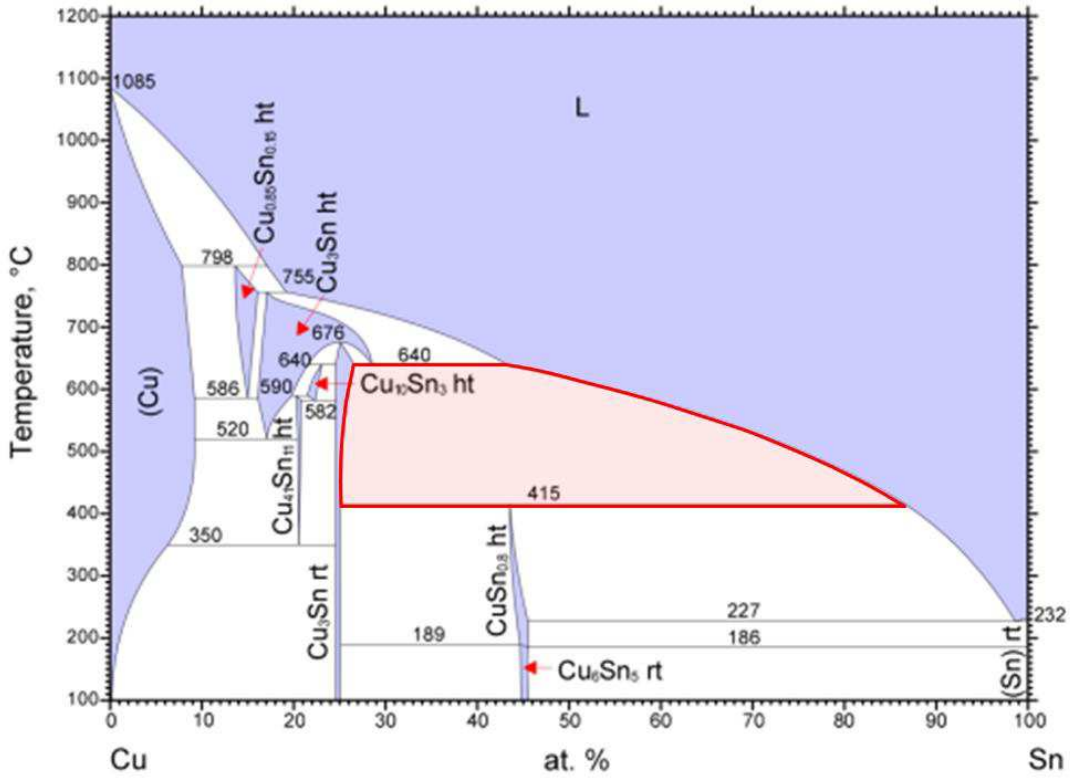


図 6.1　Cu-Sn 二元系状態図[165]
赤ハッチング部は、焼成中（415 ℃以上）の Cu-Sn 相互拡散
によって形成し得る合金組成、6.3.3 項参照

表 6.1　Cu-P 合金電極ペーストの組成
(組成 B の Cu-P 合金粒子を Sn 粒子で置換)

材料	配合割合 (wt%)		
	Sn-10 wt%	Sn-20 wt%	Sn-30 wt%
Cu-P合金粒子	76.6	68.1	59.6
Sn粒子	8.5	17.0	25.5
B_2O_3-Bi_2O_3-SiO_2系ガラス粒子	4.3	4.3	4.3
テルピネオール	10.3	10.3	10.3
エチルセルロース	0.3	0.3	0.3

材料	配合割合 (wt%)		
	Sn-40 wt%	Sn-50 wt%	Sn-60 wt%
Cu-P合金粒子	51.1	42.6	34.0
Sn粒子	34.0	42.6	51.1
B_2O_3-Bi_2O_3-SiO_2系ガラス粒子	4.3	4.3	4.3
テルピネオール	10.3	10.3	10.3
エチルセルロース	0.3	0.3	0.3

表 6.2　XRD 分析条件（Sn 粒子添加組成）

項目	設定値
X線源	Cu-K α
X線出力	45 kV-40 mA
走査軸	2θ ／ θ 連動
走査法	連続走査
走査速度	4.0 deg/min
走査範囲	$10 \leqq 2\theta \leqq 60$ deg

表 6.3　Sn 添加 Cu-P 合金電極の体積抵抗率測定結果
（全サンプル、組成 A は第 5 章の値を抜粋）

焼成温度 (℃)	電極の体積抵抗率（Ω cm）						
	組成A(参考)	Sn-10wt%	Sn-20wt%	Sn-30wt%	Sn-40wt%	Sn-50wt%	Sn-60wt%
520	—	—	5.99×10^{-1}	4.26×10^{-1}	4.23×10^{-2}	4.02×10^{1}	—
540	—	2.00×10^{-1}	1.11×10^{-3}	2.86×10^{-4}	1.44×10^{-4}	8.78×10^{-4}	3.31×10^{-3}
560	5.37×10^{-5}	5.87×10^{-3}	9.69×10^{-4}	2.70×10^{-4}	9.14×10^{-5}	6.92×10^{-5}	7.08×10^{-5}
580	3.72×10^{-5}	7.90×10^{-4}	4.04×10^{-4}	1.87×10^{-4}	6.61×10^{-5}	4.70×10^{-5}	4.16×10^{-5}
600	2.65×10^{-5}	2.28×10^{-4}	2.38×10^{-4}	1.61×10^{-4}	6.58×10^{-5}	4.72×10^{-5}	4.35×10^{-5}
620	2.31×10^{-5}	1.32×10^{-4}	1.55×10^{-4}	1.81×10^{-4}	6.25×10^{-5}	5.07×10^{-5}	5.75×10^{-5}
640	2.77×10^{-5}	1.29×10^{-4}	1.32×10^{-4}	2.16×10^{-4}	6.51×10^{-5}	8.90×10^{-5}	3.37×10^{-4}
660	3.91×10^{-5}	1.15×10^{-4}	1.29×10^{-4}	2.90×10^{-4}	7.21×10^{-5}	1.21×10^{-4}	—
680	4.36×10^{-5}	1.09×10^{-4}	1.13×10^{-4}	3.12×10^{-4}	8.63×10^{-5}	1.66×10^{-3}	—
700	—	1.14×10^{-4}	1.20×10^{-4}	4.99×10^{-4}	1.45×10^{-4}	—	—
720	—	1.00×10^{-4}	—	—	—	—	—
740	—	1.08×10^{-4}	—	—	—	—	—
760	—	1.43×10^{-4}	—	—	—	—	—

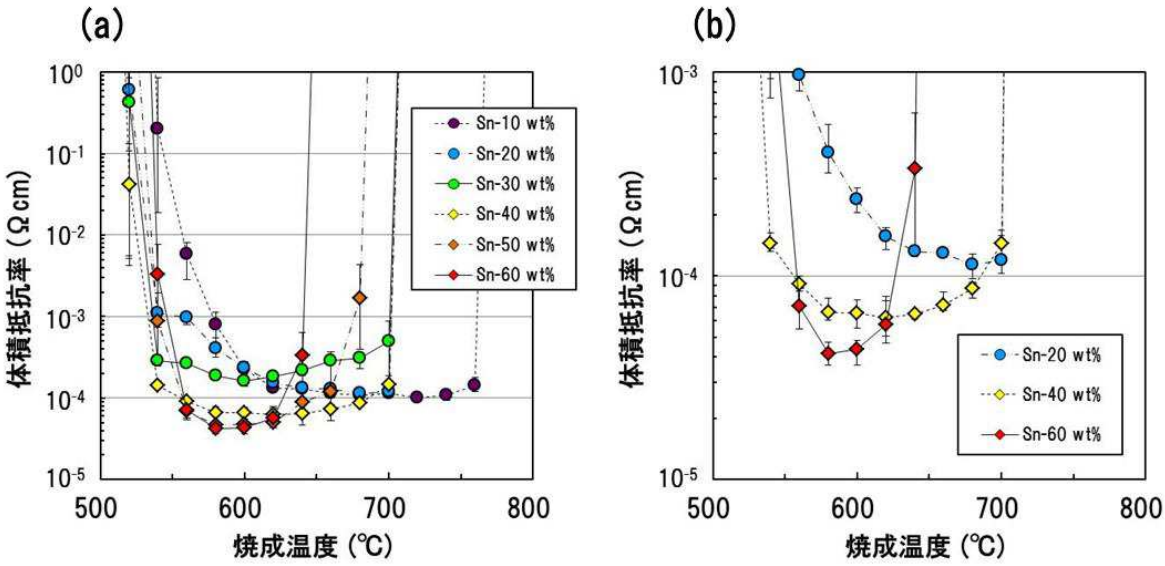


図 6.2　　Sn 添加 Cu-P 合金電極の体積抵抗率測定結果
(a) 全体のプロット、(b) Sn-20, 40, 60wt%添加系の抜粋、低抵抗部拡大

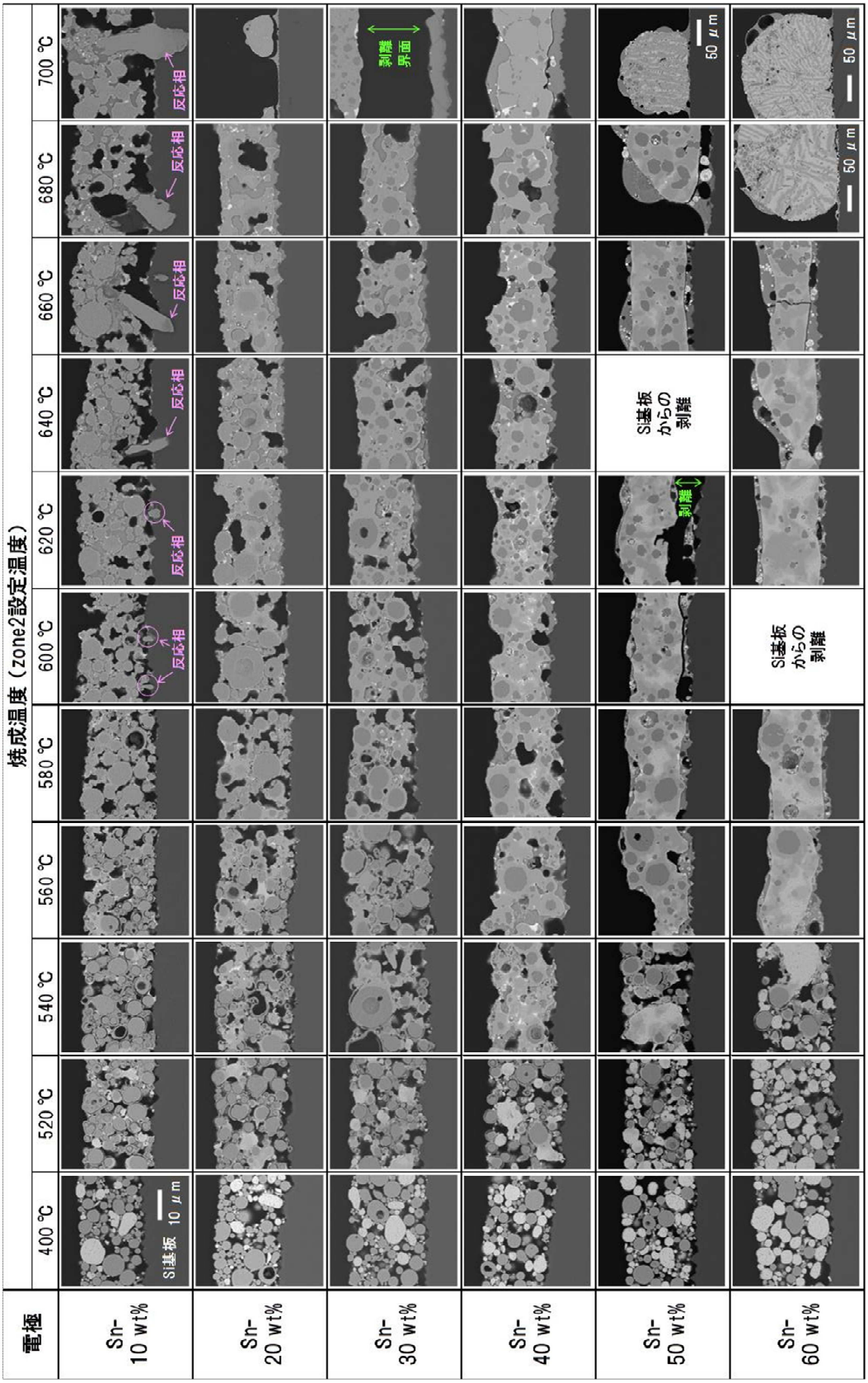


図 6.3　Sn 添加 Cu-P 合金電極の断面 SEM 像（焼成温度は 400 ℃～700 ℃）

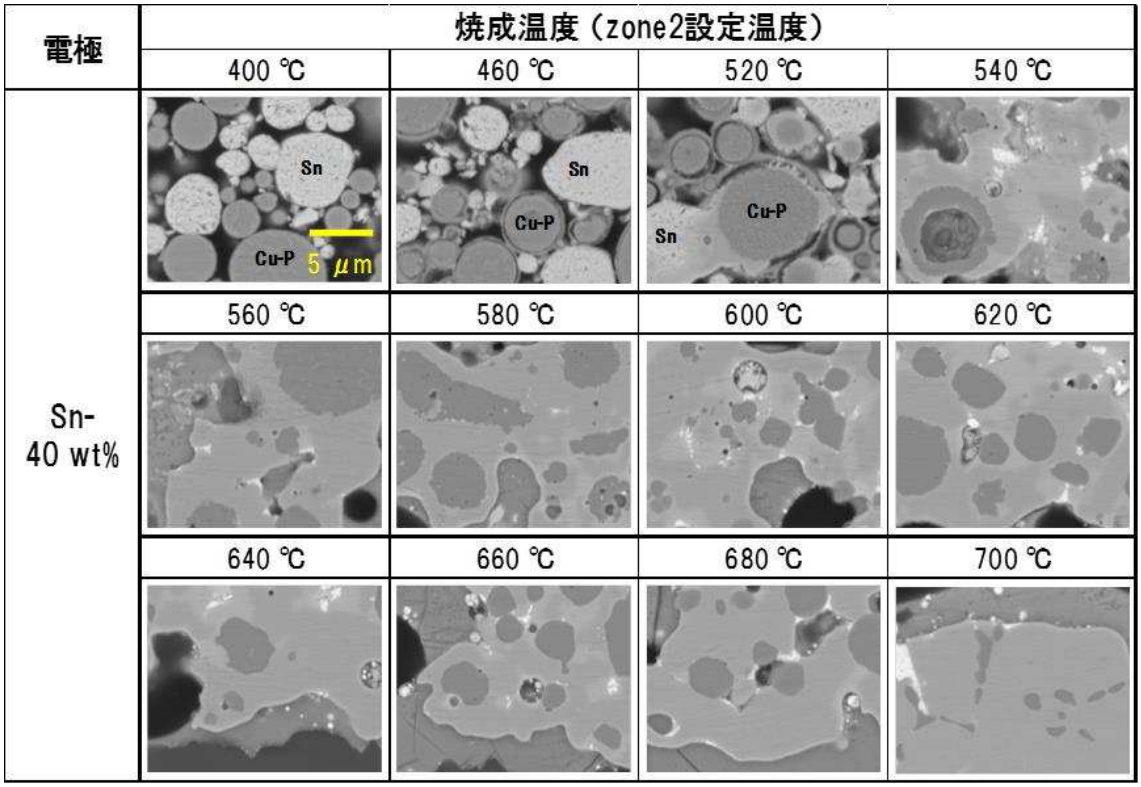


図 6.4　Sn-40 wt%添加 Cu-P 合金電極の断面 SEM 像
（粒子部拡大、焼成温度は 400 ℃～700 ℃）

表 6.4　XRD 及び EBSD の分析で検出された結晶相

結晶相	結晶系	空間群	空間群No.
Cu	Cubic	Fm-3m	225
Sn	Tetragonal	I41/amb	141
Cu_3P	Hexagonal	P63cm	185
Bi	Rhonbohedral	R-3m	166
Si	Cubic	Fd-3m	227
Cu_3Sn	Hexagonal	P63/mmc	194
Cu_6Sn_5	Monoclinic	C2/c	15
$Cu_{10}Sn_3$	Hexagonal	P63/m	176
$Cu_{41}Sn_{11}$	Cubic	F-43m	216

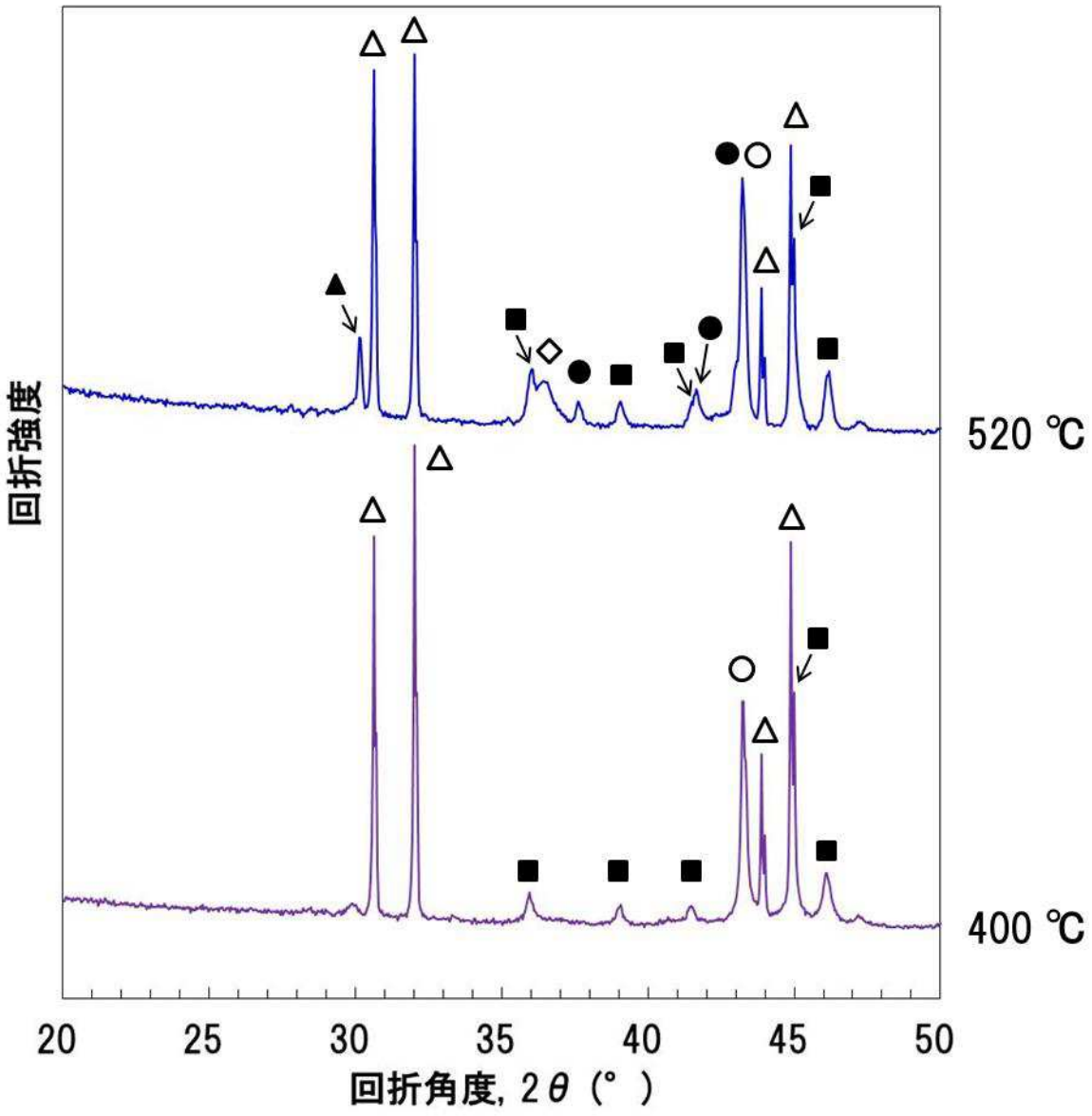


図 6.5　Sn-40 wt%添加 Cu-P 合金電極の XRD 分析結果
（焼成温度は 400 ℃及び 520 ℃）

●：Cu_3Sn、▲：Cu_6Sn_5、■：Cu_3P、○：Cu、△：Sn、

◆：$Cu_{10}Sn_3$ または $Cu_{41}Sn_{11}$、◇：Cu_2O

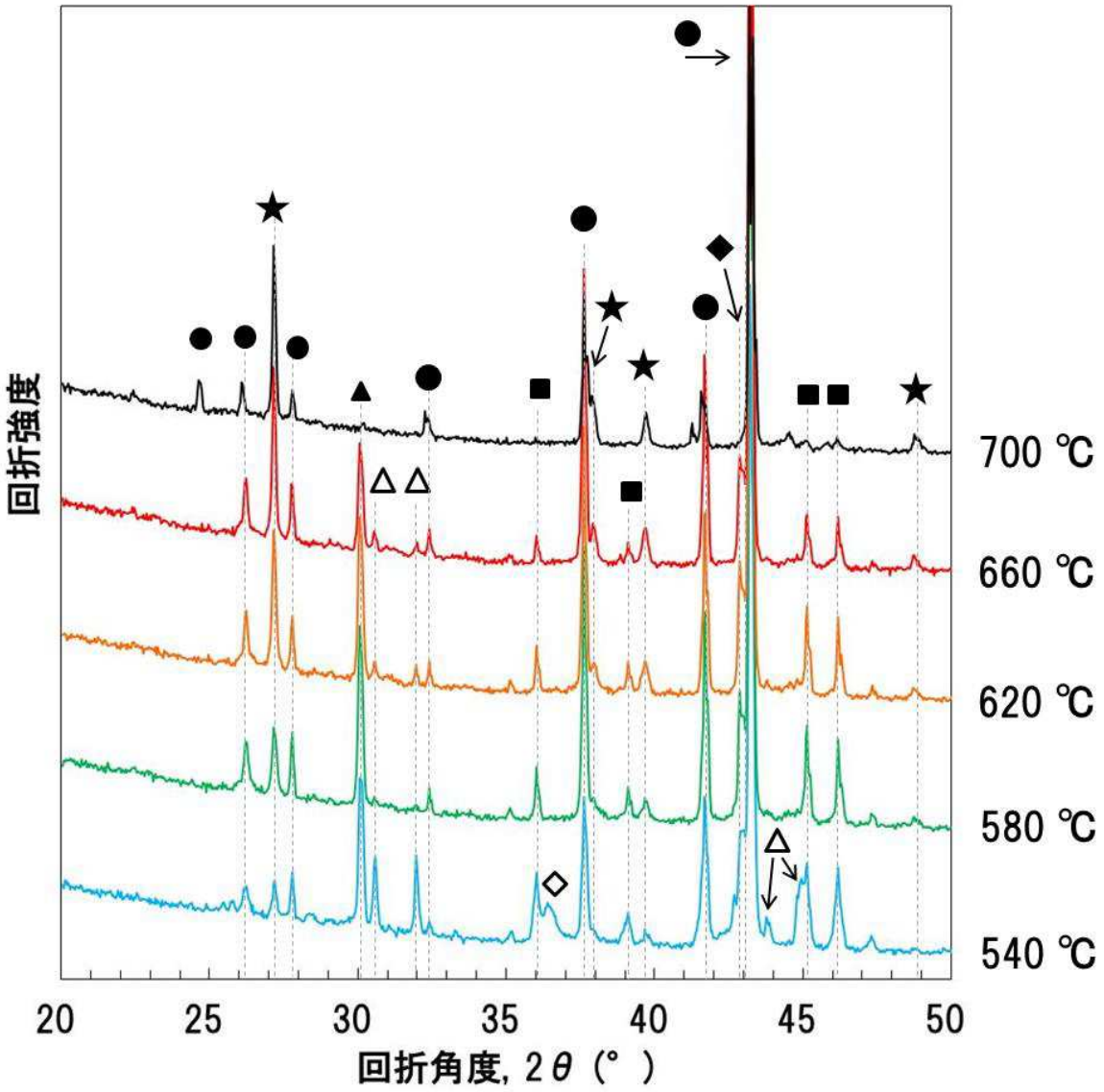


図 6.6　Sn-40 wt%添加 Cu-P 合金電極の XRD 分析結果
（焼成温度は 540 ℃から 700 ℃）

●：Cu_3Sn、▲：Cu_6Sn_5、■：Cu_3P、△：Sn、★：Bi、

◆：$Cu_{10}Sn_3$ または $Cu_{41}Sn_{11}$、◇：Cu_2O

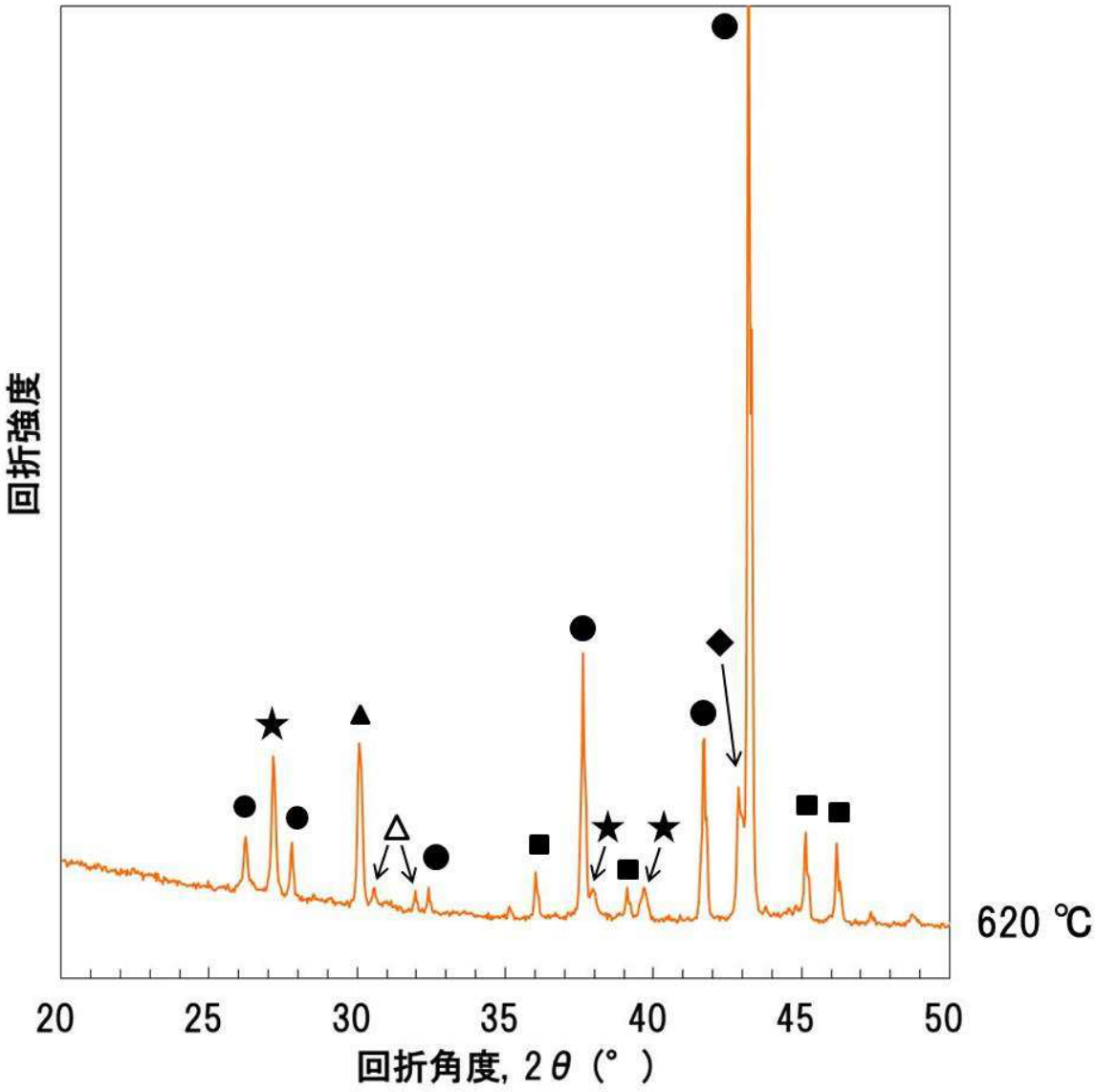


図 6.7　Sn-40 wt%添加 Cu-P 合金電極の XRD 分析結果
（焼成温度は 620 ℃）

●：Cu_3Sn、▲：Cu_6Sn_5、■：Cu_3P、△：Sn、★：Bi、

◆：$Cu_{10}Sn_3$ または $Cu_{41}Sn_{11}$

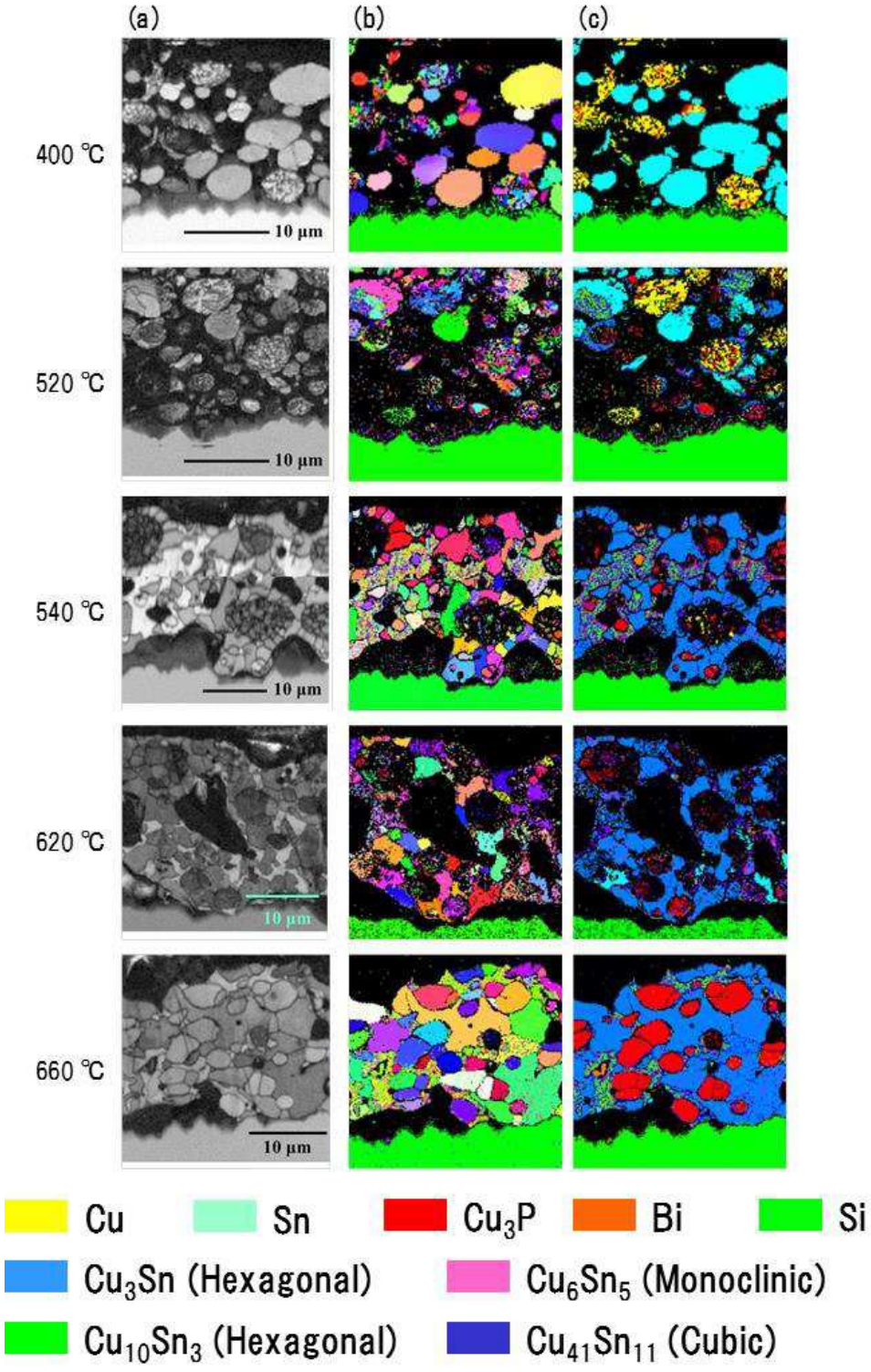


図 6.8　EBSD 分析による Sn-40 wt%添加 Cu-P 合金電極中の
結晶方位マップと結晶相のカラーマップ

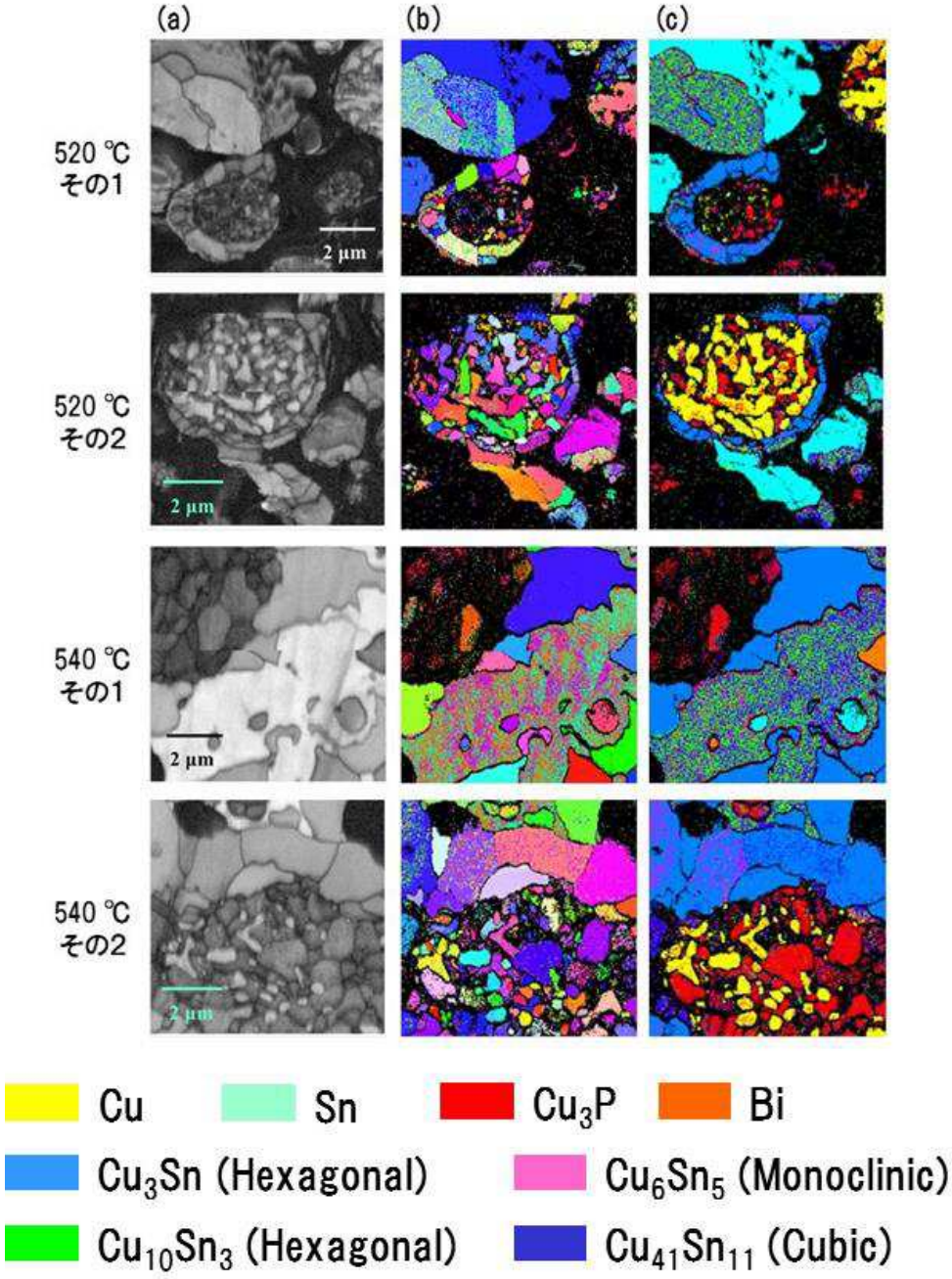


図 6.9　EBSD 分析による Sn-40 wt%添加 Cu-P 合金電極中の
結晶方位マップと結晶相のカラーマップ（金属粒子部拡大）

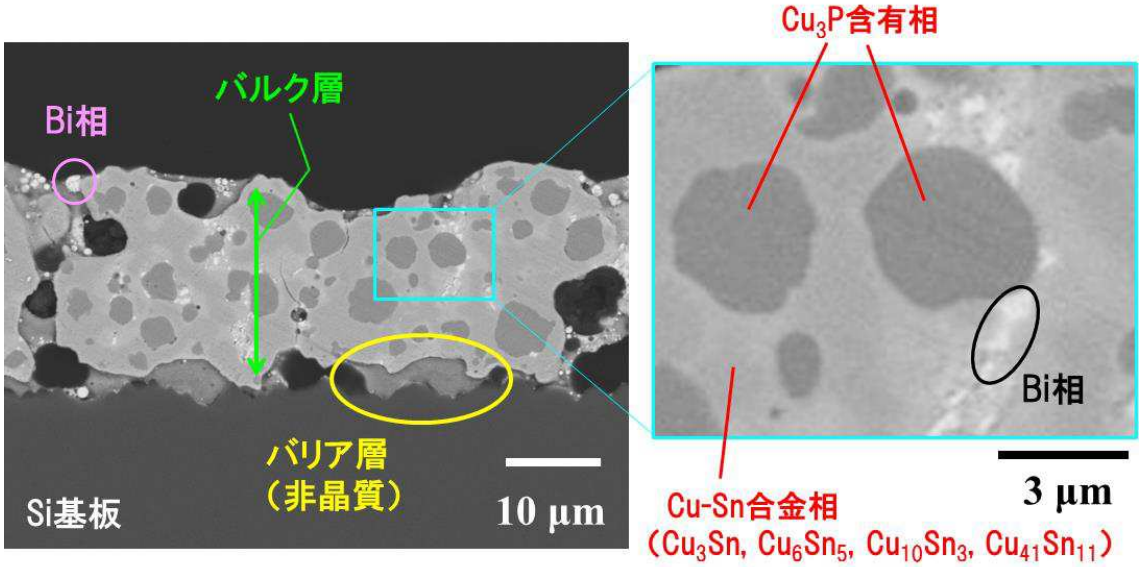


図 6.10　SEM 観察及び XRD, EBSD 分析から推定した
Sn 添加 Cu-P 合金電極の構成
（Sn-40 wt%組成、焼成温度は 620 ℃）

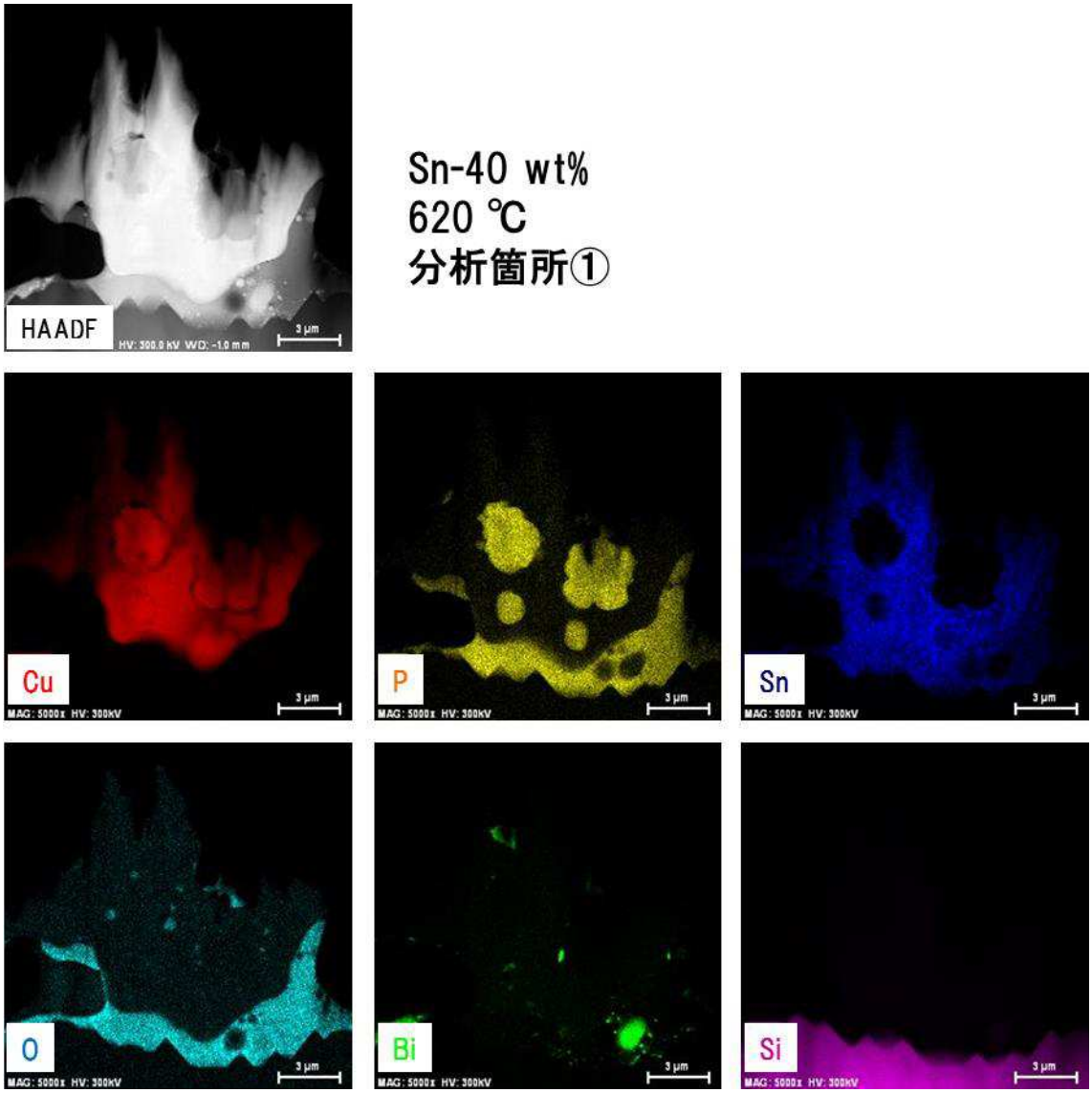


図 6.11　Sn 添加 Cu-P 合金電極の HAADF-STEM 像及びマッピング結果
（Sn-40 wt%組成、焼成温度は 620 ℃、分析箇所①）

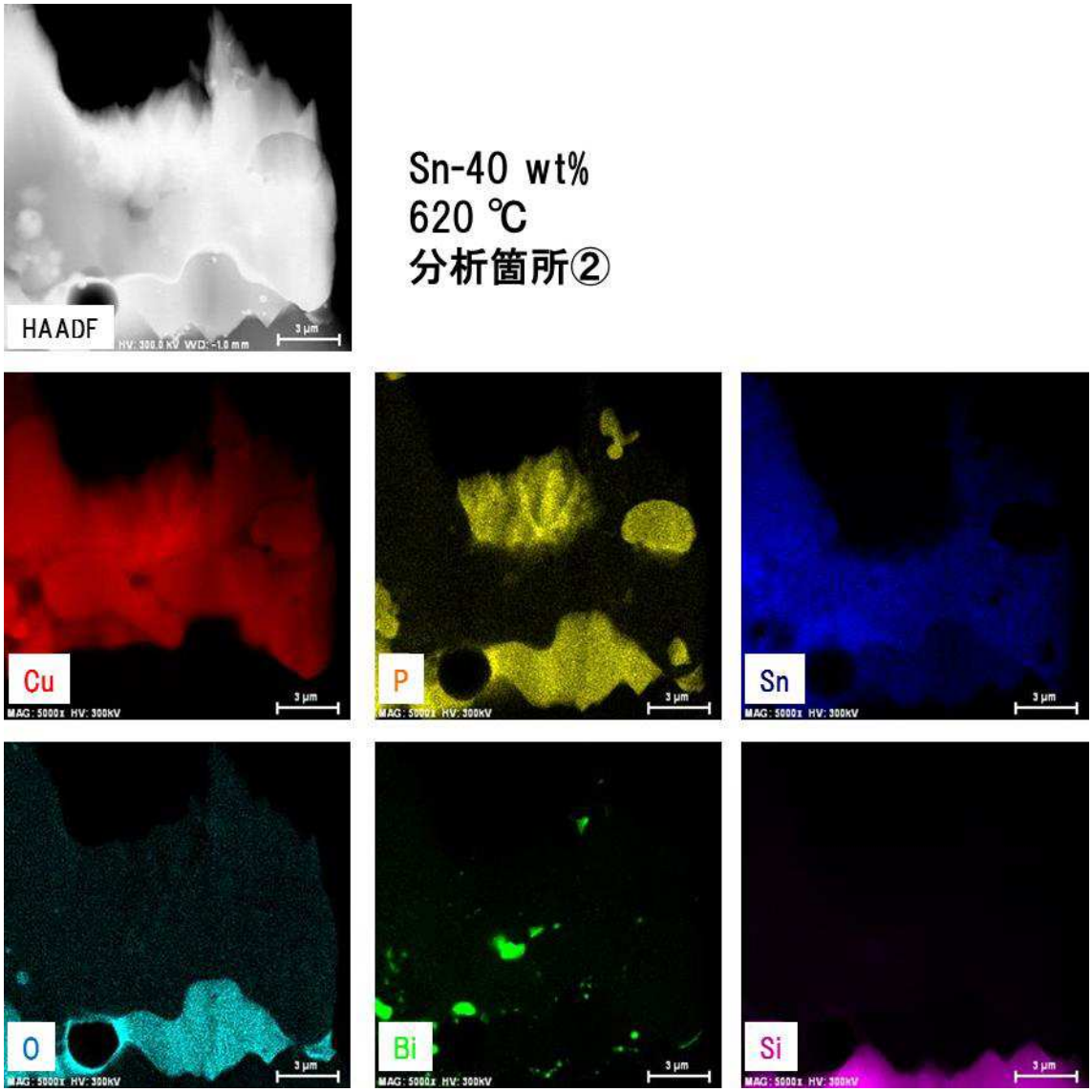


図 6.12　Sn 添加 Cu-P 合金電極の HAADF-STEM 像及びマッピング結果
（Sn-40 wt%組成、焼成温度は 620 ℃、分析箇所②）

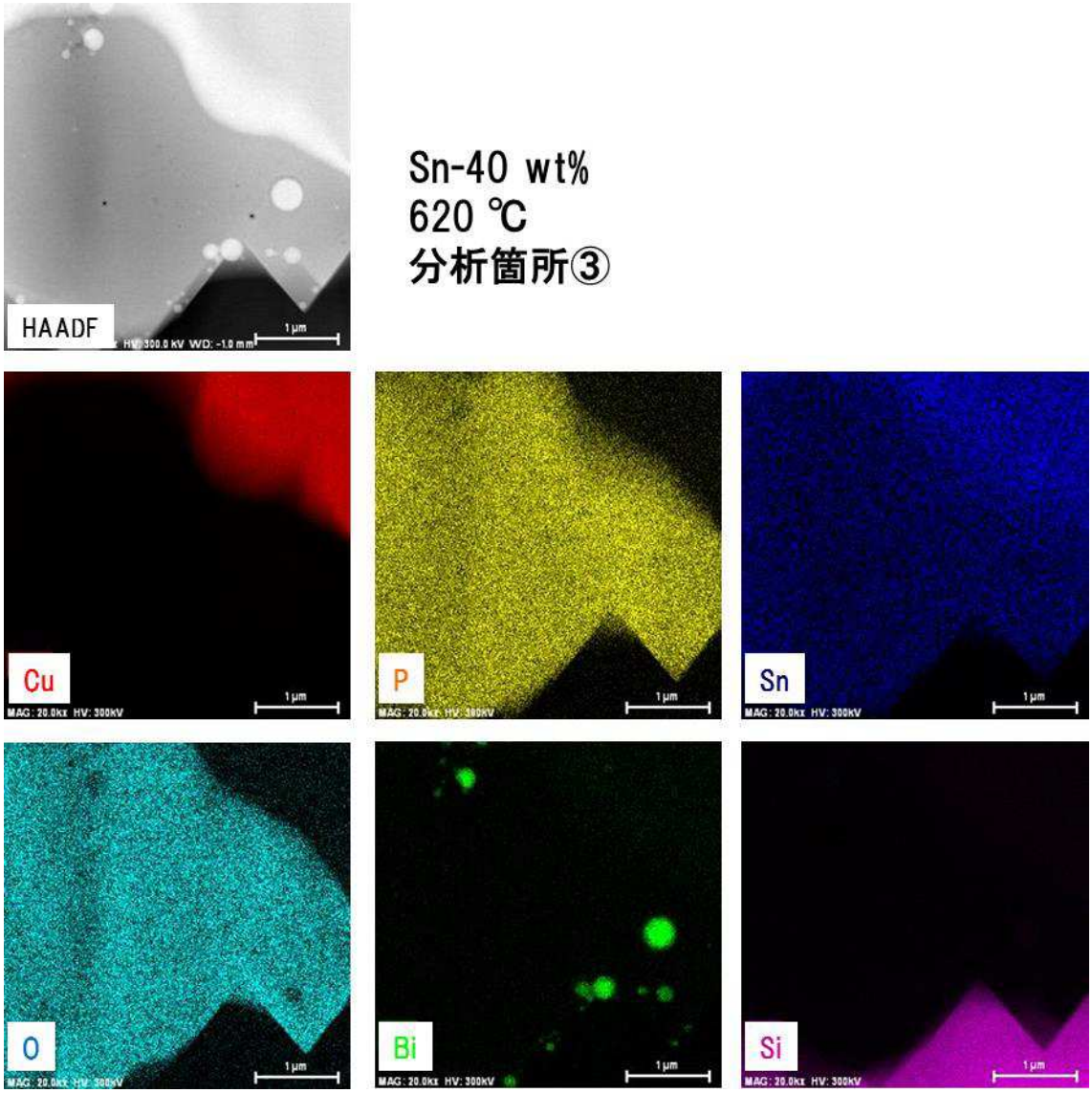


図 6.13　Sn 添加 Cu-P 合金電極の HAADF-STEM 像及びマッピング結果
（Sn-40 wt%組成、焼成温度は 620 ℃、分析箇所③）

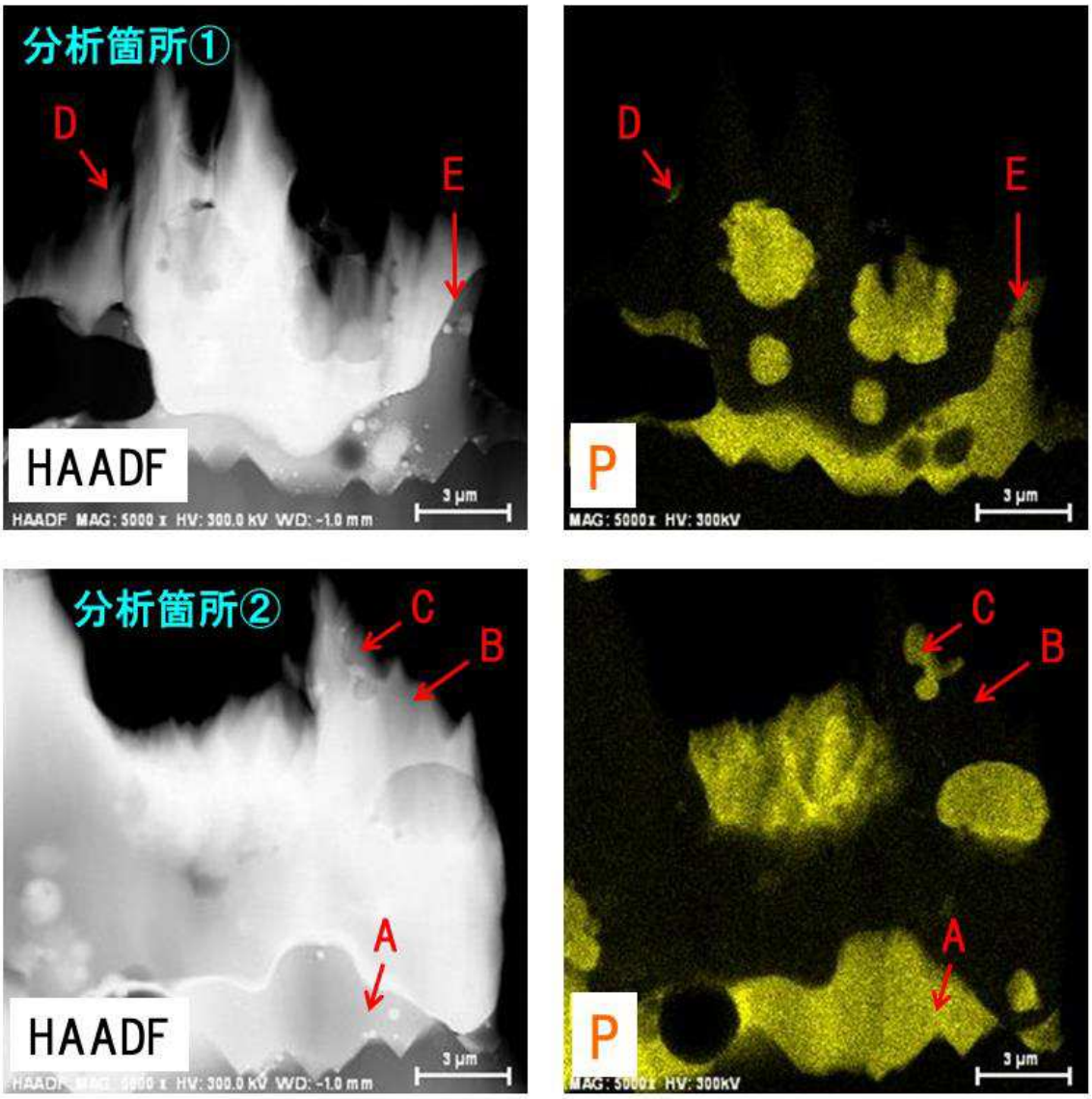


図 6.14　微細組織解析箇所
（各部の区別がし易いよう、P のマッピング結果と併せて示す）

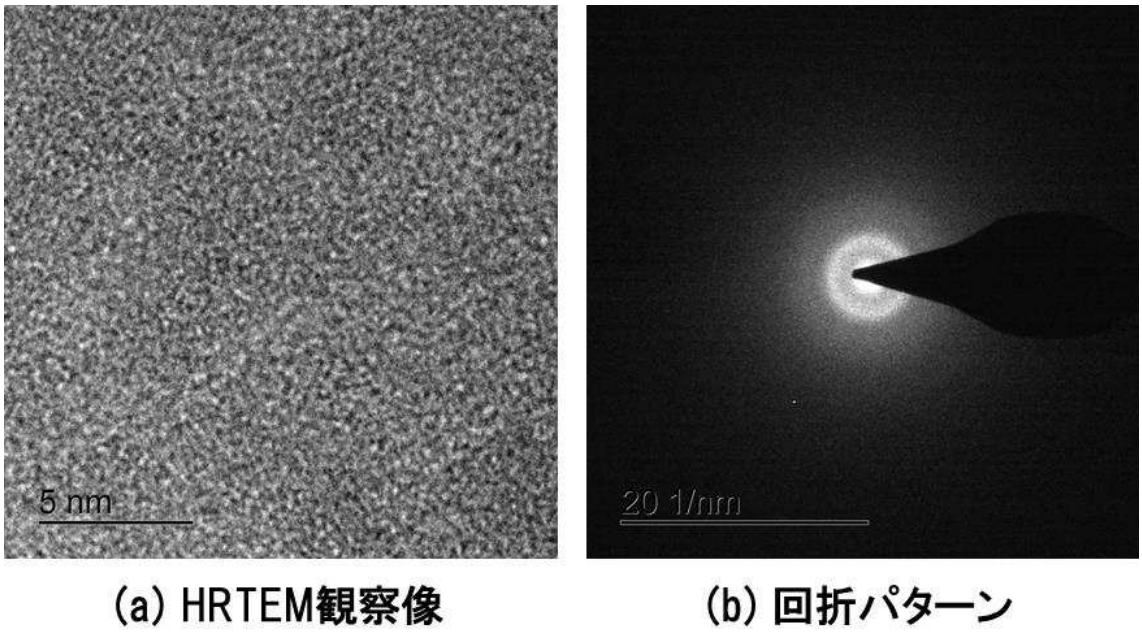


図 6.15　Sn 添加 Cu-P 合金電極の断面 TEM 像（分析箇所②, A 部）

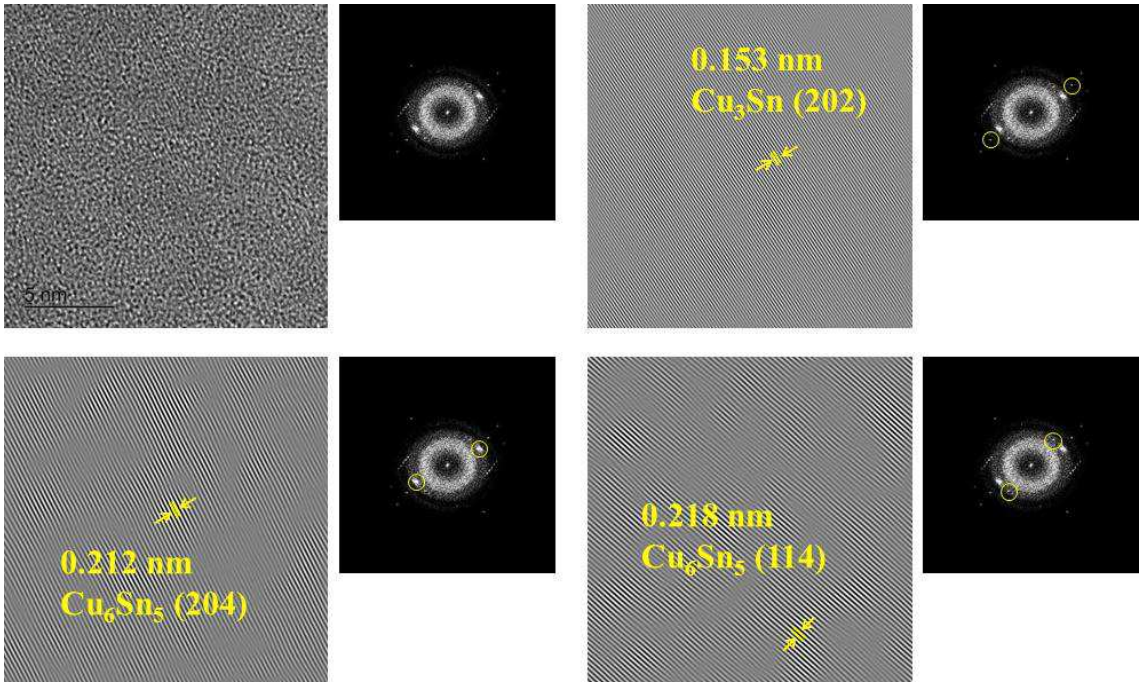


図 6.16　Sn 添加 Cu-P 合金電極（分析箇所②, B 部）の断面 TEM 像高分解能 TEM 像及び FFT パターンの特定のスポットから得られた逆フーリエ変換像（Inverse FFT パターン）

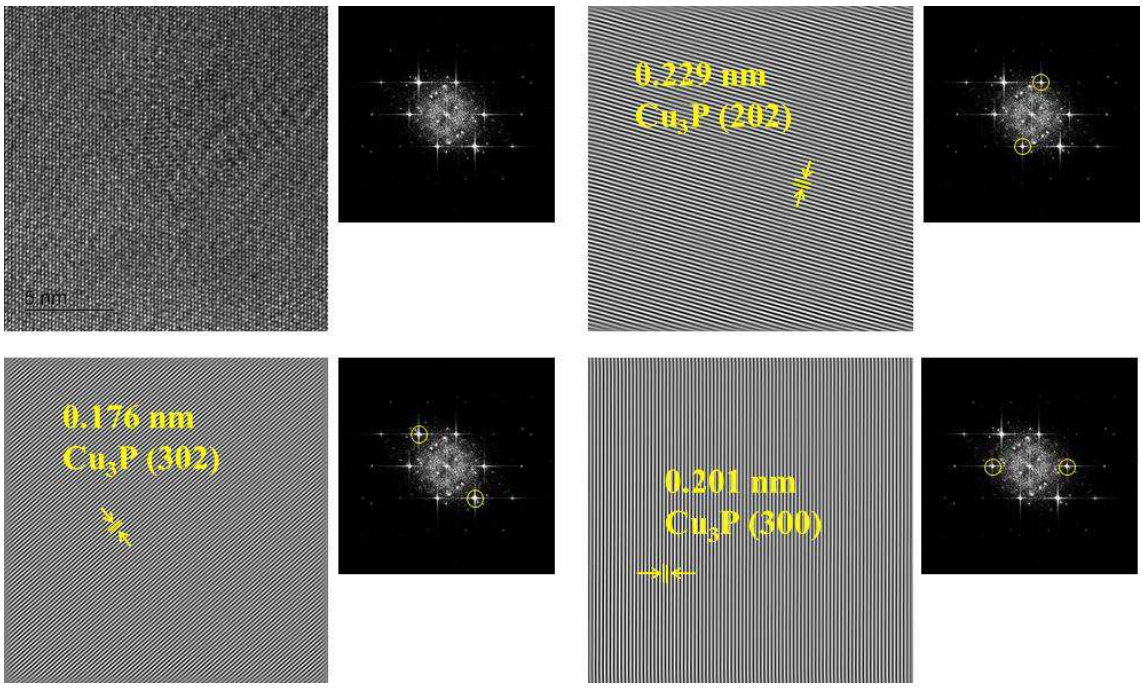


図 6.17　Sn 添加 Cu-P 合金電極（分析箇所②, C 部）の断面 TEM 像高分解能 TEM 像及び FFT パターンの特定のスポットから得られた逆フーリエ変換像（Inverse FFT パターン）

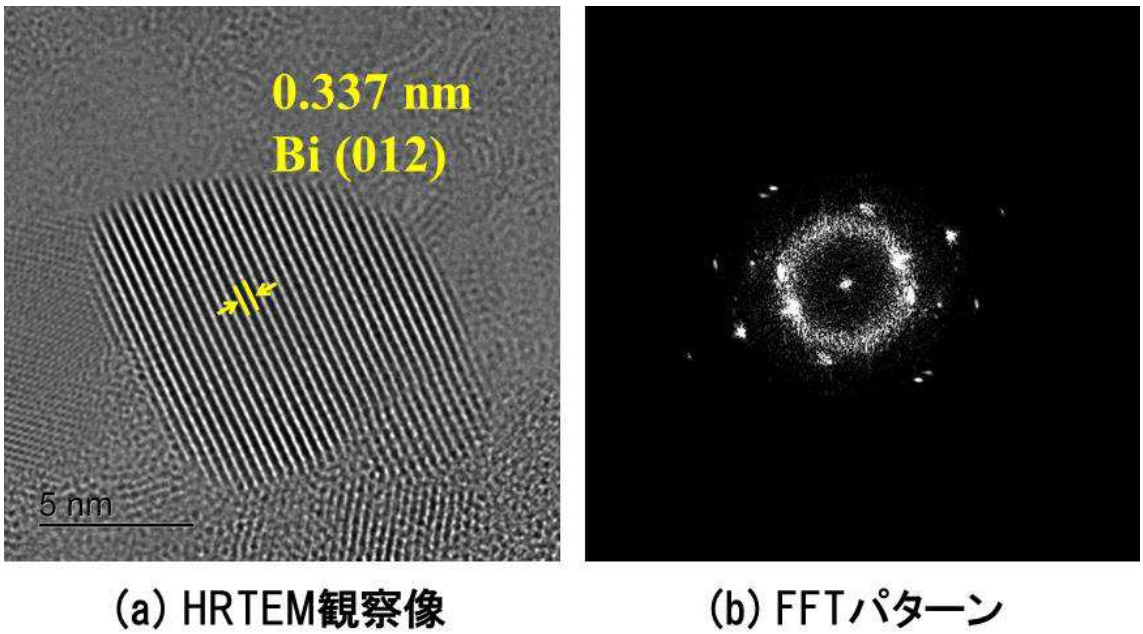


図 6.18　Sn 添加 Cu-P 合金電極の断面 TEM 像（分析箇所①, D 部）

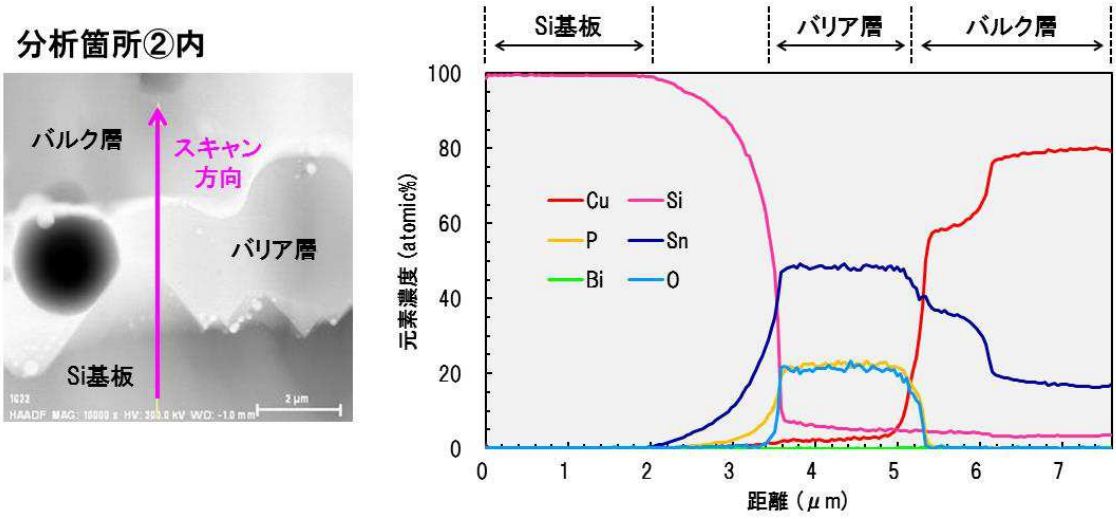


図 6.19　分析箇所②内 EDX ライン分析結果
（Si 基板～バリア層～バルク層）

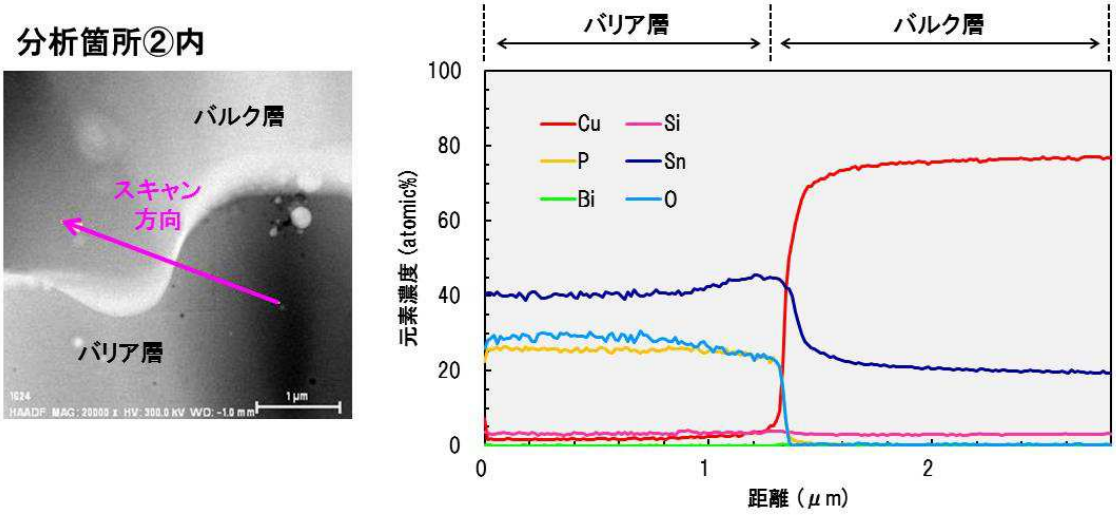


図 6.20　分析箇所②内 EDX ライン分析結果
（バリア層／バルク層界面）

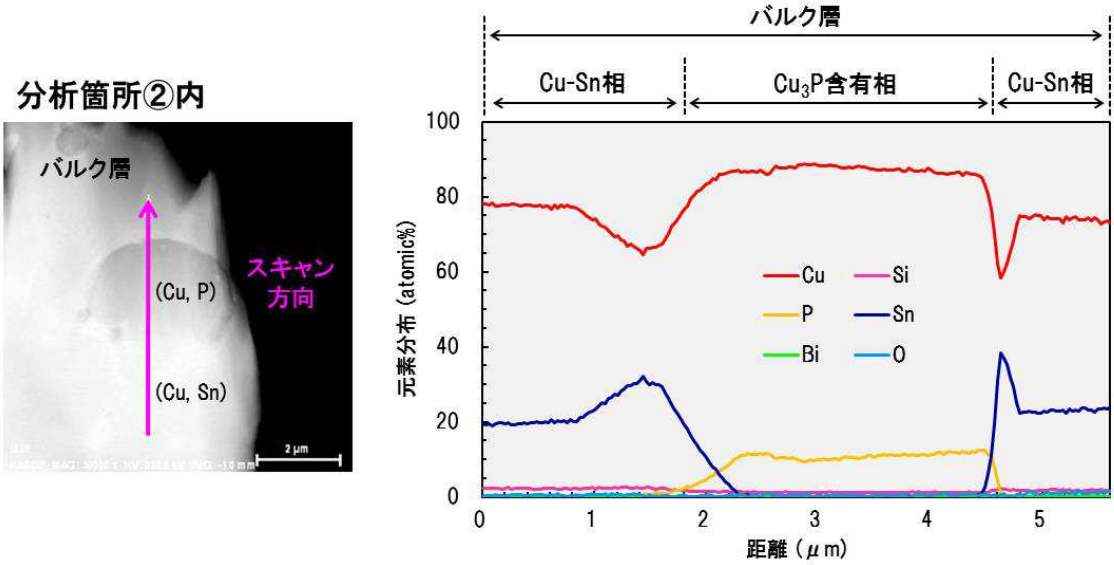


図 6.21　分析箇所②内 EDX ライン分析結果
（バリア層内、Cu-Sn 金属間化合物相／Cu_3P 含有相）

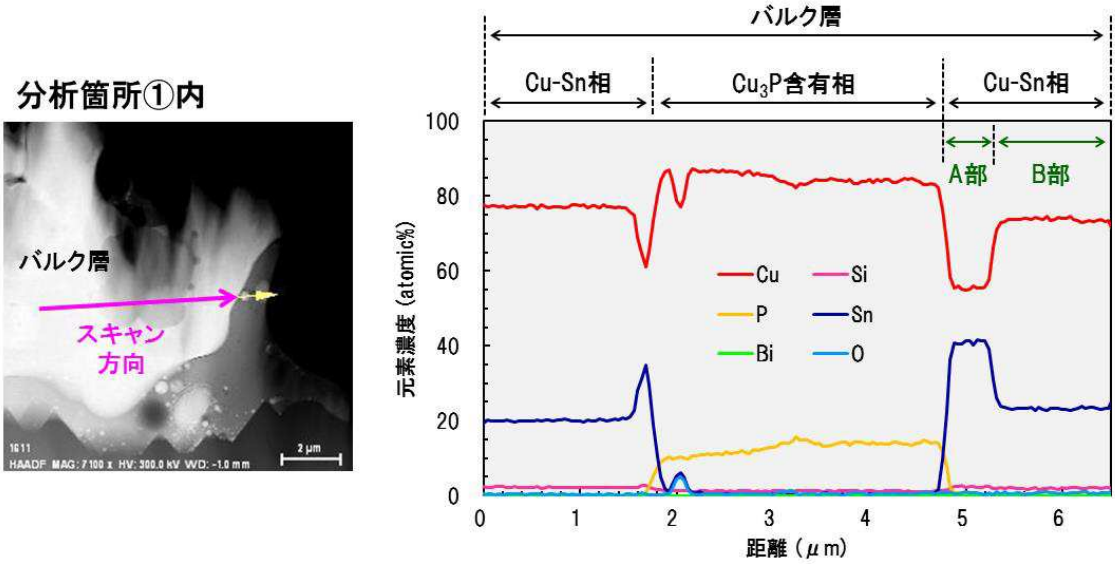


図 6.22　分析箇所②内 EDX ライン分析結果
（バリア層内、Cu-Sn 金属間化合物相／Cu_3P 含有相）

表 6.5　Cu, Sn の酸化及び Cu 酸化物, Sn 酸化物の還元反応式における
ギブス自由エネルギー変化

反応式	⊿G (kJ/mol)		
	25 ℃	300 ℃	600 ℃
(6-1) $4Cu + O_2 \rightarrow 2Cu_2O$	-296.5	-253.9	-209.5
(6-2) $Sn + O_2 \rightarrow SnO_2$	-516.9	-458.2	-393.9
(6-3) $(2/5)P_2 + O_2 \rightarrow (2/5)P_2O_5$	-464.6	-424.1	-381.6
(6-4) $5Cu_2O + 2P \rightarrow P_2O_5 + 10Cu$	-877.5	-851.3	-821.7
(6-5) $5CuO + 2P \rightarrow P_2O_5 + 5Cu$	-975.9	-970.8	-960.7
(6-6) $5SnO + 2P \rightarrow P_2O_5 + 5Sn$	-356.6	-361.5	-379.1
(6-7) $2.5SnO_2 + 2P \rightarrow P_2O_5 + 2.5Sn$	-326.4	-340.6	-360.7
(6-8) $5Cu_2O + P_2 \rightarrow P_2O_5 + 10Cu$	-420.4	-425.4	-430.2
(6-9) $5CuO + P_2 \rightarrow P_2O_5 + 5Cu$	-518.8	-544.9	-569.2
(6-10) $5SnO + P_2 \rightarrow P_2O_5 + 5Sn$	100.4	64.4	12.5
(6-11) $2.5SnO_2 + P_2 \rightarrow P_2O_5 + 2.5Sn$	130.6	85.3	30.8

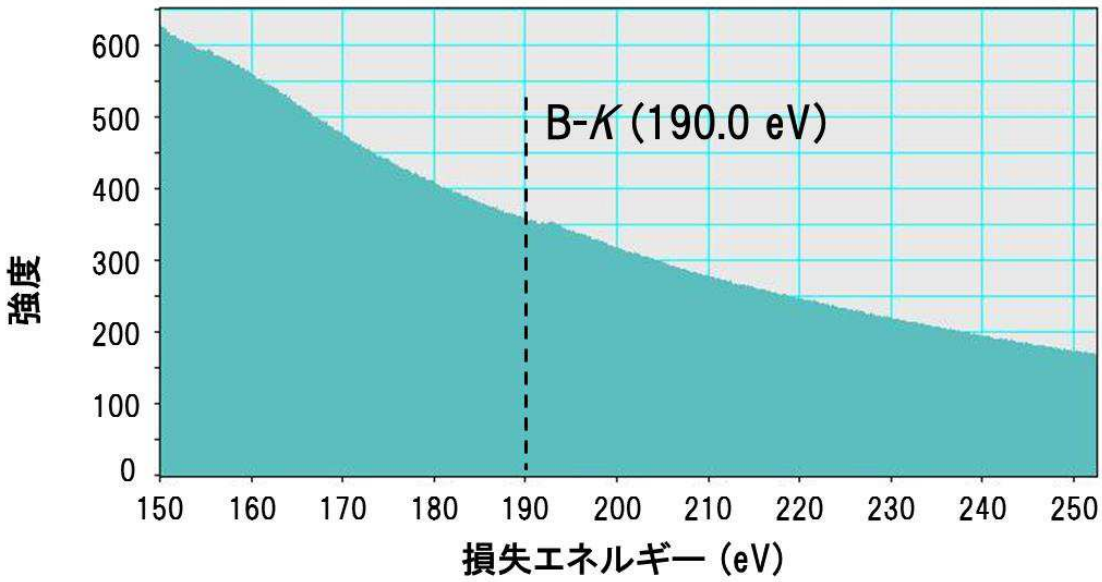


図 6.23　Sn 添加 Cu-P 合金電極の EELS スペクトル
（分析箇所①内 Sn-P-O ガラス相部）

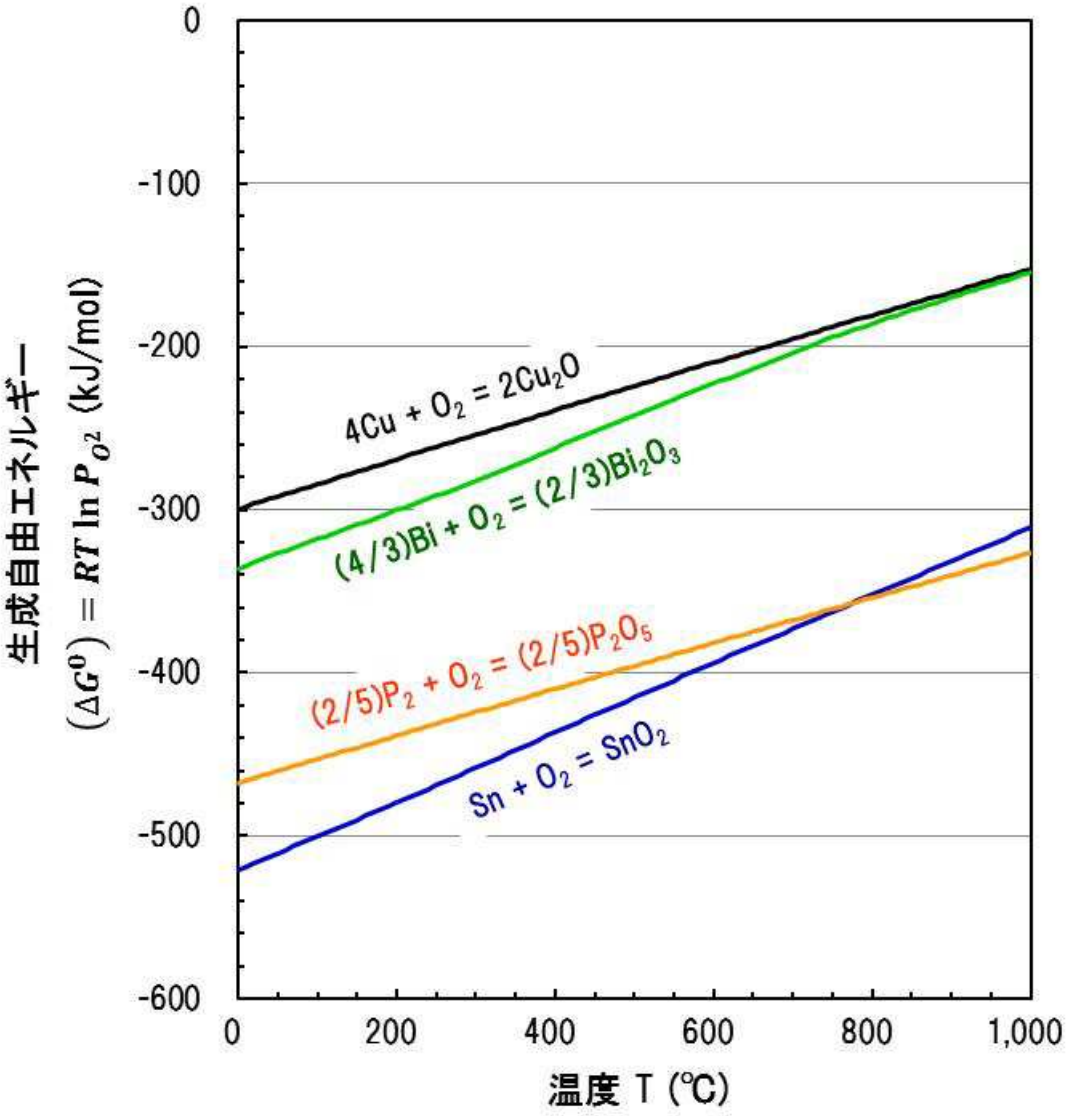


図 6.24　各酸化物の生成自由エネルギー／温度線図
（熱力学解析ソフトにより計算）

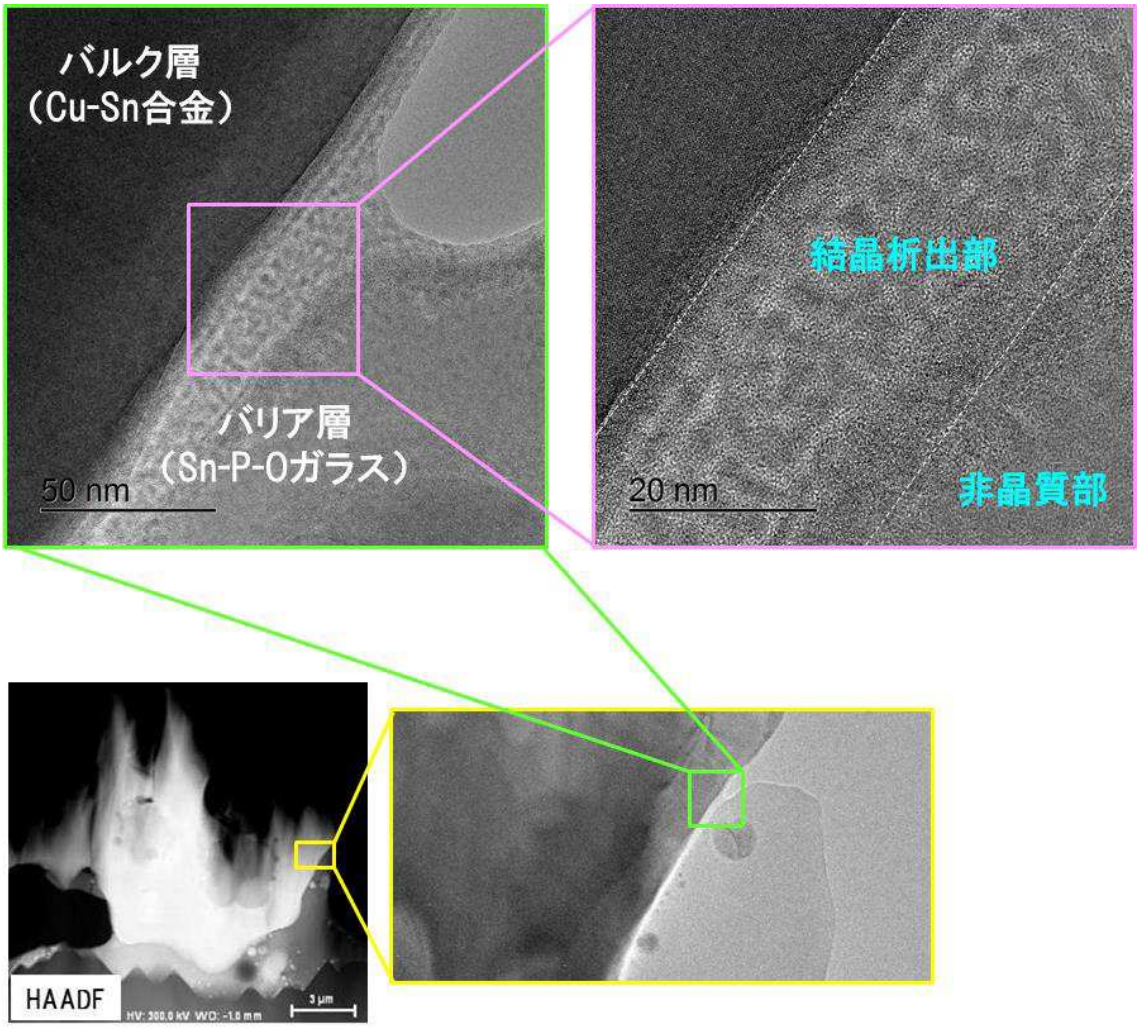


図 6.25　Sn 添加 Cu-P 合金電極の断面 TEM 像（分析箇所①, E 部）

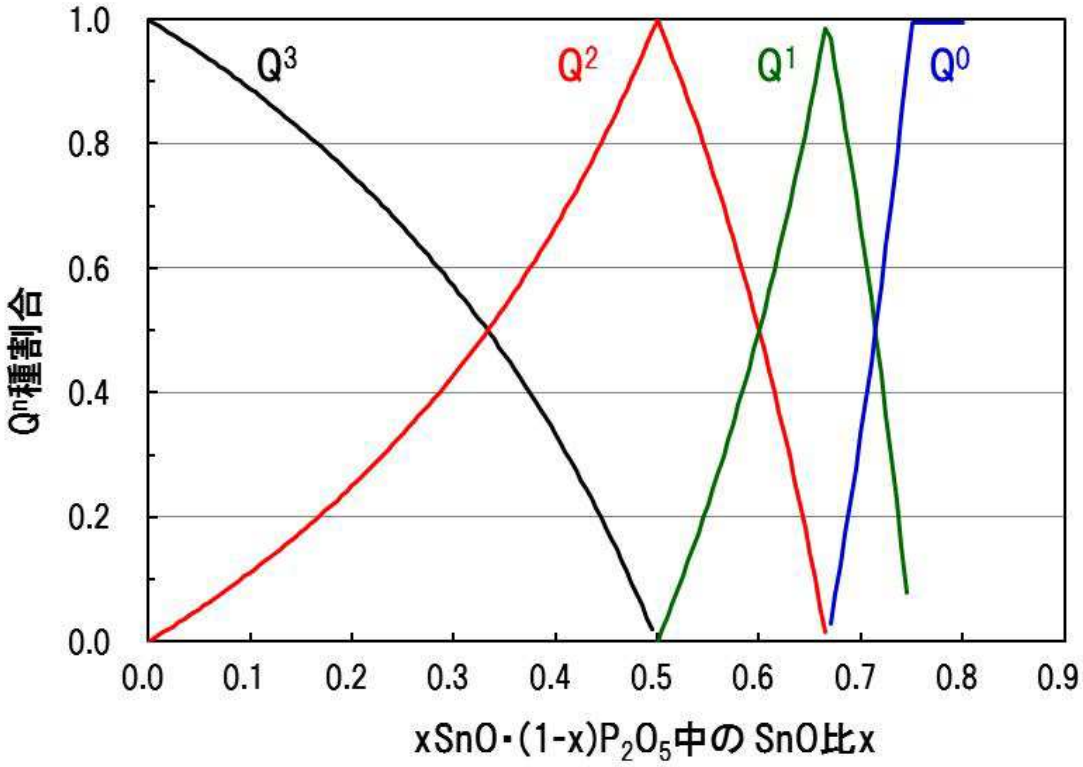


図 6.26　xSnO・(1-x)P_2O_5 系ガラス(0.3<x<0.8) における
x と Q^n 種割合の関係 [177, 178]

第 7 章　Sn 粒子添加 Cu-P 合金電極の結晶 Si 型太陽電池裏面電極への適用

７．１　緒言

本研究では、Cu-P 合金をベースとした電極を結晶 Si 型太陽電池に適用することを目的とし、種々検討を進めてきた。第２章では、大気焼成した Cu-P 合金電極を受光面電極に適用し、電極の更なる低抵抗化と Si 基板への Cu 拡散防止策が必要であることを示した。第３章から第５章では、Cu-P 合金電極の低抵抗化を目的に、ガラス粒子及び Cu 粒子の添加量が体積抵抗率に及ぼす影響や、電極の反応機構を調査した。そして前章では、新たに Sn 粒子を配合した組成を検討し、Cu-P 合金電極特有の大気焼成に対応したまま、Cu と Si の相互拡散を抑制するバリア層を、電極ペーストの焼成時に形成することに成功した。これまでに得られた Cu-P 合金電極の体積抵抗率は、最も低いものが 1.45×10^{-5} Ωcm であり（第５章、Cu 粒子添加）、現行 Ag 電極に比べると約 10 倍と高い。そのため、Cu と Si の相互拡散を抑制できたとしても、第２章のような受光面電極への適用に対してはまだ課題が残ると言える。そこで本章では、第６章で作製した 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することとした。裏面バスバー電極は、集電用電極としての Al 電極と共に形成されるもので、現行は Ag 電極が使用されている。太陽電池モジュールを作製する場合は、受光面及び裏面バスバー電極にタブ線を接続する。ここでは、裏面バスバー電極に Cu-P 合金電極と参照用として Ag 電極をそれぞれ搭載した太陽電池セルを用い、タブ線を接続し、真空ラミネートして太陽電池モジュールを作製し、発電性能を評価した。また、その前段階として、タブ線を接続した太陽電池セルにおける 2 本のタブ線間抵抗を測定し、Al 電極と裏面バスバー電極間の接触抵抗を評価した。さらに、Al 電極と裏面バスバー電極の界面の微細組織解析を行い、裏面バスバー電極組成の違いが太陽電池の発電性能に及ぼす影響を考察した。

７．２　実験方法

本章では、裏面バスバー電極に適用する Cu-P 合金電極と、受光面用 Ag 電極ペースト、裏面用 Al 電極ペースト及び参照用としての裏面用 Ag 電極ペーストを用いて、評価用基板に塗布し、所定の温度で焼成して太陽電池セルを作製した。その後、受光面及び裏面バスバー電極にタブ線を接続し、太陽電池モジュールを作製した。太陽電池及び太陽電池モジュールの作製方法及び評価方法の詳細を以下に示す。

７．２．１　供試材

本章の実験に使用した評価用基板（125 mm×125 mm プロセスウェハ）は、タク・マテリアル社製である。評価用基板の仕様は、第２章で用いた基板と同様、p 型単結晶 Si 基板にテクスチャと n^+層を形成し、pn 接合分離及び PSG（リンシリケートガラス）層の除去を経て、受光面となる片面に SiN_X の反射防止膜が成膜されている。評価用基板の仕様を表 7.1 に示す。なお太陽電池セルを作製するにあたっては、評価用基板を切断せずに用いた。

裏面バスバー電極形成用に用いた Cu-P 合金電極ペースト組成として、前章で金属中の Sn 粒子を 40 wt%とした組成を用いた。Cu-P 合金電極ペーストの組成を改めて表 7.2 に示す。

受光面用 Ag 電極ペーストには PV17F（DuPont 社製）を、裏面用 Al 電極ペーストには SCAL 3047-25（PVG Solutions 社製）を、裏面用 Ag 電極ペーストには PV505（DuPont 社製）を、それぞれ用いた。

７．２．２　太陽電池セル／モジュールの作製及び評価方法

具体的な結晶 Si 型太陽電池セルの作製手順を以下に述べる。本章における太陽電池セルの作製手順と太陽電池セルの概略構造を図 7.1 に示す。序論でも述べたように、現行の太陽電池セルは、Ag 電極ペースト及び Al 電極ペーストを印刷、乾燥後、800 ℃付近で一括焼成して製造される。但し、本章で用いる Cu-P 合金電極の焼成温度は、最高でも 700 ℃で、これ以上の温度では、電極の再酸化が進む。そこで、Cu-P 合金電極を搭載する場合は、受光面 Ag 電極ペースト及び裏面 Al 電極ペーストを印刷、乾燥し、一括焼成した後に、Cu-P 合金電極ペーストを裏面バスバー電極の箇所に印刷し、Cu-P 合金電極の焼成に適していると思われる温度で 2 回目の焼成を行い、太陽電池セルを作製することとした。Cu-P 合金電極の焼成温度（2 回目）は、前章の結果と以下に示す予備実験の結果を参考に、560, 600, 640 ℃の 3 水準とした。Cu-P 合金電極を搭載した太陽電池セル及び太陽電池モジュールでは、焼成温度の低い準から「Cu-1」、「Cu-2」及び「Cu-3」と呼ぶ。裏面バスバー電極に現行の Ag 電極を搭載する場合は、受光面 Ag 電極ペースト、裏面 Ag 電極ペースト及び裏面 Al 電極ペーストを一括焼成したものを「Ag-0」とした。この他、受光面 Ag 電極及び裏面 Al 電極の 2 回目の焼成による影響を考慮するため、一括焼成して得られた太陽電池セルを、Cu-P 合金電極の 2 回目の焼成温度と同じ条件で焼成したものを作製した。これらを「Ag-1」、「Ag-2」及び「Ag-3」と呼ぶ。

図 7.2 は、太陽電池プロセスの違いによる裏面電極拡大部分の概略図である。裏面バスバー電極に Ag 電極を用いる場合は、Al 電極ペーストと一括して焼成されるため、従

来通りの製造方法、すなわち Si 基板に Ag 電極が形成され、その両端に Al 電極が覆い被さるように形成される。一方 Cu-P 合金電極を用いる場合は、Al 電極が既に焼成して形成されているところにペーストを印刷するため、Cu-P 合金電極は Al 電極の端部に覆い被さるように形成される。本章の実験で用いた印刷マスクの仕様、印刷条件、各種電極ペーストの印刷パターン及び塗布量並びに焼成条件を、表 7.3 から表 7.5 に示す。

なお、Cu-P 合金電極を焼成する場合の焼成温度を決定するために、Si 基板に Cu-P 合金電極だけを形成し、その体積抵抗率を測定した。すなわち、評価用基板に、Cu-P 合金電極ペーストを表 7.4 に示すパターン及び塗布量で印刷し、乾燥後に大気雰囲気下で焼成した。予備実験で Cu-P 合金電極を焼成する場合は、zone1 及び zone3 の設定温度を 450 ℃及び 550 ℃に設定し、zone2 の設定温度を 520 から 640 ℃まで 20 ℃刻みで変えた。

作製した太陽電池セルについて、擬似太陽光（ソーラーシミュレータ WXS-155S-10, ワコム電創社製）及び I-V 評価測定器（I-V CURVE TRACER MP-160, EKO INSTRUMENT 社製）を用いて発電性能を評価した。測定に際し、第２章と同じ JIS 規格に準拠し、変換効率 η の他、短絡電流密度 J_{SC}、開放電圧 V_{OC}、形状因子 $F.F.$、直列抵抗 R_S 及び並列抵抗 R_{SH} も同時に評価した。作製した太陽電池セルの外観を図 7.4 に示す。

本報では、タブ線接続方法として、日立化成社から製造販売している導電フィルム（CF: Conductive Film）による接続を用いた。CF の特長は、タブ線の接続温度をはんだの融点より下げることができること、はんだ溶融による接続に比べセルに発生する応力やそりを低減できること[187-189]を挙げることができる。CF を用いたタブ線接続では、太陽電池セルの受光面、裏面におけるタブ線接続位置とタブ線の間に CF を挟み、熱圧着機（MB-200WH, 日化設備エンジニアリング社製）を用いて圧着した。タブ線には、SSA-TPS 0.2×1.5 (20)（はんだ組成は Sn-Ag-Cu 系（共晶組成）、Cu コア材の厚さは 0.2 mm、幅は 1.5 mm、はんだめっき厚さは 20 μm、日立金属社製）を用いた。また、圧着時の CF の実温が 180 ℃に達するように圧着機の加圧部（ヘッド）の温度を 205 ℃に設定した。実験に用いた CF の仕様と圧着条件を表 7.6 に示す。なお、裏面バスバー電極に Ag 電極を搭載した太陽電池セルにおいて、タブ線を接続する場合は、図 7.3 に示すように、CF 及びタブ線をバスバー電極の中央部に配置し、タブ線と Al 電極とが接触しないようにした。

タブ線を接続した状態の太陽電池セルついて、2 本のタブ線間の抵抗を、4 探針法により測定した。図 7.5 に示すように、電流端子及び電圧端子を、タブ線のうち太陽電池セルからはみ出した部分に接続した。その後、直流電源（PK36-11, 松定プレシジョン社製）を用いて、0.05, 0.10, 0.20, 0.50, 1.00 及び 1.50 A の電流を印加し、各電流値に

おけるタブ線間の電圧を、電圧計（2000 MULTIMETER, KEYTHLEY 社製）を用いて測定した。電流値と電圧値から算出した抵抗値を R_{Total} とし、各電流値の平均値を求めた。本章では、R_{Total} がタブ線間に形成された Al 電極のバルク抵抗（R_{Al}）、裏面バスバー電極 1 本分のバルク抵抗（R_{Busbar}）、Al 電極／バスバー電極間接触抵抗（R_{C1}）及びバスバー電極／タブ線間接触抵抗（R_{C2}）から構成されるという単純なモデルを用い、バスバー電極の種類が特に R_{C1} 及び R_{C2} に及ぼす影響を調査した。

$$R_{Total} = R_{Al} + R_{Busbar} + 2(R_{C1} + R_{C2}) \quad \cdots (7-1)$$

以下、太陽電池モジュールの作製方法を述べる。受光面及び裏面のタブ線同士をそれぞれ横タブ線で直角にはんだ接続した。次いで、図 7.6 に示すように各部材を積層し、真空ラミネータ（LM-50×50-s, エヌピーシー社製）を用いて、140 ℃で 5 分間真空ラミネートし、横タブ線の端に端子を取り付け、太陽電池モジュールとした。その後は、太陽電池セルと同様にして、擬似太陽光及び I-V 評価測定器を用いて発電性能を評価した。

７．２．３　裏面バスバー電極／Al 電極界面部の組織解析方法

焼成して得られた太陽電池セルの各電極部の断面組織を、SEM（Miniscope TM-1000, 日立製作所製）を用いて観察した。次いで、裏面バスバー電極／Al 電極界面部の微細組織を解析するために、TITAN G2 60-300（FEI 社製）を用い、TEM 観察及び STEM-EDX 分析を行った。

７．３　実験結果と考察

７．３．１　太陽電池セル／モジュールの発電性能

太陽電池セルを作製する前に、2 回目の焼成に用いる Cu-P 合金電極の焼成温度を決定するために、表 7.4 に示す裏面バスバー電極のパターンで形成したときの体積抵抗率を測定した。結果を図 7.7 に示す。Cu-P 合金電極を裏面バスバー電極のパターンで形成した場合は、600 ℃の焼成温度で最も低い 7.47×10^{-5} Ωcm の体積抵抗率を示した。Ag 電極は、820 ℃の焼成温度で 5.85×10^{-6} Ωcm を示した。実際に Cu-P 合金電極を裏面バスバー電極として搭載する際は、受光面電極や Al 電極が形成された状態で焼成されるため、上で最も低い体積抵抗率を示した 600 ℃だけでなく、その前後の温度水準を設けておくことが好ましい。そこで、本章で太陽電池セルを作製する際の 2 回目の焼成温度は、図 7.1 や表 7.5 に示したように 560, 600, 640 ℃の 3 水準とした。

次に、図 7.1 に示す手順で太陽電池セルを作製し、タブ線を接続した後のタブ線間抵抗（R_{Total}）の測定結果を表 7.7 に示す。なお、各種類の太陽電池セルについて、4 枚ずつ測定した。測定した R_{Total} から Al 電極／バスバー電極間接触抵抗及びバスバー電極／タブ線間接触抵抗の合計値（$R_{C1}+ R_{C2}$）を算出した。結果を表 7.8 に示す。なお、Al 電極のバルク抵抗（R_{Al}）、裏面バスバー電極のバルク抵抗（R_{Busbar}）は、各電極の体積抵抗率及び電極のパターン（寸法）を用いて、以下のように算出した。

$$R_{Al} = (3.50 \times 10^{-5}) \times \frac{6.25}{12.3 \times (3.0 \times 10^{-4})} = 5.76 \times 10^{-3}\ \Omega$$

$$R_{Busbar,Ag} = (5.85 \times 10^{-6}) \times \frac{0.40}{12.3 \times (4.0 \times 10^{-4})} = 4.76 \times 10^{-4}\ \Omega$$

$$R_{Busbar,Cu-560} = (7.77 \times 10^{-5}) \times \frac{0.40}{12.3 \times (2.0 \times 10^{-3})} = 1.26 \times 10^{-3}\ \Omega$$

$$R_{Busbar,Cu-600} = (7.47 \times 10^{-5}) \times \frac{0.40}{12.3 \times (2.0 \times 10^{-3})} = 1.21 \times 10^{-3}\ \Omega$$

$$R_{Busbar,Cu-640} = (9.20 \times 10^{-5}) \times \frac{0.40}{12.3 \times (2.0 \times 10^{-3})} = 1.50 \times 10^{-3}\ \Omega$$

表 7.7 の結果から、裏面バスバー電極に Ag 電極を用いた場合は、焼成条件（温度）によらず、ほぼ一定の R_{Total} を示した。一方、Cu-P 合金電極を用いた場合は、2 回目の焼成温度が高くなるにつれ、R_{Total} が低下する傾向で、640 ℃のときに作製した太陽電池セルの中で最も低い 1.42×10^{-2} Ω を示した。表 7.8 の結果から、単純モデルに基づいて算出した Cu-P 合金電極の接触抵抗成分（$R_{C1}+ R_{C2}$）は、焼成温度が高くなるにつれ低下することが分かった。ここで、例えば図 5.3 に示した電極断面組織から推察される表面凹凸形状は、上記の焼成温度範囲においては大きく変わらないことが分かる。このことは、タブ線と電極との間の接触面積に大きく影響を及ぼしていないことを意味する。したがって、（$R_{C1}+ R_{C2}$）の増減には、R_{C2} の成分（バスバー電極／タブ線間）よりも、R_{C1}（Al 電極／バスバー電極間）の方が大きく影響していると考えられる。このように、Cu-P 合金電極については、焼成温度の上昇によって体積抵抗率（R_{Busbar}）は増加するものの、それ以上に R_{C1} の接触抵抗が低下する可能性がある。この理由については、後の組織解析結果で併せて考察する。

続いて、各構成の太陽電池セル及びモジュールの発電性能を表 7.9、図 7.9 及び図 7.10 に示す。表中の *CTM* は *Cell-to-Module ratio* の略で、太陽電池セルとモジュールの特性差を表す指標で、以下の式で表される。ここで、A_{cell} はセルでの値、A_{module} はモジュールでの値をそれぞれ示す。

$$\mathrm{CTM}(\%) = \left(1 - \frac{A_{module}}{A_{cell}}\right) \times 100 \cdots (7-2)$$

まず、太陽電池セルの状態での発電性能に着目する。本研究では、タブ線を接続していない太陽電池セルの発電性能を評価する場合は、Al 電極全面を直接端子に接触させるため、裏面バスバー電極の物性をほとんど反映しない。裏面バスバー電極に Ag 電極を用いた場合と、Cu-P 合金電極を用いた場合共に、1 回目焼成から 2 回目焼成にかけて変換効率 η の低下率は、2 回目の焼成温度が高くなるにつれ大きくなることが分かった。特に 2 回目の焼成温度を 640 ℃にした場合の低下率は大きく、Ag 電極を用いた場合は -3.42 %、Cu-P 合金電極を用いた場合は -2.95 %であった。η 以外のパラメータに着目した場合、形状因子 *F.F.*も同様の傾向を示した。開放電圧 V_{OC} に着目すると、Cu-P 合金電極を用いた場合は、一回目焼成時点での値のばらつきが大きいため直接比較は難しいが、Ag 電極を用いた場合では、2 回目の焼成温度が 640 ℃の場合に、V_{OC} の下落が -1.1 mV と大きくなった。第 2 章では、V_{OC}が低下する理由について考察し、Ag_2O-P_2O_5 系ガラス層を形成した際の温度プロファイルによって、太陽電池セル内の pn 接合深さが深くなることによると推定した。本章においても、2 回の焼成を経たものについては焼成中に余分な熱が加わるため、上述した影響があるものと推定される。この他に、本章では Ag-0 以外の太陽電池セルは受光面 Ag 電極も 2 回の焼成工程を経験するので、受光面側における Ag 電極と Si 基板界面の状態が影響していると考えられる。具体的には、受光面 Ag 電極が SiN_x 膜をファイアースルーした後に、焼成中の Ag-Si 合金相の形成が進み、太陽電池セル受光面側の pn 接合界面付近にまで達することで、pn 接合部の半導体特性が低下する可能性がある。あるいは、焼成プロセス中の、セル内への不純物拡散の可能性が高まったことも考えられる。なお、太陽電池セルの状態での V_{OC}は、裏面バスバー電極に Ag 電極を用いた場合よりも、Cu-P 合金電極を用いた方が全体的に高い傾向を示した。これについては、以下の 2 つの要因が挙げられる。まず初めに、裏面に形成した Al 電極の面積が異なる点である。表 7.4 の印刷マスク寸法及び図 7.4 の裏面バスバー電極断面構造から簡易的に算出した Al 電極形成面積は、Ag 電極で 140.2 cm^2（Si 基板裏面の 90.6 %）、Cu-P 合金電極で 143.9 cm^2（Si 基板裏面の 93.0 %）である。このように、Cu-P 合金電極を用いた方が、裏面に形成される Al の高濃度拡散層[30]の面積率も増え、裏面におけるキャリアの再結合の確率が低減される（V_{OC}が向上する）ことになる。二つ目に、Cu-P 合金電極の焼成中の発熱が挙げられる。すなわち、Sn 粒子を添加した電極ペーストでも、Cu-P 合金の反応機構（Cu の還元生成）を発現することが、前章の結果から明らかになっているため、Cu-P 合金粒子単独の場合と同様に、大気中での焼成中に発熱を示すと思われる。これにより、2 回目の焼成で、裏面バスバー電極付近で Al 高濃度拡散層の均一化などが進めば、V_{OC} の向上に繋がると考えられる。

次に、太陽電池モジュールの状態での発電性能について考える。全体的には、モジュール化する直前の状態の太陽電池セルの状態に応じて、発電性能の低下が見られた。太陽電池モジュールの発電性能を評価する場合は、バスバー電極上のタブ線に端子を接続

させるため、特に裏面バスバー電極の特性（裏面バスバー電極自身の体積抵抗率や Al 電極との接触抵抗）が反映されることになる。2 回目の焼成温度を同じにした場合の変換効率 η 及び裏面バスバー電極の特性を反映する直列抵抗 R_S は、Ag 電極を用いた場合と Cu-P 合金電極を用いた場合とでほぼ同じ値を示した。表 7.7 及び表 7.8 の結果と併せて考えると、Ag 電極よりも体積抵抗率が 1 桁以上高い Cu-P 合金電極を用いた場合でも、裏面の Al 電極との界面の接触抵抗（R_{Cl}）が低く抑えられたことと、上述した V_{OC} 向上の効果によって Ag 電極を搭載した場合と遜色ない発電性能が得られたと考えられる。

図 7.11 は、作製した太陽電池セルの各電極部の断面 SEM 像である。各裏面バスバー電極の形状及び構造、裏面 Al 電極の厚さ及び Al-Si 合金層の厚さは、2 回目の焼成有無及び焼成温度（560, 600, 640 ℃）に拠ってほとんど変化しないことが分かった。裏面バスバー電極と Al 電極との接触部に着目すると、Ag 電極を搭載したもののうち、Ag-0 から Ag-2 では、Si 基板側の Ag 電極と Al 電極のコントラストがほぼ同じになっており、一括焼成の際に Ag-Al 間の相互拡散が行われている可能性がある。また Ag-2 では、Ag 電極／Al 電極の混合体が、Si 基板内で反応相を形成している様子も見られた。さらに Ag-3 では、Ag 電極と Al 電極の界面に空隙が確認された。焼成前もしくは焼成の初期段階で両者が剥離し、単独で電極が焼結されたと考えられる。一方、Cu-P 合金電極を形成した場合は、Cu-P 合金電極部のバルク層（主に Cu-Sn 合金相）が Al 電極表面に密着していた。また、Si 基板側の Sn-P-O ガラス層に相当する部分が Al 電極内の空隙部に含浸している様子が確認され、この傾向は 2 回目の焼成温度が高くなるにつれて顕著になった。このことは、前章の図 6.3 で示した、焼成温度が高くなるにつれ Sn-P-O ガラス層が厚くなる傾向と一致している。この部分の微細解析結果については次項で示した上で、Sn-P-O ガラス層が Al 電極内空隙部に含浸した構造が、接触抵抗に及ぼす影響について考察する。

７．３．２　裏面バスバー電極／Al 電極界面の微細組織

作製した太陽電池の、裏面バスバー電極と Al 電極界面の、微小領域における HAADF-STEM 像及び EDX マッピング結果を図 7.12 から図 7.17 に示す。図 7.12 から図 7.15 は、裏面バスバー電極に Ag 電極を用いた場合で、図 7.16 及び図 7.17 は Cu-P 合金電極を用いた場合である。図 7.12 の結果から、Ag 電極内に Al が、また Al 電極内に Ag が有意に分布しており、焼成中に Ag-Al 間の相互拡散が起こっていることが分かった。図 7.13 は Al 電極粒子部を拡大したものである。粒子表面が Al_2O_3 酸化皮膜で覆われている一方で、粒子内部に Ag が分布しており、Al 粒子同士の焼結を介して、Ag が拡散したことによると考えられる。図 7.14 は Al 電極粒子部の内部組織である。EDX マッピングの結果、内部組織は Al リッチの微小粒子部と Al リッチのマトリックス部に

分離していることが分かった。図 7.15 は Al 電極粒子部の他の箇所の微小組織である。EDX マッピングから明らかなように、図 7.14 で見られたような組織中に、Ag リッチの帯状組織とその周囲に Al リッチの組織が形成されている。図 7.14 で見られたような微細組織は、Ag-Al 系合金に特有の Guinier-Preston 集合体（GP ゾーン）[190-195]である。図 7.18 の Ag-Al 二元系状態図[196]に示すように、Al 中には多くの Ag を固溶できる。すなわち、Ag 及び Al 電極ペーストの一括焼成中に、Al 電極中に多くの Ag が固溶した状態で急冷した場合に、固溶しきれなくなった Ag 原子が Ag リッチ相として、Al リッチ相中に準安定的に形成された状態を持つと考えられる。また、図 7.15 内で見られる組織は、球状の GP ゾーンから析出した準安定相の板状γ'相あるいは安定相のγ相[197-199]であり、Al 電極中の Al{111}面の積層欠陥部に Ag が集合し、Ag と Al が規則的に層状に集合することによって析出したものと考えられる[193, 200]。図 7.19 は、析出部の EDX ライン分析を行った結果であるが、Ag リッチ部の組成は Al:Ag 比で約 15:85 (at%)であり、γ相（$AlAg_2$）の組成範囲（61 at%≦Ag≦76 at%）に近い。

一方裏面バスバー電極に Cu-P 合金電極を用いた場合は、図 7.16 及び図 7.17 に示したように、Al 電極層内の Al 粒子の周囲に Sn, P 及び O が分布していた。図 7.11 の SEM 像からも予想したが、Cu-P 合金電極由来の Sn-P-O ガラス層が Al 電極内の空隙部に含浸することが EDX マッピングの結果からも明らかになった。

Al 電極部における断面 TEM 像を図 7.20 から図 7.22 に示す。図 7.20 及び図 7.21 は裏面バスバー電極に Ag 電極を用いた場合で、図 7.22 は Cu-P 合金電極を用いた場合である。Cu-P 合金電極を用いた場合は、上述した球状の GP ゾーンや板状析出相は観察されなかった。

７．３．３　Sn 粒子添加 Cu-P 合金電極適用が太陽電池モジュールの直列抵抗に及ぼす影響

前項までの結果で、Cu-P 合金電極を搭載した場合のタブ線間抵抗（R_{Total}）のうち、接触抵抗成分（$R_{C1}+R_{C2}$）は、焼成温度が高くなるほど低下し、その要因として、特に R_{C1}（Al 電極／バスバー電極間）が低下していることが示唆された。また上記の効果と、Al 電極形成面積の増加に伴う V_{OC}向上の効果によって、Cu-P 合金電極を搭載した太陽電池モジュールの発電性能（変換効率 η 及び直列抵抗 R_S）が、現行の Ag 電極を搭載した場合と同等の値を示した。ここでは、特に電極組織及び構造の観点から、裏面バスバー電極組成が直列抵抗 R_Sに及ぼす影響について考察する。

まず、焼成中の Al-Ag 相互拡散の有無が及ぼす影響について考える。裏面バスバー電極に Ag 電極を用いた場合は、Ag 電極内に Al が、Al 電極内に Ag が有意に拡散しているため、拡散した不純物原子が金属中で伝導電子の散乱中心として働き、抵抗率が上がることになる。また、Al 電極中に見られたような GP ゾーンの析出が抵抗率に及ぼす

影響については、Mott らによって理論的及び実験的な研究がなされている[202]。また平岡らは、Al-Zn 系合金及び Al-Ag 系合金で、球状 GP ゾーンの電気抵抗への寄与を実験的に明らかにした[203-205]。それによれば、電気抵抗は GP ゾーンのサイズとともに増加する一方で、母相中の溶質原子濃度が減少するために、極大を示すことが報告されている。また、X 線小角散乱測定による Al-Ag 合金における電気抵抗の極大を与える GP ゾーンのサイズは 4～5Å と推定されており、図 7.20 で見られた GP ゾーンのサイズ（20 nm 前後）に比べてかなり小さいが、上述したような伝導電子の散乱による抵抗率増加の効果が見られるものと推定される。

次に、Cu-P 合金電極を搭載した場合の、Al 電極内に Sn-P-O ガラスが含浸した構造に着目した。リン酸塩ガラスはプロトン伝導性を示すことが知られている。その機構としては、リン酸ガラス中にアルカリ土類元素などの網目修飾酸化物などを含有させることで M-O-P 結合及び非架橋酸素（P=O）が形成されたときに、プロトンが非架橋酸素をアクセプタとしてリン酸ガラス中をホッピング伝導することが示されている[206]。一方で、Sn を添加したリン酸塩ガラスにおける電子伝導性と高い耐水性に着目し、透明導電材料として実用化されている酸化インジウムスズ（ITO）を代替する研究も行われており、ゾルゲル法で成膜した Sn-P-O ガラス膜が 20 Ω cm の電気伝導性を示すことが報告されている[182]。また、リン酸塩ガラスは一定量の水を吸着することも知られており[207]、水素結合した水がプロトン伝導の活性化エネルギーを低下させるか[208]、吸着した水分がキャリア電子を供給する[182]ことで、Sn-P-O ガラス自身の電気伝導性が向上し、結果として Al 電極内に充填された構造が Cu-P 合金電極と Al 電極間の接触抵抗の低減に寄与すると考えられる。

以上から、Cu-P 合金電極を用いた場合は、(1) Al 電極中に GP ゾーンなどの析出物を形成せず、Al 電極の抵抗率の増加を抑制できること、及び(2) 導電性の Sn-P-O ガラスが Al 電極内に含浸することで、Al 電極単独よりも電気伝導性が向上すること、の 2 点の電極構造上の効果により、R_{C1}（Al 電極／バスバー電極間）が Ag 電極を用いた場合に比べ低下し、太陽電池モジュールの直列抵抗 R_S の低下に寄与したと推定される。なお、本章で作製した裏面バスバー電極部では Cu-Al 間の相互拡散による金属間化合物は見出されなかった。これについては以下の理由が挙げられる。まず、図 7.16 及び 7.17 に示したように、Cu-P 合金電極由来の Sn-P-O バリア層が Cu-P 合金電極部のバルク層と Al 電極表面の Al 粒子との界面に形成されていることが考えられる。これは、Si 基板上に Cu-P 合金電極を形成する場合に比べ、バリア層の多くは Al 電極内に浸透するものの、一部が Al 電極表面に残存する場合に相当する。また、本章では Cu-P 合金電極を形成する前に既に Al 電極は焼成されているため、Al 粒子表面に形成された酸化皮膜が Cu-Al 間の相互拡散を抑制している可能性がある。Sn-P-O ガラスがバリア層として機能するために必要な厚さについては今後精査する必要があるが、上述した Sn-P-O ガラスの電気伝導率を考慮すると、Cu-P 合金電極部のバルク層と Al 電極表面

の界面に形成されたバリア層は限りなく薄い必要がある。従って、Cu-P 合金電極のバルク層と Al 粒子（酸化皮膜）が直接接触している場所も存在している可能性もある。更に酸化皮膜が薄い場合には、バルク層が主に Cu_3Sn 及び Cu_6Sn_5 で構成されていることを考えると、Cu, Sn 及び Al の相互拡散によって、例えば Cu_6AlSn や $Cu_{12}Al_3Sn$ などの金属間化合物[209]が形成される可能性があると考えられる。

７．４　結言

本章では、Cu と Si の相互拡散を抑制できる Sn 添加 Cu-P 合金電極を、結晶 Si 型太陽電池の裏面バスバー電極に適用した。太陽電池セル及びモジュールの発電性能評価及び Al 電極と裏面バスバー電極界面の微細組織解析を通じ、以下の結論を得た。

（１） Cu-P 合金電極を搭載した太陽電池セルにタブ線を接続した場合のタブ線間抵抗（R_{Total}）は、Cu-P 合金電極の焼成温度が高くなるにつれ低下し、Al 電極との接触抵抗（R_{C1}）が低下することが示唆された。

（２） Cu-P 合金電極を用いた場合の太陽電池セルの開放電圧 V_{OC}は、Ag 電極を用いた場合に比べ大きく、主に裏面に形成される Al 電極の面積率の違いによると推定した。

（３） 太陽電池モジュールの発電性能を比較したところ、2 回目の焼成温度を同じにした場合では、変換効率 η 及び直列抵抗 R_Sは、Ag 電極を用いた場合と Cu-P 合金電極を用いた場合とでほぼ同じ値を示した。

（４） STEM-EDX 分析及び TEM 観察の結果、Ag 電極を用いた場合には焼成中に Ag-Al 間の相互拡散が起こっていることが分かった。特に Al 電極粒子部では、球状の GP ゾーン及びγ’と思われる析出相が形成されていた。

（５） Cu-P 合金電極を用いた場合は、自己組織化した Sn-P-O ガラス層が Al 電極内の空隙部に含浸することが分かった。また、組織解析からは焼成中の Cu-Al 間の相互拡散は認められなかった。

（６） Cu-P 合金電極を搭載した太陽電池モジュールの発電性能（変換効率 η 及び直列抵抗 R_S）が、現行の Ag 電極を搭載した場合と同等の値を示した理由として、Al 電極／バスバー電極間の接触抵抗 R_{C1}が低減した寄与が大きいことに着目し、特に電極構造の観点から、(1) Al 電極中に GP ゾーンなどの析出物を形成しないこと、及び(2) Sn-P-O ガラスの導電性によって Al 電極部の電気伝導性が向上したことによると推定した。

以上、本研究では Cu-P 合金をベースとした電極の、焼成条件と電極特性の関係把握及び大気焼成挙動の解明を通じ、結晶 Si 型太陽電池における現行の Ag 電極を代替する見通しが得られた。今後、受光面 Ag 電極及び裏面 Al 電極と一括焼成できる目安である 800 ℃付近まで電極の耐酸化性を向上させる検討を進めることで、本材料が工業的に活用される可能性が更に高まると考えられる。

表 7.1　評価用基板の仕様

項目	仕様及び数値
製造法	CZ法
結晶	単結晶
伝導型	p型
外径	φ165 mm
大きさ	125 mm×125 mm
厚さ	200±20 μm
比抵抗	1-3 Ωcm
ライフタイム	50 μm以上
シート抵抗	60 Ω/□
購入先	タク・マテリアル

表 7.2　Cu-P 合金電極ペーストの組成

材料	配合割合 (wt%) Sn-40 wt%
Cu-P合金粒子	51.1
Sn粒子	34.0
B_2O_3-Bi_2O_3-SiO_2系ガラス粒子	4.3
テルピネオール	10.3
エチルセルロース	0.3

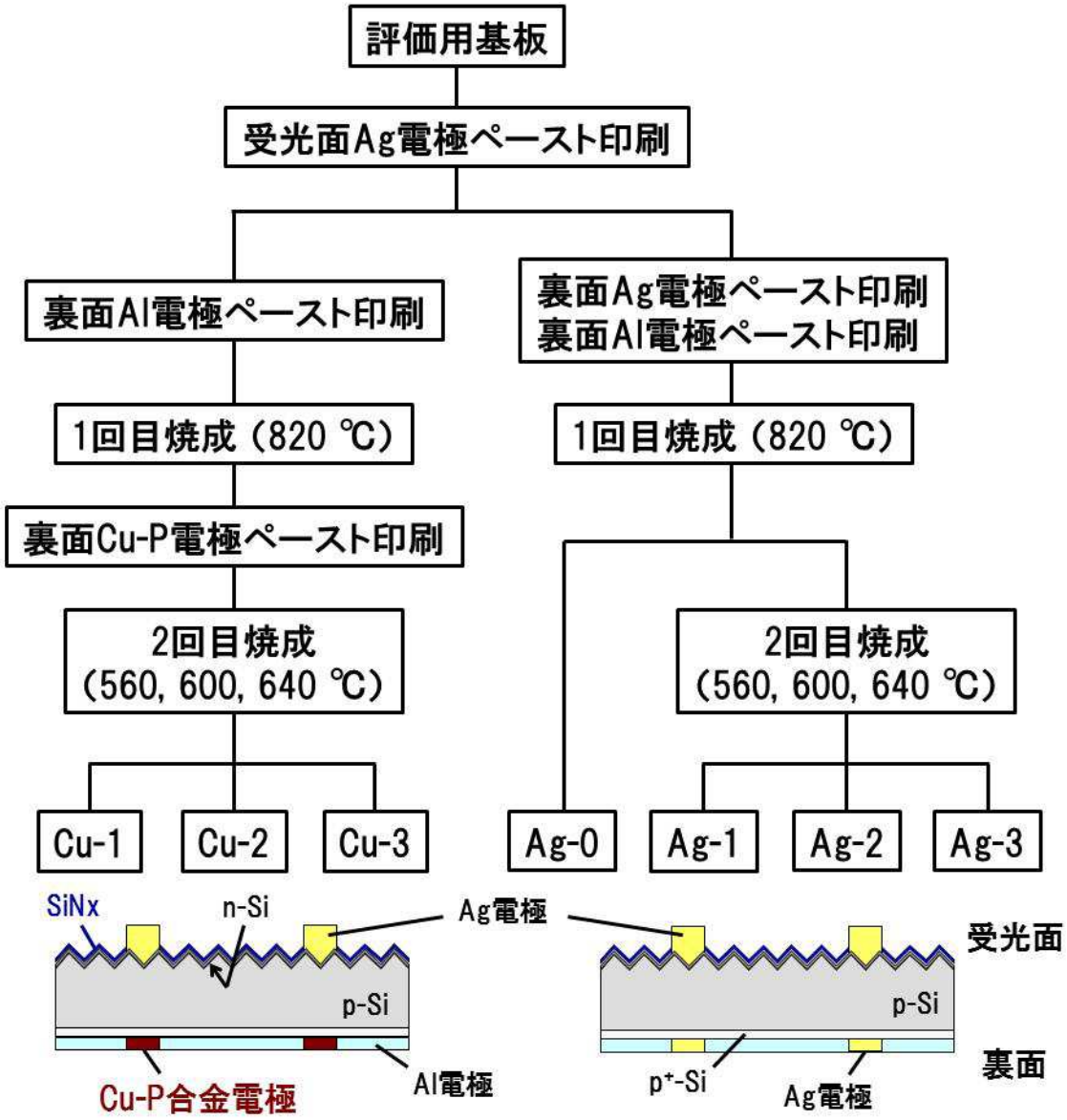


図 7.1　125 mm×125 mm サイズ太陽電池セルの作製手順及び概略構造

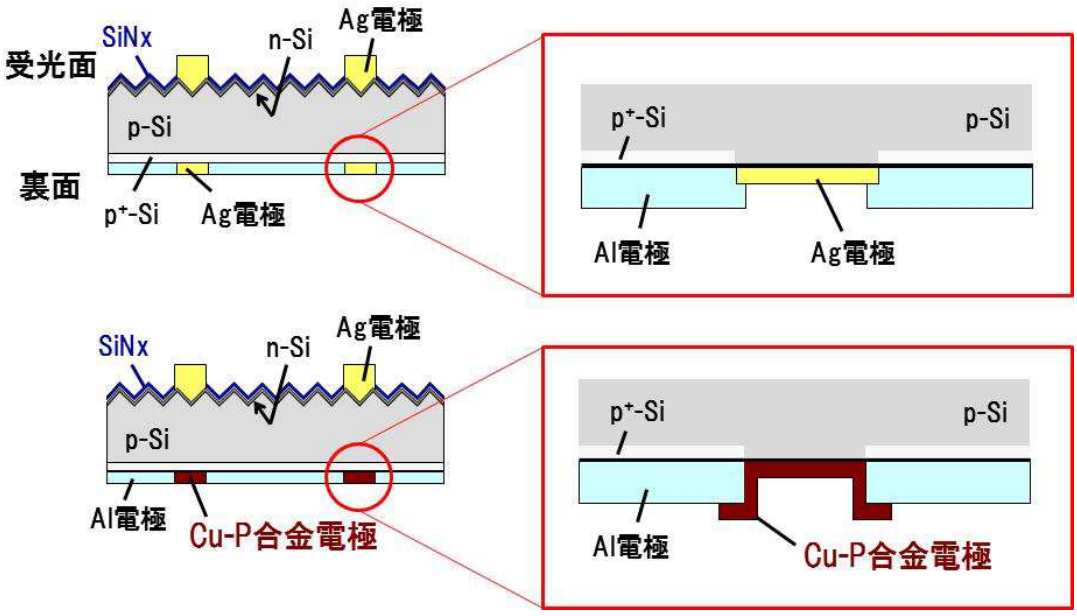


図 7.2　裏面電極部分の拡大図
裏面 Si 基板表面にもテクスチャが形成されている。
p^+-Si 層は Al 電極を形成した箇所に形成される。

表 7.3　本研究の印刷マスク仕様及び印刷条件（太陽電池セル作製用）

項目	仕様及び設定値
印刷マスク仕様	
製造元	(株)ソノコム
枠寸法	320 mm×320 mm
メッシュ	平織ステンレス KH250-30-60
張力	1000 + 100 μm
乳剤	G60C(熱硬化性樹脂)
膜厚	9 μm
線径	30 μm
紗厚	60 μm
オープニング	72 μm
印刷条件	
スキージ圧	0.3 MPa
スクレッパ圧	0.2 MPa
スキージ速度	3～100 mm/s
スクレッパ速度	45 mm/s
クリアランス	1.8 mm

表 7.4　電極ペーストの印刷パターン及び塗布量

印刷面	電極ペースト	ペースト塗布量	印刷パターン、印刷範囲		
受光面	Ag	0.35 g	フィンガー電極	線幅	120 μm
				ピッチ	2.2 mm
			バスバー電極	線幅	1.5 mm
				ピッチ	62.5 mm
裏面	Al	0.90 g	123 mm×123 mmかつφ163 mmの内側 ただし、バスバー電極部(2.5 mm幅)は印刷しない (Al電極とバスバー電極の重なり幅は1.50 mm)		
	Cu-P合金 またはAg	0.12 g	バスバー電極	線幅	4.0 mm
				ピッチ	62.5 mm

表 7.5　結晶 Si 型太陽電池作製時の焼成条件

裏面 バスバー 電極	No.	焼成温度 (℃) (zone1-zone2-zone3 ヒータ設定温度)	
		受光面Ag電極、裏面Al電極 の焼成	裏面バスバー電極の焼成
Ag	Ag-0	450 - 820 - 550 (一括焼成)	
	Ag-1	450 - 820 - 550	450 - 560 - 550
	Ag-2		450 - 600 - 550
	Ag-3		450 - 640 - 550
Cu-P 合金	Cu-1	450 - 820 - 550	450 - 560 - 550
	Cu-2		450 - 600 - 550
	Cu-3		450 - 640 - 550

表 7.6　CF の仕様とタブ線接続（圧着）条件

項目			仕様
品名			CF-205
寸法			25 μm×156 mm×1.2 mm
導電粒子			Ni粒子
メーカ			日立化成
仮圧着条件	温度		70 ℃
	時間		15 s
	加圧方法		ローラ加圧
本圧着条件	温度	実温	180 ℃
		設定	215 ℃
	時間		10 s
	圧力		2.0 MPa

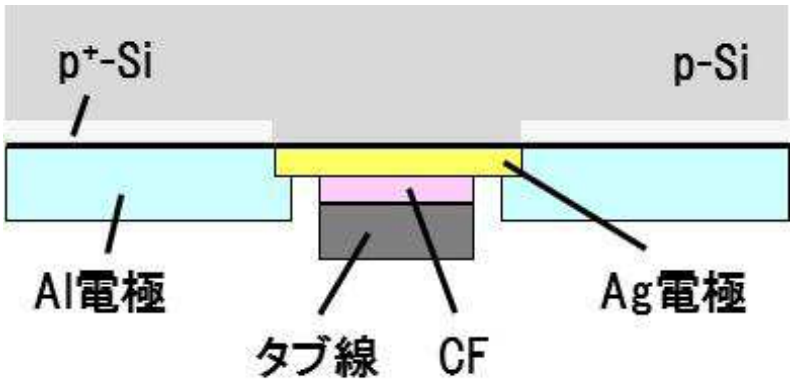


図 7.3　裏面バスバー電極部外略図（Ag 電極搭載の場合）

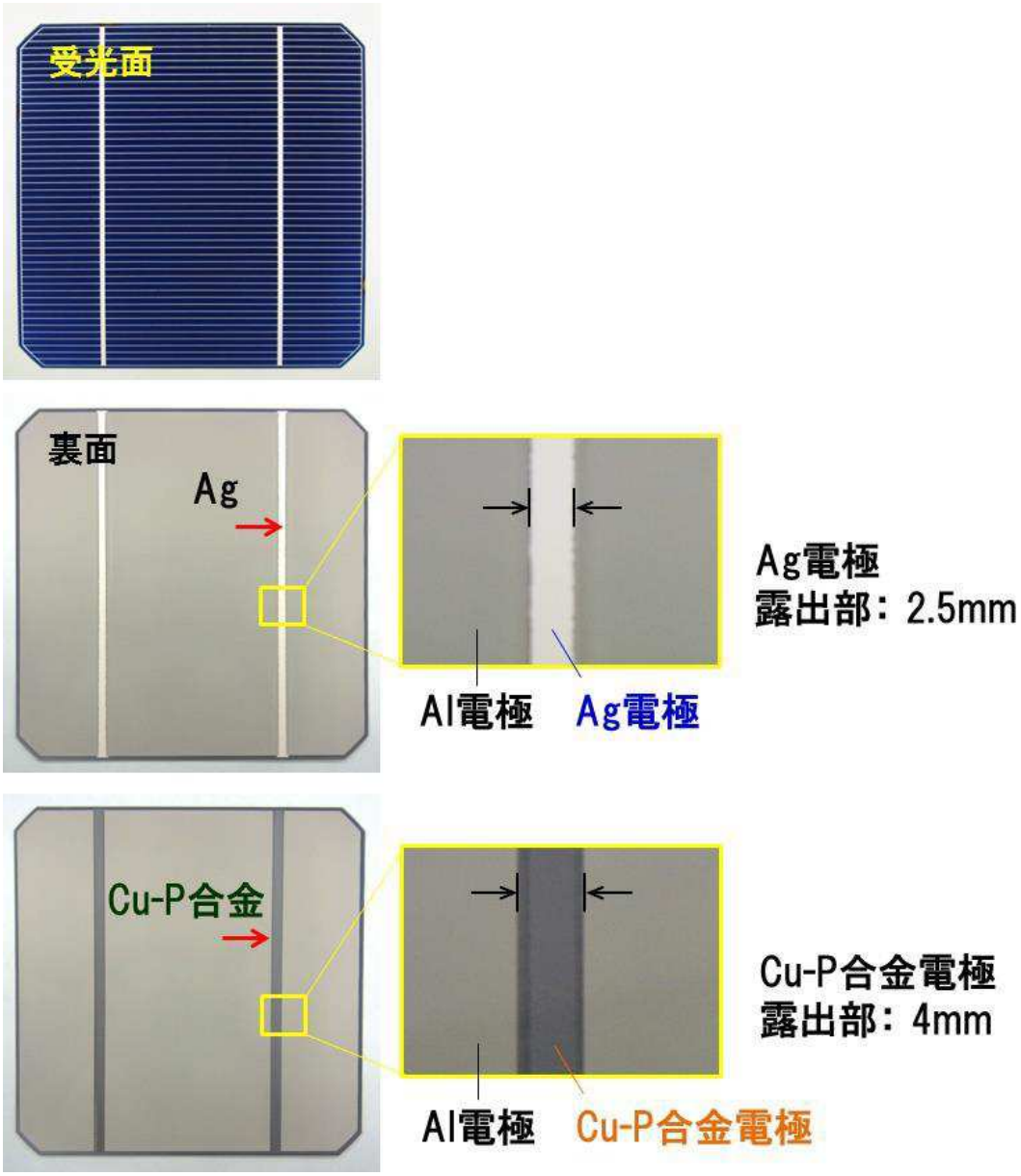


図 7.4　太陽電池セルの外観

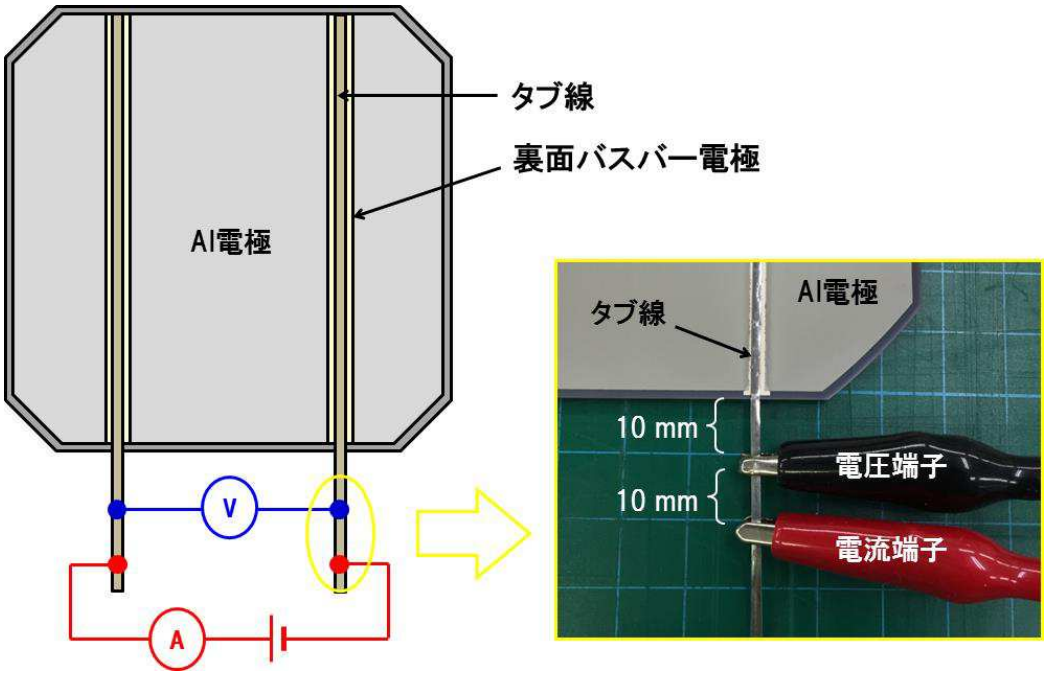


図 7.5　タブ線間抵抗測定の概略図

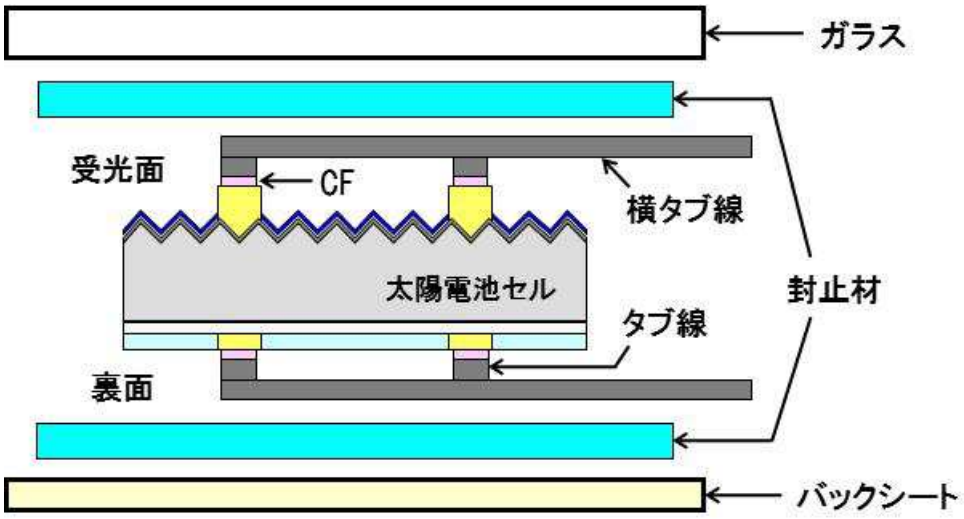


図 7.6　作製したモジュールにおいて、積層した各部材の断面模式図
（タブ線接続は、紙面と垂直方向）

焼成温度 (℃)	体積抵抗率 (Ω cm)	
	Cu-P合金	Ag
520	9.64×10^{-5}	−
540	7.91×10^{-5}	−
560	7.77×10^{-5}	−
580	7.76×10^{-5}	−
600	7.47×10^{-5}	−
620	7.70×10^{-5}	−
640	9.20×10^{-5}	−
660	1.45×10^{-4}	−
820	−	5.85×10^{-6}

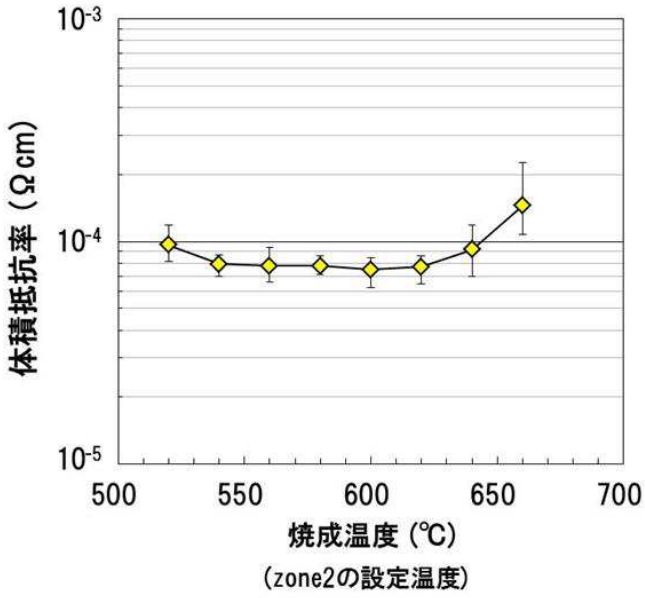


図 7.7　Cu-P 合金電極及び Ag 電極の体積抵抗率測定結果
（裏面バスバー電極のパターン）

表 7.7　タブ線間抵抗（R_{Total}）の測定結果

太陽電池セル	2回目焼成温度 (℃)	R_{Total} (Ω)				
		n-1	n-2	n-3	n-4	平均
Ag-0	−	1.45×10^{-2}	1.54×10^{-2}	1.52×10^{-2}	1.51×10^{-2}	1.50×10^{-2}
Ag-1	560	1.54×10^{-2}	1.46×10^{-2}	1.52×10^{-2}	1.52×10^{-2}	1.51×10^{-2}
Ag-2	600	1.48×10^{-2}	1.52×10^{-2}	1.46×10^{-2}	1.48×10^{-2}	1.49×10^{-2}
Ag-3	640	1.56×10^{-2}	1.46×10^{-2}	1.54×10^{-2}	1.51×10^{-2}	1.52×10^{-2}
Cu-1	560	1.68×10^{-2}	1.67×10^{-2}	1.65×10^{-2}	1.67×10^{-2}	1.67×10^{-2}
Cu-2	600	1.51×10^{-2}	1.52×10^{-2}	1.54×10^{-2}	1.54×10^{-2}	1.53×10^{-2}
Cu-3	640	1.45×10^{-2}	1.41×10^{-2}	1.41×10^{-2}	1.42×10^{-2}	1.42×10^{-2}

表 7.8　接触抵抗（R_{C1}+R_{C2}）の算出結果

太陽電池セル	2回目焼成温度(℃)	抵抗値（Ω）			
		R_{Total}	R_{Al}	R_{Busbar}	$R_{C1}+R_{C2}$
Ag-0	—	1.50×10^{-2}	5.76×10^{-3}	4.76×10^{-4}	4.40×10^{-3}
Ag-1	560	1.51×10^{-2}	5.76×10^{-3}	4.76×10^{-4}	4.43×10^{-3}
Ag-2	600	1.49×10^{-2}	5.76×10^{-3}	4.76×10^{-4}	4.31×10^{-3}
Ag-3	640	1.52×10^{-2}	5.76×10^{-3}	4.76×10^{-4}	4.46×10^{-3}
Cu-1	560	1.67×10^{-2}	5.76×10^{-3}	1.26×10^{-3}	4.82×10^{-3}
Cu-2	600	1.53×10^{-2}	5.76×10^{-3}	1.21×10^{-3}	4.15×10^{-3}
Cu-3	640	1.42×10^{-2}	5.76×10^{-3}	1.50×10^{-3}	3.49×10^{-3}

表 7.9　太陽電池セル／モジュールの発電性能
（125 mm×125 mm サイズ）

太陽電池セル	2回目焼成温度(℃)	状態	Jsc (mA/cm^2)	V_{OC} (mV)	F.F. (−)	η (%)	R_S (Ω)	R_{SH} (Ω)
Ag-0	−	セル(1回目焼成後)	36.21 ± 0.18	620.7 ± 1.3	0.786 ± 0.004	17.66 ± 0.13	7.49×10^{-3} ± 2.20×10^{-4}	32.17 ± 122.3
		セル(2回目焼成後)	−	−	−	−	−	−
		モジュール	35.65 ± 0.15	618.0 ± 0.8	0.730 ± 0.003	16.09 ± 0.07	1.49×10^{-2} ± 2.63×10^{-4}	24.07 ± 60.53
		CTM比 (%)	-1.55	-0.43	-7.12	-8.89	+ 98.93	-25.18
Ag-1	560	セル(1回目焼成後)	36.27 ± 0.26	620.7 ± 1.9	0.785 ± 0.007	17.68 ± 0.10	7.59×10^{-3} ± 2.24×10^{-4}	36.70 ± 120.8
		セル(2回目焼成後)	36.23 ± 0.25	620.1 ± 1.7	0.782 ± 0.008	17.59 ± 0.11	7.84×10^{-3} ± 2.80×10^{-4}	30.27 ± 28.14
		モジュール	35.79 ± 0.41	618.1 ± 1.9	0.727 ± 0.007	16.09 ± 0.08	1.51×10^{-2} ± 1.98×10^{-4}	34.82 ± 135.2
		CTM比 (%)	-1.21	-0.32	-7.03	-8.53	+ 92.60	+ 15.03
Ag-2	600	セル(1回目焼成後)	36.10 ± 0.45	620.4 ± 1.3	0.787 ± 0.008	17.62 ± 0.13	7.40×10^{-3} ± 2.44×10^{-4}	60.23 ± 272.9
		セル(2回目焼成後)	36.05 ± 0.37	619.8 ± 1.5	0.783 ± 0.008	17.50 ± 0.09	7.82×10^{-3} ± 4.28×10^{-4}	57.96 ± 421.8
		モジュール	35.68 ± 0.23	618.3 ± 1.6	0.727 ± 0.008	16.04 ± 0.08	1.50×10^{-2} ± 5.60×10^{-4}	69.65 ± 863.8
		CTM比 (%)	-1.03	-0.24	-7.15	-8.34	+ 91.82	+ 29.40
Ag-3	640	セル(1回目焼成後)	36.03 ± 0.29	619.7 ± 0.6	0.785 ± 0.006	17.54 ± 0.16	7.48×10^{-3} ± 1.58×10^{-4}	86.41 ± 864.5
		セル(2回目焼成後)	36.02 ± 0.28	618.6 ± 0.7	0.760 ± 0.007	16.94 ± 0.07	9.08×10^{-3} ± 2.80×10^{-4}	57.31 ± 378.5
		モジュール	35.66 ± 0.28	617.7 ± 0.7	0.706 ± 0.007	15.55 ± 0.07	1.63×10^{-2} ± 3.53×10^{-4}	36.86 ± 152.9
		CTM比 (%)	-1.00	-0.15	-7.11	-8.21	+ 79.52	-35.68
Cu-1	560	セル(1回目焼成後)	36.36 ± 0.18	622.9 ± 1.3	0.786 ± 0.004	17.80 ± 0.13	7.53×10^{-3} ± 1.47×10^{-4}	32.80 ± 147.5
		セル(2回目焼成後)	36.30 ± 0.15	621.9 ± 1.1	0.784 ± 0.004	17.71 ± 0.13	7.84×10^{-3} ± 1.08×10^{-4}	29.33 ± 37.68
		モジュール	35.73 ± 0.24	619.7 ± 1.9	0.726 ± 0.003	16.07 ± 0.13	1.55×10^{-2} ± 1.37×10^{-4}	30.95 ± 58.37
		CTM比 (%)	-1.57	-0.35	-7.53	-9.26	+ 97.70	+ 5.52
Cu-2	600	セル(1回目焼成後)	36.29 ± 0.22	622.7 ± 2.0	0.786 ± 0.005	17.75 ± 0.13	7.57×10^{-3} ± 2.42×10^{-4}	39.49 ± 67.26
		セル(2回目焼成後)	36.24 ± 0.17	621.8 ± 1.7	0.779 ± 0.005	17.55 ± 0.08	8.23×10^{-3} ± 1.73×10^{-4}	61.50 ± 297.1
		モジュール	35.74 ± 0.37	619.5 ± 1.2	0.721 ± 0.005	15.97 ± 0.09	1.57×10^{-2} ± 8.23×10^{-5}	34.72 ± 127.0
		CTM比 (%)	-1.38	-0.37	-7.45	-9.00	+ 90.77	-43.54
Cu-3	640	セル(1回目焼成後)	36.18 ± 0.18	621.2 ± 1.3	0.783 ± 0.006	17.60 ± 0.08	7.58×10^{-3} ± 1.21×10^{-4}	41.59 ± 125.0
		セル(2回目焼成後)	36.15 ± 0.20	620.3 ± 1.1	0.762 ± 0.006	17.08 ± 0.13	8.98×10^{-3} ± 2.92×10^{-4}	46.94 ± 167.7
		モジュール	35.79 ± 0.17	619.0 ± 0.9	0.707 ± 0.007	15.66 ± 0.11	1.63×10^{-2} ± 3.39×10^{-4}	25.77 ± 29.25
		CTM比 (%)	-1.00	-0.21	-7.22	-8.31	+ 81.51	-45.10

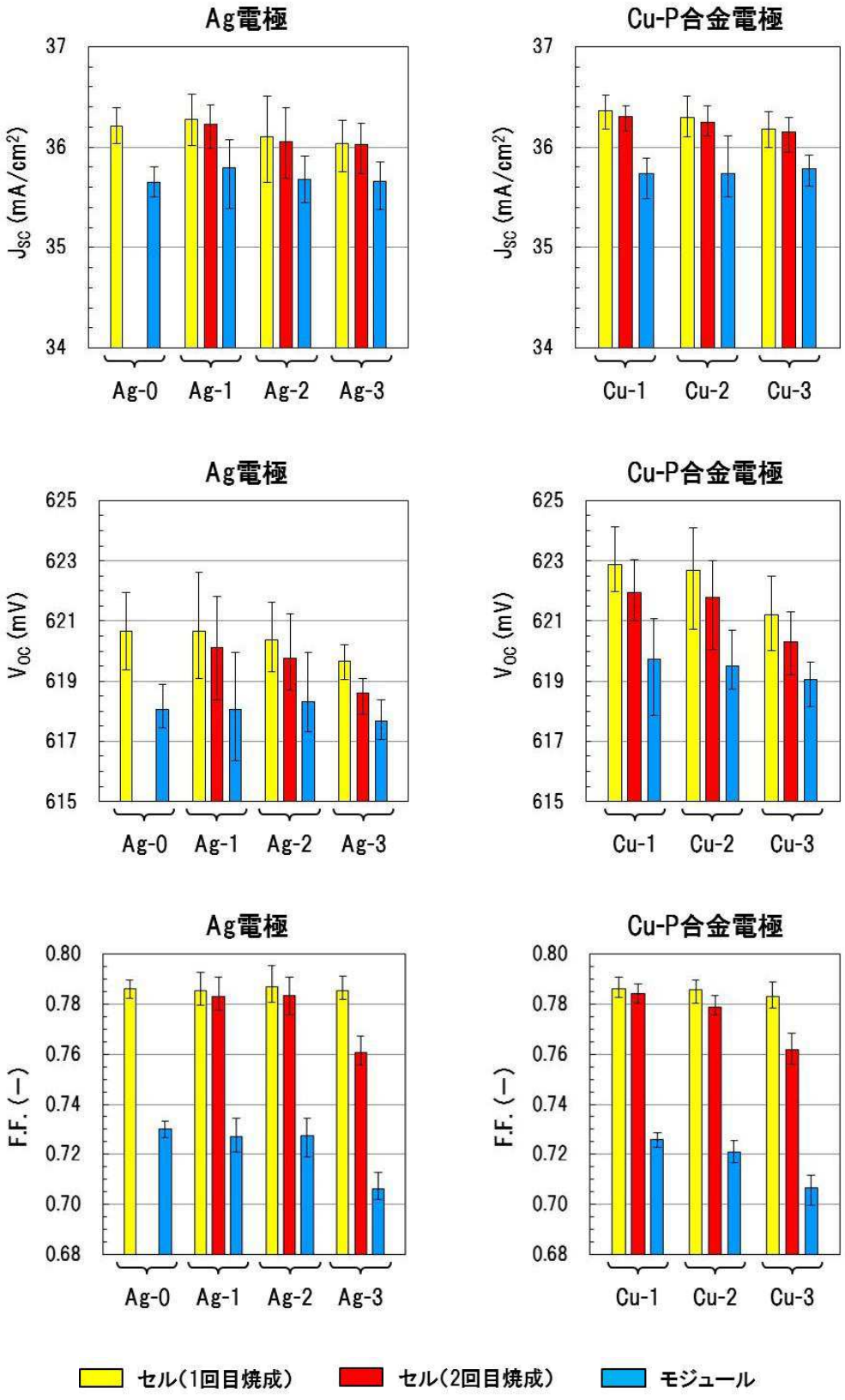


図 7.9　太陽電池セル／モジュールの発電性能（J_{SC}, V_{OC}, $F.F.$）

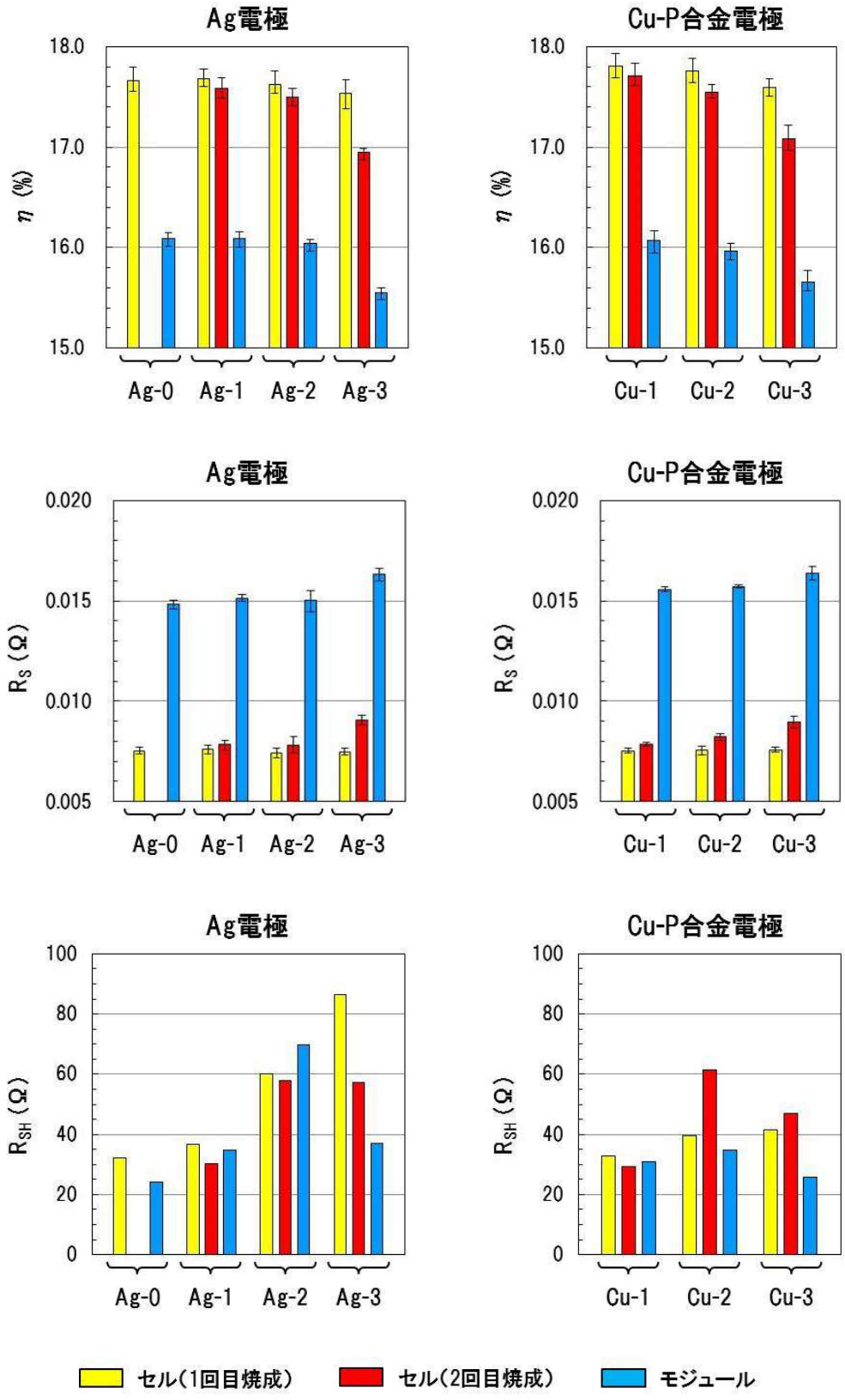


図 7.10　太陽電池セル／モジュールの発電性能（η, R_S, R_{SH}）

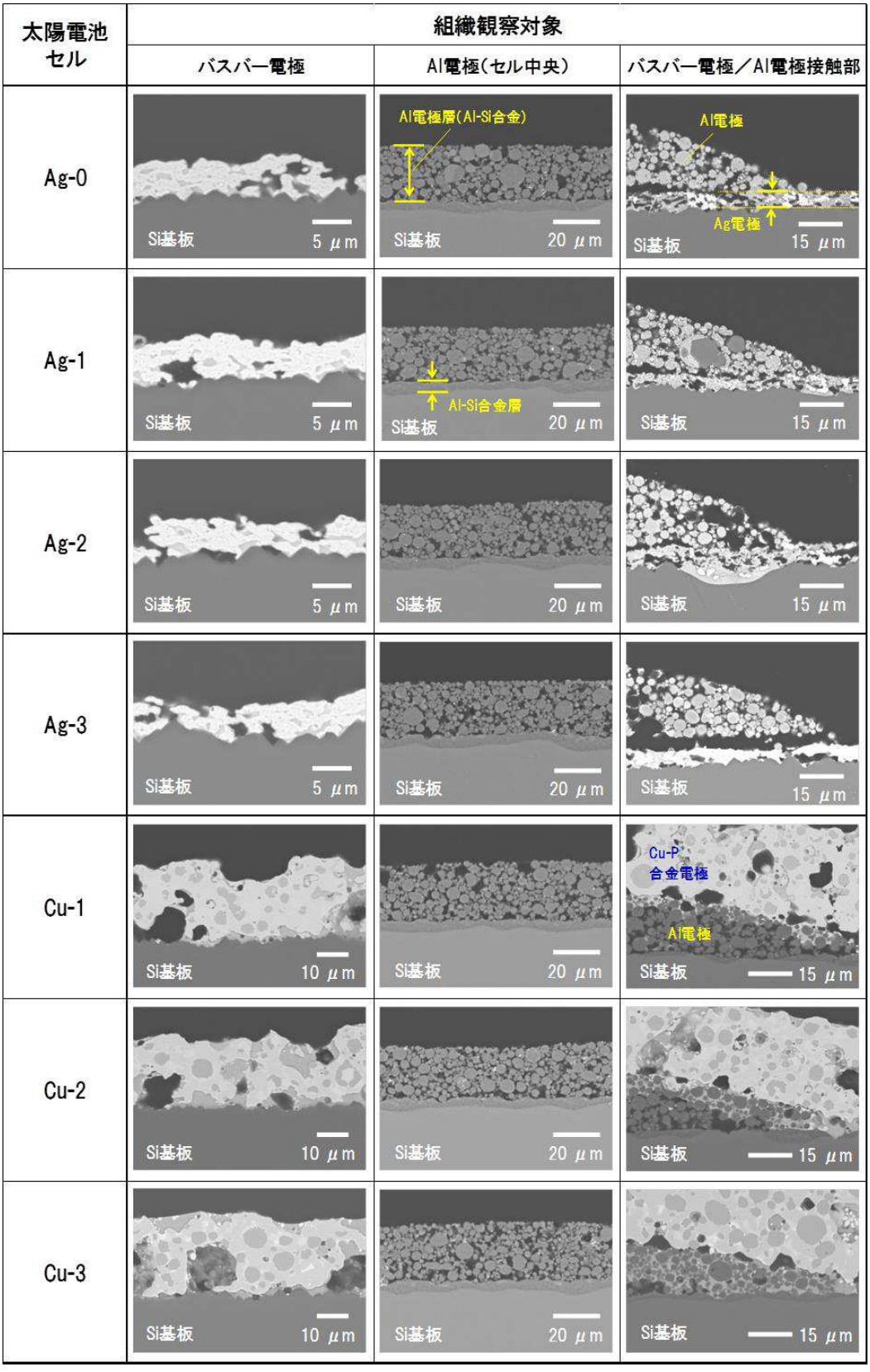


図 7.11　太陽電池セルの各電極部の断面 SEM 像

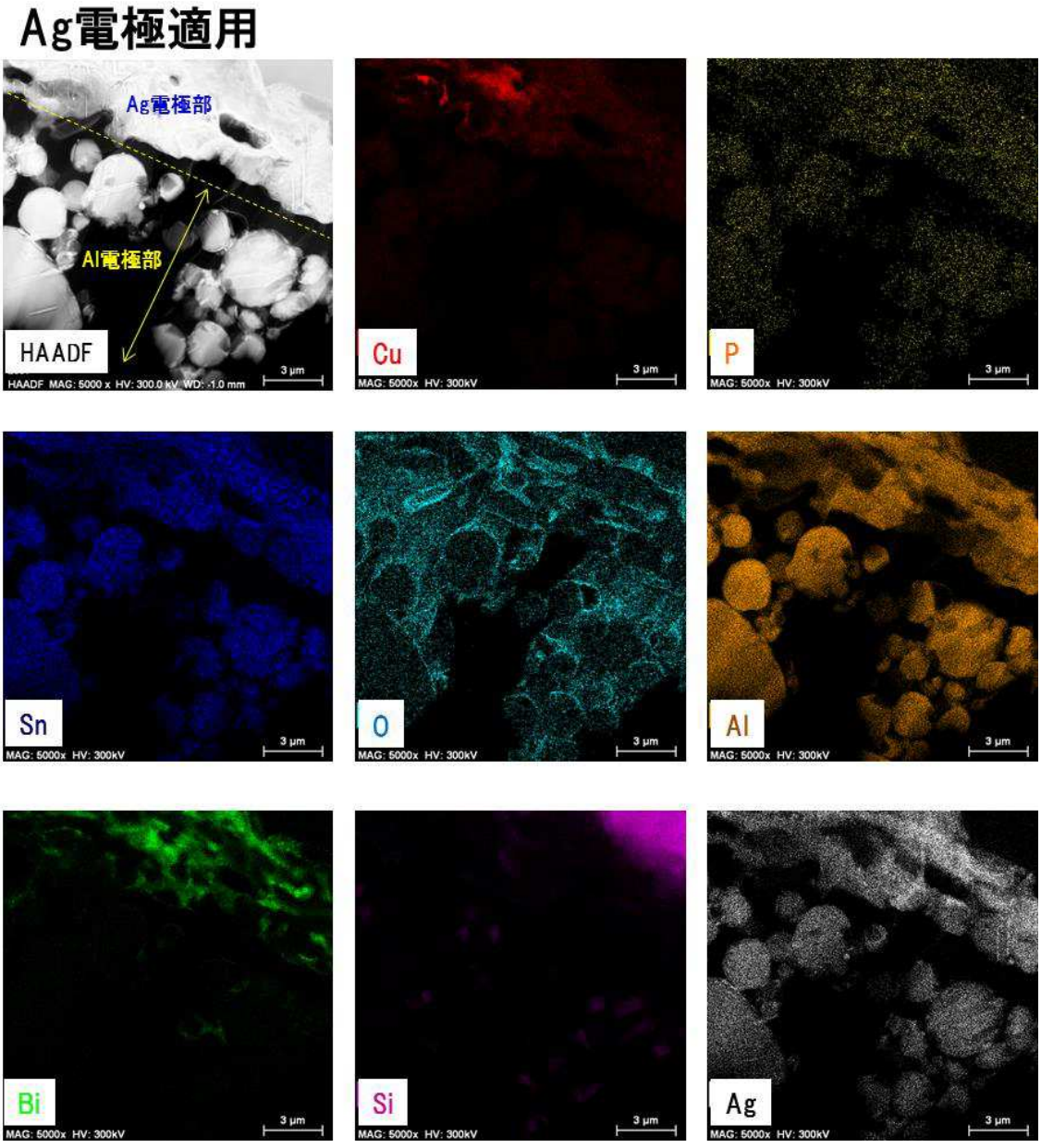


図 7.12　太陽電池裏面電極部の HAADF-STEM 像及びマッピング結果
（Ag 電極／Al 電極との接触面）

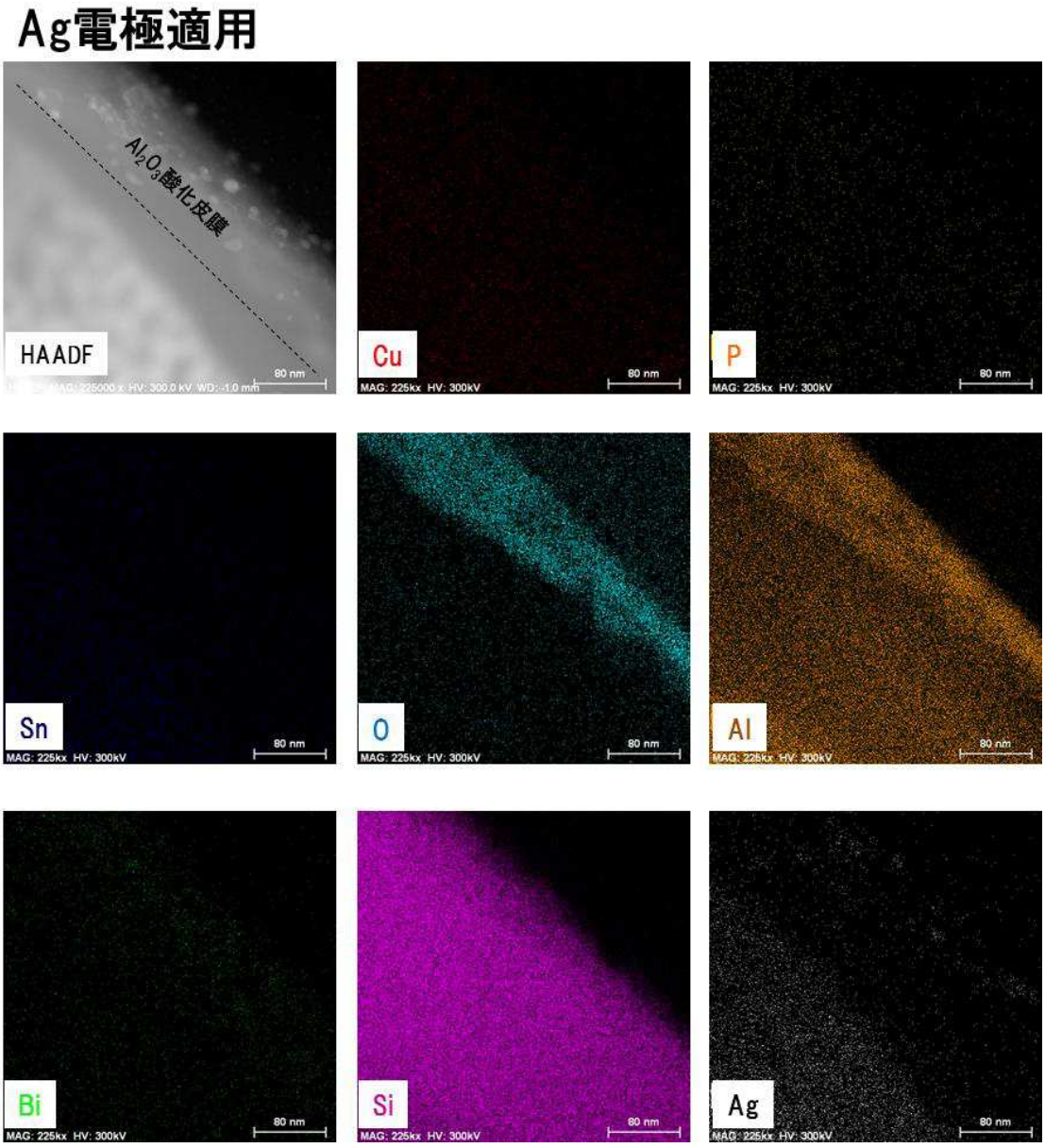


図 7.13　太陽電池裏面電極部の HAADF-STEM 像及びマッピング結果
（Al 電極粒子部）

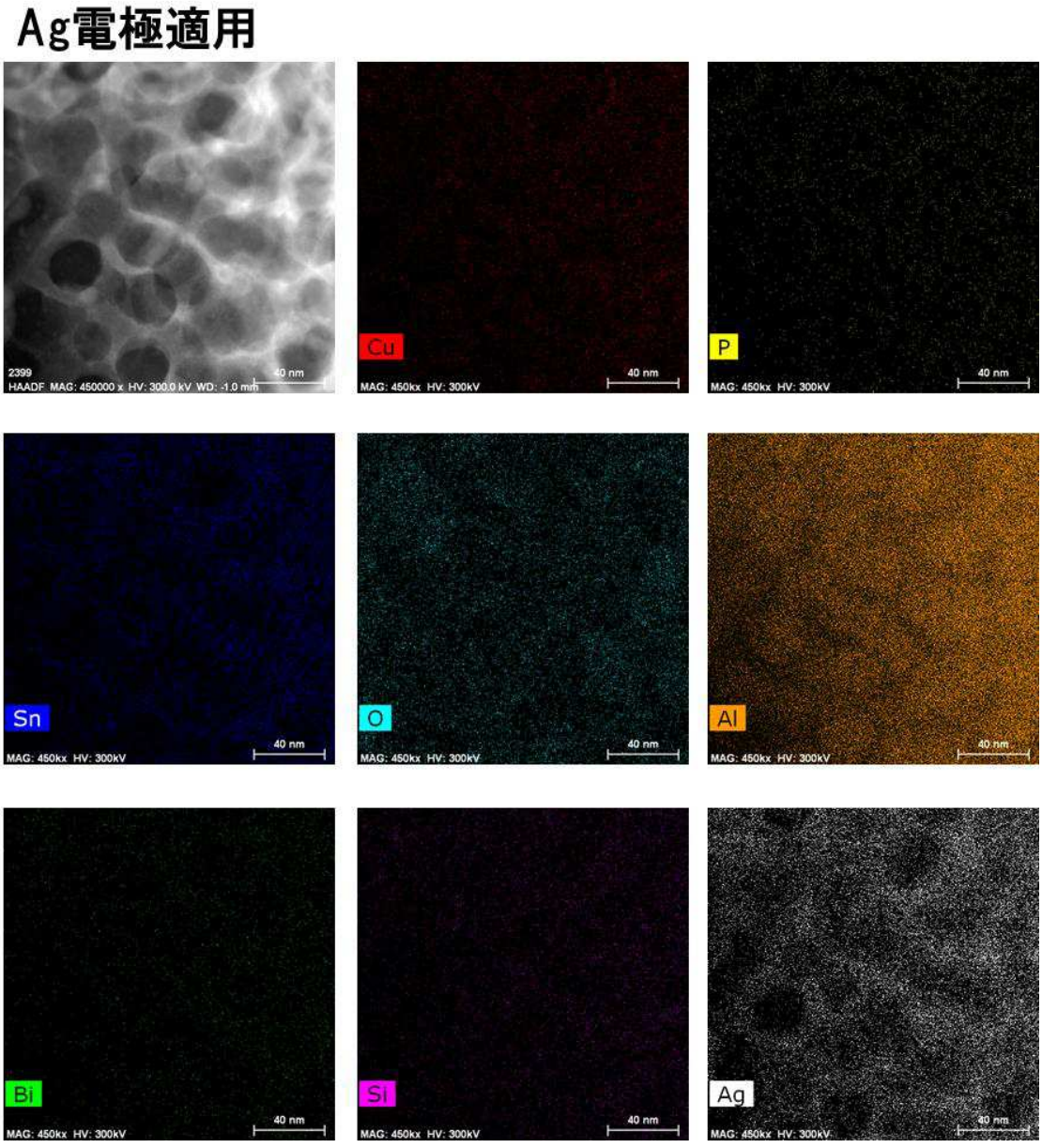


図 7.14　太陽電池裏面電極部の HAADF-STEM 像及びマッピング結果
（Al 電極粒子部）

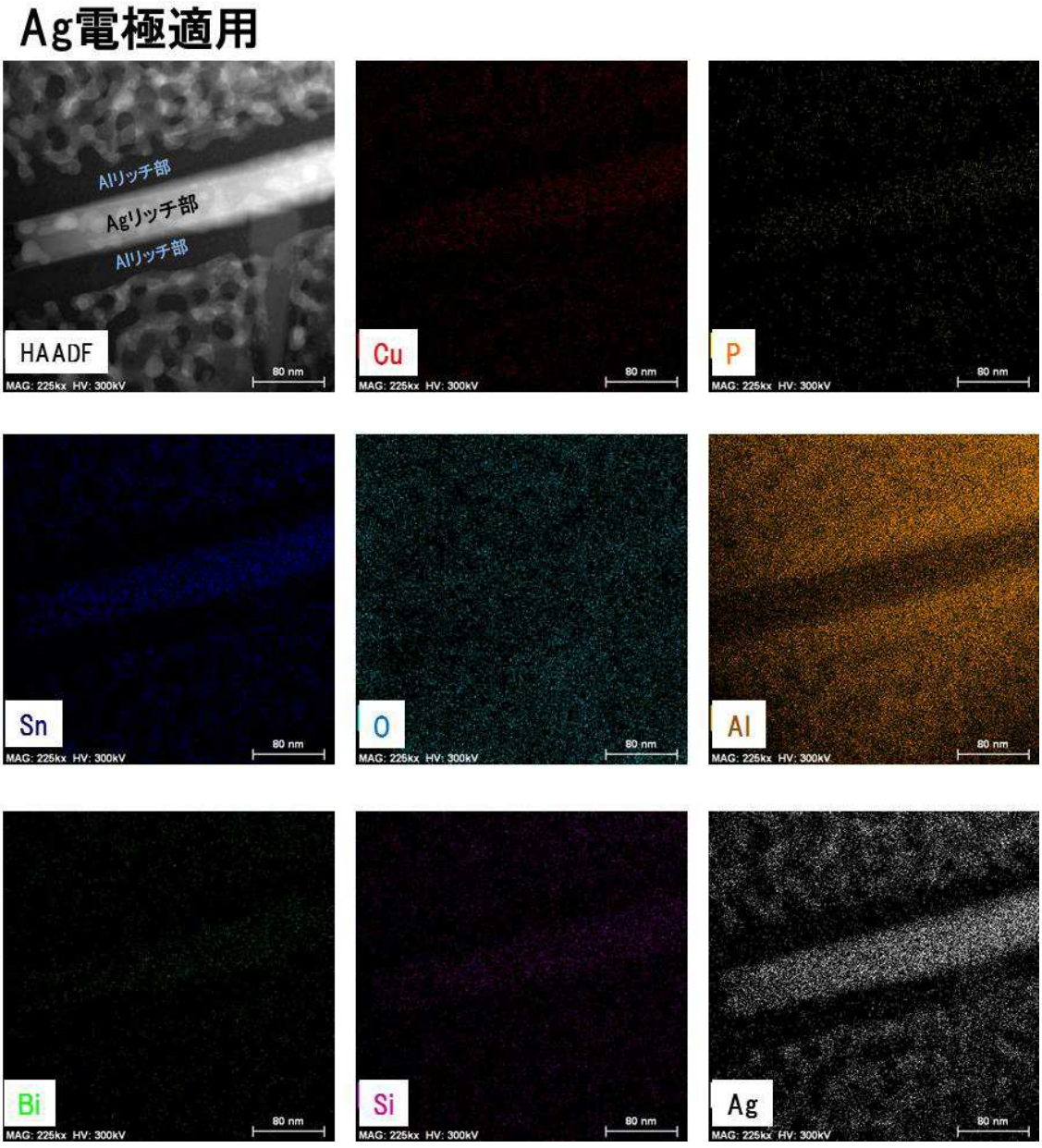


図 7.15　太陽電池裏面電極部の HAADF-STEM 像及びマッピング結果
（Ag 電極適用、Al 電極内微細組織）

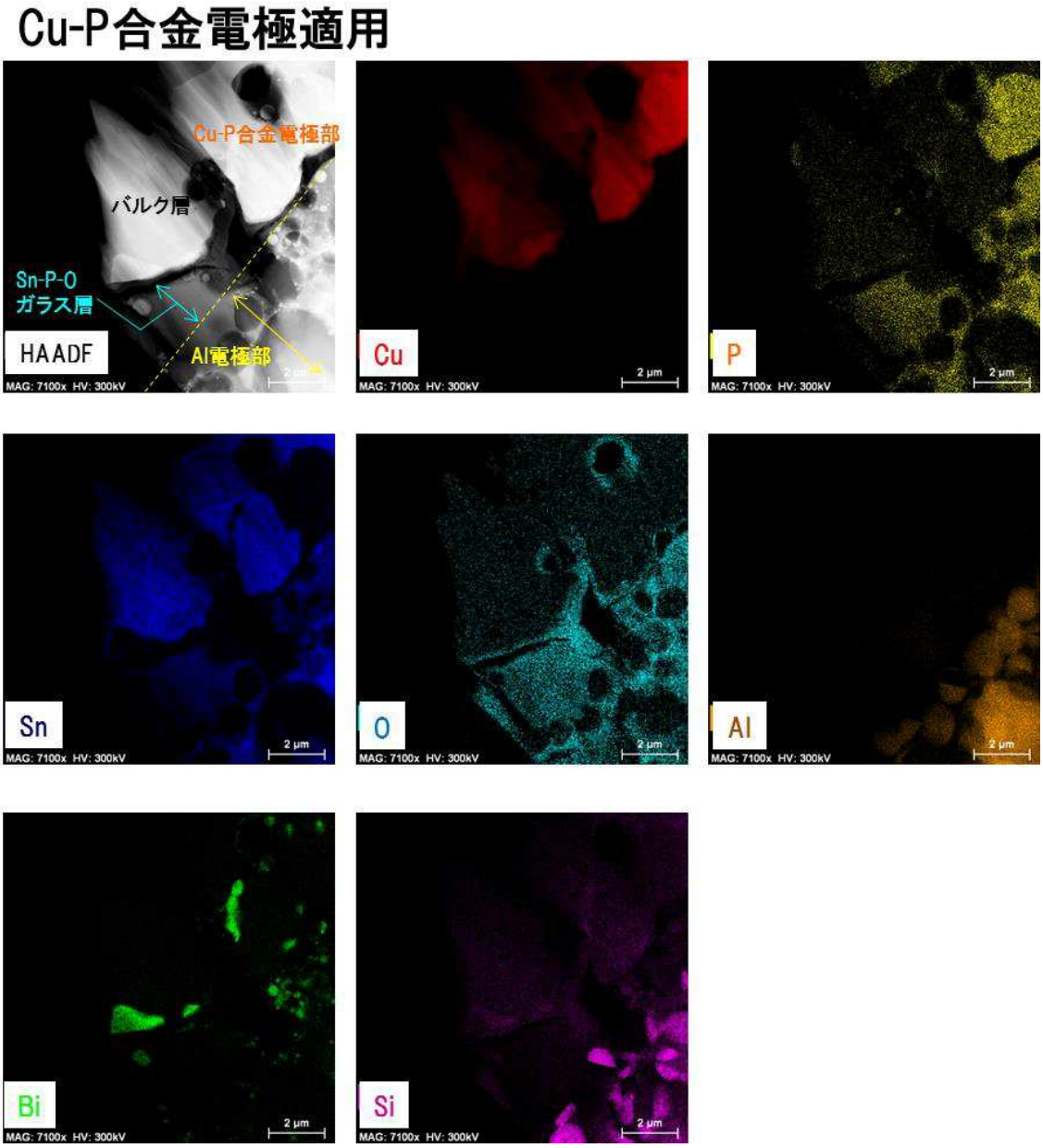


図 7.16　太陽電池裏面電極部の HAADF-STEM 像及びマッピング結果
（Cu-P 合金電極／Al 電極との接触面①）

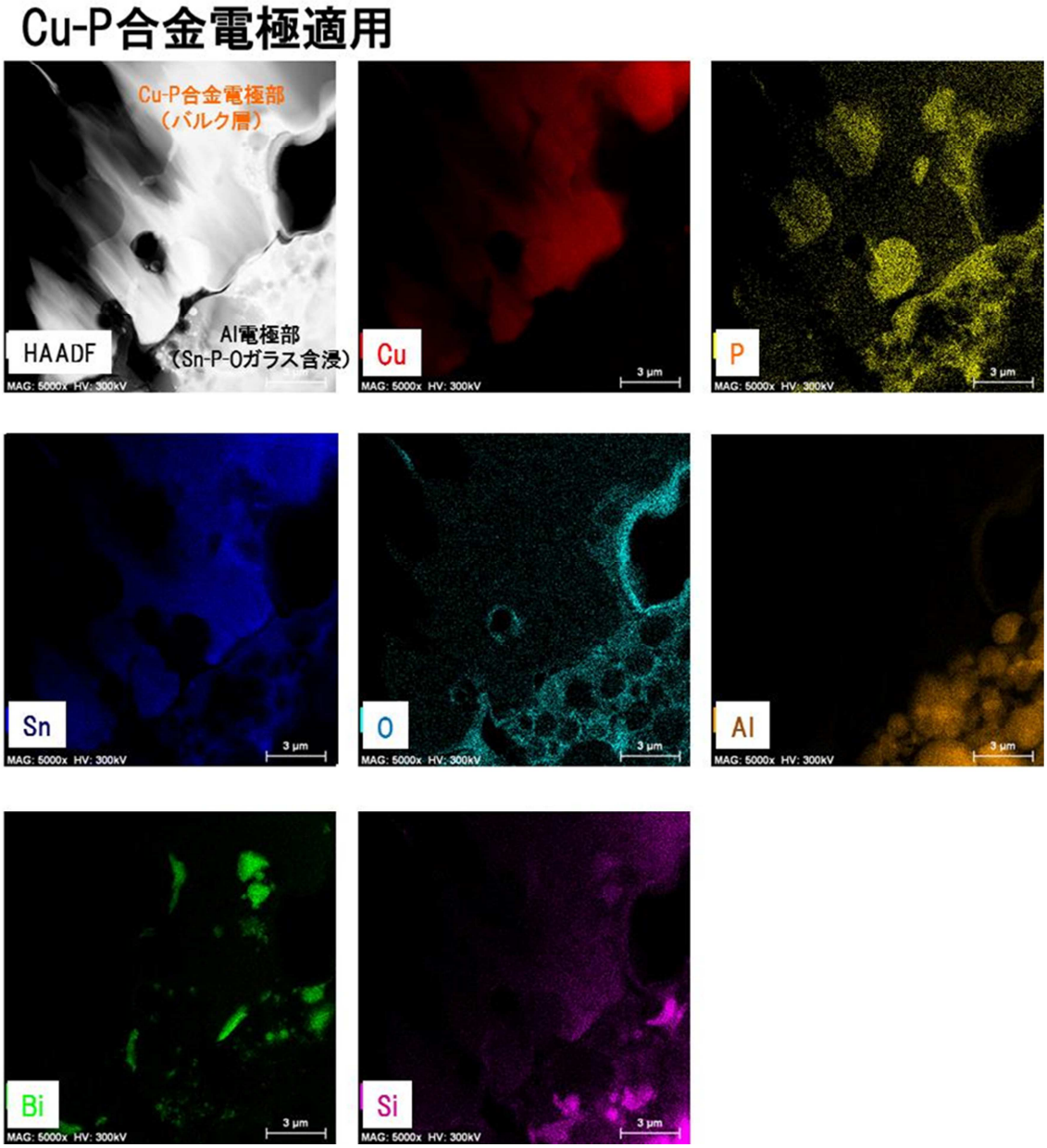


図 7.17　太陽電池裏面電極部の HAADF-STEM 像及びマッピング結果
（Cu-P 合金電極／Al 電極との接触面②）

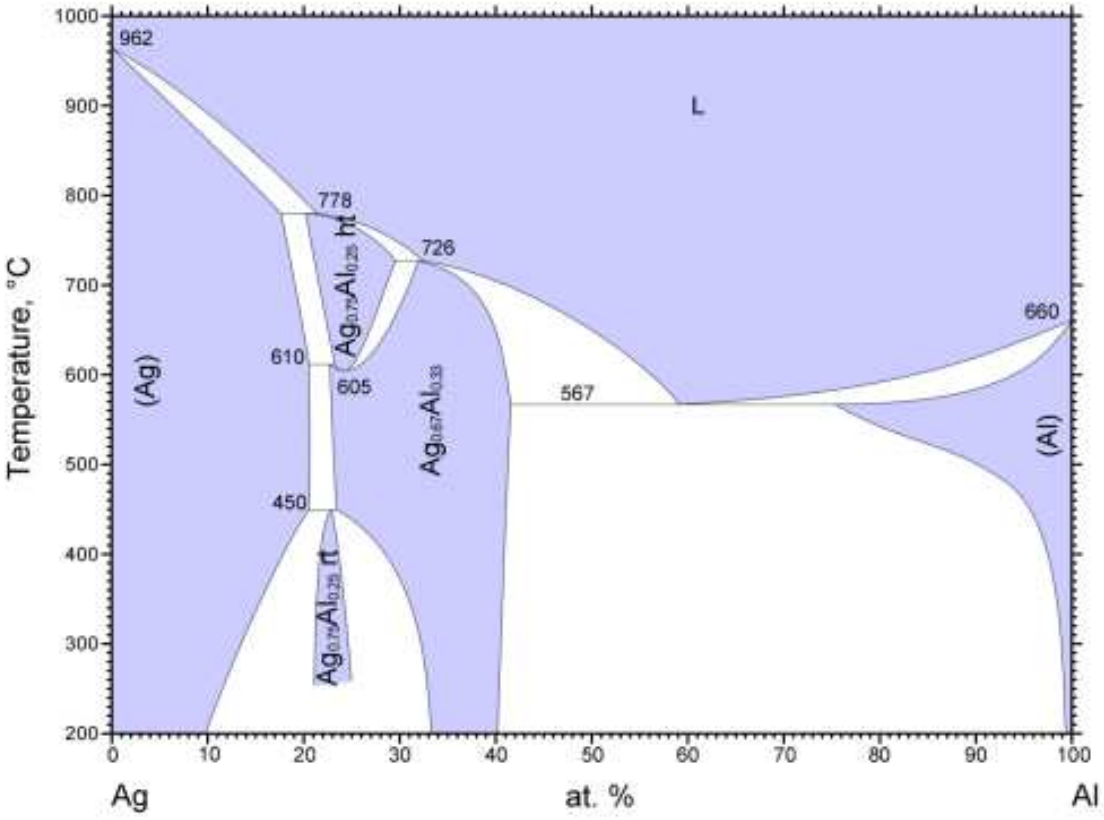


図 7.18　Ag-Al 二元系状態図[196]

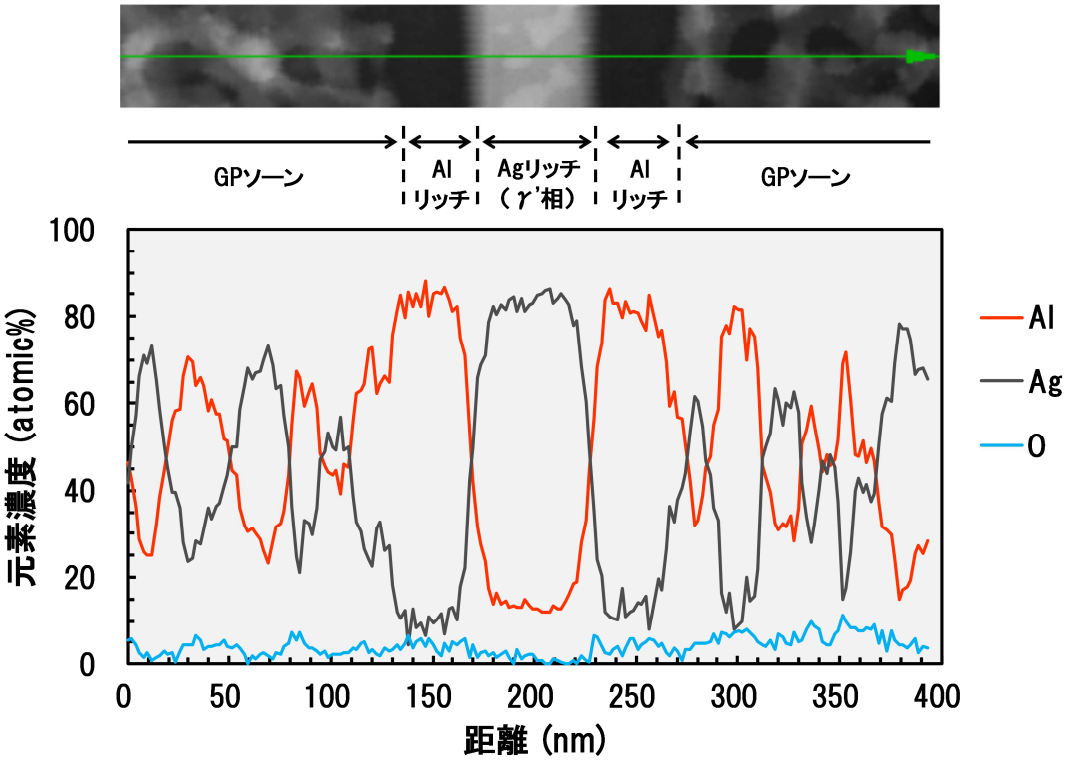


図 7.19　分析箇所②内 EDX ライン分析結果
（図 7.15 内析出部）

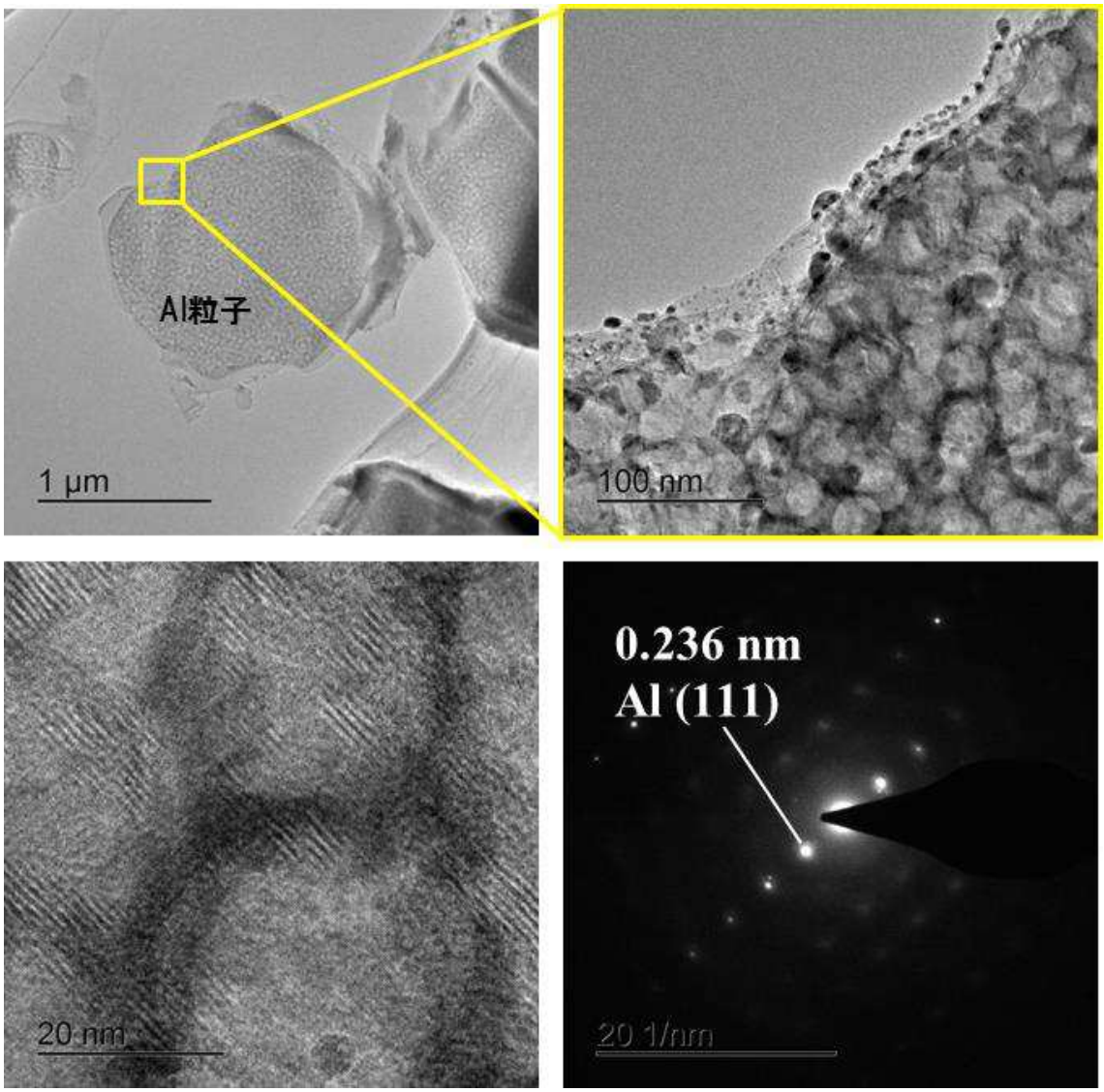


図 7.20　Al 電極部の断面 TEM 像
（裏面バスバー電極：Ag 電極）

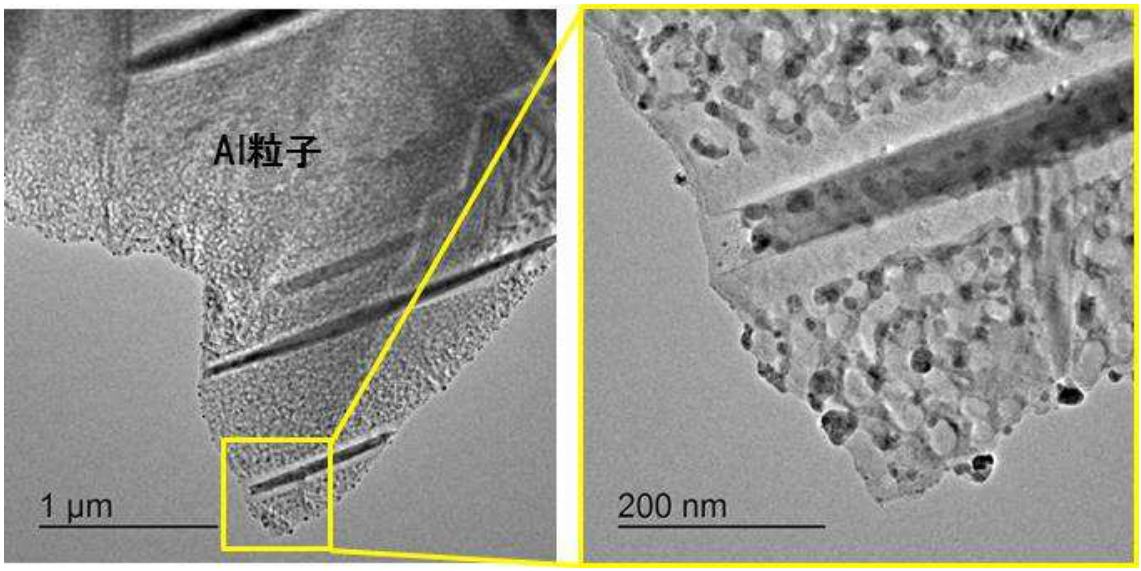


図 7.21　Al 電極部の断面 TEM 像
（裏面バスバー電極：Ag 電極）

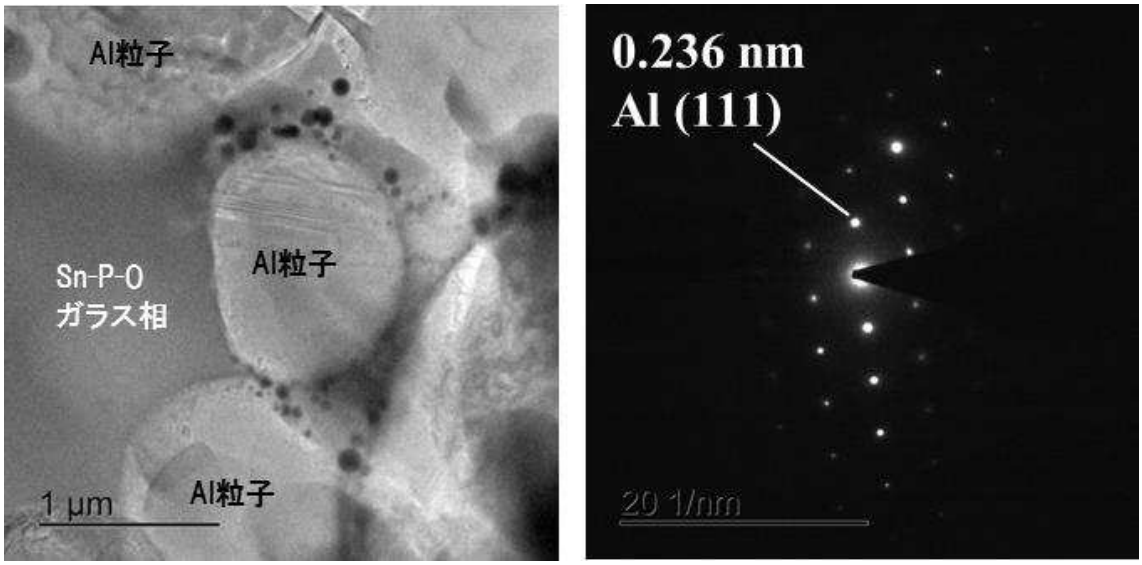


図 7.22　Al 電極部の断面 TEM 像
（裏面バスバー電極：Cu-P 合金電極、回折スポットは、Al 粒子部のもの）

第８章　総括

本論文では、大気焼成可能な Cu-P 合金をベースとした電極材料を対象としたものであり、（１）組成及び焼成条件と電極特性の関係把握、及び（２）大気焼成挙動の基礎的な解明を通じ、結晶 Si 型太陽電池用電極として使用する際の課題の抽出とその改善策について検討した。そして、実際に裏面バスバー電極に適用した際の太陽電池セル及びモジュールの発電性能を評価し、現行 Ag 電極を搭載した場合の特性と比較した。全編は８つの章から成り、以下に論文各章の内容を要約して示す。

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 型太陽電池に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 合金電極が太陽電池電極に適用できるかを原理的に検討することを目的に、Cu-P 合金電極の基本特性を評価し、さらに受光面電極に適用した太陽電池セルの発電性能を評価した。主な結論を以下にまとめる。

（１）Cu-P 合金電極の体積抵抗率は、焼成最高温度が 560 ℃以上で劇的に低下し、640 ℃の焼成温度で最も低い 2.96×10^{-5} Ωcm を示した。760 ℃以上になると体積抵抗率が再び増加した。

（２）Cu-P 合金電極を、SiN_x を形成していない Si 基板上で成膜した場合、Cu と Si の相互拡散によって Cu-Si 反応相が形成され、太陽電池電極として適用するためには上記相互拡散を防止するためのバリア層の形成が必要であることが分かった。

（３）Ag_2O-P_2O_5 系ガラス層を形成した Si 基板に Cu-P 合金電極を形成した場合は、Cu-Si 反応相の形成を抑制できることが分かった。

（４）Ag_2O-P_2O_5 系ガラス層をバリア層とし、Cu-P 合金電極を適用した太陽電池セルの発電性能は、焼成温度が 620 ℃の場合に、J_{SC} = 25.4 mA/cm²、V_{OC} = 546 mV、$F.F.$ = 0.475、η = 6.59 %を示した。

（５）Cu-P 合金電極を用いた太陽電池セルは、Ag 電極を用い現行のプロセスで作製した場合の比べ発電性能が低く、更なる特性向上には、体積抵抗率を低下させること、pn 接合深さを変えることなくバリア層を形成すること、及びバリア層の Cu に対する拡散抑制効果を向上すること、が必要であることが分かった。

第３章では、微細組織解析に用いる分析手法の原理を述べた。また、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。主な結論を以下にまとめる。

（１）Cu-P 合金電極の体積抵抗率を測定した結果、組成 A（ガラス粒子配合量は 2.1 wt%）では、600 ℃の焼成温度で最も低い 2.54×10^{-5} Ωcm を示した。組成 B

（ガラス粒子配合量は 4.3 wt%）では、640 ℃の焼成温度で最も低い 3.26×10^{-5} Ωcm を示した。組成 C（ガラス粒子配合量は 8.5 wt%）では、660 ℃の焼成温度で 5.53×10^{-5} Ωcm を示した。

（２） 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にシフトできることが分かった。一方、XRD 分析の結果から、ガラス粒子配合量が少ない場合には、還元生成した Cu 相が再酸化される挙動を示すことが分かった。

（３） SEM 観察、EDX 分析及び EBSD 分析の結果から、Cu-P 合金電極の低抵抗化には Cu 結晶の生成とネットワーク化が必要であることが分かった。

（４） Cu-P 合金電極中の金属ネットワーク部は、Cu_2O が還元されたことによる Cu リッチ部と、α-Cu と Cu_3P の共晶組織由来の組織と思われる P 濃化部から構成されることが分かった。

（５） Cu-P 合金電極中には $BiPO_4$ 結晶相が形成されており、部分的に結晶化したガラス粒子と Cu-P-O ガラス由来の P_2O_5 相との反応によるものと推定した。

第４章では、焼成後の Cu-P 合金電極のうち、金属ネットワーク部に着目し、微小領域における組織解析を行い、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。主な結論を以下にまとめる。

（１）TEM 観察の結果、Cu-P 合金電極の金属ネットワーク部の P リッチ部には、Cu_3P と、$Cu_2P_2O_7$, Cu_2PO_4, $Cu_3(PO_4)_2$ のリン酸銅化合物が検出された。

（２）上記の他に P リッチ部からは、0.727 nm と 1.487 nm の 2 種類の周期をもつ構造が見られ、Cu_3P から Cu 及び P が欠損したことによる準安定相が形成されると推定した。

（３）組織解析と熱力学的解析を通じ、Cu3P からリン酸銅化合物が生成するメカニズムを以下に示す 2 パターンのように推定した。

① Cu_3P から Cu 及び P が欠損し $Cu_{3-x}P$（$0<x\leqq2$）で表記される準安定相が、構造空孔を伴って生成する。次いで、準安定相の空孔部分に酸素が置換し、リン酸銅化合物を形成する。

② Cu_3P が酸化する。

（４）上記①のメカニズムでは、Cu/P 比が 1 未満である $Cu_2P_4O_{12}$ 及び $Cu_2P_8O_{22}$ のリン酸銅化合物は、本質的に形成されないと推定した。

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結果を受け、Cu-P 合金電極の更なる低抵抗化を目的に、第二金属成分として純 Cu 粒子を添加し、金属粒子中の P 濃度の調整を試みた。主な結論を以下にまとめる。

（１）Cu 粒子を添加した Cu-P 合金電極の体積抵抗率を測定した結果、Cu を 30 wt% 添加した組成では、680 ℃の焼成温度で最も低い 1.45×10^{-5} Ωcm を示し、Cu 粒子を用いない場合（組成 A）に比べ更に低抵抗化を達成した。Cu 粒子配合割

合が 40 wt%を超えると、Cu-P 合金電極の体積抵抗率低下効果が低下した。

（2）Cu 粒子を添加した電極の断面組織は、Cu 粒子を添加しない場合とほぼ同様であり、金属粒子からなるネットワーク部と Cu-P-O ガラス相から構成されていることが分かった。EBSD 分析の結果、Cu 粒子を添加することで電極内の Cu ネットワーク部が増大すると共に、未反応 Cu_3P 部の割合が低下した。

（3）Cu 粒子を 30 wt%配合した Cu-P 合金電極の XRD 分析結果から、560 ℃から 680 ℃の温度範囲で焼成した場合に Cu_2O が残存していたが、以降の焼成温度では Cu_2O ピーク強度が減少し、電極内の Cu_2O が焼成中に効果的に還元されることが分かった。

（4）TEM 観察の結果、Cu-P 合金粒子由来と思われる金属部近傍の Cu-P-O ガラス相はアモルファス化が進んでいるのに対し、Cu 粒子由来と思われる金属部近傍には、$Cu_3(PO_4)_2$ 及び Cu_2PO_4 の結晶相が観察された。

（5）添加した Cu 粒子が大気焼成下で耐酸化性を示した機構として、Cu-P 合金の大気焼成で生じた Cu-P-O ガラスが Cu 粒子を覆い、ここから揮発した高濃度 P 蒸気が表面酸化皮膜(Cu_2O)と直接反応したか、P_2O_5 と Cu_2O の反応を経て、冷却時に Cu とリン酸銅化合物を生成したものと推定した。

第 6 章では、Cu-P 合金電極の開発における課題である、Cu の Si 基板への拡散に着目した。Cu-P 合金粒子をベースに、第二金属成分として Sn 粒子を添加した電極ペーストを検討した。主な結果を以下にまとめる。

（1）Sn 粒子を添加した Cu-P 合金電極の体積抵抗率を測定した結果、Sn を 30 wt%まで添加した組成では、いずれの焼成温度でも 1×10^{-4} Ωcm 以上を示したが、Sn の添加量が 40 wt%以上になると体積抵抗率が急激に低下し、40 wt%添加組成において 620 ℃の焼成温度では 6.25×10^{-5} Ωcm を、50 wt%において 580 ℃の焼成温度で 4.70×10^{-5} Ωcm を、60 wt%において 580 ℃の焼成温度で 4.16×10^{-5} Ωcm を、それぞれ示した。

（2）Sn 粒子を添加した Cu-P 合金電極の断面を観察した結果、Sn の配合割合を 20～60 wt%とした場合、焼成後の Cu-P 合金電極と Si 基板界面の反応相の生成を抑制できることが分かった。

（3）XRD 及び EBSD 分析結果から、Cu-P 合金電極内の金属相は主に Cu_3Sn 及び Cu_6Sn_5 から構成されており、焼成中の還元 Cu と Sn の相互拡散によるものと推定した。この他、Cu-P 合金粒子由来の未反応 Cu_3P 相も残存していることが分かった。

（4）Sn 粒子を添加した Cu-P 合金電極の微細組織解析を行った結果、Cu-P 合金電極内の Cu-Sn 合金相と Si 基板の界面には、Cu をほとんど含まない Sn-P-O ガラス相が形成されており、これが Cu-Si の相互拡散を防止するバリア層として機能することが明らかになった。バリア層の形成機構として、Cu-P 合金粒子内

の焼成反応によって生成した P_2O_5 とガラスを形成する酸化物として、Sn 酸化物が熱力学的に優先して取り込まれるものと推定した。

（5）一定量以上の Sn 粒子を添加した Cu-P 合金電極における、Cu の Si 基板への拡散を抑制する機構として、Cu-P 合金粒子から生成した還元 Cu と Sn との合金化とその表面の Sn-P-O ガラス相の形成が同時に起こることで、焼成中に Cu が Si 基板と接触する機会が失われることによると推定した。

第 7 章では、Cu と Si の相互拡散を抑制できる Sn 添加 Cu-P 合金電極を、結晶 Si 型太陽電池の裏面バスバー電極に適用した。太陽電池セル及びモジュールの発電性能評価及び Al 電極と裏面バスバー電極界面の微細組織解析を通じ、以下の結論を得た。

（1）Cu-P 合金電極を搭載した太陽電池セルにタブ線を接続した場合のタブ線間抵抗（R_{Total}）は、Cu-P 合金電極の焼成温度が高くなるにつれ低下し、Al 電極との接触抵抗（R_{C1}）が低下することが示唆された。

（2）Cu-P 合金電極を用いた場合の太陽電池セルの開放電圧 V_{OC} は、Ag 電極を用いた場合に比べ大きく、主に裏面に形成される Al 電極の面積率の違いによると推定した。

（3）太陽電池モジュールの発電性能を比較したところ、2 回目の焼成温度を同じにした場合では、変換効率 η 及び直列抵抗 R_S は、Ag 電極を用いた場合と Cu-P 合金電極を用いた場合とでほぼ同じ値を示した。

（4）STEM-EDX 分析及び TEM 観察の結果、Ag 電極を用いた場合には焼成中に Ag-Al 間の相互拡散が起こっていることが分かった。特に Al 電極粒子部では、球状の GP ゾーン及び γ’と思われる析出相が形成されていた。

（5）Cu-P 合金電極を用いた場合は、自己組織化した Sn-P-O ガラス層が Al 電極内の空隙部に含浸することが分かった。また、組織解析からは焼成中の Cu-Al 間の相互拡散は認められなかった。

（6）Cu-P 合金電極を搭載した太陽電池モジュールの発電性能（変換効率 η 及び直列抵抗 R_S）が、現行の Ag 電極を搭載した場合と同等の値を示した理由として、Al 電極／バスバー電極間の接触抵抗 R_{C1} が低減した寄与が大きいことに着目し、特に電極構造の観点から、(1) Al 電極中に GP ゾーンなどの析出物を形成しないこと、及び(2) Sn-P-O ガラスの導電性によって Al 電極部の電気伝導性が向上したことによると推定した。

以上、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始めて見出し、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。したがって、学術上及び工業技術上の両面から、Ag 電極を代替する Cu 系焼成用電極材料に関する新しい技術を提唱できたと考える。

尚、今後の課題は、受光面 Ag 電極及び裏面 Al 電極と一括焼成できる目安である

800 ℃付近まで電極の耐酸化性を向上させることである。また、電極の体積抵抗率を 1 ×10^{-5} Ωcm 以下まで低減することで、裏面のみならず受光面の Ag 電極を代替できると考えられ、本材料が工業的に活用される可能性が更に高まると考えられる。

参考文献

1) 桑野幸徳, “太陽電池はどのように発明され、成長したのかー太陽電池開発の歴史ー,” （株）オーム社, pp. 379-387, 2011.
2) 和田木哲也, “爆発する太陽電池産業,” 東洋経済新報社, pp. 33-42, 2008.
3) D. M. Chapin, C. S. Fuller and G. L. Pearson, “A New Silicon p‐n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power,” *J. Appl. Phys.*, vol. 25, pp. 676, 1954.
4) M. B. Prince, “Silicon Solar Energy Converters,” *J. Appl. Phys.*, vol. 26, pp. 534, 1955.
5) 花房彰, “CdTe 太陽電池, 薄膜太陽電池の基礎と応用,” （株）オーム社, pp. 214, 2001.
6) 池上清治, “Ⅱ－Ⅳ族地用電池, 太陽電池ハンドブック,” 電気学会, pp. 142, 1985.
7) Y. A. Vodakov, G.A. Lomakina, P. Naumov and Y. P. Maslakovets, “A P-N Junction photocell made of CdTe,” *Sov. Phys. Solid State*, vol. 2, pp. 1, 1960.
8) E. I. Adirovich, Y. M. Yuabov and G. R. Yagudaev, “Photoelectric effects in film diodes with CdS-CdTe heterojunctions,” *Sov. Phys. Semicond.*, vol. 3, pp. 61, 1969.
9) S. Wagner, J. L. Shay, P. Migliorato and H. M. Kasper, “$CuInSe_2$/CdS heterojunction photovoltaic detectors,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 25, pp. 434, 1974.
10) 小長井誠, ” 薄膜太陽電池の基礎と応用,” （株）オーム社, 2001.
11) D. L. Morel, A. K. Ghosh, T. Feng, E. L. Stogryn, P. E. Purwin, R. F. Shaw and C. Fishman, ” High‐efficiency organic solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 32, pp. 495-497, 1978.
12) C. W. Tang, ” Two‐layer organic photovoltaic cell,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, pp. 183-185, 1986.
13) B. O. Regam and M. Graetzel, ”A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films,” *Nature*, vol. 353, pp. 737-740, 1991.
14) D. H. Neuhaus and A. Münzer, ” Industrial SiliconWafer Solar Cells,” *Review Article, Advances in OptoElectronics, Hindawi Publishing Corporation, article ID. 24521*, pp. 4-5, 2007.
15) 桑野幸徳, 近藤道雄, ” 図解最新太陽光発電のすべて,” 工業調査会, pp. 92, 2009.
16) （社）太陽光発電協会編, ” 太陽光発電の現状と展望,” 2015.
17) （株）矢野経済研究所編, ” 太陽光発電システム市場の現状と将来展望 2015,” 2015.
18) （財）日本エネルギー経済研究所編, ” 発電コスト検証ワーキンググループによる評価の概要,” 2015.

19) 米倉秀徳, “太陽光発電技術の現状と課題,” JST LCS・NEDO TSC 共催ワークショップ, 2016.
20) 山田興一, 小宮山宏, “太陽光発電光学：太陽電池の基礎からシステム評価まで,” 日経 BP 社, 2002.
21) （株）富士経済編, “2014 年版太陽電池関連技術・市場の現状と将来展望,” 2014.
22) H. Fischer and W. Pschunder, “Low cost solar cells based on large area unconventional silicon,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 24, no. 4, pp. 438-442, 1977.
23) D. L. King and M. E. Buck, “Experimental optimization of an anisotropic etching process forrandom texturization of silicon solar cells,” *Proc. 22nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSEC '91)*, vol. 1, pp. 303-308, 1991.
24) F. Duerickx and J. Szlufcik, “Defect passivation of industrial multicrystalline solar cells based on PECVD silicon nitride,” *Sol. Energy Mater. Sol, Cells*, vol. 72, no. 1-4, pp. 231-246, 2002.
25) A. G. Aberle and R. Hezel, “Progress in low-temperature surface passivation of silicon solar cells using remote-plasma silicon nitride,” *Progress in Photovoltaics*, vol. 5, no. 1, pp. 29-50, 1997.
26) A. Cuevas, M. J. Kerr and J. Schmidt, “Passivation of crystalline silicon using silicon nitride,” *Proc. 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC '03)*, vol. 1, pp. 913-918, 2003.
27) H. Nagel, J. Schmidt, A. G. Aberle and R. Hezel, “Exceptionally high bulk minority-carrier lifetimes in block-cast multicrystalline,” *Proc. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference (EU PVSEC '97),*” pp. 762-765-1997.
28) E. L. Ralph, “Recent advancements in low cost solar cell processing,” *Proc. 11th IEEE Photovoltaic Specialist Conference (PVSC '75),*” pp. 315-316, 1975.
29) J. L. Murray and A. J. McAlister, “The Al-Si (Aluminum-Silicom) System,” *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 5, pp. 74-84, 1984.
30) F. Huster, “Investigation of the alloying process of screen printed aluminum pastes for the BSF formation on silicon solar cells,” *Proc. 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference (EU PVSEC '05)*, pp. 560, 2005.
31) W. Zhang, “Extending the limits,” *pv magazine*, pp. 66, 2012.
32) R.A. Matula, “Electrical Resistivity of Copper, Gold, Palladium, and Silver,” *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 8, pp. 1147-1298, 1979.
33) F. Pawlek and D. Rogalla, “The Electrical Resistivity of Silver, Copper, Aluminum and Zinc as a Function of Purity in the Range 4-298 K,” *Cryogenics*, vol. 6, no. 1, pp. 14-20, 1966.
34) E. Gruneisen and E. Goens, “Investigation of Metal Crystals. V, Electrical and Thermal Conductivity of Single and Polycrystalline Metals of Regular Systems,” *J. Phys.*, vol. 44, pp.

615-642, 1927.

35) H. A. Miley, “Copper oxide films,” *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 59, pp. 2626-2629, 1937.

36) W. E. Campbell and U. B. Thomas, “The oxidation of metals,” *Trans. Electrochem. Soc.*, vol. 91, pp. 623-640, 1947.

37) S. Shirai, “Oxidation of the thin single crystal film of copper,” *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 2, pp. 81-83, 1947.

38) H. Wieder and A. W. Czanderna, “The oxidation of copper films to $CuO_{0.67}$,” *J. Phys. Chem.*, vol. 66, pp. 816-821, 1962.

39) M. Yoshida, H. Tokuhisa, U. Itoh, I. Sumita, S. Sekine, and T. Kamata, “Glass-fritless Cu alloy paste for silicon solar cells requiring low temperature sintering,” *Proc. 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference (EU PVSEC ‘11)*, pp. 858-880, 2011.

40) 安藤大輔, 小池淳一, 須藤祐司, Hoang Tri Hai, 金政植, “銅ペースト配線の開発-太陽電池低コスト化の基幹部材-,” 金属学会セミナー「材料化学的アプローチによる太陽電池研究の最前線」, pp. 63-67, 2012.

41) E. Gaubas, J. Vanhellemont, E. Simoen, I. Romandic, W. Geens and P. Clauws, “Carrier lifetime dependenceon doping, metal implants and excitation density in Ge and Si,” *Physica B: Condensed Matter.*, vol. 401-402, pp. 222-225, 2007.

42) J. Vanhellemont and E. Simoen, “Brother Silicon, Sister Germanium,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 7, pp. H572-H583, 2007.

43) B. Aissa, M. Kivambe, M. Hossain, O. Daif, A. Abdallah, F. Ali and N. Tabet, “Emerging frontiers of N-Type silicon material for photovoltaic applications: The impurity-defect interactions,” *Front. Nanosci. Nanotech.*, vol. 1, no. 1, pp. 2-12, 2015.

44) M. R. I. Ramadan, “Effect of minority carrier lifetime in solar cells,” *Solar & Wind Technology*, vol. 6, no. 5, pp. 615-618, 1989.

45) D. Macdonald and L. J. Geerligs, “Recombination activity of interstitial iron and other transition metal point defects in p -and n -type crystalline silicon,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, pp. 4061, 2004.

46) S. Martinuzzi, O. Palais, M. Pasquinelli, D. Barakel and F. Ferrazza, “N-type multicrystalline silicon wafers for solar cells,” *Proc. 31th IEEE Photovoltaic Specialist Conference (PVSC '05)*, pp. 919-922, 2005.

47) J. Schmidt, B. Lim, D. Walter, K. Bothe, S. Gatz, T. Dullweber and P. P. Altermatt, “Impurity-Related Limitations of Next-Generation Industrial Silicon Solar Cells,” *IEEE J. Photovolt.*, vol. 3, no. 1, pp. 114-118, 2013.

48) C. Sun, F. E. Rougieux and D. Macdonald, “Reassessment of the recombination parameters of chromium in n- and p-type crystalline silicon and chromium-boron pairs in p-type crystalline silicon,” *J. Appl. Phys.*, vol. 115, pp. 214907, 2014.

49) S. Rein, “Lifetime Spectroscopy: A Method of Defect Characterization in Silicon for Photovoltaic Applications,” *Springer Science & Business Media*, 2005.

50) D. Macdonald, W. Brendle, A. Cuevas and A. A. Istratov, “Injection-dependent lifetime studies of copper precipitates in silicon,” *National Renewable Energy Laboratory, 12th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cell Materials and Proceses*, pp. 201-204, 2002.

51) D. Wood, I. K. Filipek, R. Russell, F. Duerinckx, N. Powell, A. Zambova, B. Chislea, P. Chevalier, C. Boulord, A. Beucher, N. Zeghers, W. W. Deng, Z. Feng, P. Verlinden, J. Szlufcik and G. Beaucarne, “Passivated busbars from screen-printed low-temperature copper paste,” *Energy Procedia*, vol. 55, pp. 724-732, 2014.

52) G. Dapei, G. Papadimitropoulos, D. Varvitsiotis, G. Koustas, M. Vasilopolou and D. Davazoglou, “Screen-printed copper for front-and back-side metallization of single-and multi-crystalline silicon solar cells,” *Phys. Stat. Sol. A*, vol. 212, no. 12, pp. 2816-2821, 2015.

53) M. Green, “Silicon Solar Cells Advanced Principles and Practice,” *Univ. S. Walas, Sydney*, pp. 239-248, 1995.

54) M. Okamoto, “On the Nature of the Transformation of β Phase and its Solubility in α Phase in Nickel-Silicon Alloys,” *J. Japan Inst. Metals*, vol. 2, no. 11, pp. 544-551, 1938.

55) 須藤恭一, 國島巖, “金属シリサイド技術の現状と課題,” 表面化学, vol. 16, no. 4, pp. 224-232, 1995.

56) M. C. Raval and C. S. Solanki, “Characterization of electroless nickel as a seed layer for silicon solar cell metallization,” *Bull. Mater. Sci.*, vol. 38, no. 1, pp. 197-201, 2015.

57) P. Vitanov, N. Tyutyundzhiev, P. Stefchev and B. Karamfilov, “Low cost multilayer metallization system for silicon solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol, Cells*, vol. 44, pp. 471-484, 1996.

58) J. Kang, J. You, C. Kang, J. J. Pak and D. Kim, “Investigation of Cu metallization for Si solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol, Cells*, vol. 74, pp. 91-96, 2002.

59) J. You, J. Kang, D. Kim, J. J. Pak and C. S. Kang, “Copper metallization for crystalline Si solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol, Cells*, vol. 79, pp. 339-345, 2003.

60) T. Kato, S. Adachi, T. Aoyagi, T. Naito, H. Yamamoto, T. Nojiri, and M. Yoshida, “A crystalline metallic copper network application film produced by high-temperature atmospheric sintering,” *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 2, no. 4, pp. 499-505, 2012.

61) H. Okamoto, “Binary Alloy Phase Diagrams, Ⅱ Ed.,” *Ed. T.B. Massalski*, vol. 2, pp. 1449-1452, 1990.

62) 竹本正, 岡本郁男, 松村潤二, “Cu-Ag-P および Cu-Sn-P 系ろう合金の状態図的検討－低融点りん銅ろうに関する研究（第Ⅱ法）－,” 溶接学会論文集, vol. 5, no. 1, pp. 81-86, 1987.

63) 荘司郁夫, 新井進, 狩野直樹, 上西正久, 大友昇, “Cu-P 複合めっき膜のろう付特性に及ぼす添加 P 粒子径の影響,” 表面技術, vol. 58, no. 12, pp. 831-835, 2007.
64) 大澤直, “最新「銅」の基本と仕組み,” （株）秀和システム, pp. 216-2010.
65) M. Kikukawa, S. Matsunaga, T. Inaba, O. Iwatsu and T. Takeda, “Development of spherical fine powders by high-pressure water atomization using swirl water jet,” *J. Jpn. Soc. Powder Power Metal.*, vol. 47, pp. 435-457, 2000.
66) L. V. M. Antony and R. G. Reddy, “Processes for Production of High-Purity Metal Powders,” *J. Metals*, vol. 55, no. 14, pp. 14-18, 2003.
67) D. Kim, S. Hwang and H. Kim, “Effect of the thermal properties of frits on the electrical properties of screen-printed silicon solar cells,” *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 55, no. 3, pp. 1046-1050, 2009.
68) F. Delahaye, M. L¨ohrmann and M. Bauer, “Edge isolation: Innovative inline wet processing ready for industrial production,” *Proc. 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference (EU PVSEC ‘04)*, pp. 416-418, 2004.
69) A. Hauser, G. Hahn and M. Spiegel, “Comparison of different techniques for edge isolation,” *Proc. 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference (EU PVSEC ‘01)*, pp. 1739-1742, 2001.
70) Kengo Onishi, “Development of Screen Printing Etching Resist for Micro Patterning,” *Research on coating*, vol. 145, pp. 60-64, 2006.
71) C. A. Chang, “Ta as a barrier for the Cu/PtSi, Cu/Si, and Al/PtSi structures,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 8, no. 5, pp. 3796-3802, 1990.
72) E. Kolawa, J. S. Chen, J. S. Reid, P. J. Pokela and M. ‐A. Nicolet, “Tantalum ‐based diffusion barriers in Si/Cu VLSI metallizations,” *J. Appl. Phys.*, vol. 70, no. 3, pp. 1369-1373, 1991.
73) K. Holloway, P. M. Fryer, C. Cabral Jr., J. M. E. Harper, P. J. Bailey and K. H. Kelleher, “Tantalum as a diffusion barrier between copper and silicon: Failure mechanism and effect of nitrogen additions,” *J. Appl. Phys.*, vol. 71, no. 11, pp. 5433-5444, 1992.
74) A. Ohta, A. Noya, M. Takeyama, M. Taguchi, T. Sase and K. Sasaki, “Preparation of Ta_2Al intermetallic compound films and their application as diffusion barriers to Cu penetration,” *Thin Solid Films*, vol. 278, no. 1-2, pp. 6-11, 2000.
75) J. S. Kwak, H. K. Baik, J. H. Kim and S. M. Lee, “Suppression of silicide formation in Ta/Si system by ion-beam-assisted deposition,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, no. 17, pp. 2451-2453, 1997.
76) A.Z. Moshfegh and O. Akhavan, “Bias sputtered Ta modified diffusion barrier in Cu/Ta(Vb)/Si(111) structures,” *Thin Solid Films*, vol. 370, no. 1-2, pp. 10-17, 1996.
77) 守山実希, 村上正紀, “Cu 多層配線用バリア技術,” 応用物理, vol. 68, no. 11, pp.

1247-1251, 1999.

78) P.N. Baker, “Preparation and properties of tantalum thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 14, no.1, pp. 3-25, 1972.

79) J. K. Solberg, “The crystal structure of η-Cu_3Si precipitates in silicon,” *Acta Cryst.*, vol. A34, pp. 684-698, 1978.

80) 林載元, 裵俊佑, 三村耕司, 一色実, “非質量分離型イオンビームデポジションによる Ta 拡散バリア膜の作製と評価,” 東北大学、多元物質科学研究所、素材工学研究彙報, vol. 59, no. 1-2, pp. 1-9, 2003.

81) M. Seibt, M. Griess, A.A. Istratov , H. Hedemann, A. Sattler and W. Schroter, “Formation and Properties of Copper Silicide Precipitates in Silicon,” *Phys. Stat. Sol. A*, vol. 166, no. 1, pp. 171-182, 1998.

82) M. E. Kajbaji, J. Dessus and J. Thibault, “Structure of copper precipitates in a symmetrical silicon tilt bicrystal: High-resolution electron microscopy and energy-dispersive X-ray analysis,” *Phil. Mag.*, vol. A66, no. 6, pp. 873-888, 1992.

83) G. Das, “Precipitation of copper in silicon,” *J. Appl. Phys.*, vol. 44, pp. 4459, 1973.

84) R. F. Bartholomew, “Electrical properties of phosphate glasses,” *J. Non-Crystalline Solids*, vol. 12, no. 3, pp. 321-332, 1973.

85) T. Tsuchiya, T. Horiuchi and T. Moriya, “Electrical Properties of Silver-containing Glasses (1) Silver-containing Phosphate Glass,” 窯業協会誌, vol. 85, no. 3, pp. 127-132, 1977

86) A. F. Bogenschutz, “Etching Practice for Semiconductors,” *Karl Hanser Verlag. Munich*, pp. 138-142, 1967.

87) A. F. Bogenschutz, W. Krusemark, K. H. Locherer and W. Mussinger, “Activation Energies in the Chemical Etching of Semiconductors in HNO_3-HF-CH_3COOH,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 114, no. 9, pp. 970-973, 1967.

88) M. K. Basher and K. M. Shorowordi, “Fabrication of Monocrystalline Silicon Solar Cell using Phosphorous Diffusion Technique,” *International J. Scientific and Research Publications*, vol. 5, no. 3, pp. 1-7, 2015.

89) D. Kumar, S. Saravanan and P. Suratkar, “Effect of Oxygen Ambient During Phosphorous Diffusion on Silicon Solar Cell,” *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, vol. 4, no. 3, pp. 033105, 2012.

90) H. Uchida, Y. Ieki, M. Ichimura, and E.Arai, “Retarded Diffusion of Phosphorus in Silicon on Insulator Structures,” *Jpn. J. App. Phys.*, vol. 39, pp. L137-L140, 2000.

91) M. Popadic, L. Nanver & T. L. M. Scholtes, “Ultra-Shallow Dopant Diffusion from Pre-Deposited RPCVD Monolayers of Arsenic and Phosphorus,” *Proc. 15th International Conference on Advanced Thermal Processing of Semiconductors*, pp. 95-100, 2007.

92) 仙波妙子, 山崎敏栄, 高遠秀尚, 坂田功, “エッチバック法を用いた結晶 Si 太陽電池

の高校率化," 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会予稿集, pp. 16-55, 2013.

93) S. Werner, E. Lohmuller, S. Maier, A. Kimmerle, A. Spribille, S. Wasmer, F. Clement and W. Wolf, "Process optimization for the front side of p-type silicon solar cells," *Proc. 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference (EU PVSEC '14)*, 2014.

94) E. Arai, D. Iida, H. Asai, Y. Ieki, H. Uchida and M. Ichimura, "Applicability of Phosphorus and Boron Diffusion Parameters Extracted from Predeposition to Drive-in Diffusion for Bulk Silicon and Silicon-on-Insulator," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 42, pp. 1503-1510, 2003.

95) S. Gloger, A. Herguth, J. Engelhardt, G. Hahn and B. Terheiden, "A 3-in-1 doping process for interdigitated back contact solar cells exploiting the understanding of co-diffused dopant profiles by use of PECVD borosilicate glass in a phosphorus diffusion," *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 24, pp. 955-967, 2016.

96) D.L.Meier and D.K.Schroder, "Contact resistance: its measurement and relative importance to power loss in a solar cell," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 31, no. 5, pp. 647-653, 1984.

97) M.B¨ahr, S.Dauwe, L.Mittelstadt, J.Schmidt and G.Gobsh, "Surface passivation and contact resistance on various emitters of screen-printed crystalline silicon solar cells," *Proc. 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference (EU PVSEC '04)*, pp. 955-958, 2004.

98) S.R.Wenham, M.R.Willison, S.Narayanan and M.A.Green, "Efficiency improvement in screen printed polycrystalline silicon solar cells by plasma treatments," *Proc. 18th IEEE Photovoltaic Specialist Conference (PVSC '85)*," pp. 1008-1013, 1985.

99) J.Szlufcik, H.E.Elgamel, M.Ghannam, J.Nijs and R.Mertens, "Simple integral screen printing process for selective emitter polycrystalline silicon solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 59, no. 13, pp. 1583-1584, 1991.

100) G.Blendin, M.Faber, J.Horzel, H.Boubekeur and A.Metz, "High throughput inline process for deep phosphorus emitters," *Proc. 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference (EU PVSEC '11)*, pp. 1372-1376, 2011.

101) A. Uzum, A. Hamdi, S. Nagashima, S. Suzuki, H. Suzuki, S. Yoshiba, M. Dhamrin, K. Kamisako, H. Sato, K. Katsuma, K. Kato, "Selective emitter formation process using single screen-printed phosphorus diffusion source," *Sol. Energy Mater. Sol, Cells*, vol. 109, pp. 288-293, 2013.

102) M. Wolf and H. Rauschenbach, "Historical Development of Solar Cells," *Solar Cells, ed. C. E. Backus (New York: IEEE press)*, 1976.

103) R. J. Stirn, "Junction characteristics of Si solar cells," *Proc. 9th IEEE Photovoltaic Specialist Conference (PVSC '72)*, pp. 77-82, 1972.

104) R. N. Hall and J. M. Racette, "Diffusion and Solubility of Copper in Extrinsic and Intrinsic Germanium, Silicon, and Gallium Arsenide," *J. Appl. Phys.*, vol. 35, pp. 379, 1964.

105) A. Rohatgi, J. R. Davis, R. H. Hopkins, P. R-Choudhury and P. G. McMullin, “Effect of Titanium, Copper and Iron on Silicon Solar Cells,” *Solid-state Electronics*, vol. 23, pp. 415-422, 1980.

106) D. Kim, S. Hwang and H. Kim, “Effect of the thermal properties of frits on the electrical properties of screen-printed silicon solar cells,” *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 55, no. 3, pp. 1046-1050, 2009.

107) G. Schubert, F. Huster and P. Fath, “Current transport mechanism in printed Ag thick film contacts to an n-type emitter of a crystalline silicon solar cell,” *Proc. 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference (EU PVSEC ‘04)*, pp. 813, 2004.

108) G. Schubert, B. Fischer and P. Fath, “Formation and nature of Ag thick film front contacts on crystalline silicon solar cells,” *Proc. of Photovoltaics in Eur. Conf. (PV ’02)*, pp. 343-346, 2003.

109) C. Ballif, D. M. Hulji´c, G. Willeke and A. Hessler-Wysser, “Silver thick-film contacts on highly doped n-type siliconemitters: structural and electronic properties of the interface,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 12, pp. 1878-1880, 2003.

110) G. Schubert, F. Huster and P. Fath, “Physical understanding of printed thick-film front contacts of crystalline Si solar cells-Review of existing models and recent developments,” *Sol. Energy Mater. Sol, Cells*, vol. 90, pp. 3399-3406, 2006.

111) B. Sopori and V. Mehta, “Fundamental mechanism in the fire through contact metallization of silicon solar cells: A Review,” *Proc. 17th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells and Modules: Materials and Processes*, 2007.

112) L. Hamann, G. Benstetter, A. Hofer, J. Mattheis, M. Haas and R. Zapf-Gottwick, “Use of Coated-Metal Particles in Rear Busbar Pastes to Reduce Silver Consumption,” *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 5, no. 2, pp. 534-537, 2015.

113) 小城武彦, “表面分析技術選書－透過型電子顕微鏡,” 丸善(株)、日本表面科学会, 2009.

114) B. L. Adamus, S. I. Wright and K. Kunze, “Orientation Imaging: The Emergence of a New Microscopy,” *Metall. Trans. A*, vol. 24A, pp. 819-831. 1993.

115) S. Suzuki, “Introduction to EBSP Method and its Advantages with Nano Probe Shottky FE-SEM,” *Materia Japan*, vol. 40, no. 7, pp. 621-616, 2001.

116) A. J. Wilkinson and P. B. Hirsch, “Electron Diffraction Based Techniques in Scanning Electron Microscopy of Bulk Materials,” *Micron*, vol. 28, no. 4, pp. 279-308, 1997.

117) “Aztec HKL 講習会テキスト R01,” オックスフォード・インストゥルメンツ(株)技術資料, pp. 2, 2013.

118) “EBSD Explained, From data acquisition to advanced analysis,” オックスフォード・インストゥルメンツ(株)技術資料, pp. 4, 2015.

119) N. C. Krieger Lassen, K. Conradsen and D. J. Jensen, “Image processing procedures for analysis of electron back scattering patterns,” *Scanning Microscopy*, vol. 6, pp. 115-121, 1992.

120) N. Masahashi, “The Application of Electron Backscattering Pattern to Microstructure Analysis,” *Materia Japan*, vol. 38, no. 11, pp. 871-879, 1999.

121) O. Ueda, “Evaluation of Microstructure of Interface by TEM,” *Materia Japan*, vol. 34, no. 7, pp. 843-847, 1995.

122) P.M. Petroff, A.C. Gossard, W. Wiegmann and A. Savage, “Crystal growth kinetics in $(GaAs)_n$−$(AlAs)_m$ superlattices deposited by molecular beam epitaxy: I. Growth on singular (100)GaAs substrates,” *J. Crystal Growth*, vol. 44, no. 1, pp. 5-13, 1978.

123) H. Rose, “Outline of a spherically corrected semiaplanatic medium-voltage transmission electron microscope,” *Optik*, vol. 85, no. 1, pp. 19-24, 1990.

124) M. Haider, G. Braunshausen and E. Schwan, “Correction of the spherical aberration of a 200 kV TEM by means of a Hexapole-corrector,” *Optik*, vol. 99, no. 4, pp. 167-179, 1995.

125) M. Haider, H. Rose, S. Uhlemann, E. Schwan, B. Kabius and K. Urban, “A spherical-aberration-corrected 200 kV transmission electron microscope,” *Ultramicroscopy*, vol. 75, no. 1, pp. 53-60, 1998.

126) M. Haider, S. Uhlemann, E. Schwan, H. Rose, B. Kabius and K. Urban, “Electron microscopy image enhanced,” *Nature*, vol. 392, no. 6678, pp. 768-769, 1998.

127) 真家信, 吉村巧己, “高分解能分析電子顕微鏡（TITAN80-300）を用いた材料評価,” (株)住化分析センター分析技術情報誌, vol. 30, pp. 11-14, 2009/

128) 堀内繁雄, “高分解能電子顕微鏡－原理と利用法,” 共立出版(株), 1998.

129) A. V. Crewe, J. Wall and J. Langmore, “Visibility of Single Atoms,” *Science*, vol. 168, no. 3937, pp. 1338-1340, 1970.

130) 小林康稔, 山崎貴司, 片岡祐治, “球面収差補正 STEM による原子分解能評価,” 富士通(株)雑誌-FUJITSU, vol. 61, no. 1, pp. 20-26, 2010.

131) 進藤大介, 及川哲夫, “材料評価のための分析電子顕微鏡法,” 共立出版(株), 1999.

132) K. Kimoto, “Element mapping using Energy-Filtering Transmission Electron Microscope,” *Materia Japan*, vol. 36, no. 4, pp. 344-348, 1997.

133) A. Bajaj and A. Khanna, “Crystallization of bismuth borate glasses,” *J. Phys.: Condens. Matter.*, vol. 21, pp. 035112, 2009.

134) R. S. Iordanova, A. D. Bachvarova-Nedelcheva, L. I. Aleksandrow and Y. B. Dimitriev, “Synthesis of $BiBO_3$ by crystallization of glasses in the Bi_2O_3-MoO_3-B_2O_3 system,” *Bulgarian Chem. Commun.*, vol. 43, no. 2, pp. 254-258, 2011.

135) R. Ihara T. Honma, Y. Bcnino, T. Fujikawa and T. Komatsu, “Second-order optical

nonlinearities of metastable $BiBO_3$ phases in crystallized glasses," *Opt. Mater.*, vol. 27, pp. 403-408, 2004.

136) M. J. Pottier, "Mise en ´evidence d'un compos´e $BiBO_3$ et de son polymorphisme par spectroscopie vibrationnelle," *Bull. Soc. Chim. Belg.*, vol. 83, pp. 235-238, 1974.

137) C. E. Bamberger, E. D. Specht and L. M. Anovitz, "Crystalline Copper Phosphates: Synthesis and Thermal Stability," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, no. 12, pp. 3133-3138, 1997.

138) M. C. Ball, "Phase-Equilibrium Relationships in the System CuO-P_2O_5," *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 1113-1118, 1968.

139) M. Beuch and J.-C. Grenier, "Donnees Cristallographiques Sur les Tetrametaphosphates du Type $M_2^{II}P_4O_{12}$ (MII = Ni, Mg, Zn, Cu, Co, Mn)," *Mater. Res. Bull.*, vol. 3, pp. 643-648, 1968.

140) G.L. Shoemaker, J.B. Anderson and E. Kostiner, "Copper(Ⅱ) Phosphate," *Acta Crystallogr.*, vol. B33, pp. 2969-2972, 1977.

141) M.B. Laugt A. Durif and J.C. Guitel, "Structure Cristalline de $Cu_4(PO_4)_2O$," *J. Solid State Chem.*, vol. 25, pp. 39-47, 1978.

142) T.B. Anderson, G.L. Shoemaker and E. Kostiner, "The Crystal Structure of $Cu_4(PO_4)_2O$," *J. Solid State Chem.*, vol. 25, pp. 49-57, 1978.

143) M.B. Laugt and J.C. Guitel, "Structure Cristalline de $Cu_5O_2(PO_4)_2$," *Acta Crystallogr.*, vol. B33, pp. 3465-3468, 1977.

144) B.E. Robertson and C. Calvo, "The Crystal Structure and Phase Transformation of α-$Cu_2P_2O_7$," *Acta Crystallogr.*, vol. 22, pp. 665-672, 1967.

145) M.R. Hussain, A. Hussain, A.Z. Jamil and B.R. Rao, "Phase Transformations in Tribasic Copper Phosphate Trihydrate," *Indian J. Chem.*, vol. 21A, pp. 160-161, 1982.

146) K.M.S. Etheredge and S.J. Hwu, "Synthesis, Structure and Magnetic Properties of a Novel Mixed-Valence Copper(Ⅰ/Ⅱ) Phosphate, Cu_2PO_4," *Inorg. Chem.*, vol. 34, pp. 5013, 5016, 1995.

147) K. Hashimoto and Y. Toda, "Preparation of Various Copper (Ⅱ) Phosphate with Wet Chemical Process," *Inorg. Mater.*, vol. 6, pp. 309-317, 1999.

148) K. Hashimoto, K. Fujita, K. Morio and Y. Toda, "Hydrothermal Synthesis of Copper(Ⅱ) Phosphates," *Phosphorus Research Bulletin*, vol. 3, pp. 19-24, 1993.

149) W. Chatjuthamanee, R. Muanghlua, B. Boonchom and N. Vittayakorn, "A rapid synthesis of blue-pigment copper cyclotetraphosphate ($Cu_2P_4O_{12}$) rice-like grain nanoparticles at low temperature," *J. Ceram. Processing Research*, vol. 13, pp. 713, 716, 2012.

150) H. Onoda, K. Okumoto, A. Nakahira and I. Tanaka, "Mechanochemical Effects on the Synthesis of Copper Orthophosphate and cyclo-Tetraphosphate Bulks by the Hydrothermal

Hot Pressing Method," *Materials*, vol. 2, pp. 1-9, 2009.

151) J.F. Rasmussen, D.L. Klarstrom and S. Weiss, "Mechanisms of Spreading and Oxide Displacement by BCup-2 Brazing Filler Metal," *Welding J.*, vol. 54, pp. S330-S337, 1975.

152) K.M. Weigert, "Physical properties of Commercial Silver-Copper-Phosphorus Brazing Alloys," *Welding J.*, vol. 35, pp. 672-674, 1956.

153) K.T. Jacob and J.H.E. Jeffes, "Deoxidation of Liquid Copper: Effect of Phosphorus on Oxygen Activity," *Transactions/Section C of the Institution of Mining and Metallurgy*, pp. 181-189, 1971.

154) O. Olofsson, "The Crystal Structure of Cu_3P," *Acta Chem. Scand.*, vol. 26, pp.2777-2787, 1972.

155) L. D. Trizio, R. Gaspari, G. Bertoni, I. Kriegel, L. Moretti, F. Scotognella, L. Maserati, Y. Zhang, G.C. Messina, M. Prato, S. Marras, A. Cavalli and L. Manna, "$Cu_{3-x}P$ Nanocrystals as a Material Platform for Near-Infrared Plasmonics and Cation Exchange Reactions," *Chem. Mater.*, vol. 27, pp. 1120-1128, 2015.

156) P.C. Newman, "Ordering in $A^{III}{}_2B^{IV}{}_3$ compounds," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 23, pp. 19-23, 1962.

157) D. Lubbers and V. Leute, "The Crystal Structure of β-Ga_2Se_3," *J. Solid State Chem.*, vol. 43, pp. 339-345, 1982.

158) R.C. Garvie, R.H. Hannink and R.T. Pascoe, "Ceramic steel?," *Nature*, vol. 258, pp. 703-704, 1975.

159) X.P. Du, Y.X. Wang and V.C. Lo, "Vacancy and Oxygen Substitution for Nitrogen-Induced Structural Stability of Ta_2N_3," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, pp. 3129-3135, 2011.

160) A.A. Valeeva, G. Tang, A.I. Gusev and A.A. Rempel, "Observation of Structural Vacancies in Titanium Monoxide Using Transmission Electron Microscopy," *Phys. Solid State*, vol. 45, pp. 87-93, 2003.

161) D.A. Andersson and P.A. Korzhavyi, "Thermodynamics of structural vacancies in titanium monoxide from first-principles calculations," *Phys. Rev. B*, vol. 71, pp. 144101-1-12, 2005.

162) C. Gunther, D. Stachel and L. D. Bogomolova, "Spectral Investigation of Crystalline ($CuHPO_4$, $Cu_2P_4O_{12}$, and $Cu_2P_8O_{22}$) and Glassy Copper Phosphates," *Adv. In Cond. Matt. Phys.*, vol. 2013, ID. 297504, 2013.

163) B. S. Bae and M. C. Weinberg, "Oxidation-reduction equilibrium in copper phosphate glass melted in air," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, no. 12, pp. 3039-3045, 1991.

164) R.F. Tylecote, "The Adhering of Oxide Scales on Copper," *Institute of Metal Journal: LXXVIII*, pp. 301-326, 1950.

165) N. Saunders, “Binary Alloy Phase Diagrams, Ⅱ Ed.,” *Ed. T.B. Massalski*, vol. 2, pp. 1481-1483, 1990.

166) 小田幸雄, 嶋貴誠, 山崎遼一, 小原雅信, 鶴瀬英紀, “プリント配線板の最近の技術動向,” 三菱電機技報, vol. 67, pp. 459-466, 1993.

167) 吉田浩一, “めっき構造内における物質移動の計算機シミュレーション,” 古河電工時報, vol. 119, pp. 18-21, 2007.

168) B. Hallemans, P. Wollants, J. R. Roos and B. Blanpain, “A Model for the Prediction of Reaction Diffusion Paths in Multicomponent Systems with Limited Solubility,” *Mater. Trans.*, vol. 42, pp. 2630, 2001.

169) 高尾尚史, 山田明, 長谷川英雄, “高信頼性 Sn-Ag 系鉛フリーはんだの開発,” 豊田中央研究所 R&D レビュー, vol. 35, no. 2, pp. 39-46, 2006.

170) E. Gebhardt, G. Petzow, “Uber den aufbau des Systems Silber-Kupfer-Zinn,” *Z. Metallkde*, vol. 50, no. 10, pp. 597-605, 1959.

171) C. M. Miller, I. E. Anderson, J. F. Smith, “A viable tin-lead solder substitute: Sn-Ag-Cu,” *J. Electron Mater.*, vol. 23, no. 7, pp. 595-601, 1994.

172) M.E. Loomans and M.E. Fine, “Sn–Ag–Cu eutectic temperature and composition,” *J. Electron Mater. Trans. A.*, vol. 31, no. 4, pp. 1155-1162, 2000.

173) K. W. Moon, W. J. Boettinger, U. R. Kattner, F. S. Biancaniello, C. A. Handwerker, “Experimental and thermodynamic assessment of Sn-Ag-Cu solder alloys,” *J. Electron Mater.*, vol. 29, no.10, pp. 1122-1136, 2000.

174) I. Ohnuma, X. J. Liu, H. Ohtani, K. Ishida, “Thermodynamic database for phase diagrams in micro-soldering alloys,” *J. Electron Mater.*, vol. 28, no. 11, pp. 1164-1171, 1999.

175) 芦沢弘二, 下川英恵, 寺崎健, “Sn-Bi 系はんだの実用化状況と今後の課題,” エレクトロニクス実装学会誌, vol. 6, no. 5, pp. 394-399, 2003.

176) A. Saitoh, G. Tricot, P. Rajbhandari, S. Anan and H. Takebe, “Effect of B_2O_3/P_2O_5 substitution on the properties and structures of tin boro-phosphate glasses,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 149-150, pp. 648-656, 2015.

177) D. Holland, A. P. Howes, M. E. Smith and A. C. Hannon, “Lone-pair effects and structural trends in xSnO・(1-x)P_2O_5 glasses deduced from ^{31}P and ^{119}Sn nuclear magnetic resonance,” *J. Phys.: Condens. Matter.*, vol. 14, pp. 13609-13621, 2002.

178) E. Bekaert, L. Montagne, L. Delevoye, G. Palavit and B. Revel, “Structure and properties of x SnO–(100 – x) P_2O_5 glasses,” *Comptes Rendus Chimie*, vol. 7, no. 3, pp. 377-382, 2004.

179) A. Hayashi, T. Konishi, K. Tadanaga, T. Minami and M. Tatsumisago, “Preparation and characterization of SnO-P_2O_5 glasses as anode materials for lithium secondary batteries,”

J. Non-Crystalline Solids, vol. 345-346, pp. 478-483, 2004.

180) J. W. Lim, S. W. Yung, R. K. Brow, "Properties and structure of binary tin phosphate glasses," *J. Non-Crystalline Solids*, vol. 357, pp. 2690-2694, 2011.

181) J. Cha, T. Kubo, H. Takebe and M. Kuwabara, "Compositional dependence of properties of SnO-P_2O_5 glasses," *J. ceramic society of Japan*, vol. 116, no. 8, pp. 915-919, 2008.

182) 市村和也, 田橋正浩, 後藤英雄, 井戸敏之, "リン酸塩ガラス系透明導電膜の電気特性評価," 総合工学, vol. 22, pp. 38-41, 2010.

183) E. Metwalli, M. Karabulut, D. L. Sidebottom, M. M. Morsi, R. K. Brow, "Properties and structure of copper ultraphosphate glasses," *J. Non-Crystalline Solids*, vol. 344, pp. 128-134, 2004.

184) N. Hemono, S. Chenu, R. Lebullenger, J. Rocherulle, V. Keryvin and A. Wattiaux, "Microwave synthesis and physical characterization of tin(Ⅱ) phosphate glasses," *J. Mater. Sci.*, vol. 45, pp. 2916-2920, 2010.

185) E. Lippma, M. Maei, A. Samoson, G. Engelhardt and A. R. Grimmer, "Structural studies of silicates by solid-state high-resolution silicon-29 NMR," *J. Am. Ceram. Soc*., vol. 102, no. 15, pp. 4889-4893, 1980.

186) V. Wazer, "Phosphorus and its compounds," *Interscience*, *New York*, 1958.

187) K. Kizawa, S. Shimizu, N. Tanaka, K. Takemura, T. Horiuchi, M. Fujii, N. Fukushima and A. Masuda, "Low temperature interconnection process by using conductive film for crystalline silicon photovoltaic modules," *Proc. 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference (EU PVSEC '13)*, pp. 3103-3106, 2013.

188) A. Schneider, S. Koch, T. Horiuchi, S. Aulehla, R. Harney, "Conductive film application to replace the soldering process and allow for busbar-less cell interconnection," *Proc. 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference (EU PVSEC '14)*, vol. 158-160, 2014.

189) B. Lalaguna, P. Sanchez-Friera, H. Mackel, D. Sanchez and J. Alonso, "Evaluation of Stress on Cells During Different Interconnection Processes," *Proc. 23th European Photovoltaic Solar Energy Conference (EU PVSEC '08)*, pp. 2705, 2008.

190) R. Erni, H. Heinrich and G. Kostorz, "High-resolution Z-contrast STEM of Guinier-Preston zones in A1-3 at.% Ag," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 81, no. 2-3, pp. 227-229. 2003.

191) H. K. Hardy and T. J. Heal, "Report on Precipitation," *Prog. Metal Phys.*, vol. 5, pp. 143-278, 1954.

192) A. Guinier, "Heterogeneities in Solid Solutions," *Solid State Phys.*, vol. 9, pp. 293-398, 1959.

193) A. Kelly and R. B. Nicholson, “Precipitation Hardening,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 10, pp. 149, 1963.

194) J. B. Cohen, “The Internal Structure of Guinier-Preston Zones in Alloys,” *Solid State Phys.*, vol. 39, pp. 131-206, 1986.

195) Guinier, “The precipitation mechanism of a metal solid solution crystal. Case of aluminium copper and aluminium silver system.” *J. Phys. Radium*, vol. 3-7, pp. 124, 1942.

196) A.J. McAlister, “Binary Alloy Phase Diagrams, Ⅱ Ed.,” *Ed. T.B. Massalski*, vol. 1, pp. 8-9, 1990.

197) K. Inoke, K. Kaneko and Z. Horita, “Observation of morphology for precipitates in aluminum alloys by electron tomography,” *J. Jpn. Inst. Light Metals*, vol. 56, no. 11, pp. 639-643, 2006.

198) R. B. Nicholson and J. Nutting, “The metallography of precipitation in an Al-16% Ag alloy,” *Acta Metallurgica*, vol. 9, no. 4, pp. 332-343, 1961.

199) J. M. Rosalie, C. Dwyer and L. Bourgeois, “On chemical order and interfacial segregation in γ' ($AlAg_2$) precipitates,” *Acta Materialia*, vol. 69, 224-235, 2014.

200) J. M. Rosalie, L. Bourgeois and B. C. Muddle, “Nucleation and growth of the γ' ($AlAg_2$) precipitate in Al-Ag(-Cu) alloys,” *Acta Materialia*, vol. 59, pp. 7168-7176, 2011.

201) K. T. Moore and J. M. Howe, “Characterization of gamma plate-shaped precipitates in an Al-4.2 at.% Ag alloy -Growth kinetics, solute field, composition and modeling,” *Acta Materialia*, vol. 48, no. 16, pp. 4083-4098, 2011.

202) N. F. Mott and H. Jones, “Properties of Metals and Alloys,” *Clarendon Press, Oxford, England*, pp. 267, 1936.

203) K. Osamura, Y. Hiraoka and Y. Murakami, “The resistivity maximum during Guinier-Preston zone formation in Al-Zn alloys,” *Phil. Mag.*, vol. 28, no. 4, pp. 809-825, 1973.

204) Y. Hiraoka, K. Osamura and Y. Murakami, “Influence of size and shape of G. P. zones on scattering of condition electrons in Al-An alloys,” *J. Japan Inst. Metals*, vol. 38, no. 7, pp. 669-672, 1974.

205) Y. Hiraoka, K. Osamura and Y. Murakami, “Effects of size and internal structure of G. P. zones in Al-Ag alloys on scattering of condition electrons,” *J. Japan Inst. Metals*, vol. 40, no. 12, pp. 1223-1228, 1976.

206) Y. Abe, G. Li, M. Nogami, T. Kasuga and L. L. Hench, “Superprotonic Conductors of Glassy Zirconium Phosphates,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, no. 1, pp. 144-147, 1996.

207) C. Wang, Y. Abe, T. Kasuga and M. Nogami, “Role of P_2O_5 on Protonic Conduction in Sol-Gel-Derived Binary Phosphosilicate Glasses,” *J. ceramic society of Japan*, vol. 107, no. 11, pp. 1037-1040, 1999.

208) M. Nogami and Y. Abe, “Evidence of water-cooporateive proton conduction in silica glasses,” *Phys. Rev. B*, vol. 55, no. 18, pp. 12108-12112, 1997.

209) J. S. L. Leach and G. V. Raynor, “The Constitution of the Copper-Rich Copper-Aluminium-Tin Alloys with Special Reference to Ternary Compound Formation,” Proc. Roy. Soc. (London) A224, pp. 251-259, 1954.

業績リスト

原著論文

1. T. Kato, S. Adachi, T. Aoyagi, T. Naito, H. Yamamoto, T. Nojiri and M. Yoshida, “A Crystalline Metallic Copper Network Application Film Produced by High-Temperature Atmospheric Sintering,” *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 2, no. 4, pp. 499-505, 2012.

2. S. Adachi, T. Kato, T. Aoyagi, T. Naito, H. Yamamoto, T. Nojiri, Y. Kurata, Y. Kurihara and M. Yoshida, “Development of Innovative Application Films for Silicon Solar Cells Using a Copper–Phosphorus Alloy by an Atmospheric Sintering Process,” *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 3, no. 4, pp. 1178-1183, 2013.

3. S. Adachi, Y.Yoshida, T. Nojiri, Y. Kurata, T. Kato, S. Watanabe and M. Yoshida, “Effect of Glass Frits Amount on Atmospheric Sintering Behavior and Characteristics of Electrode Product by Copper-Phosphorus Alloy,” *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 5, no. 5, pp. 1325-1334, 2015.

4. S. Adachi, Y. Yoshida, T. Nojiri, T. Kato, S. Watanabe and M. Yoshida, “A reaction mechanism of atmospheric sintering for copper-phosphorus alloy electrode,” *J. Alloys and Compounds*, vol. 695, pp. 3353-3359, 2017.