

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5559510号
(P5559510)

(45) 発行日 平成26年7月23日(2014.7.23)

(24) 登録日 平成26年6月13日(2014.6.13)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 31/0224 (2006.01)

H O 1 L 31/04 2 6 4

請求項の数 4 (全 19 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2009-247221 (P2009-247221)</p> <p>(22) 出願日 平成21年10月28日(2009.10.28)</p> <p>(65) 公開番号 特開2011-96748 (P2011-96748A)</p> <p>(43) 公開日 平成23年5月12日(2011.5.12)</p> <p>審査請求日 平成24年2月28日(2012.2.28)</p> <p>審判番号 不服2013-9492 (P2013-9492/J1)</p> <p>審判請求日 平成25年5月23日(2013.5.23)</p> <p>早期審査対象出願</p>	<p>(73) 特許権者 000186762 昭栄化学工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号</p> <p>(74) 代理人 100116713 弁理士 酒井 正己</p> <p>(74) 代理人 100094709 弁理士 加々美 紀雄</p> <p>(74) 代理人 100179844 弁理士 須田 芳園</p> <p>(72) 発明者 秋本 裕二 佐賀県鳥栖市藤木町字若桜5番3 昭栄化学工業株式会社鳥栖事業所内</p> <p>(72) 発明者 中村 正美 東京都青梅市末広町2丁目9番地3 昭栄化学工業株式会社青梅事業所内</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	---

(54) 【発明の名称】 太陽電池素子及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも、銀を主成分とする導電性粉末と、酸化テルルを網目形成成分として30～90モル%含むテルル系ガラスフリットと、有機ビヒクルとを含み、鉛含有量が1000ppm以下である導電性ペーストを、表面に窒化珪素層を備えた半導体基板上に塗布し、焼成することによって形成された電極を備えた太陽電池素子であって、

前記電極が、半導体基板上の窒化珪素層上に、銀を主成分とする表面電極層と、テルル系ガラスを主成分とするガラス層と、該ガラス層と窒化珪素層との間に前記焼成により析出した複数の銀粒子を含む酸化珪素層を備えた構造を有して形成されていることを特徴とする太陽電池素子。

【請求項2】

前記銀粒子が前記酸化珪素層と前記窒化珪素層との界面近傍に析出していることを特徴とする請求項1に記載の太陽電池素子。

【請求項3】

前記銀粒子が粒径100nm以下の微小粒子であることを特徴とする請求項1又は2に記載の太陽電池素子。

【請求項4】

少なくとも、銀を主成分とする導電性粉末と、酸化テルルを網目形成成分として30～90モル%含むテルル系ガラスフリットと、有機ビヒクルとを含み、鉛含有量が1000ppm以下である導電性ペーストを、表面に窒化珪素層を備えた半導体基板上に塗布し、

焼成することによって請求項 1 記載の電極を形成することを特徴とする太陽電池素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、銀を主成分とする導電性粉末とガラスフリットを含む焼成型導電性ペーストを用いて形成される電極を備える太陽電池素子と、その製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、一般的な太陽電池素子は、シリコン系の半導体基板、拡散層、反射防止膜、裏面電極、表面電極（以下、「受光面電極」と称することもある）を備えている。このうち、特に表面電極の形成に際しては、銀を主成分とする導電性粒子、ガラスフリット、および有機ビヒクル等を混合した導電性ペーストを用い、スクリーン印刷や孔版印刷等によって電極形成を行っている。

10

【0003】

一例として図 1 に示される結晶系シリコン太陽電池においては、一般にテクスチャ構造と呼ばれる凹凸形状を形成した p 型結晶系シリコン基板 4 の表面（受光面）に拡散層 3 を形成する。ここで拡散層 3 は、半導体基板 4 の受光面にリン（P）等の不純物を拡散させることによって形成され、半導体基板 4 とは逆の導電性を呈する領域であり、本例では n 型で説明する。n 型拡散層 3 は、例えば半導体基板 4 を拡散炉中に配置してオキシ塩化リン（ POCl_3 ）などの中で加熱することによって形成される。この拡散層 3 の上には、反射防止機能と併せて太陽電池素子の保護のため、窒化珪素、酸化珪素、酸化チタン等からなる絶縁性の反射防止膜 2 を形成する。例えば窒化珪素（以下「 SiN 」と称する）の場合には、シラン（ SiH_4 ）とアンモニア（ NH_3 ）との混合ガスを用いたプラズマ CVD 法などで形成される。反射防止膜 2 は、半導体基板 4 との屈折率差等を考慮して、例えば屈折率が 1.8 ~ 2.3 程度で 5 ~ 100 nm 程度の厚みに形成される。

20

その後、反射防止膜 2 上に、スクリーン印刷法等により、前述した導電性ペーストを用いて表面電極 1 をグリッド状に印刷・塗布し、500 ~ 900 程度の温度で焼成することにより表面電極 1 を形成する。この焼成の際、通常、導電性ペーストに含まれるガラスフリットの作用により、反射防止膜 2 を溶解・除去することによって、表面電極 1 と n 型

30

拡散層 3 との電氣的接触が達成される。これは一般的にはファイアースルーと称されている。

一方、半導体基板 4 の裏面側には、例えばアルミニウムなどが拡散した高濃度 p 型の B S F 層が形成されると共に裏面電極 5 が形成される。

【0004】

ファイアースルーが良好に行われるためには、導電性ペースト中のガラスフリットとして、反射防止膜 2 との溶解性の良いガラスを使用することが望まれる。その中でも、従来、表面電極形成の導電性ペーストに含まれるガラスフリットとしては、ガラスの軟化点の調整がし易く、基板との密着性（接着強度）にも優れ、比較的ファイアースルーを良好に行うことができ、優れた太陽電池特性が得られるといった理由から、酸化鉛を含むガラスが多く使用されてきた。

40

例えば特許文献 1、2、4 に記載されている太陽電池電極形成用銀ペーストにおいては、硼珪酸鉛ガラスフリットが使用され、特許文献 3 においては硼珪酸鉛系その他、硼酸鉛系のガラスフリットが記載されている。

【0005】

ところで、前述したファイアースルーにおいて、表面電極 1 の焼成の際、ガラスフリットの作用のばらつき等により表面電極 1 が反射防止膜 2 を貫通せず、表面電極 1 と半導体基板 4 の n 型拡散層 3 との間で安定なオーミックコンタクトが得られなかったり、接着強度もばらつくといった問題があった。オーミックコンタクトが不十分になると出力の取り出しに際して損失が生じ、太陽電池の変換効率が低下したり、また電流電圧特性が悪化し

50

たりするといった問題があった。

【0006】

一方、特許文献4の段落〔0004〕や特許文献5の段落〔0017〕等に記載されているように、ファイアスルーが過剰である場合にも電圧特性が劣化するという問題が知られている。前述したように反射防止膜2の厚みはせいぜい5～100nm程度であり、表面電極1が反射防止膜2を突き抜け、更にその下層であるn型拡散層3をも突き抜けて半導体基板4内部までをも侵食してしまった場合には、pn接続が破壊され、電流-電圧特性の測定から得られる曲線因子(フィルファクター、以下「FF」)に悪影響を与えることに成りかねない。また、今後、高効率化を図るためにn型拡散層3を更に薄層化しようとする場合、突き抜けがより起こり易くなるため、その制御が一層困難となる。

10

【0007】

図2は、市販の太陽電池基板の表面電極と半導体基板との界面を、透過型電子顕微鏡(TEM)で観察したものである。なお、この市販の太陽電池においては、表面電極中に鉛系のガラスが使用されている。図2において表面電極層1と、反射防止膜であるSiN層2との間には、導電性ペースト中の銀成分を含んだ鉛系ガラス層6が存在し、この一部7がSiN層2を突き破ってシリコン基板(又はn型拡散層)4とコンタクトしているが、その一部8においてファイアスルーが進みすぎ、突起状に深く半導体基板4の内部にまで侵食している様子が窺える。

【0008】

これとは別に、近年、環境問題に対する意識の高まりから、太陽電池に対しても鉛を使用しない材料・部品への切り換えが望まれている。それ故、従来は鉛系ガラスと同様に、ガラスの軟化点の調整がし易く、基板との密着性(接着強度)にも優れ、ファイアスルーを良好に行うことができ、優れた太陽電池特性が得られることを目指して、代替材料・部品の開発が進められてきた。

20

【0009】

一例として、特許文献3では硼珪酸亜鉛系のガラスフリット、特許文献4では硼珪酸ピスマス系及び硼珪酸亜鉛系のガラスフリット、特許文献6には硼珪酸系のガラスフリット、そして特許文献7には硼酸亜鉛系のガラスフリットを用いて、表面電極を形成しようとしている。しかしながら、本発明者の研究によれば、これらの鉛フリーガラスを使用した場合にあっては、ファイアスルーが充分でなく、オーミックコンタクトが得られなかったり、或いは、図2と同様、ファイアスルーが進みすぎて表面電極の一部が深く半導体基板に侵食しているケースが度々見られるなど、ファイアスルーのコントロールが難しかった。

30

【0010】

なお、蛍光表示管の封着用途(特許文献8)や光ファイバ材料用途(特許文献9)に用いられるガラスとして、テルル系ガラスが知られている。一般にテルル系ガラスは、低融点且つ高耐久性で銀を固溶しやすいという性質を備えていることが知られているが、その一方で酸化珪素との反応性が極めて低く、近年、反射防止膜として珪素系のものが多く用いられていることもあって、太陽電池の表面電極形成用途としては、過去、殆ど検討されてこなかった。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開平11-213754号公報

【特許文献2】特開2001-093326号公報

【特許文献3】特開2001-118425号公報

【特許文献4】特開平10-326522号公報

【特許文献5】特開2004-207493号公報

【特許文献6】特表2008-543080号公報

【特許文献7】特開2009-194121号公報

50

【特許文献 8】特開平 10 - 029834 号公報

【特許文献 9】特開 2007 - 008802 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、表面電極形成の導電性ペーストとして鉛系ガラスを含まない導電性ペーストを用いながら、良好な太陽電池特性を有する太陽電池素子を提供すること、およびその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は以下の構成よりなる。

(1) 少なくとも、銀を主成分とする導電性粉末と酸化テルルを網目形成成分として 30 ~ 90 モル% 含むテルル系ガラスフリットと、有機ビヒクルとを含み、鉛含有量が 1000 ppm 以下である導電性ペーストを、表面に窒化珪素層を備えた半導体基板上に塗布し、焼成することによって形成された電極を備えた太陽電池素子であって、

前記電極が、半導体基板上の窒化珪素層上に、銀を主成分とする表面電極層と、テルル系ガラスを主成分とするガラス層と、該ガラス層と窒化珪素層との間に前記焼成により析出した複数の銀粒子を含む酸化珪素層を備えた構造を有して形成されていることを特徴とする太陽電池素子。

(2) 前記銀粒子が前記酸化珪素層と前記窒化珪素層との界面近傍に析出していることを特徴とする前記(1)記載の太陽電池素子

(3) 前記銀粒子が粒径 100 nm 以下の微小粒子であることを特徴とする前記(1)又は(2)に記載の太陽電池素子。

(4) 少なくとも、銀を主成分とする導電性粉末と、酸化テルルを網目形成成分として 30 ~ 90 モル% 含むテルル系ガラスフリットと、有機ビヒクルとを含み、鉛含有量が 1000 ppm 以下である導電性ペーストを、表面に窒化珪素層を備えた半導体基板上に塗布し、焼成することによって前記(1)記載の電極を形成することを特徴とする太陽電池素子の製造方法。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、鉛系ガラスを含まないテルル系ガラスを含有し、銀を主成分とする導電性ペーストを用いて電極を形成することにより、従来のように導電性ペーストに鉛系ガラスを含有することなく、従来と同等以上の性能・特性を有する太陽電池素子を得ることができる。しかも、焼成温度に対する依存性が低く、従来のようにファイアスルーが進みすぎて表面電極の一部が深く半導体基板を侵食するといった問題がないため、電極形成の際の焼成コントロールが容易であり、更には、太陽電池の更なる薄層化、ひいては、より一層の n 型拡散層の薄層化に対しても対応可能である。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図 1】太陽電池素子の模式図である。

【図 2】従来の鉛系ガラスを用いた表面電極と基板との界面の TEM 写真である。

【図 3】本発明の Te 系ガラスを用いた表面電極と基板との界面の TEM 写真である。

【図 4】本発明の Te 系ガラスを用いた表面電極と基板との界面の TEM 写真である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下に、本発明に係る導電性ペースト及び太陽電池素子の一実施形態について説明する。但し、本発明の範囲は以下に限定されるものではない。

【0017】

まず、本発明に係る導電性ペーストについて説明する。

本発明において使用される導電性ペーストは、銀を主成分とする導電性粉末及びガラス

10

20

30

40

50

フリットを有機ビヒクルに分散させたものである。以下、各成分について説明する。

【0018】

導電性粉末としては銀を主成分にする他は特に制限はなく、その形状は、球状、フレーク状、樹枝状等、従来用いられているものが使用される。また、純銀粉末のほか、少なくとも表面が銀層からなる銀被覆複合粉末や、銀を主成分とする合金等を用いてもよい。銀粉末は、平均粒径が0.1~10 μ mのものが好ましい。また平均粒径や粒度分布、形状等の異なる二種以上の銀粉末を混合して用いても良く、更に、銀粉末と銀以外の導電性粉末とを混合して用いても良い。銀粉末と複合化、合金化、或いは混合する金属としては、本発明の作用効果が損なわれない限り特に制限はないが、例えばアルミニウム、金、パラジウム、銅、ニッケル等が挙げられる。但し、導電性の観点からは純銀粉末を使用することが望ましい。

10

【0019】

本発明に係る電極形成用導電性ペーストにおいては、ガラスフリットとして、酸化テルルを網目形成成分とするテルル系ガラスを使用したことを特徴する。特に、太陽電池の表面(受光面)電極形成に好適であり、太陽電池表面の窒化珪素等の反射防止膜に当該ペーストを印刷・焼成することによって、優れた太陽電池特性を発揮する電極が得られる。

【0020】

本発明に使用されるテルル系ガラス(以下、「Te系ガラス」)において、酸化テルルは単独ではガラス化しないがガラスの主要構造を形成する網目形成成分であり、その含有量はガラスフリット全体に対して酸化物換算で30~90モル%である。30モル%未満或いは90モル%を越えるとガラス形成が困難であり、好ましくは30~80モル%、更に好ましくは40~70モル%の範囲である。

20

【0021】

本発明者の研究によれば、Te系ガラスを含有する導電性ペーストを用いて太陽電池の表面電極形成を行った場合には、従来、オーミックコンタクトを得るために必須と考えられていたファイアスルー(SiN層に対する突き抜け)が行われていない場合においても十分なオーミックコンタクトが取れていることが分かった。

【0022】

図3は、本発明に係る表面電極とシリコン基板との界面を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察したものであり、図4はその一部を拡大したものである。表面電極層1とSiN層2との間には、銀成分を含むTe系ガラス層9が存在しているが、SiN層2に対する表面電極の突き抜けは殆ど見当たらず、また少数見られた突き抜けもシリコン基板の非常に浅い領域でとどまるものであった。また、ガラス層9とSiN層2の間には、微小な銀粒子11が連なって析出した酸化珪素層10が存在しており、図2で観察されたような従来の構造とは全く異なった、特有の構造となっている。このように、SiN層2に対して表面電極層1が突き抜けた箇所が殆ど観察されない場合であっても、本発明の太陽電池素子は、後述する通り、太陽電池素子に要求される諸特性を満足していることから、従来とは異なる導電メカニズムで導通しているものと推測される。

30

【0023】

その詳細は定かではないが、発明者は以下のように考える。Te系ガラスは非常に銀を固溶しやすい性質を有しており、そのため電極形成における焼成時に銀がイオンとしてTe系ガラス中に大量に固溶すると考えられる。ガラス中に固溶した銀イオンは、その後、ガラス層9を介して緩やかにSiN層2に拡散し、酸化還元反応を進行させ、電極との界面部分においてSiN層2の表層の一部を酸化珪素10に変化させると共に、極めて微細な銀粒子11として析出する。また、エネルギー分散型X線分析装置(EDS)での測定結果では、酸化珪素層10中には銀粒子11以外にも銀成分の存在が確認されている。以上のことから、本発明に係る電極においては、表面電極とn型拡散層との間に高濃度に銀成分が含まれており、そのためにSiN層に対する突き抜けが殆ど行われていないにも拘わらず、表面電極とn型拡散層との間に十分なオーミックコンタクトが得られて優れた太陽電池特性が得られているのではないかと推測する。

40

50

【0024】

以上のように、T e系ガラスを含む導電性ペーストを用いて太陽電池の表面電極を形成することにより、表面電極は反射防止膜を突き破ることなく太陽電池素子に対して要求される諸特性を満足することができ、たとえ反射防止膜を突き破った場合でも半導体基板に対する深い侵食が生じないため、今後予想される太陽電池の更なる薄層化、ひいては、より一層のn型拡散層の薄層化に対しても対応が可能である。

【0025】

本発明に係るT e系ガラスにおいては酸化テルルが網目形成成分としてガラスのネットワークを形成しているものであるが、酸化テルル以外にガラスネットワークの形成を補助成分として、酸化タングステン、酸化モリブデンの何れか一種以上を含むことが望ましい。

10

【0026】

酸化タングステンと酸化モリブデンは共にT e系ガラスのガラス化範囲の拡大と安定化に寄与する。これらの成分は、酸化物換算での合計含有量で5モル%未満或いは60モル%より多いとガラス形成が困難となる。好ましくは10~50モル%の範囲で含まれる。

【0027】

本発明に係るT e系ガラスにおいて好ましくは、更に亜鉛、ビスマス、アルミニウムの何れか一種以上を含み、特にこれらはタングステン及び/又はモリブデンと組み合わせて含まれることが望ましい。

【0028】

亜鉛はガラス化範囲の拡大と安定化に寄与するが、酸化物換算で50モル%より多く含まれるとガラス形成が困難となる。好ましくは5~30モル%の範囲で含まれる。

20

【0029】

ビスマスはガラス化範囲の拡大と化学的耐久性の向上に寄与するが、酸化物換算で25モル%より多く含まれると結晶相を晶出しやすくなりガラスの安定性を損なう。好ましい含有量は0.5~22モル%の範囲である。

【0030】

アルミニウムはガラスの化学的耐久性の向上に寄与するが、酸化物換算で25モル%を越えると添加の効果が顕著でなくなってくる。2~20モル%の範囲で含まれることが好ましい。

30

【0031】

本発明に係るT e系ガラスは、SiN層との反応性や銀の固溶量を調整するため、更にリチウム、ナトリウムといったアルカリ金属元素、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムといったアルカリ土類金属元素、ジスプロシウム、イットリウム、ニオブ、ランタン、銀、ジルコニウム、チタン、硼素、ゲルマニウム、リン、タンタルといった元素を含んでいても良く、それらの酸化物換算での含有量は好ましくは合計で50モル%以下である。

【0032】

その他、本発明に係るT e系ガラスとしては、軟化点が300~550であることが望ましい。軟化点が300より低い場合はファイアスルーが行われやすくなり、表面電極がSiN層のみならず、n型拡散層までも突き抜けてpn接合が破壊される可能性が高くなる。また、軟化点が550より高い場合はガラスが表面電極と反射防止膜との接合界面に十分供給されず、前述した特有の構造を得ることが出来ず、オーミックコンタクトが損なわれ、また電極の接着強度も低下する。

40

【0033】

本発明において使用する導電性ペーストには、上述のT e系ガラスフリットの他に、T e系以外のガラスフリットと併用しても良い。焼成温度やSiN層に対する反応性等を制御し、太陽電池素子としての特性をコントロールするために、T e系以外のガラスフリットとして、SiO₂-B₂O₃系、SiO₂-B₂O₃-ZnO系、SiO₂-Bi₂O₃系、B₂O₃-ZnO系等、公知のガラスの中から、適宜、T e系ガラスと組み合わせ

50

ることができるが、好ましくは $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ 系ガラスと併用することが望ましい。

【0034】

本発明に係る導電性ペーストに含まれるガラスフリットは、太陽電池電極形成用の導電性ペーストにおいて通常含まれ得る量で構わないが、一例として、導電性粒子100重量部に対し、0.1~10重量部であることが好ましい。ガラスフリットの配合量が導電性粉末100重量部に対して、0.1重量部より少ないと、蜜着性、電極強度が極めて弱くなる。また10重量部を超えると、電極表面にガラス浮きを生じたり、界面に流れ込んだガラスにより接触抵抗が増加するといった問題が生じる。

【0035】

なお、従来太陽電池電極形成用導電性ペーストにおいては、ファイアスルーを良好に行うために、或る程度の量のガラスフリットを配合しなければならなかったが、前述したように、本発明に係る導電性ペーストは、従来ファイアスルーとは異なるメカニズムによってオーミックコンタクトが得られるため、ガラス配合量を少なくすることも可能である。ガラスの配合量を減らすことにより、導電性の高い表面電極を得ることができ、より望ましいガラスフリットの配合量は、導電性粒子100重量部に対して0.1~5重量部である。

【0036】

特に限定されないが、本発明に係る導電性ペーストに配合されるガラスフリットとしては、平均粒径0.5~5.0 μm のものであることが望ましい。

【0037】

なお、本発明に係る導電性ペーストは実質的に鉛成分を含まないものであり、詳細には、導電性ペースト中の鉛含有量は1000ppm以下である。

【0038】

本発明に係る導電性ペーストには、その他必要により、本発明の効果を損なわない範囲で、添加剤として通常添加され得る可塑剤、粘度調整剤、界面活性剤、酸化剤、金属酸化物、金属有機化合物等を適宜配合することができる。

【0039】

また、本出願人による特開2007-242912号公報に記載されている炭酸銀、酸化銀、酢酸銀といった銀化合物を配合しても良く、その他、焼成温度や太陽電池特性等の改善のため、酸化銅、酸化亜鉛、酸化チタン等を適宜添加しても良い。

【0040】

本発明に係る導電性ペーストは、前述した導電性粉末、ガラスフリット、適宜添加剤と共に有機ビヒクルと混合され、スクリーン印刷その他の印刷方法に適したレオロジーのペースト、塗料、またはインク状とされる。

【0041】

有機ビヒクルとしては特に限定はなく、銀ペーストのビヒクルとして通常使用されている有機バインダーや溶剤等が適宜選択して配合される。例えば有機バインダーとしては、セルロース類、アクリル樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、ロジンエステル等が、また溶剤としてはアルコール系、エーテル系、エステル系、炭化水素系等の有機溶剤や水、これらの混合溶剤が挙げられる。ここで有機ビヒクルの配合量は特に限定されるものではなく、導電性粉末、ガラスフリットなどの無機成分をペースト中に保持し得る適切な量で、塗布方法等に応じて適宜調整されるが、通常導電性粉末100重量部に対して5~40重量部程度である。

【0042】

本発明の太陽電池素子は、一例として以下のように製造される。

半導体基板は好ましくは単結晶シリコンまたは多結晶シリコンからなり、例えば、硼素などを含有することにより一導電型(例えばp型)を呈するようにしたものである。半導体基板の受光面側の表面に、リン原子などを拡散させて拡散層を形成することにより、逆導電型(例えばn型)を呈する領域を形成し、さらにその上に窒化シリコン等の反射防止

10

20

30

40

50

膜を設ける。また受光面と反対側の基板表面には、裏面電極並びに高濃度のp型のBSF層を形成するため、アルミニウムペーストおよび銀ペースト、または銀-アルミニウムペーストを塗布・乾燥させる。そして前記反射防止膜上に本発明に係る導電性ペーストを用いてスクリーン印刷法など通常の方法で塗布・乾燥させ、その後、ピーク到達温度500～900の高温で総焼成時間1～30分間程度焼成して有機ビヒクル成分を分解、揮散させて、表面電極、裏面電極、BSF層を同時に形成する。なお、表面電極、裏面電極は必ずしも同時に焼成する必要はなく、裏面電極の焼成後に表面電極を形成しても良く、また表面電極焼成後に裏面電極を形成してもよい。また、高い光電変換効率を得るために、半導体基板の受光面側の表面は凹凸状（或いはピラミッド状）のテクスチャ構造を有することが好ましい。

10

【実施例】

【0043】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0044】

< 1. 予備実験 >

〔試料1～130の作製〕

銀粉末100重量部に対して、表1-1～表1-4に示す組成のガラスフリットを表中に示される部数(重量部)、エチルセルロース1.6重量部、ブチルカルビトール6.4重量部からなる有機ビヒクル中に、銀粉末と共に分散させて導電性ペースト(試料1～130)を作製した。表に示されたガラス組成の各成分は、いずれも酸化物換算でのモル%である。

20

【0045】

表中の銀粉末の欄に記載された粉末は以下の通りである。なお、以下における平均粒径は、レーザー式粒度分布測定装置を用いて測定した粒度分布の重量基準の積算分率50%値である。

「銀粉末X」・・・平均粒径D50 = 1.8 μmの球状粉

「銀粉末Y」・・・平均粒径D50 = 1.5 μmの球状粉

「銀粉末Z」・・・平均粒径D50 = 2.6 μmの球状粉

〔電極形成と評価〕

上記作製した導電性ペーストの初期評価を行うため、以下のようにして、TLM(transmission line model)法に基づき接触抵抗を測定した。

まずアルカリエッチング法によりピラミッド型テクスチャを形成した2cm×2cmの正方形のp型シリコン基板を、各試料について10枚ずつ用意し、各基板に対して、その一主面側にリンを拡散させたn型の領域(拡散層)を形成し、更にその上にプラズマCVD法によりSiN層を平均厚みが75nmとなるように形成した。

次にSiN層上に、上記作製した試料1～130を用いて、幅100μm、厚さ15μmの細線形状の表面電極を2mmピッチで複数本形成し、細線電極間の抵抗値をデジタルマルチメーター(HEWLETT PACKARD社製:3458A MULTIMETER)を用いて測定し、接触抵抗を求めた上で評価を行った。

30

40

なお、本例においては、表面電極の焼成温度はピーク温度800で行った。

【0046】

得られた結果を表1に併せて示す。なお、表中の「接触抵抗」の欄の符号は以下の通りである。

: 10枚の基板の接触抵抗の平均値が0.05 cm²未満

: 10枚の基板の接触抵抗の平均値が0.05 cm²以上0.08 cm²未満

: 10枚の基板の接触抵抗の平均値が0.08 cm²以上、0.10 cm²未満

x: 10枚の基板の接触抵抗の平均値が0.10 cm²以上

次に、表面電極とシリコン基板との界面をTEM写真で目視観察し、その構造を観察した。図3及び図4は、試料1のTEM写真である。図3～4に示されるように、表面電極

50

層 1 とシリコン基板（または n 型拡散層）4 との間には、T e 系ガラス層 9 と、酸化珪素層 10 と、S i N 層 2 が存在し、更に酸化珪素層 10 と S i N 層 2 との界面近傍には、粒径 100 nm 以下の微小な銀粒子 11 が数多く連なっている構造が観察された。なお、エネルギー分散型 X 線分析装置（E D S）を用いた測定によれば、T e 系ガラス層 9 には銀成分が含まれ、また、酸化珪素層 10 中の銀粒子 11 が析出していない領域においても銀成分が検出された。

【 0 0 4 7 】

同様に試料 2 ~ 130 についても T E M で観察したところ、試料 1 と同様の構造であり、従来の鉛系ガラス等を用いた場合に比べて数少ない突き抜けが見られた箇所においても、S i N 層からシリコン基板への侵食は最大でも 200 nm 未満という浅いものであった。

10

【 0 0 4 8 】

【 表 1 - 1 】

試料	Ag粉	ガラス部数	ガラス組成																	接触抵抗					
			Te	W	Zn	Mo	Bi	Al	Ag	B	Zr	P	Ti	Li	Mg	Ta	Nb	Ba	La		Dy	Y	Si	Cu	Pb
1	X	2部	40.0			50.0	10.0																		○
2	X	2部	50.0			40.0	10.0																		○
3	X	2部	60.0			20.0	20.0																		◎
4	X	2部	60.0			25.0	15.0																		○
5	X	2部	60.0			30.0	10.0																		◎
6	X	2部	70.0			20.0	10.0																		○
7	X	2部	50.0	40.0				10.0																	◎
8	X	2部	60.0	20.0				20.0																	◎
9	X	2部	60.0	30.0				10.0																	◎
10	X	2部	60.0	35.0				5.0																	◎
11	X	2部	70.0	20.0				10.0																	○
12	X	2部	66.7	28.5																					○
13	X	2部	50.0	25.0								25.0													○
14	X	2部	50.0	25.0																					○
15	X	2部	50.0	25.0						25.0															○
16	X	2部	60.0	30.0																	10.0				○
17	X	2部	70.0	20.0																	10.0				○
18	X	2部	50.0	25.0											25.0										○
19	X	2部	60.0	30.0																	10.0				○
20	X	2部	70.0	20.0																	10.0				○
21	X	2部	60.0	30.0																					○
22	X	2部	70.0	20.0																	10.0				○
23	X	2部	50.0	25.0																	10.0				○
24	X	2部	70.0	25.0																	25.0				○
25	X	2部	50.0		25.0																10.0				○
26	Y	2部	40.0	20.0				6.7		33.3															◎
27	X	2部	50.0	40.0				10.0																	○
28	Y	2部	50.0	25.0				8.3		16.7															◎
29	Y	2部	54.5	27.3				9.1		9.1															◎
30	Y	2部	54.5	27.3				9.1		9.1															○
31	Y	2部	54.5	27.3				9.1		9.1															○
32	X	2部	55.8	32.5				4.7		2.3	4.7														○
33	Y	2部	55.8	27.9				9.3	7.0																○
34	Y	2部	57.1	28.6				9.5	4.8																○
35	Y	2部	57.1	28.6				9.5		4.8															◎
36	Y	2部	57.1	28.6				9.5																	○
37	Y	2部	58.0	29.0				9.6	3.4																○
38	Y	2部	58.3	29.1				9.7															2.9		◎

【 0 0 4 9 】

10

20

30

40

【 表 1 - 2 】

試料	Ag粉	ガラス部数	ガラス組成																	接触抵抗				
			Te	W	Zn	Mo	Bi	Al	Ag	B	Zr	P	Ti	Li	Mg	Ta	Nb	Ba	La		Dy	Y	Si	Cu
39	Y	2部	58.5	29.3			9.8	2.4																◎
40	Y	2部	58.5	29.3			9.8			2.4														◎
41	Y	2部	58.5	29.3			9.8			2.4														◎
42	Y	2部	58.8	29.4			9.8															2.0		◎
43	X	2部	60.0	25.0			15.0																	◎
44	Y	2部	60.0	25.0			15.0																	◎
45	X	2部	60.0	30.0			10.0																	◎
46	Y	2部	60.0	30.0			10.0																	◎
47	X	2部	65.1	18.6			9.3			2.3	4.7													◎
48	Y	2部	65.1	23.2			4.7			2.3	4.7													◎
49	X	2部	68.3	19.5			9.8			2.4														◎
50	Y	2部	40.0			20.0	6.7		33.3															◎
51	Y	2部	46.7			13.3	6.7		33.3															◎
52	X	2部	55.8			27.9	9.3			2.3	4.7													◎
53	Y	2部	55.8			27.9	9.3			2.3	4.7													◎
54	Y	2部	58.3			16.7	8.3		16.7															◎
55	Y	2部	60.0			30.0	10.0																	◎
56	Y	2部	63.6			18.2	9.1		9.1															◎
57	Y	2部	40.0	20.0	20.0	20.0																		◎
58	Y	2部	50.0	30.0	10.0																			◎
59	Y	2部	60.0	20.0	10.0																			◎
60	Y	2部	60.0	25.0	5.0																			◎
61	Y	2部	31.7	15.9	15.9				31.7	1.6	3.2													◎
62	Y	2部	33.3	16.7	16.7				33.3															◎
63	Y	2部	37.2	37.2	18.6					2.3	4.7													◎
64	Y	2部	41.7	20.8	20.8				16.7															◎
65	Y	2部	41.8	32.6	18.6					2.3	4.7													◎
66	X	2部	44.5	22.2	22.2			4.4		2.3	4.4													◎
67	X	2部	45.3	22.6	22.6			2.7		2.3	4.5													◎
68	X	2部	45.5	22.7	22.7																			◎
69	Y	2部	45.5	22.7	22.7				9.1															◎
70	X	2部	45.5	22.7	22.7					9.1														◎
71	X	2部	45.5	22.7	22.7						9.1													◎
72	X	2部	47.6	23.8	23.8				4.8															◎
73	X	2部	48.8	24.4	24.4				2.4															◎
74	X	2部	46.2	23.0	23.0		0.9			2.3	4.6													◎
75	X	2部	46.4	23.3	23.3					2.3	4.7													◎
76	Y	2部	46.5	37.2	9.3					2.3	4.7													◎

【 0 0 5 0 】

10

20

30

40

【 表 1 - 3 】

試料	Ag粉	ガラス部数	ガラス組成																	接触抵抗					
			Te	W	Zn	Mo	Bi	Al	Ag	B	Zr	P	Ti	Li	Mg	Ta	Nb	Ba	La		Dy	Y	Si	Cu	Pb
77	X	2部	47.6	23.8	23.8																	4.8			○
78	X	2部	50.0	25.0	25.0																				○
79	Y	2部	50.0	25.0	25.0																				○
80	Z	2部	50.0	25.0	25.0																				○
81	Y	2部	51.1	32.6	9.3																				○
82	X	0.5部	46.4	23.3	23.3																				○
83	Y	2.5部	46.4	23.3	23.3																				○
84	Z	2.5部	46.4	23.3	23.3																				○
85	X	1.5部	50.0	25.0	25.0																				○
86	Y	1.5部	50.0	25.0	25.0																				○
87	Z	1.5部	50.0	25.0	25.0																				○
88	Y	3部	50.0	25.0	25.0																				○
89	Y	1部	40.0	20.0				6.7		33.3															○
90	Y	1部	50.0	25.0				8.3		16.7															○
91	Y	1部	54.5	27.3				9.1		9.1															○
92	Y	1部	54.5	27.3				9.1		9.1															○
93	Y	1.5部	54.5	27.3				9.1					9.1												○
94	Y	1.5部	54.5	27.3				9.1		9.1															○
95	Y	1.5部	54.5	27.3				9.1														9.1			○
96	Y	1部	57.1	28.6				9.5																	○
97	Y	1部	57.1	28.6				9.5																	○
98	Y	1部	57.1	28.6				9.5	4.8																○
99	Y	1.5部	57.1	28.6				9.5					4.8												○
100	Y	1.5部	57.1	28.6				9.5				4.8													○
101	Y	1.5部	57.1	28.6				9.5																	○
102	Y	1.5部	57.1	28.6				9.5																	○
103	Y	1.5部	57.1	28.6				9.5	4.8																○
104	Y	1.5部	57.1	28.6				9.5																	○
105	Y	1.5部	58.3	29.1				9.7																	○
106	Y	1.5部	58.3	29.1				9.7																	○
107	Y	1部	58.5	29.3				9.8	2.4																○
108	Y	1部	58.5	29.3				9.8																	○
109	Y	1部	58.5	29.3				9.8																	○
110	Y	1.5部	58.5	29.3				9.8	2.4																○
111	Y	1.5部	58.5	29.3				9.8																	○
112	Y	1.5部	58.5	29.3				9.8																	○
113	Y	1.5部	59.4	29.7				9.9															1.0		○
114	Y	1.5部	59.4	29.7				9.9															1.0		○

【 0 0 5 1 】

10

20

30

40

【表 1 - 4】

試料	Ag粉	ガラス部数	ガラス組成																	接触抵抗					
			Te	W	Zn	Mo	Bi	Al	Ag	B	Zr	P	Ti	Li	Mg	Ta	Nb	Ba	La		Dy	Y	Si	Cu	Pb
115	Y	1.5部	59.4	29.7			9.9					1.0													○
116	Y	1.5部	59.4	29.7			9.9															1.0			○
117	Y	1.5部	59.6	29.9			10.0												0.5						○
118	Y	1.5部	59.6	29.9			10.0										0.5								○
119	X	1部	60.0	30.0			10.0																		○
120	X	1.5部	60.0	30.0			10.0																		○
121	Y	1部	60.0	30.0			10.0																		○
122	Y	1.5部	60.0	30.0			10.0																		○
123	Y	1部	60.0	25.0			15.0																		○
124	Y	1.5部	60.0	25.0			15.0																		○
125	Y	1.5部	40.0	20.0			6.7																		○
126	Y	1.5部	50.0	25.0			8.3																		○
127	X	1部	60.0			30.0	10.0																		○
128	X	1.5部	60.0			30.0	10.0																		○
129	Y	1部	60.0			30.0	10.0																		○
130	Y	1.5部	60.0			30.0	10.0																		○
比較1	Y	3部																							○
比較2	Y	2部			20.0		60.0																		△

〔比較試料 1 ~ 2 の評価〕

比較のため、表 1 - 4 中に記載される組成の鉛系ガラスとビスマス系ガラスを用いて同

10

20

30

40

50

様の予備実験を行った。表に示されたガラス組成の各成分は、いずれも酸化物換算でのモル%である。得られた接触抵抗の評価を表1 - 4に示す。

【0052】

そして、同様に表面電極とシリコン基板との界面をTEM写真で目視観察したところ、図2と同様に、表面電極層とSiN層との間にガラス層が存在し、その一部がSiN層を突き破ってシリコン基板側に侵入（ファイアスルー）している構造が観察され、特に比較試料2に関しては、SiN層からシリコン基板側に対し、300nmを越える深い侵入が見られた。

【0053】

< 2. 太陽電池素子の諸特性の評価 >

予備実験と同様、アルカリエッチング法によりピラミッド型テクスチャを形成した2cm×2cmのp型シリコン基板の一主面側にn型拡散層とSiN層を順次形成した後、更に反対面側にアルミニウムペーストを用いて裏面電極を形成し、その後、SiN層上に、前述した試料44、79、88、123を用いて、焼成後に幅100μm、厚さ15μm、ピッチ2mmの楕形の表面電極が得られるように楕形パターンを印刷した後、これをピーク温度800で焼成して表面電極を形成して太陽電池素子を準備した。

【0054】

また、それぞれの試料について同様に楕形パターンを形成した後、ピーク温度760、780で焼成し、焼成温度だけが異なる太陽電池素子を準備した。

【0055】

更に、比較試料1、2について同様に楕形パターンを形成した後、ピーク温度800で焼成して太陽電池素子を準備した。

【0056】

準備した太陽電池素子に対して、ソーラーシミュレーター（WACOM社製：WXS-50S-1.5, AM1.5G）および高電流ソースメータ（KEITHLEY社製：2400型）を用いてI-Vカーブの測定を行い、開放電圧（Voc）、短絡電流密度（Jsc）、曲線因子（FF）、最大出力点（Pmax）、変換効率（Eff）を求めた。その結果を表2に示す。

【0057】

なお、念のため、760、780で焼成した素子に関しては、予備実験と同様、表面電極とシリコン基板との界面をTEM写真で観察したが、試料1で観察されたものと同様、SiN層からシリコン基板側への突き抜けは殆ど見当たらないが、有っても数少なく、SiN層からシリコン基板への侵食は最大でも200nm未満という極浅いものであった。

【0058】

10

20

30

【表 2】

試料	Ag粉	ガラス部数	Te	W	Zn	Bi	B	Si	Pb	焼成	Voc	Jsc	FF	Pmax	Eff	
44	Y	2部	60.0	25.0		15.0				760°C	0.608	34.83	0.727	61.61	15.40	
											780°C	0.603	34.19	0.717	59.11	14.78
											800°C	0.594	30.37	0.724	52.26	13.07
123	Y	1部	60.0	25.0		15.0				760°C	0.604	32.39	0.758	59.31	14.83	
											780°C	0.600	31.98	0.763	58.53	14.63
											800°C	0.600	32.35	0.761	59.10	14.77
79	Y	2部	50.0	25.0	25.0					760°C	0.605	32.58	0.766	60.38	15.10	
											780°C	0.603	32.30	0.776	60.46	15.11
											800°C	0.605	31.57	0.774	59.14	14.78
88	Y	3部	50.0	25.0	25.0					760°C	0.603	32.32	0.756	58.89	14.72	
											780°C	0.604	32.39	0.758	59.31	14.83
											800°C	0.606	32.56	0.766	60.45	15.11
比較1	Y	3部				2.0	38.0	60.0	800°C	0.606	32.98	0.770	61.56	15.39		
比較2	Y	2部			20.0		20.0		800°C	0.593	32.17	0.593	45.24	11.31		

表 2 に示された結果から明らかなように、本発明で得られた太陽電池素子は、焼成温度に対する依存性が低く、優れた太陽電池特性を有することが確認された。

10

20

30

40

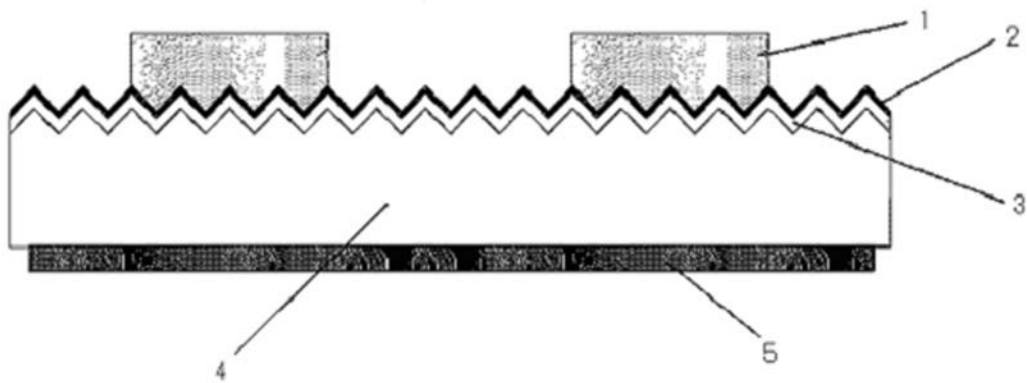
50

【符号の説明】

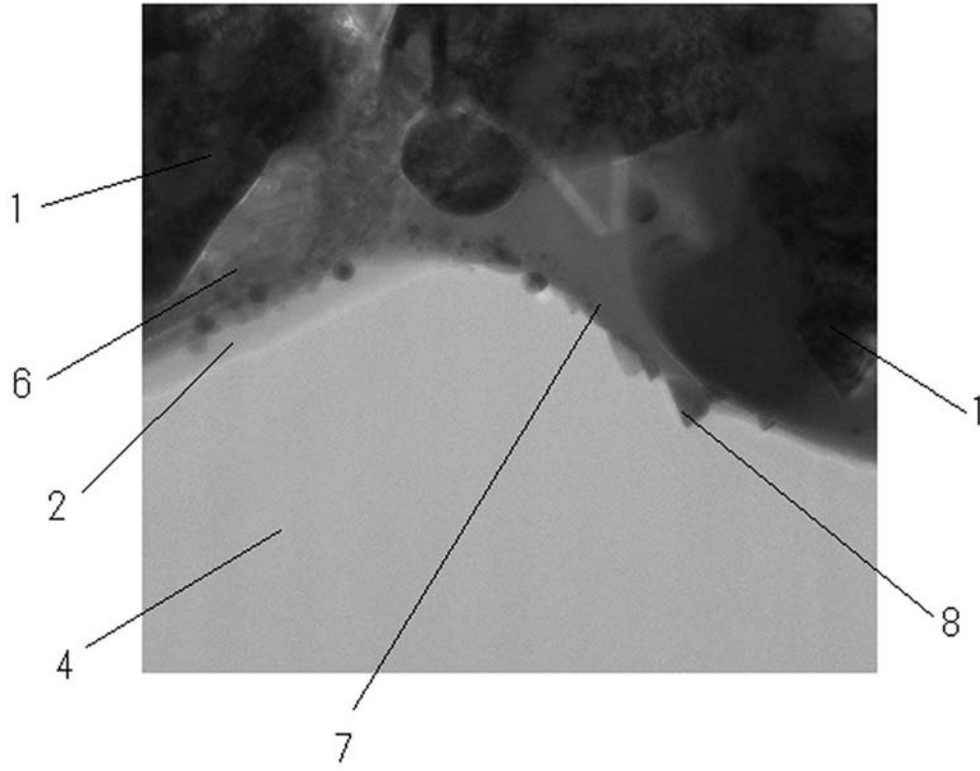
【0059】

- 1 表面電極
- 2 反射防止膜
- 3 拡散層
- 4 基板
- 5 裏面電極
- 6, 9 ガラス層
- 10 酸化珪素層

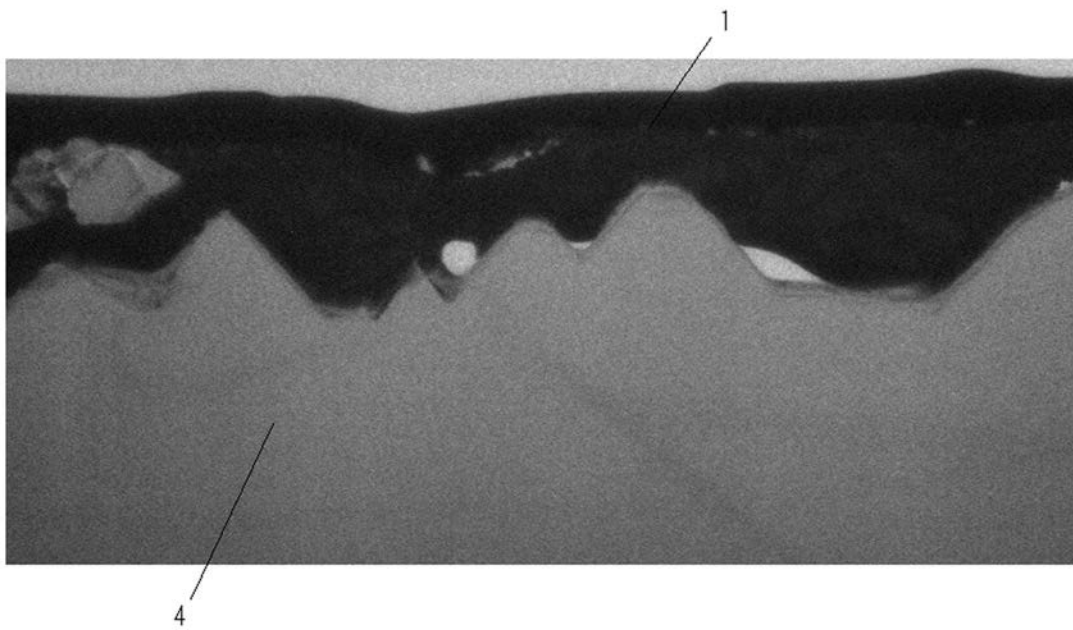
【図1】



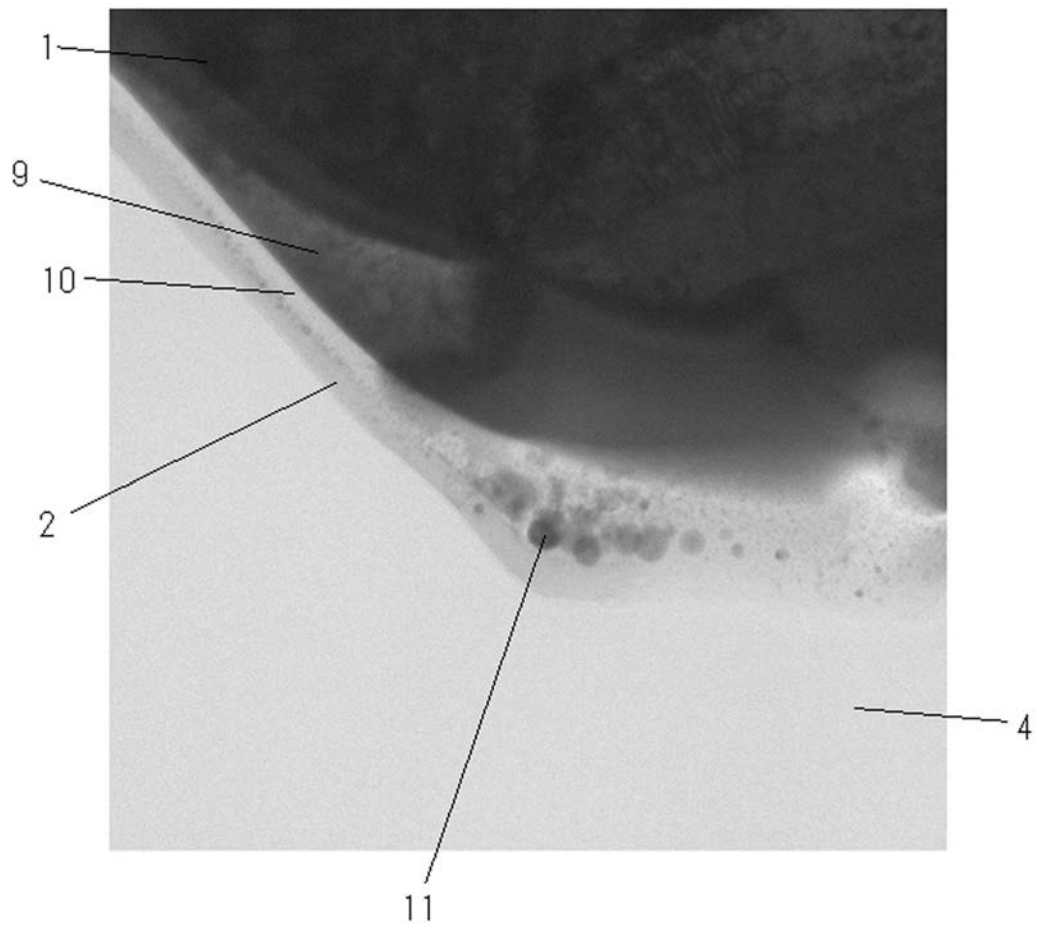
【図2】



【図3】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (72)発明者 新藤 直人
東京都青梅市末広町2丁目9番地3 昭栄化学工業株式会社青梅事業所内
- (72)発明者 金作 整
東京都青梅市末広町2丁目9番地3 昭栄化学工業株式会社青梅事業所内

合議体

- 審判長 小松 徹三
審判官 星野 浩一
審判官 瀬良 聡機

- (56)参考文献 特開2010-184852(JP,A)
特開2009-209032(JP,A)
国際公開第2009/097264(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

- H01L 31/04-06
H01B 1/20-1/22
H01L21/28-21/288
C03C 1/00-14/00