(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
2012 年 11 月 29 日(29.11.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/160921 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 31/0224 (2006.01) *H01B 1/22* (2006.01)
H01L 31/068 (2012.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/060826

(22) 国際出願日: 2012 年 4 月 23 日(23.04.2012)

(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 2011-118074 2011 年 5 月 26 日(26.05.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 村田製作所(**Murata Manufacturing Co., Ltd.**) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足１丁目１０番１号 Kyoto (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 前田 頼宣 (**MAEDA Yorinobu**) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足１丁目１０番１号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 國弘 安俊 (**KUNIHIRO Yasutoshi**); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島５丁目１４－１０ サムティ新大阪フロントビル１０階 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

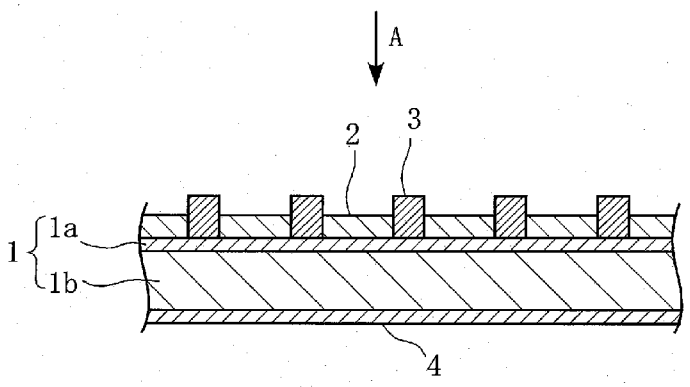
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) **Title**: CONDUCTIVE PASTE AND SOLAR CELL

(54) 発明の名称 : 導電性ペースト及び太陽電池

[図1]



(57) **Abstract**: This conductive paste contains an Ag powder, a binder resin and an organic solvent, while additionally containing an alkali metal compound having a melting point of 1,000°C or less. It is particularly preferable to use Li as the alkali metal. As a compound form of the alkali metal compound, a carboxylic salt or an amide having a melting point of 400°C or less is preferable, and a carbonate or a borate may also be used. A light-receiving surface electrode (3) is formed using this conductive paste. Consequently, there can be provided a conductive paste for solar cell electrodes, which enables good battery characteristics, while achieving good fire-through performance and low electrode resistivity.

(57) 要約: 導電性ペーストが、Ａｇ粉末と、バインダ樹脂と、有機溶剤とを含有し、かつ融点が１０００℃以下のアルカリ金属化合物を含んでいる。アルカリ金属としては、特にＬｉが好ましい。アルカリ金属化合物の化合物形態としては、融点が４００℃以下のカルボン酸塩、アミド類が好ましく、また、炭酸塩やホウ酸塩も使用可能である。この導電性ペーストを使用して受光面電極３を形成する。これによりファイヤースルー性が良好で電極の比抵抗も低く、良好な電池特性を得ることができる太陽電池電極用の導電性ペーストを実現する。

WO 2012/160921 A1

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 導電性ペースト及び太陽電池

技術分野

[0001] 本発明は、導電性ペースト及び太陽電池に関し、より詳しくは太陽電池の電極形成に適した導電性ペースト、及びこの導電性ペーストを使用して製造された太陽電池に関する。

背景技術

[0002] 太陽電池は、通常、半導体基板の一方の主面に所定パターンの受光面電極が形成されている。また、前記受光面電極を除く半導体基板上には反射防止膜が形成されており、入射される太陽光の反射損失を前記反射防止膜で抑制し、これにより太陽光の電気エネルギーへの変換効率を向上させている。

[0003] 前記受光面電極は、通常、反射防止膜の表面に導電性ペーストを塗布して所定パターンの導電膜を形成し、焼成して形成される。すなわち、導電膜下層の反射防止膜は、窒化ケイ素（SiN_x）等の絶縁体で形成されており、このため受光面電極を形成する焼成過程で前記反射防止膜を分解・除去し、導電膜を焼結させて受光面電極を形成すると共に、該受光面電極と半導体基板とを接着させ、両者を導通させている。

[0004] このように焼成過程で反射防止膜を分解・除去し、半導体基板と受光面電極とを接着させる方法は、ファイヤースルー（焼成貫通）と呼ばれ、太陽電池の変換効率は、ファイヤースルー性に大きく依存する。すなわち、ファイヤースルー性が不十分であると、受光面電極と半導体基板との間に反射防止膜が残存することから、受光面電極と半導体基板との間の導通性が低下し、その結果、変換効率が低下し、太陽電池としての基本性能に劣る。

[0005] したがって、太陽電池の特性を向上させるためには、ファイヤースルー性を向上させることが肝要であるが、Ａｇ等の導電性粉末はファイヤースルー性に劣るとされていることから、従来は、ＺｎＯ等の無機酸化物を導電性ペースト中に添加させてファイヤースルー性を向上させている。

[0006] 例えば、特許文献１には、Ａｇ粉末と、Ｚｎ含有添加剤と、鉛フリーである１種または複数のガラスフリットとが、有機媒体中に分散されている厚膜導電性組成物が提案されている。

[0007] この特許文献１では、２～１０重量％のＺｎＯと０．５～４重量％のガラスフリットとを含有した導電性ペースト（厚膜導電性組成物）を使用することにより、良好な接着強度を有し、かつ変換効率が良好な太陽電池を得ようとしている。

[0008] また、特許文献２には、Ａｇ粉末と、ＺｎＯ粉末と、無鉛ガラスフリットと、有機溶剤とを含有し、無鉛ガラスフリットが、全ガラスフリットを基準にしてBi_2O_3＞５mol％、B_2O_3＜１５mol％、ＢａＯ＜５mol％、ＳｒＯ＜５mol％、Al_2O_3＜５mol％であり、（ＺｎＯの含有量／Ａｇ粉末の含有量）×１００が２．５を超える厚膜導電性組成物が提案されている。

[0009] この特許文献２では、ＺｎＯとＡｇ粉末の含有量を（ＺｎＯの含有量／銀粉末の含有量）×１００＞２．５とし、典型的には、組成物中のＺｎＯを０．５～１５．０重量％とすることにより、太陽電池の電気的性能の向上を図っている。

[0010] また、特許文献３には、混合物から作製されるコンタクトを含む太陽電池であって、焼成の前に、前記混合物が、固体部分と有機部分とを含み、前記固体部分が、Ａｇ等の導電性金属成分：約８５～約９９重量％と、ガラス成分：約１～約１５重量％とを含み、該ガラス成分が鉛を含まない太陽電池が提案されている。

[0011] さらに、特許文献３には、前記固体部分が、ＳｎＯ、ＺｎＯ等の特定酸化物や$2Li_2O \cdot 5V_2O_5$等の特定複合酸化物をガラス成分に添加した太陽電池コンタクトが開示されている。

[0012] そして、特許文献３では、上記組成の導電性ペーストを使用することにより、環境負荷の大きな鉛をガラス成分中に含まなくても受光面電極の焼成過程で反射防止膜の除去を促進させることができ、これにより受光面電極と半導体基板との間の接触抵抗の低減を可能としている。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：特開２００６－３３２０３２号公報（請求項１、段落番号〔００２４〕、〔００３１〕、〔００５８〕等参照）

特許文献2：特表２０１０－５２４２５７号公報（請求項１、段落番号〔００２６〕～〔００２８〕等参照）

特許文献3：特表２００８－５４３０８０号公報（請求項１、段落番号〔００１７〕参照〕

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] しかしながら、上述した特許文献１～３は、いずれもＺｎＯ等の無機酸化物やガラスフリットなどの添加物を導電性ペースト中に含有させてファイヤースルー性の向上を図っているものの、これら添加物の含有量が多く、導電性粉末の含有量が相対的に減少することから電極の比抵抗が高くなるという問題があった。

[0015] 本発明はこのような事情に鑑みなされたものであって、ファイヤースルー性が良好で電極の比抵抗も低く、良好な電池特性を得ることができる太陽電池電極用の導電性ペースト、及びこの導電性ペーストを使用して製造された太陽電池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

[0016] 本発明者は上記目的を達成すべく鋭意研究を行ったところ、融点が１００℃以下のアルカリ金属化合物を導電性ペースト中に含ませるだけで、無機酸化物を含有しなくても効率的にファイヤースルーを生じさせることができ、これにより電極中において導電性粉末に由来する金属成分の含有比率を増加させることができ、電極の比抵抗を低減させることができるという知見を得た。

[0017] 本発明はこのような知見に基づきなされたものであり、本発明に係る導電

性ペーストは、太陽電池の電極を形成するための導電性ペーストであって、導電性粉末と、バインダ樹脂と、溶剤とを含有し、かつ、融点が１０００℃以下のアルカリ金属化合物を含んでいることを特徴としている。

[0018] これにより無機酸化物を添加しなくても効率的にファイヤースルーを生じさせることができる。しかも、電極中において導電性粉末に由来する金属成分の含有比率を増加させることができることから、電極の比抵抗の低下が可能となり、これにより太陽電池の変換効率を向上させることが可能となる。

[0019] また、融点の低いアルカリ金属化合物は乾燥時乃至焼成時に容易に基板界面を流動する。したがって微少量の添加であってもアルカリ金属に特有のファイヤースルー性を十分に生じさせることが可能となる。したがって、アルカリ金属化合物の融点は低ければ低いほど良く、８００℃以下である方が好ましく、さらに４００℃以下である方が好ましい。

[0020] すなわち、本発明の導電性ペーストは、前記アルカリ金属化合物は、融点が８００℃以下であるのが好ましい。

[0021] さらに、本発明の導電性ペーストは、前記アルカリ金属化合物は、融点が４００℃以下であるのが好ましい。

[0022] また、本発明の導電性ペーストは、前記アルカリ金属化合物が、カルボン酸塩及びアミン類のうちの少なくともいずれか一方を含むのが好ましい。

[0023] この場合は、より一層良好なファイヤースルー性を確保することが可能となる。

[0024] また、本発明の導電性ペーストは、前記アルカリ金属化合物が、炭酸塩及びホウ酸塩のうちの少なくともいずれか一方を含むのも好ましい。

[0025] この場合は、比較的融点が高くても微少量の添加でもって所望のファイヤースルー性と電極の比抵抗が低い太陽電池電極用導電性ペーストを実現することが可能となる。

[0026] また、本発明の導電性ペーストは、前記アルカリ金属化合物に含有されるアルカリ金属元素は、リチウムであるのが好ましい。

[0027] この場合は、より一層良好なファイヤースルー性と低ライン抵抗の可能な

導電性ペーストを実現することが可能となる。

[0028] また、本発明の導電性ペーストは、前記アルカリ金属化合物は、含有量が２重量％以下（０重量％を含まず。）であるのが好ましい。

[0029] これにより電極の比抵抗が増大することなく、良好なファイヤースルー性と低ライン抵抗の可能な導電性ペーストを実現することが可能となる。

[0030] また、本発明の導電性ペーストは、前記導電性粉末が、Ａｇ粉末であるのが好ましい。

[0031] また、本発明に係る太陽電池は、半導体基板の一方の主面に反射防止膜及び該記反射防止膜を貫通する電極が形成され、前記電極が、上記いずれかに記載の導電性ペーストが焼結されてなることを特徴としている。

発明の効果

[0032] 本発明の導電性ペーストによれば、導電性粉末（好ましくはＡｇ粉末）と、バインダ樹脂と、溶剤とを含有し、かつ、融点が１０００℃以下のアルカリ金属化合物を含んでいるので、無機酸化物を添加しなくても効率的にファイヤースルーを生じさせることができる。しかも、電極中において導電性粉末に由来する金属成分の含有比率を増加させることができることから、電極の比抵抗の低下が可能となり、これにより太陽電池の変換効率を向上させることが可能となる。

[0033] また、本発明の太陽電池によれば、半導体基板の一方の主面に反射防止膜及び該記反射防止膜を貫通する電極が形成され、前記電極が、上記いずれかに記載の導電性ペーストが焼結されてなるので、半導体基板と電極との導通性が良好で電極の比抵抗が低く、変換効率の良好な太陽電池を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0034] [図1]本発明に係る導電性ペーストを使用して製造された太陽電池の一実施形態を示す要部断面図である。

[図2]受光面電極側を模式的に示した拡大平面図である。

[図3]裏面電極側を模式的に示した拡大平面図である。

[図4]実施例で作製された電極パターンを模式的に示した平面図である。

[図5]実施例で使用されたアルカリ金属化合物の融点Ｔｍと接触抵抗Ｒｃとの関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0035] 次に、本発明の実施の形態を詳説する。

[0036] 図１は、本発明に係る導電性ペーストを使用して製造された太陽電池の一実施の形態を示す要部断面図である。

[0037] この太陽電池は、Ｓｉを主成分とした半導体基板１の一方の主面に反射防止膜２及び受光面電極３が形成されると共に、該半導体基板１の他方の主面に裏面電極４が形成されている。

[0038] 半導体基板１は、ｐ型半導体層１ｂとｎ型半導体層１ａとを有し、ｐ型半導体層１ｂの上面にｎ型半導体層１ａが形成されている。該半導体基板１は、例えば、単結晶又は多結晶のｐ型半導体層１ｂの一方の主面に不純物を拡散させ、薄いｎ型半導体層１ａを形成することにより得ることができるが、ｐ型半導体層１ｂの上面に、ｎ型半導体層１ａが形成されているのであれば、その構造及び製法は特に限定されるものではない。また、半導体基板１は、ｎ型半導体層１ａの一方の主面に薄いｐ型半導体層１ｂが形成された構造のものや、半導体基板１の一方の主面の一部にｐ型半導体層１ｂとｎ型半導体層１ａの両方が形成されている構造のものを用いてもよい。いずれにしても、反射防止膜２が形成された半導体基板１の主面であれば、本発明に係る導電性ペーストを有効に用いることができる。尚、図１では、半導体基板１の表面はフラット状に記載しているが、太陽光を半導体基板１に効果的に閉じ込めるために、表面は微小凹凸構造を有するように形成されている。

[0039] 反射防止膜２は、窒化ケイ素（SiN_x）等の絶縁性材料で形成され、矢印Ａに示す太陽光の受光面への光の反射を抑制し、太陽光を半導体基板１に迅速かつ効率よく導く。この反射防止膜２を構成する材料としては、上述した窒化ケイ素に限定されるものではなく、他の絶縁性材料、例えば酸化ケイ素（SiO_2）や酸化チタン（TiO_2）等を使用してもよく、２種類以上の絶

縁性材料を併用してもよい。また、結晶Ｓｉ系であれば単結晶Ｓｉ及び多結晶Ｓｉのいずれを使用してもよい。

[0040] 受光面電極３は、半導体基板１上に反射防止膜２を貫通して形成されている。この受光面電極３は、スクリーン印刷等を使用し、後述する本発明の導電性ペーストを半導体基板１上に塗布して導電膜を作製し、焼成することによって形成される。すなわち、受光面電極３を形成する焼成過程で、導電膜下層の反射防止膜２が分解・除去されてファイヤースルーされ、これにより反射防止膜２を貫通する形態で半導体基板１上に受光面電極３が形成される。

[0041] 受光面電極３は、具体的には、図２に示すように、多数のフィンガー電極５ａ、５ｂ、…５ｎが櫛歯状に並設されると共に、フィンガー電極５ａ、５ｂ、…５ｎと交差状にバスバー電極６が設けられ、フィンガー電極５ａ、５ｂ、…５ｎとバスバー電極６とが電気的に接続されている。そして、受光面電極３が設けられている部分を除く残りの領域に、反射防止膜２が形成されている。このようにして半導体基板１で発生した電力をフィンガー電極５ｎによって集電するとともにバスバー電極６によって外部へ取り出している。

[0042] 裏面電極４は、具体的には、図３に示すように、ｐ型半導体層１ｂの裏面に形成されたＡｌ等からなる集電電極７と、該集電電極７の裏面に形成されて該集電電極７と電気的に接続されたＡｇ等からなる取出電極８とで構成されている。そして、半導体基板１で発生した電力は集電電極７に集電され、取出電極８によって電力を取り出している。

[0043] 次に、受光面電極３を形成するための本発明の導電性ペーストについて詳述する。

[0044] 本発明の導電性ペーストは、導電性粉末と、バインダ樹脂と、有機溶剤とを含有し、かつ融点が１０００℃以下のアルカリ金属化合物を含んでいる。

[0045] このように本発明の導電性ペーストは、アルカリ金属化合物を含ませることにより、導電性ペースト中にＺｎＯ等の無機酸化物やガラスフリットを含有させなくても、太陽電池作製時の焼成過程でファイヤースルーを生じさせ

ることが可能となる。

[0046] すなわち、従来では、ファイヤースルー性を向上させるためにＺｎＯ等の無機酸化物を相当量添加させていた。このため受光面電極３において導電性粉末に由来する金属成分の含有比率が低下し、その結果電極の比抵抗の増加を招いていた。

[0047] しかるに、本発明者の研究結果により、アルカリ金属元素を含み、融点が低いアルカリ金属化合物にはファイヤースルー性を生じさせる特有の性質が存在することが判明した。

[0048] そこで、本実施の形態では、融点が１０００℃以下のアルカリ金属化合物を導電性ペースト中に含有させ、これによりファイヤースルー性を生じさせている。しかも、このアルカリ金属化合物によるファイヤースルー性の発生は、微少量の添加でよく、従来の無機酸化物のように相当量添加する必要はない。

[0049] すなわち、本発明では、アルカリ金属化合物を微少量含有させるだけでファイヤースルー性を確保することが可能であることから、受光面電極３中における導電性粉末に由来する金属成分の含有比率を高くすることが可能となる。したがって、電極の比抵抗も低減することが可能となり、太陽電池の変換効率をより一層向上させることができる。

[0050] 導電性ペースト中に含まれるアルカリ金属化合物の含有量は、特に限定されるものではなく、上述したように微少量で所望のファイヤースルー性を確保することができる。ただし、アルカリ金属化合物の含有量が過剰になると電極の比抵抗が増加傾向になることから、２重量％（０重量％を含まず。）以下が好ましい。

[0051] また、アルカリ金属化合物としては、融点が低く、アルカリ金属元素を含有していれば特に限定されるものではないが、融点が１０００℃以下、好ましくは、融点が８００℃以下、さらに好ましくは融点が４００℃以下のアルカリ金属化合物を使用するのが好ましい。すなわち、融点が低くなると、アルカリ金属化合物は、乾燥時乃至焼成時に半導体基板１のｎ型半導体層１ａ

との界面に流動する。したがって微少量のアルカリ金属化合物の含有でｎ型半導体層１ａの表面には十分な量のアルカリ金属元素が存在することとなり、ｎ型半導体層１ａとの界面におけるファイヤースルー性を飛躍的に向上させることが可能となる。

[0052] そして、このようなアルカリ金属化合物としては、アルカリ金属元素を含有したドデカン酸塩、オクタデカン酸塩、酢酸塩、エタン二酸塩等のカルボン酸塩、アミド類等を好んで使用することができる。

[0053] ただし、融点が４００℃を超える場合であっても、アルカリ金属元素を含有した炭酸塩やホウ酸塩は、微少量含有させるだけで良好なファイヤースルー性を確保することが可能である。

[0054] 尚、アルカリ金属元素としては、特に限定されるものではなく、Ｌｉ、Ｋ、Ｎａ等を使用することができるが、より小さな接触抵抗Ｒｃを得る観点からは、Ｌｉを好んで使用することができる。

[0055] また、導電性粉末としては、良好な導電性を有する金属粉であれば特に限定されるものではないが、焼成処理を大気中で行った場合であっても酸化されることなく良好な導電性を維持することができるＡｇ粉末を好んで使用することができる。尚、この導電性粉末の形状も、特に限定されるものではなく、例えば、球形状、扁平状、不定形形状、或いはこれらの混合粉であってもよい。

[0056] また、導電性粉末の平均粒径も、特に限定されるものではないが、導電性粉末と半導体基板１との間で、所望の接触点を確保する観点からは、球形粉換算で、１．０～５．０μｍが好ましい。

[0057] 導電性ペーストに含有されるバインダ樹脂としては、特に限定されるものではなく、例えば、エチルセルロース樹脂、ニトロセルロース樹脂、アクリル樹脂、アルキド樹脂、又はこれらの組み合わせを使用することができる。

[0058] また、有機溶剤についても特に限定されるものではなく、α－テルピネオール、キシレン、トルエン、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール

モノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等を単独、或いはこれらを組み合わせて使用することができる。

[0059] そして、バインダ樹脂と有機溶剤とは、例えば体積比率で、１～３：７～９となるように調製され、これにより有機ビヒクルが作製される。

[0060] 尚、本発明の導電性ペーストは、ガラスフリットを含有しなくても所期の作用効果を奏することができるが、受光面電極３と半導体基板１との密着性を向上させるためにガラスフリットを含有させてもよい。この場合、ガラスフリットとしては、特に限定されるものではないが、環境面を考慮し、鉛を含まないＳｉ－Ｂ－Ｂｉ系ガラスフリット等の無鉛ガラスフリットを使用するのが好ましい。

[0061] また、電極の比抵抗が問題にならない範囲であれば、無機酸化物を添加してもよい。

[0062] そして、この導電性ペーストは、導電性粉末、有機ビヒクル、必要に応じて各種添加剤を所定の混合比率となるように秤量して混合し、三本ロールミル等を使用して分散・混練することにより、容易に製造することができる。

[0063] このように本実施の形態は、Ａｇ粉末等の導電性粉末と、バインダ樹脂と、溶剤とを含有し、かつ、融点が１０００℃以下のアルカリ金属化合物を含んでいるので、無機酸化物を添加しなくてもファイヤースルーを生じさせることができる。しかも、受光面電極３中の導電性粉末の含有比率を増加させることができることから、電極の比抵抗の低下が可能となり、これにより太陽電池の変換効率を向上させることが可能となる。

[0064] また、アルカリ金属化合物は、融点が８００℃以下、特に４００℃以下とした場合は、アルカリ金属化合物の融点が低くなることから、乾燥時乃至焼成時に容易にｎ型半導体層１ａとの界面を流動する。したがって微少量の添加であってもアルカリ金属に特有のファイヤースルー性を十分に生じさせることが可能となる。

[0065] また、アルカリ金属化合物が、カルボン酸塩及びアミン類のうちのいずれかを含むことにより、より一層良好なファイヤースルー性を得ることが可能

となる。

[0066] また、アルカリ金属化合物が、炭酸塩及びホウ酸塩のうちのいずれか一方を含む場合は、比較的融点が高くなっても微少量の添加で所望のファイヤースルー性とライン抵抗の低い太陽電池電極用導電性ペーストを実現することが可能となる。

[0067] また、アルカリ金属元素が、リチウムである場合は、より一層良好なファイヤースルー性と低比抵抗の可能な導電性ペーストを実現することが可能となる。

[0068] そして、半導体基板１と受光面電極３との導通性が良好で比抵抗が低く、変換効率の良好な太陽電池を得ることができる。

[0069] 尚、本発明は上記実施の形態に限定されるものではない。また、導電性ペースト中には、必要に応じて少量のフタル酸ジ２－エチルヘキシル、フタル酸ジブチル等の可塑剤を１種又はこれらの組み合わせを添加するのも好ましい。また、脂肪酸アマイドや脂肪酸等のレオロジー調整剤を添加するのも好ましく、さらにはチクソトロピック剤、増粘剤、分散剤などを添加してもよい。

[0070] 次に、本発明の実施例を具体的に説明する。

実施例 1

[0071] 〔導電性ペーストの作製〕

（試料番号１～１０、１３、１５、１６）

導電性粉末として平均粒径が１．０μｍの球形Ａｇ粉末を用意し、また表１に示す添加物を用意した。

[0072] 次いで、有機ビヒクルを作製した。すなわち、バインダ樹脂としてエチルセルロース樹脂１０重量％、有機溶剤としてテキサノール９０重量％となるようにエチルセルロース樹脂とテキサノールとを混合し、有機ビヒクルを作製した。

[0073] そして、Ａｇ粉末が８０．０重量％、添加物が０．２重量％、有機ビヒクルが１９．８重量％となるように配合し、プラネタリーミキサーで混合した

後、三本ロールミルで混練し、これにより試料番号１～１０、１３、１５、及び１６の導電性ペーストを作製した。

[0074] （試料番号１１）

平均粒径が１．０μｍの球形Ａｇ粉末、及び添加物としてのドデカン酸リチウムに加え、Ｓｉ－Ｂ－Ｂｉ系無鉛ガラスフリットを用意した。

[0075] そして、上述と同様にして有機ビヒクルを作製し、次いで、Ａｇ粉末が８０．０重量％、添加物が０．２重量％、Ｓｉ－Ｂ－Ｂｉ系無鉛ガラスフリットが２重量％、有機ビヒクルが１７．８重量％となるように配合し、プラネタリーミキサーで混合した後、三本ロールミルで混練し、これにより試料番号１１の導電性ペーストを作製した。

[0076] （試料番号１２）

平均粒径１．０μｍの球形Ａｇ粉末が８０重量％、有機ビヒクルが２０重量％となるように配合し、アルカリ金属化合物を添加しなかった以外は、上述と同様にして試料番号１２の導電性ペーストを作製した。

[0077] （試料番号１４）

平均粒径１．０μｍの球形Ａｇ粉末が８０重量％、添加物である酸化亜鉛が４．６重量％、有機ビヒクルが１５．６重量％となるように配合した以外は、上述と同様にして試料番号１４の導電性ペーストを作製した。

[0078] （試料番号１７）

平均粒径１．０μｍの球形Ａｇ粉末が８０重量％、Ｓｉ－Ｂ－Ｂｉ－Ｌｉ系無鉛ガラスフリットが２．０重量％、有機ビヒクルが１８．０重量％となるように配合し、アルカリ金属化合物を添加しなかった以外は、上述と同様にして試料番号１７の導電性ペーストを作製した。

[0079] （試料番号１８）

平均粒径１．０μｍの球形Ａｇ粉末が８０重量％、Ｓｉ－Ｂ－Ｂｉ系無鉛ガラスフリットが２．０重量％、有機ビヒクルが１８．０重量％となるように配合し、アルカリ金属化合物を添加しなかった以外は、上述と同様にして試料番号１８の導電性ペーストを作製した。

[0080] 〔融点の測定〕

試料の作製に使用した添加物について、ＴＧ－ＤＴＡ（熱重量－示差熱分析装置）を使用して熱分析を行い、融点を測定した。すなわち、アルミナ製容器に試料５ｍｇを収容し、標準試料にαアルミナを使用し、流量１００ｍＬ／分で測定装置内に空気を供給しながら、該測定装置を１分間に２０℃上昇するような焼成プロファイルで加熱し、温度に対する重量変化からＴＧ曲線及びＤＴＡ曲線を作成した。そして斯かるＴＧ曲線及びＤＴＡ曲線から各添加物の融点を測定した。

[0081] 〔試料の評価〕

図４に示すように反射防止膜上に所定の電極パターンを作製し、ＴＬＭ（Transmission Line Model）法により接触抵抗Ｒｃを求めた。

[0082] すなわち、横Ｘが５０ｍｍ、縦Ｙが５０ｍｍ、厚みＴが０．２ｍｍの多結晶のＳｉ系半導体基板１１の表面全域に膜厚０．１μｍの反射防止膜１２をプラズマ化学気相成長法（ＰＥＣＶＤ）で形成した。

[0083] ここで、反射防止膜１２の材料種としては、試料番号１０はＴｉＯ２、その他はＳｉＮＸを使用した。尚、このＳｉ系半導体基板１１は、ｐ型Ｓｉ系半導体層の上面にｎ型Ｓｉ系半導体層が形成されている。

[0084] 次いで、試料番号１～１８の各導電性ペーストを使用してスクリーン印刷を行い、所定パターンを有する膜厚２０μｍの導電膜を作製した。次いで、各試料を温度１５０℃に設定したオーブン中に入れて導電膜を乾燥させた。

[0085] その後、ベルト式近赤外炉（デスパッチ社製、ＣＤＦ７２１０）を使用し、試料が入口～出口間を約１分で搬送するように搬送速度を調整し、大気雰囲気下、焼成最高温度７５０℃で焼成し、電極１３ａ～１３ｆが形成された試料番号１～１８の試料を作製した。

[0086] ここで、各電極１３ａ～１３ｆの距離Ｌ１～Ｌ５を測定したところ、電極１３ａと電極１３ｂとの間の距離Ｌ１は２００μｍ、電極１３ｂと電極１３ｃとの間の距離Ｌ２は４００μｍ、電極１３ｃと電極１３ｄとの間の距離Ｌ３は６００μｍ、電極１３ｄと電極１３ｅとの間の距離Ｌ４は８００μｍ、

電極１３ｅと電極１３ｆとの間の距離Ｌ５は１０００μｍであった。また、電極の長さＺはいずれも３０ｍｍであった。

[0087] 次いで、試料番号１～１８の各試料について、ＴＬＭ法を使用して接触抵抗Ｒｃを求めた。

[0088] このＴＬＭ法は、薄膜試料の接触抵抗を評価する方法として広く知られており、伝送線理論を使用し、電極と下層の半導体基板をいわゆる伝送線回路と等価と考えて接触抵抗Ｒｃを算出する。すなわち、電極１３ａ～１３ｆの長さＺ、ｎ型Ｓｉ系半導体層のシート抵抗R_{SH}、電極間距離Ｌ、電極間抵抗Ｒとの間には、数式（１）が成立する。

[0089] $R=(L/Z)\times R_{SH}+2Rc$ ・・・（１）

数式（１）から明らかなように、電極間抵抗Ｒと電極間距離Ｌとは直線関係を有する。したがって、電極間距離Ｌｎ（ｎ＝１～５）における各抵抗Ｒを測定し、Ｌを０に外挿することによって２Ｒｃを求め、この２Ｒｃから接触抵抗Ｒｃを算出することができる。

[0090] そこで、本実施例では、電極間距離Ｌｎにおける各抵抗Ｒを測定し、試料番号１～１８の各試料について接触抵抗Ｒｃを算出した。尚、ｎ型Ｓｉ系半導体層のシート抵抗R_{SH}は、上記の数式（１）から導き出される直線について、横軸をＬ、縦軸をＲとしたときの傾きから算出できる。ここでは３０Ω／ｃｍであった。

[0091] また、試料番号１～１８の各試料について、長さ３０ｍｍ、幅２００μｍの電極のライン抵抗を測定した。そして、該ライン抵抗を、長さで除算し、断面積を乗算することにより、電極の比抵抗を測定した。尚、ライン抵抗は、デジタルボルトメーターを用いて測定し、電極の断面積は接触式表面粗さ測定機を用いて測定した。

[0092] 表１は、試料番号１～１８の導電性ペーストの仕様、接触抵抗Ｒｃ及び電極の比抵抗を示している。

[0093]

[表1]

試料No.	添加物			ガラスフリット		反射防止膜	接触抵抗Rc（Ω）	比抵抗（μΩ・cm）
	材料種	融点Tm（℃）	含有量（重量%）	材料種	含有量（重量%）			
1	ドデカン酸カリウム	230	0.2	—	—	SiN_X	42.5	4.20
2	ドデカン酸ナトリウム	230	0.2	—	—	SiN_X	21.3	3.12
3	炭酸ナトリウム	851	0.2	—	—	SiN_X	81.3	4.32
4	オクタデカン酸リチウム	220	0.2	—	—	SiN_X	2.7	3.60
5	ドデカン酸リチウム	230	0.2	—	—	SiN_X	1.6	3.96
6	酢酸リチウム	286	0.2	—	—	SiN_X	6.7	3.84
7	リチウムアミド	374	0.2	—	—	SiN_X	8.6	4.32
8	炭酸リチウム	726	0.2	—	—	SiN_X	14.5	4.20
9	四ホウ酸リチウム	915	0.2	—	—	SiN_X	28.4	4.20
10	ドデカン酸リチウム	230	0.2	—	—	TiO_2	0.7	3.60
11	ドデカン酸リチウム	230	0.2	Si-B-Bi系	2.0	SiN_X	0.8	3.60
12*	—	—	—	—	—	SiN_X	測定不能	3.60
13*	酸化亜鉛	1975	0.2	—	—	SiN_X	測定不能	3.84
14*	酸化亜鉛	1975	4.6	—	—	SiN_X	2.5	6.60
15*	オクタデカン酸アルミニウム	125	0.2	—	—	SiN_X	4532	5.28
16*	オクタデカン酸亜鉛	170	0.2	—	—	SiN_X	770	3.96
17*	—	—	—	Si-B-Bi-Li系	2.0	SiN_X	12.8	—
18*	—	—	—	Si-B-Bi系	2.0	SiN_X	3.0	—

＊は本発明範囲外

[0094] 試料番号１２は、電極１３ａ～１３ｆがＡｇのみで形成され、アルカリ金属化合物が含有されていないため、電極の比抵抗は低いものの、ファイヤースルーが生じず、接触抵抗Ｒｃが過度に高くなり、接触抵抗Ｒｃを測定することができなかった。

[0095] 試料番号１３も、接触抵抗Ｒｃを測定することができなかった。これは添加物として酸化亜鉛を含有しているものの、含有量が０．２重量％であるため、ファイヤースルーが生じなかったためと思われる。

[0096] 試料番号１４は、接触抵抗Ｒｃは２．５Ωと低いものの、電極の比抵抗が６．６０μΩ・ｃｍと高くなった。これは酸化亜鉛の含有量を４．６重量％に増量したため、ファイヤースルー性は良好で接触抵抗Ｒｃは低くなったが、Ａｇの含有量が相対的に低くなり、このため比抵抗が高くなったものと思われる。

[0097] 試料番号１５は、電極の比抵抗は５．２８μΩ・ｃｍと良好であったが、接触抵抗Ｒｃが４５３２Ωと極端に高くなった。これは添加物としてカルボン酸塩を含有させているものの、該カルボン酸塩にはアルカリ金属元素が含有されていないため、ファイヤースルー性に劣る結果になったものと思われる。

[0098] 試料番号１６は、電極の比抵抗は３．９６μΩ・ｃｍと良好であったが、試料番号１５と同様、カルボン酸塩にアルカリ金属元素を含有しておらず、このため接触抵抗Ｒｃが７７０Ωと高くなった。

[0099] これに対し試料番号１～１１は、いずれも０．２重量％と微少量ではあるが、融点が１０００℃以下のアルカリ金属化合物を含んでいるので、接触抵抗Ｒｃは低く、ファイヤースルー性が良好で、かつ電極の比抵抗が低くなることが分かった。

[0100] また、カルボン酸リチウムを含有した試料番号４～７、１０、１１は、接触抵抗Ｒｃが７Ω以下となり、格別に良好な結果が得られることが分かった。

[0101] また、試料番号７に示すように、リチウムを含有していればアミン類であっても、１０Ω以下の良好な接触抵抗Ｒｃが得られることが分かった。

[0102] また、試料番号８、９に示すように、リチウムを含有していれば炭酸塩、ホウ酸塩であっても、３０Ω以下の良好な接触抵抗Ｒｃが得られることが分かった。

[0103] また、試料番号５と試料番号１０との対比から明らかなように、本発明の添加物を微少量含有させることにより、反射防止膜の種類とは無関係に、所望のファイヤースルーを行うことができ、良好な接触抵抗Ｒｃが得られ、半導体基板-電極間は良好なオーミック接触が得られた。

[0104] また、試料番号５と試料番号１１との対比から明らかなように、半導体基板１１との密着性を付与する為に導電性ペースト中にガラスフリットを含有させても、接触抵抗Ｒｃや電極の比抵抗に殆ど影響を及ぼさず、所望の良好なオーミック接触が得られることが確認された。

[0105] 尚、試料番号１７、１８は、アルカリ金属元素としてのＬｉの含有形態を調べたものである。この試料番号１７と試料番号１８との対比から明らかなように、ガラスフリット自体がファイヤースルー性を有することから、両者共、接触抵抗Ｒｃは１００Ω以下になったが、Ｓｉ－Ｂ－Ｂｉ系無鉛ガラスフリットの方が、Ｌｉを含有したＳｉ－Ｂ－Ｂｉ－Ｌｉ系無鉛ガラスフリットよりも接触抵抗Ｒｃが低くなった。すなわち、ガラスフリット中にＬｉが含有されていても、Ｌｉによる接触抵抗Ｒｃの低減効果は生じず、別途添加物として導電性ペースト中に添加することにより、接触抵抗Ｒｃの低減効果が生じることが確認された。

[0106] 図５は、試料番号４～９の各試料について、融点Ｔｍと接触抵抗Ｒｃとの関係をプロットした図であり、横軸が融点Ｔｍ（℃）、縦軸が接触抵抗Ｒｃ（Ω）である。

[0107] この図５から明らかなように、融点Ｔｍが低くなると接触抵抗Ｒｃも低くなり、特に、融点Ｔｍは８００℃以下、更には４００℃以下が好ましいことが分かる。

実施例 2

[0108] アルカリ金属化合物としてドデカン酸リチウムを使用し、ドデカン酸リチウムの含有量が異なる試料番号２１～２４の導電性ペーストを作製した。尚、試料番号２２は、実施例１の試料番号５と同一の導電性ペーストである。

[0109] 次いで、試料番号２１～２４の各試料について、実施例１と同様の方法・

手順で接触抵抗Ｒｃ及び電極の比抵抗を求めた。

[0110] 表２は試料番号２１～２４の各導電性ペーストに含有されるドデカン酸リチウムの融点と含有量、及び測定結果を示している。

[0111] [表2]

試料No.	添加物			接触抵抗Rc（Ω）	比抵抗（μΩ・cm）
	材料種	融点Tm（℃）	含有量（重量%）		
21	ドデカン酸リチウム	230	0.1	1.6	3.82
22	ドデカン酸リチウム	230	0.2	1.6	3.96
23	ドデカン酸リチウム	230	0.4	1.8	4.36
24	ドデカン酸リチウム	230	2.0	1.5	5.17

[0112] この表２から明らかなように、ドデカン酸リチウムの含有量を増加させた場合、接触抵抗Ｒｃは、殆ど変動しないが、電極の比抵抗は増加傾向となる。したがって、電極の比抵抗を考慮すると、ドデカン酸リチウムの含有量は２重量%以下が好ましいことが分かった。

産業上の利用可能性

[0113] ファイヤースルー性が良好で電極の比抵抗が低い導電性ペーストを使用し、変換効率の高い太陽電池を実現する。

符号の説明

[0114] １ 半導体基板

２ 反射防止膜

３ 受光面電極（電極）

請求の範囲

［請求項1］ 太陽電池の電極を形成するための導電性ペーストであって、

導電性粉末と、バインダ樹脂と、溶剤とを含有し、

かつ、融点が１０００℃以下のアルカリ金属化合物を含んでいることを特徴とする導電性ペースト。

［請求項2］ 前記アルカリ金属化合物は、融点が８００℃以下であることを特徴とする請求項１記載の導電性ペースト。

［請求項3］ 前記アルカリ金属化合物は、融点が４００℃以下であることを特徴とする請求項１又は請求項２記載の導電性ペースト。

［請求項4］ 前記アルカリ金属化合物は、カルボン酸塩及びアミン類のうちの少なくともいずれか一方を含むことを特徴とする請求項１乃至請求項３のいずれかに記載の導電性ペースト。

［請求項5］ 前記アルカリ金属化合物は、炭酸塩及びホウ酸塩のうちの少なくともいずれか一方を含むことを特徴とする請求項１記載の導電性ペースト。

［請求項6］ 前記アルカリ金属化合物に含有されるアルカリ金属元素は、リチウムであることを特徴とする請求項１乃至請求項５のいずれかに記載の導電性ペースト。

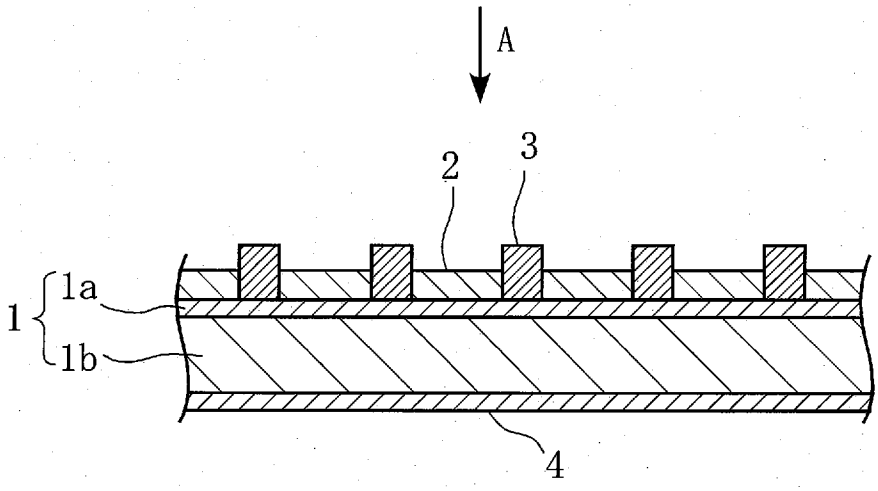
［請求項7］ 前記アルカリ金属化合物は、含有量が２重量％以下（０重量％を含まず。）であることを特徴とする請求項１乃至請求項６のいずれかに記載の導電性ペースト。

［請求項8］ 前記導電性粉末が、Ａｇ粉末であることを特徴とする請求項１乃至請求項７のいずれかに記載の導電性ペースト。

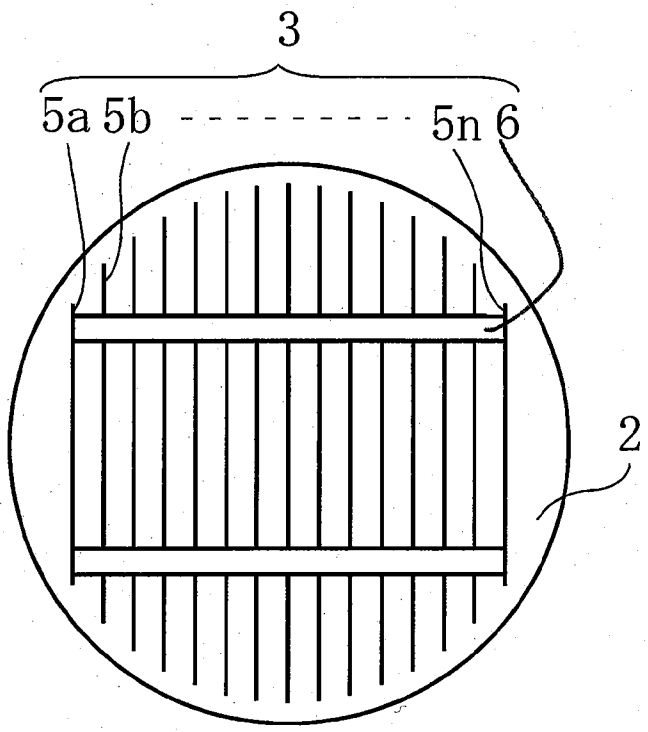
［請求項9］ 半導体基板の一方の主面に反射防止膜及び該記反射防止膜を貫通する電極が形成され、

前記電極が、請求項１乃至請求項８のいずれかに記載の導電性ペーストが焼結されてなることを特徴とする太陽電池。

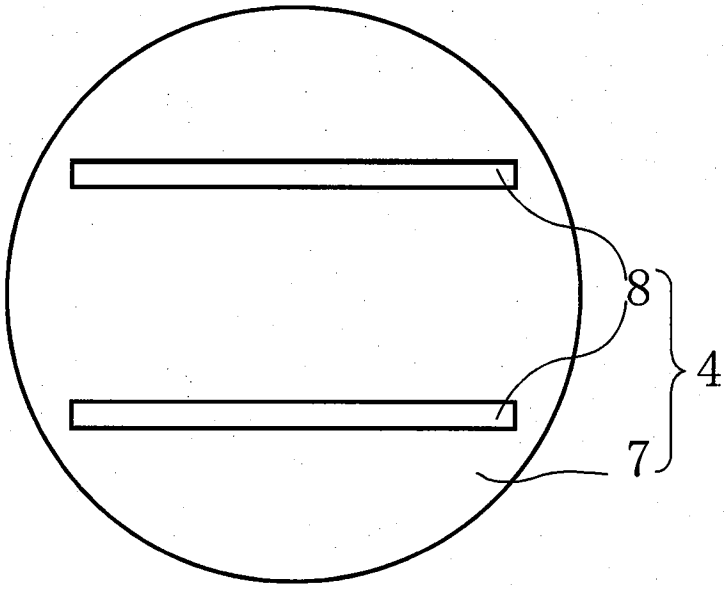
[図1]



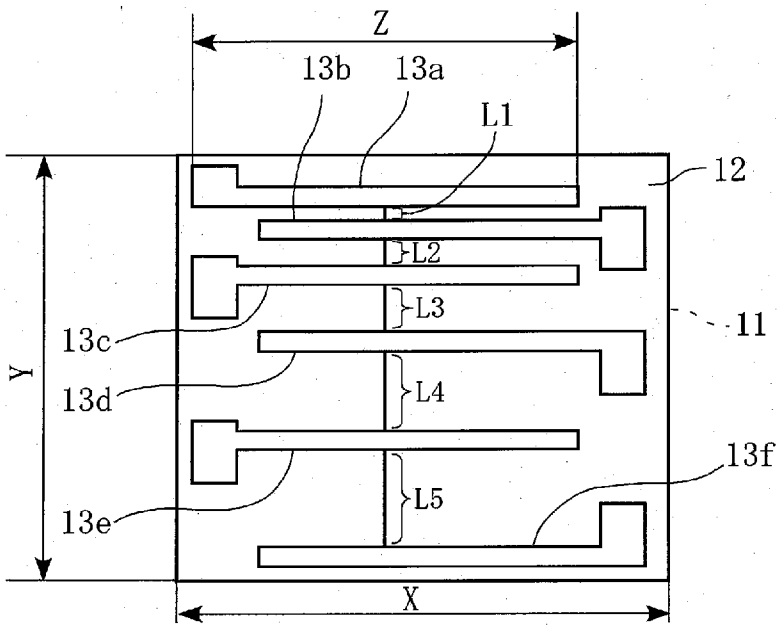
[図2]



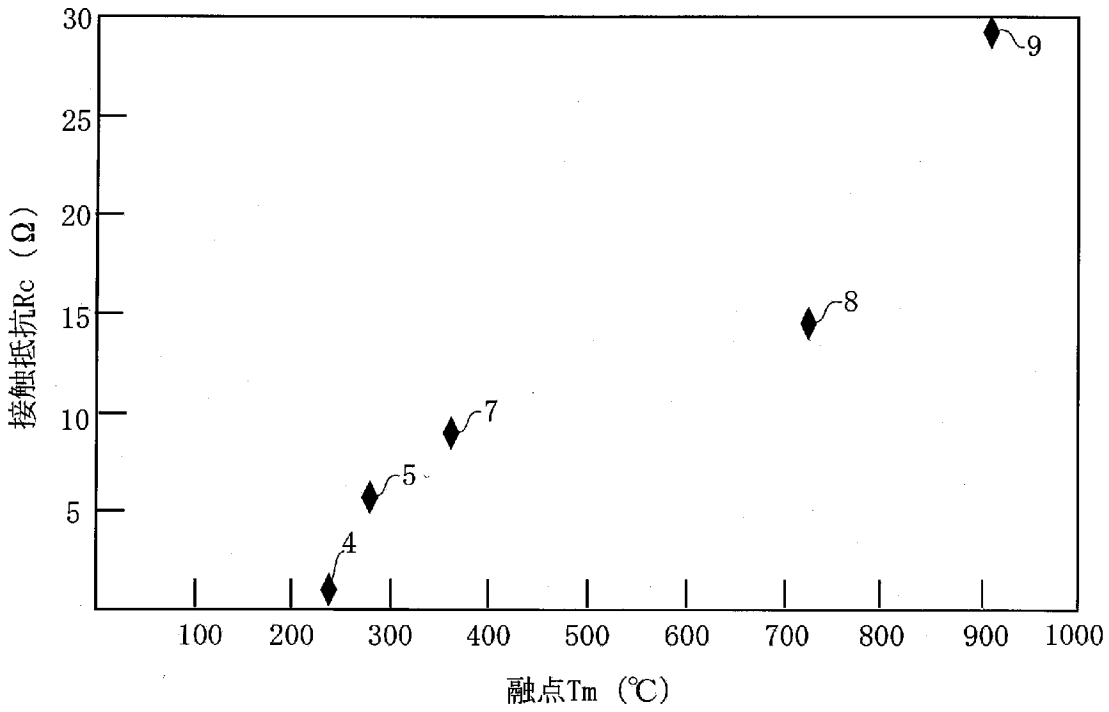
[図3]



[図4]



[図5]


30
25
20
15
10
5
接触抵抗Rc（Ω）
9
8
7
5
4
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
融点Tm（℃）

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/060826

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L31/0224(2006.01)i, *H01L31/068*(2012.01)i, *H01B1/22*(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, H01B1

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-526414 A (Ferro Corp.), 29 July 2010 (29.07.2010), & WO 2008/134417 A1 & EP 2137739 A & KR 10-2010-0015801 A & CN 101663711 A & US 2010/0163101 A1	1-9
X	WO 2010/016186 A1 (Kyoto Elex Co., Ltd.), 11 February 2010 (11.02.2010), & TW 201007957 A & KR 10-2010-0075661 A & CN 101828267 A & JP 2010-283340 A & EP 2323171 A1	1-9
Y	JP 2011-77222 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 14 April 2011 (14.04.2011), (Family: none)	1-9

☒ 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	Date of mailing of the international search report
17 May, 2012 (17.05.12)	29 May, 2012 (29.05.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/060826

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	WO 2009/122806 A1 (Mitsubishi Electric Corp.), 08 October 2009 (08.10.2009), & TW 200952569 A & KR 10-2010-0122957 A & EP 2265100 A1 & US 2010/0320425 A1 & CN 101983543 A	1-8 9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０６０８２６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L31/0224(2006.01)i, H01L31/068(2012.01)i, H01B1/22(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L31, H01B1

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　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１２年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2010-526414 A (フエロ) 2010.07.29, & WO 2008/134417 A1　& EP 2137739 A & KR 10-2010-0015801 A　& CN 101663711 A & US 2010/0163101 A1	1-9
X	WO 2010/016186 A1 (京都エレックス) 2010.02.11, & TW 201007957 A　& KR 10-2010-0075661 A & CN 101828267 A　& JP 2010-283340 A & EP 2323171 A1	1-9

☑　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	国際調査報告の発送日
１７．０５．２０１２	２９．０５．２０１２

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　２Ｋ　９２０７
濱田　聖司
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２５５

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	JP 2011-77222 A (日立化成工業) 2011.04.14, (ファミリーなし)	1-9
X	WO 2009/122806 A1 (三菱電機) 2009.10.08,	1-8
Y	& TW 200952569 A　& KR 10-2010-0122957 A & EP 2265100 A1　& US 2010/0320425 A1 & CN 101983543 A	9