

(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
2010年3月4日(04.03.2010)



(10) 国際公開番号
WO 2010/023920 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/04 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)
H01B 5/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/004168
- (22) 国際出願日: 2009年8月27日(27.08.2009)
- (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 2008-218338 2008年8月27日(27.08.2008) JP
特願 2008-218342 2008年8月27日(27.08.2008) JP
特願 2009-173397 2009年7月24日(24.07.2009) JP
特願 2009-173403 2009年7月24日(24.07.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱マテリアル株式会社(MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区大手町一丁目3番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 荒井将英 (ARAI, Masahide) [JP/JP]; 〒3110102 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP). 山崎和彦(YA-MASAKI, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒3110102 茨城県那珂

市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP). 小川怜子 (OGAWA, Satoko) [JP/JP]; 〒3110102 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP). 林年治 (HAYASHI, Toshiharu) [JP/JP]; 〒3110102 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP).

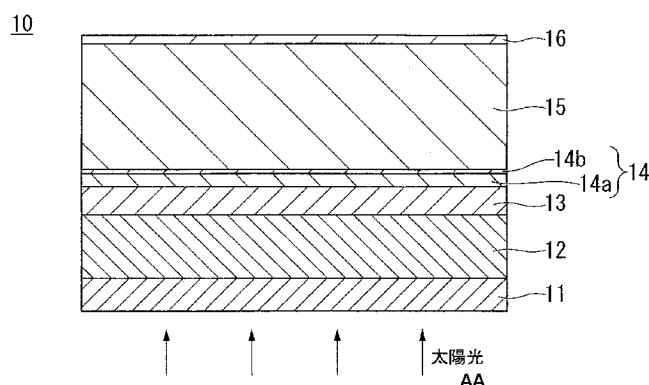
- (74) 代理人: 志賀正武, 外(SHIGA, Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, 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, SV, SY, 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, LS, MW, MZ,

[続葉有]

(54) Title: TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM FOR SOLAR CELL, COMPOSITION FOR SAID TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM, AND MULTI-JUNCTION SOLAR CELL

(54) 発明の名称: 太陽電池用透明導電膜及びその透明導電膜用組成物、多接合型太陽電池

[図1]



AA - Sunlight

(57) Abstract: Disclosed is a transparent conductive film that meets the various requisites sought for use in multi-junction solar cells, i.e., good optical transparency, high electrical conduction, and low refractive index, etc., and allows for decreased running costs by being fabricated without the use of vacuum film formation methods. The transparent conductive film for solar cells is disposed between photoelectric conversion layers of multi-junction solar cells, is made by sintering a particulate coating film, applied using a wet application technique, and is characterized by there being in the range of 5-95% mass conductive component present in the base material that configures the conductive film and by the thickness of the conductive film being in the range of 5-200 nm.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2010/023920 A1



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
(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, 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))

本発明は、多接合型太陽電池に使用する際に求められる、良好な光透過性、高い電気伝導性、低屈折率などの各要件を満たすことができるとともに、真空成膜法を用いずに作製することによりランニングコストの低減を図ることができる、透明導電膜を提供することを目的とする。本発明の太陽電池用透明導電膜は、多接合型太陽電池の光電変換層間に設けられるものであり、湿式塗工法を用いて塗布し形成された微粒子の塗膜が焼成されたものであり、導電膜を構成する母材中には導電性成分が 5 ～ 95 質量% の範囲内で存在し、導電膜の厚さが 5 ～ 200 nm の範囲内であることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：

太陽電池用透明導電膜及びその透明導電膜用組成物、多接合型太陽電池 技術分野

[0001] 本発明は、２種類以上の光電変換層を重ねて変換効率を向上させる多接合型太陽電池において、光電変換層間に設けてセル出力を向上させる太陽電池用透明導電膜及びその透明導電膜用組成物、多接合型太陽電池に関するものである。

背景技術

[0002] 現在、環境保護の立場から、クリーンなエネルギーの研究開発が進められている。中でも太陽電池は、その資源である太陽光が無限であること、無公害であることなどから注目を集めている。従来、太陽電池による太陽光発電には、単結晶シリコンや多結晶シリコンのバルク状結晶を製造し、これをスライス加工して厚い板状の半導体として使用するバルク太陽電池が用いられてきた。しかし、バルク太陽電池に使用する上記シリコン結晶は、結晶の成長に多くのエネルギーと時間とを要し、かつ、続く製造工程においても複雑な工程が必要となるため量産効率が上がり難く、低価格の太陽電池を提供することが困難であった。

一方、厚さが数マイクロメートル以下のアモルファスシリコンなどの半導体を用いた薄膜半導体太陽電池（以下、薄膜太陽電池という。）は、ガラスやステンレススチールなどの安価な基板上に、光電変換層である半導体層を必要だけ形成すればよい。従って、この薄膜太陽電池は、薄型で軽量、製造コストの安さ、大面積化が容易であることなどから、今後の太陽電池の主流になると考えられている。

[0003] 光電変換層がシリコン系材料で形成された薄膜太陽電池では、例えば、透明電極、アモルファスシリコン、多結晶シリコン、裏面電極の順で形成された多接合型の構造をとることで発電効率を高めることが検討されている（例

えば、特許文献 1～4、非特許文献 1 参照。)。特許文献 1～4 や非特許文献 1 に示される構造では、アモルファスシリコンや多結晶シリコンが光電変換層を構成している。

光電変換層がシリコン系の材料によって構成される場合、光電変換層の吸収係数が比較的小さいことから、光電変換層が数マイクロメートルオーダーの膜厚では、入射光の一部は光電変換層を透過してしまい、透過した光は発電に寄与しない。

[0004] そのため、薄膜太陽電池を構成する各層の一つに、トップセルとボトムセルの間に中間膜として、透明導電膜が設けられている（例えば、特許文献 1～3、非特許文献 1 参照。）。

この透明導電膜は、本来であれば、トップセルを通過してボトムセル側へ入射する光の一部を、シリコン層とこの透明導電膜の屈折率差を利用して、波長選択的に反射させることを目的としている。例えば、アモルファスシリコン層（トップセル）－微結晶シリコン層（ボトムセル）のタンデム構造の太陽電池の場合、両光電変換層の界面に透明導電膜が設けられることにより、アモルファスシリコン層が高い変換効率を示す短波長域の光を、この透明導電膜が選択的に反射させる。反射した短波長域の光は再度アモルファスシリコン層に入射するため、発電に再度寄与する。これによって、同一のトップセル膜厚でも従来の構造に比べて実効的な光感度が増大する。一方、長波長域の光の多くはこの透明導電膜を透過し、長波長域の光に対して変換効率の高い微結晶シリコン層に入射する。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開 2006-319068 号公報

特許文献2：特開 2006-310694 号公報

特許文献3：国際公開第 2005/011002 号パンフレット

特許文献4：特開 2002-141524 号公報

非特許文献

- [0006] 非特許文献1：柳田祥三ほか著、「薄膜太陽電池の開発最前線 ～高効率化・量産化・普及促進に向けて～」、株式会社エヌ・ティー・エス、2005年3月、P. 113図1(a)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 薄膜型太陽電池におけるこれまでの開発では、各層はスパッタ法等の真空成膜法によって形成されていた。しかし、一般に、大型の真空成膜装置を維持・運転するには多大なコストが必要とされていることから、この真空成膜法による製法を、湿式製膜法による製法に代えることによって、ランニングコストの大幅な改善が期待されている。

また、透明導電膜は、少なくとも、良好な光透過性、高い電気伝導性、低い屈折率、耐スパッタ性などの要件を満たす必要があった。

更に、多接合型太陽電池の重要な特徴の1つとして、短絡電流密度は、各光電変換層で生じる短絡電流密度のうち、最も小さい短絡電流密度に制限されるというものがある。透明導電膜を用いてセル内部での光反射特性を調整し、各光電変換層で生じる短絡電流密度を最適化することで、セル全体でも短絡電流が増大することが知られている。

- [0008] 本発明の目的は、塗布型材料を使用した湿式塗工法によって作製することにより、多接合型太陽電池に使用する際に求められる、良好な光透過性、高い電気伝導性、低い屈折率などの各要件を満たすことができるとともに、真空成膜法を用いずに作製することによりランニングコストの低減を図ることができる、太陽電池用透明導電膜を提供することにある。

本発明の別の目的は、光電変換層と透明導電膜との屈折率差に関係する透明導電膜の屈折率などの光学特性を容易に調整でき、光電変換層間の光反射特性の最適化を図ることができる、太陽電池用透明導電膜を提供することにある。

本発明の別の目的は、下地となる光電変換層との密着性に優れ、また、経時変化が少ない、太陽電池用透明導電膜を提供することにある。

本発明の更に別の目的は、上記透明導電膜を形成するための透明導電膜用組成物及び上記透明導電膜を用いた多接合型太陽電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは多接合型太陽電池の光電変換層間に設けられる透明導電膜に関して鋭意検討した。その結果、塗布型材料を使用して微粒子を主成分とする塗膜を形成し、この塗膜の上にバインダを含む分散液を含浸し、焼成するか、又は微粒子とバインダが複合した成分を主成分とする塗膜を形成し、この塗膜を焼成することによる湿式塗工法によって、多接合型太陽電池に使用する際に求められる、良好な光透過性、高い電気伝導性、低屈折率などの各要件を満たす透明導電膜の作製が可能となることを見出した。またこの方法においては、真空成膜法を用いないので、透明導電膜の作製におけるランニングコストの低減が図ることができることも見出した。また、本発明者らは湿式塗工法で使用する塗布型材料はその配合割合等を調整することで、光電変換層と透明導電膜との屈折率差に関係する透明導電膜の屈折率などの光学特性を容易に調節することができるメリットがあり、光電変換層間の光反射特性を最適化することで、真空成膜法での作製では達成できなかった多接合型太陽電池の性能向上が実現可能であることを見出した。

また、導電性微粒子層とバインダ層の２層構造とした場合には、単一の透明導電膜に比べ、下地であるアモルファスシリコン層との密着性に優れ、更に、導電性微粒子層をバインダ層で含浸した状態とすることで、膜の経時変化が少ないことを見出した。

[0010] 本発明の太陽電池用透明導電膜は、第１の観点において、多接合型太陽電池の光電変換層間に設けられる太陽電池用透明導電膜であって、当該導電膜が、導電性微粒子を含む分散液（以下、導電性微粒子分散液という）を湿式塗工法を用いて塗布し形成された微粒子の塗膜上に、バインダを含む分散液（以下、バインダ分散液という。）を湿式塗工法を用いて含浸し焼成することにより、微粒子層がバインダ層で含浸された状態で形成され、又は、当該

導電膜が、導電性微粒子及びバインダを含む透明導電膜用組成物を湿式塗工法を用いて塗布して得られた塗膜を焼成することにより形成され、当該導電膜を構成する母材中には導電性成分が5～95質量%の範囲内で存在し、導電膜の厚さが5～200nmの範囲内であることを特徴とする。

本発明の太陽電池用透明導電膜は、第2の観点において、前記バインダを含む分散液、及び前記透明導電膜用組成物中のバインダが、100～400℃の範囲内での加熱又は紫外線照射によって硬化することを特徴とする。

[0011] 本発明の太陽電池用透明導電膜は、第3の観点において、前記バインダが、アクリル樹脂、アクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリルウレタン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、エポキシ樹脂、塩化ビニル樹脂、シロキサンポリマ又は金属アルコキシドの加水分解体（ゾルゲルを含む）のいずれか1種以上を含むことを特徴とする。

本発明の太陽電池用透明導電膜は、第4の観点において、前記透明導電膜用組成物が、シランカップリング剤、アルミカップリング剤及びチタンカップリング剤からなる群より選ばれた1種又は2種以上を含むことを特徴とする。

本発明の太陽電池用透明導電膜は、第5の観点において、前記導電性微粒子が、Zn, In, Sn, Sb, Si, Al, Ga, Co, Mg, Ca, Sr, Ba, Ce, Ti, Y及びZrからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素の酸化物、水酸化物若しくは複合化合物、又はこれら2種以上の混合物から構成された第1微粒子であることを特徴とする。

本発明の太陽電池用透明導電膜は、第6の観点において、前記導電性微粒子が、C, Si, Cu, Ni, Ag, Pd, Pt, Au, Ru, Rh及びIrからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素を含有する混合合金からなるナノ粒子から構成された第2微粒子であることを特徴とする。

[0012] 本発明の太陽電池用透明導電膜は、第7の観点において、前記導電性微粒子

子が、第1微粒子と第2微粒子の双方を混合させたものであることを特徴とする。

本発明の太陽電池用透明導電膜は、第8の観点において、前記湿式塗工法が、スプレーコーティング法、ディスペンサコーティング法、スピンコーティング法、ナイフコーティング法、スリットコーティング法、インクジェットコーティング法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法又はダイコーティング法のいずれかの方法であることを特徴とする。

[0013] 本発明の太陽電池用透明導電膜は、第9の観点において、前記の形成された透明導電膜の屈折率が1.1～2.0であることを特徴とする。

本発明の多接合型太陽電池は、本発明の太陽電池用透明導電膜が光電変換層間に設けられたことを特徴とする。

[0014] 本発明の透明導電膜用組成物は、

Zn, In, Sn, Sb, Si, Al, Ga, Co, Mg, Ca, Sr, Ba, Ce, Ti, Y及びZrからなる群より選ばれた1種又は2種以上元素の酸化物、水酸化物若しくは複合化合物、又はこれら2種以上の混合物から構成された第1微粒子、及び/又は

C, Si, Cu, Ni, Ag, Pd, Pt, Au, Ru, Rh及びIrからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素を含有する混合合金からなるナノ粒子から構成された第2微粒子
からなる導電性微粒子；

アクリル樹脂、アクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリルウレタン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、エポキシ樹脂、塩化ビニル樹脂、シロキサンポリマ又は金属アルコキシドの加水分解体（ゾルゲルを含む）のいずれか1種以上であり、100～400℃の範囲内での加熱又は紫外線照射によって硬化するバインダ；並びに

分散媒；

を含むことを特徴とする。

発明の効果

[0015] 本発明は、透明導電膜の作製において、塗布型材料を使用した湿式塗工法によって、多接合型太陽電池に使用する際に求められる、良好な光透過性、高い電気伝導性、低屈折率などの各要件を満たす透明導電膜の作製が可能である。更に、真空成膜法を用いない手法として、透明導電膜の作製におけるランニングコストの低減を図ることができるという利点がある。

また、本発明は、光電変換層と透明導電膜との屈折率差に関係する透明導電膜の屈折率などの光学特性を容易に調整できるので、光電変換層間の光反射特性の最適化が図れるという別の利点がある。更に、本発明の透明導電膜は、導電性微粒子層とバインダ層の2層から構成されているため、単一の透明導電膜に比べ、下地であるアモルファスシリコン層との密着性に優れ、また、経時変化が少ないという利点をも併せ持つ。

図面の簡単な説明

[0016] [図1] 多接合型太陽電池の概略図である。

[図2] 焼成前の透明導電塗膜の断面を模式的に表した図である。

発明を実施するための形態

[0017] 次に本発明を実施するための形態を図面に基づいて説明する。

本発明の太陽電池用透明導電膜は、多接合型太陽電池の光電変換層間に設けられる。多接合型太陽電池は、図1に示すように、透明な基板11上に表面側電極層12が形成され、この電極層12上に第1の光電変換層としてアモルファスシリコン層13が形成される。そして、アモルファスシリコン層13の上に透明導電膜14が形成され、この透明導電膜14の上に、第2の光電変換層として微結晶シリコン層15が形成されて透明導電膜14が2つの光電変換層13、15に挟まれた構造となる。更に、微結晶シリコン層15の上に、裏面側電極層16が形成されている。

[0018] 本発明の透明導電膜14は、導電性微粒子分散液を湿式塗工法を用いて塗布して微粒子の塗膜を形成し、この塗膜上にバインダ分散液を湿式塗工法を

用いて含浸し焼成することにより、又は導電性微粒子及びバインダを含む透明導電膜用組成物を湿式塗工法を用いて塗布して得られた塗膜を焼成することにより形成される。そして、透明導電膜を構成する母材中には導電性成分が5～95質量%の範囲内で存在し、導電膜の厚さが5～200nmの範囲内であることを特徴とする。ここで、導電性成分は、導電性微粒子分散液中に含まれる導電性微粒子が焼成されてその形態が変化したものであり、母材は、バインダ分散液、又は透明導電膜用組成物に含まれるバインダの焼成後の残存成分を主成分として構成されたものである。

[0019] 透明導電膜14がスパッタ法等の真空成膜法により形成される場合、膜の屈折率は、ターゲット材料の材質によって決まるため、太陽電池の光電変換層間に設けられる中間膜として好適な屈折率が得られ難く、高い屈折率となる傾向がある。一方、湿式塗工法を用いて形成される透明導電膜の場合、一般に導電性微粒子及びバインダと他の成分との混合物である透明導電膜用組成物を塗布、焼成することにより形成されるため、湿式塗工法を用いて形成される膜は組成物の成分調整により所望の低い屈折率が得られる。本発明の透明導電膜4は、上記のように焼成により形成され、この透明導電膜14には導電性成分だけではなく、母材を存在させることによって、スパッタ法等の真空成膜法を用いた手法で作製された膜に比べて光の屈折率を低くすることができる。以上のことから、ランニングコストの低減を図ることが可能となるという利点がある。更に、塗布型材料を使用することで、光電変換層と透明導電膜との屈折率差に関係する透明導電膜の屈折率などの光学特性を容易に調整できるという別の利点も有する。

[0020] 湿式塗工法を用いて形成される透明導電膜には、例えば、導電性微粒子とバインダ成分とを一緒に含有させて調製した組成物を塗布し、その後焼成して形成した単一の透明導電膜が挙げられる。このような単一の透明導電膜でも、膜中に導電性成分だけでなく、母材が存在した構成となるため、スパッタ法等の真空成膜法を用いた手法で作製された膜に比べて光の屈折率を低くすることができる。

- [0021] 一方、本発明の透明導電膜 1 4 は、先ず、光電変換層であるアモルファスシリコン層 1 3 上にバインダ成分を含まない導電性微粒子分散液を塗布して塗膜を形成し、この導電性微粒子層上に導電性微粒子を含まないバインダ分散液を塗布し、その後所定の温度で焼成されて形成されたものである。即ち、本発明の透明導電膜 1 4 は、図 1 に示すように、上層に、導電性微粒子を含まないバインダ層 1 4 b が形成される。また、アモルファスシリコン層 1 3 との界面付近の下層には、その表面の一部又は全部がバインダ層 1 4 b で覆われ、バインダ分散液の塗布によりその一部が含浸した導電性微粒子層 1 4 a で構成されたものである。この導電性微粒子層 1 4 a は、焼成により粒子の一部が焼結し、高い導電性を確保する。
- [0022] 本発明の透明導電膜 1 4 は、上記のように構成されることから、導電性微粒子とバインダ成分とを一緒に含有する組成物により形成された単一の透明導電膜が有する利点を備えるだけでなく、この単一の透明導電膜に比べ、下地であるアモルファスシリコン層との密着性に優れ、また、導電性微粒子層 1 4 a の表面の一部又は全部がバインダ層 1 4 b で覆われた状態で形成されるため、経時変化が少ないという利点をも併せ持つ。
- [0023] 母材中の導電性成分の割合を上記範囲内に規定したのは、下限値未満では十分な導電性が得られず、上限値を越えると上層及び下層で接する光電変換層との密着性が十分に得られないためである。また、上記範囲内から外れると所望の屈折率に調節することが難しいためである。母材中の導電性成分の好ましい割合は 5 ～ 95 質量%であり、より好ましくは 30 ～ 85 質量%である。
- [0024] ここで、膜の厚さを上記範囲内としたのは、膜の厚さも、屈折率を調節することができる要素の一つであり、微結晶シリコン層との屈折率差を大きくすることができるためである。好ましい膜の厚さは 20 ～ 100 nm である。ここでいう透明導電膜 1 4 の厚さは、導電性微粒子層 1 4 a の厚さとバインダ層 1 4 b の厚さを合わせた合計の厚さである。
- [0025] 本発明における透明導電膜 1 4 の屈折率は 1.1 ～ 2.0 に調節すること

が好ましい。上記範囲内であれば、微結晶シリコン層との屈折率差を大きくすることができ、短波長光のみを選択的にかつ効率的に反射させることができ、かつ長波長光の通過を良好にすることができる。このうち特に好ましい屈折率は1.3～1.8である。

[0026] 本発明に係る透明導電膜の形成に用いられる透明導電膜用組成物は、導電性微粒子及びバインダを含み、この導電性微粒子及びバインダが分散媒に分散した組成物とすることができ、また、導電性微粒子層14aを形成する導電性微粒子分散液と、バインダ層14bを形成するバインダ分散液の2液からなるものとすることもできる。

[0027] 導電性微粒子層14aを形成する導電性微粒子分散液は、導電性微粒子及びその他必要な成分が分散媒に分散した組成物である。そしてバインダ層14bを形成するバインダ分散液は、バインダ成分及びその他必要な成分が分散媒に分散した組成物である。

[0028] 導電性微粒子分散液に使用される導電性微粒子としては、その種類は特に制限されないが、例としては、Zn, In, Sn, Sb, Si, Al, Ga, Co, Mg, Ca, Sr, Ba, Ce, Ti, Y及びZrからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素の酸化物、水酸化物若しくは複合化合物、又はこれら2種以上の混合物から構成された第1微粒子を使用することができる。このうち、酸化錫粉末や酸化亜鉛粉末、それらに1種又は2種以上の金属をドーピングした化合物を使用することが好適である。例えば、ITO粉末（Indium doped Tin Oxide）やZnO粉末、ATO粉末（Antimony doped Tin Oxide）、AZO粉末（Aluminum doped Zinc Oxide）、IZO粉末（Indium doped Zinc Oxide）、TZO粉末（Tantalum doped Zinc Oxide）等が挙げられる。

[0029] また、当該導電性微粒子は、C, Si, Cu, Ni, Ag, Pd, Pt, Au, Ru, Rh及びIrからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素を含有する混合合金からなるナノ粒子から構成された第2微粒子を使用しても良い。

- [0030] 更に、当該導電性微粒子は、第1微粒子と第2微粒子の双方を所望の割合で混合させたものを使用しても良い。
- [0031] また、導電性微粒子分散液に含まれる固形分中に占める導電性微粒子の含有割合は、50～90質量%の範囲内であることが好ましい。導電性微粒子の含有割合を上記範囲内としたのは、下限値未満では形成する導電性微粒子層の導電性が低下するためであり、上限値を越えると形成する導電性微粒子層の密着性が低下するためである。このうち、70～90質量%の範囲内であることが特に好ましい。また、導電性微粒子の平均粒径は、分散媒中で安定性を保つため、10～100nmの範囲内であることが好ましく、このうち、20～60nmの範囲内であることが特に好ましい。
- [0032] 導電性微粒子は、目的とする多接合型太陽電池の構成や光電変換層と透明導電膜との屈折率差などの諸条件によって、使用する種類や割合が適宜選択される。
- [0033] 透明導電膜用組成物、及びバインダ分散液に含まれるバインダとしては、100～400℃の範囲内での加熱又は紫外線照射によって硬化するものが使用される。硬化する加熱温度が上記範囲内であれば、塗膜を焼成して形成された透明導電膜中にこのバインダを起因とした成分が残存して母材の主成分を構成することができる。
- [0034] バインダの具体的な種類としては、アクリル樹脂、アクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリルウレタン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、エポキシ樹脂、塩化ビニル樹脂、アルコキシシランを加水分解したシロキサンポリマ、金属アルコキシドの加水分解体（ゾルゲルを含む）のうち、上記条件を満たした、1種又は2種以上を組み合わせたバインダを使用することができる。
- [0035] 上記種類のバインダを添加することで、低温での低いヘイズ率及び体積抵抗率の透明導電膜の形成を可能とし、透明導電膜の抵抗率を低くすることが

でき、更に、形成する透明導電膜の屈折率を調節することができる。

[0036] これらバインダの含有割合は、透明導電膜用組成物、又はバインダ分散液中の固形分に占める割合として5～50質量%の範囲内が好ましい。バインダの含有割合を上記範囲内としたのは、下限値未満では形成する透明導電膜の導電性が低下するためであり、上限値を越えると形成する透明導電膜の密着性が低下するためである。このうち、10～30質量%の範囲内が特に好ましい。

[0037] 導電性微粒子分散液、及びバインダ分散液に使用される分散媒の種類は特に制限はされないが、例としては、水の他に、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ヘキサノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン等のケトン類、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、エチレングリコールなどのグリコール類、エチルセロソルブなどのグリコールエーテル類などが挙げられる。また、これらの分散媒を2種類以上混合して使用することもできる。

[0038] 導電性微粒子分散液における分散媒の含有割合は良好な成膜性を得るために、80～99質量%の範囲内であることが好ましい。一方、バインダ分散液中の分散場の含有割合は、均一な膜を形成するために、50～99.9質量%の範囲内であることが好ましい。

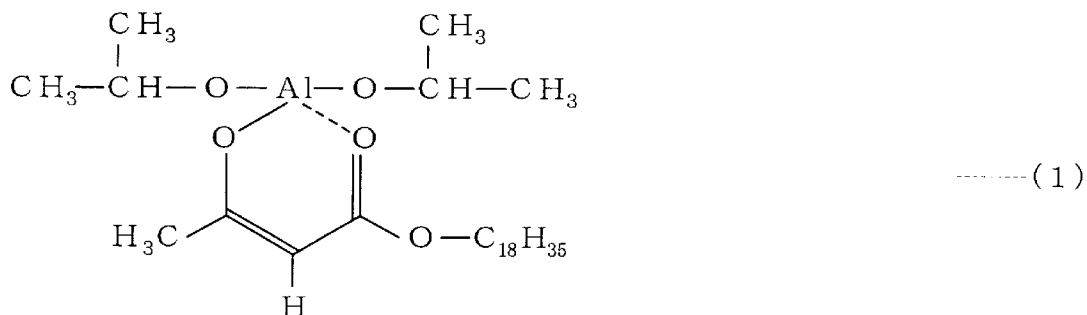
[0039] 導電性微粒子分散液には、使用する他の成分に応じてカップリング剤を加えるのが好ましい。それは、導電性微粒子とバインダの結合性や、この導電性微粒子分散液により形成される導電性微粒子層と光電変換層との密着性向上のためである。カップリング剤としては、シランカップリング剤、アルミカップリング剤及びチタンカップリング剤などが挙げられ、これらを1種又は2種以上使用してもよい。

[0040] 使用可能なシランカップリング剤としては、ビニルトリエトキシシラン、

γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

[0041] また、使用可能なアルミカップリング剤としては、次の式（１）で示されるアセトアルコキシ基を含有するアルミカップリング剤が挙げられる。

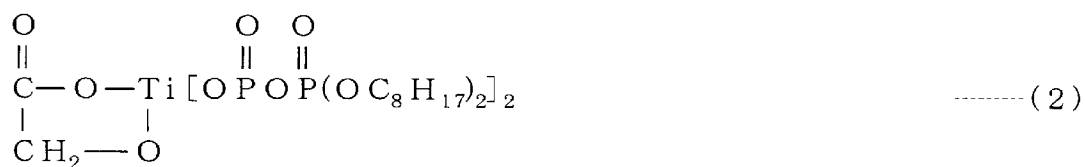
[0042] [化1]



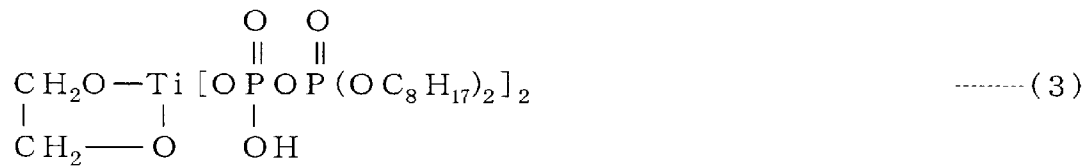
[0043] また、使用可能なチタンカップリング剤としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、テトラ（２，２-ジアリルオキシメチルー１-ブチル）ビス（ジトリデシル）ホスファイトチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート、トリス（ジオクチルパイロホスフェート）エチレンチタネートなどが挙げられる。

[0044] チタンカップリング剤が加水分解性（例、テトラアルコキシチタン類）の場合には、加水分解・縮合生成物として使用することもできる。このうち、好ましい有機チタン化合物は、テトラアルコキシチタン類、及び次の構造式（２）～式（８）で示されるチタンカップリング剤である。

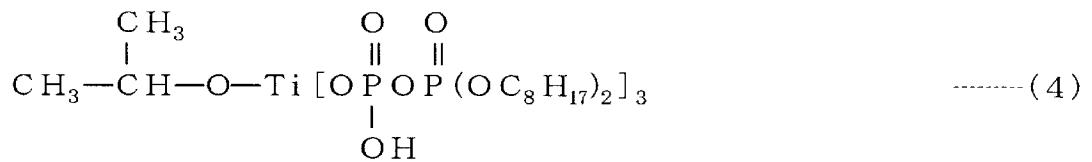
[0045] [化2]



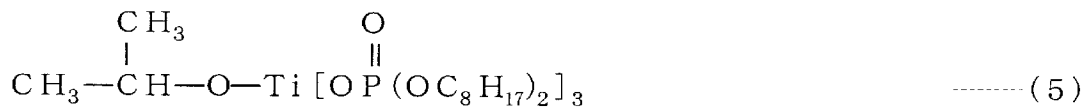
[0046] [化3]



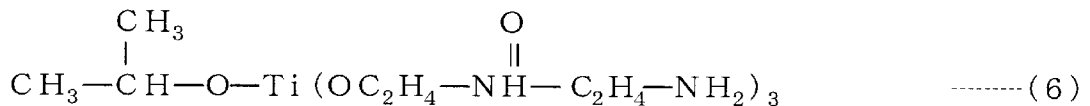
[0047] [化4]



[0048] [化5]



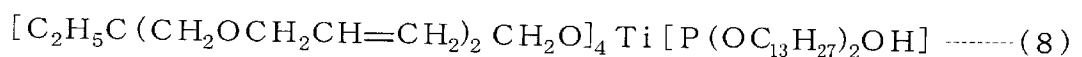
[0049] [化6]



[0050] [化7]



[0051] [化8]



[0052] カップリング剤の含有割合は、導電性微粒子分散液に占める固形分の割合として、0.2～5質量%の範囲内が好ましい。下限値未満では、カップリング剤の十分な添加効果が得られず、上限値を越えると、微粒子同士の結合性をカップリング剤が阻害することによる導電性の低下を招くからである。このうち0.5～2質量%の範囲内が特に好ましい。

[0053] また、本発明の透明導電膜用組成物、及びバインダ分散液には、使用する成分に応じて、界面活性剤やpH調整剤などの任意添加成分を更に含有させることができる。係る添加成分としては、界面活性剤（カチオン系、アニオン系、ノニオン系）、pH調整剤（有機酸又は無機酸、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、オクチル酸、塩酸、硝酸、過塩素酸等、或いはアミン）などがある。

[0054] 界面活性剤を含有させる場合の含有割合は導電性粉末に対して0.5～2.0質量%が好ましく、pH調整剤を含有させる場合の含有割合は導電性粉末に対して0.5～2.0質量%が好ましい。

[0055] 導電性微粒子分散液は、導電性微粒子と分散媒とを所望の割合で混合し、また、必要に応じて上述のカップリング剤やその他任意添加成分を加えて混合し、続いて、ビーズミル等を用いて、混合物中の微粒子を均一に分散させることにより調製される。

[0056] 次に本発明の多接合型太陽電池の製造方法を説明する。

先ず、図1に示すように、透明基板11を用意し、この基板上に表面電極層12を形成する。使用可能な透明基板11としてはガラス基板やアクリル樹脂、ポリカーボネートが挙げられる。形成する表面電極層12には、ITOや SnO_2 、 ZnO 、AZO等の透明で導電性を有する物質が使用される。なお、表面電極層12の形成方法は特に制限されず、従来から知られている方法で形成してよい。なお、表層に透明で導電性を有する膜が形成されたガラス基板11は市販されているので、そのような市販品を用いてもよい。

[0057] 次に、表面電極層12が形成された透明基板11上にアモルファスシリコン層13を形成する。このアモルファスシリコン層13の形成方法は特に制限されず、従来から知られているプラズマCVD法などの方法で形成してよい。

[0058] 次に、図2に示すように、アモルファスシリコン層13が設けられた基板上に、前述した導電性微粒子分散液を湿式塗工法により塗布して導電性微粒子の塗膜24aを形成する。この塗膜24aは、温度20～120℃、好ま

しくは25～60℃で1～30分間、好ましくは2～10分間乾燥させる。

[0059] 次に、導電性微粒子の塗膜24a上に、上記バインダ分散液を湿式塗工法により含浸させ、導電性微粒子の塗膜24aの表面の一部又は全部をバインダ分散液の塗膜24bで覆うように塗布する。また、ここでの塗布は、塗布するバインダ分散液中のバインダ成分の質量が、塗布した導電性微粒子の塗膜中に含まれる導電性微粒子の総質量に対し、0.5～1.0の質量比（塗布するバインダ分散液中のバインダ成分の質量／導電性微粒子の質量）となるように塗布することが好ましい。下限値未満では十分な密着性が得られ難く、上限値を越えると表面抵抗が増大し易い。このうち質量比は0.5～3が特に好ましい。この塗膜24bは、温度20～120℃、好ましくは25～60℃で1～30分間、好ましくは2～10分間乾燥させる。上記導電性微粒子分散液及びバインダ分散液の塗布は、焼成後に形成される透明導電膜の厚さが5～200nm、好ましくは20～100nmの厚さとなるように塗布する。ここで、焼成後の透明導電膜の厚さが5～200nmとなるように導電性微粒子分散液及びバインダ分散液を塗布する理由は、下限値未満では均一な膜の形成が困難になり、上限値を越えると材料の使用量が必要以上に多くなって材料が無駄になるからである。このように、導電性微粒子の塗膜24a及びバインダ分散液の塗膜24aからなる透明導電塗膜24を形成する。

[0060] 或いは、アモルファスシリコン層13が設けられた基材上に、前述した透明導電膜用組成物を湿式塗工法により塗布する。ここでの塗布は焼成後の厚さが5～200nm、好ましくは20～100nmの厚さとなるようにする。続いて、この塗膜は温度20～120℃、好ましくは25～60℃で1～30分間、好ましくは2～10分間乾燥される。このようにして透明導電塗膜を形成する。

[0061] 上記湿式塗工法は、スプレーコーティング法、ディスペンサコーティング法、スピンコーティング法、ナイフコーティング法、スリットコーティング法、インクジェットコーティング法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、

オフセット印刷法又はダイコーティング法のいずれかであることが特に好ましいが、これに限られるものではなく、あらゆる方法を利用できる。

[0062] スプレーコーティング法は分散体を圧縮エアにより霧状にして基材に塗布したり、或いは分散体自体を加圧し霧状にして基材に塗布する方法であり、ディスペンサコーティング法は例えば分散体を注射器に入れこの注射器のピストンを押すことにより注射器先端の微細ノズルから分散体を吐出させて基材に塗布する方法である。スピコーティング法は分散体を回転している基材上に滴下し、この滴下した分散体をその遠心力により基材周縁に拡げる方法であり、ナイフコーティング法はナイフの先端と所定の隙間をあけた基材を水平方向に移動可能に設け、このナイフより上流側の基材上に分散体を供給して基材を下流側に向って水平移動させる方法である。スリットコーティング法は分散体を狭いスリットから流出させて基材上に塗布する方法であり、インクジェットコーティング法は市販のインクジェットプリンタのインクカートリッジに分散体を充填し、基材上にインクジェット印刷する方法である。スクリーン印刷法は、パターン指示材として紗を用い、その上に作られた版画像を通して分散体を基材に転移させる方法である。オフセット印刷法は、版に付けた分散体を直接基材に付着させず、版から一度ゴムシートに転写させ、ゴムシートから改めて基材に転移させる、インクの撥水性を利用した印刷方法である。ダイコーティング法は、ダイ内に供給された分散体をマニホールドで分配させてスリットより薄膜上に押し出し、走行する基材の表面を塗工する方法である。ダイコーティング法には、スロットコート方式やスライドコート方式、カーテンコート方式がある。

[0063] 次に、透明導電塗膜 24 を有する基材を大気中若しくは窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気中で 130～400℃、好ましくは 150～350℃の温度に、5～60分間、好ましくは 15～40分間保持して焼成する。これにより、図 2 に示す透明導電塗膜 24 は焼き固められ、図 1 に示すように、アモルファスシリコン層 13 の上に透明導電膜 14 が形成される。この場合、透明導電膜 14 は、導電性微粒子層 14a がバインダ層 14b で含浸さ

れた状態で形成される。

[0064] 焼成温度を130～400℃の範囲としたのは、130℃未満では、透明導電膜の表面抵抗値が高くなりすぎる不具合が生じるからである。また、400℃を越えると、低温プロセスという生産上のメリットを生かせない、即ち製造コストが増大し生産性が低下してしまうからである。また、特にアモルファスシリコン、微結晶シリコン、或いはこれらを用いたハイブリッド型シリコン太陽電池は比較的熱に弱く、焼成工程によって変換効率が低下するからである。

[0065] 更に、塗膜を有する基材の焼成時間を上記範囲内としたのは、下限値未満では微粒子の焼結が不十分であるため十分な導電性が得られない不具合を生じ、上限値を越えるとアモルファスシリコン層が過度の加熱による発電性能の低下が生じるからである。

[0066] 以上により、本発明の透明導電膜14を形成することができる。このように塗布型材料（透明導電膜用組成物：導電性微粒子分散液及びバインダ分散液）を使用して、微粒子とバインダが複合した成分を主成分とする塗膜を形成し、この塗膜を焼成することによる湿式塗工法によって、多接合型太陽電池に使用する際に求められる、良好な光透過性、高い電気伝導性、低屈折率などの各要件を満たす透明導電膜の作製が可能であり、真空成膜法を用いない手法として、透明導電膜の作製におけるランニングコストの低減を図ることができる。

[0067] また、湿式塗工法で使用する塗布型材料（透明導電膜用組成物）は、その配合割合等を調整することで、光電変換層と透明導電膜との屈折率差に関係する透明導電膜の屈折率などの光学特性を容易に調節することができるメリットがあり、光電変換層間の光反射特性を最適化することで、真空成膜法での作製では達成できなかった多接合型太陽電池の性能向上が実現可能である。

[0068] 次に、透明導電膜14の上に微結晶シリコン層15を形成する。この微結晶シリコン層15の形成方法は特に制限されず、従来から知られているプラ

ズマCVD法などの方法で形成してよい。

[0069] 最後に、微結晶シリコン層15の上に裏面側電極層16を形成することにより、多接合型太陽電池10が得られる。この多接合型薄膜太陽電池10では透明基板11が受光面となる。

[0070] 次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

実施例 1

[0071] 先ず、透明基板11には10cm角のガラスを用意し、表面側電極層12として SnO_2 を用いた。この際の表面側電極層12の膜厚は800nm、シート抵抗は $10\Omega/\square$ 、ヘイズ率は15~20%とした。次いで、表面側電極層12の上から、プラズマCVD法を用いてアモルファスシリコン層13を300nmの厚さで成膜した。

次に、導電性微粒子分散液及びバインダ分散液からなる透明導電膜用組成物を以下のように調製した。

表1に示すように、導電性微粒子として原子比で $\text{Sn}/(\text{Sn} + \text{In}) = 0.1$ 、粒子径 $0.03\mu\text{m}$ のITO粉末を1.0質量部、カップリング剤として上記式(3)に示される有機チタンカップリング剤を0.01質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした。

なお、上記導電性微粒子の平均粒子径の測定方法については、以下の通り個数平均より算出した。先ず、対象微粒子の電子顕微鏡写真を撮影した。撮影に使用する電子顕微鏡については、粒子径の大きさ、粉末の種類によって、適宜SEMやTEMを使い分けた。次に、得られた電子顕微鏡写真から、1000個程度の各粒子の直径を測定し、頻度分布のデータを得た。そして、累積頻度が50% (D50) の数値を平均粒子径とした。

この混合物をダイノミル(横型ビーズミル)により、0.3mm径のジルコニアビーズを使用して、2時間稼働させて、混合物中の微粒子を分散させることにより、導電性微粒子分散液を得た。

また、バインダとしてエチルシリケートを加水分解したシロキサンポリマ

を 1.0 質量部用意し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を 100 質量部としバインダ分散液を得た。

[0072] 続いて、アモルファスシリコン層 13 の上に、得られた導電性微粒子分散液をスピコーティング法により微粒子層の膜厚が 80 nm となるように塗工した後、温度 50℃で 5 分間乾燥して導電性微粒子の塗膜を形成した。

次に、この導電性微粒子の塗膜上に、得られたバインダ分散液をスピコーティング法により焼成後の膜厚が 90 nm となるように含浸させ、温度 50℃で 5 分間乾燥して透明導電塗膜を形成した。透明導電塗膜形成後の微粒子層の膜厚について、断面を SEM により撮影した写真により測定した。バインダ分散液は、バインダ分散液中のバインダ成分の質量が、塗布した導電性微粒子の塗膜中に含まれる微粒子の総質量に対し、次の表 1 に示す質量比（塗布するバインダ分散液中のバインダ成分の質量／導電性微粒子＋カップリング剤の質量）となるように塗布した。

更に、透明導電塗膜を 200℃で 30 分で焼き付けることにより、透明導電膜 14 を成膜した。また、焼成して得られた透明導電膜の膜厚は、断面を SEM により撮影した写真により測定した。焼成して得られた透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が 1／1 であった。なお、焼付け時の温度については、10 cm 角のガラス板の角の 4 点の温度を測定し、平均値が設定温度の ±5℃に入る条件とした。

[0073] 続いて、透明導電膜 14 の上に、プラズマ CVD 法を用いて微結晶シリコン層 15 を 1.7 μm の厚さで成膜し、更に裏面側電極層 16 として、ZnO 膜を 80 nm、Ag 膜を 300 nm の厚さでそれぞれスパッタ法により成膜した。

[0074] このように作製された多接合型薄膜シリコン太陽電池に入射光として AM 1.5 の光を 100 mW/cm² の光照度で照射し、そのときの短絡電流密度と変換効率を測定した。なお、短絡電流密度と変換効率の値については、実施例 1 の値を 1.0 とし、以下の実施例 2～50 及び比較例 1～比較例 5 の短絡電流密度と変換効率の値を、この実施例 1 の値に対する相対値で表した

。また、分光エリプソメーター（J. A. Woollam Japan社製；M-2000D1）を用い、同装置付属の解析ソフトウェア「WVASE32」を使用し、あらかじめSEM断面で観察した膜厚を入力することにより、多接合型薄膜シリコン太陽電池の透明導電膜14の600nm波長における屈折率を測定した。その結果を次の表4に示す。

実施例 2

[0075] 表1に示すように、導電性微粒子として原子比で $Sb/(Sb+In)=0.05$ 、粒子径 $0.02\mu m$ のITO粉末を0.5質量部、カップリング剤として上記式(3)に示されるチタン系カップリング剤を0.01質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてシロキサンポリマを0.2質量部用意し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部としたバインダ分散液を用い、導電性微粒子分散液をスピンコーティング法により微粒子層の膜厚が20nmとなるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をスピンコーティング法により焼成後の膜厚が20nmとなるように含浸させた以外は、実施例1と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子/バインダ比が5/2であった。その結果を次の表4に示す。

実施例 3

[0076] 表1に示すように、導電性微粒子として原子比で $P/(P+Sn)=0.1$ 、粒子径 $0.02\mu m$ のPTO（Pドーピング SnO_2 ）粉末を1.0質量部、カップリング剤として上記式(2)に示されるチタン系カップリング剤を0.02質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした導電性微粒子分散液を用い、導電性微粒子分散液をスピンコーティング法により微粒子層の膜厚が70nmとなるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をスピンコーティング法により焼成後の膜厚が70nmとなるように含浸させた以

外は、実施例 1 と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例 1 と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が 1／1 であった。その結果を次の表 4 に示す。

実施例 4

[0077] 表 1 に示すように、導電性微粒子として原子比で $Sb / (Sb + Sn) = 0.1$ 、粒子径 $0.03 \mu m$ の ATO 粉末を 1.5 質量部、カップリング剤として上記式 (1) に示されるアルミ系カップリング剤を 0.02 質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を 100 質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてシロキサンポリマを 1.2 質量部用意し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を 100 質量部としたバインダ分散液を用い、導電性微粒子分散液をスピンコーティング法により微粒子層の膜厚が $120 nm$ となるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をスピンコーティング法により焼成後の膜厚が $120 nm$ となるように含浸させた以外は実施例 1 と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例 1 と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が $15 / 12$ であった。その結果を次の表 4 に示す。

実施例 5

[0078] 表 1 に示すように、導電性微粒子として粒子径 $0.03 \mu m$ の ZnO 粉末を 1.2 質量部、カップリング剤としてビニルトリエトキシシランを 0.03 質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を 100 質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてアクリル樹脂を 0.5 質量部用意し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を 100 質量部としたバインダ分散液を用い、導電性微粒子分散液をスピンコーティング法により微粒子層の膜厚が $80 nm$ となるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をスピンコー

ティング法により焼成後の膜厚が80nmとなるように含浸させた以外は、実施例1と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が3／5であった。その結果を次の表4に示す。

実施例 6

[0079] 表1に示すように、導電性微粒子として原子比で $Al / (Al + Zn) = 0.1$ 、粒子径 $0.03 \mu m$ のAZO粉末を0.8質量部、カップリング剤として上記式(4)に示されるチタン系カップリング剤を0.01質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてセルロース樹脂を0.8質量部用意し、更に分散媒として酢酸ブチルカルビトールを加えることで全体を100質量部としたバインダ分散液を用い、導電性微粒子分散液をスピンコーティング法により微粒子層の膜厚が60nmとなるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をスピンコーティング法により焼成後の膜厚が80nmとなるように含浸させた以外は、実施例1と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が12／3であった。その結果を次の表4に示す。

実施例 7

[0080] 表1に示すように、導電性微粒子として原子比で $Sn / (Sn + In) = 0.05$ 、粒子径 $0.02 \mu m$ のITO粉末を1.5質量部、カップリング剤として γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを0.01質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてエポキシ樹脂を0.9質量部用意し、更に分散媒としてトルエンを加えることで全体を100質量部としたバインダ分散液を用い、導電性微粒子分散液をスピンコーティング法に

より微粒子層の膜厚が100nmとなるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をスピコーティング法により焼成後の膜厚が100nmとなるように含浸させた以外は、実施例1と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が15／9であった。その結果を次の表4に示す。

実施例 8

[0081] 表1に示すように、導電性微粒子として原子比でSb／(Sb+S_n)=0.05、粒子径0.02μmのATO粉末を1.2質量部、カップリング剤として上記式(5)に示されるチタン系カップリング剤を0.02質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてポリエステル樹脂を1.0質量部用意し、更に分散媒としてキシレンを加えることで全体を100質量部としたバインダ分散液を用い、導電性微粒子分散液をスピコーティング法により微粒子層の膜厚が80nmとなるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をスピコーティング法により焼成後の膜厚が80nmとなるように含浸させた以外は、実施例1と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が12／10であった。その結果を次の表4に示す。

実施例 9

[0082] 表1に示すように、導電性微粒子として原子比でP／(P+S_n)=0.05、粒子径0.03μmのPTO(PドープSnO₂)粉末を2.0質量部、カップリング剤としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを0.05質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてアクリルウレタン樹脂を1.1質量部用意し、更に分散媒としてイソホロンを加えることで全体を100質量部としたバインダ分散液を用い、導電性微粒子分散液を

スピンコーティング法により微粒子層の膜厚が140 nmとなるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をスピンコーティング法により焼成後の膜厚が140 nmとなるように含浸させた以外は、実施例1と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が20／11であった。その結果を次の表4に示す。

実施例 10

[0083] 表1に示すように、導電性微粒子として粒子径0.03 μm のMgO粉末を0.8質量部、カップリング剤として上記式(4)に示されるチタン系カップリング剤を0.02質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした透明導電膜用組成物を用い、バインダとしてポリスチレン樹脂を1.0質量部用意し、更に分散媒としてシクロヘキサノンを加えることで全体を100質量部としたバインダ分散液を用い、導電性微粒子分散液をスピンコーティング法により微粒子層の膜厚が70 nmとなるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をスピンコーティング法により焼成後の膜厚が100 nmとなるように含浸させた以外は、実施例1と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が8／10であった。その結果を次の表4に示す。

実施例 11

[0084] 表1に示すように、導電性微粒子として粒子径0.02 μm のTiO₂粉末を2.0質量部、カップリング剤として上記式(6)に示されるチタン系カップリング剤を0.02質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてポリ酢酸ビニル樹脂を1.5質量部用意し、更に分散媒としてトルエンを加えることで全体を100質量部としたバインダ分散液を用い、導電性微

粒子分散液をスピコーティング法により微粒子層の膜厚が120nmとなるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をスピコーティング法により焼成後の膜厚が120nmとなるように含浸させた以外は、実施例1と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が20／15であった。その結果を次の表4に示す。

実施例 12

[0085] 表1に示すように、導電性微粒子として粒子径0.03 μ mのAg粉末を1.0質量部、カップリング剤として上記式(7)に示されるチタン系カップリング剤を0.01質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてポリビニルアルコール樹脂を1.0質量部用意し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部としたバインダ分散液を用い、導電性微粒子分散液をスピコーティング法により微粒子層の膜厚が70nmとなるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をスピコーティング法により焼成後の膜厚が80nmとなるように含浸させた以外は、実施例1と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が1／1であった。その結果を次の表4に示す。

実施例 13

[0086] 表1に示すように、導電性微粒子としてAg／Pd=9／1、粒子径0.02 μ mのAg-Pd合金粉末を0.8質量部、カップリング剤として上記式(7)に示されるチタン系カップリング剤を0.01質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてシロキサンポリマを0.8質量部用意し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部としたバ

インダ分散液を用い、導電性微粒子分散液をスピコーティング法により微粒子層の膜厚が50nmとなるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をスピコーティング法により焼成後の膜厚が50nmとなるように含浸させた以外は、実施例1と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が8／8であった。その結果を次の表4に示す。

実施例 14

[0087] 表1に示すように、導電性微粒子として粒子径0.02 μ mのAu粉末を1.0質量部、カップリング剤として上記式(8)に示されるチタン系カップリング剤を0.01質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてポリアミド樹脂を1.2質量部用意し、更に分散媒としてキシレンを加えることで全体を100質量部としたバインダ分散液を用い、導電性微粒子分散液をスピコーティング法により微粒子層の膜厚が80nmとなるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をスピコーティング法により焼成後の膜厚が110nmとなるように含浸させた以外は、実施例1と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が10／12であった。その結果を次の表4に示す。

実施例 15

[0088] 表1に示すように、導電性微粒子として粒子径0.03 μ mのRu粉末を1.2質量部、カップリング剤として上記式(8)に示されるチタン系カップリング剤を0.03質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとして塩化ビニル樹脂を1.2質量部用意し、更に分散媒としてキシレンを加えることで全体を100質量部としたバインダ分散液を用い、導電性微粒子分

散液をスピコーティング法により微粒子層の膜厚が90 nmとなるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をスピコーティング法により焼成後の膜厚が100 nmとなるように含浸させた以外は、実施例1と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が12／12であった。その結果を次の表4に示す。

実施例 16

[0089] 表1に示すように、導電性微粒子として粒子径0.03 μm のRh粉末を1.0質量部、カップリング剤として上記式(8)に示されるチタン系カップリング剤を0.02質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてアクリレート樹脂を0.8質量部用意し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部としたバインダ分散液を用い、導電性微粒子分散液をスピコーティング法により微粒子層の膜厚が80 nmとなるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をスピコーティング法により焼成後の膜厚が80 nmとなるように含浸させた以外は、実施例1と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が10／8であった。その結果を次の表4に示す。

実施例 17

[0090] 表1に示すように、導電性微粒子として原子比でSb／(Sb + In) = 0.1、粒子径0.03 μm のITO粉末を1.0質量部、カップリング剤として上記式(3)に示されるチタン系カップリング剤を0.02質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてポリカーボネート樹脂を1.0質量部用意し、更に分散媒としてトルエンを加えることで全体を100質

量部としたバインダ分散液を用い、導電性微粒子分散液をスピンコーティング法により微粒子層の膜厚が80nmとなるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をスピンコーティング法により焼成後の膜厚が80nmとなるように含浸させた以外は実施例1と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が10／10であった。その結果を次の表4に示す。

実施例 18

- [0091] 表2に示すように、導電性微粒子として原子比で $P/(P+S_n)=0.1$ 、粒子径 $0.02\mu m$ のPTO(P ドープ SnO_2)粉末を1.0質量部、カップリング剤として上記式(3)に示されるチタン系カップリング剤を0.01質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてアルキッド樹脂を0.8質量部用意し、更に分散媒としてシクロヘキサノンを加えることで全体を100質量部としたバインダ分散液を用い、導電性微粒子分散液をスピンコーティング法により微粒子層の膜厚が80nmとなるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をスピンコーティング法により焼成後の膜厚が100nmとなるように含浸させた以外は実施例1と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が10／8であった。その結果を次の表4に示す。

実施例 19

- [0092] 表2に示すように、導電性微粒子として原子比で $Sb/(Sb+S_n)=0.1$ 、粒子径 $0.03\mu m$ のATO粉末を1.0質量部、カップリング剤として上記式(3)に示されるチタン系カップリング剤を0.02質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてポリウレタン繊維を1.2質

量部用意し、更に分散媒としてキシレンを加えることで全体を100質量部としたバインダ分散液を用い、導電性微粒子分散液をスピンコーティング法により微粒子層の膜厚が80nmとなるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をスピンコーティング法により焼成後の膜厚が80nmとなるように含浸させた以外は実施例1と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が10／12であった。その結果を次の表4に示す。

実施例 20

[0093] 表2に示すように、導電性微粒子として原子比で $Sb / (Sb + In) = 0.05$ 、粒子径 $0.02 \mu m$ のITO粉末を1.0質量部、カップリング剤として上記式(2)に示されるチタン系カップリング剤を0.01質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてポリアセタール樹脂を0.8質量部用意し、更に分散媒としてヘキサンを加えることで全体を100質量部としたバインダ分散液を用いた以外は実施例1と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が10／8であった。その結果を次の表4に示す。

実施例 21

[0094] 表2に示すように、導電性微粒子として原子比で $Sb / (Sb + Sn) = 0.05$ 、粒子径 $0.03 \mu m$ のATO粉末を1.0質量部、カップリング剤として上記式(2)に示されるチタン系カップリング剤を0.02質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてエチルセルローズ樹脂を1.0質量部用意し、更に分散媒としてヘキサンを加えることで全体を100質量部としたバインダ分散液を用い、導電性微粒子分散液をスピンコーティング法により微粒子層の膜厚が80nmとなるように塗工して導電性微粒子

の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をスピニング法により焼成後の膜厚が100nmとなるように含浸させた以外は実施例1と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が10／10であった。その結果を次の表4に示す。

実施例 22

- [0095] 表2に示すように、導電性微粒子として原子比で $P/(P+S_n)=0.05$ 、粒子径 $0.02\mu m$ のPTO(P ドーブ S_nO_2)粉末を1.0質量部、カップリング剤として上記式(2)に示されるチタン系カップリング剤を0.01質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてA1のメトキシ加水分解体を1.0質量部用意し、更に分散媒としてメタノールを加えることで全体を100質量部としたバインダ分散液を用い、導電性微粒子分散液をスピニング法により微粒子層の膜厚が70nmとなるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をスピニング法により焼成後の膜厚が70nmとなるように含浸させた以外は実施例1と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が10／10であった。その結果を次の表4に示す。

実施例 23

- [0096] 表2に示すように、導電性微粒子として原子比で $Sb/(Sb+S_n)=0.1$ 、粒子径 $0.02\mu m$ のATO粉末を1.0質量部、カップリング剤として上記式(4)に示されるチタン系カップリング剤を0.02質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてアルキッド樹脂とポリアミド樹脂を7：3の割合で混合したものを1.0質量部用意し、更に分散媒とし

てイソホロンを加えることで全体を100質量部としたバインダ分散液を用い、導電性微粒子分散液をスピンコーティング法により微粒子層の膜厚が70nmとなるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をスピンコーティング法により焼成後の膜厚が90nmとなるように含浸させた以外は実施例1と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が10／10であった。その結果を次の表4に示す。

実施例 24

[0097] 表2に示すように、導電性微粒子として粒子径0.02 μ mのSi粉末を1.0質量部、カップリング剤として γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを0.01質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてシロキサンポリマを1.0質量部用意し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部としたバインダ分散液を用い、導電性微粒子分散液をスピンコーティング法により微粒子層の膜厚が80nmとなるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をスピンコーティング法により焼成後の膜厚が80nmとなるように含浸させた以外は実施例1と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が10／10であった。その結果を次の表4に示す。

実施例 25

[0098] 表2に示すように、導電性微粒子として粒子径0.03 μ mのGa粉末を1.0質量部、カップリング剤として上記式(2)に示されるチタン系カップリング剤を0.01質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてアルキッド樹脂を1.0質量部用意し、更に分散媒としてシクロヘキサノ

ンを加えることで全体を100質量部としたバインダ分散液を用い、導電性微粒子分散液をスピンコーティング法により微粒子層の膜厚が80nmとなるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をスピンコーティング法により焼成後の膜厚が100nmとなるように含浸させた以外は実施例1と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が10／10であった。その結果を次の表4に示す。

実施例 26

[0099] 表2に示すように、導電性微粒子として粒子径0.02 μ mのCo粉末を1.0質量部、カップリング剤として上記式(2)に示されるチタン系カップリング剤を0.01質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてエチルセルロース樹脂を1.0質量部用意し、更に分散媒としてヘキサンを加えることで全体を100質量部としたバインダ分散液を用い、導電性微粒子分散液をスピンコーティング法により微粒子層の膜厚が80nmとなるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をスピンコーティング法により焼成後の膜厚が80nmとなるように含浸させた以外は実施例1と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が10／10であった。その結果を次の表4に示す。

実施例 27

[0100] 表2に示すように、導電性微粒子として粒子径0.02 μ mのCa粉末を1.0質量部、カップリング剤として上記式(3)に示されるチタン系カップリング剤を0.01質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてポリカーボネート樹脂を1.0質量部用意し、更に分散媒としてトルエン

を加えることで全体を100質量部としたバインダ分散液を用いた以外は実施例1と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が10／10であった。その結果を次の表4に示す。

実施例 28

[0101] 表2に示すように、導電性微粒子として粒子径 $0.03\mu\text{m}$ のSr粉末を1.0質量部、カップリング剤として上記式(3)に示されるチタン系カップリング剤を0.01質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてポリアセタール樹脂を1.0質量部用意し、更に分散媒としてヘキサンを加えることで全体を100質量部としたバインダ分散液を用い、導電性微粒子分散液をスピコーティング法により微粒子層の膜厚が80nmとなるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をスピコーティング法により焼成後の膜厚が100nmとなるように含浸させた以外は実施例1と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が10／10であった。その結果を次の表4に示す。

実施例 29

[0102] 表2に示すように、導電性微粒子として粒子径 $0.02\mu\text{m}$ の $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 粉末を1.0質量部、カップリング剤として上記式(4)に示されるチタン系カップリング剤を0.01質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてポリウレタン樹脂を1.0質量部用意し、更に分散媒としてキシレンを加えることで全体を100質量部としたバインダ分散液を用い、導電性微粒子分散液をスピコーティング法により微粒子層の膜厚が80nmとなるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、

バインダ分散液をスピコーティング法により焼成後の膜厚が80 nmとなるように含浸させた以外は実施例1と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が10／10であった。その結果を次の表4に示す。

実施例 30

[0103] 表2に示すように、導電性微粒子として粒子径0.03 μm のCe粉末を1.0質量部、カップリング剤として上記式(4)に示されるチタン系カップリング剤を0.01質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてポリアミド樹脂を1.0質量部用意し、更に分散媒としてキシレンを加えることで全体を100質量部としたバインダ分散液を用い、導電性微粒子分散液をスピコーティング法により微粒子層の膜厚が80 nmとなるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をスピコーティング法により焼成後の膜厚が100 nmとなるように含浸させた以外は実施例1と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が10／10であった。その結果を次の表4に示す。

実施例 31

[0104] 表2に示すように、導電性微粒子として粒子径0.03 μm のY粉末を1.0質量部、カップリング剤として上記式(5)に示されるチタン系カップリング剤を0.01質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてシロキサンポリマを1.0質量部用意し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部としたバインダ分散液を用い、導電性微粒子分散液をスピコーティング法により微粒子層の膜厚が80 nmとなるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バイン

ダ分散液をスピコーティング法により焼成後の膜厚が100nmとなるように含浸させた以外は実施例1と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が10／10であった。その結果を次の表4に示す。

実施例 32

[0105] 表2に示すように、導電性微粒子として粒子径0.02μmのZr粉末を1.0質量部、カップリング剤として上記式(5)に示されるチタン系カップリング剤を0.01質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてアルキッド樹脂を1.0質量部用意し、更に分散媒としてシクロヘキサノンを加えることで全体を100質量部としたバインダ分散液を用い、導電性微粒子分散液をスピコーティング法により微粒子層の膜厚が80nmとなるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をスピコーティング法により焼成後の膜厚が80nmとなるように含浸させた以外は実施例1と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が10／10であった。その結果を次の表4に示す。

実施例 33

[0106] 表2に示すように、導電性微粒子として粒子径0.02μmのSn(OH)₂粉末を1.0質量部、カップリング剤として上記式(6)に示されるチタン系カップリング剤を0.01質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてエチルセルローズ樹脂を1.0質量部用意し、更に分散媒としてヘキサンを加えることで全体を100質量部としたバインダ分散液を用いた以外は実施例1と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバイン

ダの割合は、微粒子／バインダ比が10／10であった。その結果を次の表4に示す。

実施例 34

[0107] 表2に示すように、導電性微粒子として粒子径 $0.03\mu\text{m}$ の MgO と ZnO_2 を5：5の割合で混合した粉末を1.0質量部、カップリング剤として上記式(6)に示されるチタン系カップリング剤を0.01質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてポリカーボネート樹脂を1.0質量部用意し、更に分散媒としてトルエンを加えることで全体を100質量部としたバインダ分散液を用い、導電性微粒子分散液をスピンコーティング法により微粒子層の膜厚が80nmとなるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をスピンコーティング法により焼成後の膜厚が80nmとなるように含浸させた以外は実施例1と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が10／10であった。その結果を次の表4に示す。

実施例 35

[0108] 表3に示すように、導電性微粒子として粒子径 $0.03\mu\text{m}$ のC粉末を1.0質量部、カップリング剤として上記式(7)に示されるチタン系カップリング剤を0.01質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてポリアセタール樹脂を1.0質量部用意し、更に分散媒としてヘキサンを加えることで全体を100質量部としたバインダ分散液を用い、導電性微粒子分散液をスピンコーティング法により微粒子層の膜厚が80nmとなるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をスピンコーティング法により焼成後の膜厚が100nmとなるように含浸させた以外は実施例1と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜におけ

る微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が10／10であった。
その結果を次の表4に示す。

実施例 36

[0109] 表3に示すように、導電性微粒子として粒子径0.01 μm の SiO_2 粉末を1.0質量部、カップリング剤として上記式(7)に示されるチタン系カップリング剤を0.01質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてポリウレタン樹脂を1.0質量部用意し、更に分散媒としてキシレンを加えることで全体を100質量部としたバインダ分散液を用いた以外は実施例1と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が10／10であった。その結果を次の表4に示す。

実施例 37

[0110] 表3に示すように、導電性微粒子として粒子径0.03 μm のCu粉末を1.0質量部、カップリング剤として上記式(8)に示されるチタン系カップリング剤を0.01質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてポリアミド樹脂を1.0質量部用意し、更に分散媒としてキシレンを加えることで全体を100質量部としたバインダ分散液を用い、導電性微粒子分散液をスピコーティング法により微粒子層の膜厚が80 nmとなるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をスピコーティング法により焼成後の膜厚が80 nmとなるように含浸させた以外は実施例1と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が10／10であった。その結果を次の表4に示す。

実施例 38

[0111] 表3に示すように、導電性微粒子として粒子径 $0.03\mu\text{m}$ のNi粉末を1.0質量部、カップリング剤として上記式(8)に示されるチタン系カップリング剤を0.01質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてシロキサンポリマを1.0質量部用意し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部としたバインダ分散液を用い、導電性微粒子分散液をスピンコーティング法により微粒子層の膜厚が 80nm となるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をスピンコーティング法により焼成後の膜厚が 80nm となるように含浸させた以外は実施例1と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子/バインダ比が $10/10$ であった。その結果を次の表4に示す。

実施例 39

[0112] 表3に示すように、導電性微粒子として粒子径 $0.02\mu\text{m}$ のPt粉末を1.0質量部、カップリング剤として上記式(1)に示されるアルミ系カップリング剤を0.01質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてアルキッド樹脂を1.0質量部用意し、更に分散媒としてシクロヘキサノンを加えることで全体を100質量部としたバインダ分散液を用い、導電性微粒子分散液をスピンコーティング法により微粒子層の膜厚が 80nm となるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をスピンコーティング法により焼成後の膜厚が 100nm となるように含浸させた以外は実施例1と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子/バインダ比が $10/10$ であった。その結果を次の表4に示す。

実施例 40

[0113] 表3に示すように、導電性微粒子として粒子径 $0.03\mu\text{m}$ のIr粉末を1.0質量部、カップリング剤として上記式(1)に示されるアルミ系カップリング剤を0.01質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてエチルセルロース樹脂を1.0質量部用意し、更に分散媒としてヘキサンを加えることで全体を100質量部としたバインダ分散液を用い、導電性微粒子分散液をスピンコーティング法により微粒子層の膜厚が 80nm となるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をスピンコーティング法により焼成後の膜厚が 100nm となるように含浸させた以外は実施例1と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が $10/10$ であった。その結果を次の表4に示す。

実施例 41

[0114] 表3に示すように、導電性微粒子として原子比で $P/(P+S\text{n})=0.1$ 、粒子径 $0.02\mu\text{m}$ のPTO(PドープSnO_2)粉末を0.8質量部、カップリング剤として上記式(1)に示されるアルミ系カップリング剤と上記式(3)に示されるチタン系カップリング剤を5:5の割合で混合したものを0.01質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてポリカーボネート樹脂を1.0質量部用意し、更に分散媒としてトルエンを加えることで全体を100質量部としたバインダ分散液を用い、導電性微粒子分散液をスピンコーティング法により微粒子層の膜厚が 80nm となるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をスピンコーティング法により焼成後の膜厚が 80nm となるように含浸させた以外は実施例1と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が $8/10$ であった。その結果

を次の表 4 に示す。

実施例 42

[0115] 表 3 に示すように、導電性微粒子として原子比で $Sb / (Sb + In) = 0.1$ 、粒子径 $0.02 \mu m$ の ITO 粉末を 1.2 質量部、カップリング剤として上記式 (3) に示されるチタン系カップリング剤を 0.02 質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を 100 質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてシロキサンポリマを 1.0 質量部用意し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を 100 質量部としたバインダ分散液を用い、導電性微粒子分散液をスプレーコーティング法により微粒子層の膜厚が $100 nm$ となるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をスプレーコーティング法により焼成後の膜厚が $120 nm$ となるように含浸させた以外は実施例 1 と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例 1 と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が $12 / 10$ であった。その結果を次の表 4 に示す。

実施例 43

[0116] 表 3 に示すように、導電性微粒子として原子比で $P / (P + Sn) = 0.1$ 、粒子径 $0.03 \mu m$ の PTO (P ドープ SnO_2) 粉末を 1.2 質量部、カップリング剤として上記式 (3) に示されるチタン系カップリング剤を 0.02 質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を 100 質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてシロキサンポリマを 1.2 質量部用意し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を 100 質量部としたバインダ分散液を用い、導電性微粒子分散液をディスペンサコーティング法により微粒子層の膜厚が $100 nm$ となるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をディスペンサコーティング法により焼成後の膜厚が $110 nm$ となるように含浸させた以外は実施例 1 と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電

池を作製し、実施例 1 と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が 12／12 であった。その結果を次の表 4 に示す。

実施例 44

[0117] 表 3 に示すように、導電性微粒子として原子比で $Sb / (Sb + Sn) = 0.1$ 、粒子径 $0.02 \mu m$ の ATO 粉末を 1.2 質量部、カップリング剤として上記式 (3) に示されるチタン系カップリング剤を 0.02 質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を 100 質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてシロキサンポリマを 0.8 質量部用意し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を 100 質量部としたバインダ分散液を用い、導電性微粒子分散液をナイフコーティング法により微粒子層の膜厚が 100 nm となるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をナイフコーティング法により焼成後の膜厚が 100 nm となるように含浸させた以外は実施例 1 と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例 1 と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が 12／8 であった。その結果を次の表 4 に示す。

実施例 45

[0118] 表 3 に示すように、導電性微粒子として原子比で $Sb / (Sb + In) = 0.05$ 、粒子径 $0.02 \mu m$ の ITO 粉末を 1.2 質量部、カップリング剤として上記式 (2) に示されるチタン系カップリング剤を 0.02 質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を 100 質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてシロキサンポリマを 1.2 質量部用意し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を 100 質量部としたバインダ分散液を用い、導電性微粒子分散液をスリットコーティング法により微粒子層の膜厚が 100 nm となるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をスリットコーティング法により焼成後の膜厚が 100 nm となるように含浸させた以外

は実施例 1 と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例 1 と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が 12／12 であった。その結果を次の表 4 に示す。

実施例 46

[0119] 表 3 に示すように、導電性微粒子として原子比で $Sb / (Sb + Sn) = 0.05$ 、粒子径 $0.03 \mu m$ の ATO 粉末を 1.0 質量部、カップリング剤として上記式 (2) に示されるチタン系カップリング剤を 0.01 質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を 100 質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてシロキサンポリマを 1.0 質量部用意し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を 100 質量部としたバインダ分散液を用い、導電性微粒子分散液をインクジェットコーティング法により微粒子層の膜厚が $90 nm$ となるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をインクジェットコーティング法により焼成後の膜厚が $90 nm$ となるように含浸させた以外は実施例 1 と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例 1 と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が 10／10 であった。その結果を次の表 4 に示す。

実施例 47

[0120] 表 3 に示すように、導電性微粒子として原子比で $P / (P + Sn) = 0.05$ 、粒子径 $0.02 \mu m$ の PTO (P ドープ SnO_2) 粉末を 5.0 質量部、カップリング剤として上記式 (2) に示されるチタン系カップリング剤を 0.05 質量部添加し、更に分散媒としてエチレングリコールを加えることで全体を 100 質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてアクリル樹脂を 5.0 質量部用意し、更に分散媒としてエチレングリコールを加えることで全体を 100 質量部としたバインダ分散液を用い、導電性微粒子分散液をグラビア印刷法により微粒子層の膜厚が $120 nm$ となるように

塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をグラビア印刷法により焼成後の膜厚が120nmとなるように含浸させた以外は実施例1と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が50／50であった。その結果を次の表4に示す。

実施例 48

[0121] 表3に示すように、導電性微粒子として原子比で $Sb / (Sb + Sn) = 0.1$ 、粒子径 $0.02 \mu m$ のATO粉末を5.0質量部、カップリング剤として上記式(4)に示されるチタン系カップリング剤を0.05質量部添加し、更に分散媒としてエチレングリコールを加えることで全体を100質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてエチルセルロース樹脂を5.0質量部用意し、更に分散媒として酢酸ブチルカルビトールを加えることで全体を100質量部としたバインダ分散液を用い、導電性微粒子分散液をスクリーン印刷法により微粒子層の膜厚が160nmとなるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をスクリーン印刷法により焼成後の膜厚が170nmとなるように含浸させた以外は実施例1と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が50／50であった。その結果を次の表4に示す。

実施例 49

[0122] 表3に示すように、導電性微粒子として原子比で $P / (P + Sn) = 0.1$ 、粒子径 $0.02 \mu m$ のPTO(P ドーピング SnO_2)粉末を5.0質量部添加し、更に分散媒としてエチレングリコールを加えることで全体を100質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてアルキッド樹脂を5.0質量部用意し、更に分散媒としてエチレングリコールを加えることで全体を100質量部としたバインダ分散液を用い、導電性微粒子分散液をオフ

セット印刷法により微粒子層の膜厚が140 nmとなるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をオフセット印刷法により焼成後の膜厚が150 nmとなるように含浸させた以外は実施例1と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が50／50であった。その結果を次の表4に示す。

実施例 50

[0123] 表3に示すように、導電性微粒子として原子比でSb／(Sb+Sn)=0.1、粒子径0.02 μmのATO粉末を1.0質量部、カップリング剤として上記式(3)に示されるチタン系カップリング剤を0.01質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした導電性微粒子分散液を用い、バインダとしてシロキサンポリマを0.8質量部用意し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部としたバインダ分散液を用い、導電性微粒子分散液をダイコーティング法により微粒子層の膜厚が70 nmとなるように塗工して導電性微粒子の塗膜を形成し、導電性微粒子の塗膜上に、バインダ分散液をダイコーティング法により焼成後の膜厚が70 nmとなるように含浸させた以外は実施例1と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が10／8であった。その結果を次の表4に示す。

[0124] <比較例1>

アモルファスシリコン層13の上に、実施例1の透明導電膜用組成物を塗工する代わりに、マグネトロンスパッタリング法を用い、基板温度150℃の条件で、 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度のガリウムが添加されたZnOを厚さ80 nmとなるように成膜した以外は、実施例1と同様に多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例1と同様に評価した。その結果を次の表5に示す。

[0125] <比較例 2>

アモルファスシリコン層 13 の上に、実施例 1 の透明導電膜用組成物を塗工する代わりに、比較例 1 と同様に、マグネトロンスパッタリング法を用い、基板温度 150℃ の条件で、 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度のガリウムが添加された ZnO を厚さ 250 nm となるように成膜した後に、この成膜後の基板を液温が 15℃ に保たれた 0.5 質量% HCl 水溶液に 15 秒浸漬してエッチングした以外は、実施例 1 と同様に多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例 1 と同様に評価した。その結果を次の表 5 に示す。

[0126] <比較例 3>

比較例 1 のガリウムが添加された ZnO の代わりに、マグネトロンスパッタリング法を用い、基板温度 150℃ の条件で、 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度のアルミニウムが添加された ZnO を厚さ 50 nm となるように成膜した以外は、比較例 1 と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例 1 と同様に評価した。その結果を次の表 5 に示す。

[0127] <比較例 4>

比較例 2 のガリウムが添加された ZnO の代わりに、マグネトロンスパッタリング法を用い、基板温度 150℃ の条件で、 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度のアルミニウムが添加された ZnO を厚さ 250 nm となるように成膜した以外は、比較例 2 と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例 1 と同様に評価した。その結果を次の表 5 に示す。

[0128] <比較例 5>

$1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度のアルミニウムが添加された ZnO を厚さ 30 nm となるように成膜した以外は、比較例 3 と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例 1 と同様に評価した。その結果を次の表 5 に示す。

なお、上記実施例では、シリコンを発電層としたシリコン型太陽電池を使用した。本発明については多接合型太陽電池であればシリコン型太陽電池に限定されず、CIGS・CIGSS・CIS 系太陽電池、CdTe、Cd

系太陽電池、有機薄膜系太陽電池といった種類にも適用できる。

[0129]

[表1]

	微粒子		導電性微粒子を含む分散液				分散媒				塗工法	焼成後の膜厚 [nm]	焼成後の微粒子/バインダ比				
	種類	粒子径[μm]	カッピング剤		分散媒		種類	質量部	質量部								
			種類	質量部	種類	質量部											
実施例1	ITO ($\text{Sn}/(\text{Sn}+\text{In})=0.1$)	0.03	1.0	Ti系上記式(3)	0.01	エタノール	98.99	99.01	スピン コート	80	シロキサンポリマ	1.0	エタノール	99.0	スピン コート	90	1/1
実施例2	ITO ($\text{Sn}/(\text{Sn}+\text{In})=0.05$)	0.02	0.5	Ti系上記式(3)	0.01	エタノール	99.49	39.22	スピン コート	20	シロキサンポリマ	0.2	エタノール	99.8	スピン コート	20	5/2
実施例3	PTO ($\text{P}/(\text{P}+\text{Sn})=0.1$)	0.02	1.0	Ti系上記式(2)	0.02	エタノール	98.88	98.04	スピン コート	70	シロキサンポリマ	1.0	エタノール	99.0	スピン コート	70	1/1
実施例4	ATO ($\text{Sb}/(\text{Sb}+\text{Sn})=0.1$)	0.03	1.5	Al系上記式(1)	0.02	エタノール	98.48	78.95	スピン コート	120	シロキサンポリマ	1.2	エタノール	98.8	スピン コート	120	15/12
実施例5	ZnO	0.03	1.2	ビニルトリエトキシラン	0.03	エタノール	98.77	40.65	スピン コート	80	アクリル樹脂	0.5	エタノール	98.5	スピン コート	80	3/5
実施例6	AZO ($\text{Al}/(\text{Al}+\text{Zn})=0.1$)	0.03	0.8	Ti系上記式(4)	0.01	エタノール	99.19	98.77	スピン コート	60	セルロース樹脂	0.8	酢酸ブチルカルビトール	99.2	スピン コート	80	12/3
実施例7	ITO ($\text{Sn}/(\text{Sn}+\text{In})=0.05$)	0.02	1.5	γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	0.01	エタノール	98.49	59.50	スピン コート	100	エポキシ樹脂	0.9	トルエン	99.1	スピン コート	100	15/9
実施例8	ATO ($\text{Sb}/(\text{Sb}+\text{Sn})=0.05$)	0.02	1.2	Ti系上記式(5)	0.02	エタノール	98.78	81.97	スピン コート	80	ポリエステル樹脂	1.0	キシレン	99.0	スピン コート	80	12/10
実施例9	PTO ($\text{P}/(\text{P}+\text{Sn})=0.05$)	0.03	2.0	γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	0.05	エタノール	97.95	53.66	スピン コート	140	アクリルウレタン樹脂	1.1	イソホロン	98.9	スピン コート	140	20/11
実施例10	MgO	0.03	0.8	Ti系上記式(4)	0.02	エタノール	99.18	121.95	スピン コート	70	ポリスチレン樹脂	1.0	シクロヘキサノ	99.0	スピン コート	100	8/10
実施例11	TiO ₂	0.02	2.0	Ti系上記式(6)	0.02	エタノール	97.98	74.26	スピン コート	120	ポリ酢酸ビニル樹脂	1.5	トルエン	98.5	スピン コート	120	20/15
実施例12	Ag	0.03	1.0	Ti系上記式(7)	0.01	エタノール	98.99	99.01	スピン コート	70	ポリビニルアルコール樹脂	1.0	エタノール	99.0	スピン コート	80	1/1
実施例13	Ag-Pd ($\text{Ag}/\text{Pd}=9/1$)	0.02	0.8	Ti系上記式(7)	0.01	エタノール	99.19	98.77	スピン コート	50	シロキサンポリマ	0.8	エタノール	99.2	スピン コート	50	8/8
実施例14	Au	0.02	1.0	Ti系上記式(8)	0.01	エタノール	98.99	118.81	スピン コート	80	ポリアミド樹脂	1.2	キシレン	98.8	スピン コート	110	10/12
実施例15	Ru	0.03	1.2	Ti系上記式(8)	0.03	エタノール	98.77	97.56	スピン コート	90	塩化ビニル樹脂	1.2	キシレン	98.8	スピン コート	100	12/12
実施例16	Rh	0.03	1.0	Ti系上記式(8)	0.02	エタノール	98.98	78.43	スピン コート	80	アクリレート樹脂	0.8	エタノール	99.2	スピン コート	80	10/8
実施例17	ITO ($\text{Sn}/(\text{Sn}+\text{In})=0.1$)	0.03	1.0	Ti系上記式(3)	0.02	エタノール	98.98	98.04	スピン コート	80	ポリカーボネート樹脂	1.0	トルエン	99.0	スピン コート	80	10/10

[0130] [表2]

実施例	導電性微粒子を含む分散液										微粒子層の厚さ [nm]	バインダを含む分散液				塗工法	特性後の 微粒子/バインダ比
	微粒子		カップリング剤				質量比 [%]	塗工法	バインダ	バインダ							
	種類	粒子径[μm]	質量部	種類	質量部	種類				質量部		種類	質量部				
実施例18	PTO (P/(P+Sn)=0.1)	0.02	1.0	0.01	エタノール	98.99	79.21	スピン コーティング	80	アルキッド樹脂	0.8	シクロ ヘキサノール	99.2	スピン コーティング	100	10/8	
実施例19	ATO (Sb/(Sb+Sn)=0.1)	0.03	1.0	0.02	エタノール	98.98	117.65	スピン コーティング	80	ポリウレタン樹脂	1.2	キシレン	98.8	スピン コーティング	80	10/12	
実施例20	ITO (Sn/(Sn+In)=0.05)	0.02	1.0	0.01	エタノール	98.99	79.21	スピン コーティング	80	ポリアセタール樹脂	0.8	ヘキサノール	99.2	スピン コーティング	90	10/8	
実施例21	ATO (Sb/(Sb+Sn)=0.05)	0.03	1.0	0.02	エタノール	98.98	98.04	スピン コーティング	80	エチルセルロース樹脂	1.0	ヘキサノール	99.0	スピン コーティング	100	10/10	
実施例22	PTO (P/(P+Sn)=0.05)	0.02	1.0	0.01	エタノール	98.99	99.01	スピン コーティング	70	Alのメタキシ加水分解体	1.0	メタノール	99.0	スピン コーティング	70	10/10	
実施例23	ATO (Sb/(Sb+Sn)=0.1)	0.02	1.0	0.02	エタノール	98.98	98.04	スピン コーティング	70	アルキッド樹脂/ポリアミド樹脂 =7/3	1.0	イソプロピル アルコール	99.0	スピン コーティング	90	10/10	
実施例24	Si	0.02	1.0	0.01	エタノール	98.99	99.01	スピン コーティング	80	シロキサンポリマ	1.0	エタノール	99.0	スピン コーティング	80	10/10	
実施例25	Ga	0.03	1.0	0.01	エタノール	98.99	99.01	スピン コーティング	80	アルキッド樹脂	1.0	シクロ ヘキサノール	99.0	スピン コーティング	100	10/10	
実施例26	Co	0.02	1.0	0.01	エタノール	98.99	99.01	スピン コーティング	80	エチルセルロース樹脂	1.0	ヘキサノール	99.0	スピン コーティング	80	10/10	
実施例27	Ca	0.02	1.0	0.01	エタノール	98.99	99.01	スピン コーティング	80	ポリカーボネート樹脂	1.0	トルエン	99.0	スピン コーティング	90	10/10	
実施例28	Sr	0.03	1.0	0.01	エタノール	98.99	99.01	スピン コーティング	80	ポリアセタール樹脂	1.0	ヘキサノール	99.0	スピン コーティング	100	10/10	
実施例29	Ba(OH) ₂	0.02	1.0	0.01	エタノール	98.99	99.01	スピン コーティング	80	ポリウレタン樹脂	1.0	キシレン	99.0	スピン コーティング	80	10/10	
実施例30	Ce	0.03	1.0	0.01	エタノール	98.99	99.01	スピン コーティング	80	ポリアミド樹脂	1.0	キシレン	99.0	スピン コーティング	100	10/10	
実施例31	Y	0.03	1.0	0.01	エタノール	98.99	99.01	スピン コーティング	80	シロキサンポリマ	1.0	エタノール	99.0	スピン コーティング	100	10/10	
実施例32	Zr	0.02	1.0	0.01	エタノール	98.99	99.01	スピン コーティング	80	アルキッド樹脂	1.0	シクロ ヘキサノール	99.0	スピン コーティング	80	10/10	
実施例33	Sn(OH) ₂	0.02	1.0	0.01	エタノール	98.99	99.01	スピン コーティング	80	エチルセルロース樹脂	1.0	ヘキサノール	99.0	スピン コーティング	90	10/10	
実施例34	MgO/ZnO ₂ =5/5	0.03	1.0	0.01	エタノール	98.99	99.01	スピン コーティング	80	ポリカーボネート樹脂	1.0	トルエン	99.0	スピン コーティング	80	10/10	

[0131] [表3]

	導電性微粒子を含む分級液										バインダを含む分級液										焼成後の膜厚 [nm]	焼成後の微粒子/バインダ比
	微粒子		カップリング剤		分級液						バインダ		分級液		バインダ		塗工法					
	種類	粒子径[μm]	質量部	種類	質量部	種類	種類	質量部	質量部	種類	種類	質量部	質量部									
実施例35	C	0.03	1.0	Ti系上記式(7)	0.01	エタノール	エタノール	98.99	99.01	スピンコーティング	80	ポリアセタール樹脂	1.0	ヘキサン	99.0	スピンコーティング	100	10/10				
実施例36	SiO ₂	0.01	1.0	Ti系上記式(7)	0.01	エタノール	エタノール	98.99	99.01	スピンコーティング	80	ポリウレタン樹脂	1.0	キシレン	99.0	スピンコーティング	90	10/10				
実施例37	Cu	0.03	1.0	Ti系上記式(8)	0.01	エタノール	エタノール	98.99	99.01	スピンコーティング	80	ポリアミド樹脂	1.0	キシレン	99.0	スピンコーティング	80	10/10				
実施例38	Ni	0.03	1.0	Ti系上記式(8)	0.01	エタノール	エタノール	98.99	99.01	スピンコーティング	80	シロキサンポリマ	1.0	エタノール	99.0	スピンコーティング	80	10/10				
実施例39	Pt	0.02	1.0	Al系上記式(1)	0.01	エタノール	エタノール	98.99	99.01	スピンコーティング	80	アルキッド樹脂	1.0	シクロヘキサン	99.0	スピンコーティング	100	10/10				
実施例40	Ir	0.03	1.0	Al系上記式(1)	0.01	エタノール	エタノール	98.99	99.01	スピンコーティング	80	エチルセルローズ樹脂	1.0	ヘキサン	99.0	スピンコーティング	100	10/10				
実施例41	PTO (P/(P+Sn)=0.1)	0.02	0.8	Al系上記式(1)/Ti系上記式(3) =5/5	0.01	エタノール	エタノール	99.19	123.46	スピンコーティング	80	ポリカーボネート樹脂	1.0	トルエン	99.0	スピンコーティング	80	8/10				
実施例42	ITO (Sn/(Sn+In)=0.1)	0.02	1.2	Ti系上記式(3)	0.02	エタノール	エタノール	98.78	81.97	スプレーコーティング	100	シロキサンポリマ	1.0	エタノール	99.0	スプレーコーティング	120	12/10				
実施例43	PTO (P/(P+Sn)=0.1)	0.03	1.2	Ti系上記式(3)	0.02	エタノール	エタノール	98.78	98.36	ディスペンサコーティング	100	シロキサンポリマ	1.2	エタノール	98.8	ディスペンサコーティング	110	12/12				
実施例44	ATO (Sb/(Sb+Sn)=0.1)	0.02	1.2	Ti系上記式(3)	0.02	エタノール	エタノール	98.78	85.57	ナイフコーティング	100	シロキサンポリマ	0.8	エタノール	99.2	ナイフコーティング	100	12/8				
実施例45	ITO (Sn/(Sn+In)=0.05)	0.02	1.2	Ti系上記式(2)	0.02	エタノール	エタノール	98.78	98.36	スリットコーティング	100	シロキサンポリマ	1.2	エタノール	98.8	スリットコーティング	100	12/12				
実施例46	ATO (Sb/(Sb+Sn)=0.05)	0.03	1.0	Ti系上記式(2)	0.01	エタノール	エタノール	98.99	99.01	インクジェットコーティング	90	シロキサンポリマ	1.0	エタノール	99.0	インクジェットコーティング	90	10/10				
実施例47	PTO (P/(P+Sn)=0.05)	0.02	5.0	Ti系上記式(2)	0.05	エタノール	エタノール	94.95	99.01	グラビア印刷	120	アクリル樹脂	5.0	エタノール	95.0	グラビア印刷	120	50/50				
実施例48	ATO (Sb/(Sb+Sn)=0.1)	0.02	5.0	Ti系上記式(4)	0.05	エタノール	エタノール	94.95	99.01	スクリーン印刷	160	エチルセルローズ樹脂	5.0	スクリーン	95.0	スクリーン印刷	170	50/50				
実施例49	PTO (P/(P+Sn)=0.1)	0.02	5.0	—	—	エタノール	エタノール	95.00	100.00	オフセット印刷	140	アルキッド樹脂	5.0	エタノール	95.0	オフセット印刷	150	50/50				
実施例50	ATO (Sb/(Sb+Sn)=0.1)	0.02	1.0	Ti系上記式(3)	0.01	エタノール	エタノール	98.99	79.21	ダイコーティング	70	シロキサンポリマ	0.8	エタノール	99.2	ダイコーティング	70	10/8				

[0132] [表4]

	屈折率 [—]	短絡電流密度 [相對值]	變換效率 [相對值]		屈折率 [—]	短絡電流密度 [相對值]	變換效率 [相對值]
實施例 1	1.7	1.00	1.00	實施例26	1.5	0.99	1.02
實施例 2	1.7	1.01	1.01	實施例27	1.6	1.21	1.15
實施例 3	1.6	1.19	1.28	實施例28	1.7	1.11	1.12
實施例 4	1.5	1.14	1.16	實施例29	1.6	1.00	1.02
實施例 5	1.6	1.01	1.02	實施例30	1.6	1.10	1.10
實施例 6	1.7	0.96	0.97	實施例31	1.5	1.08	1.09
實施例 7	1.5	0.99	1.00	實施例32	1.5	1.11	1.04
實施例 8	1.8	1.20	1.24	實施例33	1.7	0.98	1.03
實施例 9	1.6	1.10	1.09	實施例34	1.6	1.02	0.97
實施例10	1.7	1.02	1.03	實施例35	1.6	1.03	1.00
實施例11	1.6	1.01	1.02	實施例36	1.6	1.02	1.01
實施例12	1.5	1.05	1.06	實施例37	1.5	1.02	0.98
實施例13	1.6	1.29	1.27	實施例38	1.6	1.04	0.97
實施例14	1.6	1.25	1.30	實施例39	1.6	0.98	0.99
實施例15	1.7	1.15	1.18	實施例40	1.9	0.95	0.98
實施例16	1.5	1.07	1.12	實施例41	1.5	1.24	1.19
實施例17	1.5	1.12	1.09	實施例42	1.7	1.12	1.14
實施例18	1.6	1.05	1.08	實施例43	1.6	1.09	1.07
實施例19	1.7	1.14	1.17	實施例44	1.7	1.22	1.21
實施例20	1.5	0.98	0.99	實施例45	1.5	1.18	1.20
實施例21	1.6	1.06	1.02	實施例46	1.6	1.09	1.10
實施例22	1.7	1.19	1.17	實施例47	1.7	1.19	1.15
實施例23	1.7	1.17	1.18	實施例48	1.6	1.20	1.20
實施例24	1.5	1.08	1.12	實施例49	1.6	1.05	1.08
實施例25	1.6	1.04	1.05	實施例50	1.6	1.23	1.19

[0133]

[表5]

	導電膜組成	屈折率 [—]	短絡電流密度 [相対値]	変換効率 [相対値]
比較例 1	ZnO+Ga	2.1	0.85	0.87
比較例 2	ZnO+Ga	2.2	0.80	0.88
比較例 3	ZnO+Al	2.0	0.90	0.94
比較例 4	ZnO+Al	2.1	0.83	0.90
比較例 5	ZnO+Al	2.2	0.85	0.92

[0134] 表 4 及び表 5 から明らかなように、実施例 1～50 では、屈折率が低く、また、短絡電流密度及び変換効率の結果が高く、スパッタ成膜によって ZnO 膜を形成した比較例 1～5 の透明導電膜と比べて、優れたセル性能が得られていることが確認された。

実施例 51

[0135] 先ず、透明基板 11 には 10 cm 角のガラスを用意し、表面側電極層 12 として SnO_2 を用いた。この際の表面側電極層 12 の膜厚は 800 nm、シート抵抗は $10 \Omega/\square$ 、ヘイズ率は 15～20% とした。

次いで、表面側電極層 12 の上から、プラズマ CVD 法を用いてアモルファスシリコン層 13 を 300 nm の厚さで成膜した。

次に、透明導電膜用組成物を以下のように調製した。

表 1 に示すように、導電性微粒子として原子比で $\text{Sn}/(\text{Sn} + \text{In}) = 0.1$ 、粒子径 $0.03 \mu\text{m}$ の ITO 粉末を 1.0 質量部、バインダとしてエチルシリケートを加水分解したシロキサンポリマを 0.2 質量部、カップリング剤として上記式 (3) に示される有機チタンカップリング剤を 0.01 質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を 100 質量部とした。

なお、上記導電性微粒子の平均粒子径の測定方法については、以下の通り

個数平均より算出した。まず、対象微粒子の電子顕微鏡写真を撮影した。撮影に使用する電子顕微鏡については、粒子径の大きさ、粉末の種類によって、適宜SEMやTEMを使い分けた。次に、得られた電子顕微鏡写真から、1000個程度の各粒子の直径を測定し、頻度分布のデータを得た。そして、累積頻度が50% (D50) の数値を平均粒子径とした。

この混合物をダイノミル（横型ビーズミル）により、0.3mm径のジルコニアビーズを使用して、2時間稼働させて、混合物中の微粒子を分散させることにより、透明導電膜用組成物を得た。

続いて、アモルファスシリコン層13の上に、得られた透明導電膜用組成物をスピコーティング法により焼成後の膜厚が80nmとなるように塗工し、塗膜を200℃で30分で焼き付けることにより、透明導電膜14を成膜した。また、焼成後の膜厚は、断面をSEMにより撮影した写真により測定した。焼成して得られた透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が10／2であった。なお、焼付け時の温度については、10cm角のガラス板の角の4点の温度を測定し、平均値が設定温度の±5℃に入る条件とした。

続いて、透明導電膜14の上に、プラズマCVD法を用いて微結晶シリコン層15を1.7μmの厚さで成膜し、更に裏面側電極層16として、ZnO膜を80nm、Ag膜を300nmの厚さでそれぞれスパッタ法により成膜した。

このように作製された多接合型薄膜シリコン太陽電池に入射光としてAM1.5の光を100mW/cm²の光照度で照射し、そのときの短絡電流密度と変換効率を測定した。なお、短絡電流密度と変換効率の値については、実施例51の値を1.0とし、以下の実施例52～99及び比較例6～比較例10の短絡電流密度と変換効率の値を、この実施例51の値に対する相対値で表した。また、分光エリプソメーター（J.A. Woollam Japan社製；M-2000D1）を用い、同装置付属の解析ソフトウェア「WVASE32」を使用し、あらかじめSEM断面で観察した膜厚を入力することにより、多接合型薄膜シリコン

太陽電池の透明導電膜 14 の 600 nm 波長における屈折率を測定した。その結果を次の表 9 に示す。

実施例 52

[0136] 表 6 に示すように、導電性微粒子として原子比で $Sb / (Sb + Sn) = 0.1$ 、粒子径 $0.03 \mu m$ の ATO 粉末を 1.0 質量部、バインダとしてシロキサンポリマを 0.2 質量部、カップリング剤として上記式 (1) に示されるアルミ系カップリング剤を 0.01 質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を 100 質量部とした透明導電膜用組成物を用い、この透明導電膜用組成物をスピンコーティング法により焼成後の膜厚が 90 nm となるように塗工した以外は実施例 51 と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例 51 と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が 10／2 であった。その結果を次の表 9 に示す。

実施例 53

[0137] 表 6 に示すように、導電性微粒子として原子比で $P / (P + Sn) = 0.1$ 、粒子径 $0.02 \mu m$ の PTO (P ドープ SnO_2) 粉末を 1.0 質量部、バインダとしてシロキサンポリマを 0.2 質量部、カップリング剤として上記式 (2) に示されるチタン系カップリング剤を 0.01 質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を 100 質量部とした透明導電膜用組成物を用い、この透明導電膜用組成物をスピンコーティング法により焼成後の膜厚が 50 nm となるように塗工した以外は、実施例 51 と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例 51 と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が 10／2 であった。その結果を次の表 9 に示す。

実施例 54

[0138] 表 6 に示すように、導電性微粒子として粒子径 $0.03 \mu m$ の ZnO 粉末を 1.0 質量部、バインダとしてアクリル樹脂を 0.2 質量部、カップリング剤としてビニルトリエトキシシランを 0.01 質量部添加し、更に分散媒

としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした透明導電膜用組成物を用い、この透明導電膜用組成物をスピンコーティング法により焼成後の膜厚が60nmとなるように塗工した以外は、実施例51と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例51と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が10／2であった。その結果を次の表9に示す。

実施例 55

[0139] 表6に示すように、導電性微粒子として原子比で $Al / (Al + Zn) = 0.1$ 、粒子径 $0.03 \mu m$ のAZO粉末を0.8質量部、バインダとしてセルロース樹脂を0.2質量部、カップリング剤として上記式(4)に示されるチタン系カップリング剤を0.01質量部添加し、更に分散媒として酢酸ブチルカルビトールを加えることで全体を100質量部とした透明導電膜用組成物を用い、この透明導電膜用組成物をスピンコーティング法により焼成後の膜厚が30nmとなるように塗工した以外は、実施例51と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例51と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が8／2であった。その結果を次の表9に示す。

実施例 56

[0140] 表6に示すように、導電性微粒子として原子比で $Sn / (Sn + In) = 0.05$ 、粒子径 $0.02 \mu m$ のITO粉末を1.2質量部、バインダとしてエポキシ樹脂を0.3質量部、カップリング剤として γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを0.02質量部添加し、更に分散媒としてトルエンを加えることで全体を100質量部とした透明導電膜用組成物を用い、この透明導電膜用組成物をスピンコーティング法により焼成後の膜厚が70nmとなるように塗工した以外は、実施例51と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例51と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が12／3であった。その結果を次の表9に示す。

実施例 57

[0141] 表6に示すように、導電性微粒子として原子比で $Sb/(Sb+Sn)=0.05$ 、粒子径 $0.02\mu m$ のATO粉末を1.0質量部、バインダとしてポリエステル樹脂を0.5質量部、カップリング剤として上記式(5)に示されるチタン系カップリング剤を0.03質量部添加し、更に分散媒としてキシレンを加えることで全体を100質量部とした透明導電膜用組成物を用い、この透明導電膜用組成物をスピンコーティング法により焼成後の膜厚が $50nm$ となるように塗工した以外は、実施例51と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例51と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子/バインダ比が $10/5$ であった。その結果を次の表9に示す。

実施例 58

[0142] 表6に示すように、導電性微粒子として原子比で $P/(P+Sn)=0.05$ 、粒子径 $0.03\mu m$ のPTO(P ドーピング SnO_2)粉末を1.2質量部、バインダとしてアクリルウレタン樹脂を0.8質量部、カップリング剤として γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを0.01質量部添加し、更に分散媒としてイソホロンを加えることで全体を100質量部とした透明導電膜用組成物を用いた以外は、実施例51と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例51と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子/バインダ比が $12/8$ であった。その結果を次の表9に示す。

実施例 59

[0143] 表6に示すように、導電性微粒子として粒子径 $0.03\mu m$ の MgO 粉末を0.8質量部、バインダとしてポリスチレン樹脂を0.6質量部、カップリング剤として上記式(4)に示されるチタン系カップリング剤を0.02質量部添加し、更に分散媒としてシクロヘキサノンを加えることで全体を100質量部とした透明導電膜用組成物を用い、この透明導電膜用組成物をスピンコーティング法により焼成後の膜厚が $70nm$ となるように塗工した以

外は、実施例 5 1 と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例 5 1 と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が 8／6 であった。その結果を次の表 9 に示す。

実施例 60

[0144] 表 6 に示すように、導電性微粒子として粒子径 $0.02\ \mu\text{m}$ の TiO_2 粉末を 1.0 質量部、バインダとしてポリ酢酸ビニル樹脂を 0.5 質量部、カップリング剤として上記式 (6) に示されるチタン系カップリング剤を 0.03 質量部添加し、更に分散媒としてトルエンを加えることで全体を 100 質量部とした透明導電膜用組成物を用い、この透明導電膜用組成物をスピンコーティング法により焼成後の膜厚が $70\ \text{nm}$ となるように塗工した以外は、実施例 5 1 と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例 5 1 と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が 10／5 であった。その結果を次の表 9 に示す。

実施例 61

[0145] 表 6 に示すように、導電性微粒子として粒子径 $0.03\ \mu\text{m}$ の Ag 粉末を 0.8 質量部、バインダとしてポリビニルアルコール樹脂を 0.8 質量部、カップリング剤として上記式 (7) に示されるチタン系カップリング剤を 0.01 質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を 100 質量部とした透明導電膜用組成物を用い、この透明導電膜用組成物をスピンコーティング法により焼成後の膜厚が $50\ \text{nm}$ となるように塗工した以外は、実施例 5 1 と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例 5 1 と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が 8／8 であった。その結果を次の表 9 に示す。

実施例 62

[0146] 表 6 に示すように、導電性微粒子として $\text{Ag} / \text{Pd} = 9 / 1$ 、粒子径 $0.$

0.2 μm のAg-Pd合金粉末を0.5質量部、バインダとしてシロキサンポリマを0.7質量部、カップリング剤として上記式(7)に示されるチタン系カップリング剤を0.02質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした透明導電膜用組成物を用い、この透明導電膜用組成物をスピンコーティング法により焼成後の膜厚が50 nmとなるように塗工した以外は、実施例51と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例51と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子/バインダ比が5/7であった。その結果を次の表9に示す。

実施例 63

[0147] 表6に示すように、導電性微粒子として粒子径0.03 μm のAu粉末を1.0質量部、バインダとしてポリアミド樹脂を0.8質量部、カップリング剤として上記式(8)に示されるチタン系カップリング剤を0.01質量部添加し、更に分散媒としてキシレンを加えることで全体を100質量部とした透明導電膜用組成物を用いた以外は、実施例51と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例51と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子/バインダ比が10/8であった。その結果を次の表9に示す。

実施例 64

[0148] 表6に示すように、導電性微粒子として粒子径0.03 μm のRu粉末を0.8質量部、バインダとして塩化ビニル樹脂を1.0質量部、カップリング剤として上記式(8)に示されるチタン系カップリング剤を0.02質量部添加し、更に分散媒としてキシレンを加えることで全体を100質量部とした透明導電膜用組成物を用いた以外は、実施例51と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例51と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子/バインダ比が8/10であった。その結果を次の表9に示す。

実施例 65

[0149] 表6に示すように、導電性微粒子として粒子径 $0.03\mu\text{m}$ のRh粉末を1.2質量部、バインダとしてアクリレート樹脂を1.0質量部、カップリング剤として上記式(8)に示されるチタン系カップリング剤を 0.02 質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした透明導電膜用組成物を用い、この透明導電膜用組成物をスピンコーティング法により焼成後の膜厚が 70nm となるように塗工した以外は、実施例51と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例51と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が $12/10$ であった。その結果を次の表9に示す。

実施例 66

[0150] 表6に示すように、導電性微粒子として原子比で $\text{Sn}/(\text{Sn}+\text{In})=0.1$ 、粒子径 $0.03\mu\text{m}$ のITO粉末を1.0質量部、バインダとしてポリカーボネート樹脂を0.2質量部、カップリング剤として上記式(3)に示されるチタン系カップリング剤を 0.01 質量部添加し、更に分散媒としてトルエンを加えることで全体を100質量部とした透明導電膜用組成物を用いた以外は、実施例51と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例51と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が $10/2$ であった。その結果を次の表9に示す。

実施例 67

[0151] 表6に示すように、導電性微粒子として原子比で $\text{P}/(\text{P}+\text{Sn})=0.1$ 、粒子径 $0.02\mu\text{m}$ のPTO(PドープSnO_2)粉末を1.0質量部、バインダとしてアルキッド樹脂を0.2質量部、カップリング剤として上記式(3)に示されるチタン系カップリング剤を 0.01 質量部添加し、更に分散媒としてシクロヘキサノンを加えることで全体を100質量部とした透明導電膜用組成物を用い、この透明導電膜用組成物をスピンコーティング法により焼成後の膜厚が 90nm となるように塗工した以外は、実施例51と

同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例 51 と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が 10／2 であった。その結果を次の表 9 に示す。

実施例 68

[0152] 表 7 に示すように、導電性微粒子として原子比で $Sb / (Sb + Sn) = 0.1$ 、粒子径 $0.03 \mu m$ の ATO 粉末を 1.0 質量部、バインダとしてポリウレタン樹脂を 0.2 質量部、カップリング剤として上記式 (3) に示されるチタン系カップリング剤を 0.01 質量部添加し、更に分散媒としてキシレンを加えることで全体を 100 質量部とした透明導電膜用組成物を用い、この透明導電膜用組成物をスピコーティング法により焼成後の膜厚が $70 nm$ となるように塗工した以外は、実施例 51 と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例 51 と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が 10／2 であった。その結果を次の表 9 に示す。

実施例 69

[0153] 表 7 に示すように、導電性微粒子として原子比で $Sn / (Sn + In) = 0.05$ 、粒子径 $0.02 \mu m$ の ITO 粉末を 1.0 質量部、バインダとしてポリアセタール樹脂を 0.2 質量部、カップリング剤として上記式 (2) に示されるチタン系カップリング剤を 0.01 質量部添加し、更に分散媒としてヘキサンを加えることで全体を 100 質量部とした透明導電膜用組成物を用いた以外は、実施例 51 と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例 51 と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が 10／2 であった。その結果を次の表 9 に示す。

実施例 70

[0154] 表 7 に示すように、導電性微粒子として原子比で $Sb / (Sb + Sn) = 0.05$ 、粒子径 $0.03 \mu m$ の ATO 粉末を 1.0 質量部、バインダとしてエチルセルロース樹脂を 0.2 質量部、カップリング剤として上記式 (2)

）に示されるチタン系カップリング剤を0.01質量部添加し、更に分散媒としてヘキサンを加えることで全体を100質量部とした透明導電膜用組成物を用いた以外は、実施例51と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例51と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が10／2であった。その結果を次の表9に示す。

実施例 71

[0155] 表7に示すように、導電性微粒子として原子比で $P / (P + S n) = 0.05$ 、粒子径 $0.02 \mu m$ のPTO (P ドーブ $S n O_2$)粉末を1.0質量部、バインダとしてA1のメトキシ加水分解体を0.2質量部、カップリング剤として上記式(2)に示されるチタン系カップリング剤を0.01質量部添加し、更に分散媒としてメタノールを加えることで全体を100質量部とした透明導電膜用組成物を用い、この透明導電膜用組成物をスピンコーティング法により焼成後の膜厚が70nmとなるように塗工した以外は、実施例51と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例51と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が10／2であった。その結果を次の表9に示す。

実施例 72

[0156] 表7に示すように、導電性微粒子として原子比で $S b / (S b + S n) = 0.1$ 、粒子径 $0.02 \mu m$ のATO粉末を1.0質量部、バインダとしてアルキッド樹脂とポリアミド樹脂を7：3の割合で混合したものを0.2質量部、カップリング剤として上記式(4)に示されるチタン系カップリング剤を0.01質量部添加し、更に分散媒としてイソホロンを加えることで全体を100質量部とした透明導電膜用組成物を用い、この透明導電膜用組成物をスピンコーティング法により焼成後の膜厚が70nmとなるように塗工した以外は、実施例51と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例51と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微

粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が10／2であった。その結果を次の表9に示す。

実施例 73

[0157] 表7に示すように、導電性微粒子として粒子径0.02 μm のSi粉末を1.0質量部、バインダとしてシロキサンポリマを0.2質量部、カップリング剤として γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを0.01質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした透明導電膜用組成物を用いた以外は、実施例51と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例51と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が10／2であった。その結果を次の表9に示す。

実施例 74

[0158] 表7に示すように、導電性微粒子として粒子径0.03 μm のGa粉末を1.0質量部、バインダとしてアルキッド樹脂を0.2質量部、カップリング剤として上記式(2)に示されるチタン系カップリング剤を0.01質量部添加し、更に分散媒としてシクロヘキサノンを加えることで全体を100質量部とした透明導電膜用組成物を用いた以外は、実施例51と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例51と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が10／2であった。その結果を次の表9に示す。

実施例 75

[0159] 表7に示すように、導電性微粒子として粒子径0.02 μm のCo粉末を1.0質量部、バインダとしてエチルセルローズ樹脂を0.2質量部、カップリング剤として上記式(2)に示されるチタン系カップリング剤を0.01質量部添加し、更に分散媒としてヘキサンを加えることで全体を100質量部とした透明導電膜用組成物を用い、この透明導電膜用組成物をスピンコーティング法により焼成後の膜厚が70 nmとなるように塗工した以外は、実施例51と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例5

1と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が10／2であった。その結果を次の表9に示す。

実施例 76

[0160] 表7に示すように、導電性微粒子として粒子径0.02 μm のCa粉末を1.0質量部、バインダとしてポリカーボネート樹脂を0.2質量部、カップリング剤として上記式(3)に示されるチタン系カップリング剤を0.01質量部添加し、更に分散媒としてトルエンを加えることで全体を100質量部とした透明導電膜用組成物を用い、この透明導電膜用組成物をスピンコーティング法により焼成後の膜厚が70 nmとなるように塗工した以外は、実施例51と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例51と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が10／2であった。その結果を次の表9に示す。

実施例 77

[0161] 表7に示すように、導電性微粒子として粒子径0.03 μm のSr粉末を1.0質量部、バインダとしてポリアセタール樹脂を0.2質量部、カップリング剤として上記式(3)に示されるチタン系カップリング剤を0.01質量部添加し、更に分散媒としてヘキサンを加えることで全体を100質量部とした透明導電膜用組成物を用いた以外は、実施例51と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例51と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が10／2であった。その結果を次の表9に示す。

実施例 78

[0162] 表7に示すように、導電性微粒子として粒子径0.02 μm のBa(OH)₂粉末を1.0質量部、バインダとしてポリウレタン樹脂を0.2質量部、カップリング剤として上記式(4)に示されるチタン系カップリング剤を0.01質量部添加し、更に分散媒としてキシレンを加えることで全体を100

質量部とした透明導電膜用組成物を用いた以外は、実施例 51 と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例 51 と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が 10／2 であった。その結果を次の表 9 に示す。

実施例 79

[0163] 表 7 に示すように、導電性微粒子として粒子径 $0.03\ \mu\text{m}$ の Ce 粉末を 1.0 質量部、バインダとしてポリアミド樹脂を 0.2 質量部、カップリング剤として上記式 (4) に示されるチタン系カップリング剤を 0.01 質量部添加し、更に分散媒としてキシレンを加えることで全体を 100 質量部とした透明導電膜用組成物を用い、この透明導電膜用組成物をスピンコーティング法により焼成後の膜厚が $70\ \text{nm}$ となるように塗工した以外は、実施例 51 と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例 51 と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が 10／2 であった。その結果を次の表 9 に示す。

実施例 80

[0164] 表 7 に示すように、導電性微粒子として粒子径 $0.03\ \mu\text{m}$ の Y 粉末を 1.0 質量部、バインダとしてシロキサンポリマを 0.2 質量部、カップリング剤として上記式 (5) に示されるチタン系カップリング剤を 0.01 質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を 100 質量部とした透明導電膜用組成物を用い、この透明導電膜用組成物をスピンコーティング法により焼成後の膜厚が $70\ \text{nm}$ となるように塗工した以外は、実施例 51 と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例 51 と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が 10／2 であった。その結果を次の表 9 に示す。

実施例 81

[0165] 表 7 に示すように、導電性微粒子として粒子径 $0.02\ \mu\text{m}$ の Zr 粉末を

1. 0質量部、バインダとしてアルキッド樹脂を0.2質量部、カップリング剤として上記式(5)に示されるチタン系カップリング剤を0.01質量部添加し、更に分散媒としてシクロヘキサノンを加えることで全体を100質量部とした透明導電膜用組成物を用いた以外は、実施例51と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例51と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が10／2であった。その結果を次の表9に示す。

実施例 82

[0166] 表7に示すように、導電性微粒子として粒子径 $0.02\mu\text{m}$ の $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 粉末を1.0質量部、バインダとしてエチルセルロース樹脂を0.2質量部、カップリング剤として上記式(6)に示されるチタン系カップリング剤を0.01質量部添加し、更に分散媒としてヘキサンを加えることで全体を100質量部とした透明導電膜用組成物を用いた以外は、実施例51と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例51と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が10／2であった。その結果を次の表9に示す。

実施例 83

[0167] 表7に示すように、導電性微粒子として粒子径 $0.03\mu\text{m}$ の MgO と ZnO_2 を5：5の割合で混合した粉末を1.0質量部、バインダとしてポリカーボネート樹脂を0.2質量部、カップリング剤として上記式(6)に示されるチタン系カップリング剤を0.01質量部添加し、更に分散媒としてトルエンを加えることで全体を100質量部とした透明導電膜用組成物を用いた以外は、実施例51と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例51と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が10／2であった。その結果を次の表9に示す。

実施例 84

[0168] 表7に示すように、導電性微粒子として粒子径 $0.03\mu\text{m}$ のC粉末を1

． 0 質量部、バインダとしてポリアセタール樹脂を 0. 2 質量部、カップリング剤として上記式（7）に示されるチタン系カップリング剤を 0. 0 1 質量部添加し、更に分散媒としてヘキサンを加えることで全体を 1 0 0 質量部とした透明導電膜用組成物を用いた以外は、実施例 5 1 と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例 5 1 と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が 1 0 ／2 であった。その結果を次の表 9 に示す。

実施例 85

[0169] 表 8 に示すように、導電性微粒子として粒子径 0. 0 1 μm の SiO_2 粉末を 1. 0 質量部、バインダとしてポリウレタン樹脂を 0. 2 質量部、カップリング剤として上記式（7）に示されるチタン系カップリング剤を 0. 0 1 質量部添加し、更に分散媒としてキシレンを加えることで全体を 1 0 0 質量部とした透明導電膜用組成物を用いた以外は、実施例 5 1 と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例 5 1 と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が 1 0 ／2 であった。その結果を次の表 9 に示す。

実施例 86

[0170] 表 8 に示すように、導電性微粒子として粒子径 0. 0 3 μm の Cu 粉末を 1. 0 質量部、バインダとしてポリアミド樹脂を 0. 2 質量部、カップリング剤として上記式（8）に示されるチタン系カップリング剤を 0. 0 1 質量部添加し、更に分散媒としてキシレンを加えることで全体を 1 0 0 質量部とした透明導電膜用組成物を用いた以外は、実施例 5 1 と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例 5 1 と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が 1 0 ／2 であった。その結果を次の表 9 に示す。

実施例 87

[0171] 表 8 に示すように、導電性微粒子として粒子径 0. 0 3 μm の Ni 粉末を 1. 0 質量部、バインダとしてシロキサンポリマを 0. 2 質量部、カップリ

ング剤として上記式（８）に示されるチタン系カップリング剤を０．０１質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を１００質量部とした透明導電膜用組成物を用いた以外は、実施例５１と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例５１と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が１０／２であった。その結果を次の表９に示す。

実施例 88

[0172] 表８に示すように、導電性微粒子として粒子径０．０２μmのPt粉末を１．０質量部、バインダとしてアルキッド樹脂を０．２質量部、カップリング剤として上記式（１）に示されるアルミ系カップリング剤を０．０１質量部添加し、更に分散媒としてシクロヘキサノンを加えることで全体を１００質量部とした透明導電膜用組成物を用いた以外は、実施例５１と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例５１と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が１０／２であった。その結果を次の表９に示す。

実施例 89

[0173] 表８に示すように、導電性微粒子として粒子径０．０３μmのIr粉末を１．０質量部、バインダとしてエチルセルローズ樹脂を０．２質量部、カップリング剤として上記式（１）に示されるアルミ系カップリング剤を０．０１質量部添加し、更に分散媒としてヘキサンを加えることで全体を１００質量部とした透明導電膜用組成物を用い、この透明導電膜用組成物をスピニング法により焼成後の膜厚が７０nmとなるように塗工した以外は、実施例５１と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例５１と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が１０／２であった。その結果を次の表９に示す。

実施例 90

[0174] 表８に示すように、導電性微粒子として原子比で $P / (P + S_n) = 0.$

1、粒子径 $0.02\mu\text{m}$ のPTO（Pドーブ SnO_2 ）粉末を1.4質量部、バインダとしてポリカーボネート樹脂を0.6質量部、カップリング剤として上記式（1）に示されるアルミ系カップリング剤と上記式（3）に示されるチタン系カップリング剤を5：5の割合で混合したものを0.04質量部添加し、更に分散媒としてトルエンを加えることで全体を100質量部とした透明導電膜用組成物を用い、この透明導電膜用組成物をスピンコーティング法により焼成後の膜厚が 110nm となるように塗工した以外は、実施例51と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例51と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が $14/6$ であった。その結果を次の表9に示す。

実施例 91

[0175] 表8に示すように、導電性微粒子として原子比で $\text{Sn}/(\text{Sn}+\text{In})=0.1$ 、粒子径 $0.02\mu\text{m}$ のITO粉末を1.2質量部、バインダとしてシロキサンポリマを0.3質量部、カップリング剤として上記式（3）に示されるチタン系カップリング剤を0.02質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした透明導電膜用組成物を用い、この透明導電膜用組成物をスプレーコーティング法により焼成後の膜厚が 100nm となるように塗工した以外は、実施例51と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例51と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が $12/3$ であった。その結果を次の表9に示す。

実施例 92

[0176] 表8に示すように、導電性微粒子として原子比で $\text{P}/(\text{P}+\text{Sn})=0.1$ 、粒子径 $0.03\mu\text{m}$ のPTO（Pドーブ SnO_2 ）粉末を1.2質量部、バインダとしてシロキサンポリマを0.3質量部、カップリング剤として上記式（3）に示されるチタン系カップリング剤を0.02質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした透明導

電膜用組成物を用い、この透明導電膜用組成物をディスペンサコーティング法により焼成後の膜厚が100nmとなるように塗工した以外は、実施例51と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例51と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が12／3であった。その結果を次の表9に示す。

実施例 93

[0177] 表8に示すように、導電性微粒子として原子比で $Sb / (Sb + Sn) = 0.1$ 、粒子径 $0.02 \mu m$ のATO粉末を1.0質量部、バインダとしてシロキサンポリマを0.3質量部、カップリング剤として上記式(3)に示されるチタン系カップリング剤を0.01質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした透明導電膜用組成物を用い、この透明導電膜用組成物をナイフコーティング法により焼成後の膜厚が80nmとなるように塗工した以外は、実施例51と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例51と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が10／3であった。その結果を次の表9に示す。

実施例 94

[0178] 表8に示すように、導電性微粒子として原子比で $Sn / (Sn + In) = 0.05$ 、粒子径 $0.02 \mu m$ のITO粉末を1.0質量部、バインダとしてシロキサンポリマを0.3質量部、カップリング剤として上記式(2)に示されるチタン系カップリング剤を0.01質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした透明導電膜用組成物を用い、この透明導電膜用組成物をスリットコーティング法により焼成後の膜厚が80nmとなるように塗工した以外は、実施例51と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例51と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が10／3であった。その結果を次の表9に示す。

実施例 95

- [0179] 表8に示すように、導電性微粒子として原子比で $Sb/(Sb+Sn)=0.05$ 、粒子径 $0.03\mu m$ のATO粉末を1.0質量部、バインダとしてシロキサンポリマを0.3質量部、カップリング剤として上記式(2)に示されるチタン系カップリング剤を0.01質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした透明導電膜用組成物を用い、この透明導電膜用組成物をインクジェットコーティング法により焼成後の膜厚が $80nm$ となるように塗工した以外は、実施例51と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例51と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子/バインダ比が $10/3$ であった。その結果を次の表9に示す。

実施例 96

- [0180] 表8に示すように、導電性微粒子として原子比で $P/(P+Sn)=0.05$ 、粒子径 $0.02\mu m$ のPTO(P ドープ SnO_2)粉末を5.0質量部、バインダとしてアクリル樹脂を5.0質量部、カップリング剤として上記式(2)に示されるチタン系カップリング剤を0.05質量部添加し、更に分散媒としてエチレングリコールを加えることで全体を100質量部とした透明導電膜用組成物を用い、この透明導電膜用組成物をグラビア印刷法により焼成後の膜厚が $120nm$ となるように塗工した以外は、実施例51と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例51と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子/バインダ比が $50/50$ であった。その結果を次の表9に示す。

実施例 97

- [0181] 表8に示すように、導電性微粒子として原子比で $Sb/(Sb+Sn)=0.1$ 、粒子径 $0.02\mu m$ のATO粉末を6.0質量部、バインダとしてエチルセルロース樹脂を6.0質量部、カップリング剤として上記式(4)に示されるチタン系カップリング剤を0.05質量部添加し、更に分散媒として酢酸ブチルカルビトールを加えることで全体を100質量部とした透明導電膜用組成物を用い、この透明導電膜用組成物をスクリーン印刷法により

焼成後の膜厚が190nmとなるように塗工した以外は、実施例51と同様に多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例51と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が60／60であった。その結果を次の表9に示す。

実施例 98

- [0182] 表8に示すように、導電性微粒子として原子比で $P/(P+S_n)=0.1$ 、粒子径 $0.02\mu m$ のPTO(P ドープ SnO_2)粉末を6.0質量部、バインダとしてアルキッド樹脂を5.0質量部、カップリング剤として上記式(3)に示されるチタン系カップリング剤を0.05質量部添加し、更に分散媒としてエチレングリコールを加えることで全体を100質量部とした透明導電膜用組成物を用い、この透明導電膜用組成物をオフセット印刷法により焼成後の膜厚が160nmとなるように塗工した以外は、実施例51と同様に多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例51と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が60／50であった。その結果を次の表9に示す。

実施例 99

- [0183] 表8に示すように、導電性微粒子として原子比で $Sb/(Sb+S_n)=0.1$ 、粒子径 $0.02\mu m$ のATO粉末を1.0質量部、バインダとしてシロキサンポリマを0.2質量部、カップリング剤として上記式(3)に示されるチタン系カップリング剤を0.02質量部添加し、更に分散媒としてエタノールを加えることで全体を100質量部とした透明導電膜用組成物を用い、この透明導電膜用組成物をダイコーティング法により焼成後の膜厚が80nmとなるように塗工した以外は、実施例51と同様に多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例51と同様に評価した。なお、このときの透明導電膜における微粒子とバインダの割合は、微粒子／バインダ比が10／2であった。その結果を次の表9に示す。

- [0184] <比較例6>

アモルファスシリコン層13の上に、実施例51の透明導電膜用組成物を

塗工する代わりに、マグネトロンスパッタリング法を用い、基板温度 150℃の条件で、 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度のガリウムが添加された ZnO を厚さ 80 nm となるように成膜した以外は、実施例 51 と同様に多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例 51 と同様に評価した。その結果を次の表 10 に示す。

[0185] <比較例 7>

アモルファスシリコン層 13 の上に、実施例 51 の透明導電膜用組成物を塗工する代わりに、比較例 6 と同様に、マグネトロンスパッタリング法を用い、基板温度 150℃の条件で、 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度のガリウムが添加された ZnO を厚さ 250 nm となるように成膜した後に、この成膜後の基板を液温が 15℃に保たれた 0.5 質量% HCl 水溶液に 15 秒浸漬してエッチングした以外は、実施例 51 と同様に多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例 51 と同様に評価した。その結果を次の表 10 に示す。

[0186] <比較例 8>

比較例 6 のガリウムが添加された ZnO の代わりに、マグネトロンスパッタリング法を用い、基板温度 150℃の条件で、 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度のアルミニウムが添加された ZnO を厚さ 50 nm となるように成膜した以外は、比較例 6 と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例 51 と同様に評価した。その結果を次の表 10 に示す。

[0187] <比較例 9>

比較例 7 のガリウムが添加された ZnO の代わりに、マグネトロンスパッタリング法を用い、基板温度 150℃の条件で、 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度のアルミニウムが添加された ZnO を厚さ 250 nm となるように成膜した以外は、比較例 7 と同様にして多接合型薄膜シリコン太陽電池を作製し、実施例 51 と同様に評価した。その結果を次の表 10 に示す。

[0188] <比較例 10>

$1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度のアルミニウムが添加された ZnO を厚さ 30 nm となるように成膜した以外は、比較例 8 と同様にして多接合型薄膜シリコン

太陽電池を作製し、実施例 5 1 と同様に評価した。その結果を次の表 1 0 に示す。

なお、上記実施例では、シリコンを発電層としたシリコン型太陽電池を使用した。本発明については多接合型太陽電池であればシリコン型太陽電池に限定されず、C I G S ・ C I G S S ・ C I S 系太陽電池、C d T e、C d 系太陽電池、有機薄膜系太陽電池といった種類にも適用できる。

[0189]

[表6]

	透明導電膜用組成物										塗工法	焼成後の 膜厚 [nm]	焼成後の 微粒子/バイнда比
	微粒子 種類	粒子径[μm]	質量部	バイнда 種類	質量部	カップリング剤		分散媒					
						種類	質量部	種類	質量部				
実施例51	ITO (Sn/(Sn+In)=0.1)	0.03	1.0	シロキサンポリマ	0.2	Ti系上記式(3)	0.01	エタノール	98.79	スピン コートニング	80	10/2	
実施例52	ATO (Sb/(Sb+Sn)=0.1)	0.03	1.0	シロキサンポリマ	0.2	Al系上記式(1)	0.01	エタノール	98.79	スピン コートニング	90	10/2	
実施例53	PTO (P/(P+Sn)=0.1)	0.02	1.0	シロキサンポリマ	0.2	Ti系上記式(2)	0.01	エタノール	98.79	スピン コートニング	50	10/2	
実施例54	ZnO	0.03	1.0	アクリル樹脂	0.2	ビニルトリエトキシシラン	0.01	エタノール	98.79	スピン コートニング	60	10/2	
実施例55	AZO (Al/(Al+Zn)=0.1)	0.03	0.8	セルロース樹脂	0.2	Ti系上記式(4)	0.01	酢酸ブチル カルビトール	98.99	スピン コートニング	30	8/2	
実施例56	ITO (Sn/(Sn+In)=0.05)	0.02	1.2	エポキシ樹脂	0.3	γ-メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	0.02	トルエン	98.48	スピン コートニング	70	12/3	
実施例57	ATO (Sb/(Sb+Sn)=0.05)	0.02	1.0	ポリエステル樹脂	0.5	Ti系上記式(5)	0.03	キシレン	98.47	スピン コートニング	50	10/5	
実施例58	PTO (P/(P+Sn)=0.05)	0.03	1.2	アクリルウレタン樹脂	0.8	γ-グリジドキシプロピル トリメトキシシラン	0.01	インホロン	97.99	スピン コートニング	80	12/8	
実施例59	MgO	0.03	0.8	ポリスチレン樹脂	0.6	Ti系上記式(4)	0.02	シクロ ヘキサノン	98.58	スピン コートニング	70	8/6	
実施例60	TiO ₂	0.02	1.0	ポリ酢酸ビニル樹脂	0.5	Ti系上記式(6)	0.03	トルエン	98.47	スピン コートニング	70	10/5	
実施例61	Ag	0.03	0.8	ポリビニルアルコール樹脂	0.8	Ti系上記式(7)	0.01	エタノール	98.39	スピン コートニング	50	8/8	
実施例62	Ag-Pd (Ag/Pd=9/1)	0.02	0.5	シロキサンポリマ	0.7	Ti系上記式(7)	0.02	エタノール	98.78	スピン コートニング	50	5/7	
実施例63	Au	0.03	1.0	ポリアミド樹脂	0.8	Ti系上記式(8)	0.01	キシレン	98.19	スピン コートニング	80	10/8	
実施例64	Ru	0.03	0.8	塩化ビニル樹脂	1.0	Ti系上記式(8)	0.02	キシレン	98.18	スピン コートニング	80	8/10	
実施例65	Rh	0.03	1.2	アクリレート樹脂	1.0	Ti系上記式(8)	0.02	エタノール	97.78	スピン コートニング	70	12/10	
実施例66	ITO (Sn/(Sn+In)=0.1)	0.03	1.0	ポリカーボネート樹脂	0.2	Ti系上記式(3)	0.01	トルエン	98.79	スピン コートニング	80	10/2	
実施例67	PTO (P/(P+Sn)=0.1)	0.02	1.0	アルキッド樹脂	0.2	Ti系上記式(3)	0.01	シクロ ヘキサノン	98.79	スピン コートニング	90	10/2	

[0190] [表7]

	透明導電膜用組成物										塗工法	焼成後の 膜厚 [nm]	焼成後の 微粒子/バインダ比
	微粒子		バインダ		カップリング剤		分散媒						
	種類	粒子径[μm]	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部				
実施例68	ATO (Sb/(Sb+S _n)=0.1)	0.03	1.0	ポリウレタン樹脂	0.2	Ti系上記式(3)	0.01	キシレン	98.79	スピン コートイング	70	10/2	
実施例69	ITO (S _n /(S _n +In)=0.05)	0.02	1.0	ポリアセタール樹脂	0.2	Ti系上記式(2)	0.01	ヘキサノール	98.79	スピン コートイング	80	10/2	
実施例70	ATO (Sb/(Sb+S _n)=0.05)	0.03	1.0	エチルセルロース樹脂	0.2	Ti系上記式(2)	0.01	ヘキサノール	98.79	スピン コートイング	80	10/2	
実施例71	PTO (P/(P+S _n)=0.05)	0.02	1.0	Alのメトキシ加水分解体	0.2	Ti系上記式(2)	0.01	メタノール	98.79	スピン コートイング	70	10/2	
実施例72	ATO (Sb/(Sb+S _n)=0.1)	0.02	1.0	アルキッド樹脂/ポリアミド樹脂 =7/3	0.2	Ti系上記式(4)	0.01	イソブタン	98.79	スピン コートイング	70	10/2	
実施例73	Si	0.02	1.0	シロキサンポリマ	0.2	γ-メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	0.01	エタノール	98.79	スピン コートイング	80	10/2	
実施例74	Ga	0.03	1.0	アルキッド樹脂	0.2	Ti系上記式(2)	0.01	シクロ ヘキサノール	98.79	スピン コートイング	80	10/2	
実施例75	Co	0.02	1.0	エチルセルロース樹脂	0.2	Ti系上記式(2)	0.01	ヘキサノール	98.79	スピン コートイング	70	10/2	
実施例76	Ca	0.02	1.0	ポリカーボネート樹脂	0.2	Ti系上記式(3)	0.01	トルエン	98.79	スピン コートイング	70	10/2	
実施例77	Sr	0.03	1.0	ポリアセタール樹脂	0.2	Ti系上記式(3)	0.01	ヘキサノール	98.79	スピン コートイング	80	10/2	
実施例78	Ba(OH) ₂	0.02	1.0	ポリウレタン樹脂	0.2	Ti系上記式(4)	0.01	キシレン	98.79	スピン コートイング	80	10/2	
実施例79	Ce	0.03	1.0	ポリアミド樹脂	0.2	Ti系上記式(4)	0.01	キシレン	98.79	スピン コートイング	70	10/2	
実施例80	Y	0.03	1.0	シロキサンポリマ	0.2	Ti系上記式(5)	0.01	エタノール	98.79	スピン コートイング	70	10/2	
実施例81	Zr	0.02	1.0	アルキッド樹脂	0.2	Ti系上記式(5)	0.01	シクロ ヘキサノール	98.79	スピン コートイング	80	10/2	
実施例82	Sn(OH) ₂	0.02	1.0	エチルセルロース樹脂	0.2	Ti系上記式(6)	0.01	ヘキサノール	98.79	スピン コートイング	80	10/2	
実施例83	MgO/ZnO ₂ =5/5	0.03	1.0	ポリカーボネート樹脂	0.2	Ti系上記式(6)	0.01	トルエン	98.79	スピン コートイング	80	10/2	
実施例84	C	0.03	1.0	ポリアセタール樹脂	0.2	Ti系上記式(7)	0.01	ヘキサノール	98.79	スピン コートイング	80	10/2	

[0191] [表8]

	透明導電膜用組成物										塗工法	焼成後の 膜厚 [nm]	焼成後の 微粒子/ハインダ比	
	微粒子			バインダ			カップリング剤			分散媒				
	種類	粒子径[μm]	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部					
実施例85	SiO ₂	0.01	1.0	ポリウレタン樹脂	0.2	Ti系上記式(7)	0.01	キシレン	98.79	スピニング	80	10/2		
実施例86	Cu	0.03	1.0	ポリアミド樹脂	0.2	Ti系上記式(8)	0.01	キシレン	98.79	スピニング	80	10/2		
実施例87	Ni	0.03	1.0	シロキサンポリマ	0.2	Ti系上記式(8)	0.01	エタノール	98.79	スピニング	80	10/2		
実施例88	Pt	0.02	1.0	アルキッド樹脂	0.2	Al系上記式(1)	0.01	シクロヘキサン	98.79	スピニング	80	10/2		
実施例89	Ir	0.03	1.0	エチルセルロース樹脂	0.2	Al系上記式(1)	0.01	ヘキサン	98.79	スピニング	70	10/2		
実施例90	PTO (P/(P+Sn)=0.1)	0.02	1.4	ポリカーボネート樹脂	0.6	Al系上記式(1)/Ti系上記式(3) =5/5	0.04	トルエン	97.96	スピニング	110	14/6		
実施例91	ITO (Sn/(Sn+In)=0.1)	0.02	1.2	シロキサンポリマ	0.3	Ti系上記式(3)	0.02	エタノール	98.48	スプレーコーティング	100	12/3		
実施例92	PTO (P/(P+Sn)=0.1)	0.03	1.2	シロキサンポリマ	0.3	Ti系上記式(3)	0.02	エタノール	98.48	ティスベンサコーティング	100	12/3		
実施例93	ATO (Sb/(Sb+Sn)=0.1)	0.02	1.0	シロキサンポリマ	0.3	Ti系上記式(3)	0.01	エタノール	98.69	ナイフコーティング	80	10/3		
実施例94	ITO (Sn/(Sn+In)=0.05)	0.02	1.0	シロキサンポリマ	0.3	Ti系上記式(2)	0.01	エタノール	98.69	スリットコーティング	80	10/3		
実施例95	ATO (Sb/(Sb+Sn)=0.05)	0.03	1.0	シロキサンポリマ	0.3	Ti系上記式(2)	0.01	エタノール	98.69	インクジェットコーティング	80	10/3		
実施例96	PTO (P/(P+Sn)=0.05)	0.02	5.0	アクリル樹脂	5.0	Ti系上記式(2)	0.05	エチレングリコール	89.95	グラビア印刷	120	50/50		
実施例97	ATO (Sb/(Sb+Sn)=0.1)	0.02	6.0	エチルセルロース樹脂	6.0	Ti系上記式(4)	0.05	酢酸ブチルカルビトール	87.95	スクリーン印刷	190	60/60		
実施例98	PTO (P/(P+Sn)=0.1)	0.02	6.0	アルキッド樹脂	5.0	Ti系上記式(3)	0.05	エチレングリコール	88.95	オフセット印刷	160	60/50		
実施例99	ATO (Sb/(Sb+Sn)=0.1)	0.02	1.0	シロキサンポリマ	0.2	Ti系上記式(3)	0.02	エタノール	98.78	ダイコーティング	80	10/2		

[0192] [表9]

	屈折率 [—]	短絡電流密度 [相對值]	變換效率 [相對值]		屈折率 [—]	短絡電流密度 [相對值]	變換效率 [相對值]
實施例51	1.7	1.00	1.00	實施例76	1.6	1.20	1.18
實施例52	1.5	1.12	1.15	實施例77	1.7	1.15	1.14
實施例53	1.6	1.21	1.32	實施例78	1.6	0.98	0.99
實施例54	1.6	1.03	1.10	實施例79	1.5	1.12	1.09
實施例55	1.7	0.95	0.98	實施例80	1.6	1.09	1.06
實施例56	1.7	0.96	0.97	實施例81	1.5	1.12	1.09
實施例57	1.8	1.22	1.25	實施例82	1.6	0.97	1.04
實施例58	1.6	1.03	1.08	實施例83	1.7	1.03	1.00
實施例59	1.7	0.99	1.01	實施例84	1.6	1.02	1.07
實施例60	1.6	1.02	1.04	實施例85	1.6	1.04	1.02
實施例61	1.5	1.03	1.05	實施例86	1.7	1.04	0.99
實施例62	1.6	1.31	1.24	實施例87	1.6	1.01	0.98
實施例63	1.6	1.28	1.35	實施例88	1.7	0.99	1.02
實施例64	1.7	1.14	1.20	實施例89	1.9	0.98	0.97
實施例65	1.5	1.09	1.13	實施例90	1.5	1.19	1.17
實施例66	1.5	1.10	1.11	實施例91	1.7	1.22	1.20
實施例67	1.6	1.08	1.06	實施例92	1.6	1.07	1.08
實施例68	1.5	1.19	1.21	實施例93	1.5	1.26	1.25
實施例69	1.7	0.99	0.97	實施例94	1.6	1.17	1.19
實施例70	1.6	1.08	1.06	實施例95	1.7	1.08	1.09
實施例71	1.6	1.14	1.15	實施例96	1.5	1.24	1.21
實施例72	1.6	1.18	1.15	實施例97	1.5	1.18	1.22
實施例73	1.5	1.04	1.09	實施例98	1.6	1.07	1.09
實施例74	1.7	1.05	1.06	實施例99	1.5	1.25	1.21
實施例75	1.5	1.01	1.04				

[0193]

[表10]

	導電膜組成	屈折率 [—]	短絡電流密度 [相対値]	変換効率 [相対値]
比較例6	ZnO+Ga	2.1	0.85	0.87
比較例7	ZnO+Ga	2.2	0.80	0.88
比較例8	ZnO+Al	2.0	0.90	0.94
比較例9	ZnO+Al	2.1	0.83	0.90
比較例10	ZnO+Al	2.2	0.85	0.92

[0194] 表9及び表10から明らかなように、実施例51～99では、屈折率が低く、また、短絡電流密度及び変換効率の結果が高く、スパッタ成膜によってZnO膜を形成した比較例6～10の透明導電膜と比べて、優れたセル性能が得られていることが確認された。

産業上の利用可能性

[0195] 本発明によれば、塗布型材料を使用した湿式塗工法によって、多接合型太陽電池に使用する際に求められる、良好な光透過性、高い電気伝導性、低屈折率などの各要件を満たす透明導電膜の作製が可能であり、真空成膜法を用いない手法として、透明導電膜の作製におけるランニングコストの低減を図ることができる。また、光電変換層と透明導電膜との屈折率差に関係する透明導電膜の屈折率などの光学特性を容易に調整できるので、光電変換層間の光反射特性の最適化が図れる。更に、本発明の透明導電膜は、導電性微粒子層とバインダ層の2層から構成されているため、単一の透明導電膜に比べ、下地であるアモルファスシリコン層との密着性に優れ、また、経時変化が少ないという利点を有する。

符号の説明

[0196] 10 多接合型太陽電池

- 1 1 透明基板
- 1 2 表面側電極層
- 1 3 アモルファスシリコン層
- 1 4 透明導電膜
 - 1 4 a 導電性微粒子層
 - 1 4 b バインダ層
- 1 5 微結晶シリコン層
- 1 6 裏面側電極層
- 2 4 透明導電塗膜
 - 2 4 a 導電性微粒子の塗膜
 - 2 4 b バインダ分散液の塗膜

請求の範囲

[請求項1] 多接合型太陽電池の光電変換層間に設けられる太陽電池用透明導電膜において、

(a) 前記導電膜が、導電性微粒子を含む分散液を湿式塗工法を用いて塗布し形成された微粒子の塗膜上に、バインダを含む分散液を湿式塗工法を用いて含浸し焼成することにより、微粒子層がバインダ層で含浸された状態で形成され、又は

(b) 前記導電膜が、導電性微粒子及びバインダを含む透明導電膜用組成物を湿式塗工法を用いて塗布して得られた塗膜を焼成することにより形成され、

前記導電膜を構成する母材中には導電性成分が、5～95質量%の範囲内で存在し、

前記導電膜の厚さが5～200nmの範囲内である、
ことを特徴とする太陽電池用透明導電膜。

[請求項2] 前記バインダを含む分散液、及び前記透明導電膜用組成物中のバインダが、100～400℃の範囲内での加熱又は紫外線照射によって硬化する、請求項1記載の太陽電池用透明導電膜。

[請求項3] 前記バインダが、アクリル樹脂、アクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリルウレタン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、エポキシ樹脂、塩化ビニル樹脂、シロキサンポリマ又は金属アルコキシドの加水分解体（ゾルゲルを含む）のいずれか1種以上を含む、請求項1記載の太陽電池用透明導電膜。

[請求項4] 前記透明導電膜用組成物が、シランカップリング剤、アルミカップリング剤及びチタンカップリング剤からなる群より選ばれた1種又は2種以上を含む、請求項1記載の太陽電池用透明導電膜。

- [請求項5] 前記導電性微粒子が、Zn, In, Sn, Sb, Si, Al, Ga, Co, Mg, Ca, Sr, Ba, Ce, Ti, Y及びZrからなる群より選ばれた1種又は2種以上元素の酸化物、水酸化物若しくは複合化合物、又はこれら2種以上の混合物から構成された第1微粒子である、請求項1記載の太陽電池用透明導電膜。
- [請求項6] 前記導電性微粒子が、C, Si, Cu, Ni, Ag, Pd, Pt, Au, Ru, Rh及びIrからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素を含有する混合合金からなるナノ粒子から構成された第2微粒子である、請求項1記載の太陽電池用透明導電膜。
- [請求項7] 前記導電性微粒子が、第1微粒子と第2微粒子の双方を混合させたものである、請求項1記載の太陽電池用透明導電膜。
- [請求項8] 前記湿式塗工法が、スプレーコーティング法、ディスペンサコーティング法、スピンコーティング法、ナイフコーティング法、スリットコーティング法、インクジェットコーティング法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法又はダイコーティング法のいずれかの方法である、請求項1記載の太陽電池用透明導電膜。
- [請求項9] 形成された透明導電膜の屈折率が1.1～2.0である、請求項1ないし8いずれか1項に記載の太陽電池用透明導電膜。
- [請求項10] 請求項1ないし9いずれか1項に記載の太陽電池用透明導電膜が光電変換層間に設けられた多接合型太陽電池。
- [請求項11] Zn, In, Sn, Sb, Si, Al, Ga, Co, Mg, Ca, Sr, Ba, Ce, Ti, Y及びZrからなる群より選ばれた1種又は2種以上元素の酸化物、水酸化物若しくは複合化合物、又はこれら2種以上の混合物から構成された第1微粒子、及び/又は
C, Si, Cu, Ni, Ag, Pd, Pt, Au, Ru, Rh及びIrからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素を含有する混合合金からなるナノ粒子から構成された第2微粒子
からなる導電性微粒子；

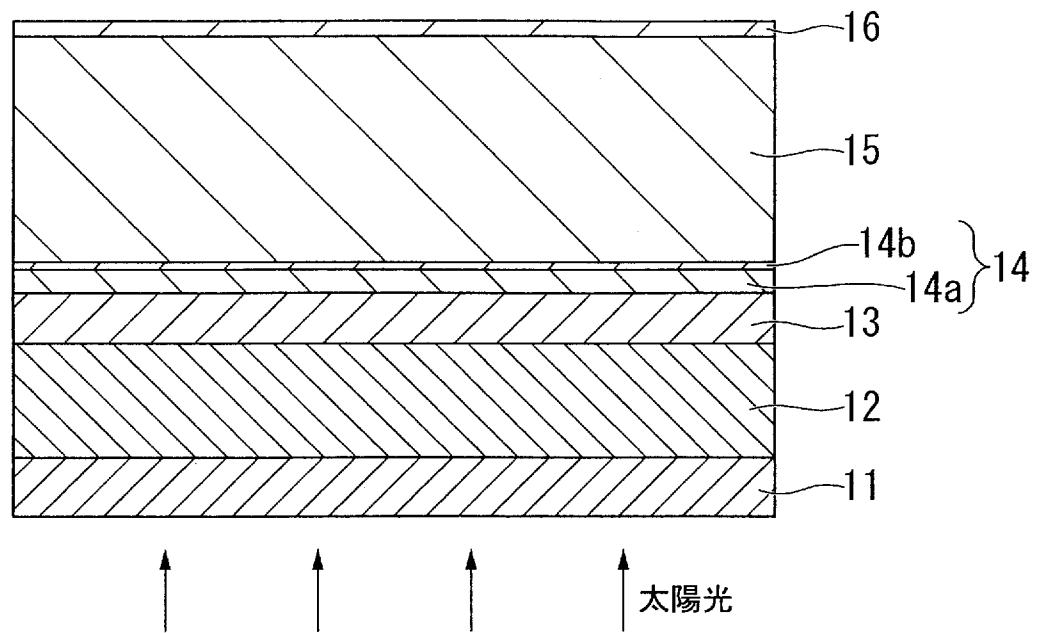
アクリル樹脂、アクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリルウレタン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、エポキシ樹脂、塩化ビニル樹脂、シロキサンポリマ又は金属アルコキシドの加水分解体（ゾルゲルを含む）のいずれか１種以上であり、１００～４００℃の範囲内での加熱又は紫外線照射によって硬化するバインダ；並びに

分散媒；

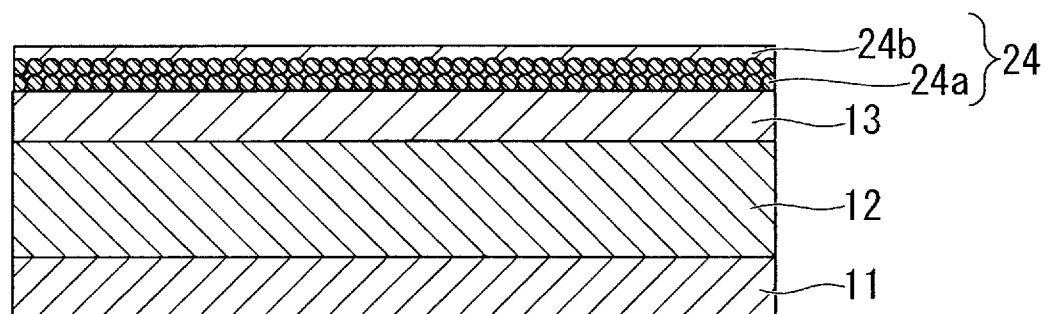
を含む、透明導電膜形成用組成物。

[図1]

10



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/004168

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/04(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01B13/00(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, H01B5/14, H01B13/00

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII), CiNii

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 63-027067 A (The Standard Oil Co.), 04 February, 1988 (04.02.88), Page 6, lower left column, line 14 to lower right column, line 11 & US 4686323 A & EP 0251598 A2 & AU 7449387 A & CA 1299714 A	1-3, 5, 9-11 4
X Y	JP 2003-179241 A (Kyocera Corp.), 27 June, 2003 (27.06.03), Par. Nos. [0004], [0067], [0069], [0071]; Fig. 1 (Family: none)	1, 8-10 4
Y	WO 2008/047641 A1 (Mitsubishi Materials Corp.), 24 April, 2008 (24.04.08), Full text; all drawings & JP 2008-226816 A	1-11

☒ 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
15 September, 2009 (15.09.09)

Date of mailing of the international search report
06 October, 2009 (06.10.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/004168

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-045619 A (Samsung Display Devices Co., Ltd.), 16 February, 1999 (16.02.99), Par. Nos. [0016], [0021], [0025] to [0031] & US 6117366 A & KR 10-0472496 B1	11 1-11
Y	JP 07-106617 A (Canon Inc.), 21 April, 1995 (21.04.95), Par. No. [0038] (Family: none)	4
X	JP 10-188681 A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 21 July, 1998 (21.07.98), Par. Nos. [0022], [0027] to [0029], [0032], [0033], [0053] to [0056] & US 6136228 A & US 6180030 B1	11
A	WO 2008/001518 A1 (Mitsubishi Materials Corp.), 03 January, 2008 (03.01.08), Full text; all drawings & JP 2008-135416 A & JP 2008-135190 A & JP 2008-135417 A & DE 112007001507 T & KR 10-2009-0034823 A	1-11
A	JP 2005-243500 A (KYOCERA Chemical Corp.), 08 September, 2005 (08.09.05), Full text; all drawings (Family: none)	1-11
A	WO 03/085052 A1 (Fujikura Ltd.), 16 October, 2003 (16.10.03), Full text; all drawings & JP 3949658 B & US 2005/0116203 A1 & EP 1493780 A1 & EP 1972660 A1 & DE 60325033 D & TW 251018 B & CN 1646633 A & AT 416236 T	1-11
A	JP 2006-351721 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 28 December, 2006 (28.12.06), Par. No. [0032] (Family: none)	1-11
A	JP 2006-210301 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 10 August, 2006 (10.08.06), Full text & US 2008/0134936 A1 & EP 1847575 A1 & WO 2006/070747 A1 & KR 10-2007-0097055 A	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/004168

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-193594 A (Bando Chemical Industries, Ltd.), 27 July, 2006 (27.07.06), Full text (Family: none)	1-11
A	JP 2004-182812 A (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), 02 July, 2004 (02.07.04), Full text (Family: none)	1-11

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, H01B5/14(2006.01)i, H01B13/00(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, H01B5/14, H01B13/00

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII), CiNii

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
X	JP 63-027067 A (ザ スタンダード オイル カンパニー)	1-3, 5, 9-11
Y	1988.02.04, 第6頁左下欄第14行～同頁右下欄第11行等 & US 4686323 A & EP 0251598 A2 & AU 7449387 A & CA 1299714 A	4
X	JP 2003-179241 A (京セラ株式会社) 2003.06.27, 段落【0004】, 【0067】、【0069】、【0071】、【図1】等	1, 8-10
Y	(ファミリーなし)	4

☒ 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

1 5 . 0 9 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

0 6 . 1 0 . 2 0 0 9

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100-8915

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）

和田 将彦

2 K

3 3 1 3

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

C (続き) . 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
Y	WO 2008/047641 A1 (三菱マテリアル株式会社) 2008.04.24, 全文, 全図 & JP 2008-226816 A	1-11
X	JP 11-045619 A (三星電管株式會社) 1999.02.16, 段落【0016】, 【0021】, 【0025】～【0031】等	11
Y	& US 6117366 A & KR 10-0472496 B1	1-11
Y	JP 07-106617 A (キヤノン株式会社) 1995.04.21, 段落【0038】等 (ファミリーなし)	4
X	JP 10-188681 A (触媒化成工業株式会社) 1998.07.21, 段落【0022】, 【0027】～【0029】, 【0032】, 【0033】, 【0053】～【0056】等 & US 6136228 A & US 6180030 B1	11
A	WO 2008/001518 A1 (三菱マテリアル株式会社) 2008.01.03, 全文, 全図 & JP 2008-135416 A & JP 2008-135190 A & JP 2008-135417 A & DE 112007001507 T & KR 10-2009-0034823 A	1-11
A	JP 2005-243500 A (京セラケミカル株式会社) 2005.09.08, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-11
A	WO 03/085052 A1 (株式会社フジクラ) 2003.10.16, 全文, 全図 & JP 3949658 B & US 2005/0116203 A1 & EP 1493780 A1 & EP 1972660 A1 & DE 60325033 D & TW 251018 B & CN 1646633 A & AT 416236 T	1-11
A	JP 2006-351721 A (松下電工株式会社) 2006.12.28, 段落【0032】等 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2006-210301 A (三井金属鉱業株式会社) 2006.08.10, 全文 & US 2008/0134936 A1 & EP 1847575 A1 & WO 2006/070747 A1 & KR 10-2007-0097055 A	1-11
A	JP 2006-193594 A (バンドー化学株式会社) 2006.07.27, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2004-182812 A (石原産業株式会社) 2004.07.02, 全文 (ファミリーなし)	1-11