

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 10 月 13 日(13.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/125655 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/04 (2006.01) H01L 21/28 (2006.01)
H01B 1/22 (2006.01) H01L 21/288 (2006.01)
H01B 13/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/057827
- (22) 国際出願日: 2011 年 3 月 29 日(29.03.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-085889 2010 年 4 月 2 日(02.04.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社ノリタケカンパニーリミテド(NORI-TAKE CO., LIMITED) [JP/JP]; 〒4518501 愛知県名古屋市中区則武新町三丁目 1 番 3 6 号 Aichi (JP). シャープ株式会社 (SHARP KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5450013 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 越智 浩輔 (OCHI, Kosuke) [JP/JP]; 〒4518501 愛知県名古屋市中区則武新町三丁目 1 番 3 6 号 株式会社

ノリタケカンパニーリミテド内 Aichi (JP). 山岸正生(YAMAGISHI, Masao) [JP/JP]; 〒4518501 愛知県名古屋市中区則武新町三丁目 1 番 3 6 号 株式会社ノリタケカンパニーリミテド内 Aichi (JP). 田中 聡 (TANAKA, Satoshi) [JP/JP]; 〒5450013 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内 Osaka (JP). 大石 嘉弘(OHISHI, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒5450013 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内 Osaka (JP).

- (74) 代理人: 安部 誠(ABE Makoto); 〒4600002 愛知県名古屋市中区丸の内三丁目 2 0 番 3 号 4 7 K T ビル 1 0 階 特許業務法人てしま協働特許事務所 Aichi (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,

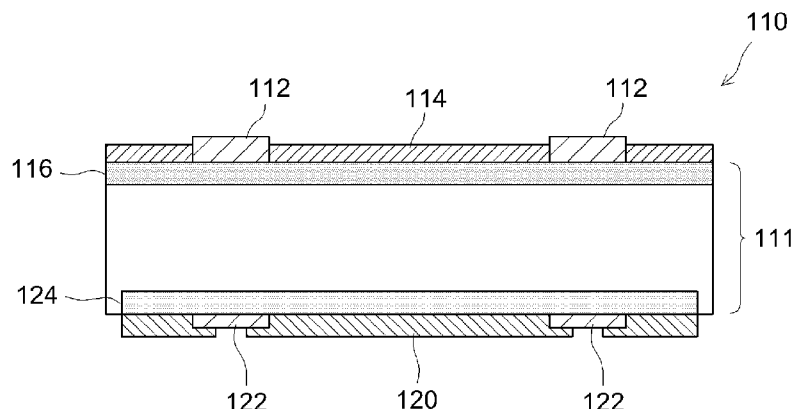
[続葉有]

(54) Title: PASTE COMPOSITION FOR SOLAR CELL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND SOLAR CELL

(54) 発明の名称: 太陽電池用ペースト組成物およびその製造方法ならびに太陽電池

[図1]

FIG.1



(57) Abstract: Disclosed is a paste composition for forming a backside electrode of a solar cell (10), which contains, as solid contents, an aluminum powder, a glass powder and a composite powder that is composed of a granular composite material containing titanium oxide and an organic or inorganic compound that contains silicon. The composite powder is contained in an amount of 0.45-1% by mass (inclusive) when the total of the composite powder, the aluminum powder and the glass powder is taken as 100% by mass.

(57) 要約: 本発明により提供される太陽電池 10 の裏面電極形成用ペースト組成物は、固形分として、アルミニウム粉末、ガラス粉末、およびケイ素を含む有機または無機化合物と酸化チタンとの粒状複合体からなる複合物粉末、を含んでいる。上記複合物粉末は、該複合物粉末と上記アルミニウム粉末と上記ガラス粉末との総量を 100 質量%として 0.45 質量%以上 1 質量%以下の割合で含む。

WO 2011/125655 A1



SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

太陽電池用ペースト組成物およびその製造方法ならびに太陽電池

技術分野

[0001] 本発明は、太陽電池用ペースト組成物およびその製法に関する。詳しくは、結晶シリコン系太陽電池の受光面の裏面側に（裏面電極として）アルミニウム電極を形成するためのアルミニウム含有ペースト組成物、およびその製造方法に関する。

なお、本出願は2010年4月2日に出願された日本国特許出願2010-085889号に基づく優先権を主張しており、当該日本国出願の全内容は本明細書中に参照として援用されている。

背景技術

[0002] 太陽の光エネルギーを電力に変換する太陽電池の典型例として、結晶性のシリコン（単結晶または多結晶）を半導体基板として利用する太陽電池、いわゆる結晶シリコン系太陽電池が知られている。かかる結晶シリコン系太陽電池としては、例えば図2に示すような片面受光タイプの太陽電池10が知られている。

この太陽電池10は、p型シリコン基板（Siウエハ：p型結晶シリコンからなるp-Si層）11の受光面側にpn接合形成により形成されたn-Si層16を備え、その表面にはCVD等により形成された酸化チタンや窒化シリコンから成る反射防止膜14と、典型的には銀ペーストをスクリーン印刷し焼成することによって形成されるAgから成る表面電極（受光面電極）12とを備える。一方、p型シリコン基板（p-Si層）11の裏面側には、表面電極12と同様に銀ペーストをスクリーン印刷・焼成することによって形成されるAgから成る裏面側外部接続用電極22と、いわゆる裏面電界（BSF；Back Surface Field）効果を奏するアルミニウム電極20とを備える。

かかるアルミニウム電極 20 は、アルミニウム粉末を主体とするアルミニウムペーストを印刷・焼成することによって裏面の略全面に形成される。この焼成時に図示しない Al-Si 合金層が形成され、アルミニウムが p 型シリコン基板 (p-Si 層) 11 に拡散して p⁺層 24 が形成される。かかる p⁺層 24、すなわち BSF 層が形成されることによって、光生成されたキャリアが裏面電極近傍で再結合することが防止され、例えば開放電圧や短絡電流 (I_{sc}) の向上が実現される。

[0003] ところで、上記 BSF 効果を効果的に実現させるには、アルミニウム電極 20 をある程度の膜厚 (例えば 30~60 μm) で形成する必要がある。その一方で、太陽電池 (ソーラーセル) の製造コスト低減や太陽電池モジュールのコンパクト化等の理由によって、従来よりもさらに薄い p 型シリコン基板 (Si ウエハ) 11、すなわち太陽電池素子自体の薄板化が求められている。

しかしながら、基板 (Si ウエハ) 11 の薄板化は、当該基板 11 自体の熱膨張係数とアルミニウム電極 20 の熱膨張係数との差によって、当該アルミニウム電極 20 を形成するための焼成時にシリコン基板 (ウエハ) 自体に反りや曲がり等の変形が生じることを助長する。このため、従来、かかる反り等の変形発生を防止するための様々な工夫が行われている。

例えば特許文献 1 には、p 型シリコン半導体基板に不純物層または電極層を形成するためのアルミニウム含有ペースト組成物であって酸化ケイ素または酸化アルミニウムを含むことを特徴とするペースト組成物が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献 1: 日本国特許第 3910072 号公報

発明の概要

[0005] 近年、薄板化したウエハを使用した場合において、従来よりも反りを低減しつつ、外観も良好に保った上で、さらに太陽電池特性を向上させることが

要求されている。

本発明はかかる点に鑑みてなされたものであり、反りの程度（反り量）を小さくし且つ良好な外観を有し得る膜状のアルミニウム電極を形成するためのペースト組成物を提供することを目的とする。また、かかるペースト組成物の製造方法を提供することを他の目的とする。さらにかかるペースト組成物を用いて形成された裏面電極を備える太陽電池を提供することを他の目的とする。

[0006] 上記目的を実現するべく、本発明により提供されるペースト組成物は、太陽電池の裏面電極形成用ペースト組成物である。このペースト組成物は、固形分として、アルミニウム粉末、ガラス粉末、およびケイ素を含む有機または無機化合物と酸化チタンとの粒状複合体からなる複合物粉末、を含んでいる。ここで上記複合物粉末は、該複合物粉末と上記アルミニウム粉末と上記ガラス粉末との総量の100質量%として0.45質量%以上1質量%以下の割合で含む。

本発明に係るペースト組成物に上記複合物粉末が上記含有率で含まれることにより、当該ペースト組成物を付与した基板（例えばSi基板）を焼成して裏面電極を形成した際も、当該基板の反りは効果的に抑制されるとともに、裏面電極上のブリスタ等の異物発生も好ましく抑制される。また、かかるペースト組成物が上記複合物粉末を含んでいても、該ペースト組成物を用いて得られる裏面電極（膜）を備えた太陽電池の太陽電池特性（例えば短絡電流 I_{sc} ）は高く維持され得る。

したがって、本発明に係る裏面電極形成用ペースト組成物によると、基板の反りが防止されるとともに優れた太陽電池特性と良好な外観を有する太陽電池を実現することができる。

[0007] ここで開示されるペースト組成物の好ましい一態様では、上記複合物粉末は、上記ケイ素を含む有機または無機化合物によって表面の少なくとも一部が被覆された酸化チタンである。

このような形態の複合体（粒子）から構成される複合物粉末を含むペース

ト組成物によると、上記基板の反り防止効果、異物発生抑制効果および上記のような太陽電池特性がさらに向上した太陽電池を実現することができる。

[0008] ここで開示されるペースト組成物の別の好ましい態様では、上記複合物粉末の平均粒子径は、1 nm以上10 nm以下である。

かかる大きさの粒子からなる複合物粉末を含むペースト組成物によると、異物発生が抑制されるとともに高い導電性を維持し得る緻密な裏面電極が形成され、良好な太陽電池特性を有する優れた太陽電池を実現することができる。

[0009] ここで開示されるペースト組成物の好ましい態様では、上記固形分は、液状媒体を含む上記ペースト組成物全体の60質量%以上80質量%以下の割合で含まれる。

かかる含有率で固形分を含むペースト組成物は基板に（典型的には膜状に）均一に付与し易く、また該ペースト組成物が付与された基板を焼成することにより、良好な外観の裏面電極（膜）を上記基板上に形成することができる。

[0010] したがって、本発明によると、ここで開示されるいずれかのペースト組成物を用いて裏面電極を形成することにより、上記のような効果を奏する太陽電池を好ましく実現することができる。

[0011] また、本発明は、他の側面として、太陽電池を製造する方法を提供する。この方法は、ここで開示されるいずれかに記載のペースト組成物を基板に付与し、焼成することにより上記基板上に裏面電極を形成することを特徴とする。典型的には、ここで開示される製造方法は、固形分として、アルミニウム粉末、ガラス粉末、およびケイ素を含む有機または無機化合物と酸化チタンとの粒状複合体からなる複合物粉末を含んでおり、ここで上記複合物粉末は、該複合物粉末と上記アルミニウム粉末と上記ガラス粉末との総量を100質量%として0.45質量%以上1質量%以下の割合で含む、ペースト組成物を用意すること；上記ペースト組成物を基板に付与すること；上記基板

に付与されたペースト組成物を焼成することにより上記基板上に裏面電極を形成すること；を包含する。

本発明に係る製造方法を用いることにより、基板の反りが防止されるとともに異物発生を抑制して良好な外観を有し、優れた太陽電池特性（例えば高い短絡電流）を備えた太陽電池が好適に提供される。

[0012] ここで開示される製造方法の好ましい一態様では、600℃以上900℃以下の焼成温度で焼成する。

かかる温度条件で基板に付与されたペースト組成物を焼成することにより、基板の反りが防止されて異物発生が抑制された良好な外観を有する裏面電極を形成することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、本発明の一実施形態に係る太陽電池の構造を模式的に示す断面図である。

[図2]図2は、従来の太陽電池の構造の一例を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の好適な実施形態を説明する。なお、本明細書において特に言及している事項以外の事項であって本発明の実施に必要な事柄（例えばペースト組成物の原料粉末（固形分）と液状媒体とを混合する方法、ペースト組成物の基板への付与方法等）は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。

なお、ここで開示されるペースト組成物を用いて製造される一実施形態に係る太陽電池の構造を模式的に図1に示しているが、図1に示される太陽電池110の構造自体は図2に示される従来の太陽電池10と同様であり、かかる構造自体に異なるところはなく、同様の断面図で示している。即ち、本実施形態に係る太陽電池110は、図示のとおり、p型シリコン基板（Siウエハ：p型結晶シリコンからなるp-Si層）111の受光面側にpn接合形成により形成されたn-Si層116を備え、その表面に反射防止膜1

14と、Agから成る表面電極（受光面電極）112とを備える。一方、p型シリコン基板（p-Si層）111の裏面側には、Agから成る裏面側外部接続用電極122と、いわゆるBSF効果を奏するアルミニウム電極120とを備える。

[0015] ここで開示されるペースト組成物は、太陽電池における裏面電極としてのアルミニウム電極を形成する用途に用いられる裏面電極形成用ペースト組成物である。かかるペースト組成物は、固形分として、アルミニウム粉末、ガラス粉末、およびケイ素を含む有機または無機化合物と酸化チタンとの粒状複合体からなる複合物粉末、を含んでおり、上記複合物粉末を、該複合物粉末と上記アルミニウム粉末と上記ガラス粉末との総量を100質量%として0.45質量%以上1質量%以下の割合で含むことによって特徴づけられるものである。したがって、本発明の目的を実現する限りにおいて、その他の構成成分やその配合量（率）に関して特に制限はない。

[0016] ここで開示されるペースト組成物に主たる固形分として含まれるアルミニウム粉末は、アルミニウム（Al）を主体とする粒子の集合体であり、典型的には、Al単体からなる粒子の集合体である。しかし、かかるアルミニウム粉末が、Al以外の不純物やAl主体の合金（粒子）を微量含むものであっても、全体としてAl主体の粒子の集合体であれば、ここでいう「アルミニウム粉末」に包含され得る。なお、かかるアルミニウム粉末は、従来公知の製造方法によって製造されたものでよく、特別な製造手段を要求するものではない。

[0017] かかるアルミニウム粉末を構成する粒子の形状としては、特に限定されない。典型的には球状であるが、いわゆる真球状のものに限られない。球状以外には、例えばフレーク形状や不規則形状のものが挙げられる。かかるアルミニウム粉末はこのような種々の形状の粒子から構成されていてもよい。かかるアルミニウム粉末が平均粒子径の小さい（例えば数 μm サイズ）粒子から構成される場合には、該粒子（一次粒子）の70質量%以上が球状またはそれに類似する形状を有することが好ましい。例えば、かかるアルミニウム

粉末を構成する粒子の70質量%以上がアスペクト比（すなわち、粒子の短径に対する長径の比）1～1.5であるようなアルミニウム粉末が好ましい。

[0018] ここで、太陽電池を構成する基板（例えばSi基板）の一つの面（典型的には受光面の裏面側）に裏面電極としてのアルミニウム電極を形成する場合には、焼成前の乾燥塗膜（すなわち乾燥アルミニウム膜）の状態で膜厚100 μm 以下が好ましく、より好ましくは80 μm 以下、さらに好ましくは60 μm 以下、例えば40 μm ±10 μm であることが好ましい。

このような膜厚の乾燥塗膜を形成するのに好適なアルミニウム粉末としては、該粉末を構成する粒子の平均粒子径が20 μm 以下であるものが適当であり、好ましくは1 μm 以上10 μm であり、より好ましくは2 μm 以上8 μm 以下であり、例えば5 μm ±1 μm である。ここでいう平均粒子径とは、粉末の粒度分布における累積体積50%時の粒径、すなわちD50（メジアン径）をいう。かかるD50は、レーザー回折法（すなわちレーザー光が測定試料に照射され、散乱されたときの散乱パターンにより粒度分布を決定する。）に基づく粒度分布測定装置によって容易に測定することができる。

例えば、平均粒子径の差が互いに異なる（例えばその差が3 μm 以上7 μm 以下の範囲内にある）複数のアルミニウム粉末（典型的には2種類）同士を混合し、混合粉末の平均粒子径が上記範囲内にあるようなアルミニウム（混合）粉末を用いることもできる。上記のような平均粒子径のアルミニウム粉末を用いることにより、裏面電極として好適な緻密なアルミニウム電極を形成することができる。

[0019] ここで開示されるペースト組成物中の上記アルミニウム粉末の含有量としては、特に制限されないが、該ペースト組成物全体を100質量%として、その60質量%以上80質量%以下（より好ましくは65質量%以上80質量%以下、例えば70質量%以上80質量%以下）がアルミニウム粉末となるように含有率を調整することが好ましい。製造されたペースト組成物中のアルミニウム粉末含有率が上記範囲内にあるような場合には緻密性がより向

上したアルミニウム電極（膜）を形成することができる。

[0020] ここで開示されるペースト組成物中の固形分のうち副成分として含まれるガラス粉末（典型的にはガラスフリット）は、太陽電池の裏面電極としてのアルミニウム電極を構成する基板への接着強度を向上させる無機添加材である。かかるガラス粉末としては、アルミニウムの熱膨張係数に近づくように比較的高い熱膨張係数を有するものが好ましい。このようなガラスとして、例えば亜鉛系、ホウケイ酸系、アルカリ系ガラス、および酸化バリウムや酸化ビスマス等を含有するガラス、またはこれら2種以上の組合せが挙げられる。具体例としては、以下の酸化物を主体として構成されるガラス、すなわち $B_2O_3-SiO_2-ZnO$ 系ガラス、 $R_2O-ZnO-SiO_2-B_2O_3$ 系ガラス（ここで R_2O はアルカリ金属酸化物）、 $RO-ZnO-SiO_2-B_2O_3$ 系ガラス（ここで RO はアルカリ土類金属酸化物）、 $Bi_2O_3-B_2O_3-ZnO$ 系ガラス、 $B_2O_3-SiO_2-Bi_2O_3$ 系ガラス、等からなるガラス粉末が好ましい。基板（例えば Si 基板）上に付与したペースト組成物（塗布膜）を安定的に焼成し、固着させる（焼き付かせる）ためには、該ペースト組成物中に含まれる好適なガラスフリットとしては、その比表面積が概ね $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の程度であることが好ましく、平均粒子径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下（特に $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度又はそれ以下）のものが好適である。

また、かかるガラス粉末の上記ペースト組成物中の含有量としては、特に限定されないが、該ペースト組成物全体の凡そ 0.5 質量%以上 5 質量%以下（好ましくは 0.5 質量%以上 3 質量%以下、より好ましくは 1 質量%以上 3 質量%以下）となる量が適当である。

[0021] 次に、ここで開示されるペースト組成物を特徴づける複合物粉末について説明する。

この複合物粉末は、上記ペースト組成物の固形分として上記アルミニウム粉末およびガラス粉末とともに含まれる成分である。かかる複合物粉末は、ケイ素を含む有機または無機化合物と酸化チタンとの粒状複合体から構成されている（すなわち、該複合物粉末は、該粒状複合体の集合体である）。

かかる粒状複合体（複合体粒子）としては、上記ケイ素を含む有機または無機化合物によって表面の少なくとも一部が被覆されている状態の酸化チタン粒子が好ましい。かかる複合体としては、上記ケイ素を含む有機または無機化合物が酸化チタンの一次粒子の表面を被覆しているものであっても、酸化チタンの二次粒子（2以上の一次粒子が凝集してなる粒子）の表面を被覆しているものであっても特に制限はないが、上記ペースト組成物中のアルミニウム粒子同士が該複合体粒子を介して隣接することを考慮すれば、一次粒子表面を被覆しているものの方がより好ましい。かかる複合物粉末を構成する複合体粒子の平均粒子径としては、1 nm以上10 nm以下であることが適当であり、好ましくは2 nm以上8 nm以下であり、より好ましくは4 nm以上7 nm以下である。

[0022] 上記複合体を構成する酸化チタン（典型的には二酸化チタン（ TiO_2 ））は、従来公知の方法を用いて製造された微粒子、例えば硫酸チタン溶液を加水分解して得られた含水二酸化チタンを焼成するいわゆる硫酸法や、ハロゲン化チタンを気相酸化するいわゆる塩素法で製造された微粒子を用いることができる。また、例えば出発原料としてチタン酸テトライソプロポキシド（TTIP）を用いたゾルゲル法により得られる二酸化チタン微粒子を含むコロイド（ゾル）を利用してもよい。上記のようにして得られる二酸化チタンの結晶形はアナタース型、ルチル型のいずれでもよく、またアナタース型二酸化チタンとルチル型二酸化チタンとが混合した混合物でもよい。

[0023] 上記ケイ素を含む有機または無機化合物（以下、両化合物を「ケイ素含有化合物」と総称することもある。）は、予め二酸化ケイ素（ SiO_2 ）の状態では上記酸化チタンの表面を被覆して上記複合体を構成していてもよいし、あるいは上記ペースト組成物を焼成してアルミニウム電極を形成した段階で（少なくとも表面を被覆している該ケイ素含有化合物の一部、典型的にはほぼ全体が）酸化されることによって最終的に SiO_2 の状態になるようなものであってもよい。かかるケイ素含有化合物としては、上記複合体がアルミニウムの融点660℃よりも低い温度（例えば250℃以上600℃以下）で分

解することを実現し得るようなものが好ましい。ここで、上記複合体を含む上記ペースト組成物を焼成してアルミニウム電極を形成すると、局所的に存在し得る粗大な上記複合体がアルミニウムと異常反応を起こし、該複合体を核として異物が発生する虞がある。しかし、上記複合体がこのような分解温度を有することにより、アルミニウムとの異常反応が起こる前に該複合体が分解し易くなり得るので、上記異物の核形成ひいては該異物の発生が好適に防止され、結果、異物のない良好な外観を有するアルミニウム電極が形成され得る。

このようなケイ素含有化合物により表面が被覆された酸化チタン粒子からなる複合物粉末は、例えば以下に示すような方法で得ることができる。一例としては、上記のような二酸化チタン微粒子およびケイ素含有化合物を所定の液状媒体とともに攪拌ミル（媒体攪拌ミル）等で湿式粉碎（または湿式解砕）し、その後乾燥させて液状媒体を除去する方法が挙げられる。また、酸化チタン粉末を攪拌しながら、そこにケイ素含有化合物（典型的には溶液に調製された状態で）をエアースプレー等で霧化させたものを噴霧する（吹き付ける）方法が挙げられる。かかる方法で用いられるケイ素含有化合物としては、有機ケイ素化合物、典型的には有機シラン化合物、特にアルコキシシラン、具体的には、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、またはデシルトリメトキシシラン等が挙げられる。その他の有機ケイ素化合物として、種々のシランカップリング剤を用いることもできる。また、上記複合物粉末の製造方法のその他の例としては、酸化チタン粉末（粒子）を水系の液状媒体（水系媒体）に分散させた水分散液（またはスラリー）や、酸化チタンのゲルを含む水系媒体に対して、所定のpH（例えばアルカリ性）下でケイ素含有化合物を添加し、その後中和させることにより上記複合物（複合体）を沈殿させる方法でもよい。また、かかる方法を用いて上記複合体を作

製する場合には、上記ペースト組成物の調製時において、中和させて上記複合体を沈殿させる前の状態のもの（典型的には分散液やスラリー状の状態のもの）を用いることができる。このため、上記複合体を粉末状態にする前の段階の状態で用いることができるので効率的である。ここで、かかる方法で用いられるケイ素含有化合物としては、水溶性のものが好適であり、例えばケイ酸のアルカリ金属塩（アルカリケイ酸塩）やシリカゾルが挙げられる。アルカリケイ酸塩としては、オルトケイ酸（ H_2SiO_4 ）、メタケイ酸（ H_2SiO_3 ）、メタニケイ酸（ H_2SiO_5 ）のアルカリ金属塩（典型的にはナトリウム塩）が挙げられ、典型的にはメタケイ酸のアルカリ金属塩であり、特にその濃厚水溶液である水ガラス（典型的にはケイ酸ナトリウムの濃厚水溶液（ $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ）を指す。）を用いることができる。なお、上記水分散液または上記ゾルを含む水系媒体はケイ素含有化合物以外に安定性や分散性等を向上させるための種々の添加剤を含んでいてもよい。

[0024] 上記のような方法により製造された複合物粉末は、該複合物粉末と上記アルミニウム粉末と上記ガラス粉末との総量（すなわちここで開示されるペースト組成物に含まれる固形分の質量）を100質量%として0.45質量%以上1.5質量%以下の割合で上記ペースト組成物に含まれることが好ましい。より好ましくは0.45質量%以上1.2質量%以下、特に好ましくは0.45質量%以上1質量%以下である。このような割合で複合物粉末が含まれるペースト組成物を用いることにより、基板の反りやアルミニウム電極上の異物発生等による外観不良が改善されるとともに、短絡電流（ I_{sc} ）等の太陽電池特性も良好な裏面電極（太陽電池）を形成することができる。例えば、かかる裏面電極を備える太陽電池では、上記複合物粉末を添加しない場合に比べて、基板の反り量が12.5%以上低減し得る。また、当該太陽電池では、8.0Aを上回る高い短絡電流値を呈し得る。

該複合物粉末の上記固形分に占める割合が0.45質量%よりも大幅に少なければ、基板の反りを抑制する効果が好適に発揮されず、また短絡電流を高く維持することが難しい。また、該複合物粉末の上記固形分に占める割合

が1質量%を大幅に超えると、基板の反りを抑制する効果は大きく発揮され得るものの、その一方で、短絡電流に加え、例えば開放電圧（ V_{oc} ）等の短絡電流以外の太陽電池特性も低下して太陽電池特性に悪影響を及ぼし得る。

ここで上記複合物粉末の上記固形分に占める割合が0.45質量%以上1質量%以下であると、上記複合物粉末を添加しない場合に比べて、基板の反り量が10%以上低減し得るので好ましい。また、かかる複合物粉末の割合が0.56質量%以上であると、基板の反り量が20%以上低減し得るのでさらに好ましい。また、かかる複合物粉末の上記固形分に占める割合が0.45質量%以上1質量%以下であると、短絡電流値も8.0A以上と高くなり得るので好ましい。

[0025] ここで開示されるペースト組成物は、固形分として、上記のようなアルミニウム粉末、ガラス粉末、および複合物粉末を含むとともに、該固形分を分散させるための液状媒体をも含んでいる。上記固形分がペースト組成物全体に占める割合、すなわち該ペースト組成物中の固形分の含有率としては、該固形分および上記液状媒体を含む該ペースト組成物全体を100質量%として、50質量%以上90質量%以下が適当であり、好ましくは60質量%以上80質量%以下であり、より好ましくは65質量%以上75質量%である。このような含有率で固形分を含むペースト組成物は、基板上にアルミニウム電極（膜）として均一な厚さで付与（塗布）し易い等、その取扱いが容易であり、またアルミニウム電極膜を焼成する前に乾燥工程において、長時間を要することなく好適に乾燥させることができるので好ましい。

[0026] ここで開示されるペースト組成物において該組成物中の固形分を分散させておく液状媒体は、典型的には有機媒質（ビヒクル）である。かかるビヒクルを構成する有機溶剤は、上記固形分（粉末）、特にアルミニウム粉末を良好に分散させ得るものであればよく、従来のこの種のペーストに用いられているものを特に制限なく使用することができる。例えば、ビヒクルを構成する溶剤として、エチレングリコールおよびジエチレングリコール誘導体（グ

リコールエーテル系溶剤)、トルエン、キシレン、ブチルカルビトール(BC)、ターピネオール等の高沸点有機溶剤を一種類または複数種組み合わせで使用することができる。

また、ビヒクルを構成する有機バインダーとして種々の樹脂成分を含ませることができる。かかる樹脂成分はペースト組成物に良好な粘性および塗膜形成能(基板に対する付着性)を付与し得るものであればよく、従来のこの種のペーストに用いられているものを特に制限なく使用することができる。例えば、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、セルロース系高分子、ポリビニルアルコール、ロジン樹脂等を主体とするものが挙げられる。このうち、特にエチルセルロース等のセルロース系高分子が好ましい。また、特に限定しないが、有機ビヒクル含有率は、ペースト組成物全体の10質量%以上50質量%以下が適当であり、好ましくは20質量%以上40質量%以下であり、より好ましくは25質量%以上35質量%である。また、上記有機ビヒクルに含まれる有機バインダーは、ペースト組成物全体の1質量%以上5質量%以下(より好ましくは1質量%以上3質量%以下)の割合で含まれることが好ましい。

[0027] ここで開示されるペースト組成物は、従来の太陽電池用アルミニウムペーストと同様に、典型的にはアルミニウム粉末、ガラス粉末、複合物粉末、および有機ビヒクルを混合することによって容易に調製することができる。例えば、三本ロールミルその他の混練機を用いて、所定の混合比のアルミニウム粉末、ガラス粉末、および複合物粉末を有機ビヒクルとともに所定の配合比で混合・攪拌するとよい。

なお、上記複合物粉末と他の構成成分(含有成分)とを混合するにあたり、予め該複合物粉末を、例えば水系溶媒やアルコール類等の液状媒体に分散させた分散液またはスラリー状組成物(以下、単に「スラリー」ということもある。)の形態で提供してもよい。

[0028] ここで開示されるペースト組成物は、基板上に裏面電極としてのアルミニウム電極(延いてはp+層すなわちBSF層)を形成するのに従来用いられ

てきたアルミニウムペーストと同様に取り扱うことができ、従来公知の方法を特に制限なく採用することができる。典型的には、スクリーン印刷法、ディスペンサー塗布法、ディップ塗布法等によって、所望する膜厚（上述のように、例えば $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下）や塗膜パターンとなるようにしてペースト組成物を基板に付与（塗布）する。かかる基板としてはシリコン（Si）製基板が好適であり、典型的にはSiウエハである。かかる基板の厚さとしては、所望する太陽電池のサイズ、該基板上に形成されるアルミニウム電極の膜厚、該基板の強度（例えば破壊強度）等を考慮して設定することができ、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下が適当であり、 $150\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $250\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、例えば $160\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $200\text{ }\mu\text{m}$ である。

次いで、ペースト塗布物を適当な温度（例えば室温以上であり典型的には 100°C 程度）で乾燥させる。乾燥後、適当な焼成炉（例えば高速焼成炉）中で適当な加熱条件（例えば 600°C 以上 900°C 以下、好ましくは 700°C 以上 800°C 以下）で所定時間加熱することによって、乾燥塗膜の焼成を行う。これにより、上記ペースト塗布物が基板上に焼き付けられ、図1に示すようなアルミニウム電極120が形成される。通常、アルミニウム電極120が焼成されるとともに、上述のとおり、 P^{+} 層（BSF層）124も形成され得る。すなわち、焼成によって裏面電極となるアルミニウム電極120がp型シリコン基板111（複合物粉末を含む）上に形成されるとともに、アルミニウム原子が該基板111中に拡散することで、アルミニウムを不純物として含む p^{+} 層124が形成されることとなる。

[0029] ここで開示されるペースト組成物は、上述したように、該組成物中にケイ素を含む有機または無機化合物（ケイ素含有化合物）と酸化チタンとの粒状複合体からなる複合物粉末を含んでいる。このため、上記複合体粒子がアルミニウム粒子同士の間介在することにより、該ペースト組成物を基板に付与（塗布）して焼成しても、アルミニウム粒子同士の過度の凝集および焼結が抑制され得るので、基板とペースト塗布物（アルミニウム電極）との間の熱膨張（収縮）差が緩和され、その結果、上記基板の反り等の変形および該

焼成により形成されたアルミニウム電極上の異物発生を抑制、防止することができる。また、かかるペースト組成物を用いて得られたアルミニウム電極は、上記複合体粒子を含むものの、アルミニウム粒子同士で良好な導通を維持することができる。したがって、かかるペースト組成物によると、良好な太陽電池特性（例えば8.0 A以上の高い短絡電流）を有する優れた太陽電池が実現され得る。

[0030] なお、ここで開示されるペースト組成物を使用してアルミニウム電極（裏面電極）を形成すること以外の太陽電池製造のための材料やプロセスは、従来と全く同様でよい。そして、特別な処理をすることなく、当該ペースト組成物によって形成された裏面電極を備えた太陽電池（典型的には結晶シリコン系太陽電池）を製造することができる。かかる結晶シリコン系太陽電池の構成の一典型例としては、上述の図1に示される構成が挙げられる。アルミニウム電極形成後のプロセスとしては、例えば、従来と同様に n^+ 層116や反射防止膜114を形成した後に、従来の銀を主体とするペースト組成物（銀ペースト）を用いて裏面の所望の領域にスクリーンで印刷・乾燥し、受光面側にもパターン状に銀ペーストを印刷・乾燥する。その後、裏面の銀ペースト形成領域の一部に重なるように当該アルミペーストを印刷・乾燥し、焼成を行う。このようにして太陽電池（素子）110を形成する。

[0031] 以下、本発明に関する実施例を説明するが、本発明を以下の実施例に示すものに限定することを意図したものではない。

[0032] <例1：ペースト組成物の調製（1）>

（1） アルミニウム粉末として、平均粒子径（ D_{50} ）が $5\mu\text{m}$ のアルミニウム粉末を用意した。

（2） ガラス粉末として、亜鉛系（ B_2O_3 — SiO_2 — ZnO 系）ガラスからなるガラスフリット（ B_2O_3 ：36mol%， SiO_2 ：29mol%， ZnO ：8mol%， Al_2O_3 ：4mol%， SrO ：10mol%， BaO ：13mol%、の各配合比から構成されるガラスフリット）を用意した。

（3） 複合物粉末（添加剤）を以下のような手順で作製した。

1) 市販の四塩化チタンを用意し、これを気相酸化して得られた二酸化チタンを粉碎し、所定の平均粒子径を有する二酸化チタン (TiO_2) 粉末を得た。次に、得られた二酸化チタン粉末を水に分散させることにより、二酸化チタン濃度 300 g/L の水性スラリーを調製した。次いで、該水性スラリーに所定濃度の水酸化ナトリウム水溶液を添加して該水性スラリーの pH を 10.5 とした後、 30 分間超音波分散を行った。次に該スラリー 4000 ml を攪拌しながら、 70°C 以上 80°C 以下程度まで昇温し、この温度条件下で、水ガラス (JIS K1408 に規定される水ガラス 3 号) を水で希釈してなる水溶液 (SiO_2 換算で 150 g/l) を 320 ml 添加した。その後、引き続き攪拌を 30 分程度続けて十分に混合した。次いで、 90°C 以上 100°C 未満の沸騰しない温度条件下まで昇温した後に、 2 mol/L の硫酸を約 1 mL/分 の速度で 60 分間添加して、 pH が 5 となるまで中和した。その後 70°C の温度条件を維持した状態で、攪拌しながら 60 分間熟成した。熟成したスラリーを濾過および水洗し、これをボールミルにて湿式粉碎した後に、所定温度条件下で乾燥することにより、平均粒子径 6 nm の複合物粉末 (添加剤) であってケイ素含有化合物が表面を被覆している形態の二酸化チタンからなる複合物粉末 (添加剤) を得た。

2) 次に、得られた複合物粉末 (添加剤) 16 g を、別途用意したイソブチルトリメトキシシラン 4 g とともにイソプロピルアルコール 80 g に添加し、さらに直径 0.5 mm のジルコニアビーズ 250 g を加えてペイントコンディショナー (レッドデビル社製 #5110 型) にて 240 分間分散処理を行った。その後、ジルコニアビーズを取り除いて、上記複合物粉末 (添加剤) を 16 質量%の割合で含む分散液またはスラリー状組成物 (以下、単に「複合物スラリー」ということもある。) を得た。

3) ここで、上記得られた複合物スラリーについて、熱重量 (TG) 測定を実施した。この結果、 250°C から 600°C の範囲において重量が低下した。この重量変化は上記二酸化チタン粒子表面を被覆していたケイ素含有化合物が分解したことが原因と考えられる。

4) 次に、上記用意したアルミニウム粉末、ガラス粉末、上記(3)の2)にて得られた複合物スラリーを、バインダー(エチルセルロース)と有機溶剤(ターピネオール)とからなる有機ビヒクルとともに混練し、ペースト組成物を得た。ここで、得られたペースト組成物に含まれるアルミニウム粉末とガラス粉末の配合比は、ペースト組成物全体を100質量%として、アルミニウム粉末70質量%、ガラス粉末1質量%となるように調製した。また、上記複合物粉末(添加剤)の配合比については、該複合物粉末(添加剤)と上記アルミニウム粉末と上記ガラス粉末との総量(すなわち固形分の全質量)に対する割合として算出し、該複合物粉末(添加剤)の上記固形分に対する割合がそれぞれ異なるペースト組成物を9種類調製した。これらのペースト組成物をサンプル2~10とした。サンプル2~10と上記複合物粉末(添加剤)(以下、単に「 $\text{TiO}_2\text{-Si}$ 」ということもある。)の上記固形分に対する割合との相関を表1に示した。

ここで、かかるペースト組成物(サンプル2~10)において、100質量%から上記固形分(すなわちアルミニウム粉末、ガラス粉末および複合物粉末(添加剤))の占める割合を除いた分が、液体成分の占める割合(配合比)である。かかる液体成分の内訳としては、上記バインダーが(ペースト組成物全体の)1.5質量%であり、その残りが有機溶剤である。また、上記複合物スラリーに含まれるイソブチルトリメトキシシランとイソプロピルアルコールは上記液体成分として含まれることとし、該液体成分からこれら2成分と上記バインダー分を除いた残りが、ペースト組成物中に含まれる上記有機溶剤の割合(配合比)となるように調製されている。

[0033] <例2: ペースト組成物の調製(2)>

次に、上記例1に示したペースト組成物の調製方法において、上記複合物粉末(添加剤)を全く添加しないこと以外は全て同じ手順で、ペースト組成物を調製した。このペースト組成物をサンプル1とした。

[0034] <例3: 反り量の算定>

上記得られたサンプル1~10のペースト組成物をアルミニウム電極形成

用として用いて、太陽電池を製造した。

具体的には、市販の156mm四方の大きさの太陽電池用p型単結晶シリコン基板（板厚180 μ m）を用意し、その表面を、フッ酸と硝酸とを混合した混酸を用いて酸エッチング処理した。

次いで、上記エッチング処理で微細な凹凸構造が形成されたシリコン基板の受光面にリン含有溶液を塗布し、熱処理を行なうことによって当該シリコン基板の受光面に厚さが約0.5 μ mであるn-Si層（n⁺層）を形成した（図1参照）。

次いで、n-Si層上にプラズマCVD（PECVD）法によって厚みが80nm程度の反射防止膜（窒化シリコン膜）を形成した。さらに、所定の表面電極（Ag電極）形成用銀ペーストを用いて反射防止膜上にスクリーン印刷法によって表面電極（Ag電極）となる塗膜（厚さ10 μ m以上30 μ m以下）を形成したのち、同様に、裏面電極（Ag電極）となる塗膜をパターン状に形成し、乾燥させた（図1参照）。

シリコン基板の裏面側のAg電極の一部に重なるように、スクリーン印刷（ステンレス製スクリーンメッシュSUS#165を使用した。以下同じ。）により、サンプル1～10の各ペースト組成物を印刷（塗布）し、膜厚が約55 μ mの塗布膜を形成した。次いで、このシリコン基板を焼成して、アルミニウム電極（裏面電極）を形成した。具体的には、大気雰囲気中で近赤外線高速焼成炉を用いて、焼成温度凡そ700℃以上800℃以下で焼成した。ここでは、シリコン基板のアルミ電極面を上にした状態で、ウォーキングビーム（WB）式の焼成炉を用いて、エアー雰囲気2m/sの条件下で焼成した。

[0035] 次いで、焼成後のシリコン基板の反り量を調べた。すなわち、アルミニウム電極が形成された面が上向きになるように水平試験台上に焼成後のシリコン基板を配置し、当該シリコン基板の厚さ方向における最低部と最上部との間の寸法を測定した。その測定値を本試験例における反り量（mm）とした。結果を表1の該当欄に示す。また、ここでの反り量の目標を3.0mm未

満とした。

[0036] <例 4 : アルミニウム電極の外観評価>

また、焼成後に形成されたアルミニウム電極の表面上にブリスタ等の異物が発生しているか否かを目視により観察した。この結果を表 1 の該当欄に示す。ここで異物が発生したサンプルには「×」、発生しなかったサンプルには「○」と記した。

[0037] 表 1 に示されるように、複合物粉末（添加剤）（厳密には複合物スラリー）が添加されていないサンプル 1 では、基板の反り量が 3.2 mm であるとともに、該サンプル 1 を用いて形成されたアルミニウム電極上には異物発生が認められた。

これに対して、複合物粉末（添加剤）（ TiO_2-Si ）が添加されているサンプル 2 ~ 10 では、全てにおいて基板の反り量が低下した。また、アルミニウム電極上の異物発生も認められなかったが、サンプル 10 にのみブリスター（ふくれ）が生じた。

また、サンプル 2 ~ 10 において、上記複合物粉末（添加剤）の上記固形分に対する割合が大きくなるにつれて基板の反り量が低減した。特に、上記複合物粉末（添加剤）の上記固形分に占める割合が 0.45 質量%以上の範囲内であるサンプル 4 ~ 10 においては、基板の反り量が 2.8 mm 以下となり、上記サンプル 1 のもの（反り量 3.2 mm）に比べて 1 割以上低減していた。また、上記割合が 0.5 質量%以上のサンプル 5 での上記反り量は 2.5 mm となり、上記サンプル 1 のものに比べて 20% 以上低減していた。さらに、上記割合が 1.0 質量%のサンプル 10 での反り量は 2.3 mm となり、上記サンプル 1 のものに比べて約 3 割低減していた。

[0038] <例 5 : 電気特性の測定>

本例では、上記例 5 で表面電極（Ag 電極）が形成された各シリコン基板の裏面側に、上記表面電極（Ag 電極）形成用銀ペーストと同様の裏面電極（Ag 電極）形成用銀ペーストを用いて所定のパターンにスクリーン印刷し、乾燥することにより、厚さ 20 μm 以上 50 μm 以下の裏面側 Ag 塗布物

（すなわち、焼成後におけるA gからなる裏面側外部接続用電極：図1参照）を形成した。

次いで、スクリーン印刷により、サンプル1～10の各ペースト組成物を印刷（塗布）し、膜厚が約 $55\mu\text{m}$ の塗布膜を形成した。次いで、このシリコン基板を大気雰囲気中で近赤外線高速焼成炉を用いて、焼成温度 700°C 以上 800°C 以下で焼成した。かかる焼成によって表面電極（A g電極）および裏面側外部接続用A g電極とともに、アルミニウム電極（裏面電極）を形成した。そして、JIS C 8913に記載の方法に従って太陽電池特性を測定した。結果を表1の該当欄に示す。このとき、短絡電流（ I_{sc} ）の目標を現行よりも大きい 8.0A 以上とし、変換効率（EFF）の目標を 15.0% 以上であることとした。

表1に示されるように、複合物粉末（添加剤）を添加していないサンプル1を用いて形成されたアルミニウム電極を備える太陽電池（以下、単に「サンプル1の太陽電池」という。サンプル2～10についても同様。）では、短絡電流値が 7.950A を示した。

サンプル4～8の各太陽電池については全て、サンプル1よりも大きく、かつ、 8.0A 以上という良好な短絡電流値を示し、優れた太陽電池特性を有し得ることが確認された。特に、サンプル6の太陽電池では、 8.1A を超える高い短絡電流値を示した。一方、複合物粉末（添加剤）を上記固形分に対して 0.45 質量%未満の割合で添加してなるサンプル2、3の各太陽電池では、いずれも 8.0A 以下でサンプル1と同等程度の短絡電流値に留まった。また、上記複合物粉末（添加剤）を上記固形分に対して 1.5 質量%の割合で添加してなるサンプル9、10の太陽電池については、短絡電流値の向上が見られた。

[0039] また、本例における結果は、例3と同様にウォーキングビーム（WB）炉でシリコン基板を焼成して得た太陽電池に関するものである。

一方、一般的に用いられる連続ベルト炉でシリコン基板を焼成して得た太陽電池でも同様の測定を行った。その結果、複合物粉末（添加剤）を添加し

ていない太陽電池では、短絡電流値（ I_{sc} ）が7925mAとなり、開放電圧（ V_{oc} ）が610mVとなった。これに対して、複合物粉末（添加剤）を0.45%添加した太陽電池では、短絡電流値が7997mA、開放電圧が610mVとなり、複合物粉末（添加剤）を1.5%添加した太陽電池では、短絡電流値が7980mA、開放電圧が604mVとなった。すなわち、連続ベルト炉でシリコン基板を焼成した場合であっても、複合物粉末（添加剤）の添加による短絡電流値の向上が見られた。

[0040] <例6：ピール強度の評価>

また、上記サンプル1～10のアルミニウム電極の表面にニチバン製セロハンテープ（CT-15153P）を指で押し付けてから、当該テープを剥がし、テープ面の電極色を目視により観察した。観察した結果を3段階評価したものを表1の該当欄に示す。ここで、上記3段階評価は現行品同等であることを目標として行った。すなわち、表中の「○」は、押しつけたテープのほぼ全面に電極が付着していない状態を示しており、「△」は押しつけたテープに対し部分的に電極が付着している状態、「×」は押しつけたテープのほぼ全面に電極が付着している状態を示している。

[0041] [表1]

表 1

No.	添加物/固形分 [質量%]	I_{sc} [mA]	I_{sc} の 伸率	V_{oc} [mV]	FF	Pm [W]	EFF [%]	そのり量 [mm]	外観 ¹⁾	ピール 強度 ²⁾
1	なし	7945		610	0.750	3.63	14.9	3.2	×	○
2	0.14	7937	0.999	610	0.748	3.62	14.9	3.1	○	○
3	0.34	7953	1.001	609	0.750	3.63	14.9	3.1	○	○
4	0.45	8017	1.009	610	0.760	3.72	15.3	2.8	○	○
5	0.56	8064	1.015	610	0.763	3.75	15.4	2.5	○	○
6	0.64	8104	1.020	611	0.762	3.77	15.5	2.4	○	○
7	0.80	8064	1.015	610	0.756	3.72	15.3	2.3	○	○
8	1.00	8024	1.010	609	0.761	3.72	15.3	2.2	○	○
9	1.50	8009	1.008	609	0.745	3.63	14.9	1.9	○	△
10	2.00	7969	1.003	607	0.748	3.62	14.9	1.7	×	×

n=3の平均値

1) ○、× の2段階評価

2) ○、△、× の3段階評価

[0042] したがって、本実施例に係るペースト組成物によると、酸化チタンとケイ素含有化合物とから構成される複合物粉末（添加剤）が固形分に対して0.45質量%以上1質量%以下の割合で含まれることにより、当該ペースト組成物を塗布したシリコン基板を焼成しても、当該基板の反り量は大幅に低減し、かかる反りが効果的に抑制されるとともに、該焼成により形成されたアルミニウム電極（裏面電極）上の異物発生も好ましく抑制されることが確認された。また、かかるペースト組成物が上記複合物粉末（添加剤）を含んでも、かかるアルミニウム電極を備えた太陽電池の太陽電池特性（短絡電流 I_{sc} ）は高く維持される（例えば I_{sc} が8.0Aを上回る。）ことが確認された。これは、焼成時のAl/Si界面での急激な合金化反応において、上記複合物粉末（添加剤）を加えることでその量に応じて上記合金化反応が緩和されるためと解される。これによって、Al/Si界面の形状（凹凸の形成）がマイルドとなり、入射光のその界面での反射が増加することにより起因すると考慮される。

したがって、本発明に係る裏面電極形成用ペースト組成物によると、基板の反りが防止されるとともに優れた太陽電池特性と良好な外観を有する太陽電池を実現することができる。

産業上の利用可能性

[0043] 本発明は、固形分として、アルミニウム粉末、ガラス粉末、およびケイ素を含む有機または無機化合物と酸化チタンとの粒状複合体からなる複合物粉末とアルミニウム粉末とガラス粉末との総量の100質量%として、複合物粉末を0.45質量%以上1質量%以下の割合で含む裏面電極形成用ペースト組成物を提供する。かかるペースト組成物を用いて太陽電池の裏面電極を形成することによって、基板の反りが防止されており、良好な外観を有し、且つ、優れた太陽電池特性（例えば高い短絡電流）を備えた太陽電池を実現することができる。

符号の説明

[0044] 10 太陽電池

- 1 1 P型シリコン基板 (S i ウェハ)
- 1 2 表面電極 (受光面電極)
- 1 4 反射防止膜
- 1 6 n - S i 層 (n + 層)
- 2 0 アルミニウム電極 (裏面電極)
- 2 2 裏面側外部接続用電極
- 2 4 p + 層
- 1 1 0 太陽電池
- 1 1 1 P型シリコン基板 (S i ウェハ)
- 1 1 2 表面電極 (受光面電極)
- 1 1 4 反射防止膜
- 1 1 6 n - S i 層 (n + 層)
- 1 2 0 アルミニウム電極 (裏面電極) (複合物粉末を含む)
- 1 2 2 裏面側外部接続用電極
- 1 2 4 p + 層

請求の範囲

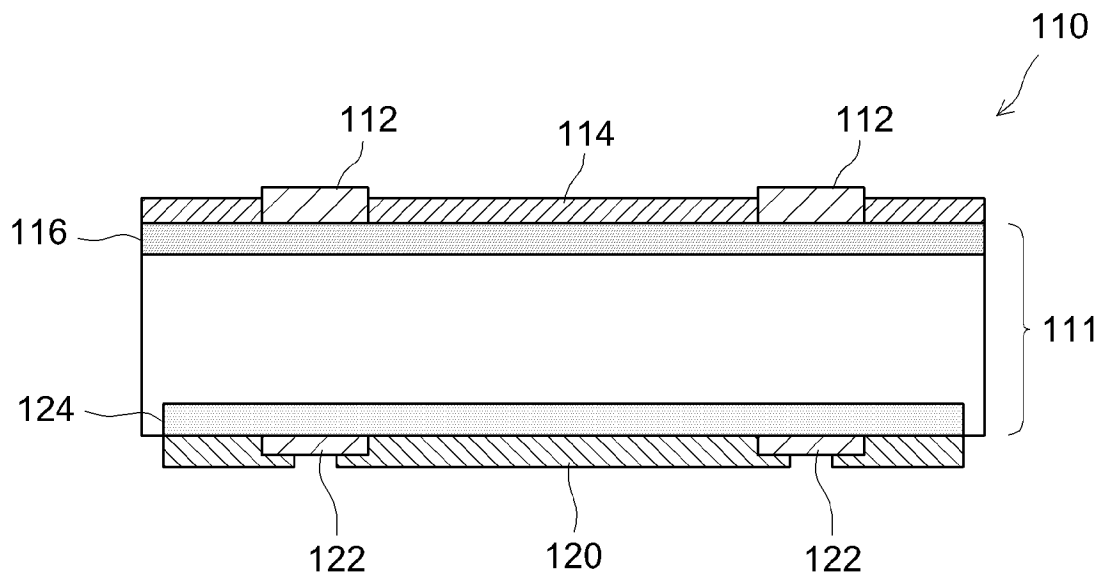
- [請求項1] 太陽電池の裏面電極形成用ペースト組成物であって、
固形分として、アルミニウム粉末、ガラス粉末、およびケイ素を含む有機または無機化合物と酸化チタンとの粒状複合体からなる複合物粉末を、含んでおり、
ここで前記複合物粉末は、該複合物粉末と前記アルミニウム粉末と前記ガラス粉末との総量を100質量%として0.45質量%以上1質量%以下の割合で含む、ペースト組成物。
- [請求項2] 前記複合物粉末は、前記ケイ素を含む有機または無機化合物によって表面の少なくとも一部が被覆された酸化チタンである、請求項1に記載のペースト組成物。
- [請求項3] 前記複合物粉末の平均粒子径は、1nm以上10nm以下である、請求項1または2に記載のペースト組成物。
- [請求項4] 前記固形分は、液状媒体を含む前記ペースト組成物全体の60質量%以上80質量%以下の割合で含まれる、請求項1～3のいずれかに記載のペースト組成物。
- [請求項5] 裏面電極としてアルミニウム電極を備える太陽電池を製造する方法であって、
固形分として、アルミニウム粉末、ガラス粉末、およびケイ素を含む有機または無機化合物と酸化チタンとの粒状複合体からなる複合物粉末を含んでおり、ここで前記複合物粉末は、該複合物粉末と前記アルミニウム粉末と前記ガラス粉末との総量を100質量%として0.45質量%以上1質量%以下の割合で含むペースト組成物を用意すること；
前記ペースト組成物を基板に付与すること；
前記基板に付与されたペースト組成物を焼成することにより前記基板上に裏面電極を形成すること；
を包含する、製造方法。

[請求項6] 前記焼成は、600℃以上900℃以下の焼成温度で行う、請求項5に記載の製造方法。

[請求項7] 請求項1～4のいずれかに記載のペースト組成物を用いて形成された裏面電極を備える太陽電池。

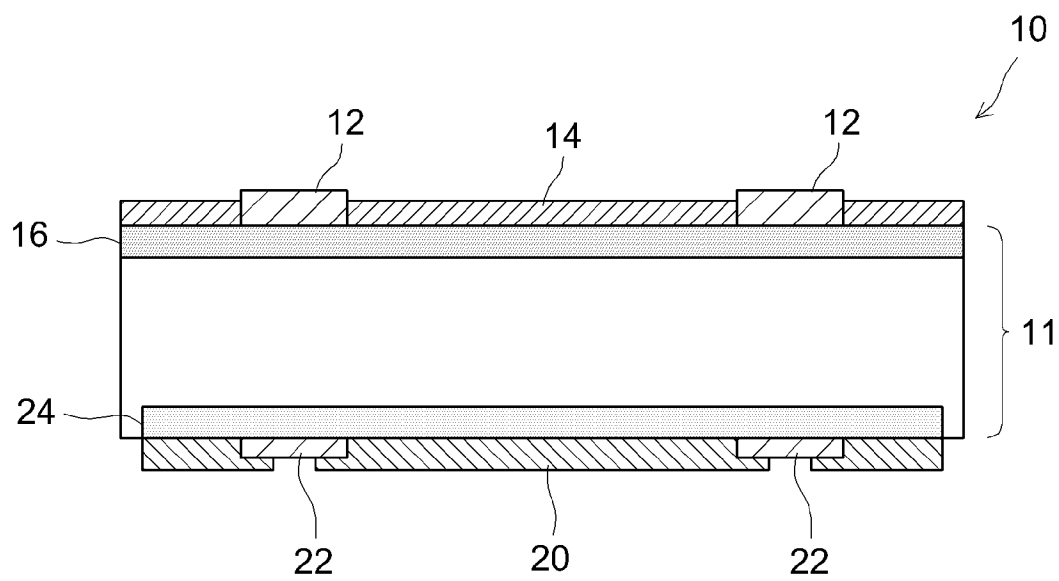
[図1]

FIG.1



[図2]

FIG.2



Prior Art

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057827

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/04(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01L21/28(2006.01)i, H01L21/288(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L31/04, H01B1/22, H01B13/00, H01L21/28, H01L21/288

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-96040 A (Sharp Corp.), 12 April 2007 (12.04.2007), entire text; all drawings (Family: none)	1-7
A	JP 2007-294678 A (Sharp Corp.), 08 November 2007 (08.11.2007), entire text; all drawings & US 2009/0095344 A1 & EP 2015367 A1 & WO 2007/125879 A1 & CN 101432890 A	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 June, 2011 (23.06.11)

Date of mailing of the international search report
05 July, 2011 (05.07.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L31/04(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01L21/28(2006.01)i,
H01L21/288(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L31/04, H01B1/22, H01B13/00, H01L21/28, H01L21/288

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-96040 A（シャープ株式会社）2007.04.12, 全文, 全図（ファミリーなし）	1 - 7
A	JP 2007-294678 A（シャープ株式会社）2007.11.08, 全文, 全図 & US 2009/0095344 A1 & EP 2015367 A1 & WO 2007/125879 A1 & CN 101432890 A	1 - 7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 3 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 7 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

瀬川 勝久

2 K

9 1 2 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5