

(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
2024年12月19日(19.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/257439 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 31/0224 (2006.01) H01L 31/068 (2012.01)
H01B 1/22 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/013420

(22) 国際出願日: 2024年4月1日(01.04.2024)

(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 2023-096794 2023年6月13日(13.06.2023) JP

(71) 出願人: ナミックス株式会社 (NAMICS CORPORATION) [JP/JP]; 〒9503131 新潟県新潟市北区濁川3993番地 Niigata (JP).

(72) 発明者: 今野 聖也 (KONNO Seiya); 〒9503131 新潟県新潟市北区濁川3993番地 ナミックス株式会社内 Niigata (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人 津国, 外 (TSUKUNI & ASSOCIATES et al.); 〒1020083 東京都千代田区麹町5-3-1 麹町ビジネスセンター 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,

EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ELECTRICALLY CONDUCTIVE PASTE, USE OF ELECTRICALLY CONDUCTIVE PASTE, SOLAR CELL, AND METHOD FOR PRODUCING SOLAR CELL

(54) 発明の名称: 導電性ペースト、導電性ペーストの使用、太陽電池及び太陽電池の製造方法

(57) Abstract: Provided is an electrically conductive paste which is suitable for forming an electrode by means of a laser treatment process in order to produce a crystalline silicon solar cell. The electrically conductive paste contains a lead-free glass frit. The electrically conductive paste is used for forming an electrode of a solar cell, and contains (A) electrically conductive particles, (B) an organic vehicle and (C) a glass frit. The glass frit (C) contains substantially no PbO. The product (B_{GF}·G) of the basicity B_{GF} of the glass frit (C) and the content G of the glass frit (C) in terms of parts by weight in the electrically conductive paste, if the content of the electrically conductive particles (A) in the electrically conductive paste is taken to be 100 parts by weight, falls within the range 0.25-1.45.

(57) 要約: 結晶系シリコン太陽電池の製造のために、レーザー処理プロセスによる電極の形成に適した導電性ペーストであって、鉛フリーガラスフリットを含む導電性ペーストを提供する。太陽電池の電極形成用の導電性ペーストであって、(A) 導電性粒子と、(B) 有機ビヒクルと、(C) ガラスフリットとを含み、前記(C) ガラスフリットがPbOを実質的に含まず、前記(C) ガラスフリットの塩基度B_{GF}と、前記導電性ペースト中の前記(A) 導電性粒子の含有量を100重量部としたときの前記導電性ペースト中の重量部を単位とした前記(C) ガラスフリットの含有量Gとの積B_{GF}・Gが、0.25~1.45の範囲である、導電性ペーストである。



WO 2024/257439 A1

明 細 書

発明の名称：

導電性ペースト、導電性ペーストの使用、太陽電池及び太陽電池の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体デバイス等の電極形成に用いられる導電性ペーストに関する。特に、本発明は、太陽電池の電極形成用の導電性ペーストに関する。また、本発明は、その電極形成用の導電性ペーストを用いて製造される太陽電池、及び太陽電池の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 単結晶シリコン又は多結晶シリコンを平板状に加工した結晶系シリコンを基板に用いた結晶系シリコン太陽電池等の半導体デバイスは、デバイスの外部との電氣的接触のために、シリコン基板表面に、電極形成用の導電性ペーストを用いて電極が形成されることが一般的である。そのようにして電極が形成される半導体デバイスの中で、結晶系シリコン太陽電池は、近年、その生産量が大幅に増加している。これらの太陽電池は、結晶系シリコン基板の一方の表面に、不純物拡散層、反射防止膜及び光入射側表面電極を有し、他方の表面に裏面電極を有する。光入射側表面電極及び裏面電極によって、結晶系シリコン太陽電池により発電した電力を外部に取り出すことができる。

[0003] 従来の結晶系シリコン太陽電池の電極形成には、導電性粉末、ガラスフリット、有機バインダ、溶剤及びその他の添加物を含む導電性ペーストが用いられている。導電性粉末としては、主に銀粒子（銀粉末）が用いられている。

[0004] 導電性ペーストに含まれるガラスフリットは、一般的に、鉛（Pb）が含まれる。しかしながら、鉛（Pb）は環境に対して悪影響を及ぼす恐れがある。そのため、鉛を含まない鉛フリーガラスフリットが提案されている。

[0005] 鉛フリーガラスフリットを含む導電ペーストの例として、特許文献1には

、（a）固形分に基づき導電金属又はその誘導体約85wt%～約99.5wt%と、（b）固形分に基づきテルル-ビスマス-セレン-リチウム-酸化物を含む鉛フリーのガラスフリット約0.5wt%～15wt%と、（c）有機のキャリアとを含む導電ペーストが記載されている。なお、特許文献1において、固形分の重量は、（a）導電金属又はその誘導体と（b）鉛フリーのガラスフリットの合計重量である。

[0006] 特許文献2には、シリコンソーラセルにおけるコンタクトグリッドと、エミッタレイヤとの間のオーミックコンタクト挙動を改善するプロセスが記載されている。具体的には、特許文献2のプロセスとして、所定の電圧を、シリコンソーラセルの順方向と逆向きに印加し、点光源を、シリコンソーラセルの太陽面側にガイドして、それにより前記太陽面側のサブセクションの断面に照射することが記載されている。

[0007] 特許文献3には、銀粉末とPbOを含有するガラス粉末と有機物からなるビヒクルとを含む導電性組成物が記載されている。特許文献3には、導電性組成物が、窒化ケイ素層を貫通して前記窒化ケイ素層の下に形成されたn型半導体層と導通する電極を形成するための導電性組成物であることが記載されている。また、特許文献3には、導電性組成物に含まれるガラス粉末の塩基度が0.6以上0.8以下であって、ガラスの転移点が300℃～450℃であることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特許第5934411号公報

特許文献2：特表2021-513218号公報

特許文献3：特開2009-231826号公報

発明の開示

[0009] 図5に、一般的な結晶系シリコン太陽電池の断面模式図の一例を示す。図5に示すように、結晶系シリコン太陽電池では、一般に、結晶系シリコン基板1（例えばn型結晶系シリコン基板1）の光入射側である表面（光入射側

表面)に、不純物拡散層4(例えばp型不純物を拡散したp型不純物拡散層)を形成する。不純物拡散層4の上には、反射防止膜2を形成する。反射防止膜2は、パッシベーション膜としての機能も有するので、反射防止膜2のことをパッシベーション膜という場合がある。更に、スクリーン印刷法などによって導電性ペーストを用いて光入射側表面電極20(表面電極)の電極パターンを反射防止膜2上に印刷し、導電性ペーストを乾燥し、所定の温度で焼成することによって光入射側表面電極20が形成される。一般的な結晶系シリコン太陽電池では、この所定の温度での焼成の際、導電性ペーストが反射防止膜2をファイアースルーする。このファイアースルーによって、光入射側表面電極20を、不純物拡散層4に接触するように形成することができる。なお、ファイアースルーとは、絶縁膜である反射防止膜2を導電性ペーストに含まれるガラスフリット等でエッチングし、光入射側表面電極20と不純物拡散層4とを電氣的に導通させることである。図5に示す例では、電極パターンの焼成の際に、電極パターンが反射防止膜2をファイアースルーしたことにより、反射防止膜2が消失している。この結果、光入射側表面電極20と、不純物拡散層4とが接している。n型結晶系シリコン基板1と不純物拡散層4との界面にはpn接合が形成されている。結晶系シリコン太陽電池に入射した入射光の大部分は、反射防止膜2及び不純物拡散層4を透過して、n型結晶系シリコン基板1に入射する。この過程でn型結晶系シリコン基板1において光が吸収され、電子-正孔対が発生する。これらの電子-正孔対は、pn接合による電界によって、電子はn型結晶系シリコン基板1から裏面電極15へ、正孔はp型不純物拡散層4から光入射側表面電極20へと分離される。電子及び正孔(キャリア)は、これらの電極を介して、電流として外部に取り出される。

[0010] 図2に、結晶系シリコン太陽電池の光入射側表面の模式図の一例を示す。図2に示すように、結晶系シリコン太陽電池の光入射側表面には、光入射側表面電極20として、バスバー電極(光入射側バスバー電極20a)及び光入射側フィンガー電極20b(単に、「フィンガー電極20b」という場合

がある。)が配置されている。図5及び図2に示す例では、結晶系シリコン太陽電池に入射した入射光によって発生した電子-正孔対のうち電子はフィンガー電極20bに集められ、更に光入射側バスバー電極20aに集められる。光入射側バスバー電極20aには、はんだにより周囲を覆われたインターコネクタ用の金属リボンがはんだ付けされる。この金属リボンにより電流は外部に取り出される。

[0011] 高い変換効率の結晶系シリコン太陽電池を得るために、光入射側表面電極20と不純物拡散層4との間の接触抵抗は、低いことが求められる。

[0012] 導電性ペーストに含まれるガラスフリットとして、酸化鉛(PbO)を含むガラスフリット(鉛含有ガラスフリット)を用いることが一般的である。結晶系シリコン太陽電池の電極形成用の導電性ペーストが、鉛含有ガラスフリットを含むことにより、光入射側表面電極20と不純物拡散層4との間の接触抵抗を低くすることができるためである。しかしながら、鉛は人体に対して悪影響を及ぼす。鉛を含む材料を用いて製品を製造した場合、製品の廃棄の際に、鉛が環境を汚染する恐れがある。そのため、製品を製造する際には、鉛を含まない鉛フリーの材料を用いることが望まれている。太陽電池の製造工程において、鉛フリーガラスフリットを用いることが好ましい。

[0013] 一方、光入射側表面電極20と不純物拡散層4との間の低い接触抵抗を得るために、レーザー処理プロセスを用いた太陽電池の製造方法が提案されている。特許文献2には、レーザー処理プロセスの具体例が記載されている。本明細書において、レーザー処理プロセスとは、光入射側表面電極20を形成した後、所定の電圧を、結晶系シリコン太陽電池のpn接合の順方向とは逆向きの電流が流れるように印加し、点光源からの光(例えば波長400nm~1500nm)を、太陽電池の光入射側表面に照射することにより、低い接触抵抗を得る技術を意味する。一般的に、レーザー処理プロセスを行うことにより、太陽電池特性のうち開放電圧(Open Circuit Voltage: V_{oc})を低下させることなく、曲線因子(Fill Factor: FF)を向上させることができる。なお、レーザー処理プロセスでは、導電性ペーストの電極パター

ンを所定の温度で焼成する際に、電極パターンと接する反射防止膜2の大部分において、導電性ペーストが反射防止膜2をファイアスルーしないことが好ましい。図1に、結晶系シリコン太陽電池の光入射側表面に、レーザー処理プロセスを用いて光入射側表面電極20を形成した構造を示す断面模式図の一例を示す。図1に示すように、光入射側表面電極20と、不純物拡散層4との間の大部分に、反射防止膜2が存在する。レーザー処理プロセスでは、上述の所定の電圧をpn接合において順方向とは逆方向の電流が流れるように印加して、点光源からの光を照射してキャリア（電子及び正孔）を発生させる。このレーザー処理プロセスにより、光入射側表面電極20と不純物拡散層4との間のわずかな領域に電流が流れ、局所的に加熱される。局所的な加熱により、光入射側表面電極20と不純物拡散層4の間には、局所的に不純物拡散層4が存在しない微小な部分ができる。この結果、図6及び7に示すように、光入射側表面電極20に接する不純物拡散層4に、局所的に微小な電氣的導通部分（局所導通部）であるAgSi合金30（銀及びシリコンの合金）が形成されると考えられる。なお、AgSi合金30は限られた部分に局所的に形成されるので、図1では図示を省略している。また、図6及び7の点線で示す楕円は、AgSi合金30のおよその位置を示しており、AgSi合金30の境界を厳密に示すものではない。この局所的に形成された微小な電氣的導通部分により、光入射側表面電極20と不純物拡散層4との間の良好な電氣的導通が可能になると考えられる。また、局所導通部が形成された部分以外の光入射側表面電極20と不純物拡散層4との間の大部分には、反射防止膜2（パッシベーション膜）が存在する。この結果、太陽電池の性能として、開放電圧（ V_{oc} ）を低下させることなく、曲線因子（FF）を向上させることができる。したがって、レーザー処理プロセスによる光入射側表面電極20の形成に用いる導電性ペーストは、従来の導電性ペースト（反射防止膜2をファイアスルーすることのできる導電性ペースト）とは異なる性質を有することが必要である。

[0014] また、従来の結晶系シリコン太陽電池の場合、光入射側表面電極20を形

成する際に、導電性ペーストの電極パターンが焼成されることにより、反射防止膜2をファイアスルーして、不純物拡散層4に接触する。このファイアスルーの際に、不純物拡散層4にダメージが生じ、結晶系シリコン太陽電池の性能が低下するという問題がある。これに対して、レーザー処理プロセスでは、光入射側表面電極20を形成するための焼成の際に、導電性ペーストの電極パターンが反射防止膜2を基本的にファイアスルーしない。そのため、レーザー処理プロセスを用いることにより、不純物拡散層4にダメージが生じることを抑制することができる。

[0015] そこで、本発明は、結晶系シリコン太陽電池の製造のために、レーザー処理プロセスによる電極の形成に適した導電性ペーストであって、鉛フリーガラスフリットを含む導電性ペーストを提供することを目的とする。

[0016] また、本発明は、レーザー処理プロセスによる電極の形成に適した導電性ペーストであって、鉛フリーガラスフリットを含む導電性ペーストを用いた、高い性能の結晶系シリコン太陽電池の製造方法を提供することを目的とする。また、本発明は、レーザー処理プロセスによる電極の形成を含む製造方法で製造された、高い性能の鉛フリーの結晶系シリコン太陽電池を提供することを目的とする。

[0017] 上記課題を解決するため、本発明は以下の構成を有する。

[0018] (構成1)

構成1は、太陽電池の電極形成用の導電性ペーストであって、

- (A) 導電性粒子と、
- (B) 有機ビヒクルと、
- (C) ガラスフリットとを含み、

前記(C) ガラスフリットがPbOを実質的に含まず、

前記(C) ガラスフリットの塩基度 B_{GF} と、前記導電性ペースト中の前記(A) 導電性粒子の含有量を100重量部としたときの前記導電性ペースト中の重量部を単位とした前記(C) ガラスフリットの含有量Gとの積 $B_{GF} \cdot G$ が、0.25~1.45の範囲である、導電性ペーストである。

[0019] (構成2)

構成2は、前記(C) ガラスフリットが Bi_2O_3 を含む、構成1の導電性ペーストである。

[0020] (構成3)

構成3は、前記(C) ガラスフリット中の $\text{mol}\%$ を単位とした Bi_2O_3 の含有量($C_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$)と、前記(C) ガラスフリットの前記含有量 G との積 $C_{\text{Bi}_2\text{O}_3} \cdot G$ が、 $10 \sim 200$ の範囲である、構成1又は2の導電性ペーストである。

[0021] (構成4)

構成4は、前記(A) 導電性粒子が、銀粒子を含む、構成1～3のいずれかの導電性ペーストである。

[0022] (構成5)

構成5は、前記(C) ガラスフリットの前記含有量 G が $0.1 \sim 5.0$ 重量部である、構成1～4のいずれかの導電性ペーストである。

[0023] (構成6)

構成6は、前記(C) ガラスフリットの前記含有量 G が $0.3 \sim 3.0$ 重量部である、構成1～5のいずれかの導電性ペーストである。

[0024] (構成7)

構成7は、前記(C) ガラスフリットのガラス転移点が $250 \sim 600^\circ\text{C}$ である、構成1～6のいずれかの導電性ペーストである。

[0025] (構成8)

構成8は、前記(C) ガラスフリットが、 SiO_2 、 B_2O_3 、 V_2O_5 、 Bi_2O_3 、 TeO_2 、 BaO 、 CuO 、 Li_2O 及び ZnO から選択される少なくとも1つを含む、構成1～7のいずれかの導電性ペーストである。

[0026] (構成9)

構成9は、(B) 有機ビヒクルが、エチルセルロース、ロジンエステル、アクリル及び有機溶剤から選択される少なくとも1つを含む、構成1～8のいずれかの導電性ペーストである。

[0027] (構成10)

構成10は、太陽電池の電極形成用の導電性ペーストであって、
太陽電池が、
第1の導電型の半導体基板と、
前記第1の導電型の半導体基板の一方の表面に配置された第2の導電型の半導体層と、
前記第1の導電型の半導体基板の他方の表面に対して電氣的に接続するように配置された裏面電極と、
前記第2の導電型の半導体層の表面に接して配置されたパッシベーション膜と、
前記パッシベーション膜の表面の少なくとも一部に配置される光入射側表面電極と
を含み、
前記光入射側表面電極が、前記第2の導電型の半導体層と、前記第1の導電型の半導体基板との間で順方向とは逆向きへ電流が流れるように、前記裏面電極と、前記光入射側表面電極との間に電圧を印加しながら、点光源からの光を前記太陽電池の光入射側表面に照射する処理をした前記光入射側表面電極であり、
前期導電性ペーストが、前記光入射側表面電極を形成するための導電性ペーストである、構成1～9のいずれかの導電性ペーストである。

[0028] (構成11)

構成11は、第1の導電型の半導体基板と、
前記第1の導電型の半導体基板の一方の表面に配置された第2の導電型の半導体層と、
前記第1の導電型の半導体基板の他方の表面に対して電氣的に接続するように配置された裏面電極と、
前記第2の導電型の半導体層の表面に接して配置されたパッシベーション膜と、

前記パッシベーション膜の表面の少なくとも一部に配置された光入射側表面電極と

を含む太陽電池であって、

前記光入射側表面電極が、前記第2の導電型の半導体層と、前記第1の導電型の半導体基板との間で順方向とは逆向きの電流が流れるように、前記裏面電極と、前記光入射側表面電極との間に電圧を印加しながら、点光源からの光を前記太陽電池の光入射側表面に照射する処理をした前記光入射側表面電極であり、

前記光入射側表面電極が、構成1～10のいずれかの導電性ペーストの焼成体である、太陽電池である。

[0029] 構成12は、第1の導電型の結晶系シリコン基板と、

前記第1の導電型の結晶系シリコン基板の一方の表面に配置された第2の導電型のシリコンエミッタ層と、

前記第1の導電型の結晶系シリコン基板の他方の表面に対して電氣的に接続するように配置された裏面電極と、

前記第2の導電型のシリコンエミッタ層の表面に接して配置されたパッシベーション膜と、

前記パッシベーション膜の表面の少なくとも一部に配置された銀を含む光入射側表面電極とを含む太陽電池であって、

前記第2の導電型のシリコンエミッタ層が、パッシベーション膜を介さずに前記光入射側表面電極と直接、接する局所導通部を有し、

前記局所導通部が、銀及びシリコンの合金を含み、

前記光入射側表面電極が、構成1～10のいずれかの導電性ペーストの焼成体である、太陽電池である。

[0030] (構成13)

構成13は、太陽電池の製造方法であって、

第1の導電型の半導体基板を用意することと、

前記第1の導電型の半導体基板の一方の表面に第2の導電型の半導体層を

形成することと、

前記第1の導電型の半導体基板の他方の表面に対して電氣的に接続するように裏面電極を形成することと、

前記第2の導電型の半導体層の表面に接するようにパッシベーション膜を形成することと、

前記パッシベーション膜の表面の少なくとも一部に光入射側表面電極を形成することと、

前記第2の導電型の半導体層と、前記第1の導電型の半導体基板との間で順方向とは逆向きの電流が流れるように、前記裏面電極と、前記光入射側表面電極との間に電圧を印加しながら、点光源からの光を前記太陽電池の光入射側表面に照射することと、を含み、

前記光入射側表面電極が、構成1～10のいずれかの導電性ペーストの焼成体である、太陽電池の製造方法である。

[0031] 構成14は、太陽電池の電極を形成するための請求項1～10のいずれかの導電性ペーストの使用である。

[0032] 構成15は、前記裏面電極が、裏面電極用導電性ペーストの焼成体であり、

、

前記裏面電極用導電性ペーストが、

第2の導電性粒子と、

第2の有機ビヒクルと、

第2のガラスフリットとを含み、

前記第2のガラスフリットがPbOを実質的に含まず、

前記第2のガラスフリットが、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Bi_2O_3 、 P_2O_5 、 Li_2O 、 Na_2O 、 Al_2O_3 、 TeO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 及び ZnO から選択される少なくとも1つを含む、構成11又は12に記載の太陽電池である。

[0033] 構成16は、前記第2のガラスフリットが、 TeO_2 を含む、構成15に記載の太陽電池である。

[0034] 構成17は、前記裏面電極が、裏面電極用導電性ペーストの焼成体であり、

、

前記裏面電極用導電性ペーストが、

第2の導電性粒子と、

第2の有機ビヒクルと、

第2のガラスフリットとを含み、

前記第2のガラスフリットがPbOを実質的に含まず、

前記第2のガラスフリットが、SiO₂、B₂O₃、Bi₂O₃、P₂O₅、Li₂O、Na₂O、Al₂O₃、TeO₂、TiO₂、ZrO₂及びZnOから選択される少なくとも1つを含む、構成13に記載の太陽電池の製造方法である。

[0035] 構成18は、前記第2のガラスフリットが、TeO₂を含む、構成17に記載の太陽電池の製造方法である。

[0036] 本発明によれば、結晶系シリコン太陽電池の製造のために、レーザー処理プロセスによる電極の形成に適した導電性ペーストであって、鉛フリーガラスフリットを含む導電性ペーストを提供することができる。

[0037] また、本発明によれば、レーザー処理プロセスによる電極の形成に適した導電性ペーストであって、鉛フリーガラスフリットを含む導電性ペーストを用いた、高い性能の結晶系シリコン太陽電池の製造方法を提供することを目的とする。また、本発明は、レーザー処理プロセスによる電極の形成を含む製造方法で製造された、高い性能の鉛フリーの結晶系シリコン太陽電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0038] [図1]本実施形態の導電性ペーストを用いて、レーザー処理プロセスにより、結晶系シリコン太陽電池の光入射側表面に、光入射側表面電極を形成した構造を示す断面模式図の一例である。

[図2]結晶系シリコン太陽電池の光入射側表面の模式図の一例である。

[図3]結晶系シリコン太陽電池の裏面の模式図の一例である。

[図4]本実施形態の導電性ペーストを用いて、両面受光型の結晶系シリコン太陽電池の断面模式図の一例である。

[図5]一般的な結晶系シリコン太陽電池の、光入射側表面電極（フィンガー電極）が存在する近傍の断面模式図の一例であり、電極と、不純物拡散層との間の反射防止膜（パッシベーション膜）がファイアスルーにより、消失している状態を示す断面模式図である。

[図6]参考例1の導電性ペーストを用いて光入射側表面電極を形成した太陽電池の、光入射側表面のパッシベーション膜の近傍の断面SEM（走査型電子顕微鏡）写真（倍率：2万倍）である。

[図7]実施例1の導電性ペーストを用いて光入射側表面電極を形成した太陽電池の、光入射側表面のパッシベーション膜の近傍の断面SEM写真（倍率：2万倍）である。

[図8]比較例1の導電性ペーストを用いて光入射側表面電極を形成した太陽電池の、光入射側表面のパッシベーション膜の近傍の断面SEM写真（倍率：2万倍）である。

[図9]参考例1の結晶系シリコン太陽電池の、光入射側表面のパッシベーション膜の近傍の断面SEM（走査型電子顕微鏡）写真（倍率：2万倍）であって、AgSi合金の領域の深さdを説明するための図である。

[図10]参考例1の結晶系シリコン太陽電池の、光入射側表面のパッシベーション膜の近傍の断面SEM（走査型電子顕微鏡）写真（倍率：2万倍）であって、パッシベーション膜の残存率 $L_p / (L_p + L_e)$ を説明するための図である。

発明を実施するための形態

[0039] 以下、本発明の実施形態について、具体的に説明する。なお、以下の実施形態は、本発明を具体化する際の形態であって、本発明をその範囲内に限定するものではない。

[0040] 本明細書では、「結晶系シリコン」は単結晶及び多結晶シリコンを包含する。また、「結晶系シリコン基板」は、電気素子又は電子素子等の半導体デ

バイスの形成のために、結晶系シリコンを平板状など、素子形成に適した形状に成形した材料のことをいう。結晶系シリコンの製造方法は、どのような方法を用いても良い。例えば、単結晶シリコンの場合にはチョクラスキー法、多結晶シリコンの場合にはキャスト法を用いることができる。また、その他の製造方法、例えばリボン引き上げ法により作製された多結晶シリコンリボン、ガラス等の異種基板上に形成された多結晶シリコンなども結晶系シリコン基板として用いることができる。また、「結晶系シリコン太陽電池」とは、結晶系シリコン基板を用いて作製された太陽電池のことをいう。

[0041] 本明細書において、ガラスフリットとは、複数種類の酸化物、例えば金属酸化物を主材料とするものであり、一般的にガラス状の粒子の形態で用いるものである。

[0042] 本明細書において、鉛フリーガラスフリットとは、鉛（Pb）を実質的に含まないガラスフリットを意味する。ガラスフリットは、金属酸化物を原料として製造されるので、鉛フリーガラスフリットは、酸化鉛（PbO）を実質的に含まないガラスフリットを意味する。鉛フリーガラスフリットを製造する際に、鉛を含む材料（PbO）を意図的に用いない。ただし、鉛フリーガラスフリットは、不純物として不可避免的に混入する微量の鉛を含むことができる。具体的には、本実施形態の鉛フリーガラスフリットは、ガラスフリット100重量%に対し不純物として0.1重量%以下の鉛を含むことができる。

[0043] 図1に示すように、結晶系シリコン太陽電池の光入射側表面には、光入射側表面電極20として、フィンガー電極20bが配置されている。図1に示す例では、結晶系シリコン太陽電池に入射した入射光によって発生した電子-正孔対のうち正孔は、不純物拡散層4（例えば、p型の不純物拡散層4）を経て、フィンガー電極20bに集められる。したがって、フィンガー電極20bと、不純物拡散層4との間の接触抵抗は、低いことが求められる。本実施形態の導電性ペーストは、フィンガー電極20bの形成のために好まし

く用いることができる。

[0044] なお、本明細書において、結晶系シリコン太陽電池から電流を外部に取り出すための電極である光入射側表面電極 20 及び裏面電極 15 を合わせて、単に「電極」という場合がある。

[0045] 本実施形態は、太陽電池の電極形成用の導電性ペーストである。本実施形態の導電性ペーストは、(A) 導電性粒子と、(B) 有機ビヒクルと、(C) ガラスフリットを含む。本実施形態の導電性ペーストに含まれる(C) ガラスフリットは、PbOを実質的に含まない。すなわち、本実施形態の導電性ペーストに含まれる(C) ガラスフリットは、鉛フリーガラスフリットである。また、本実施形態の導電性ペーストでは、(C) ガラスフリットの塩基度及び導電性ペースト中の(C) ガラスフリットの含有量が適切に制御される。

[0046] 本実施形態の導電性ペーストに含まれる(C) ガラスフリットは、鉛を実質的に含まない。また、本実施形態の導電性ペーストに含まれる(C) ガラスフリット以外の材料も、鉛を実質的に含まない。したがって、本実施形態の導電性ペーストは、鉛フリーの導電性ペーストである。そのため、本実施形態の導電性ペーストを用いて製造された太陽電池が廃棄される際に、環境に対する鉛汚染を防止できる。

[0047] 太陽電池の光-電気変換効率(単に「変換効率」という場合がある。)は、曲線因子(Fill Factor: FF)、開放電圧(Open Circuit Voltage: V_{oc})、及び短絡電流(Short Circuit Current: J_{sc})の積で表される。基本的にFFと V_{oc} はトレードオフの関係になっている。そのため、FFと V_{oc} の両方を同時に高くすることは困難である。一方、特許文献2には、結晶系シリコン太陽電池の製造の際にレーザー処理プロセスを採用することにより、光入射側表面電極20であるグリッド形状の電極と、不純物拡散層4(エミッタ層)との間のオーミックコンタクト挙動を改善することができることが記載され、更に、光入射側表面電極20と、不純物拡散層4との間の接触抵抗を大幅に低くすることができることが記載されている。そのため

、レーザー処理プロセスを行うことにより、 V_{oc} を低下させることなく、 FF を向上させることができる。

[0048] 本発明者らは、従来の導電性ペースト（例えば、特許文献3に記載されている導電性ペースト）を用いて光入射側表面電極20を形成した太陽電池に対してレーザー処理プロセスに適用した場合、反射防止膜2（パッシベーション膜）及び不純物拡散層4（及び基板1）へ悪影響を及ぼし、太陽電池の変換効率が低下してしまうことを見出した。また、本発明者らは、その原因は、従来の導電性ペーストの反射防止膜2（パッシベーション膜）に対するファイアスルー性（反応性）が強すぎるためであることを見出した。更に、本発明者らは、鉛フリーガラスフリットの塩基度及び含有量を適切な範囲にすることにより、ガラスフリットの反射防止膜2（パッシベーション膜）に対する反応性を適切なものとするところを見出した。ガラスフリットとして鉛フリーガラスフリットを用いることにより、環境への鉛の排出による鉛汚染を防止することができる。更に、本実施形態の導電性ペースト（鉛フリーガラスフリット）を用いた場合、鉛含有ガラスフリットと同等程度に、得られる電極の接触抵抗を低減することができる。上述の知見を得た本発明者らは、レーザー処理プロセスを用いた結晶系シリコンの製造の際に、好ましく用いることのできる導電性ペーストを見出し、本発明に至った。

[0049] 本実施形態の導電性ペーストを用いて結晶系シリコン太陽電池の電極を形成し、レーザー処理プロセスを行うことにより、反射防止膜2のパッシベーション膜としての機能を損なわずに、電極と、太陽電池の不純物拡散層4との間に、低い接触抵抗を得ることができる。そのため、本実施形態の導電性ペーストを用いてレーザー処理プロセスを行うことにより、高い変換効率の結晶系シリコン太陽電池を得ることができる。本実施形態の導電性ペーストは、結晶系シリコン太陽電池を製造する際に、レーザー処理プロセスによって光入射側表面電極20を形成するために、好ましく用いることができる。

[0050] 本実施形態の導電性ペーストを用いたレーザー処理プロセスでは、光入射

側表面電極 20 を形成する際に、反射防止膜 2 (パッシベーション膜) を基本的にファイアスルーしない。また、光入射側表面電極 20 に対してレーザー処理プロセスを行っても、光入射側表面電極 20 と接する反射防止膜 2 (パッシベーション膜) の大部分は消失しない。すなわち、局所的に微小な電氣的導通部分 (局所導通部) が形成された部分以外の光入射側表面電極 20 と不純物拡散層 4 との間の大部分 (例えば界面の面積の 90% 以上の部分、好ましくは 95% 以上の部分、更に好ましくは 99% 以上の部分) には、反射防止膜 2 (パッシベーション膜) が存在する。そのため、光入射側表面電極 20 を形成する際にレーザー処理プロセスを用いることにより、不純物拡散層 4 にダメージが生じることを抑制することができる。

[0051] 結晶系シリコン太陽電池の 1 種には、2 つの表面 (第 1 及び第 2 の光入射側表面) から光を入射して発電をするという両面発電型結晶系シリコン太陽電池がある。この場合、本実施形態の導電性ペーストを用いて、第 1 及び第 2 の光入射側表面に形成される電極を好ましく用いることができる。

[0052] 本実施形態の導電性ペーストは、不純物拡散層 4 の上に形成された反射防止膜 2 (パッシベーション膜) の表面 (光入射側表面) に形成される光入射側表面電極 20 を形成するために好ましく用いることができるが、それに限定されない。例えば、本実施形態の導電性ペーストを用いて、光入射側表面とは反対側の表面 (裏面) に、裏面電極 15 を形成しても良い。結晶系シリコン太陽電池の裏面には、パッシベーション膜が形成され、パッシベーション膜の上に裏面電極 15 を形成する場合がある。その構造の太陽電池の場合、上述の説明と同様に、本実施形態の導電性ペーストを用いて、裏面のパッシベーション膜を介して、裏面電極 15 と、太陽電池の結晶系シリコン基板 1 との間に、電氣的な接触を形成することができる。

[0053] 以下、本発明の導電性ペーストを、n 型の結晶系シリコン基板 1 を用いた結晶系シリコン太陽電池の、光入射側表面電極 20 (表面電極) を形成する場合を例に説明する。この結晶系シリコン太陽電池の場合には、光入射側表面に形成される不純物拡散層 4 は、p 型不純物拡散層 4 である。なお、本明

細書では、結晶系シリコン基板 1 を用いた太陽電池の場合の不純物拡散層 4 のことを「シリコンエミッタ層」という場合がある。また、p 型不純物拡散層 4 の表面には、反射防止膜 2 が形成される。

[0054] パッシベーション膜（反射防止膜 2）は、単層又は複数層からなる膜であることができる。パッシベーション膜が単層の場合には、シリコン基板の表面のパッシベーションを効果的に行うことができる点から、パッシベーション膜は、窒化ケイ素（SiN）を材料とする薄膜（SiN 膜）であることが好ましい。また、パッシベーション膜が複数層の場合には、パッシベーション膜は、窒化ケイ素を材料とする薄膜及び酸化シリコンを材料とする薄膜の積層膜（SiN/SiO_x 膜）であることができる。なお、SiN/SiO_x 膜がパッシベーション膜の場合には、シリコン基板の表面のパッシベーションをより効果的に行うことができる点から、シリコン基板 1 に SiO_x 膜が接するように SiO_x 膜を形成し、SiO_x 膜の上に SiN 膜を形成することが好ましい。SiO_x 膜は、シリコン基板の自然酸化膜であることができる。

[0055] 結晶系シリコン太陽電池は、光入射側バスバー電極 20a 及び／又は裏面 TAB 電極 15a を有することができる。光入射側バスバー電極 20a は、太陽電池により発電された電流を集めるためのフィンガー電極 20b と、インターコネク用金属リボンとを、電気的に接続するという機能を有する。同様に、裏面 TAB 電極 15a は、太陽電池により発電された電流を集めるための裏面全面電極 15b と、インターコネク用金属リボンとを、電気的に接続するという機能を有する。フィンガー電極 20b が結晶系シリコン基板 1 に接してしまうと、フィンガー電極 20b が接する部分の結晶系シリコン基板 1 の表面（界面）の表面欠陥密度が増加してしまい、太陽電池性能が低下してしまう。本発明の導電性ペーストは、特にフィンガー電極 20b 向けの導電性ペーストとして、反射防止膜 2 に対するファイアスルー性（反応性）が低いため、反射防止膜 2 を完全にファイアスルーしない。そのため、本発明の導電性ペーストを用いてフィンガー電極 20b を形成した場合には、結晶系シリコン基板 1 に接する部分のパッシベーション膜は、そ

のままの状態を保つことができ、キャリアの再結合の原因となる表面欠陥密度の増加を防止することができる。したがって、上述の本実施形態の導電性ペーストは、結晶系シリコン太陽電池のフィンガー電極 20b の形成用の導電性ペーストとして、好適に用いることができる。なお、本実施形態の導電性ペーストは、図 4 のように、両面受光型の結晶系シリコン太陽電池の裏面電極 15（裏面フィンガー電極 15c）としても好適に用いることができる。また、本実施形態の導電性ペーストを用いて、電極 20 の全体を形成することができる。

[0056] レーザー処理プロセスでは、上述の所定の電圧を印加して、点光源からの光を照射することにより、光入射側表面電極 20 と不純物拡散層 4（シリコンエミッタ層）との間のわずかな領域に電流が流れ、局所的に加熱される。この結果、図 7 に示すように、光入射側表面電極 20 に接する不純物拡散層 4（シリコンエミッタ層）に、局所的な電氣的導通部分（局所導通部）である AgSi 合金 30 が形成される。この局所的に形成された電氣的導通部分により、光入射側表面電極 20 と不純物拡散層 4（シリコンエミッタ層）との間の良好な電氣的導通が可能になると考えられる。したがって、レーザー処理プロセスによる光入射側表面電極 20 の形成に用いる本実施形態の導電性ペーストは、従来の導電性ペースト（反射防止膜 2 をファイアースルーすることのできる導電性ペースト）とは異なる性質を有する。

[0057] 本実施形態の導電性ペーストについて、具体的に説明する。

[0058] < (A) 導電性粒子 >

本実施形態の導電性ペーストは、(A) 導電性粒子を含む。

[0059] 本実施形態の導電性ペーストでは、導電性粒子としては、金属粒子又は合金粒子を用いることができる。金属粒子又は合金粒子に含まれる金属としては、銀、金、銅、ニッケル、亜鉛及びスズ等を挙げることができる。金属粒子として、銀粒子（Ag 粒子）を用いることができる。なお、本実施形態の導電性ペーストには、銀以外の他の金属、例えば金、銅、ニッケル、亜鉛及びスズ等を含むことができる。低い電気抵抗及び高い信頼性を得る点から、

導電性粒子は銀からなる銀粒子であることが好ましい。なお、銀からなる銀粒子には、不可避免的に含まれる不純物としての他の金属元素を含有することができる。また、多数の銀粒子（A g 粒子）のことを銀粉末（A g 粉末）という場合がある。他の粒子についても同様である。

[0060] 導電性粒子の粒子形状及び粒子寸法（粒径又は粒子径ともいう）は、特に限定されない。粒子形状としては、例えば、球状及びリン片状等のものを用いることができる。導電性粒子の粒子寸法は、全粒子の積算値50%の粒子寸法（D50）により規定することができる。本明細書では、D50のことを平均粒子径ともいう。なお、平均粒子径（D50）は、マイクロトラック法（レーザー回折散乱法）にて粒度分布測定を行い、粒度分布測定の結果から求めることができる。

[0061] 導電性粒子の平均粒子径（D50）は、0.5～2.5 μm であることが好ましく、0.8～2.2 μm であることがより好ましい。導電性粒子の平均粒子径（D50）が所定の範囲であることにより、導電性ペーストの焼成中、パッシベーション膜に対する導電性ペーストの反応性を抑制することができる。なお、平均粒子径（D50）が上記範囲より大きい場合には、スクリーン印刷の際に目詰まり等の問題が生じることがある。

[0062] また、銀粒子の大きさを、BET比表面積（単に「比表面積」ともいう。）として表すことができる。銀粒子のBET比表面積は、好ましくは0.1～1.5 m^2/g 、より好ましくは0.2～1.2 m^2/g である。BET比表面積は、例えば全自動比表面積測定装置Macsoeb（MOUNTEC社製）を用いて測定することができる。

[0063] <（B）有機ビヒクル>

本実施形態の導電性ペーストは、（B）有機ビヒクルを含む。

[0064] 有機ビヒクルとしては、有機バインダ及び溶剤を含むことができる。有機バインダ及び溶剤は、導電性ペーストの粘度調整等の役割を担うものであり、いずれも特に限定されない。有機バインダを溶剤に溶解させて使用することもできる。

[0065] 本実施形態の導電性ペーストは、(B)有機ビヒクルが、エチルセルロース、ロジンエステル、アクリル及び有機溶剤から選択される少なくとも1つを含むことが好ましい。(B)有機ビヒクルが、エチルセルロース、ロジンエステル、アクリル及び有機溶剤から選択される少なくとも1つを含むことにより、導電性ペーストのスクリーン印刷を好適に行うことができ、印刷されるパターンの形状を適切な形状とすることができる。

[0066] 有機バインダとしては、セルロース系樹脂（例えばエチルセルロース、及びニトロセルロース等）、(メタ)アクリル系樹脂（例えばポリメチルアクリレート、及びポリメチルメタクリレート等）から選択して用いることができる。本実施形態の導電性ペーストに含まれる有機ビヒクルが、エチルセルロース、ロジンエステル、ブチラール、アクリル及び有機溶剤から選択される少なくとも1つを含むことが好ましい。有機バインダの添加量は、銀粒子100重量部に対し、通常0.1～30重量部であり、好ましくは0.2～5重量部である。

[0067] 有機溶剤としては、アルコール類（例えばターピネオール、 α -ターピネオール、及び β -ターピネオール等）、エステル類（例えばヒドロキシ基含有エステル類、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチラート、及びジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート（ブチルカルビトールアセテート）等）から1種又は2種以上を選択して使用することができる。溶剤の添加量は、銀粒子100重量部に対し、通常0.5～30重量部であり、好ましくは2～25重量部である。有機溶剤の具体例としては、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート（ブチルカルビトールアセテート）を挙げることができる。

[0068] <(C) ガラスフリット>

本実施形態の導電性ペーストは、(C) ガラスフリットを含む。

[0069] 本実施形態の導電性ペーストに含まれるガラスフリットは、鉛フリーガラスフリットである。したがって、本実施形態の導電性ペーストに含まれるガラスフリットは、鉛(Pb)を実質的に含まない。ただし、本実施形態に用

いるガラスフリットは、不純物として不可避免的に混入する微量の鉛を含むことができる。具体的には、本実施形態に用いるガラスフリットは、不純物としてガラスフリット100重量%に対し0.1重量%以下の鉛を含むことができる。

[0070] 本実施形態の導電性ペーストは、(C) ガラスフリットの塩基度 B_{GF} と、導電性ペースト中の(A) 導電性粒子の含有量を100重量部としたときの導電性ペースト中の重量部を単位とした(C) ガラスフリットの含有量 G との積 $B_{GF} \cdot G$ が、0.05~1.5の範囲であり、0.1~1.4の範囲が好ましく、0.15~1.35の範囲がより好ましい。ガラスフリットの塩基度 B_{GF} と含有量 G との積 $B_{GF} \cdot G$ を適切な範囲にすることにより、ガラスフリットの反射防止膜2 (パッシベーション膜) に対する反応性を適切なものとすることができる。そのため、レーザー処理プロセスを用いた結晶系シリコンの製造の際に、実施形態の導電性ペーストを好ましく用いることができる。

[0071] ガラスフリットの塩基度は、特許文献3 (特開2009-231826号公報) に記載されている方法により、算出することができる。すなわち、「塩基度」は、「K.Morinaga, H.Yoshida And H.Takebe: J.AmCerm.Soc., 77, 3113 (1994)」に示される式を用いてガラス粉末の塩基度を規定することができる。具体的には、以下の通りである。

[0072] 酸化物 M_iO の M_i-O 間の結合力は、陽イオン-酸素イオン間引力 A_i として次式で与えられる。

$$[0073] \quad A_i = Z_i \cdot Z_{O^{2-}} / (r_i + r_{O^{2-}})^2 = Z_i \cdot 2 / (r_i + 1.40)^2$$

Z_i : 陽イオンの価数、酸素イオンは2

r_i : 陽イオンのイオン半径 (Å)

[0074] 酸素イオンのイオン半径 r_i は1.40 nmである。上記式の A_i の逆数 B_i ($= 1 / A_i$) を単成分酸化物 M_iO の酸素供与能力とする。

$$B_i \equiv 1 / A_i$$

[0075] この B_i を $B_{CaO} = 1$ 、 $B_{SiO_2} = 0$ と規格化すると、各単成分酸化物の B_i

—指標が与えられる。この各成分の B_i —指標を陽イオン分率により多成分系へ拡張すると、任意の組成のガラス酸化物（ガラスフリット）の融体の塩基度（ $=B_{GF}$ ）を算出することができる。

$$B_{GF} = \sum n_i \cdot B_i$$

n_i : 陽イオン分率

[0076] このようにして規定された塩基度（ B_{GF} ）は、上記のように酸素供与能力を表し、値が大きいほど酸素を供与し易く、他の金属酸化物との酸素の授受が起こり易い。すなわち、「塩基度」とはガラス融体中への溶解の程度を表すものといえることができる。

[0077] (C) ガラスフリットの含有量 G は、(A) 導電性粒子の含有量に対する比なので、無次元の数である。また、上述のように、 B_i は、 $B_{CaO} = 1$ 、 $B_{SiO_2} = 0$ と規格化した値なので、(C) ガラスフリットの塩基度 B_{GF} （ $=\sum n_i \cdot B_i$ ）は、無次元の数である。したがって、(C) ガラスフリットの塩基度 B_{GF} と含有量 G との積 $B_{GF} \cdot G$ も無次元の数である。

[0078] 本実施形態のガラスフリットの塩基度（ B_{GF} ）は、0.10～1.5であることが好ましく、0.15～1.3であることがより好ましく、0.20～1.1であることが更に好ましい。塩基度（ B_{GF} ）がこのような範囲である場合には、導電性ペースト中のガラスフリットの添加量を調節することにより、ガラスフリットによるパッシベーション膜に対する反応性を適当なものにすることができる。

[0079] 本実施形態の導電性ペースト中のガラスフリットの含有量 G は、導電性粒子100重量部に対して、0.1～5.0重量部であることが好ましく、0.2～4.0重量部であることがより好ましく、0.3～3.0重量部であることが更に好ましく、0.4～2.7重量部であることが特に好ましい。導電性ペースト中のガラスフリットの含有量 G を、塩基度（ B_{GF} ）と共に、適切に調節することにより、ガラスフリットによるパッシベーション膜に対する反応性を適当なものにすることができる。より具体的には、レーザー処理プロセスによる電極の形成に適した導電性ペーストとするために、従来よ

りもガラスフリットの含有量を低減し、かつガラスフリットの塩基度を適切な範囲にすることにより、パッシベーション膜への反応性を抑制し、Vocを向上させることができる。

[0080] 本実施形態の導電性ペーストに含まれるガラスフリットは、 SiO_2 、 B_2O_3 、 V_2O_5 、 Bi_2O_3 、 TeO_2 、 BaO 、 CuO 、 Li_2O 及び ZnO から選択される1種以上を含むことが好ましい。ガラスフリットがこれらの酸化物の少なくとも1つを含むことにより、ガラスフリットの塩基度を適切な範囲に調整することができる。

[0081] ガラスフリットは、 Bi_2O_3 を含むことが好ましい。ガラスフリット（100mol%）中の Bi_2O_3 の含有量は、10～80mol%であることが好ましく、15～75mol%であることがより好ましく、20～70mol%であることが更に好ましい。ガラスフリットが Bi_2O_3 を含むことにより、鉛フリーでありながら、パッシベーション膜への反応性を適切な範囲に調節するとともに、接触抵抗を低減することができる。

[0082] 本実施形態の導電性ペーストは、（C）ガラスフリット中のmol%を単位とした Bi_2O_3 の含有量（ $C_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$ ）と、（C）ガラスフリットの含有量Gとの積 $C_{\text{Bi}_2\text{O}_3} \cdot G$ が10～200の範囲であることが好ましく、13～170の範囲であることがより好ましく、15～150の範囲であることが更に好ましい。（C）ガラスフリットの含有量Gとの積 $C_{\text{Bi}_2\text{O}_3} \cdot G$ が上記範囲であることにより、鉛フリーでありながら、パッシベーション膜への反応性を適切な範囲に調節するとともに、接触抵抗を低減することができる。

[0083] ガラスフリットは、本実施形態の導電性ペーストに悪影響を与えない範囲で SiO_2 を含むことができる。ガラスフリットが SiO_2 を含む場合は、ガラスフリット（100mol%）中の SiO_2 の含有量は、10～60mol%であることが好ましく、15～40mol%であることがより好ましい。ガラスフリットが適切な含有量の SiO_2 を含むことにより、パッシベーション膜への反応性を制御することができる。

[0084] ガラスフリットは、本実施形態の導電性ペーストに悪影響を与えない範囲

で B_2O_3 を含むことができる。ガラスフリットが B_2O_3 を含む場合は、ガラスフリット（100mol%）中の B_2O_3 の含有量は、3～60mol%であることが好ましく、4～50mol%であることがより好ましい。ガラスフリットが適切な含有量の B_2O_3 を含むことにより、パッシベーション膜への反応性を制御することができる。

[0085] ガラスフリットは、本実施形態の導電性ペーストに悪影響を与えない範囲で V_2O_5 を含むことができる。ガラスフリットが V_2O_5 を含む場合は、ガラスフリット（100mol%）中の V_2O_5 の含有量は、8mol%未満であることが好ましく、5mol%以下であることがより好ましい。ガラスフリットが V_2O_5 を含むことにより、ガラスフリットの塩基度を下げることができる。したがって、ガラスフリットの塩基度が高い場合には、適切な含有量の V_2O_5 を含むことにより、ガラスフリットの塩基度を適切な範囲に調節することができる。

[0086] ガラスフリットは、本実施形態の導電性ペーストに悪影響を与えない範囲で TeO_2 を含むことができる。ガラスフリットが TeO_2 を含む場合は、ガラスフリット（100mol%）中の TeO_2 の含有量は、80mol%未満であることが好ましく、50mol%以下であることがより好ましい。ガラスフリットが TeO_2 を含むことにより、ガラスフリットの塩基度を下げることができる。したがって、ガラスフリットの塩基度が高い場合には、適切な含有量の TeO_2 を含むことにより、ガラスフリットの塩基度を適切な範囲に調節することができる。

[0087] ガラスフリットは、本実施形態の導電性ペーストに悪影響を与えない範囲で BaO を含むことができる。ガラスフリットが BaO を含む場合は、ガラスフリット（100mol%）中の BaO の含有量は、3～20mol%であることが好ましく、5～10mol%であることがより好ましい。ガラスフリットが適切な含有量の BaO を含むことにより、パッシベーション膜への反応性を適切な範囲に調節することができる。

[0088] ガラスフリットは、本実施形態の導電性ペーストに悪影響を与えない範囲

でCuOを含むことができる。ガラスフリットがCuOを含む場合は、ガラスフリット（100mol%）中のCuOの含有量は、10～40mol%であることが好ましく、20～30mol%であることがより好ましい。ガラスフリットが適切な含有量のCuOを含むことにより、パッシベーション膜への反応性を適切な範囲に調節することができる。

[0089] ガラスフリットは、本実施形態の導電性ペーストに悪影響を与えない範囲でLi₂Oを含むことができる。ガラスフリットがLi₂Oを含む場合は、ガラスフリット（100mol%）中のLi₂Oの含有量は、3～40mol%であることが好ましく、5～30mol%であることがより好ましい。ガラスフリットが適切な含有量のLi₂Oを含むことにより、パッシベーション膜への反応性を適切な範囲に調節することができる。

[0090] ガラスフリットは、本実施形態の導電性ペーストに悪影響を与えない範囲でZnOを含むことができる。ガラスフリットがZnOを含む場合は、ガラスフリット（100mol%）中のZnOの含有量は、5～70mol%であることが好ましく、15～60mol%であることがより好ましい。ガラスフリットがZnOを含むことにより、ガラスフリットの塩基度を適切な範囲に調整することができる。

[0091] 本実施形態の導電性ペーストは、(C) ガラスフリットのガラス転移点（T_g）が250～600℃であることが好ましく、270～500℃であることがより好ましく、300～470℃であることが更に好ましい。(C) ガラスフリットのガラス転移点（T_g）を250℃以上にするによりパッシベーション膜に対する反応性を抑制することができる。また、ガラス転移点（T_g）を600℃以下にするにより、得られる電極（例えば光入射側表面電極20）と、不純物拡散層4との間の接触抵抗を低減することができる。

[0092] ガラス転移点（T_g）は、次のように測定することができる。まず、示差熱天秤（株式会社マックサイエンス社製 TG-DTA2000S）を用いて、この示差熱天秤に、試料となるガラス粉末と基準物質とをセットする。

次に、測定条件として昇温速度10℃/分にて室温から900℃まで昇温させ、試料であるガラス粉末と基準物質の温度差を温度に対してプロットした曲線（DTA曲線）を得る。このようにして得られたDTA曲線の第1の変曲点をガラス転移点 T_g とすることができる。

[0093] ガラスフリットの粒子の形状は特に限定されず、例えば球状、不定形等のものを用いることができる。また、粒子寸法も特に限定されない。作業性の点等から、粒子の平均粒子径（D50）は0.1～10 μm の範囲が好ましく、0.5～5 μm の範囲が更に好ましい。

[0094] ガラスフリットの粒子は、必要な複数の酸化物をそれぞれ所定量含む1種類の粒子を用いることができる。また、単一の酸化物からなる粒子を、必要な複数の酸化物ごとに異なった粒子として用いることもできる。また、必要な複数の酸化物の組成が異なる複数種類の粒子を組み合わせることもできる。異なった種類の酸化物の効果を相乗的に得るために、ガラスフリットの粒子は、必要な複数の酸化物をそれぞれ所定量含む1種類の粒子であることが好ましい。

[0095] <その他の成分>

本実施形態の導電性ペーストは、得られる太陽電池の太陽電池特性に対して悪影響を与えない範囲で、上述したもの以外の添加剤及び添加物を含むことができる。

[0096] 本実施形態の導電性ペーストには、添加剤として、可塑剤、消泡剤、分散剤、レベリング剤、安定剤及び密着促進剤などから選択したものを、必要に応じて更に配合することができる。これらのうち、可塑剤としては、フタル酸エステル類、グリコール酸エステル類、リン酸エステル類、セバチン酸エステル類、アジピン酸エステル類及びクエン酸エステル類などから選択した少なくとも1つを用いることができる。

[0097] 本実施形態の導電性ペーストは、得られる太陽電池の太陽電池特性に対して悪影響を与えない範囲で、上述したもの以外の添加物を含むことができる。例えば、本実施形態の導電性ペーストは、チタンレジネート、酸化チタン

、酸化コバルト、酸化セリウム、窒化ケイ素、銅マンガンス、アルミノケイ酸塩及びケイ酸アルミニウムから選択される少なくとも1つの添加物を更に含むことができる。これらの添加物を含むことにより、電極のパッシベーション膜に対する接着強度を向上させることができる。これらの添加物は、粒子の形態（添加物粒子）であることができる。銀粒子100重量部に対する添加物の添加量は、好ましくは0.01～5重量部であり、より好ましくは0.05～2重量部である。より高い接着強度を得るために、添加物は、銅マンガンス、アルミノケイ酸塩又はケイ酸アルミニウムであることが好ましい。添加物は、アルミノケイ酸塩及びケイ酸アルミニウムの両方を含むことができる。

[0098] <導電性ペーストの製造方法>

次に、本実施形態の導電性ペーストの製造方法について説明する。本実施形態の導電性ペーストは、有機バインダ及び溶剤に対して、銀粒子、ガラスフリット、並びに必要に応じてその他の添加剤及び／又は添加物を添加し、混合し、分散することにより製造することができる。

[0099] 混合は、例えばプラネタリーミキサーで行うことができる。また、分散は、三本ロールミルによって行うことができる。混合及び分散は、これらの方法に限定されるものではなく、公知の様々な方法を使用することができる。

[0100] <太陽電池>

次に、本実施形態の太陽電池について説明する。上述の本実施形態の導電性ペーストは、太陽電池の電極を形成するために使用することが好ましい。すなわち、上述の本実施形態の導電性ペーストは、製造工程に所定の電極に対してレーザー処理プロセスをすることを含む結晶系シリコン太陽電池の所定の電極を形成するために使用することが好ましい。

[0101] 本実施形態は、上述の導電性ペーストを用いて、少なくとも電極の一部が形成された太陽電池である。図1及び図4に、結晶系シリコン太陽電池の断面模式図を示す。本実施形態の導電性ペーストは鉛を実質的に含まない。また、本実施形態の結晶系シリコン太陽電池は、導電性ペースト以外の材料も

鉛を実質的に含まないようにすることができる。したがって、本実施形態の結晶系シリコン太陽電池は、鉛フリーの太陽電池であることができる。

[0102] 本実施形態の太陽電池では、半導体基板の材料として、結晶系シリコン、炭化シリコン、ゲルマニウム、及びガリウムヒ素などを用いることができる。太陽電池としての安全性及びコストの点から、半導体基板の材料は、結晶系シリコン（単結晶シリコン及び多結晶シリコン等）であることが好ましい。

[0103] 本実施形態の太陽電池は、第1の導電型の半導体基板と、第1の導電型の半導体基板の一方の表面に配置された第2の導電型の半導体層と、第2の導電型の半導体層の表面に接して配置されたパッシベーション膜（反射防止膜2）と、パッシベーション膜の表面の少なくとも一部に配置される光入射側表面電極20とを含む。また、本実施形態の太陽電池は、第1の導電型の半導体基板の他方の表面に電氣的に接続するように配置された裏面電極15を含むことができる。図1の例では、第1の導電型の半導体基板は結晶系シリコン基板1であり、第2の導電型の半導体層は不純物拡散層4であり、パッシベーション膜は反射防止膜2である。

[0104] 第1の導電型の半導体基板とは、n型半導体基板又はp型半導体基板である。第2の導電型の半導体層とは、p型半導体層又はn型半導体層である。半導体基板がn型半導体基板である場合には、半導体基板の一方の表面にp型半導体層（p型の不純物拡散層4）が配置される。半導体基板がp型半導体基板である場合には、半導体基板の一方の表面にn型半導体層（n型の不純物拡散層4）が配置される。第1の導電型の半導体基板と、第2の導電型の半導体層との界面がpn接合に相当する。半導体基板の材料は、シリコンであることが好ましい。したがって、半導体基板は、結晶系シリコン基板であることが好ましい。

[0105] パッシベーション膜は、反射防止膜2であることができる。パッシベーション膜は、窒化ケイ素を材料とした薄膜であることが好ましい。

[0106] 本実施形態の太陽電池の光入射側表面電極20は、本実施形態の導電性ペ

ーストの焼成体であることができる。本実施形態の導電性ペーストは、この構造の太陽電池を製造するために用いることができる。

[0107] 本実施形態の導電性ペーストは、レーザー処理プロセスを用いて結晶系シリコン太陽電池の光入射側表面電極20を形成するために、好ましく用いることができる。レーザー処理プロセスとは、第2の導電型の半導体層と、第1の導電型の半導体基板との間で、pn接合において順方向とは逆方向の電流が流れるように、裏面電極15及び光入射側表面電極20に電圧を印加しながら、点光源からの光を太陽電池の光入射側表面に照射する処理のことをいう。点光源からの光により、半導体基板の内部には、キャリア（電子-正孔対）が生じ、電圧の印加によりキャリアの移動、すなわち電流を流すことが可能になる。電圧は、pn接合において電流の流れる方向が順方向とは逆方向になるように印加する。したがって、半導体基板がn型半導体基板であり、半導体層がp型半導体層である場合には、電流が、n型半導体基板からp型半導体層へ流れるように、裏面電極15及び光入射側表面電極20に電圧を印加する。また、半導体基板がp型半導体基板であり、半導体層がn型半導体層である場合には、電流が、n型半導体層からp型半導体基板へ流れるように、裏面電極15及び光入射側表面電極20に電圧を印加する。

[0108] なお、結晶シリコン太陽電池が、図4に示すような両面受光型の太陽電池である場合には、2つの表面（光入射側表面及び裏面）から光を入射することができる。そのため、両面受光型太陽電池の光入射側表面又は裏面のうち少なくとも一方の表面に点光源からの光を照射することにより、少なくとも一方の電極（光入射表面電極20又は裏面電極15）に接する不純物拡散層に、局所導通部であるAgSi合金を形成することができる。また、両面受光型太陽電池の少なくとも一方の表面に点光源からの光を照射することにより、両面受光型太陽電池の2つの表面の電極（光入射表面電極20及び裏面電極15）の付近にAgSi合金を形成することができる。

[0109] 本実施形態の太陽電池の第1の導電型の半導体基板は、n型半導体基板であることが好ましく、n型結晶系シリコン基板1であることがより好ましい

。また、本実施形態の太陽電池の第2の導電型の半導体層は、p型半導体層であることが好ましく、結晶系シリコンを材料としたp型不純物拡散層4であることがより好ましい。一般的に、n型結晶系シリコン基板1中のキャリアである電子の移動度は、p型結晶系シリコン基板1中のキャリアである正孔の移動度よりも高い。そのため、高い変換効率の太陽電池を得るためには、n型結晶系シリコン基板1を用いた方が有利である。

[0110] 以下の説明では、第1の導電型の半導体基板がn型結晶系シリコン基板1であり、第2の導電型の半導体層がp型不純物拡散層4（単に「不純物拡散層4」という場合がある。）である太陽電池を例にして説明する。

[0111] 図1に示すように、レーザー処理プロセスを用いた場合、光入射側表面電極20と、不純物拡散層4との間の大部分に、反射防止膜2（パッシベーション膜）が存在する。レーザー処理プロセスでは、上述の所定の電圧を、pn接合において順方向とは逆向きの電流が流れるように印加して、点光源からの光（例えばレーザー光）を照射することにより、光入射側表面電極20と不純物拡散層4との間のわずかな領域に電流が流れ、局所的に加熱される。この結果、図6及び7に示すように、光入射側表面電極20と不純物拡散層4との間に、局所的に電氣的導通部分（局所導通部）であるAgSi合金30（銀及びシリコンの合金）が形成される。すなわち、局所導通部は、銀及びシリコンの合金を含む。また、局所導通部では、不純物拡散層4（第2の導電型のシリコンエミッタ層）が、反射防止膜2（パッシベーション膜）を介さずに光入射側表面電極20と直接、接している。この局所的に形成された電氣的導通部分（局所導通部）により、光入射側表面電極20と不純物拡散層4との間の良好な電氣的導通が可能になる。本実施形態の導電性ペーストは、従来の導電性ペーストと比べて反射防止膜2に対する反応性が低く、レーザー処理プロセスのために適切な反射防止膜2（パッシベーション膜）との反応性を有する。そのため、本実施形態の導電性ペーストは、レーザー処理プロセスを用いて結晶系シリコン太陽電池の光入射側表面電極20を形成するために、好ましく用いることができる。

- [0112] 図1に示す結晶系シリコン太陽電池は、図3に示す構造の裏面電極15を有することができる。裏面電極15は、第1の導電型の半導体基板の他方の表面に対して電氣的に接続するように配置される。図3に示すように、裏面電極15は、一般的に、裏面全面電極15bと、裏面全面電極15bに対して電氣的に接続する裏面TAB電極15aとを含むことができる。
- [0113] 図4に、両面受光型の結晶系シリコン太陽電池の断面模式図の一例を示す。図4に示す両面受光型の結晶系シリコン太陽電池は、不純物拡散層4、反射防止膜2（パッシベーション膜及び裏面パッシベーション膜）を有している。両面受光型の結晶系シリコン太陽電池では、光入射側表面の光入射側表面電極20（特に、フィンガー電極20b）、及び裏面電極15（裏面フィンガー電極15c）を形成するために、本実施形態の導電性ペーストを用いることができる。これにより、レーザー処理プロセスを用いて光入射側表面のパッシベーション膜（反射防止膜2）及び裏面パッシベーション膜（反射防止膜2）に電氣的に導通する部分（局所導通部）を形成することができる。
- [0114] したがって、上述の本実施形態の導電性ペーストは、結晶系シリコン太陽電池のフィンガー電極20bの形成用の導電性ペーストとして、好適に用いることができる。また、本実施形態の導電性ペーストは、両面受光型の結晶系シリコン太陽電池の裏面電極15の形成用の導電性ペーストとしても用いることができる。
- [0115] 図1に示す結晶系シリコン太陽電池のバスバー電極は、図2に示す光入射側バスバー電極20a及び図3に示すよう裏面TAB電極15aを含む。光入射側バスバー電極20a及び裏面TAB電極15aには、はんだにより周囲を覆われたインターコネクタ用の金属リボンがはんだ付けされる。この金属リボンにより、太陽電池により発電された電流は、結晶系シリコン太陽電池の外部に取り出される。図4に示す両面受光型の結晶系シリコン太陽電池も、光入射側バスバー電極20a、及び光入射側バスバー電極20aと同様の形状の裏面TAB電極15aを有することができる。

[0116] バスバー電極（光入射側バスバー電極 20 a 及び裏面 T A B 電極 15 a）の幅は、インターコネク用金属リボンと同程度の幅であることができる。バスバー電極が低い電気抵抗であるためには、幅は広い方が好ましい。一方、光入射側表面に対する光の入射面積を大きくするために、光入射側バスバー電極 20 a の幅は狭い方が良い。そのため、バスバー電極幅は、0.05～5 mm、好ましくは 0.08～3 mm、より好ましくは 0.1～2 mm、更に好ましくは、0.15～1 mm とすることができる。また、バスバー電極の本数は、結晶系シリコン太陽電池の大きさに応じて決めることができる。バスバー電極の本数は任意である。具体的には、バスバー電極の本数は、3本又は4本、又はそれ以上とすることができる。最適なバスバー電極の本数は、太陽電池動作のシミュレーションによって、結晶系シリコン太陽電池の変換効率を最大にするように決定することができる。なお、インターコネク用金属リボンによって、結晶系シリコン太陽電池を相互に直列に接続することから、光入射側バスバー電極 20 a 及び裏面 T A B 電極 15 a の本数は、同一であることが好ましい。同様の理由により、光入射側バスバー電極 20 a 及び裏面 T A B 電極 15 a の幅は、同一であることが好ましい。

[0117] 結晶系シリコン太陽電池に対する光の入射面積を大きくするために、光入射側表面において光入射側表面電極 20 の占める面積は、なるべく小さい方が良い。そのため、光入射側表面のフィンガー電極 20 b はなるべく細い幅であり、少ない本数であることが好ましい。一方、電氣的損失（オーミックロス）を低減する点から、フィンガー電極 20 b の幅は広く、本数は多い方が好ましい。また、フィンガー電極 20 b と、結晶系シリコン基板 1（不純物拡散層 4）との間の接触抵抗を小さくする点からもフィンガー電極 20 b の幅は広い方が好ましい。以上のことから、また、バスバー電極の本数は、結晶系シリコン太陽電池の大きさ、及びバスバー電極の幅に応じて決めることができる。最適なフィンガー電極 20 b の幅及び本数（フィンガー電極 20 b の間隔）は、太陽電池動作のシミュレーションによって、結晶系シリコン太陽電池の変換効率を最大にするように決定することができる。なお、図

4に示す両面受光型の結晶系シリコン太陽電池の裏面電極15の裏面フィンガー電極15cの幅及び本数についても、同様に決定することができる。

[0118] <太陽電池の製造方法>

次に、本実施形態の太陽電池の製造方法について説明する。太陽電池は、結晶系シリコン太陽電池であることができる。以下の説明では、太陽電池が結晶系シリコン太陽電池である例について説明する。

[0119] 本実施形態の太陽電池の製造方法は、上述の導電性ペーストを、第2の導電型の半導体層（不純物拡散層4）の上の反射防止膜2の表面に印刷し、乾燥し、及び焼成することによって電極（光入射側表面電極20）を形成する工程を含む。以下、本実施形態の太陽電池の製造方法について、更に詳しく説明する。

[0120] 本実施形態の太陽電池の製造方法は、第1の導電型（p型又はn型）の半導体基板（例えば、結晶系シリコン基板1）を用意する工程を含む。第1の導電型の半導体基板としては、n型結晶系シリコン基板1を用いることが好ましい。以下では、n型結晶系シリコン基板1を用いて結晶系シリコン太陽電池を製造する場合を例に説明する。

[0121] なお、高い変換効率を得るという観点から、結晶系シリコン基板1の光入射側の表面は、ピラミッド状のテクスチャ構造を有することが好ましい。

[0122] 次に、本実施形態の太陽電池の製造方法は、第1の導電型の半導体基板の一方の表面に第2の導電型の半導体層を形成する工程を含む。

[0123] 本実施形態の結晶系シリコン太陽電池の製造方法は、上述の工程で用意した結晶系シリコン基板1の一方の表面に、第2の導電型の半導体層（不純物拡散層4）を形成する工程を含む。結晶系シリコン基板1として、n型結晶系シリコン基板1を用いる場合には、不純物拡散層4として、例えばp型不純物であるB（ホウ素）などを拡散したp型不純物拡散層4を形成することができる。なお、p型結晶系シリコン基板1を用いて結晶系シリコン太陽電池の製造することも可能である。その場合、不純物拡散層4として、n型不純物であるP（リン）などを拡散したn型不純物拡散層4を形成する。

- [0124] 不純物拡散層4を形成する際には、不純物拡散層4のシート抵抗が40～150Ω/□(square)、好ましくは45～120Ω/□となるように形成することができる。
- [0125] また、本実施形態の結晶系シリコン太陽電池の製造方法において、不純物拡散層4を形成する深さは、0.3μm～1.0μmとすることができる。なお、不純物拡散層4の深さとは、不純物拡散層4の表面からpn接合までの深さをいう。pn接合の深さは、不純物拡散層4の表面から、不純物拡散層4中の不純物濃度が基板の不純物濃度となるまでの深さとすることができる。
- [0126] 本実施形態の太陽電池の製造方法は、第1の導電型の半導体基板(n型結晶系シリコン基板1)の他方の表面に対して電氣的に接続するように裏面電極15を形成する工程を含む。なお、裏面電極15は、光入射側表面電極20を形成する前、又は形成した後のいずれかであることができる。また、裏面電極15を形成するための焼成は、光入射側表面電極20を形成するための焼成と、同時に、又は別々に行うことができる。
- [0127] 具体的には、本実施形態の結晶系シリコン太陽電池の製造方法は、結晶系シリコン基板1の他方の表面(裏面)に、導電性ペーストを印刷し、及び焼成することによって裏面電極15を形成する。
- [0128] なお、図4に示すような両面受光型の結晶系の太陽電池を製造する場合には、第2の不純物拡散層16を形成することができる。一方、本実施形態の導電性ペースト(導電性組成物)を用いて裏面電極15を形成し、レーザー処理プロセスを行うことにより、裏面電極15と、結晶系シリコン基板1との間に、低抵抗の電氣的導通部分(局所導通部)を形成することができる。したがって、両面受光型の結晶系の太陽電池の場合には、本実施形態の導電性ペーストを用いて裏面電極15を形成することが好ましい。この場合、裏面電極15は、本実施形態の導電性ペーストの焼成体である。
- [0129] 次に、本実施形態の太陽電池の製造方法は、第2の導電型の半導体層(不純物拡散層4)の表面に接するようにパッシベーション膜を形成することを

含む。パッシベーション膜は、反射防止膜 2 であることができる。

- [0130] 具体的には、本実施形態の結晶系シリコン太陽電池の製造方法は、上述の工程で形成した不純物拡散層 4 の表面に、パッシベーション膜としての機能を兼ねる反射防止膜 2 を形成する。反射防止膜 2 としては、窒化ケイ素膜（SiN 膜）を形成することができる。窒化ケイ素膜を反射防止膜 2 として用いる場合には、窒化ケイ素膜の層が光入射側表面のパッシベーション膜としての機能も有する。そのため、窒化ケイ素膜を反射防止膜 2 として用いる場合には、高性能の結晶系シリコン太陽電池を得ることができる。また、反射防止膜 2 が窒化ケイ素膜であることにより、入射した光に対して反射防止機能を発揮することができる。窒化ケイ素膜は、PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) 法などにより、成膜することができる。
- [0131] 本実施形態の太陽電池の製造方法は、パッシベーション膜（反射防止膜 2）の表面の少なくとも一部に光入射側表面電極 20 を形成する工程を含む。本実施形態の製造方法では、光入射側表面電極 20 の形成のために、上述の導電性ペーストを用いる。したがって、光入射側表面電極 20 は、上述の導電性ペーストの焼成体である。
- [0132] 本実施形態の結晶系シリコン太陽電池の製造方法では、導電性ペーストを、反射防止膜 2 の表面に印刷し、及び焼成することによって光入射側表面電極 20 を形成する。なお、光入射側表面電極 20 を形成するための焼成の際に、裏面電極 15 を形成するための焼成を同時に行うことができる。
- [0133] 具体的には、まず、本実施形態の導電性ペーストを用いて印刷した光入射側表面電極 20 のパターンを、100～150℃程度の温度で数分間（例えば 0.5～5 分間）乾燥する。なお、このときに、光入射側表面電極 20 の光入射側バスバー電極 20a 及び光入射側フィンガー電極 20b を本実施形態の導電性ペーストを用いて形成することができる。
- [0134] 光入射側表面電極 20 のパターンの印刷・乾燥に続いて、裏面電極 15 の形成のための導電性ペーストを印刷し、乾燥する。本実施形態の導電性ペーストは、結晶系のシリコン太陽電池などの太陽電池の電極（光入射側表面電

極 20、及び場合によっては裏面電極 15) を形成するために、好ましく使用することができる。

[0135] その後、印刷した導電性ペーストを乾燥したものを、管状炉などの焼成炉を用いて大気中で、所定の焼成条件で焼成する。焼成条件として、焼成雰囲気は大気中、焼成温度は、500～1000℃、より好ましくは600～1000℃、更に好ましくは500～900℃、特に好ましくは700～900℃である。焼成は短時間で行うことが好ましく、焼成の際の温度プロファイル（温度－時間曲線）は、ピーク状であることが好ましい。例えば、前記温度をピーク温度として、焼成炉のイン－アウト時間を10～100秒であることが好ましく、20～80秒で焼成することがより好ましく、40～60秒で焼成することが更に好ましい。

[0136] 焼成の際は、光入射側表面電極 20及び裏面電極 15を形成するための導電性ペーストを同時に焼成し、両電極を同時に形成することが好ましい。このように、所定の導電性ペーストを光入射側表面及び裏面に印刷し、同時に焼成することにより、電極形成のための焼成を1回のみに行うことができる。そのため、結晶系シリコン太陽電池を、より低コストで製造することができる。

[0137] 本実施形態の太陽電池の製造方法は、上述のレーザー処理プロセスを行うことを含む。すなわち、本実施形態の太陽電池の製造方法は、第2の導電型の半導体層（p型不純物拡散層4）と、第1の導電型の半導体基板（n型結晶系シリコン基板1）との間で順方向とは逆向きの電流が流れるように、裏面電極15と、光入射側表面電極20との間に電圧を印加しながら、点光源からの光（例えばレーザー光）を太陽電池の光入射側表面に照射することを含む。レーザー処理プロセスにより、光入射側表面電極20と不純物拡散層4との間の良好な電氣的導通が可能になる。

[0138] 上述のようにして、本実施形態の結晶系シリコン太陽電池を製造することができる。

[0139] 上述のようにして得られた本実施形態の結晶系シリコン太陽電池を、イン

ターコネク用金属リボンによって電氣的に接続し、ガラス板、封止材及び保護シート等によりラミネートすることで、太陽電池モジュールを得ることができる。インターコネク用金属リボンとしては、はんだにより周囲を覆われた金属リボン（例えば、銅を材料とするリボン）を用いることができる。はんだとして、スズを主成分とするもの、具体的には鉛を含有する有鉛はんだ又は鉛フリーはんだなど、市場で入手可能なはんだを用いることができる。鉛フリーの太陽電池を得るために、はんだとしては、鉛フリーはんだを用いることが好ましい。

[0140] 本実施形態の結晶系シリコン太陽電池では、本実施形態の導電性ペーストを用いて太陽電池の所定の電極を形成し、レーザー処理プロセスを行うことによって、高性能の結晶系シリコン太陽電池を得ることができる。

[0141] 本実施形態の導電性ペーストは、鉛フリーガラスフリットを含む。したがって、太陽電池の表面に形成される電極も鉛フリーの電極である。そのため、本実施形態の導電性ペーストを用いて製造された太陽電池が廃棄される際に、環境に対する鉛汚染を防止できる。すなわち、本実施形態の導電性ペーストを使用することにより、鉛フリーの太陽電池を製造することができる。

[0142] <AgSi合金30の領域の深さd>

本明細書において、AgSi合金30の領域（単に「AgSi合金30」という場合がある。）の深さdとは、図9に示すようなAgSi合金30の断面をSEM観察したSEM写真において、電極とAgSi合金30との界面の任意の1点（図9のB1）から、基板とAgSi合金30との界面までの任意の1点（図9のB2）までを結ぶ線分のうち、長さが最大になるような線分の長さ（図9のB1とB2とを結ぶ線分の長さd）のことをいう。具体的には、AgSi合金30の深さdは、パッシベーション膜2付近の断面を倍率2万倍でSEM観察したSEM写真に、EDX測定に決定されたAgSi合金30の領域を重ね、上述の所定の線分を決定し、所定の線分の長さを測定することにより、得ることができる。

[0143] AgSi合金30の深さdは、100~4000nmが好ましく、120

～3000nmがより好ましく、130～2500nmが更に好ましく、150～2000nmが特に好ましい。AgSi合金30の深さdがこの範囲であることにより、接触抵抗が低減し、曲線因子（FF）を有する高効率の結晶系シリコン太陽電池を得ることができる。

[0144] <パッシベーション膜2の残存率>

本明細書では、本実施形態の太陽電池の電極を形成するための焼成の後の、電極と、結晶系シリコン基板1の不純物拡散層4との間のパッシベーション膜2（反射防止膜2）がどの程度存在しているかを、パッシベーション膜2の残存率として示すことができる。なお、AgSi合金30が形成された部分では、パッシベーション膜2が消失する。パッシベーション膜2が存在している部分には、AgSi合金30は形成されていないのであるから、パッシベーション膜2の残存率とは、AgSi合金30の近傍において、AgSi合金30が形成されていない領域の割合であると考えられる。

[0145] 図10に示す太陽電池の断面のSEM写真の例を用いて、パッシベーション膜2の残存率の測定方法を説明する。まず、パッシベーション膜2の残存率を得るために、まず、パッシベーション膜2及びAgSi合金30を含む断面を倍率2万倍でSEM観察することによりSEM写真を得る。なお、このSEM写真の横方向（基板表面と水平方向）の長さは $5.7\mu\text{m}$ であり、縦方向（基板表面と垂直方向）の長さは $3.9\mu\text{m}$ である。次に、このSEM写真におけるパッシベーション膜2の断面の合計長さ L_p を測定する。図10に示す例では、SEM写真におけるパッシベーション膜2の断面の合計長さ L_p は、 L_{p1} 、 L_{p2} 、 L_{p3} 及び L_{p4} の合計の長さである。次に、このSEM写真において、AgSi合金30が生成された部分でのAgSi合金30と電極との界面の断面の合計長さ L_e を測定する。長さ L_e は、パッシベーション膜2が太陽電池の製造工程で消失した長さに相当する。図10に示す例では、AgSi合金30が生成された部分でのAgSi合金30と電極との界面の断面の合計長さ L_e は、 L_{e1} 及び L_{e2} の合計の長さである。パッシベーション膜2の残存率は、 $L_p / (L_p + L_e)$ として得

ることができる。なお、パッシベーション膜2が太陽電池の製造工程で消失した部分は、EDXによる測定により、特定することができる。また、 L_{e1} 等の長さは、パッシベーション膜2などが直線であると近似して、測定することができる。

[0146] 本実施形態の結晶系シリコン太陽電池では、パッシベーション膜2の残存率が、10～90%であり、30%以上90%未満であることが好ましく、50%以上90%未満であることがより好ましく、70%～89%であることが更に好ましい。パッシベーション膜2の残存率が、適切な範囲であることにより、高い開放電圧 (V_{oc}) 及び曲線因子 (FF) を有する高効率の結晶系シリコン太陽電池を得ることができる。

[0147] <パッシベーション膜2の焼成前後の膜厚比>

本明細書において、パッシベーション膜2の焼成前後の膜厚比とは、パッシベーション膜2の電極形成のための焼成前膜厚 D_a と、電極形成のための焼成後（太陽電池完成後）の膜厚 D_b との比 (D_b/D_a) である。本明細書では、焼成前後の膜厚比のことを、単に「膜厚比 (D_b/D_a) 」という場合がある。

[0148] 本実施形態の太陽電池では、膜厚比 (D_b/D_a) が、15%～85%であることが好ましく、20～70%であることがより好ましく、30～60%であることが更に好ましい。パッシベーション膜2の膜厚比 (D_b/D_a) が所定の範囲であることにより、本実施形態の太陽電池が発電する際にキャリアの再結合の原因となる表面欠陥密度の増加を防止することができる。

[0149] 本明細書において、パッシベーション膜2の焼成前膜厚 D_a とは、所定の基板にパッシベーション膜2を形成したときのパッシベーション膜2の膜厚のことである。成膜直後の膜厚 D_a は、電極を形成する前に、パッシベーション膜2付近の断面のSEM観察により測定することができる。

[0150] 本明細書において、太陽電池完成後の膜厚 D_b とは、太陽電池の表面に電極が焼成により形成されて完成した太陽電池のAgSi合金30を含む5.7 μm × 3.9 μm の断面の走査型電子顕微鏡写真におけるパッシベーシ

ン膜2の膜厚である。

[0151] 本明細書において、太陽電池の表面に電極が形成されて完成した太陽電池のAgSi合金30を含む $5.7\mu\text{m} \times 3.9\mu\text{m}$ の断面の走査型電子顕微鏡写真におけるパッシベーション膜2の膜厚Dbとは、所定の基板に形成されたパッシベーション膜2の上に所定に導電性ペーストを用いて電極パターンを形成し、所定の焼成などの所定の処理をして電極及びAgSi合金30を形成して完成した太陽電池の、AgSi合金30付近のパッシベーション膜2の膜厚のことである。膜厚Dbのことを、「太陽電池完成後の膜厚Db」という場合がある。太陽電池完成後の膜厚Dbは、電極及びAgSi合金30を形成して完成した太陽電池の、パッシベーション膜2及びAgSi合金30を含む断面の $5.7\mu\text{m} \times 3.9\mu\text{m}$ の画像範囲をSEM観察することにより測定することができる。すなわち、太陽電池完成後の膜厚Dbは、完成した太陽電池のAgSi合金30を含む $5.7\mu\text{m} \times 3.9\mu\text{m}$ の断面の走査型電子顕微鏡写真におけるパッシベーション膜2の膜厚Dbである。具体的には、パッシベーション膜2の太陽電池完成後の膜厚Dbは、パッシベーション膜2及びAgSi合金30を含む断面を倍率2万倍でSEM観察することによりSEM写真（SEM画像範囲： $5.7\mu\text{m} \times 3.9\mu\text{m}$ ）を得て、SEM写真を縦方向に6等分し、6等分した画像の5つの境界におけるパッシベーション膜2の膜厚（5カ所）を測定し、5カ所の膜厚の平均値として得ることができる。

[0152] <裏面電極用導電性ペースト>

本実施形態の太陽電池の裏面電極を形成するために用いることのできる導電性ペースト（裏面電極用導電性ペースト）について説明する。

[0153] 本明細書において、「裏面電極」とは、上述の本実施形態の導電性ペーストを用いて電極を形成した表面とは反対側の表面のことを意味する。本明細書では、裏面電極を形成するための導電性ペーストのことを、特に「裏面電極用導電性ペースト」という。なお、裏面電極用導電性ペーストは、上述の本実施形態の導電性ペーストと同様に、鉛フリーの導電性ペーストである。

[0154] なお、図4に示すような両面受光型の太陽電池としては、例えば、n型Si基板を用いた両面受光型の太陽電池が挙げられる。n型Si基板を用いた両面受光型太陽電池の場合は、表面電極（光入射側表面電極20）はp型拡散層を形成した表面の電極であり、裏面電極用導電性ペーストを用いて形成した裏面電極15はn型拡散層を形成した表面の電極である。また、裏面電極用導電性ペーストを、p型Si基板を用いた両面受光型太陽電池の表面電極（光入射側表面電極20）を形成するために用いても良い。この場合は、表面電極（光入射側表面電極20）はn型拡散層を形成した表面の電極であり、裏面電極15は、p型拡散層を形成した表面の電極（上述の本実施形態の導電性ペーストを用いて形成した電極）である。

[0155] 裏面電極用導電性ペーストは、図4に示す両面受光型の結晶系シリコン太陽電池の裏面電極15（裏面フィンガー電極15c）を形成するために好ましく用いることができる。また、裏面電極用導電性ペーストは、図1に示す結晶系シリコン太陽電池の裏面電極15を形成するために好ましく用いることができる。なお、本実施形態の結晶系シリコン太陽電池では、裏面電極用導電性ペーストを用いて形成された裏面電極とは反対側の表面に、上述の本実施形態の導電性ペーストを用いて形成される光入射側表面電極20が配置される。

[0156] 以下、裏面電極用導電性ペーストについて、説明する。裏面電極用導電性ペーストは、以下に説明する（A2）導電性粒子、（B2）有機ビヒクル及び（C2）ガラスフリットを含む。

[0157] <（A2）導電性粒子>

裏面電極用導電性ペーストは、（A2）導電性粒子を含む。裏面電極用導電性ペーストに含まれる（A2）導電性粒子としては、上述の本実施形態の導電性ペーストに含まれる（A）導電性粒子と同様の導電性粒子を用いることができる。本明細書では、裏面電極用導電性ペーストに含まれる導電性粒子のことを、「第2の導電性粒子」という場合がある。

[0158] <（B2）有機ビヒクル>

裏面電極用導電性ペーストは、(B2)有機ビヒクルを含む。(B2)有機ビヒクルとしては、上述の(B)有機ビヒクルと同様の有機ビヒクルを用いることができる。本明細書では、裏面電極用導電性ペーストに含まれる有機ビヒクルのことを、「第2の有機ビヒクル」という場合がある。

[0159] <(C2) ガラスフリット>

裏面電極用導電性ペーストは、(C2) ガラスフリットを含む。裏面電極用導電性ペーストに含まれる(C2) ガラスフリットは、Teを含むことが好ましい。(C2) ガラスフリットは、Teを含むことにより、鉛(Pb)を含まない鉛フリーガラスフリットでありながら、パッシベーション膜への反応性を適切な範囲に調節するとともに、電極と、結晶系シリコン基板1の不純物拡散層4(又は第2の不純物拡散層16)との間の接触抵抗を低減でき、かつ環境に対する鉛汚染を防止できる。なお、Teを含むガラスフリットは、接触抵抗を低くする観点から、n型拡散層を形成した面の電極に用いられる導電性ペーストに含まれることが好ましい。

[0160] 本明細書では、裏面電極用導電性ペーストに含まれるガラスフリットのことを、「第2のガラスフリット」という場合がある。

[0161] 裏面電極用導電性ペーストに含まれる(C2) ガラスフリットは、鉛フリーガラスフリットである。したがって、裏面電極用導電性ペーストに含まれる(C2) ガラスフリットは、鉛(Pb)を実質的に含まない。ただし、裏面電極用導電性ペーストに用いる(C2) ガラスフリットは、不純物として不可避免的に混入する微量の鉛を含むことができる。具体的には、裏面電極用導電性ペーストに用いる(C2) ガラスフリットは、不純物として(C2) ガラスフリット100重量%に対し0.1重量%以下の鉛を含むことができる。

[0162] 裏面電極用導電性ペーストは、(C2) ガラスフリットの塩基度 B_{GF} と、裏面電極用導電性ペースト中の(A2)導電性粒子の含有量を100重量部としたときの裏面電極用導電性ペースト中の重量部を単位とした(C2) ガラスフリットの含有量Gとの積 $B_{GF} \cdot G$ が、1~3の範囲であることが好ま

しく、1.2～2.5の範囲であることがより好ましく、1.5～2.3の範囲であることが更に好ましい。(C2) ガラスフリットの塩基度 B_{GF} と含有量 G との積 $B_{GF} \cdot G$ を適切な範囲にすることにより、本実施形態の導電性ペーストを用いて形成される光入射側表面電極20との組み合わせで、適切な性能の結晶系シリコン太陽電池を得ることができる。

[0163] 本実施形態の(C2) ガラスフリットの塩基度(B_{GF})は、0.10～1.5であることが好ましく、0.15～1.3であることがより好ましく、0.20～1.1であることが更に好ましい。塩基度(B_{GF})がこのような範囲である場合には、裏面電極用導電性ペースト中の(C2) ガラスフリットの添加量を調節することにより、(C2) ガラスフリットによるパッシベーション膜に対する反応性を適当なものにすることができる。

[0164] 裏面電極用導電性ペースト中の(C2) ガラスフリットの含有量 G_2 は、(A2) 導電性粒子100重量部に対して、0.1～5.0重量部であることが好ましく、0.5～4.0重量部であることがより好ましく、0.3～3.5重量部であることが更に好ましく、1.0～3.0重量部であることが特に好ましい。裏面電極用導電性ペースト中の(C2) ガラスフリットの含有量 G_2 を、塩基度(B_{GF})と共に、適切に調節することにより、(C2) ガラスフリットによるパッシベーション膜に対する反応性を適切なものにすることができる。

[0165] 裏面電極用導電性ペーストに含まれる(C2) ガラスフリットは、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Bi_2O_3 、 P_2O_5 、 Li_2O 、 Na_2O 、 Al_2O_3 、 TeO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 及び ZnO から選択される少なくとも1つを含むことが好ましい。(C2) ガラスフリットがこれらの酸化物の少なくとも1つを含むことにより、(C2) ガラスフリットの塩基度を適切な範囲に調整することができる。

[0166] (C2) ガラスフリットは、 TeO_2 を含むことが好ましい。(C2) ガラスフリットが TeO_2 を含む場合は、(C2) ガラスフリット(100mol%)中の TeO_2 の含有量は、80mol%未満であることが好ましく、60

m o l %以下であることがより好ましい。また、(C 2) ガラスフリット (1 0 0 m o l %) 中の $T e O_2$ の含有量は、3 0 m o l %以上であることが好ましく、4 0 m o l %以上であることがより好ましい。(C 2) ガラスフリットが $T e O_2$ を含むことにより、鉛フリーでありながら、パッシベーション膜への反応性を適切な範囲に調節するとともに、接触抵抗を低減することができる。

[0167] 裏面電極用導電性ペーストは、(C 2) ガラスフリット中の m o l % を単位とした $T e O_2$ の含有量 ($C_{T e O_2}$) と、(C 2) ガラスフリットの含有量 G_2 との積 $C_{T e O_2} \cdot G_2$ が 1 0 ~ 2 0 0 の範囲であることが好ましく、5 0 ~ 1 7 0 の範囲であることがより好ましく、8 0 ~ 1 5 0 の範囲であることが更に好ましい。(C 2) ガラスフリットの含有量 G_2 との積 $C_{T e O_2} \cdot G_2$ が上記範囲であることにより、鉛フリーでありながら、パッシベーション膜への反応性を適切な範囲に調節するとともに、接触抵抗を低減することができる。

[0168] (C 2) ガラスフリットは、裏面電極用導電性ペーストに悪影響を与えない範囲で、 $B i_2 O_3$ を含むことが好ましい。(C 2) ガラスフリットが $B i_2 O_3$ を含む場合は、(C 2) ガラスフリット (1 0 0 m o l %) 中の $B i_2 O_3$ の含有量は、1 0 ~ 8 0 m o l % であることが好ましく、1 5 ~ 7 5 m o l % であることがより好ましく、2 0 ~ 7 0 m o l % であることが更に好ましい。(C 2) ガラスフリットが $B i_2 O_3$ を含むことにより、鉛フリーでありながら、パッシベーション膜への反応性を適切な範囲に調節するとともに、接触抵抗を低減することができる。

[0169] (C 2) ガラスフリットは、裏面電極用導電性ペーストに悪影響を与えない範囲で $S i O_2$ を含むことができる。(C 2) ガラスフリットが $S i O_2$ を含む場合は、(C 2) ガラスフリット (1 0 0 m o l %) 中の $S i O_2$ の含有量は、1 0 ~ 6 0 m o l % であることが好ましく、1 5 ~ 4 0 m o l % であることがより好ましい。(C 2) ガラスフリットが適切な含有量の $S i O_2$ を含むことにより、パッシベーション膜への反応性を制御することができる。

- [0170] (C2) ガラスフリットは、裏面電極用導電性ペーストに悪影響を与えない範囲で B_2O_3 を含むことができる。(C2) ガラスフリットが B_2O_3 を含む場合は、(C2) ガラスフリット(100mol%)中の B_2O_3 の含有量は、3~60mol%であることが好ましく、4~50mol%であることがより好ましい。(C2) ガラスフリットが適切な含有量の B_2O_3 を含むことにより、パッシベーション膜への反応性を制御することができる。
- [0171] (C2) ガラスフリットは、裏面電極用導電性ペーストに悪影響を与えない範囲で P_2O_5 を含むことができる。(C2) ガラスフリットが P_2O_5 を含む場合は、(C2) ガラスフリット(100mol%)中の P_2O_5 の含有量は、1~10mol%であることが好ましく、2~5mol%であることがより好ましい。(C2) ガラスフリットが適切な含有量の P_2O_5 を含むことにより、パッシベーション膜への反応性を制御することができる。
- [0172] (C2) ガラスフリットは、裏面電極用導電性ペーストに悪影響を与えない範囲で Li_2O を含むことができる。(C2) ガラスフリットが Li_2O を含む場合は、(C2) ガラスフリット(100mol%)中の Li_2O の含有量は、3~40mol%であることが好ましく、5~30mol%であることがより好ましい。(C2) ガラスフリットが適切な含有量の Li_2O を含むことにより、パッシベーション膜への反応性を適切な範囲に調節することができる。
- [0173] (C2) ガラスフリットは、裏面電極用導電性ペーストに悪影響を与えない範囲で Na_2O_3 を含むことができる。(C2) ガラスフリットが Na_2O_3 を含む場合は、(C2) ガラスフリット(100mol%)中の Na_2O_3 の含有量は、5~15mol%であることが好ましく、7~13mol%であることがより好ましい。(C2) ガラスフリットが適切な含有量の Na_2O_3 を含むことにより、パッシベーション膜への反応性を制御することができる。
- [0174] (C2) ガラスフリットは、裏面電極用導電性ペーストに悪影響を与えない範囲で Al_2O_3 を含むことができる。(C2) ガラスフリットが Al_2O_3

を含む場合は、(C2) ガラスフリット (100mol%) 中の Al_2O_3 の含有量は、1~10mol%であることが好ましく、3~8mol%であることがより好ましい。(C2) ガラスフリットが適切な含有量の Al_2O_3 を含むことにより、パッシベーション膜への反応性を制御することができる。

[0175] (C2) ガラスフリットは、裏面電極用導電性ペーストに悪影響を与えない範囲で TiO_2 を含むことができる。(C2) ガラスフリットが TiO_2 を含む場合は、(C2) ガラスフリット (100mol%) 中の TiO_2 の含有量は、0.5~8mol%であることが好ましく、1~4mol%であることがより好ましい。(C2) ガラスフリットが適切な含有量の TiO_2 を含むことにより、パッシベーション膜への反応性を制御することができる。

[0176] (C2) ガラスフリットは、裏面電極用導電性ペーストに悪影響を与えない範囲で ZrO_2 を含むことができる。(C2) ガラスフリットが ZrO_2 を含む場合は、(C2) ガラスフリット (100mol%) 中の ZrO_2 の含有量は、0.5~8mol%であることが好ましく、1~4mol%であることがより好ましい。(C2) ガラスフリットが適切な含有量の ZrO_2 を含むことにより、パッシベーション膜への反応性を制御することができる。

[0177] (C2) ガラスフリットは、裏面電極用導電性ペーストに悪影響を与えない範囲で ZnO を含むことができる。(C2) ガラスフリットが ZnO を含む場合は、(C2) ガラスフリット (100mol%) 中の ZnO の含有量は、2~20mol%であることが好ましく、5~15mol%であることがより好ましい。(C2) ガラスフリットが ZnO を含むことにより、(C2) ガラスフリットの塩基度を適切な範囲に調整することができる。

[0178] (C2) ガラスフリットは、 Li_2O 、 TeO_2 及び ZnO を含むことが好ましい。また、(C2) ガラスフリットは、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Bi_2O_3 、 P_2O_5 、 Na_2O 、 Al_2O_3 、 TiO_2 及び ZrO_2 を含むことが好ましい。裏面電極用導電性ペーストが (C2) ガラスフリットが所定の成分を含むことにより、高い性能の太陽電池を得ることができる。

[0179] 裏面電極用導電性ペーストは、(C2) ガラスフリットのガラス転移点 (

T_g)が250~600℃であることが好ましく、270~500℃であることがより好ましく、300~470℃であることが更に好ましい。(C2) ガラスフリットのガラス転移点(T_g)を250℃以上にするによりパッシベーション膜に対する反応性を抑制することができる。また、ガラス転移点(T_g)を600℃以下にするにより、得られる電極(例えば光入射側表面電極20)と、第2の不純物拡散層16との間の接触抵抗を低減することができる。

[0180] (C2) ガラスフリットの粒子の形状は特に限定されず、例えば球状、不定形等のものを用いることができる。また、粒子寸法も特に限定されない。作業性の点等から、粒子の平均粒子径(D₅₀)は0.1~10μmの範囲が好ましく、0.5~5μmの範囲が更に好ましい。

[0181] (C2) ガラスフリットの粒子は、必要な複数の酸化物をそれぞれ所定量含む1種類の粒子を用いることができる。また、単一の酸化物からなる粒子を、必要な複数の酸化物ごとに異なった粒子として用いることもできる。また、必要な複数の酸化物の組成が異なる複数種類の粒子を組み合わせ用いることもできる。異なった種類の酸化物の効果を相乗的に得るために、(C2) ガラスフリットの粒子は、必要な複数の酸化物をそれぞれ所定量含む1種類の粒子であることが好ましい。

[0182] <その他の成分>

本実施形態の裏面電極用裏面電極用導電性ペーストは、得られる太陽電池の太陽電池特性に対して悪影響を与えない範囲で、上述の導電性ペーストと同様に、上述したもの以外の添加剤及び添加物を含むことができる。

[0183] <裏面電極用導電性ペーストの製造方法>

裏面電極用導電性ペーストは、上述の本実施形態の導電性ペーストと同様の方法により製造することができる。

[0184] <鉛フリー太陽電池>

本実施形態の鉛フリー結晶系シリコン太陽電池は、鉛フリーの電極及び局所導通部を有する。鉛フリーの電極とは、鉛フリーの導電性ペーストを用い

て形成された電極である。一般的に、結晶系シリコン太陽電池の電極以外の部分は、鉛を含まない材料を用いて形成することができる。そのため、本明細書では、鉛フリーの電極を有する結晶系シリコン太陽電池のことを、鉛フリー結晶系シリコン太陽電池という。

[0185] 具体的には、本実施形態の鉛フリー結晶系シリコン太陽電池は、第1の導電型の結晶系シリコン基板と、前記第1の導電型の結晶系シリコン基板の一方の表面に配置された第2の導電型のシリコンエミッタ層と、前記第1の導電型の結晶系シリコン基板の他方の表面に対して電氣的に接続するように配置された裏面電極と、前記第2の導電型のシリコンエミッタ層の表面に接して配置されたパッシベーション膜と、前記パッシベーション膜の表面の少なくとも一部に配置された銀を含む光入射側表面電極とを含む太陽電池である。前記第2の導電型のシリコンエミッタ層が、パッシベーション膜を介さずに前記光入射側表面電極と直接、接する局所導通部を有する。前記局所導通部が、銀及びシリコンの合金を含む。前記光入射側表面電極が、上述の本実施形態の導電性ペーストの焼成体である。前記裏面電極が、上述の裏面電極用導電性ペーストの焼成体であることが好ましい。鉛フリー太陽電池の結晶系シリコン基板、シリコンエミッタ層、パッシベーション膜及び局所導通部は、上述の本実施形態の太陽電池と同様である。

[0186] 鉛フリー太陽電池の光入射側表面電極及び裏面電極は、鉛を含まない鉛フリーの電極である。したがって、前記光入射側表面電極及び前記裏面電極は、鉛フリーの導電性ペーストを用いて形成された電極である。

[0187] 本実施形態の鉛フリー結晶系シリコン太陽電池では、上述の本実施形態の導電性ペーストを用いて太陽電池の所定の電極を形成し、レーザー処理プロセスを行うことによって、局所導通部（AgSi合金）を形成することができる。本実施形態の鉛フリー結晶系シリコン太陽電池が局所導通部（AgSi合金）を有することにより、高性能の結晶系シリコン太陽電池を得ることができる。

[0188] 本実施形態の導電性ペースト及び上述の裏面電極用導電性ペーストは、鉛

フリーガラスフリットを含む。したがって、太陽電池の表面に形成される電極も鉛フリーの電極である。そのため、本実施形態の導電性ペーストを用いて製造された太陽電池が廃棄される際に、環境に対する鉛汚染を防止できる。

実施例

[0189] 以下、実施例により、本実施形態を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0190] <実施例 1～8 並びに比較例 1 及び 2>

実施例 1～8 並びに比較例 1 及び 2 では、単結晶シリコン太陽電池を作製して、単結晶シリコン太陽電池の電気的特性を測定することにより、本実施形態の実施例 1～8 並びに比較例 1 及び 2 の導電性ペーストの性能を評価した。

[0191] <<導電性ペーストの材料及び調製割合>>

表 1 に、実施例 1～8 並びに比較例 1 及び 2 の導電性ペーストの組成を示す。表 1 に示す組成、及び下記の各成分の組成は、(A) 導電性粒子を 100 重量部としたときの各成分の重量部として示す。導電性ペーストに含まれる各成分は、下記の通りである。

[0192] (A) 銀粒子

表 2 に、実施例 1～8 並びに比較例 1 及び 2 の導電性ペーストに用いた銀粒子 A 1 及び A 2 の品番、製造会社、形状、平均粒子径 (D 50)、TAP 密度、及び BET 比表面積を示す。表 1 に、実施例 1～8 並びに比較例 1 及び 2 の導電性ペーストの銀粒子 A 1 及び A 2 の配合量を示す。なお、平均粒子径 (D 50) は、マイクロトラック法 (レーザー回折散乱法) にて粒度分布測定を行い、粒度分布測定の結果からメジアン径 (D 50) の値を得ることにより求めた。他の成分の平均粒子径 (D 50) についても同様である。また、BET 比表面積の測定には、全自動比表面積測定装置 Macsoeb (MOUNTEC 社製) を用いた。BET 比表面積は、100℃で予備乾燥し、10 分間窒素ガスを流したのち、窒素ガス吸着による BET 1 点法によ

り測定した

[0193] (B) 有機ビヒクル

有機ビヒクルとして、有機バインダ及び溶剤を用いた。有機バインダとして、エトキシ含有量48～49.5重量%のエチルセルロース(0.4重量部)を用いた。溶剤として、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート(ブチルカルビトールアセテート)(3重量部)を用いた。

[0194] (C) ガラスフリット

表3に、実施例1～8並びに比較例1及び2の導電性ペーストに用いたガラスフリットGF1～GF6の組成、塩基度及びガラス転移点を示す。なお、ガラスフリットGF1～GF6の平均粒径(D50)は2 μ mとした。表1に、実施例1～8並びに比較例1及び2の導電性ペーストの(C)ガラスフリットの種類及び含有量G(重量部)を示す。ガラスフリットGF1～GF6は、鉛フリーガラスフリットである。

[0195] ガラスフリットGF1～GF6のガラス転移点を測定した。表3にガラスフリットA～Gのガラス転移点の測定値を示す。ガラスフリットのガラス転移点の測定は、次のようにして行った。すなわち、約50mgのガラスフリットA～Gを試料として白金セルに入れ、アルミナ粉末を標準試料として、大気雰囲気下に、示差熱分析装置(株式会社リガク製、TG-8120)を用いて室温から800℃まで20℃/分の昇温速度でDTA曲線を得た。DTA曲線の第1の吸熱の開始点(外挿点)をガラス転移点とした。なお、ガラスフリットGF4のDTA曲線の第1の吸熱の開始点を明瞭に特定することができなかった。そのため、表3のガラスフリットGF4の「ガラス転移点」欄には、「不明瞭」と記載した。

[0196] ガラスフリットGF1～GF6は、次のようにして製造した。すなわち、まず、原料となる酸化物の粉末を計量し、混合して、るつぼに投入した。このるつぼを、加熱したオープンに入れ、るつぼの内容物を溶融温度(Melt temperature)まで昇温し、溶融温度で原料が十分に溶融するまで維持した。次に、るつぼをオープンから取り出し、溶融した内容物を均一に攪拌した。次

に、るつぼの内容物をステンレス製の2本ロールを用いて室温で急冷して、板状のガラスを得た。最後に板状のガラスを乳鉢で粉砕しながら均一に分散し、メッシュのふるいでふるい分けることによって所望の粒度を持ったガラスフリットを得ることができた。100メッシュのふるいを通過し200メッシュのふるい上に残るものにふるい分けることによって、平均粒子径(D50)が149 μm のガラスフリットを得ることができる。このガラスフリットを更に粉砕することにより、平均粒子径(D50)が2 μm のガラスフリットを得ることができた。

[0197] 次に、上述の所定の種類及び配合量の(A)導電性粒子、(B)有機ビヒクル及び(C)ガラスフリットを、プラネタリーミキサーで混合し、更に三本ロールミルで分散し、ペースト化することによって、実施例1~8並びに比較例1及び2の導電性ペーストを製造した。

[0198] <<単結晶シリコン太陽電池の製造>>

図4に例示するような両面受光型の単結晶シリコン太陽電池を製造した。基板は、P(リン)ドーパのn型単結晶シリコン基板(基板厚み200 μm)を用いた。

[0199] まず、上記基板に酸化ケイ素層約20 μm をドライ酸化で形成後、フッ化水素、純水及びフッ化アンモニウムを混合した溶液でエッチングし、基板表面のダメージを除去した。更に、塩酸と過酸化水素を含む水溶液で重金属洗浄を行った。

[0200] 次に、この基板の両面にウェットエッチングによってテクスチャ(凸凹形状)を形成した。具体的にはウェットエッチング法(水酸化ナトリウム水溶液)によってピラミッド状のテクスチャ構造を両面(主たる光入射側表面及び裏面)に形成した。その後、塩酸及び過酸化水素を含む水溶液で洗浄した。

[0201] 次に、上記基板のテクスチャ構造を有する一方の表面(光入射側表面)にホウ素を注入して、p型拡散層を約0.5 μm の深さに形成した。p型拡散層のシート抵抗は、60 Ω/\square だった。

- [0202] また、上記基板のテクスチャ構造を有する他方の表面（裏面）に、リンを注入して、n型拡散層を約 $0.5\ \mu\text{m}$ の深さに形成した。n型拡散層のシート抵抗は、 $20\ \Omega/\square$ だった。ホウ素及びリンの注入は同時に熱拡散法によって行った。
- [0203] 次に、p型拡散層を形成した基板の表面（光入射側表面）、及びn型拡散層を形成した基板の表面（裏面）に、 $1\sim 2\ \text{nm}$ の薄い酸化膜層を形成した。その後、プラズマCVD法によってシランガス及びアンモニアガスを用いて窒化ケイ素膜を約 $60\ \text{nm}$ の厚みに形成した。具体的には、 $\text{NH}_3/\text{SiH}_4=0.5$ の混合ガス $1\ \text{Torr}$ ($133\ \text{Pa}$)をグロー放電分解することにより、プラズマCVD法によって膜厚約 $70\ \text{nm}$ の窒化ケイ素膜（反射防止膜2）を形成した。
- [0204] 実施例1～8並びに比較例1及び2の単結晶シリコン太陽電池の、p型拡散層を形成した基板の表面（光入射側表面）の電極形成用の導電性ペーストは、表1に示すものを用いた。
- [0205] 導電性ペーストの印刷は、スクリーン印刷法によって行った。上述の基板の反射防止膜2上に、膜厚が約 $20\ \mu\text{m}$ になるように、 $1.5\ \text{mm}$ 幅の光入射側バスバー電極20aと、 $60\ \mu\text{m}$ 幅の光入射側フィンガー電極20bからなる電極パターンで印刷し、その後、 150°C で約1分間乾燥した。
- [0206] 裏面電極15（n型拡散層を形成した表面の電極）として、市販のAgペーストをスクリーン印刷法によって印刷した。なお、裏面電極15の電極パターンは、光入射側表面電極20と同様の電極パターン形状である。その後、 150°C で約60秒間乾燥した。乾燥後の裏面電極用の導電性ペーストの膜厚は約 $20\ \mu\text{m}$ であった。その後、Despatch Industries, Inc.製のベルト炉（焼成炉）CDF7210を用いて、ピーク温度 720°C 、焼成炉のインーアウト50秒で両面同時焼成した。以上のようにして、単結晶シリコン太陽電池を作製した。
- [0207] <<レーザー処理プロセス前の太陽電池の電気的特性の測定>>
単結晶シリコン太陽電池の電気的特性の測定は、次のように行った。すな

わち、試作した太陽電池の電流－電圧特性を、英弘精機株式会社製のソーラーシミュレータSS-150X1Lを用いて、25℃、AM1.5の条件のソーラーシミュレータ光（エネルギー密度100mW/cm²）の照射下で測定し、測定結果から曲線因子（Fill Factor：FF）、開放電圧（Open Circuit Voltage：V_{oc}）及び変換効率（%）を算出した。なお、同じ製造条件の単結晶シリコン太陽電池を2個作製し、測定値は2個の平均値として求めた。

[0208] <<レーザー処理プロセス>>

上述の実施例1～8並びに比較例1及び2の単結晶シリコン太陽電池の光入射側表面に対してレーザー処理プロセスを行った。すなわち、太陽電池のp型不純物拡散層4と、n型結晶系シリコン基板1との間で順方向とは逆方向の電流が流れるように、裏面電極15にマイナス、光入射側表面に形成された図2に示すパターンの光入射側表面電極20の各々にプラスの電圧を印加しながら、レーザー光を太陽電池の光入射側表面に照射した。レーザー処理プロセスの際の印加電圧は20Vであり、照射したレーザー光強度は100W/cm²であり、電圧の印加及びレーザー光の照射時間は2秒間とした。

[0209] <<レーザー処理プロセス後の太陽電池の電気的特性の測定>>

レーザー処理プロセス前の太陽電池の電気的特性と同様に、レーザー処理プロセス後の太陽電池の電気的特性を測定した。

[0210] 表1から明らかなように、本実施形態の実施例1～8の導電性ペーストを用いて作製した太陽電池のレーザー処理プロセス前の電気的特性は低く、例えば変換効率は0.5～1.6%の範囲だった。これに対して、比較例1及び2の導電性ペーストを用いて作製した太陽電池のレーザー処理プロセス前の電気的特性も同様に低く、例えば変換効率は0.8～1.0の範囲だった。

[0211] 表1から明らかなように、本実施形態の実施例1～8の導電性ペースト（C）ガラスフリットの塩基度 B_{GF} と、（A）導電性粒子の含有量を100重量部としたときの（C）ガラスフリットの含有量Gとの積 $B_{GF} \cdot G$ が0.

17～1.35の範囲)を用いて作製した太陽電池のレーザー処理プロセス後の電気的特性は、レーザー処理プロセス前の電気的特性と比べて非常に高くなった。具体的には、実施例の曲線因子(FF)は77.8～82.4%の範囲であり、開放電圧(V_{oc})は0.630～0.717Vの範囲であり、変換効率は21.3～24.2%の範囲だった。これに対して、比較例1及び2の導電性ペーストを用いて作製した太陽電池のレーザー処理プロセス後の電気的特性は、実施例1～8の電気的特性より低かった。具体的には、比較例1((C)ガラスフリットの塩基度 B_{GF} と、(A)導電性粒子の含有量を100重量部としたときの(C)ガラスフリットの含有量Gとの積 $B_{GF} \cdot G$ が0.11)の曲線因子(FF)は31.9%であり、変換効率は6.4%だった。比較例1の太陽電池の開放電圧(V_{oc})は0.700Vだったが、曲線因子(FF)が低かったため、変換効率が低かった。また、比較例2((C)ガラスフリットの塩基度 B_{GF} と、(A)導電性粒子の含有量を100重量部としたときの(C)ガラスフリットの含有量Gとの積 $B_{GF} \cdot G$ が2.04)の曲線因子(FF)は77.1%の範囲であり、開放電圧(V_{oc})は0.620Vの範囲であり、変換効率は19.7%の範囲だった。したがって、比較例2の太陽電池の電気的特性は、実施例1～8の太陽電池の電気的特性より低かった。したがって、本実施形態の実施例1～8の導電性ペーストを用いて作製した太陽電池は、比較例1及び2の導電性ペーストを用いて作製した太陽電池と比べて、レーザー処理プロセス後の電気的特性が優れていることが明らかである。

[0212] <参考例1～4>

実施例1～8並びに比較例1及び2では、鉛含有ガラスフリットを含む導電性ペーストを用いて単結晶シリコン太陽電池を作製して、単結晶シリコン太陽電池の電気的特性を測定した。

[0213] 表4に、参考例1～4の導電性ペーストの組成を示す。表4に示す組成、及び下記の各成分の組成は、(A)導電性粒子を100重量部としたときの各成分の重量部として示す。導電性ペーストに含まれる各成分は、下記の通

りである。

[0214] (A) 導電性粒子

導電性粒子として、表 2 に示す銀粒子 A 1 を用いた。表 4 に、導電性粒子の配合量を示す。

[0215] (B) 有機ビヒクル

有機ビヒクルとして、実施例 1～8 並びに比較例 1 及び 2 と同様の有機バインダ及び溶剤を、同様の配合量で用いた。

[0216] (C) ガラスフリット

表 5 に、参考例 1～4 の導電性ペーストに用いたガラスフリット GF 1 1 及び GF 1 2 の組成、塩基度及びガラス転移点を示す。ガラスフリット GF 1 1 及び GF 1 2 はすべて PbO を含む。なお、ガラスフリット GF 1 1 及び GF 1 2 の平均粒径 (D 5 0) は $2\ \mu\text{m}$ とした。表 4 に、実施例 1～8 並びに比較例 1 及び 2 の導電性ペーストの (C) ガラスフリットの種類及び含有量 G (重量部) を示す。なお、ガラスフリット GF 1 1 及び GF 1 2 のガラス転移点は、上述のガラスフリット GF 1～GF 6 の場合と同様に測定した。また、ガラスフリット GF 1 1 及び GF 1 2 は、上述のガラスフリット GF 1～GF 6 の場合と同様に製造した。

[0217] 表 4 に示すように、参考例 2～4 の導電性ペーストには、(D) 成分としてアルミニウム (A 1) 粒子を添加した。(D) A 1 粒子としては、東洋アルミニウム社製の A 1 粒子 (品番: TFH-A02P、球状、平均粒径 (D 5 0) : $2\ \mu\text{m}$) を用いた。表 4 に、参考例 2～4 の導電性ペーストの (D) A 1 粒子の配合量 (重量部) を示す。なお、参考例 1 の導電性ペーストには、(D) A 1 粒子を添加しなかった。

[0218] 次に、上述の実施例 1～8 並びに比較例 1 及び 2 と同様に、所定の種類及び配合量の (A) 導電性粒子、(B) 有機ビヒクル、(C) ガラスフリット及び必要に応じて (D) A 1 粒子を、プラネタリーミキサーで混合し、更に三本ロールミルで分散し、ペースト化することによって、参考例 1～4 の導電性ペーストを製造した。

[0219] <単結晶シリコン太陽電池の製造>

上述の実施例 1～8 並びに比較例 1 及び 2 の太陽電池と同様に、参考例 1～4 の太陽電池を製造し、レーザー処理プロセス前及び後の太陽電池の電気的特性を測定した。表 4 に、参考例 1～4 の電気的特性の測定結果を示す。

[0220] 表 1 及び表 4 から明らかなように、本実施形態の実施例 1～8 の導電性ペーストを用いて作製した太陽電池のレーザー処理プロセス後の電気的特性は、参考例 1～4 の太陽電池の導電性ペーストを用いて作製した太陽電池のレーザー処理プロセス後の電気的特性と同程度だった。したがって、本実施形態の実施例 1～8 の鉛フリーガラスフリットを有する導電性ペーストを用いて作製した太陽電池に対してレーザー処理プロセスを行った場合には、鉛含有ガラスフリットを有する導電性ペーストを用いた場合と同様の性能の太陽電池を製造することができることが明らかになった。

[0221] <SEM写真>

レーザー処理プロセスを行った参考例 1、実施例 1 及び比較例 1 の太陽電池の反射防止膜 2（パッシベーション膜）の近傍の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察した。図 6 は、参考例 1 の導電性ペーストを用いて光入射側表面電極 20 を形成した太陽電池の断面 SEM 写真である。また、図 7 は、実施例 1 の導電性ペーストを用いて光入射側表面電極 20 を形成した太陽電池の断面 SEM 写真である。図 8 は、比較例 1 の導電性ペーストを用いて光入射側表面電極 20 を形成した太陽電池の断面 SEM 写真である。

[0222] レーザー処理プロセスを用いた場合、光入射側表面電極 20 と、不純物拡散層 4 との間の大部分に、反射防止膜 2（パッシベーション膜）が存在する。レーザー処理プロセスでは、上述の所定の電圧を、pn 接合において順方向とは逆向きの電流が流れるように印加して、点光源からの光（例えばレーザー光）を照射することにより、光入射側表面電極 20 と不純物拡散層 4 との間のわずかな領域に電流が流れ、局所的に加熱される。この結果、図 6 及び 7 に示すように、光入射側表面電極 20 と不純物拡散層 4 との間に、局所的に電氣的導通部分（局所導通部）である AgSi 合金 30（銀及びシリコ

ンの合金)が形成される。すなわち、局所導通部は、銀及びシリコンの合金を含む。また、局所導通部では、不純物拡散層4(第2の導電型のシリコンエミッタ層)が、反射防止膜2(パッシベーション膜)を介さずに光入射側表面電極20と直接、接している。この局所的に形成された電氣的導通部分(局所導通部)により、光入射側表面電極20と不純物拡散層4との間の良好な電氣的導通が可能になる。鉛フリーガラスフリットを含む本実施形態の導電性ペーストは、所定の鉛含有ガラスフリットを含む導電性ペーストと同様に、反射防止膜2に対する反応性が低く、レーザー処理プロセスのために適切な反射防止膜2(パッシベーション膜)との反応性を有する。そのため、本実施形態の導電性ペーストは、レーザー処理プロセスを用いて結晶系シリコン太陽電池の光入射側表面電極20を形成するために、好ましく用いることができる。また、本実施形態の導電性ペーストは、鉛フリーガラスフリットを含む導電性ペーストなので、太陽電池が廃棄される際に、環境に対する鉛汚染を防止できる。

[0223] 一方、図8に示すように、比較例1の導電性ペーストを用いて光入射側表面電極20を形成した太陽電池の場合には、レーザー処理プロセスを行った後、光入射側表面電極20と不純物拡散層4との間に、局所的に電氣的導通部分(局所導通部)であるAgSi合金30(銀及びシリコンの合金)が形成されなかった。したがって、比較例1の導電性ペーストは、レーザー処理プロセスによる電極の形成に適した導電性ペーストとはいえないことが明らかになった。

[0224] また、比較例2の導電性ペーストを用いて光入射側表面電極20を形成した太陽電池の、レーザー処理プロセスを行う前の曲線因子(FF)は62.4%だった。比較例2の太陽電池のレーザー処理プロセスを行う前の曲線因子(FF)は、実施例の太陽電池のレーザー処理プロセスを行う前の曲線因子(FF)と比べて高い。このことは、比較例2の導電性ペーストを用いて光入射側表面電極20を形成した太陽電池では、導電性ペースト(電極パターン)の焼成の際に、電極パターンがパッシベーション膜をファイアースル

一したと考えられる。その結果、比較例2の導電性ペーストを用いた太陽電池では、パッシベーション膜が消失したので、レーザー処理プロセスを行った後の開放電圧（ V_{oc} ）が低い値だったと考えられる。したがって、比較例2の導電性ペーストは、レーザー処理プロセスによる電極の形成に適した導電性ペーストとはいえないことが明らかになった。

[0225] <実施例9～14及び参考例5>

実施例9～14及び参考例5では、両面受光型の単結晶シリコン太陽電池を作製して、単結晶シリコン太陽電池の電気的特性を測定することにより、本実施形態の実施例9～14及び参考例5の導電性ペーストの性能を評価した。

[0226] なお、実施例9～14及び参考例5では、 n 型Si基板を用いた両面受光型の太陽電池の電極を本実施形態の導電ペーストで形成した場合を例に説明する。すなわち、実施例9～14及び参考例5における表面電極（光入射側表面電極20）とは p 型の不純物拡散層4を形成した表面の電極であり、裏面電極15は、 n 型の第2の不純物拡散層16を形成した表面の電極である。

[0227] 表6に、実施例9～14及び参考例5の表面電極形成用の導電性ペースト及び裏面電極形成用の導電性ペーストの組成を示す。表6に示す組成、及び下記の各成分の組成は、（A）導電性粒子を100重量部としたときの各成分の重量部として示す。

[0228] <<表面電極形成用の導電性ペースト>>

実施例9～11及び参考例5の表面電極形成用の導電性ペーストは、実施例1の表面電極形成用の導電性ペーストと同じである。実施例12の表面電極形成用の導電性ペーストは、実施例7の表面電極形成用の導電性ペーストと同じである。実施例13の表面電極形成用の導電性ペーストは、実施例2の表面電極形成用の導電性ペーストと同じである。実施例14の表面電極形成用の導電性ペーストは、実施例8の表面電極形成用の導電性ペーストと同じである。なお、ここでは、表面電極形成用の導電性ペーストで形成した電

極のことを、「表面電極 20」という。

[0229] <<裏面電極形成用導電性ペーストの材料及び調製割合>>

実施例 9～14 及び参考例 5 の裏面電極形成用の導電性ペーストは、下記の通りである。なお、ここでは、裏面電極形成用導電性ペーストで形成した電極のことを、「裏面電極 15」という。

[0230] (A) 銀粒子

表 6 に、実施例 9～14 及び参考例 5 の裏面電極形成用の導電性ペーストの銀粒子 A 1 及び A 2 の配合量を示す。なお、銀粒子 A 1 及び A 2 は、実施例 1～8 の光入射側表面電極形成用の導電性ペーストに用いた銀粒子 A 1 及び A 2 と同じである。表 2 に、実施例 9～14 及び参考例 5 の裏面電極形成用の導電性ペーストに用いた銀粒子 A 1 及び A 2 の品番、製造会社、形状、平均粒子径 (D 50)、TAP 密度、及び BET 比表面積を示す。

[0231] (B) 有機ビヒクル

実施例 9～14 及び参考例 5 の裏面電極形成用の導電性ペーストに用いた有機ビヒクルの種類及び配合量は、実施例 1～8 並びに比較例 1 及び 2 の光入射側表面電極形成用の導電性ペーストに用いた (B) 有機ビヒクルの種類及び配合量と同じである。

[0232] (C) ガラスフリット

表 7 に、実施例 9～14 及び参考例 5 の裏面電極形成用の導電性ペーストに用いたガラスフリット GFA、GFB 及び GFC の組成、塩基度及びガラス転移点を示す。なお、ガラスフリット GFA、GFB 及び GFC の平均粒径 (D 50) は $2\mu\text{m}$ とした。表 6 に、実施例 9～14 及び参考例 5 の裏面電極形成用の導電性ペーストの (C) ガラスフリットの種類及び含有量 G2 (重量部) を示す。ガラスフリット GFA 及び GFB は、鉛フリーガラスフリットである。ガラスフリット GFC は、鉛含有ガラスフリットである。

[0233] ガラスフリット GFA、GFB 及び GFC のガラス転移点の測定方法は、上述のガラスフリット A～G のガラス転移点の測定方法と同様である。表 7 にガラスフリット GFA、GFB 及び GFC のガラス転移点の測定値を示す

。

[0234] ガラスフリットG F A、G F B及びG F Cの製造方法は、上述のガラスフリットA～Gの製造方法と同様である。

[0235] 次に、上述の所定の種類及び配合量の（A）導電性粒子、（B）有機ビヒクル及び（C）ガラスフリットを、プラネタリーミキサーで混合し、更に三本ロールミルで分散し、ペースト化することによって、実施例9～14及び参考例5の裏面電極形成用の導電性ペーストを製造した。

[0236] <<単結晶シリコン太陽電池の製造>>

実施例1～8並びに比較例1及び2と同様に、実施例9～14及び参考例5の太陽電池として、図4に例示するような両面受光型の単結晶シリコン太陽電池を製造した。ただし、実施例9～14及び参考例5の単結晶シリコン太陽電池の、p型拡散層を形成した基板の表面（光入射側表面）の電極形成用の導電性ペースト、及び裏面電極15（n型拡散層を形成した表面の電極）の形成用の導電性ペーストは、上述の表6に示す表面電極形成用の導電性ペースト及び裏面電極形成用の導電性ペーストを用いた。

[0237] <<レーザー処理プロセス前の太陽電池の電気的特性の測定>>

実施例9～14及び参考例5のレーザー処理プロセス前の太陽電池の電気的特性は、上述の実施例1～8並びに比較例1及び2の太陽電池と同様に測定した。

[0238] <<レーザー処理プロセス>>

実施例9～14及び参考例5のレーザー処理プロセスは、上述の実施例1～8並びに比較例1及び2の太陽電池と同様に行った。

[0239] <<レーザー処理プロセス後の太陽電池の電気的特性の測定>>

実施例9～14及び参考例5のレーザー処理プロセス後の太陽電池の電気的特性は、上述の実施例1～8並びに比較例1及び2の太陽電池と同様に測定した。

[0240] <<AgSi合金30の深さd>>

実施例9～14及び参考例5の、表面電極20のAgSi合金30の深さ

dを次のようにして測定した。表6に測定結果を示す。

[0241] 図9に、表面電極20のAgSi合金30の深さdを例示する。AgSi合金30の深さdは、AgSi合金30の断面をSEM観察したSEM写真において、電極とAgSi合金30との界面の任意の1点（図9のB1）から、基板とAgSi合金30との界面までの任意の1点（図9のB2）までを結ぶ線分のうち、長さが最大になるような線分の長さ（図9のB1とB2とを結ぶ線分の長さd）として測定した。完成した太陽電池のパッシベーション膜2及びAgSi合金30を含む断面を倍率2万倍でSEM観察することにより、図9に示すSEM写真を得た。

[0242] <<パッシベーション膜2の残存率>>

実施例9～14及び参考例5の、表面電極20付近のパッシベーション膜2の残存率を次のようにして測定した。表6の「表面電極の評価」の「残存率」欄に、表面電極20付近のパッシベーション膜2の残存率の測定結果を示す。

[0243] 具体的には、まず、完成した太陽電池の、表面電極20付近のパッシベーション膜2及びAgSi合金30を含む断面を倍率2万倍でSEM観察することによりSEM写真（SEM画像範囲：5.7 μ m \times 3.9 μ m）を得た。なお、このSEM写真の横方向（基板表面と水平方向）の長さは5.7 μ mであり、縦方向（基板表面と垂直方向）の長さは3.9 μ mである。次に、図10に例示するように、このSEM写真におけるパッシベーション膜2の断面の合計長さL_pを測定した。図10に示す例では、SEM写真におけるパッシベーション膜2の断面の合計長さL_pは、L_{p1}、L_{p2}、L_{p3}及びL_{p4}の合計の長さである。次に、このSEM写真において、AgSi合金30が生成された部分でのAgSi合金30と電極との界面の断面の合計長さL_eを測定した。長さL_eは、パッシベーション膜2が太陽電池の製造工程で消失した長さに相当する。図10に示す例では、パッシベーション膜2が消失した部分でのAgSi合金30と電極との界面の断面の合計長さL_eは、L_{e1}及びL_{e2}の合計の長さである。パッシベーション膜2の残

存率は、 $L_p / (L_p + L_e)$ として得ることができる。なお、 L_p 等の長さは、パッシベーション膜 2 等が直線であると近似して、測定した。

[0244] <パッシベーション膜 2 の焼成前後の膜厚及び膜厚比>

実施例 9～14 及び参考例 5 の太陽電池の、表面電極 20 付近のパッシベーション膜 2 の焼成前膜厚 D_a と太陽電池完成後の膜厚 D_b を測定した。表 6 の「表面電極の評価」の「焼成前膜厚 (D_a)」欄に、表面電極 20 付近のパッシベーション膜 2 の焼成前膜厚 D_a の測定値を示す。表 6 の「表面電極の評価」の「焼成・処理後膜厚 (D_b)」欄に、表面電極 20 付近のパッシベーション膜 2 の太陽電池完成後の膜厚 D_b の測定値を示す。表 6 の「表面電極の評価」の「膜厚比 (D_b / D_a)」欄に、パッシベーション膜 2 の焼成前後の膜厚比 (D_b / D_a) を示す。

[0245] パッシベーション膜 2 の焼成前膜厚 D_a は、成膜直後の表面電極 20 付近のパッシベーション膜 2 の断面の SEM 観察により測定した。すなわち、実施例 9～14 及び参考例 5 と同じ条件でパッシベーション膜 2 を所定の結晶系シリコン基板 1 の表面に形成し、パッシベーション膜 2 の断面を SEM 観察することにより、実施例 9～14 及び参考例 5 のパッシベーション膜 2 の焼成前膜厚 D_a を得た。

[0246] 太陽電池完成後の膜厚 D_b は、太陽電池の表面に電極が形成され、必要に応じて所定のレーザー処理プロセスをした後の、完成した太陽電池のパッシベーション膜 2 である。具体的には、まず、完成した太陽電池のパッシベーション膜 2 及び AgSi 合金 30 を含む断面を倍率 2 万倍で SEM 観察することにより SEM 写真 (SEM 画像範囲: $5.7 \mu\text{m} \times 3.9 \mu\text{m}$) を得た。次に、SEM 写真を縦方向に 6 等分し、6 等分した画像の 5 つの境界におけるパッシベーション膜 2 の膜厚 (5 カ所) を測定した。太陽電池完成後の膜厚 D_b は、パッシベーション膜 2 の 5 カ所の膜厚の平均値とした。

[0247] パッシベーション膜 2 の焼成前後の膜厚比とは、上述のようにして測定したパッシベーション膜 2 の焼成前膜厚 D_a と太陽電池完成後の膜厚 D_b との比 (D_b / D_a) である。

[0248] 表6に示す結果から、本実施形態の導電性ペーストを用いて表面電極20を形成し、所定の裏面電極形成用導電性ペーストを用いて裏面電極15を形成することにより、適切な性能の結晶系シリコン太陽電池を得ることができることが明らかになった。

[0249] 参考例5の結晶系シリコン太陽電池の裏面電極15の形成のために、鉛含有ガラスフリットを含む導電性ペーストを用いた。また、実施例9～14の結晶系シリコン太陽電池の裏面電極15の形成のために、鉛フリーガラスフリットを含む導電性ペーストを用いた。実施例9～14の結晶系シリコン太陽電池は、参考例5の結晶系シリコン太陽電池と同程度の性能であることから、本実施形態の導電性ペーストを用いて表面電極20を形成し、及び所定の裏面電極形成用導電性ペーストを用いて裏面電極15を形成することにより、良好な性能の鉛フリーの結晶系シリコン太陽電池を製造することができるとことが明らかになった。

[0250] 特に、本実施形態の導電性ペーストを用いて表面電極20を形成し、裏面電極形成用導電性ペーストとして、Teを含むガラスフリットを用いて裏面電極15を形成し、レーザー処理プロセスを用いて局所導通部を形成することにより、太陽電池の2つの表面の電極を、鉛を含まない材料からなる導電性ペーストを用いて形成した場合であっても、鉛含有ガラスフリットを含んだ場合と同程度の高い太陽電池特性を有し、かつ環境にやさしい両面受光型の結晶系シリコン太陽電池を得ることができるとことが明らかになった。

[0251]

[表1]

(配合量は重量部)		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	実施例 5	実施例 6	比較例 2	実施例 7	実施例 8
(A) 導電性粒子 (配合量)	導電性粒子 A1	100	100	100	100	100	100	100	100		100
	導電性粒子 A2									100	
(C) ガラスフリット	種類	GF1	GF2	GF3	GF4	GF5	GF1	GF1	GF4	GF1	GF6
	配合量G	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.8	4.0	2.0	1.0	2.5
塩基度 $B_{GF} \times$ (C)配合量G		0.34	0.39	0.58	1.02	0.11	0.27	1.35	2.04	0.34	0.60
$C_{Bi2O3} \times$ (C)配合量G		35	65	67	24	0	17.5	140	48	35	57.5
レーザー処理プロセス前	FF(%)	23.2	25.0	24.7	24.6	22.5	22.6	42.7	62.4	23	26.6
	Voc(V)	0.66	0.7	0.7	0.7	0.66	0.66	0.66	0.62	0.66	0.66
	変換効率(%)	0.99	0.6	0.6	0.5	0.8	0.8	1.6	15.9	0.9	1.0
レーザー処理プロセス後	FF(%)	82.2	80.6	78.6	77.8	31.9	82.4	82	77.1	82	81.2
	Voc(V)	0.72	0.71	0.70	0.71	0.70	0.71	0.63	0.62	0.72	0.72
	変換効率(%)	24.2	23.6	22.5	22.5	6.4	24.08	21.3	19.7	24.2	24.2

[0252] [表2]

	品番	製造会社	形状	平均粒子径 D:50(μm)	TAP 密度 (g/cm^3)	BET 比表面積 (m^2/g)
銀粒子 A1	AG-SNA-190	DOWA エレクトロニクス	球状	2	5	0.4
銀粒子 A2	AG-SNA-188	DOWA エレクトロニクス	球状	1	5	1

[0253] [表3]

(配合量(mol%))	GF1	GF2	GF3	GF4	GF5	GF6
SiO ₂	17.0	30.0				24.0
B ₂ O ₃	41.0	5.0				35.0
V ₂ O ₅					8.0	
Bi ₂ O ₃	35.0	65.0	67.0	24.0		23.0
TeO ₂					92.0	
BaO			8.0			
CuO			25.0			
Li ₂ O	7.0			27.0		
ZnO				49.0		18.0
合計(mol%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
塩基度 B_{GF}	0.34	0.39	0.58	1.02	0.11	0.24
ガラス転移点(°C)	375	364	312	不明瞭	270	459

[0254]

[表4]

(配合量は重量部)		参考例 1	参考例 2	参考例 3	参考例 4
(A)導電性粒子 A1(重量部)		100	100	100	100
(C) ガラス フリット	種類	GF11	GF11	GF11	GF12
	配合量G	1.0	0.5	2.0	1.0
塩基度 $B_{GF} \times (C)$ 配合量G		0.68	0.34	1.36	0.38
$C_{PbO} \times (C)$ 配合量G		51	26	102	32
(D)Al 粒子(重量部)		-	1.0	1.0	2.0
レーザー 処理プロ セス前	FF(%)	24.1	23.0	28.2	22.4
	V_{oc} (V)	0.66	0.66	0.66	0.66
	変換効率(%)	1.0	0.8	1.2	0.7
レーザー 処理プロ セス後	FF(%)	82.2	80.6	82.3	79.2
	V_{oc} (V)	0.72	0.73	0.71	0.73
	変換効率(%)	24.1	24.0	24.0	23.7

[0255] [表5]

配合量(mol%)	GF11	GF12
PbO	51.0	32.0
SiO ₂	31.0	58.0
Al ₂ O ₃	4.0	0.5
B ₂ O ₃	4.0	9.5
ZnO	10.0	
V ₂ O ₅		
WO ₃		
Nb ₂ O ₃		
合計(mol%)	100.0	100.0
塩基度 B_{GF}	0.68	0.38
ガラス転移点(°C)	356	449

[0256]

[表6]

(配合量は重量部)			実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	参考例 5
表面 電極	(A) 導電性 粒子 (配合量)	導電性 粒子 A1	100	100	100		100	100	100
		導電性 粒子 A2				100			
	(C) ガラス フリット	種類	GF01	GF01	GF01	GF1	GF2	GF6	GF1
		配合量G	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.5	1.0
	塩基度 $B_{GF} \times$ (C)配合量G		0.34	0.34	0.34	0.34	0.39	0.60	0.34
	$C_{Bi2O3} \times (C)$ 配合量G		35	35	35	35	65	58	35
裏面 電極	(A) 導電性 粒子 (配合量)	導電性 粒子 A1	100		100	100	100	100	100
		導電性 粒子 A2		100					
	(C) ガラス フリット	種類	GFA	GFA	GFB	GFA	GFA	GFA	GFC
		配合量G2	2	2	3	2	2	2	3
	塩基度 $B_{GF} \times$ (C)配合量G2		2.02	2.02	1.68	2.02	2.02	2.02	2.67
	$C_{TeO2} \times (C)$ 配合量G2		112	112	0.0	112	112	112	0
表面 電極 の 評価	深さd(nm)		500	500	500	400	200	1000	500
	焼成前膜厚(Da) (nm)		180	180	180	180	180	180	180
	焼成・処理後膜厚(Db) (nm)		90	90	90	92	64	64	90
	膜厚比 (Db/Da)		50%	50%	50%	51%	36%	36%	50%
	残存率		81%	81%	81%	85%	88%	76%	81%
レーザー処理 プロセス前	FF(%)		26.1	22.4	24.2	22.5	23.1	26.2	24.0
	Voc(V)		0.66	0.66	0.7	0.7	0.66	0.66	0.66
	変換効率 (%)		0.6	0.5	0.6	0.8	0.7	0.9	0.6
レーザー処理 プロセス後	FF(%)		81.2	81.0	79.1	81.4	80.6	82.5	81.4
	Voc(V)		0.71	0.71	0.7	0.71	0.71	0.72	0.71
	変換効率 (%)		24.1	24.0	22.2	23.9	23.2	24.4	24.2

[0257]

[表7]

(配合量(mol%))	GFA	GFB	GFC
SiO ₂		24	24
B ₂ O ₃		5	5
Bi ₂ O ₃		50	
P ₂ O ₅		3	3
Li ₂ O	35		
PbO			50
Na ₂ O		9	9
Al ₂ O ₃		5	5
TeO ₂	56		
TiO ₂		2	2
ZrO ₂		2	2
ZnO	9		
合計(mol%)	100	100	100
塩基度B _{GF}	1.01	0.56	0.89
ガラス転移点(°C)	270	489	401

符号の説明

- [0258]
- 1 結晶系シリコン基板
 - 2 反射防止膜（パッシベーション膜）
 - 4 不純物拡散層
 - 1 5 裏面電極
 - 1 5 a 裏面TAB電極（裏面バスバー電極）
 - 1 5 b 裏面電極（裏面全面電極）
 - 1 5 c 裏面フィンガー電極
 - 1 6 第2の不純物拡散層
 - 2 0 光入射側表面電極（表面電極）
 - 2 0 a 光入射側バスバー電極
 - 2 0 b 光入射側フィンガー電極
 - 2 2 電極パターン
 - 3 0 AgSi合金（局所導通部）

請求の範囲

- [請求項1] 太陽電池の電極形成用の導電性ペーストであって、
- (A) 導電性粒子と、
 - (B) 有機ビヒクルと、
 - (C) ガラスフリットとを含み、
- 前記 (C) ガラスフリットがPbOを実質的に含まず、
- 前記 (C) ガラスフリットの塩基度 B_{GF} と、前記導電性ペースト中の前記 (A) 導電性粒子の含有量を100重量部としたときの前記導電性ペースト中の重量部を単位とした前記 (C) ガラスフリットの含有量 G との積 $B_{GF} \cdot G$ が、0.25～1.45の範囲である、導電性ペースト。
- [請求項2] 前記 (C) ガラスフリットが Bi_2O_3 を含む、請求項1に記載の導電性ペースト。
- [請求項3] 前記 (C) ガラスフリット中のmol%を単位とした Bi_2O_3 の含有量($C_{Bi_2O_3}$)と、前記 (C) ガラスフリットの前記含有量 G との積 $C_{Bi_2O_3} \cdot G$ が、10～200の範囲である、請求項1又は2に記載の導電性ペースト。
- [請求項4] 前記 (A) 導電性粒子が、銀粒子を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の導電性ペースト。
- [請求項5] 前記 (C) ガラスフリットの前記含有量 G が0.1～5.0重量部である、請求項1～4のいずれか1項に記載の導電性ペースト。
- [請求項6] 前記 (C) ガラスフリットの前記含有量 G が0.3～3.0重量部である、請求項1～5のいずれか1項に記載の導電性ペースト。
- [請求項7] 前記 (C) ガラスフリットのガラス転移点が250～600℃である、請求項1～6のいずれか1項に記載の導電性ペースト。
- [請求項8] 前記 (C) ガラスフリットが、 SiO_2 、 B_2O_3 、 V_2O_5 、 Bi_2O_3 、 TeO_2 、 BaO 、 CuO 、 Li_2O 及び ZnO から選択される少なくとも1つを含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の導電性

ペースト。

[請求項9] (B) 有機ビヒクルが、エチルセルロース、ロジンエステル、アクリル及び有機溶剤から選択される少なくとも1つを含む、請求項1～8のいずれか1項に記載の導電性ペースト。

[請求項10] 太陽電池の電極形成用の導電性ペーストであって、
太陽電池が、
第1の導電型の半導体基板と、
前記第1の導電型の半導体基板の一方の表面に配置された第2の導電型の半導体層と、
前記第1の導電型の半導体基板の他方の表面に対して電氣的に接続するように配置された裏面電極と、
前記第2の導電型の半導体層の表面に接して配置されたパッシベーション膜と、
前記パッシベーション膜の表面の少なくとも一部に配置される光入射側表面電極と
を含み、
前記光入射側表面電極が、前記第2の導電型の半導体層と、前記第1の導電型の半導体基板との間で順方向とは逆向きへ電流が流れるように、前記裏面電極と、前記光入射側表面電極との間に電圧を印加しながら、点光源からの光を前記太陽電池の光入射側表面に照射する処理をした前記光入射側表面電極であり、
前期導電性ペーストが、前記光入射側表面電極を形成するための導電性ペーストである、請求項1～9のいずれか1項に記載の導電性ペースト。

[請求項11] 第1の導電型の半導体基板と、
前記第1の導電型の半導体基板の一方の表面に配置された第2の導電型の半導体層と、
前記第1の導電型の半導体基板の他方の表面に対して電氣的に接続

するように配置された裏面電極と、

前記第2の導電型の半導体層の表面に接して配置されたパッシベーション膜と、

前記パッシベーション膜の表面の少なくとも一部に配置された光入射側表面電極と

を含む太陽電池であって、

前記光入射側表面電極が、前記第2の導電型の半導体層と、前記第1の導電型の半導体基板との間で順方向とは逆向きの電流が流れるように、前記裏面電極と、前記光入射側表面電極との間に電圧を印加しながら、点光源からの光を前記太陽電池の光入射側表面に照射する処理をした前記光入射側表面電極であり、

前記光入射側表面電極が、請求項1～10のいずれか1項に記載の導電性ペーストの焼成体である、太陽電池。

[請求項12]

第1の導電型の結晶系シリコン基板と、

前記第1の導電型の結晶系シリコン基板の一方の表面に配置された第2の導電型のシリコンエミッタ層と、

前記第1の導電型の結晶系シリコン基板の他方の表面に対して電氣的に接続するように配置された裏面電極と、

前記第2の導電型のシリコンエミッタ層の表面に接して配置されたパッシベーション膜と、

前記パッシベーション膜の表面の少なくとも一部に配置された銀を含む光入射側表面電極とを含む太陽電池であって、

前記第2の導電型のシリコンエミッタ層が、パッシベーション膜を介さずに前記光入射側表面電極と直接、接する局所導通部を有し、

前記局所導通部が、銀及びシリコンの合金を含み、

前記光入射側表面電極が、請求項1～10のいずれか1項に記載の導電性ペーストの焼成体である、太陽電池。

[請求項13]

太陽電池の製造方法であって、

第1の導電型の半導体基板を用意することと、

前記第1の導電型の半導体基板の一方の表面に第2の導電型の半導体層を形成することと、

前記第1の導電型の半導体基板の他方の表面に対して電氣的に接続するように裏面電極を形成することと、

前記第2の導電型の半導体層の表面に接するようにパッシベーション膜を形成することと、

前記パッシベーション膜の表面の少なくとも一部に光入射側表面電極を形成することと、

前記第2の導電型の半導体層と、前記第1の導電型の半導体基板との間で順方向とは逆向きの電流が流れるように、前記裏面電極と、前記光入射側表面電極との間に電圧を印加しながら、点光源からの光を前記太陽電池の光入射側表面に照射することと、を含み、

前記光入射側表面電極が、請求項1～10のいずれか1項に記載の導電性ペーストの焼成体である、太陽電池の製造方法。

[請求項14] 太陽電池の電極を形成するための請求項1～10のいずれか1項に記載の導電性ペーストの使用。

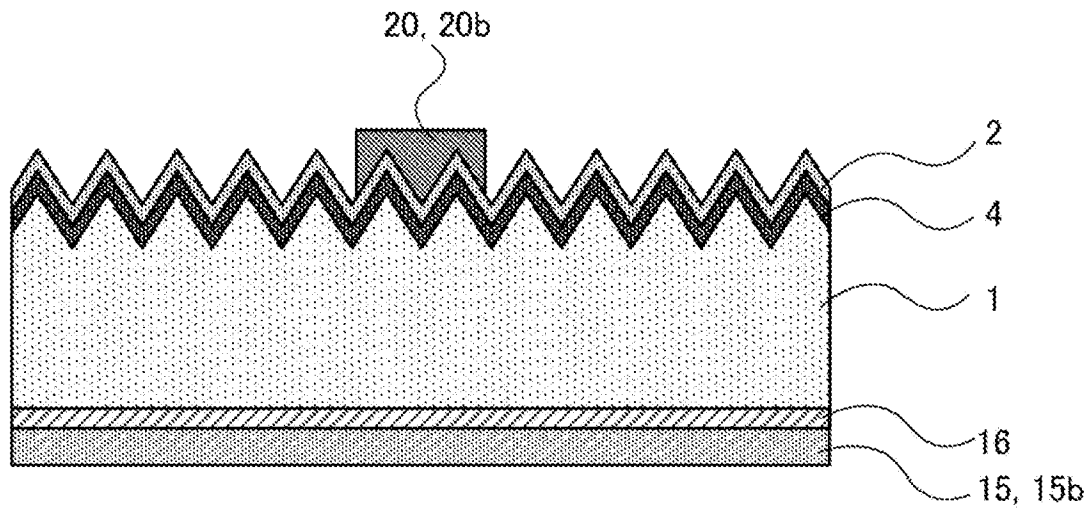
[請求項15] 前記裏面電極が、裏面電極用導電性ペーストの焼成体であり、前記裏面電極用導電性ペーストが、第2の導電性粒子と、第2の有機ビヒクルと、第2のガラスフリットとを含み、前記第2のガラスフリットがPbOを実質的に含まず、前記第2のガラスフリットが、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Bi_2O_3 、 P_2O_5 、 Li_2O 、 Na_2O 、 Al_2O_3 、 TeO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 及び ZnO から選択される少なくとも1つを含む、請求項11又は12に記載の太陽電池。

[請求項16] 前記第2のガラスフリットが、 TeO_2 を含む、請求項15に記載

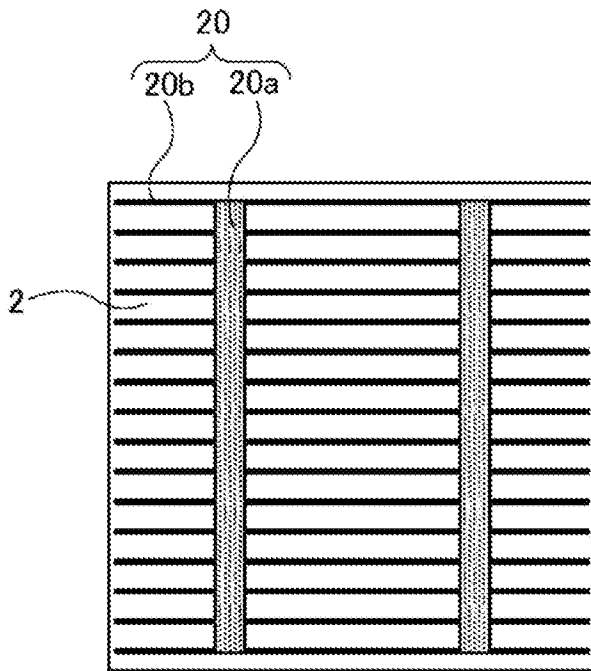
の太陽電池。

- [請求項17] 前記裏面電極が、裏面電極用導電性ペーストの焼成体であり、
前記裏面電極用導電性ペーストが、
第2の導電性粒子と、
第2の有機ビヒクルと、
第2のガラスフリットとを含み、
前記第2のガラスフリットがPbOを実質的に含まず、
前記第2のガラスフリットが、SiO₂、B₂O₃、Bi₂O₃、P₂O₅、Li₂O、Na₂O、Al₂O₃、TeO₂、TiO₂、ZrO₂及びZnOから選択される少なくとも1つを含む、請求項13に記載の太陽電池の製造方法。
- [請求項18] 前記第2のガラスフリットが、TeO₂を含む、請求項17に記載の太陽電池の製造方法。

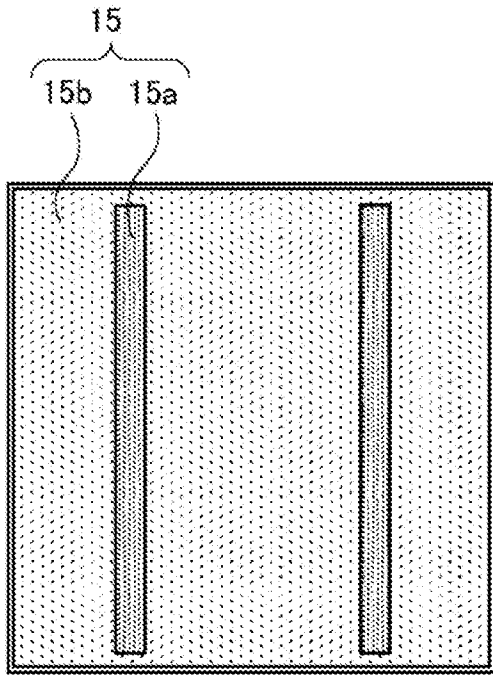
[図1]



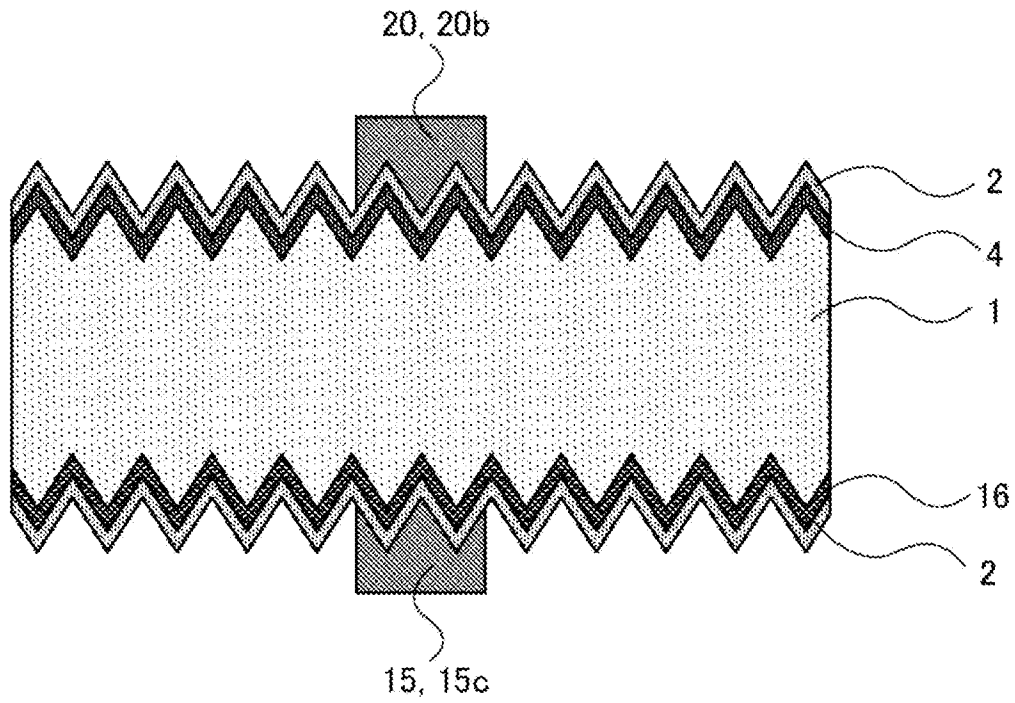
[図2]



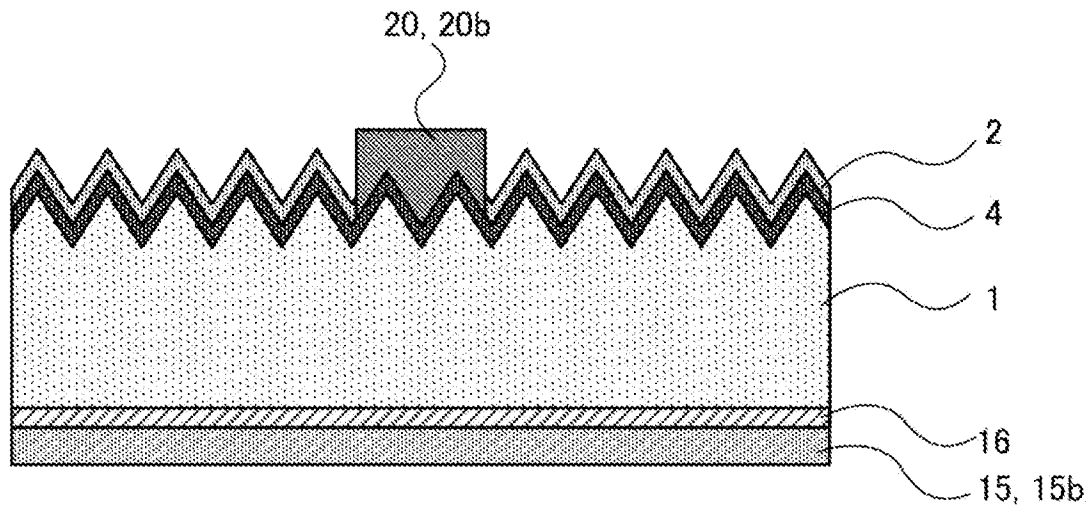
[図3]



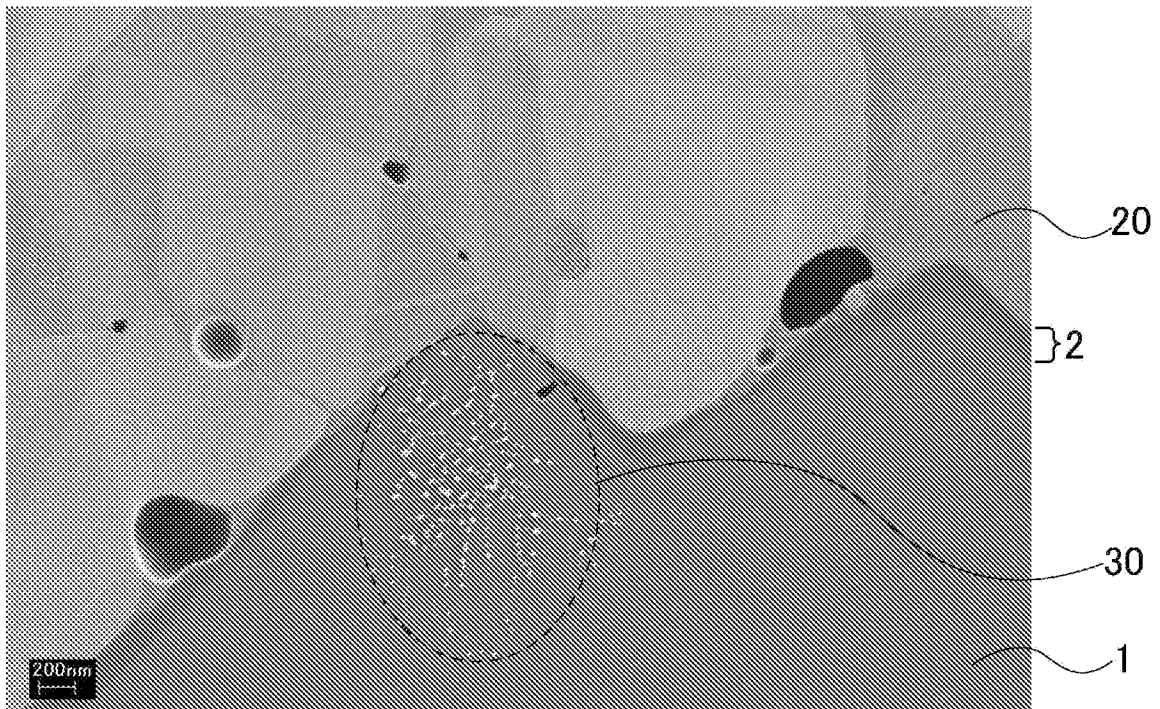
[図4]



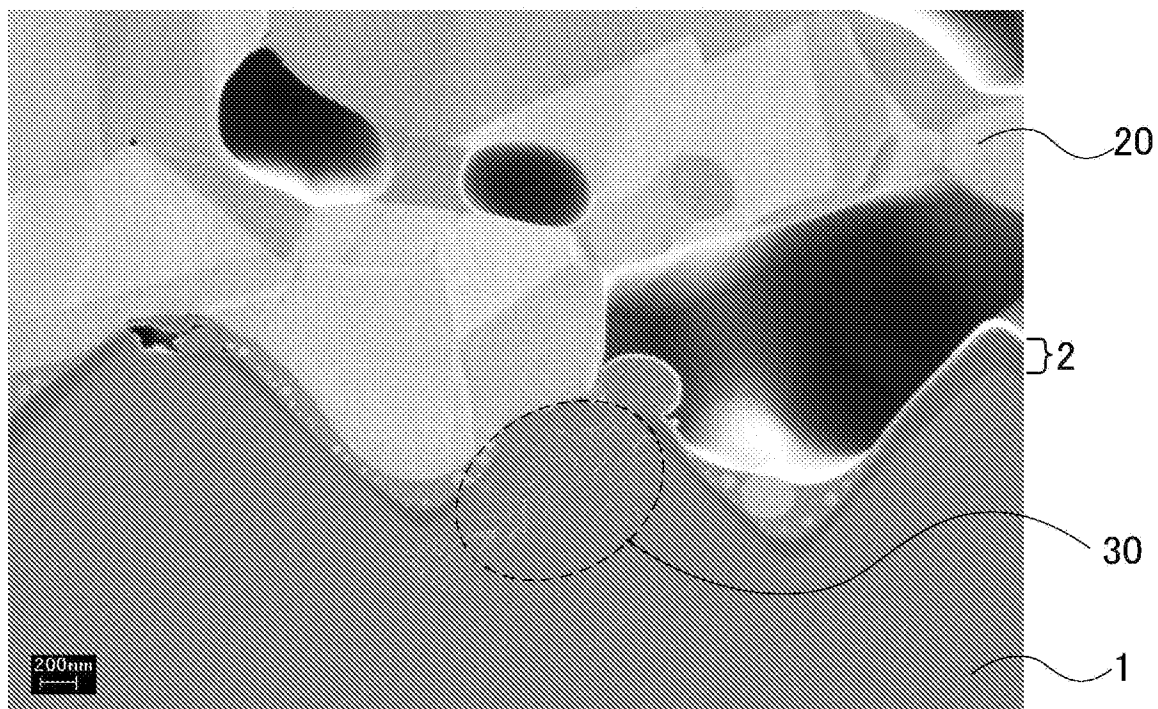
[図5]



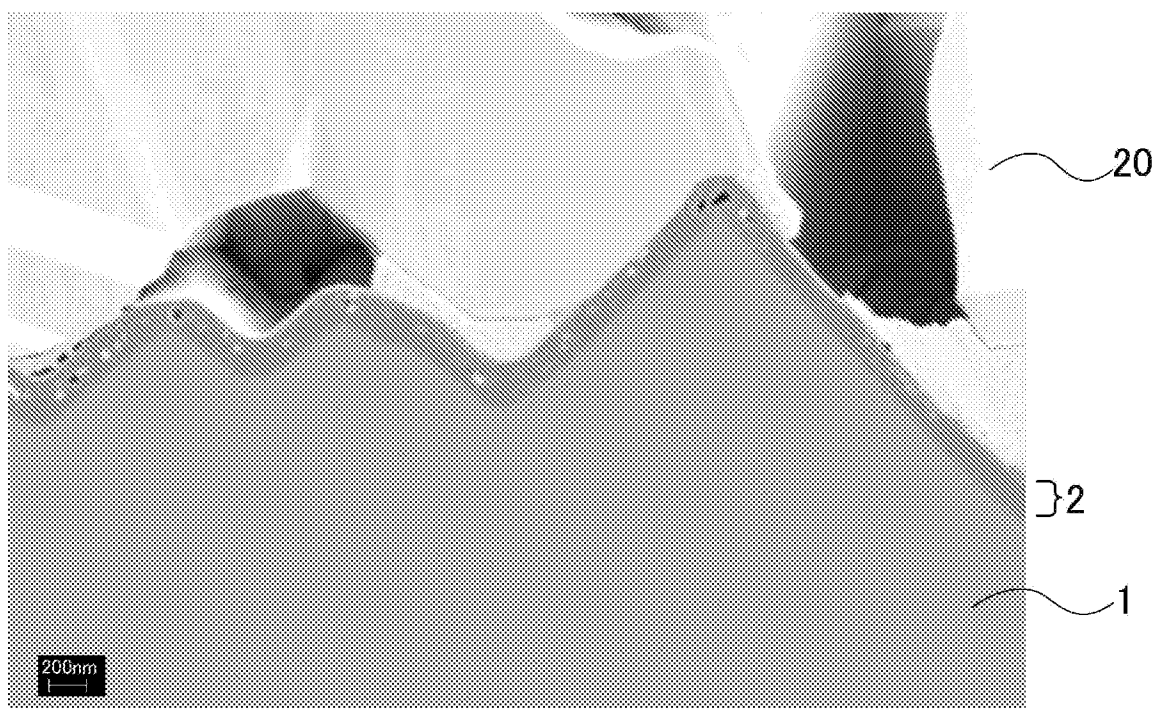
[図6]



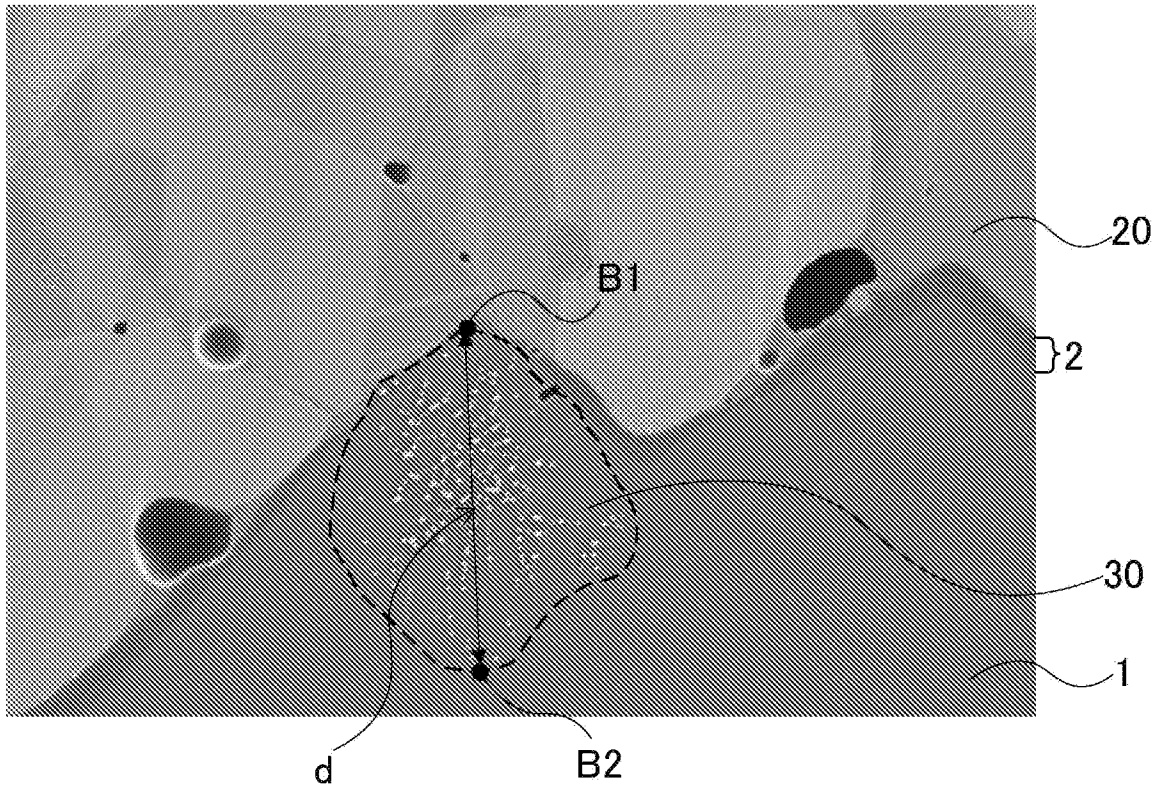
[図7]



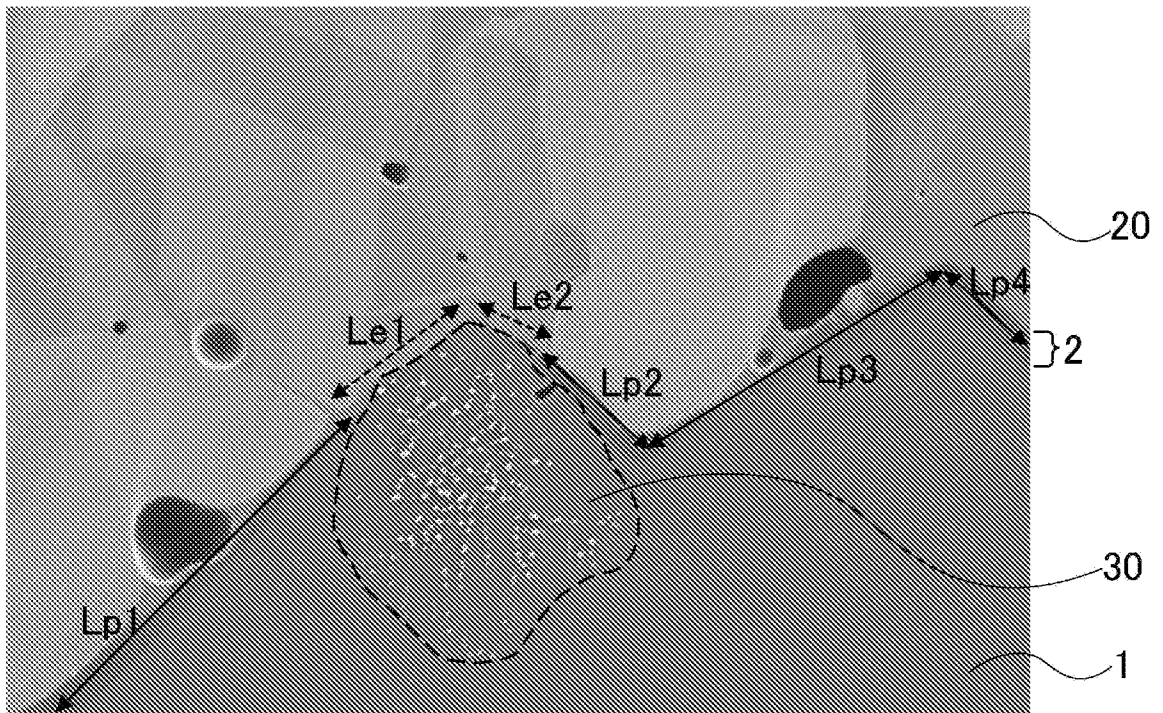
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/013420

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01L 31/0224</i> (2006.01)i; <i>H01B 1/22</i> (2006.01)i; <i>H01L 31/068</i> (2012.01)i FI: H01L31/04 264; H01B1/22 A; H01L31/06 300		
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) H01L31/00-31/078; H01L31/18-31/20; H01B1/22		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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 2017-218335 A (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 14 December 2017 (2017-12-14) paragraphs [0014], [0026]-[0027], [0056], [0072]-[0076], [0082]-[0083], [0087]-[0092], [0095], fig. 1	1, 5, 9
Y		2-18
X	JP 2010-87501 A (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) 15 April 2010 (2010-04-15) paragraphs [0018], [0032], [0035]-[0036], fig. 1	1-5, 7-9
Y		2-18
Y	JP 2019-525471 A (AIC HOERMANN GMBH & CO. KG) 05 September 2019 (2019-09-05) paragraphs [0018], [0023], [0030]-[0032], fig. 1, 5	10-18
A	US 2022/0029036 A1 (LS-NIKKO COPPER INC.) 27 January 2022 (2022-01-27) entire text, all drawings	1-18
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 14 May 2024		Date of mailing of the international search report 28 May 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/013420

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2017-218335 A	14 December 2017	(Family: none)	
JP 2010-87501 A	15 April 2010	(Family: none)	
JP 2019-525471 A	05 September 2019	US 2021/0288208 A1 paragraphs [0021], [0026], [0032]-[0034], fig. 1, 5	
		CN 109673171 A	
		KR 10-2019-0035850 A	
US 2022/0029036 A1	27 January 2022	KR 10-2020-0066067 A	
		CN 113366585 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01L 31/0224(2006.01)i; H01B 1/22(2006.01)i; H01L 31/068(2012.01)i FI: H01L31/04 264; H01B1/22 A; H01L31/06 300</p>																							
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01L31/00-31/078; H01L31/18-31/20; H01B1/22</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年													
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年																						
日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年																						
日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年																						
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2017-218335 A (旭硝子株式会社) 14.12.2017 (2017-12-14) [0014]、[0026] - [0027]、[0056]、[0072] - [0076]、[0082] - [0083]、[0087] - [0092]、 [0095] 及び図1</td> <td>1, 5, 9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>2-18</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2010-87501 A (三菱マテリアル株式会社) 15.04.2010 (2010-04-15) 段落 [0018]、[0032]、[0035] - [0036] 及び図1</td> <td>1-5, 7-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>2-18</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2019-525471 A (アーイツェー ヘルマン ゲーエムベーハー ウント コンパニー カーゲー) 05.09.2019 (2019-09-05) 段落 [0018]、[0023]、[0030] - [0032] 及び図1、5</td> <td>10-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2022/0029036 A1 (LS-NIKKO COPPER INC.) 27.01.2022 (2022-01-27) 全文、全図</td> <td>1-18</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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</p>			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 2017-218335 A (旭硝子株式会社) 14.12.2017 (2017-12-14) [0014]、[0026] - [0027]、[0056]、[0072] - [0076]、[0082] - [0083]、[0087] - [0092]、 [0095] 及び図1	1, 5, 9	Y		2-18	X	JP 2010-87501 A (三菱マテリアル株式会社) 15.04.2010 (2010-04-15) 段落 [0018]、[0032]、[0035] - [0036] 及び図1	1-5, 7-9	Y		2-18	Y	JP 2019-525471 A (アーイツェー ヘルマン ゲーエムベーハー ウント コンパニー カーゲー) 05.09.2019 (2019-09-05) 段落 [0018]、[0023]、[0030] - [0032] 及び図1、5	10-18	A	US 2022/0029036 A1 (LS-NIKKO COPPER INC.) 27.01.2022 (2022-01-27) 全文、全図	1-18
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 2017-218335 A (旭硝子株式会社) 14.12.2017 (2017-12-14) [0014]、[0026] - [0027]、[0056]、[0072] - [0076]、[0082] - [0083]、[0087] - [0092]、 [0095] 及び図1	1, 5, 9																					
Y		2-18																					
X	JP 2010-87501 A (三菱マテリアル株式会社) 15.04.2010 (2010-04-15) 段落 [0018]、[0032]、[0035] - [0036] 及び図1	1-5, 7-9																					
Y		2-18																					
Y	JP 2019-525471 A (アーイツェー ヘルマン ゲーエムベーハー ウント コンパニー カーゲー) 05.09.2019 (2019-09-05) 段落 [0018]、[0023]、[0030] - [0032] 及び図1、5	10-18																					
A	US 2022/0029036 A1 (LS-NIKKO COPPER INC.) 27.01.2022 (2022-01-27) 全文、全図	1-18																					
<p>国際調査を完了した日</p> <p>14. 05. 2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>28. 05. 2024</p>																						
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>桂城 厚 2K 1764</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3255</p>																						

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/013420

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2017-218335 A	14.12.2017	(ファミリーなし)	
JP 2010-87501 A	15.04.2010	(ファミリーなし)	
JP 2019-525471 A	05.09.2019	US 2021/0288208 A1 段落 [0021]、[0026]、[0032] - [0034] 及び図1、5 CN 109673171 A KR 10-2019-0035850 A	
US 2022/0029036 A1	27.01.2022	KR 10-2020-0066067 A CN 113366585 A	