

(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
2013 年 5 月 30 日(30.05.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/077038 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/070401
- (22) 国際出願日: 2012 年 8 月 9 日(09.08.2012)
- (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 2011-255362 2011 年 11 月 22 日(22.11.2011) JP
特願 2012-023118 2012 年 2 月 6 日(06.02.2012) JP
特願 2012-044179 2012 年 2 月 29 日(29.02.2012) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社カネカ(KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目 3-18 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 足立 大輔(ADACHI, Daisuke) [JP/JP]; 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西 5 丁目 1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 山本 憲治(YAMAMOTO, Kenji) [JP/JP]; 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西 5 丁目 1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP). ルイス ヘルナンデス ホセ(LUIS HERNANDEZ, Jose) [ES/BE]; 1160

ブリュッセル トリウムフーラン 173 カネカベルギー株式会社内 Brussels (BE). バルックス ニック (VALCKX, Nick) [BE/BE]; 1160 ブリュッセル トリウムフーラン 173 カネカベルギー株式会社内 Brussels (BE).

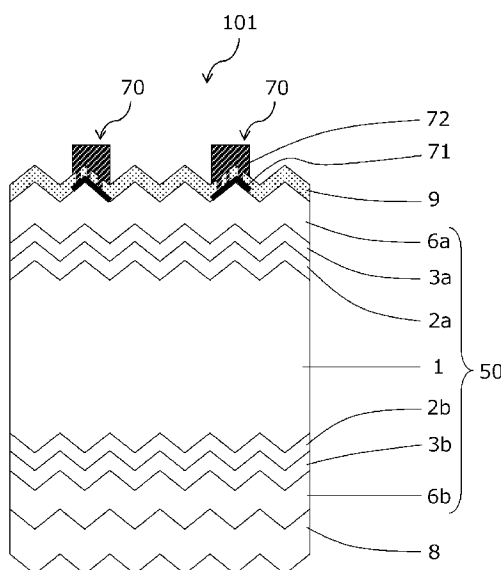
- (74) 代理人: 新宅 将人, 外(SHINTAKU, Masato et al.); 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町 4 丁目 5-7 東亜ビル いざなぎ国際特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, 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, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

[続葉有]

(54) Title: SOLAR CELL, MANUFACTURING METHOD THEREOF, AND SOLAR CELL MODULE

(54) 発明の名称: 太陽電池およびその製造方法、ならびに太陽電池モジュール

[図2]



縁層に開口部が形成されることが好ましい。

(57) Abstract: This solar cell has a collector electrode (7) on a primary surface of a photoelectric conversion unit (50). The collector electrode (7) includes, in order from the photoelectric conversion unit (50), a first conducting layer (71) and a second conducting layer (72), and includes an insulating layer (9) between the first conducting layer (71) and the second conducting layer (72). The first conducting layer (71) includes a low melting point material, and a part of the second conducting layer (72) is electrically connected to the first conducting layer (71) via an opening in the insulating layer. The second conducting layer is preferably formed by plating. Further, in order to electrically connect the first conducting layer and the second conducting layer, it is preferable, before forming the second conducting layer, to perform annealing by heating and to form the opening in the insulating layer.

(57) 要約: 本発明の太陽電池は、光電変換部 50 の一主面上に集電極 7 を有する。集電極 7 は、光電変換部 50 側から順に第一導電層 71 と第二導電層 72 とを含み、かつ、第一導電層 71 と前記第二導電層 72 との間に絶縁層 9 を含む。第一導電層 71 は低融点材料を含み、第二導電層 72 の一部は、例えば絶縁層の開口を介して、第一導電層 71 に導通されている。第二導電層はめっき法により形成されることが好ましい。また、第一導電層と第二導電層とを導通させるために、第二導電層の形成前に加熱によるアニールが行われ、絶



(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

太陽電池およびその製造方法、ならびに太陽電池モジュール

技術分野

[0001] 本発明は、太陽電池およびその製造方法に関する。さらに、本発明は太陽電池モジュールに関する。

背景技術

[0002] エネルギー問題や地球環境問題が深刻化する中、化石燃料にかわる代替エネルギーとして、太陽電池が注目されている。太陽電池では、半導体接合等からなる光電変換部への光照射により発生したキャリア（電子および正孔）を外部回路に取り出すことにより、発電がおこなわれる。光電変換部で発生したキャリアを効率的に外部回路へ取出すために、太陽電池の光電変換部上には集電極が設けられる。

[0003] 例えば、単結晶シリコン基板や多結晶シリコン基板を用いた結晶シリコン系の太陽電池では、受光面に細い金属からなる集電極が設けられる。また、結晶シリコン基板上に、非晶質シリコン層および透明電極層を有するヘテロ接合太陽電池でも、透明電極層上に集電極が設けられる。

[0004] 非晶質シリコン薄膜や結晶質シリコン薄膜等を用いたシリコン系薄膜太陽電池や、CIGS、CIS等の化合物太陽電池、有機薄膜太陽電池、色素増感太陽電池等の薄膜太陽電池では、受光面の表面抵抗を減少させるために、光電変換部の受光面側表面に透明電極層が設けられる。このような構成においては、透明電極層が集電極としての機能を果たし得るため、原理的には別途の集電極を設けることは不要である。しかし、透明電極層を構成する酸化インジウム錫（ITO）や酸化亜鉛等の導電性酸化物は、金属に比べて抵抗率が高いために、太陽電池セルの内部抵抗が高くなる問題がある。そのため、透明電極層の表面に、集電極（補助電極としての金属電極）を設け、電流取出し効率を高めることが行われている。

[0005] 太陽電池の集電極は、一般に、スクリーン印刷法により、銀ペーストをパターン印刷することにより形成される。この方法は、工程自体は単純であるが、銀の材料コストが大きいことや、樹脂を含有する銀ペースト材料が用いられるために、集電極の抵抗率が高くなるとの問題がある。銀ペーストを用いて形成された集電極の抵抗率を小さくするためには、銀ペーストを厚く印刷する必要がある。しかしながら、印刷厚みを大きくすると、電極の線幅も大きくなるため、電極の細線化が困難であり、集電極による遮光損が大きくなる。

[0006] これらの課題を解決するための手法として、材料コストおよびプロセスコストの面で優れるめっき法により集電極を形成する方法が知られている。例えば、特許文献1～3では、光電変換部を構成する透明電極上に、銅等からなる金属層がめっき法により形成された太陽電池法が開示されている。この方法においては、まず、光電変換部の透明電極層上に、集電極の形状に対応する開口部を有するレジスト材料層（絶縁層）が形成され、透明電極層のレジスト開口部に、電気めっきにより金属層が形成される。その後、レジストが除去されることで、所定形状の集電極が形成される。

[0007] 特許文献3では、下地電極層形成後にマスクを用いてめっき電極層を形成することにより、めっき電極の線幅を下地電極層以下とすることが開示されている。また、特許文献3では、めっき液が残留したままの太陽電池が高温高湿環境下に暴露されると太陽電池特性が劣化するとの問題に鑑みて、めっき工程後に基板に付着しためっき液を水や有機溶媒等により洗浄除去することが開示されている。

[0008] 非特許文献1では、自己組織化単分子膜を極薄のレジストとして用いることにより金属パターンを形成する方法が開示されており、金属パターンの形成方法の一つとして電気めっき法が挙げられている。

[0009] 特許文献4では、透明電極層上に高分子樹脂からなるパッシベーション層（絶縁層）を形成し、その上に、導電性ペーストからなる下地電極と金属層とからなる集電極を形成する方法が提案されており、金属層は下地電極上に

電気めっきにより形成される。この方法では、下地電極形成時にペーストに含まれる溶剤やモノマー成分によりパッシベーション層が部分的に溶解され、透明電極と集電極との電氣的なコンタクトが得られる。また、絶縁層上に下地電極が形成されるために、半導体層の欠陥部分と下地電極との接触によるシャントやショートが防止される。

- [0010] 集電極を形成する別の方法として、非特許文献2では、結晶シリコン系太陽電池の表面に窒化シリコン等からなる絶縁層を形成した後、銀ペーストをスクリーン印刷法にてパターン印刷し、高温で焼成する方法が提案されている。この方法では、銀ペーストが高温で焼成されるために、絶縁層が熔融し、銀ペースト中の銀粒子と結晶シリコンとの電氣的接続が得られる。

先行技術文献

特許文献

- [0011] 特許文献1：特昭60-66426号公報
特許文献2：特開2000-58885号公報
特許文献3：特開2010-98232号公報
特許文献4：特平5-63218号公報

非特許文献

- [0012] 非特許文献1：Y. Xia他 Microelectronic Engineering 32巻 255ページ 1996年
非特許文献2：A. Nguyen他 35th IEEE Photovoltaic Specialist Conference 2009年

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0013] 特許文献1～3の方法において、細線パターンの集電極を形成するためには、レジスト材料が必要である。レジスト材料は高価である上に、めっきを行うための下地層形成工程やレジスト除去工程等、電極形成のための工数が煩雑となるため、製造コストが著しく増大するという問題がある。また、透

明電極層は抵抗率が高いため、下地電極層を設けずに、透明電極層上に金属電極層からなるパターン集電極が電気めっきにより形成されると、透明電極層の面内での電圧降下により、集電極（金属電極層）の膜厚が不均一となるとの問題がある。また、特許文献3のように、集電極パターンに対応するマスクを用いる場合、マスクを作製するための費用や工数が必要となり、実用化に向かないという問題がある。

[0014] 非特許文献1のような単分子膜を用いる方法は、光閉じ込めのために表面に凹凸を有する太陽電池には適用困難であると推測される。すなわち、太陽電池では、光電変換部の光入射側に凹凸構造を形成して、入射光を散乱させることによって光路長を増大する「光閉じ込め」が行われるが、凹凸構造上に単分子膜を均一に形成することは困難であると推測され、単分子膜のみではレジストとして適切に機能しない場合があると考えられる。

[0015] 特許文献4のように、パッシベーション層の一部を溶解する方法では、透明電極層と集電極との間の接触抵抗を十分に下げることが困難であるとの問題がある。また、非特許文献2に記載された方法では、銀ペーストの焼成のために高温（例えば700～800℃）のプロセスが必要となるため、光電変換層を構成する薄膜の劣化や透明電極層の抵抗増大が生じるという問題がある。特に薄膜太陽電池やヘテロ接合太陽電池のように非晶質シリコン系薄膜を有する太陽電池では、焼成のための高温プロセスによって、変換特性が著しく低下する傾向がある。

[0016] 本発明は、上記のような太陽電池の集電極形成に関わる従来技術の問題点を解決し、太陽電池の変換効率を向上させること、および太陽電池の製造コストを低減することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0017] 本発明者らは上記課題に鑑み鋭意検討した結果、所定の集電極を用いることにより、結晶シリコン系太陽電池の変換効率が向上可能であり、さらに当該集電極が低コストで形成可能であることを見出し、本発明に至った。

[0018] すなわち、本発明は、光電変換部と、光電変換部の一主面上の集電極とを

有する太陽電池に関する。本発明の太陽電池の集電極は、光電変換部側から順に第一導電層と第二導電層とを含み、かつ、前記第一導電層と前記第二導電層の間に絶縁層を有する。第一導電層は低融点材料を含み、第二導電層の一部が第一導電層に導通されている。

[0019] 一実施形態において、本発明の太陽電池は、前記光電変換部が一導電型結晶シリコン基板の一主面上にシリコン系薄膜および透明電極層をこの順に有し、透明電極層上に集電極を有する結晶シリコン系太陽電池（ヘテロ接合太陽電池）である。

[0020] 一実施形態において、本発明の太陽電池は、前記光電変換部が一導電型結晶シリコン基板の一主面上に逆導電型の拡散層を有し、拡散層上に集電極を有する結晶シリコン系太陽電池である。

[0021] 一実施形態において、本発明の太陽電池は、前記光電変換部が半導体薄膜のp n接合またはp i n接合の一主面上に透明電極層を有し、透明電極層上に前記集電極を有する薄膜太陽電池である。

[0022] 本発明において、第一導電層の低融点材料の熱流動開始温度 T_1 は、光電変換部の耐熱温度よりも低温である。例えば、ヘテロ接合太陽電池であれば、低融点材料の熱流動開始温度 T_1 は、光電変換部を構成する透明電極層の耐熱温度である250℃よりも低温であることが好ましい。また、低融点材料は導電性であることが好ましく、金属材料を含むことが好ましい。

[0023] 本発明の一実施形態において、第一導電層は、低融点材料の熱流動開始温度 T_1 よりも高温の熱流動開始温度 T_2 を有する高融点材料を含む。

[0024] 本発明の一実施形態において、第二導電層は、前記絶縁層の開口部を通して第一導電層に導通されている。

[0025] 本発明の一実施形態において、絶縁層は、光電変換部の第一導電層非形成領域上にも形成されている。また、絶縁層は、水との接触角 θ が20°以上であることが好ましい。絶縁層の水との接触角を前記範囲とするために、一実施形態においては、絶縁層表面に撥水処理が行われる。

[0026] さらに、本発明は、上記太陽電池を備える太陽電池モジュールに関する。

[0027] さらに、本発明は上記構成を有する太陽電池の製造方法に関する。本発明の製造方法は、光電変換部上に低融点材料を含む第一導電層が形成される第一導電層形成工程；第一導電層上に絶縁層が形成される絶縁層形成工程；第一導電層が加熱されるアニール工程；および、めっき法により第二導電層が形成されるめっき工程、をこの順に有する。本発明の製造方法によれば、アニール工程において加熱が行われることにより、低融点材料に熱流動が生じ、その上に形成された絶縁層に変形が生じる。そのため、めっき工程において、絶縁層に生じた変形部を起点として、第二導電層を析出させることができる。この変形部は、好ましくは開口部である。

[0028] 本発明の製造方法では、アニール工程において、前記低融点材料の熱流動開始温度 T_1 よりも高温のアニール温度 T_a で加熱が行われることが好ましい。また、アニール温度 T_a が、光電変換部の耐熱温度よりも低温であることが好ましい。また、第一導電層が熱流動開始温度 T_2 の高融点材料を含有する場合、アニール温度 T_a は、 $T_1 < T_a < T_2$ を満たすことが好ましい。

[0029] 本発明の製造方法の一実施形態では、アニール工程よりも前に、撥水处理工程を有する。当該撥水处理は、絶縁層形成工程後に、前記絶縁層上に行われることが好ましい。

発明の効果

[0030] 本発明によれば、めっき法により集電極が形成可能であるため、集電極が低抵抗化され、太陽電池の変換効率を向上することができる。また、従来技術のめっき法による集電極の形成方法では、絶縁層のパターニングプロセスが必要であるが、本発明によればパターン形成のためのマスクやレジストを用いずにめっき法によるパターン電極の形成が可能である。そのため、高効率の太陽電池を安価に提供することができる。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]本発明の太陽電池を示す模式的断面図である。

[図2]一実施形態にかかるヘテロ接合太陽電池を示す模式的断面図である。

[図3]本発明の一実施形態による太陽電池の製造工程の概念図である。

[図4]低融点材料の加熱時の形状変化の一例を示す概念図である。

[図5]低融点材料粉末の加熱時の形状変化、およびネッキングについて説明するための概念図である。

[図6]焼結ネッキングが生じた金属微粒子のSEM写真である。

[図7]めっき装置の構造模式図である。

[図8]接触角の測定方法を説明するための概念図である。

[図9]一実施形態の太陽電池の製造工程の概念図である。

[図10]実施例における絶縁層の光学特性を示す図である。

発明を実施するための形態

[0032] 図1に模式的に示すように、本発明の太陽電池100は、光電変換部50の一主面上に集電極70を備える。集電極70は、光電変換部50側から順に、低融点材料を含む第一導電層71と第二導電層72とを含む。第一導電層71と第二導電層72との間には絶縁層9が形成されている。第二導電層72の一部は、例えば絶縁層9の開口部9hを介して、第一導電層71に導通されている。第一導電層71の低融点材料は、光電変換部50の耐熱温度よりも低温の熱流動開始温度 T_1 を有することが好ましい。熱流動開始温度 T_1 は、例えば250℃以下である。

[0033] 以下、本発明の一実施形態であるヘテロ接合結晶シリコン太陽電池（以下、「ヘテロ接合太陽電池」と記載する場合がある）を例として、本発明をより詳細に説明する。ヘテロ接合太陽電池は、一導電型の単結晶シリコン基板の表面に、単結晶シリコンとはバンドギャップの異なるシリコン系薄膜を有することで、拡散電位が形成された結晶シリコン系太陽電池である。シリコン系薄膜としては非晶質のものが好ましい。中でも、拡散電位を形成するための導電型非晶質シリコン系薄膜と結晶シリコン基板の間に、薄い真性の非晶質シリコン層を介在させたものは、変換効率の最も高い結晶シリコン太陽電池の形態の一つとして知られている。

[0034] 図2は、本発明の一実施形態に係る結晶シリコン系太陽電池の模式的断面図である。結晶シリコン系太陽電池101は、光電変換部50として、一導

電型単結晶シリコン基板 1 の一方の面（光入射側の面）に、導電型シリコン系薄膜 3 a および光入射側透明電極層 6 a をこの順に有する。一導電型単結晶シリコン基板 1 の他方の面（光入射側の面）には、導電型シリコン系薄膜 3 b および裏面側透明電極層 6 b をこの順に有することが好ましい。光電変換部 5 0 表面の光入射側透明電極層 6 a 上には、第一導電層 7 1 および第二導電層 7 2 を含む集電極 7 0 が形成されている。第一導電層 7 1 と第二導電層 7 2 との間には絶縁層 9 が形成されている。

[0035] 一導電型単結晶シリコン基板 1 と導電型シリコン系薄膜 3 a, 3 b との間には、真性シリコン系薄膜 2 a, 2 b を有することが好ましい。裏面側透明電極層 6 b 上には裏面金属電極 8 を有することが好ましい。

[0036] まず、本発明の結晶シリコン系太陽電池における、一導電型単結晶シリコン基板 1 について説明する。一般的に単結晶シリコン基板は、導電性を持たせるために、シリコンに対して電荷を供給する不純物を含有している。単結晶シリコン基板は、シリコン原子に電子を導入するための原子（例えばリン）を含有させた n 型と、シリコン原子に正孔を導入する原子（例えばボロン）を含有させた p 型がある。すなわち、本発明における「一導電型」とは、n 型または p 型のどちらか一方であることを意味する。

[0037] ヘテロ接合太陽電池では、単結晶シリコン基板へ入射した光が最も多く吸収される入射側のヘテロ接合を逆接合として強い電場を設けることで、電子・正孔対を効率的に分離回収することができる。そのため、光入射側のヘテロ接合は逆接合であることが好ましい。一方で、正孔と電子とを比較した場合、有効質量および散乱断面積の小さい電子の方が、一般的に移動度が大きい。以上の観点から、ヘテロ接合太陽電池に用いられる単結晶シリコン基板 1 は、n 型単結晶シリコン基板であることが好ましい。単結晶シリコン基板 1 は、光閉じ込めの観点から、表面にテクスチャ構造を有することが好ましい。

[0038] テクスチャが形成された一導電型単結晶シリコン基板 1 の表面に、シリコン系薄膜が製膜される。シリコン系薄膜の製膜方法としては、プラズマ C V

D法が好ましい。プラズマCVD法によるシリコン系薄膜の形成条件としては、基板温度100～300℃、圧力20～2600Pa、高周波パワー密度0.004～0.8W/cm²が好ましく用いられる。シリコン系薄膜の形成に使用される原料ガスとしては、SiH₄、Si₂H₆等のシリコン含有ガス、またはシリコン系ガスとH₂との混合ガスが好ましく用いられる。

[0039] 導電型シリコン系薄膜3は、一導電型または逆導電型のシリコン系薄膜である。例えば、一導電型単結晶シリコン基板1としてn型が用いられる場合、一導電型シリコン系薄膜、および逆導電型シリコン系薄膜は、各々n型、およびp型となる。p型またはn型シリコン系薄膜を形成するためのドーパントガスとしては、B₂H₆またはPH₃等が好ましく用いられる。また、PやBといった不純物の添加量は微量でよいため、予めSiH₄やH₂で希釈された混合ガスを用いることが好ましい。導電型シリコン系薄膜の製膜時に、CH₄、CO₂、NH₃、GeH₄等の異種元素を含むガスを添加して、シリコン系薄膜を合金化することにより、シリコン系薄膜のエネルギーギャップを変更することもできる。

[0040] シリコン系薄膜としては、非晶質シリコン薄膜、微結晶シリコン（非晶質シリコンと結晶質シリコンとを含む薄膜）等が挙げられる。中でも非晶質シリコン系薄膜を用いることが好ましい。例えば、一導電型単結晶シリコン基板1としてn型単結晶シリコン基板を用いた場合の光電変換部50の好適な構成としては、透明電極層6a/p型非晶質シリコン系薄膜3a/i型非晶質シリコン系薄膜2a/n型単結晶シリコン基板1/i型非晶質シリコン系薄膜2b/n型非晶質シリコン系薄膜3b/透明電極層6bの順の積層構成が挙げられる。この場合、前述の理由から、p層側を光入射面とすることが好ましい。

[0041] 真性シリコン系薄膜2a、2bとしては、シリコンと水素で構成されるi型水素化非晶質シリコンが好ましい。単結晶シリコン基板上に、CVD法によってi型水素化非晶質シリコンが製膜されると、単結晶シリコン基板への不純物拡散を抑えつつ表面パッシベーションを有効に行うことができる。ま

た、膜中の水素量を変化させることで、エネルギーギャップにキャリア回収を行う上で有効なプロファイルを持たせることができる。

[0042] p型シリコン系薄膜は、p型水素化非晶質シリコン層、p型非晶質シリコンカーバイド層、またはp型非晶質シリコンオキサイド層であることが好ましい。不純物拡散の抑制や直列抵抗低下の観点ではp型水素化非晶質シリコン層が好ましい。一方、p型非晶質シリコンカーバイド層およびp型非晶質シリコンオキサイド層は、ワイドギャップの低屈折率層であるため、光学的なロスを低減できる点において好ましい。

[0043] ヘテロ接合太陽電池101の光電変換部50は、導電型シリコン系薄膜3a, 3b上に、透明電極層6a, 6bを備えることが好ましい。透明電極層は、透明電極層形成工程により形成される。透明電極層6a, 6bは、導電性酸化物を主成分とする。導電性酸化物としては、例えば、酸化亜鉛や酸化インジウム、酸化錫を単独または混合して用いることができる。導電性、光学特性、および長期信頼性の観点から、酸化インジウムを含んだインジウム系酸化物が好ましく、中でも酸化インジウム錫（ITO）を主成分とするものがより好ましく用いられる。ここで「主成分とする」とは、含有量が50重量%より多いことを意味し、70重量%以上が好ましく、90%重量以上がより好ましい。透明電極層は、単層でもよく、複数の層からなる積層構造でもよい。

[0044] 透明電極層には、ドーピング剤を添加することができる。例えば、透明電極層として酸化亜鉛が用いられる場合、ドーピング剤としては、アルミニウムやガリウム、ホウ素、ケイ素、炭素等が挙げられる。透明電極層として酸化インジウムが用いられる場合、ドーピング剤としては、亜鉛や錫、チタン、タングステン、モリブデン、ケイ素等が挙げられる。透明電極層として酸化錫が用いられる場合、ドーピング剤としては、フッ素等が挙げられる。

[0045] ドーピング剤は、光入射側透明電極層6aおよび裏面側透明電極層6bの一方もしくは両方に添加することができる。特に、光入射側透明電極層6aにドーピング剤を添加することが好ましい。光入射側透明電極層6aにドー

ピング剤を添加することで、透明電極層自体が低抵抗化されるとともに、透明電極層 6 a と集電極 7 との間での抵抗損を抑制することができる。

[0046] 光入射側透明電極層 6 a の膜厚は、透明性、導電性、および光反射低減の観点から、10 nm 以上 140 nm 以下であることが好ましい。透明電極層 6 a の役割は、集電極 7 へのキャリアの輸送であり、そのために必要な導電性があればよく、膜厚は 10 nm 以上であることが好ましい。膜厚を 140 nm 以下にすることにより、透明電極層 6 a での吸収ロスが小さく、透過率の低下に伴う光電変換効率の低下を抑制することができる。また、透明電極層 6 a の膜厚が上記範囲内であれば、透明電極層内のキャリア濃度上昇も防ぐことができるため、赤外域の透過率低下に伴う光電変換効率の低下も抑制される。

[0047] 透明電極層の製膜方法は、特に限定されないが、スパッタ法等の物理気相堆積法や、有機金属化合物と酸素または水との反応を利用した化学気相堆積 (MOCVD) 法等が好ましい。いずれの製膜方法においても、熱やプラズマ放電によるエネルギーを利用することもできる。

[0048] 透明電極層作製時の基板温度は、適宜設定される。例えば、シリコン系薄膜として非晶質シリコン系薄膜が用いられる場合、200℃以下が好ましい。基板温度を 200℃以下とすることにより、非晶質シリコン層からの水素の脱離や、それに伴うシリコン原子へのダングリングボンドの発生を抑制でき、結果として変換効率を向上させることができる。

[0049] 裏面側透明電極層 6 b 上には、裏面金属電極 8 が形成されることが好ましい。裏面金属電極 8 としては、近赤外から赤外域の反射率が高く、かつ導電性や化学的安定性が高い材料を用いることが望ましい。このような特性を満たす材料としては、銀やアルミニウム等が挙げられる。裏面金属電極層の製膜方法は、特に限定されないが、スパッタ法や真空蒸着法等の物理気相堆積法や、スクリーン印刷等の印刷法等が適用可能である。

[0050] 透明電極層 6 a 上に、集電極 7 が形成される。集電極 7 は、第一導電層 7 1 と、第二導電層 7 2 とを含む。第一導電層 7 1 は、低融点材料を含む。低

融点材料は、光電変換部の耐熱温度よりも低温の熱流動開始温度 T_1 を有することが好ましい。

- [0051] 第一導電層 7 1 と第二導電層 7 2 との間には、絶縁層 9 が形成される。本発明の集電極 7 において、第二導電層 7 2 の一部は、第一導電層 7 1 に導通されている。ここで「一部が導通されている」とは、典型的には絶縁層に開口部が形成され、その開口部に第二導電層の材料が充填されていることによって、導通されている状態である。その他、絶縁層 9 の一部の膜厚が、数 nm 程度と非常に薄くなることによって、第二導電層 7 2 が第一導電層 7 1 に導通しているものも含む。例えば、第一導電層 7 1 の低融点材料がアルミニウム等の金属材料である場合、その表面に形成された酸化被膜（絶縁層に相当）を介して第一導電層 7 1 と第二導電層との間が導通されている状態が挙げられる。
- [0052] 本発明においては、第二導電層 7 2 が、絶縁層 9 の開口部 9 h を介して第一導電層 7 1 と導通されていることが好ましい。開口部の形成方法は特に限定されないが、本発明においては、第一導電層 7 1 上に絶縁層 9 を形成後、低融点材料の熱流動開始温度 T_1 以上に加熱（アニール）する方法が好適に採用される。第一導電層が加熱されることにより、低融点材料が流動状態となり、第一導電層の表面形状に変化が生じ、これに伴って前記第一導電層 7 1 上に形成されている絶縁層 9 に開口（き裂）を生じさせることができる。
- [0053] 以下、本発明における集電極の製造方法の好ましい形態を図面に基づいて説明する。図 3 は、太陽電池の光電変換部 5 0 上への集電極 7 0 の形成方法の一実施形態を示す工程概念図である。この実施形態では、まず、光電変換部 5 0 が準備される（光電変換部準備工程、図 3（A））。例えば、ヘテロ接合太陽電池の場合は、前述のように、一導電型シリコン基板上に、シリコン系薄膜および透明電極層を備える光電変換部が準備される。
- [0054] 光電変換部の一主面上に、低融点材料 7 1 1 を含む第一導電層 7 1 が形成される（第一導電層形成工程、図 3（B））。第一導電層 7 1 上には、絶縁層 9 が形成される（絶縁層形成工程、図 3（C））。絶縁層 9 は、第一導電

層 7 1 上にのみ形成されていてもよく、光電変換部 5 0 の第一導電層 7 1 が形成されていない領域（第一導電層非形成領域）上にも形成されていてもよい。特に、ヘテロ接合太陽電池のように、光電変換部 5 0 の表面に透明電極層が形成されている場合は、第一導電層非形成領域上にも絶縁層 9 が形成されることが好ましい。

[0055] 絶縁層 9 が形成された後、加熱によるアニールが行われる（アニール工程、図 3（D））。アニール工程により、第一導電層 7 1 がアニール温度 T_a に加熱され、低融点材料が熱流動することによって表面形状が変化し、それに伴って第一導電層 7 1 上に形成された絶縁層 9 に変形が生じる。絶縁層 9 の変形は、典型的には、絶縁層への開口部 9 h の形成である。開口部 9 h は、例えばき裂状に形成される。

[0056] アニール後に、めっき法により第二導電層 7 2 が形成される（めっき工程、図 3（E））。第一導電層 7 1 は絶縁層 9 により被覆されているが、絶縁層 9 に開口部 9 h が形成された部分では、第一導電層 7 1 が露出した状態である。そのため、第一導電層がめっき液に曝されることとなり、この開口部 9 h を起点として金属の析出が可能となる。このような方法によれば、集電極の形状に対応する開口部を有するレジスト材料層を設けずとも、集電極の形状に対応する第二導電層をめっき法により形成することができる。

[0057] 第一導電層 7 1 は、めっき法により第二導電層が形成される際の導電性下地層として機能する層である。そのため、第一導電層は電解めっきの下地層として機能し得る程度の導電性を有していればよい。なお、本明細書においては、体積抵抗率が $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であれば導電性であると定義する。また、体積抵抗率が、 $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であれば、絶縁性であると定義する。

[0058] 第一導電層 7 1 の膜厚は、コスト的な観点から $20 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $10 \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。一方、第一導電層 7 1 のライン抵抗を所望の範囲とする観点から、膜厚は $0.5 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $1 \mu\text{m}$ 以上がより好ましい。

[0059] 第一導電層 71 は、熱流動開始温度 T_1 の低融点材料を含む。熱流動開始温度とは、加熱により材料が熱流動を生じ、低融点材料を含む層の表面形状が変化する温度であり、典型的には融点である。高分子材料やガラスでは、融点よりも低温で材料が軟化して熱流動を生じる場合がある。このような材料では、熱流動開始温度＝軟化点と定義できる。軟化点とは、粘度が $4.5 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度である（ガラスの軟化点の定義に同じ）。

[0060] 低融点材料は、アニール工程において熱流動を生じ、第一導電層 71 の表面形状に変化を生じさせるものであることが好ましい。そのため、低融点材料の熱流動開始温度 T_1 は、アニール温度 T_a よりも低温であることが好ましい。また、本発明においては、光電変換部 50 の耐熱温度よりも低温のアニール温度 T_a でアニール工程が行われることが好ましい。したがって、低融点材料の熱流動開始温度 T_1 は、光電変換部の耐熱温度よりも低温であることが好ましい。

[0061] 光電変換部の耐熱温度とは、当該光電変換部を備える太陽電池（「太陽電池セル」または「セル」ともいう）あるいは太陽電池セルを用いて作製した太陽電池モジュールの特性が不可逆的に低下する温度である。例えば、図 2 に示すヘテロ接合太陽電池 101 では、光電変換部 50 を構成する単結晶シリコン基板 1 は、 500°C 以上の高温に加熱された場合でも特性変化を生じ難いが、透明電極層 6 や非晶質シリコン系薄膜 2, 3 は 250°C 程度に加熱されると、熱劣化を生じたり、ドーパントの不純物の拡散を生じ、太陽電池特性の不可逆的な低下を生じる場合がある。そのため、ヘテロ接合太陽電池においては、第一導電層 71 は、熱流動開始温度 T_1 が 250°C 以下の低融点材料を含むことが好ましい。

[0062] 低融点材料の熱流動開始温度 T_1 の下限は特に限定されない。アニール工程における第一導電層の表面形状の変化量を大きくして、絶縁層 9 に開口部 9h を容易に形成する観点からは、第一導電層の形成工程において、低融点材料は熱流動を生じないことが好ましい。例えば、塗布や印刷により第一導電層が形成される場合は、乾燥のために加熱が行われることがある。この場合

は、低融点材料の熱流動開始温度 T_1 は、第一導電層の乾燥のための加熱温度よりも高温であることが好ましい。かかる観点から、低融点材料の熱流動開始温度 T_1 は、 80°C 以上が好ましく、 100°C 以上がより好ましい。

[0063] 低融点材料は、熱流動開始温度 T_1 が上記範囲であれば、有機物であっても、無機物であってもよい。低融点材料は、電気的には導電性であっても、絶縁性でも良いが、導電性を有する金属材料であることが望ましい。低融点材料が金属材料であれば、第一導電層の抵抗値を小さくできるため、電気めっきにより第二導電層が形成される場合に、第二導電層の膜厚の均一性を高めることができる。また、低融点材料が金属材料であれば、光電変換部 50 と集電極 70 との間の接触抵抗を低下させることも可能となる。

[0064] 低融点材料としては、低融点金属材料の単体もしくは合金、複数の低融点金属材料の混合物を好適に用いることができる。低融点金属材料としては、例えば、インジウムやビスマス、ガリウム等が挙げられる。

[0065] 第一導電層 71 は、上記の低融点材料に加えて、低融点材料よりも相対的に高温の熱流動開始温度 T_2 を有する高融点材料を含有することが好ましい。第一導電層 71 が高融点材料を有することで、第一導電層と第二導電層とを効率よく導通させることができ、太陽電池の変換効率を向上させることができる。例えば、低融点材料として表面エネルギーの大きい材料が用いられる場合、アニール工程により第一導電層 71 が高温に曝されて、低融点材料が液相状態になると、図 4 に概念的に示すように、低融点材料の粒子が集合して粗大な粒状となり、第一導電層 71 に断線を生じる場合がある。これに対して、高融点材料はアニール工程での加熱によっても液相状態とならないため、第一導電層形成材料中に高融点材料を含有することによって、図 4 に示すような低融点材料の粗大化による第一導電層の断線が抑制され得る。

[0066] 高融点材料の熱流動開始温度 T_2 は、アニール温度 T_a よりも高いことが好ましい。すなわち、第一導電層 71 が低融点材料および高融点材料を含有する場合、低融点材料の熱流動開始温度 T_1 、高融点材料の熱流動開始温度 T_2 、およびアニール工程におけるアニール温度 T_a は、 $T_1 < T_a < T_2$ を満た

すことが好ましい。高融点材料は、絶縁性材料であっても導電性材料であってもよいが、第一導電層の抵抗をより小さくする観点から導電性材料が好ましい。また、低融点材料の導電性が低い場合は、高融点材料として導電性の高い材料を用いることにより、第一導電層全体としての抵抗を小さくすることができる。導電性の高融点材料としては、例えば、銀、アルミニウム、銅などの金属材料の単体もしくは、複数の金属材料を好ましく用いることができる。

[0067] 第一導電層 71 が低融点材料と高融点材料とを含有する場合、その含有比は、上記のような低融点材料粗大化による断線の抑止や、第一導電層の導電性、絶縁層への開口部の形成容易性（第二導電層の金属析出の起点数の増大）等の観点から、適宜に調整される。その最適値は、用いられる材料や粒径の組合せに応じて異なるが、例えば、低融点材料と高融点材料の重量比（低融点材料：高融点材料）は、5：95～67：33の範囲である。低融点材料：高融点材料の重量比は、10：90～50：50がより好ましく、15：85～35：65がさらに好ましい。

[0068] 第一導電層 71 の材料として、金属粒子等の粒子状低融点材料が用いられる場合、アニール工程での絶縁層への開口の形成を容易とする観点から、低融点材料の粒径 D_L は、第一導電層の膜厚 d の $1/20$ 以上であることが好ましく、 $1/10$ 以上であることがより好ましい。低融点材料の粒径 D_L は、 $0.25\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましい。また、第一導電層 71 が、スクリーン印刷等の印刷法により形成される場合、粒子の粒径は、スクリーン版のメッシュサイズ等に応じて適宜に設定され得る。例えば、粒径は、メッシュサイズより小さいことが好ましく、メッシュサイズの $1/2$ 以下がより好ましい。なお、粒子が非球形の場合、粒径は、粒子の投影面積と等面積の円の直径（投影面積円相当径、Heywood 径）により定義される。

[0069] 低融点材料の粒子の形状は特に限定されないが、扁平状等の非球形が好ましい。また、球形の粒子を焼結等の手法により結合させて非球形としたもの

も好ましく用いられる。一般に、金属粒子が液相状態となると、表面エネルギーを小さくするために、表面形状が球形となりやすい。アニール工程前の第一導電層の低融点材料が非球形であれば、アニール工程により熱流動開始温度 T_1 以上に加熱されると、粒子が球形に近付くため、第一導電層の表面形状の変化量がより大きくなる。そのため、第一導電層 71 上の絶縁層 9 への開口部の形成が容易となる。

[0070] 前述のごとく、第一導電層 71 は導電性であり、体積抵抗率が $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であればよい。第一導電層 71 の体積抵抗率は、 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。第一導電層が低融点材料のみを有する場合は、低融点材料が導電性を有していればよい。第一導電層が、低融点材料および高融点材料を含有する場合は、低融点材料および高融点材料のうち、少なくともいずれか一方が導電性を有していればよい。例えば、低融点材料／高融点材料の組合せとしては、絶縁性／導電性、導電性／絶縁性、導電性／導電性が挙げられるが、第一導電層をより低抵抗とするためには、低融点材料および高融点材料の双方が導電性を有する材料であることが好ましい。

[0071] 第一導電層 71 の材料として上記のような低融点材料と高融点材料との組合せ以外に、材料の大きさ（例えば、粒径）等を調整することにより、アニール工程での加熱による第一導電層の断線を抑制し、変換効率を向上させることも可能である。例えば、銀、銅、金等の高い融点を有する材料も、粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下の微粒子であれば、融点よりも低温の 200°C 程度あるいはそれ以下の温度 T_1' で焼結ネッキング（微粒子の融着）を生じるため、本発明の「低融点材料」として用いることができる。このような焼結ネッキングを生じる材料は、焼結ネッキング開始温度 T_1' 以上に加熱されると、微粒子の外周部付近に変形が生じるため、第一導電層の表面形状を変化させ、絶縁層 9 に開口部を形成することができる。また、微粒子が焼結ネッキング開始温度以上に加熱された場合であっても、融点 T_2' 未満の温度であれば微粒子は固相状態を維持するため、図 4 に示すような材料の粗大化による断線が生じ難い。すなわち、金属微粒子等の焼結ネッキングを生じる材料は、本発明に

おける「低融点材料」でありながら、「高融点材料」としての側面も有しているといえる。

[0072] このような焼結ネッキングを生じる材料では、焼結ネッキング開始温度 T_1' = 熱流動開始温度 T_1 と定義できる。図5は、焼結ネッキング開始温度について説明するための図である。図5 (A) は、焼結前の粒子を模式的に示す平面図である。焼結前であることから、粒子は互いに点で接触している。図5 (B) および図5 (C) は、焼結が開始した後の粒子を、各粒子の中心を通る断面で切ったときの様子を模式的に示す断面図である。図5 (B) は焼結開始後（焼結初期段階）、図5 (C) は、(B) から焼結が進行した状態を示している。図5 (B) において、粒子A（半径 r_A ）と粒子B（半径 r_B ）との粒界は長さ a_{AB} の点線で示されている。

[0073] 焼結ネッキング開始温度 T_1' は、 r_A と r_B の大きい方の値 $\max(r_A, r_B)$ と、粒界の長さ a_{AB} との比、 $a_{AB} / \max(r_A, r_B)$ が、0.1以上となるときの温度で定義される。すなわち、少なくとも一对の粒子の $a_{AB} / \max(r_A, r_B)$ が0.1以上となる温度を焼結ネッキング開始温度という。なお、図5では単純化のために、粒子を球形として示しているが、粒子が球形でない場合は、粒界近傍における粒子の曲率半径を粒子の半径とみなす。また、粒界近傍における粒子の曲率半径が場所によって異なる場合は、測定点の中で最も大きな曲率半径を、その粒子の半径とみなす。例えば、図6 (A) に示すように、焼結を生じた一对の微粒子A、B間には、長さ a_{AB} の粒界が形成されている。この場合、粒子Aの粒界近傍の形状は、点線で示された仮想円Aの弧で近似される。一方、粒子Bの粒界近傍は、一方が破線で示された仮想円B₁の弧で近似され、他方が実線で示された仮想円B₂の弧で近似される。図6 (B) に示されるように、 $r_{B2} > r_{B1}$ であるため、 r_{B2} を粒子Bの半径 r_B とみなす。なお、上記の仮想円は、断面もしくは表面の観察像の白黒2値化処理により境界を定め、粒界近傍の境界の座標に基づいて最小二乗法により中心座標および半径を算出する方法により、決定できる。なお、上記の定義により焼結ネッキング開始温度を厳密に測定することが困

難な場合は、微粒子を含有する第一導電層を形成し、その上に絶縁層を形成して、加熱により絶縁層に開口部（き裂）が生じる温度を焼結ネッキング開始温度とみなすことができる。

[0074] 第一導電層の形成材料には、上記の低融点材料（および高融点材料）に加えて、バインダー樹脂等を含有するペースト等を好ましく用いることができる。また、スクリーン印刷法により形成された第一導電層の導電性を十分向上させるためには、熱処理により第一導電層を硬化させることが望ましい。したがって、ペーストに含まれるバインダー樹脂としては、上記乾燥温度にて硬化させることができる材料を用いることが好ましく、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、アクリル系樹脂等が適用可能である。この場合、硬化とともに低融点材料の形状が変化し、図3（D）に示すように、アニール処理時に、低融点材料近傍の絶縁層に開口（き裂）が生じやすくなるためである。なお、バインダー樹脂と導電性の低融点材料の比率は、いわゆるパーコレーションの閾値（導電性が発現する低融点材料含有量に相当する比率の臨界値）以上になるように設定すればよい。

[0075] 第一導電層71は、インクジェット法、スクリーン印刷法、導線接着法、スプレー法、真空蒸着法、スパッタ法等の公知技術によって作製できる。第一導電層71は、楕形等の所定形状にパターン化されていることが好ましい。パターン化された第一導電層の形成には、生産性の観点からスクリーン印刷法が適している。スクリーン印刷法では、金属粒子からなる低融点材料を含む印刷ペースト、および集電極のパターン形状に対応した開口パターンを有するスクリーン版を用いて、集電極パターンを印刷する方法が好ましく用いられる。

[0076] 一方、印刷ペーストとして、溶剤を含む材料が用いられる場合には、溶剤を除去するための乾燥工程が必要となる。前述のごとく、この場合の乾燥温度は、低融点材料の熱流動開始温度 T_1 よりも低温であることが好ましい。乾燥時間は、例えば5分間～1時間程度で適宜に設定され得る。

[0077] 第一導電層は、複数の層から構成されてもよい。例えば、光電変換部表面

の透明電極層との接触抵抗が低い下層と、低融点材料を含む上層からなる積層構造であっても良い。このような構造によれば、透明電極層との接触抵抗の低下に伴う太陽電池の曲線因子向上が期待できる。また、低融点材料含有層と、高融点材料含有層との積層構造とすることにより、第一導電層のさらなる低抵抗化が期待できる。

[0078] 以上、第一導電層が印刷法により形成される場合を中心に説明したが、第一導電層の形成方法は印刷法に限定されるものではない。例えば、第一導電層は、パターン形状に対応したマスクを用いて、蒸着法やスパッタ法により形成されてもよい。

[0079] (絶縁層)

第一導電層 7 1 上には、絶縁層 9 が形成される。ここで、第一導電層 7 1 が所定のパターン（例えば楕形）に形成された場合、光電変換部 5 0 の表面上には、第一導電層が形成されている第一導電層形成領域と、第一導電層が形成されていない第一導電層非形成領域とが存在する。絶縁層 9 は、少なくとも第一導電層形成領域に形成される。本発明において、絶縁層 9 は、第一導電層非形成領域上にも形成されていることが好ましく、第一導電層非形成領域の全面に形成されていることが特に好ましい。絶縁層が第一導電層非形成領域にも形成されている場合、めっき法により第二導電層が形成される際に、光電変換部をめっき液から化学的および電氣的に保護することが可能となる。例えば、ヘテロ接合太陽電池のように光電変換部 5 0 の表面に透明電極層が形成されている場合は、透明電極層の表面に絶縁層が形成されることで、透明電極層とめっき液との接触が抑止され、透明電極層上への金属層（第二導電層）の析出を防ぐことができる。また、生産性の観点からも、第一導電層形成領域と第一導電層非形成領域との全体に絶縁層が形成されることがより好ましい。

[0080] 絶縁層 9 の材料としては、電氣的に絶縁性を示す材料が用いられる。また、絶縁層 9 は、めっき液に対する化学的安定性を有する材料であることが望ましい。めっき液に対する化学的安定性が高い材料を用いることにより、第

二導電層形成時のめっき工程中に、絶縁層が溶解しにくく、光電変換部表面へのダメージが生じにくくなる。また、第一導電層非形成領域上にも絶縁層 9 が形成される場合、絶縁層は、光電変換部 50 との付着強度が大きいことが好ましい。例えば、ヘテロ接合太陽電池では、絶縁層 9 は、光電変換部 50 表面の透明電極層 6a との付着強度が大きいことが好ましい。透明電極層と絶縁層との付着強度を大きくすることにより、めっき工程中に、絶縁層が剥離しにくくなり、透明電極層上への金属の析出を防ぐことができる。

[0081] 絶縁層 9 には、光吸収が少ない材料を用いることが好ましい。絶縁層 9 は、光電変換部 50 の光入射面側に形成されるため、絶縁層による光吸収が小さければ、より多くの光を光電変換部へ取り込むことが可能となる。例えば、絶縁層 9 が透過率 90% 以上の十分な透明性を有する場合、絶縁層での光吸収による光学的な損失が小さく、第二導電層形成後に絶縁層を除去することなく、そのまま太陽電池として使用することができる。そのため、太陽電池の製造工程を単純化でき、生産性をより向上させることが可能となる。絶縁層 9 が除去されることなくそのまま太陽電池として使用される場合、絶縁層 9 は、透明性に加えて、十分な耐候性、および熱・湿度に対する安定性を有する材料を用いることがより望ましい。

[0082] 絶縁層の材料は、無機絶縁性材料でも、有機絶縁性材料でもよい。無機絶縁性材料としては、例えば、酸化シリコン、窒化シリコン、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛等の材料を用いることができる。有機絶縁性材料としては、例えば、ポリエステル、エチレン酢酸ビニル共重合体、アクリル、エポキシ、ポリウレタン等の材料を用いることができる。アニール工程における第一導電層の表面形状の変化に伴って生じる界面の応力等による、絶縁層への開口の形成を容易とする観点から、絶縁層の材料は、破断伸びが小さい無機材料であることが好ましい。このような無機材料の中でも、めっき液耐性や透明性の観点からは、酸化シリコン、窒化シリコン、酸化窒化シリコン、酸化アルミニウム、サイアロン (SiAlON)、酸化イットリウム、酸化マグネシウム、チタン酸バリウム、酸化サマリウ

ム、タンタル酸バリウム、酸化タンタル、フッ化マグネシウム、酸化チタン、チタン酸ストロンチウム等が好ましく用いられる。中でも、電気的特性や透明電極層との密着性等の観点からは、酸化シリコン、窒化シリコン、酸化窒化シリコン、酸化アルミニウム、サイアロン（SiAlON）、酸化イットリウム、酸化マグネシウム、チタン酸バリウム、酸化サマリウム、タンタル酸バリウム、酸化タンタル、フッ化マグネシウム等が好ましく、屈折率を適宜に調整し得る観点からは、酸化シリコンや窒化シリコン等が特に好ましく用いられる。なお、これらの無機材料は、化学量論的（stoichiometric）組成を有するものに限定されず、酸素欠損等を含むものであってもよい。

[0083] 絶縁層 9 の膜厚は、絶縁層の材料や形成方法に応じて適宜設定される。絶縁層 9 の膜厚は、アニール工程における第一導電層の表面形状の変化に伴って生じる界面の応力等によって、絶縁層に開口部が形成され得る程度に薄いことが好ましい。かかる観点から、絶縁層 9 の膜厚は、1000 nm 以下であることが好ましく、500 nm 以下であることがより好ましい。また、第一導電層非形成部における絶縁層 9 の光学特性や膜厚を適宜設定することで、光反射特性を改善し、太陽電池セル内部へ導入される光量を増加させ、変換効率をより向上させることが可能となる。このような効果を得るためには、絶縁層 9 の屈折率が、光電変換部 50 表面の屈折率よりも低いことが好ましい。また、絶縁層 9 に好適な反射防止特性を付与する観点から、膜厚は 30 nm ~ 250 nm の範囲内で設定されることが好ましく、50 nm ~ 250 nm の範囲内で設定されることがより好ましい。なお、第一導電層形成領域上の絶縁層の膜厚と第一導電層非形成領域上の絶縁層の膜厚は異なってもよい。例えば、第一導電層形成領域では、アニール工程での開口部の形成を容易とする観点で絶縁層の膜厚が設定され、第一導電層非形成領域では、適宜の反射防止特性を有する光学膜厚となるように絶縁層の膜厚が設定されてもよい。

[0084] ヘテロ接合太陽電池のように、光電変換部 50 の表面に透明電極層（一般には屈折率：1.9 ~ 2.1 程度）を有する場合、界面での光反射防止効果

を高めて太陽電池セル内部へ導入される光量を増加させるために、絶縁層の屈折率は、空気（屈折率＝１．０）と透明電極層との中間的な値であることが好ましい。また、太陽電池セルが封止されてモジュール化される場合、絶縁層の屈折率は、封止剤と透明電極層の中間的な値であることが好ましい。かかる観点から、絶縁層 9 の屈折率は、例えば １．４～１．９が好ましく、１．５～１．８がより好ましく、１．５５～１．７５がさらに好ましい。絶縁層の屈折率は、絶縁層の材料、組成等により所望の範囲に調整され得る。例えば、酸化シリコンの場合は、酸素含有量を小さくすることにより、屈折率が高くなる。なお、本明細書における屈折率は、特に断りがない限り、波長 ５５０ nm の光に対する屈折率であり、分光エリプソメトリーにより測定される値である。また、絶縁層の屈折率に応じて、反射防止特性が向上するように絶縁層の光学膜厚（屈折率×膜厚）が設定されることが好ましい。

[0085] 絶縁層は、公知の方法を用いて形成できる。例えば、酸化シリコンや窒化シリコン等の無機絶縁性材料の場合は、プラズマ CVD 法、スパッタ法等の乾式法が好ましく用いられる。また、有機絶縁性材料の場合は、スピンコート法、スクリーン印刷法等の湿式法が好ましく用いられる。これらの方法によれば、ピンホール等の欠陥が少なく、緻密な構造の膜を形成することが可能となる。

[0086] 中でも、より緻密な構造の膜を形成する観点から、絶縁層 9 はプラズマ CVD 法で形成されることが好ましい。この方法により、２００ nm 程度の厚いものだけでなく、３０～１００ nm 程度の薄い膜厚の絶縁層を形成した場合も、緻密性の高い構造の膜を形成することができる。

[0087] 例えば、図 2 に示す結晶シリコン系太陽電池のように、光電変換部 50 の表面にテクスチャ構造（凹凸構造）を有する場合、テクスチャの凹部や凸部にも精度よく膜形成できる観点からも、絶縁層はプラズマ CVD 法により形成されることが好ましい。緻密性が高い絶縁層を用いることにより、めっき処理時の透明電極層へのダメージを低減できることに加えて、透明電極層上への金属の析出を防止することができる。このように緻密性が高い絶縁膜は

、図2の結晶シリコン系太陽電池におけるシリコン系薄膜3のように、光電変換部50内部の層に対しても、水や酸素などのバリア層として機能し得るため、太陽電池の長期信頼性の向上の効果も期待できる。

[0088] なお、第一導電層71と第二導電層72との間にある絶縁層9、すなわち第一導電層形成領域上の絶縁層9の形状は、必ずしも連続した層状でなくてもよく、島状であっても良い。なお、本明細書における「島状」との用語は、表面の一部に、絶縁層9が形成されていない非形成領域を有する状態を意味する。

[0089] 本発明において、絶縁層9は、第一導電層71と第二導電層72との付着力の向上にも寄与し得る。例えば、下地電極層であるAg層上にめっき法によりCu層が形成される場合、Ag層とCu層との付着力は小さいが、酸化シリコン等の絶縁層上にCu層が形成されることにより、第二導電層の付着力が高められ、太陽電池の信頼性を向上することが期待される。

[0090] 本発明においては、第一導電層71上に絶縁層9が形成された後、第二導電層72が形成される前にアニール工程が行われる。アニール工程では、第一導電層71が低融点材料の熱流動開始温度 T_1 よりも高温に加熱され、低融点材料が流動状態となるために、第一導電層の表面形状が変化する。この変化に伴って、その上に形成される絶縁層9に開口部9hが形成される。したがって、その後のめっき工程において、第一導電層71の表面の一部が、めっき液に曝されて導通するため、図3(E)に示すように、この導通部を起点として金属を析出させることが可能となる。

[0091] なお、開口部は主に第一導電層71の低融点材料711上に形成される。低融点材料が絶縁性材料の場合、開口部の直下は絶縁性であるが、低融点材料の周辺に存在する導電性の高融点材料にもめっき液が浸透するために、第一導電層とめっき液とを導通させることが可能である。

[0092] アニール工程におけるアニール温度（加熱温度） T_a は、低融点材料の熱流動開始温度 T_1 よりも高温、すなわち $T_1 < T_a$ であることが好ましい。アニール温度 T_a は、 $T_1 + 1^\circ\text{C} \leq T_a \leq T_1 + 100^\circ\text{C}$ を満たすことがより好

ましく、 $T_1 + 5^\circ\text{C} \leq T_a \leq T_1 + 60^\circ\text{C}$ を満たすことがさらに好ましい。アニール温度は、第一導電層の材料の組成や含有量等に応じて適宜設定され得る。

[0093] また、前述のごとく、アニール温度 T_a は、光電変換部 50 の耐熱温度よりも低温であることが好ましい。光電変換部の耐熱温度は、光電変換部の構成により異なる。例えば、ヘテロ接合太陽電池や、シリコン系薄膜太陽電池のように透明電極層や非結晶質シリコン系薄膜を有する場合の耐熱温度は 250°C 程度である。そのため、光電変換部が非晶質シリコン系薄膜を備えるヘテロ接合太陽電池や、シリコン系薄膜太陽電池の場合、非晶質シリコン系薄膜およびその界面での熱ダメージ抑制の観点から、アニール温度は 250°C 以下に設定されることが好ましい。より高性能の太陽電池を実現するためにはアニール温度は 200°C 以下にすることがより好ましく、 180°C 以下にすることがさらに好ましい。これに伴って、第一導電層 71 の低融点材料の熱流動開始温度 T_1 は、 250°C 未満であることが好ましく、 200°C 未満がより好ましく、 180°C 未満がさらに好ましい。

[0094] 一方、一導電型結晶シリコン基板の一主面上に逆導電型の拡散層を有する結晶シリコン太陽電池は、非晶質シリコン薄膜や透明電極層を有していないため、耐熱温度は $800^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 程度である。そのため、 250°C よりも高温のアニール温度 T_a でアニール工程が行われてもよい。

[0095] アニール工程後に、第一導電層形成領域の絶縁層 9 上に第二導電層 72 がめっき法により形成される。この際、第二導電層として析出させる金属は、めっき法で形成できる材料であれば特に限定されず、例えば、銅、ニッケル、錫、アルミニウム、クロム、銀、金、亜鉛、鉛、パラジウム等、あるいはこれらの混合物を用いることができる。

[0096] 太陽電池の動作時（発電時）には、電流は主として第二導電層を流れる。そのため、第二導電層での抵抗損を抑制する観点から、第二導電層のライン抵抗は、できる限り小さいことが好ましい。具体的には、第二導電層のライン抵抗は、 $1\ \Omega/\text{cm}$ 以下であることが好ましく、 $0.5\ \Omega/\text{cm}$ 以下であ

ることがより好ましい。一方、第一導電層のライン抵抗は、電気めっきの際の下地層として機能し得る程度に小さければよく、例えば、 $5\ \Omega/\text{cm}$ 以下にすればよい。

[0097] 第二導電層は、無電解めっき法、電解めっき法のいずれでも形成され得るが、生産性の観点から、電解めっき法を用が好適である。電解めっき法では、金属の析出速度を大きくすることができるため、第二導電層を短時間で形成することができる。

[0098] 酸性銅めっきを例として、電解めっき法による第二導電層の形成方法を説明する。図7は、第二導電層の形成に用いられるめっき装置10の概念図である。光電変換部上に第一導電層および絶縁層が形成されアニール処理が施された基板12と、陽極13とが、めっき槽11中のめっき液16に浸されている。基板12上の第一導電層71は、基板ホルダ14を介して電源15と接続されている。陽極13と基板12との間に電圧を印加することにより、絶縁層9で覆われていない第一導電層の上、すなわちアニール処理により絶縁層に生じた開口部を起点として、選択的に銅を析出させることができる。

[0099] 酸性銅めっきに用いられるめっき液16は銅イオンを含む。例えば硫酸銅、硫酸、水を主成分とする公知の組成のものが使用可能であり、これに $0.1\sim 10\ \text{A}/\text{dm}^2$ の電流を流すことにより、第二導電層である金属を析出させることができる。適切なめっき時間は、集電極の面積、電流密度、陰極電流効率、設定膜厚等に応じて適宜設定される。

[0100] 第二導電層は、複数の層から構成させても良い。例えば、Cu等の導電率の高い材料からなる第一のめっき層を、絶縁層を介して第一導電層上に形成した後、化学的安定性に優れる第二のめっき層を第一のめっき層の表面に形成することにより、低抵抗で化学的安定性に優れた集電極を形成することができる。

[0101] めっき工程の後には、めっき液除去工程を設けて、基板12の表面に残留しためっき液を除去することが好ましい。めっき液除去工程を設けることに

よって、アニール工程で形成された絶縁層 9 の開口部 9 h 以外を起点として析出し得る金属を除去することができる。開口部 9 h 以外を起点として析出する金属としては、例えば絶縁層 9 のピンホール等を起点とするものが挙げられる。めっき液除去工程によってこのような金属が除去されることによって、遮光損が低減され、太陽電池特性をより向上させることが可能となる。

[0102] めっき液の除去は、例えば、めっき槽から取り出された基板 1 2 の表面に残留しためっき液をエアブロー式のエア洗浄により除去した後、水洗を行い、さらにエアブローにより洗浄液を吹き飛ばす方法により行うことができる。水洗の前にエア洗浄を行い基板 1 2 表面に残留するめっき液量を低減することによって、水洗の際に持ち込まれるめっき液の量を減少させることができる。そのため、水洗に要する洗浄液の量を減少させることができるとともに、水洗に伴って発生する廃液処理の手間も低減できることから、洗浄による環境負荷や費用が低減されるとともに、太陽電池の生産性を向上させることができる。

[0103] めっき液の除去を容易とするためには、基板 1 2 表面の濡れ性が制御されることが好ましい。表面の濡れ性は、水に対する接触角 θ により評価することができる。基板 1 2 表面の水との接触角 θ は、 20° 以上であることが好ましい。基板表面の水との接触角が適宜の範囲に制御されることにより、めっき工程後にめっき槽から取り出された基板 1 2 表面に残留するめっき液の量を低減できるとともに、エアブローによるめっき液の除去が容易となる。また、めっき槽からのめっき液の持ち出し量が低減するため、めっき液の利用効率を向上させることができる。

[0104] なお、「基板表面」とは、めっき工程においてめっき液と接触する可能性がある表面のことを指す。すなわち、「基板表面」は、(1) 光電変換部表面、(2) 光電変換部表面および第一導電層表面、もしくは(3) 絶縁層表面を意味する。第一導電層形成領域および第一導電層非形成領域の両方の表面に絶縁層 9 が形成されている場合、「基板表面」とは絶縁層の表面を指す。なお、光電変換部 5 0 の表面に透明電極層を有する形態においては、少な

くとも透明電極層の露出部に撥水処理が行われることが好ましい。

[0105] 一般的に、ITO等の透明電極層や、酸化シリコン等の絶縁層は親水性である。また、一般的に、シリコン基板は表面に酸化被膜が形成されているために親水性である。そのため、基板12の表面、すなわち光電変換部50の表面や絶縁層9の表面の水との接触角は、 10° 程度あるいはそれ以下である場合が多い。本発明においては、基板12の表面の接触角を前述の範囲とするために、基板12表面に撥水処理が行われることが好ましい。撥水処理は、例えば表面への撥水層の形成である。表面に撥水層が設けられることにより、基板表面のめっき液に対する濡れ性を低下させ、水に対する接触角を大きくすることができる。なお、本明細書における撥水処理とは、表面の水に対する濡れ性を低下させる（接触角を増大させる）処理を意味する。

[0106] 接触角は、接触角計を用いて、基板と、空気と水との接触線とがなす角を測定することにより求められる。なお、図2に示す結晶シリコン系太陽電池のように、基板表面に、数 μm から数十 μm オーダーの表面テクスチャ構造（凹凸構造）を有する場合、図8（A1）および（A2）に示すように、表面構造程度のスケールの微視的な領域では、場所によって、基板面と接触線の角度が変化する。そのため、基板表面にテクスチャ構造を有する場合、接触角は、表面が均一とみなせる程度（例えば、表面構造の大きさの10倍程度）の視野で観察したときに得られる、基板と接触線との角度により定義される（図8（B）参照）。

[0107] 基板表面に撥水処理が行われることによって、絶縁層9に不具合（例えば、ピンホール）が生じた場合でも、不具合部分の下に存在する光電変換部へのめっき工程でのダメージが抑制されるとともに、当該不具合部分への金属の析出を抑制することが可能となる。例えば、ヘテロ接合太陽電池のように、光電変換部50の表面に透明電極層6aを有する構成では、図9（1D）に示されるように、絶縁層9にピンホール9xが存在する場合、ピンホール9xを介して透明電極層6aとめっき液とが接触（導通）し得る。そのため、（1E）に示されるように、第一導電層形成部の開口部9hを起点として

第二導電層 7 2 が析出することに加えて、ピンホール 9 x を起点として金属層 7 x が析出する場合がある。このような金属層 7 x は遮光損や電流リークを生じる原因となり得る。一方、図 9 (2 C') に示すように、撥水処理工程において、絶縁層 9 表面に撥水層 9 1 が設けられると、絶縁層にピンホール 9 x が存在する場合でも、光電変換部 5 0 へのめっき工程でのダメージが抑制されるとともに、当該不具合部分への金属の析出を抑制することが可能となる (図 9 (2 E) 参照)。すなわち、撥水層 9 1 により、光電変換部の表面をめっき液から保護する効果が期待できる。ヘテロ接合太陽電池のように、光電変換部 5 0 の表面に透明電極層を有する構成では、撥水層により、透明電極層 6 a の表面がめっき液から保護される。そのため、第一導電層非形成領域の透明電極層上への金属の析出による遮光損や、電流リーク等の不具合が抑制され、太陽電池の変換効率向上が期待できる。すなわち、基板表面に撥水処理が行われることにより、光電変換部の表面をめっき液から保護する効果が期待できる。

[0108] 基板 1 2 表面に残留するめっき液の量や、第一導電層非形成領域への金属の析出をより低減する観点から、基板表面の水との接触角 θ は大きい方が好ましい。一方、本発明者らの検討結果よれば、第二導電層形成時のめっき効率 (基板上へめっきされた金属の重量 / (電流 $\times$ 時間)) を向上させる観点から、水との接触角 θ は、 120° 以下が好ましく、 110° 以下がより好ましく、 100° 以下がさらに好ましい。基板表面の接触角 θ が前記範囲であれば、基板表面への金属析出が阻害されることがないため、基板ホルダ 1 4 等の不所望の箇所への金属の析出が抑制され、十分なめっき効率が実現されると推定される。

[0109] 残留めっき液量の低減や、めっき効率等を最適化するための基板表面の接触角 θ の最適値は、基板 1 2 の表面形状によっても異なる。例えば、図 2 に示すヘテロ接合太陽電池のように、結晶シリコン基板 1 の表面形状に由来する数 μm から数十 μm オーダーの表面テクスチャ構造を有する場合、基板 1 2 表面の水との接触角 θ は、 $30^\circ \sim 120^\circ$ の範囲がより好ましく、40

° ～ 110° の範囲がさらに好ましく、50° ～ 100° の範囲が特に好ましい。一方、基板 12 が表面テクスチャを有していない場合、水との接触角は、20° ～ 60° がより好ましく、30° ～ 50° がさらに好ましい。また、薄膜太陽電池のように、絶縁性基板の表面形状や、薄膜の結晶構造に由来するオーダーの表面テクスチャ構造を有する場合、基板 12 表面の水との接触角 θ は、25° ～ 70° の範囲がより好ましく、35° ～ 60° の範囲がさらに好ましい。

[0110] 撥水处理は、光電変換部 50 の表面に行うこともできるし、絶縁層 9 の表面に行うこともできる。具体的な構成としては、光電変換部 50 表面の透明電極層上に撥水層が形成され、撥水層上に絶縁層を形成された透明電極層／撥水層／絶縁層の積層構造や、図 8 に示すような、絶縁層 9 上に撥水層が形成された、透明電極層／絶縁層／撥水層の積層構造等が挙げられる。前述のごとく、表面の濡れ性を低下させて、めっき工程後の基板表面に残留するめっき液を低減させる観点から、絶縁層形成後に撥水处理が行われることが好ましい。

[0111] 絶縁層上に撥水处理が行われる場合、めっき効率の観点から、撥水处理は、アニール工程の前に行われることが好ましい。開口部 9 h 等のめっきの起点（第一導電層と第二導電層との導通部）が形成される前に、撥水处理が行われることで、金属層が析出されるべきでない部分は表面の濡れ性が低く（接触角が大きく）、めっきの起点は濡れ性が高い（接触角が小さい）状態となる。そのため、アニール工程後に撥水处理が行われる場合に比べて、めっき効率が向上する傾向がある。

[0112] 撥水处理は、必ずしも基板表面の全面に行われる必要はなく、基板表面の一部にのみ行われてもよい。また、撥水層は、必ずしも連続した層状でなくてもよく、島状であっても良い。すなわち、基板 12 上の一部に、撥水層非形成領域が存在していてもよい。撥水处理領域が大きくなれば、撥水効果がより得やすくなるため、撥水处理は、基板表面の全面に行われることが好ましい。一方、アニール工程後に撥水处理が行われる場合は、めっき効率向上

の観点から、めっきの起点となる開口部上には撥水处理が行われないことが好ましい。そのため、アニール工程後に撥水处理が行われる場合、撥水处理は、上記開口部以外の場所に行われることが好ましい。第一導電層上の開口部以外の場所を選択的に撥水处理を行うことは困難を伴う場合があるため、アニール工程後に撥水处理が行われる場合は、第一導電層非形成部にのみ撥水处理が行われることが好ましい。

[0113] 撥水处理として、撥水層 91 が形成される場合、その厚みは、本発明の機能を損なわない限り特に限定されない。撥水層 91 は、光電変換部 50 の光入射側に形成される層であるため、光電変換部への光取り込み量を増大させる観点から、光吸収が少なく、反射率が低いことが望ましい。撥水層は公知の手法を用いて形成することができる。具体的には、シリコン系の撥水剤を塗布したり、疎水基を有する分子膜を絶縁層表面に形成させること等により撥水層を形成することができる。中でも、疎水基を有する自己組織化単分子膜は、単分子膜であることから、撥水層での光吸収は実質的に無視できる。また、自己組織化単分子膜は、形成が容易であり、所望の接触角を実現しやすいという利点を有しているため、撥水層材料として好適である。

[0114] 以上、撥水处理によって基板表面の水との接触角を大きくする方法について説明したが、撥水性を有する絶縁層 9 が形成されることによって同等の効果が得られる。すなわち水との接触角 θ 大きい（例えば 20° 以上）の絶縁層 9 が形成されることにより、別途の撥水处理工程を省略できるため、太陽電池の生産性をより向上させることができる。例えば、後の実施例で詳述するように、絶縁層の製膜条件（例えば、製膜室に導入するシリコン原料ガスと酸素原料ガスの流量比）を変更したプラズマ CVD 法により、酸化シリコン層に撥水性を持たせることもできる。

[0115] 本発明においては、集電極形成後（めっき工程後）に絶縁層除去工程が行われてもよい。特に、絶縁層として光吸収の大きい材料が用いられる場合は、絶縁層の光吸収による太陽電池特性の低下を抑制するために、絶縁層除去工程が行われることが好ましい。絶縁層の除去方法は、絶縁層材料の特性に

応じて適宜選択される。例えば、化学的なエッチングや機械的研磨により絶縁層が除去され得る。また、材料によってはアッシング（灰化）法も適用可能である。この際、光取り込み効果をより向上させる観点から、第一導電層非形成領域上の絶縁層が全て除去されることがより好ましい。また、絶縁層 9 上に撥水層 9 1 が形成されている場合、絶縁層 9 とともに撥水層 9 1 も除去されることが好ましい。なお、絶縁層として光吸収の小さい材料が用いられる場合は、絶縁層除去工程が行われる必要はない。

[0116] 以上、ヘテロ接合太陽電池の光入射側に集電極 7 が設けられる場合を中心に説明したが、裏面側にも同様の集電極が形成されてもよい。ヘテロ接合太陽電池のように結晶シリコン基板を用いた太陽電池は、電流量が大きいため、一般に、透明電極層／集電極間の接触抵抗の損失による発電ロスが顕著となる傾向がある。これに対して、本発明では、第一導電層と第二導電層を有する集電極は、透明電極層との接触抵抗が低いため、接触抵抗に起因する発電ロスを低減することが可能となる。

[0117] また、本発明は、ヘテロ接合太陽電池以外の結晶シリコン太陽電池や、GaAs等のシリコン以外の半導体基板が用いられる太陽電池、非晶質シリコン系薄膜や結晶質シリコン系薄膜の $p-i-n$ 接合あるいは $p-n$ 接合上に透明電極層が形成されたシリコン系薄膜太陽電池や、CIS, CIGS等の化合物半導体太陽電池、色素増感太陽電池や有機薄膜（導電性ポリマー）等の有機薄膜太陽電池のような各種の太陽電池に適用可能である。

[0118] 結晶シリコン太陽電池としては、一導電型（例えば p 型）結晶シリコン基板の一主面上に逆導電型（例えば n 型）の拡散層を有し、拡散層上に前記集電極を有する構成が挙げられる。このような結晶シリコン太陽電池は、一導電型層の裏面側に p^+ 層等の導電型層を備えるのが一般的である。このように、光電変換部が非晶質シリコン層や透明電極層を含まない場合は、低融点材料の熱流動開始温度 T_1 およびアニール温度 T_a は、 250°C より高くてもよい。

[0119] シリコン系薄膜太陽電池としては、例えば、 p 型薄膜と n 型薄膜との間に

非晶質の真性（i 型）シリコン薄膜を有する非晶質シリコン系薄膜太陽電池や、p 型薄膜と n 型薄膜との間に結晶質の真性シリコン薄膜を有する結晶質シリコン系半導体太陽電池が挙げられる。また、複数の p i n 接合が積層されたタンデム型の薄膜太陽電池も好適である。このようなシリコン系薄膜太陽電池では、透明電極層や非晶質シリコン系薄膜の耐熱性を勘案して、低融点材料の熱流動開始温度 T_1 およびアニール温度 T_a は 250°C 以下であることが好ましく、 200°C 以下であることがより好ましく、 180°C 以下であることがさらに好ましい。

[0120] 本発明の太陽電池は、実用に供するに際して、モジュール化されることが好ましい。太陽電池のモジュール化は、適宜の方法により行われる。例えば、集電極にタブ等のインターコネクタを介してバスバーが接続されることによって、複数の太陽電池セルが直列または並列に接続され、封止剤およびガラス板により封止されることによりモジュール化が行われる。

実施例

[0121] 以下、図 2 に示すヘテロ接合太陽電池に関する実施例を挙げて、本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0122] （実施例 1）

実施例 1 のヘテロ接合太陽電池を、以下のようにして製造した。

一導電型単結晶シリコン基板として、入射面の面方位が（100）で、厚みが $200\mu\text{m}$ の n 型単結晶シリコンウェハを用い、このシリコンウェハを 2 重量％の HF 水溶液に 3 分間浸漬し、表面の酸化シリコン膜が除去された後、超純水によるリンスが 2 回行われた。このシリコン基板を、 70°C に保持された 5 / 15 重量％の KOH / イソプロピルアルコール水溶液に 15 分間浸漬し、ウェハの表面をエッチングすることでテクスチャが形成された。その後に超純水によるリンスが 2 回行われた。原子間力顕微鏡（AFM パシフィックナノテクノロジー社製）により、ウェハの表面観察を行ったところ、ウェハの表面はエッチングが最も進行しており、（111）面が露出したピラミッド型のテクスチャが形成されていた。

- [0123] エッチング後のウェハがCVD装置へ導入され、その光入射側に、真性シリコン系薄膜2aとしてi型非晶質シリコンが5nmの膜厚で製膜された。i型非晶質シリコンの製膜条件は、基板温度：150℃、圧力：120Pa、 SiH_4/H_2 流量比：3/10、投入パワー密度：0.011W/cm²であった。なお、本実施例における薄膜の膜厚は、ガラス基板上に同条件にて製膜された薄膜の膜厚を、分光エリプソメトリー（商品名M2000、ジェー・エー・ウーラム社製）にて測定することにより求められた製膜速度から算出された値である。
- [0124] i型非晶質シリコン層2a上に、逆導電型シリコン系薄膜3aとしてp型非晶質シリコンが7nmの膜厚で製膜された。p型非晶質シリコン層3aの製膜条件は、基板温度が150℃、圧力60Pa、 $\text{SiH}_4/\text{B}_2\text{H}_6$ 流量比が1/3、投入パワー密度が0.01W/cm²であった。なお、上記でいう B_2H_6 ガス流量は、 H_2 により B_2H_6 濃度が5000ppmまで希釈された希釈ガスの流量である。
- [0125] 次にウェハの裏面側に、真性シリコン系薄膜2bとしてi型非晶質シリコン層が6nmの膜厚で製膜された。i型非晶質シリコン層2bの製膜条件は、上記のi型非晶質シリコン層2aの製膜条件と同様であった。i型非晶質シリコン層2b上に、一導電型シリコン系薄膜3bとしてn型非晶質シリコン層が4nmの膜厚で製膜された。n型非晶質シリコン層3bの製膜条件は、基板温度：150℃、圧力：60Pa、 SiH_4/PH_3 流量比：1/2、投入パワー密度：0.01W/cm²であった。なお、上記でいう PH_3 ガス流量は、 H_2 により PH_3 濃度が5000ppmまで希釈された希釈ガスの流量である。
- [0126] この上に透明電極層6aおよび6bとして、各々酸化インジウム錫（ITO、屈折率：1.9）が100nmの膜厚で製膜された。ターゲットとして酸化インジウムを用い、基板温度：室温、圧力：0.2Paのアルゴン雰囲気中で、0.5W/cm²のパワー密度を印加して透明電極層の製膜が行われた。裏面側透明電極層6b上には、裏面金属電極8として、スパッタ法によ

り銀が500nmの膜厚で形成された。光入射側透明電極層6a上には、第一導電層71および第二導電層72を有する集電極7が以下のように形成された。

- [0127] 第一導電層71の形成には、低融点材料としてのSnBi金属粉末（粒径 $D_L = 25 \sim 35 \mu m$ 、融点 $T_1 = 141^\circ C$ ）と、高融点材料としての銀粉末（粒径 $D_H = 2 \sim 3 \mu m$ 、融点 $T_2 = 971^\circ C$ ）とを、20：80の重量比で含み、さらにバインダー樹脂としてエポキシ系樹脂を含む印刷ペーストが用いられた。この印刷ペーストを、集電極パターンに対応する開口幅（ $L = 80 \mu m$ ）を有する#230メッシュ（開口幅： $l = 85 \mu m$ ）のスクリーン版を用いて、スクリーン印刷し、 $90^\circ C$ で乾燥が行われた。
- [0128] 第一導電層71が形成されたウェハが、CVD装置に投入され、絶縁層9として酸化シリコン層（屈折率：1.5）が、プラズマCVD法により80nmの厚みで光入射面側に形成された。
- [0129] 絶縁層9の製膜条件は、基板温度： $135^\circ C$ 、圧力133Pa、 SiH_4 / CO_2 流量比：1／20、投入パワー密度： $0.05 W / cm^2$ （周波数13.56MHz）であった。この条件で光入射面側に形成された絶縁層の屈折率（ n ）および消衰係数（ k ）は図10に示す通りであった。その後、絶縁層形成後のウェハが熱風循環型オーブンに導入され、大気雰囲気において、 $180^\circ C$ で20分間、アニール処理が実施された。
- [0130] 以上のようにアニール工程までが行われた基板12が、図7に示すように、めっき槽11に投入された。めっき液16には、硫酸銅五水和物、硫酸、および塩化ナトリウムが、それぞれ120g／l、150g／l、および70mg／lの濃度となるように調製された溶液に、添加剤（上村工業製：品番ESY-2B、ESY-H、ESY-1A）が添加されたものが用いられた。このめっき液を用いて、温度 $40^\circ C$ 、電流 $3 A / dm^2$ の条件でめっきが行われ、第一導電層71上の絶縁層上に、 $10 \mu m$ 程度の厚みで第二導電層72として銅が均一に析出した。第一導電層が形成されていない領域への銅の析出はほとんど見られなかった。

[0131] その後、レーザー加工機によりセル外周部のシリコンウェハが0.5 mmの幅で除去され、本発明のヘテロ接合太陽電池が作製された。

[0132] (実施例2～4)

第一導電層71形成用の印刷ペースト中の金属材料粉末と銀粉末との比率が表1に示すように変更された点を除いて、実施例1と同様にしてヘテロ接合太陽電池が作製された。

[0133] (実施例5, 6)

絶縁層9の膜厚が表1に示すように変更された点を除いて、実施例1と同様にしてヘテロ接合太陽電池が作製された。

[0134] (実施例7)

アニール温度が160℃に変更された点を除いて、実施例1と同様にしてヘテロ接合太陽電池が作製された。

[0135] (実施例8)

アニール温度が200℃に変更された点を除いて、実施例1と同様にしてヘテロ接合太陽電池が作製された。

[0136] (実施例9)

アニール温度が230℃、アニール時間が10分間に変更された点を除いて、実施例1と同様にしてヘテロ接合太陽電池が作製された。

[0137] (実施例10)

第一導電層71形成用の印刷ペースト中の低融点材料が、インジウム金属粉末(粒径 $D_L = 40 \mu m$ 、融点 $T_1 = 154^\circ C$)に変更された点を除いて、実施例1と同様にしてヘテロ接合太陽電池が作製された。

[0138] (実施例11)

絶縁層9として酸化シリコン層に代えて、 Al_2O_3 層がEB蒸着法により200 nmの膜厚で形成された点を除いて、実施例1と同様にしてヘテロ接合太陽電池が作製された。

[0139] (実施例12)

実施例11において、めっきにより第二導電層72が形成された後、超音

波洗浄装置による洗浄（めっき液の除去）工程が設けられた点を除いて実施例 1 1 と同様にしてヘテロ接合太陽電池が作製された。

[0140] （実施例 1 3）

絶縁層 9 として酸化シリコン層がスパッタ法により 200 nm の膜厚で形成された点を除いて、実施例 1 と同様にヘテロ接合太陽電池が作製された。

[0141] （実施例 1 4）

第一導電層 7 1 形成用の印刷ペースト中の低融点材料が、粒径 $D_L = 0.3 \sim 0.7 \mu m$ の銀微粒子に変更され、高融点材料が用いられなかった点を除いて、実施例 1 と同様にしてヘテロ接合太陽電池が作製された。

[0142] （実施例 1 5）

第一導電層 7 1 形成用の印刷ペースト中の高融点材料が、銀粉末（粒径：2～3 μm 、融点：971℃）とアルミニウム粉末（粒径：2～4 μm 、融点：933℃）との重量比 60：40 の混合物に変更された点を除いて、実施例 1 と同様にヘテロ接合太陽電池が作製された。

[0143] （比較例 1）

第一導電層形成用の印刷ペーストとして、低融点材料を含まない銀ペースト（すなわち金属材料粉末と銀粉末との比率を 0：100 としたもの）が用いられた点を除いて、実施例 1 と同様にして第一導電層（銀電極）7 1 の形成までが行われた。その後、絶縁層形成工程、アニール工程、第二金属層形成工程のいずれも実施せず、この銀電極を集電極とするヘテロ接合太陽電池が作製された。

[0144] （比較例 2）

実施例 1 において、第一導電層および絶縁層を形成後、アニール工程を実施することなく、めっき法による第二導電層の形成を試みたが、銅が析出せず、第二導電層が形成されなかった。

[0145] （比較例 3）

第一導電層 7 1 形成用の印刷ペースト中の低融点材料が、SnSb 粉末（粒径 $D_L = 35 \sim 45 \mu m$ 、融点 $T_1 = 266^\circ C$ ）に変更された点を除いて、

実施例 1 と同様に第一導電層の形成および絶縁層の形成までが行われた。その後、実施例 1 と同様にめっき法による第二導電層の形成を試みたが、銅が析出せず、第二導電層が形成されなかった。

[0146] (比較例 4)

アニール温度が 300℃に変更された点を除いて、比較例 3 と同様にしてヘテロ接合太陽電池が作製された。比較例 4 では、めっき法工程において絶縁層の第一導電層形成領域上に銅が析出し、第二導電層が形成された。

[0147] (比較例 5)

実施例 1 において、第一導電層を形成後、絶縁層形成工程およびアニール工程を実施することなく、めっき法により第二導電層が形成された。比較例 5 では、第二導電層を形成することができたものの、めっき処理中に透明電極層が完全にエッチングされる不具合が生じており、太陽電池として機能するものが得られなかった。

[0148] 上記各実施例および比較例のヘテロ接合太陽電池の作製条件および太陽電池特性（開放電圧（ V_{oc} ）、短絡電流密度（ J_{sc} ）、曲線因子（ FF ）および変換効率（ E_{ff} ）の測定結果を表 1 に示す。

[0149]

[表1]

	第一導電層						絶縁層		アニール 温度 (°C)	めっき 工程	太陽電池特性				めっき 液除去
	低融点 材料	T ₁ (°C)	粒径 D _L (μm)	高融点 材料	T ₂ (°C)	重量比 (低融点 材料)	材料	製膜 方法			Voc (V)	Jsc (mA /cm ²)	FF (%)	Eff (%)	
実施例1	SnBi	141	25-35	Ag	971	20	SiO ₂	CVD	80	あり	0.715	36.5	76.0	19.8	—
実施例2	SnBi	141	25-35	Ag	971	5	SiO ₂	CVD	80	あり	0.715	36.5	75.5	19.7	—
実施例3	SnBi	141	25-35	Ag	971	10	SiO ₂	CVD	80	あり	0.715	36.5	75.8	19.8	—
実施例4	SnBi	141	25-35	Ag	971	40	SiO ₂	CVD	80	あり	0.715	36.5	75.2	19.6	—
実施例5	SnBi	141	25-35	Ag	971	20	SiO ₂	CVD	50	あり	0.715	36.3	76.0	19.7	—
実施例6	SnBi	141	25-35	Ag	971	20	SiO ₂	CVD	200	あり	0.715	36.0	76.0	19.6	—
実施例7	SnBi	141	25-35	Ag	971	20	SiO ₂	CVD	80	あり	0.715	36.5	76.0	19.8	—
実施例8	SnBi	141	25-35	Ag	971	20	SiO ₂	CVD	80	あり	0.715	36.5	75.6	19.7	—
実施例9	SnBi	141	25-35	Ag	971	20	SiO ₂	CVD	80	あり	0.713	36.2	75.2	19.4	—
実施例10	In	156	40	Ag	971	20	SiO ₂	CVD	80	あり	0.715	36.5	76.0	19.8	—
実施例11	SnBi	141	25-35	Ag	971	20	Al ₂ O ₃	EB	200	あり	0.715	36.1	76.0	19.6	—
実施例12	SnBi	141	25-35	Ag	971	20	Al ₂ O ₃	EB	200	あり	0.715	36.2	76.0	19.7	超音波
実施例13	SnBi	141	25-35	Ag	971	20	SiO ₂	スパッタ	200	あり	0.715	36.0	76.0	19.6	—
実施例14	Ag 微粒子	150	0.3-0.7	—	—	100	SiO ₂	CVD	80	あり	0.715	36.5	76.0	19.8	—
実施例15	SnBi	141	25-35	Ag/Al	971/933	20	SiO ₂	CVD	80	あり	0.715	36.5	75.8	19.8	—
比較例1	—	—	—	Ag	971	0	—	—	—	—	0.718	35.9	74.5	19.2	—
比較例2	SnBi	141	25-35	Ag	971	20	SiO ₂	CVD	120	—	評価せず				—
比較例3	Sn-Sb	266	35-45	Ag	971	20	SiO ₂	CVD	120	あり	評価せず				—
比較例4	Sn-Sb	266	35-45	Ag	971	20	SiO ₂	CVD	120	あり	0.674	36.0	69.2	16.8	—
比較例5	SnBi	141	25-35	Ag	971	20	—	—	—	あり	評価せず				—

[0150] 各実施例と比較例 1 との比較から、本発明の太陽電池は、銀ペースト電極からなる集電極を有する従来の太陽電池に比べて、変換効率 (E_{ff}) が向上している。これは、実施例の太陽電池においては、集電極の抵抗が低くなり、曲線因子 (FF) が向上したためと考えられる。

[0151] また、各実施例では、比較例 1 に比して短絡電流 (J_{sc}) も向上している。これは、屈折率の高い透明電極層 6a 上に、屈折率の低い絶縁層 9 を有するため、最表面（太陽電池の空気界面）での反射率が低下したためと考えられる。このことは、図 10 において、絶縁層（酸化シリコン）は太陽電池が光電変換に利用できる波長範囲において透明電極層（ITO）よりも屈折率が低く、かつ光吸収がほとんどないことから推定できる。このように、透明性および適宜の屈折率を有する絶縁層が形成される場合は、第二導電層形成後に絶縁層が除去されずとも、高い変換特性を有する太陽電池が得られることがわかる。

[0152] 各実施例において、めっき工程により第二導電層として銅が析出したのは、アニール処理により第一導電層形成領域上の絶縁層に開口部が形成され、第一導電層がめっき液と接触（導通）し、この開口部を析出の起点として、めっきが行われたためである。一方、比較例 2 ではアニール処理が行われず、比較例 3 ではアニール温度 T_a (180°C) が低融点材料の熱流動開始温度 T_1 (266°C) よりも低かったため、絶縁層上にめっきの起点が存在せず、第二導電層が形成されなかった。

[0153] 比較例 4 では、アニール温度 T_a (300°C) が低融点材料の熱流動開始温度 T_1 (266°C) よりも高いため、第二導電層が形成されたが、 300°C の高温で加熱されたことにより、太陽電池特性が著しく低下していた。これは、高温での加熱より、光電変換部の非晶質シリコン層の特性（膜質）が低下したためと考えられる。

[0154] 以上の結果から、アニール温度 T_a は、低融点材料の熱流動開始温度 T_1 以上で、かつ光電変換部の耐熱温度よりも小さければよく、これに伴って低融点材料の熱流動開始温度 T_1 も光電変換部の耐熱温度より小さくすればよいこ

とが分かる。

[0155] 第一導電層中の低融点材料の含有量について比較すると、実施例 1（重量比 20）では、実施例 2（重量比 5）および実施例 3（重量比 10）に比して FF が増加している。これは、低融点材料の増加により、アニール工程によって絶縁層に形成される開口部の面積が増大し、めっき工程における銅析出の起点の数が増加したために、第二導電層（金属層）の膜厚の均一性が向上して、抵抗が小さくなったためと考えられる。

[0156] 一方、実施例 1 と実施例 4 とを対比すると、低融点材料の含有量が小さい実施例 1（重量比 20）の方が、実施例 4（重量比 40）よりも高い FF を示している。これは、低融点材料の含有量の増加に伴い、第一導電層の抵抗が上昇したためと考えられる。上記実施例 1～4 の結果によれば、第一導電層が低融点材料と高融点材料を含有する場合、金属析出の起点の数および低抵抗化の観点から、低融点材料の含有量は、低融点材料と高融点材料との合計 100 重量部に対して 20 重量部程度が最適であると考えられる。

[0157] 絶縁層の膜厚について比較すると、実施例 1（80 nm）は、実施例 5（50 nm）、および実施例 6（200 nm）よりも J_{sc} が高く、 Eff が向上している。これは、80 nm 程度の絶縁層が反射防止膜としてより機能しやすく、光電変換部に取り込まれる光量が増加したためと考えられる。

[0158] 絶縁層の材料および形成方法について比較すると、実施例 6（ SiO_2 、CVD）、実施例 11（ Al_2O_3 、EB）、および実施例 13（ SiO_2 、スパッタ）の太陽電池特性はいずれも同程度であった。これは、絶縁層の膜厚が 200 nm 程度の場合、CVD 法、スパッタ法、EB 法のいずれの場合も緻密な膜が作製されたためと考えられる。

[0159] アニール工程の温度について比較すると、実施例 1（180℃）および実施例 7（160℃）は、実施例 8（200℃）および実施例 9（230℃）に比して FF およびその他の特性が高く、 Eff が向上している。これは、光電変換部の耐熱温度（250℃）よりも 50℃ 以上低い温度でアニール工程が行われることにより、アニール工程での光電変換部（透明電極層や非晶

質シリコン層)の特性低下が抑制されたためと考えられる。

[0160] 低融点材料として、融点が $T_1 = 156^\circ\text{C}$ のインジウムが用いられた実施例10は、実施例1と同様の高い変換効率を示した。これは、実施例1と同様に、低融点材料の融点よりも高温で、かつ光電変換部の耐熱温度よりも十分に低い温度でアニールが行われたためと考えられる。

[0161] 実施例14では、第一導電層の材料として、高融点の銀のみが用いられたが、実施例1と同様に、絶縁層の第一導電層形成領域上に第二導電層が形成され、実施例1と同等の変換効率を示した。これは、粒径 D_L が $0.3 \sim 0.7 \mu\text{m}$ と小さい銀微粒子は、融点(971°C)よりも大幅に低温の熱流動開始温度(焼結ネッキング開始温度) $T_1 = 150^\circ\text{C}$ を有しており、アニール温度 T_a (180°C)でネッキングを生じたためと考えられる。この結果から、融点が高い材料であっても、微粒子の粒径を小さくすることによって低温で焼結ネッキングを生じるため、本発明の「低融点材料」として使用可能であるといえる。

[0162] 高融点材料として、銀とアルミニウムの混合物が用いられた実施例15では、実施例1に比して FF が若干低下していた。これは、アルミニウムは銀よりも導電率が小さいために、第一導電層の抵抗率が増大したためであると考えられる。しかしながら、電流は主として第二導電層を流れるため、実施例15において、第一導電層の抵抗率増大に伴う FF の低下量はごく僅かである。そのため、高融点材料としてアルミニウム等を用いることによって、銀の使用量を低減すれば、太陽電池の特性を大きく損なうことなく、製造コストの抑制が可能であるといえる。

[0163] めっき工程後に超音波洗浄によるめっき液の除去が行われた実施例12では、実施例11に比して J_{sc} が増大していた。これは、洗浄を実施することにより、集電極形成領域以外の表面に析出した微小サイズの銅が除去されたために、遮光損が低減され、光電変換部に入射する光量が増加したためであると考えられる。

[0164] 以下では、絶縁層表面の水との接触角とめっき工程後の銅の析出量につい

て検討するために、参考例 1 および実施例 16～20 のヘテロ接合太陽電池が作製された。

[0165] (参考例 1)

参考例 1 では、i 型非晶質シリコン層 2 形成時の基板温度が 170℃に変更され、n 型非晶質シリコン層 3b の膜厚が 8 nm に変更された以外は、実施例 1 と同様にして、光電変換部の形成および第一導電層 71 の形成までが行われた。その後、第一導電層 71 が形成されたウェハが、CVD 装置に投入され、絶縁層 9 として酸化シリコン層（屈折率：1.5）が、CVD 法により 80 nm の厚みで光入射面側に形成された。

[0166] 絶縁層 9 の製膜条件は、基板温度：135℃、圧力 133 Pa、 SiH_4/CO_2 流量比：1/10、投入パワー密度：0.05 W/cm²（周波数 13.56 MHz）であった（以下、この絶縁層の製膜条件を「条件 C」と称する）。この絶縁層 9 の第一導電層非形成領域の水に対する接触角を、接触角計（協和界面科学社製、型番 CA-VP300）により測定したところ、接触角 θ は、5～15 度であった。絶縁層形成後、実施例 1 と同様に、アニール工程および第二導電層形成工程（めっき工程）が行われた。

[0167] めっき工程後、基板 12 表面に付着しためっき液をエアナイフにより吹き飛ばした後、基板 12 の表面に残留した銅の重量の測定が行われた。この測定では、まず、所定量（50 mL）の純水を入れた平底のビーカーに、基板 12 を 20 分間浸漬させることにより、基板 12 の表面に残留した銅をビーカー内の水に溶出させた。その後、ビーカー内の水を所定量抜き取り、これを所定量のバソクプロインスルホン酸により発色させ、その色を標準サンプルと比較することにより定量した。この測定により算出された銅の残留量は 0.1 mg であった。

[0168] その後、レーザー加工機によりセル外周部のシリコンウェハが 0.5 mm の幅で除去された。

[0169] (実施例 16)

絶縁層形成後、アニール処理前に、基板 12 の表面に撥水層が設けられた

点を除いて、参考例 1 と同様にしてヘテロ接合太陽電池が作製された。撥水層は、テトラデシルホスホン酸（材料 A）を 0.5×10^{-3} モル/L の濃度でイソプロピルアルコールに溶解させた撥水处理材料液中に、基板 12 を 1 分間浸漬することにより形成した。なお、本実施例では、アニール工程（ 180°C で 20 分間の加熱）が、撥水層の乾燥を兼ねている。

[0170] この基板の第一導電層非形成領域における水に対する接触角 θ は $80^{\circ} \sim 90^{\circ}$ であり、基板 12 の表面に撥水層が形成されていることが確認された。また、めっき工程において、 $10\mu\text{m}$ 程度の厚みで銅（第二導電層）を析出させるのに必要な時間は、参考例 1 と同等であった。めっき工程の前後で、第一導電層非形成領域における水に対する接触角に変化はなかった。

[0171] （実施例 17）

撥水处理材料液への浸漬時間が 5 分間に変更された点を除いて、実施例 16 と同様にしてヘテロ接合太陽電池が作製された。めっき工程前の基板表面の水に対する接触角 θ は $110^{\circ} \sim 120^{\circ}$ であり、めっき工程前後で水に対する接触角に変化はなかった。めっき工程において、 $10\mu\text{m}$ 程度の厚みで銅（第二導電層）を析出させるのに必要な時間は、参考例 1 の約 2 倍であった。

[0172] （実施例 18）

撥水处理材料としてベンゾイルスルホン酸（材料 B）が用いられた点を除いて、実施例 17 と同様にしてヘテロ接合太陽電池が作製された。めっき工程前の基板表面の水に対する接触角 θ は $60^{\circ} \sim 70^{\circ}$ であり、めっき工程前後で水に対する接触角に変化はなかった。めっき工程において、 $10\mu\text{m}$ 程度の厚みで銅（第二導電層）を析出させるのに必要な時間は、参考例 1 の約 1.3 倍であった。

[0173] （実施例 19）

撥水处理材料液への浸漬時間が 1 分間に変更された点を除いて、実施例 18 と同様にしてヘテロ接合太陽電池が作製された。めっき工程前の基板表面の水に対する接触角 θ は $20^{\circ} \sim 30^{\circ}$ であり、めっき工程前後で水に対する

る接触角に変化はなかった。めっき工程において、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 程度の厚みで銅（第二導電層）を析出させるのに必要な時間は、参考例1と同等であった。

[0174]（実施例20）

酸化シリコン層の製膜条件が、基板温度： 135°C 、圧力： 133 Pa 、 SiH_4/CO_2 流量比： $1/3$ 、投入パワー密度： $0.15\text{ W}/\text{cm}^2$ （周波数 27 MHz ）に変更された点を除いて、参考例1と同様にしてヘテロ接合太陽電池が作製された（以下、この絶縁層の製膜条件を「条件D」と称する）。めっき工程前の基板表面の水に対する接触角 θ は $60^{\circ}\sim 70^{\circ}$ であり、めっき工程前後で水に対する接触角に変化はなかった。めっき工程において、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 程度の厚みで銅（第二導電層）を析出させるのに必要な時間は、参考例1と同等であった。

[0175]（比較例6）

絶縁層を形成せずに、透明電極層6a上に直接撥水層が形成された点を除いて、実施例16と同様にしてヘテロ接合太陽電池が作製された。比較例6では、前述の比較例5のように透明電極層が完全にエッチングされる不具合は生じなかったが、透明電極層の第一導電層非形成領域上にもほぼ全面に第二導電層が形成される不具合が生じており、太陽電池として機能するものが得られなかった。

[0176] 以上のようにしてヘテロ接合太陽電池が作製された。上記参考例、および各実施例のヘテロ接合太陽電池の作製条件、太陽電池特性の測定結果、および参考例1と同様の方法によって定量しためっき工程後の基板表面の銅の重量を、表2に示す。なお、実施例16～18および実施例20では、銅の残留量は検出限界（ 0.05 mg ）以下であった。

[0177]

[表2]

	第一導電層			絶縁層		撥水处理		アニール 温度 (°C)	銅の析出 時間 (相対値)		太陽電池特性			
	低融点 材料	T ₁ (°C)	粒径 D _L (μm)	材料	製膜条件	材料	時間 (分)	接触角 (°)			Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Eff (%)
参考例1	SnBi	141	25-35	SiO ₂	C	—	—	5-15	1	0.1	0.718	36.5	76.5	20.0
実施例16	SnBi	141	25-35	SiO ₂	C	A	1	80-90	1	≤0.05	0.718	36.5	76.5	20.0
実施例17	SnBi	141	25-35	SiO ₂	C	A	5	110-120	2	≤0.05	0.718	36.5	76.5	20.0
実施例18	SnBi	141	25-35	SiO ₂	C	B	5	60-70	1.3	≤0.05	0.718	36.5	76.5	20.0
実施例19	SnBi	141	25-35	SiO ₂	C	B	1	20-30	1	0.08	0.718	36.5	76.5	20.0
実施例20	SnBi	141	25-35	SiO ₂	D	—	—	60-70	1.3	≤0.05	0.718	36.5	76.5	20.0
比較例6	SnBi	141	25-35	—	—	A	1分	—	—	—	評価せず			

[0178] 表2に示すように、参考例1および実施例16～20の太陽電池の特性は同等であり、前述の実施例1～15と同様に、高い変換特性を有するヘテロ接合太陽電池が得られた。

[0179] 実施例16～19は、参考例1の絶縁層表面に撥水層を適用し、水との接触角を増大させることによる効果を確認したものである。実施例16と参考例1の残留銅重量の対比から、撥水处理が行われることにより、めっき槽から取り出された後に基板12表面に残留する銅の量を減らすことができることが示された。また、実施例16と参考例1との間に J_{sc} の差がみられなかったことから、光学的な損失を生じさせることなく撥水層が形成されていることが確認された。

[0180] また、実施例16～19によれば、銅の残留量を減らす観点から、接触角 θ は 50° 以上とすることが望ましいと考えられる。一方、高いめっき効率を実現するためには、接触角 θ は 120° 以下が望ましいことが分かる。したがって、接触角が $50^\circ \sim 120^\circ$ の範囲であれば、銅の残留量を減らすことができる上に、高いめっき効率を実現することができることが分かる。

[0181] 参考例1と実施例20との対比によれば、酸化シリコン層の製膜条件を変更することによって、酸化シリコン層の水に対する接触角を変化させ得ることが可能であり、撥水層を設けずとも上記の接触角を実現し得ることがわかる。

[0182] 製膜条件によって、酸化シリコン層の水に対する接触角が変化する要因としては、酸化シリコン層表面のシリコン、酸素、水素の組成比や、微細な表面構造の変化等が考えられる。参考例1と実施例20では、 SiH_4 と CO_2 の流量比、高周波の周波数、および電力密度が異なっている。これらの相違により、プラズマCVD法による製膜時のプラズマ状態が変化した結果、酸化シリコン層におけるシリコンと酸素との比率が変化したものと推定される。

[0183] 比較例6において、透明電極層の全面に銅が析出する不具合が生じた原因としては、太陽電池の表面に凹凸構造が存在するために、光電変換部50（

透明電極層 6 a) の表面全体に撥水層が均一に形成されず、ピンホール等の撥水層非形成部が存在しており、この非形成部が起点となって銅がめっきされたものと推測される。なお、比較例 6 は前述の非特許文献 1 に記載の方法に相当する。この結果から、非特許文献 1 に記載された方法は、図 2 に示すヘテロ接合太陽電池のように、表面に凹凸を有する太陽電池には適用し難いと考えられる。

[0184] また、比較例 5 と比較例 6 との対比から、撥水層は、透明電極層をめっき液による浸食から保護する効果があることが示唆されるが、その保護効果は、めっきによる金属の析出を防止するという観点においては不十分であることが分かる。

[0185] 以上、実施例を用いて説明したように、本発明によれば、絶縁層のパターニングを行うことなく、太陽電池の集電極を作製することができるため、高出力の太陽電池を低コストで提供することが可能となる。

符号の説明

- [0186]
- 1. 一導電型単結晶シリコン基板
 - 2. 真性シリコン系薄膜
 - 3. 導電型シリコン系薄膜
 - 6. 透明電極層
 - 7. 集電極
 - 7 1. 第一導電層
 - 7 1 1. 低融点材料
 - 7 2. 第二導電層
 - 8. 裏面金属電極
 - 9. 絶縁層
 - 9 1. 撥水層
 - 9 h. 開口部
 - 9 x. ピンホール
 - 5 0. 光電変換部

- 1 0 0. 太陽電池
- 1 0 1. ヘテロ接合太陽電池
- 1 0. めっき装置
- 1 1. めっき槽
- 1 2. 基板
- 1 3. 陽極
- 1 4. 基板ホルダ
- 1 5. 電源
- 1 6. めっき液

請求の範囲

- [請求項1] 光電変換部と、前記光電変換部の一主面上の集電極とを有する太陽電池であって、
- 前記集電極は、前記光電変換部側から順に第一導電層と第二導電層とを含み、かつ、前記第一導電層と前記第二導電層の間に絶縁層を含み、
- 前記第一導電層は低融点材料を含み、前記低融点材料の熱流動開始温度 T_1 は前記光電変換部の耐熱温度よりも低温であり、
- 前記第二導電層の一部が、前記第一導電層に導通されている太陽電池。
- [請求項2] 前記光電変換部は、一導電型結晶シリコン基板の一主面上に、シリコン系薄膜および透明電極層をこの順に有し、
- 前記透明電極層上に前記集電極を有し、
- 前記低融点材料の熱流動開始温度 T_1 が 250°C 以下である、請求項1に記載の太陽電池。
- [請求項3] 前記光電変換部は、一導電型結晶シリコン基板の一主面上に逆導電型の拡散層を有し、前記拡散層上に前記集電極を有する、請求項1に記載の太陽電池。
- [請求項4] 前記光電変換部は、半導体薄膜の $p-n$ 接合または $p-i-n$ 接合の一主面上に透明電極層を有し、前記透明電極層上に前記集電極を有する、請求項1に記載の太陽電池。
- [請求項5] 前記第一導電層は、前記低融点材料の熱流動開始温度 T_1 よりも高温の熱流動開始温度 T_2 を有する高融点材料を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の太陽電池。
- [請求項6] 前記第一導電層は、前記低融点材料として、前記光電変換部の耐熱温度よりも低温の焼結ネッキング開始温度を有する金属微粒子を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の太陽電池。
- [請求項7] 前記第二導電層は、前記絶縁層の開口部を通して第一導電層に導通

されている請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の太陽電池。

[請求項8] 前記絶縁層が、前記光電変換部の第一導電層非形成領域上にも形成されている、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の結晶シリコン系太陽電池。

[請求項9] 前記絶縁層表面の水との接触角 θ が 20° 以上である、請求項 8 に記載の太陽電池。

[請求項10] 前記低融点材料が、金属材料を含む請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の太陽電池。

[請求項11] 請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の太陽電池を備える太陽電池モジュール。

[請求項12] 光電変換部の一主面上に、光電変換部側から順に第一導電層、絶縁層および第二導電層を有する集電極を備える太陽電池を製造する方法であって、

光電変換部上に低融点材料を含む第一導電層が形成される第一導電層形成工程；

前記第一導電層上に絶縁層が形成される絶縁層形成工程；

前記第一導電層が加熱されるアニール工程；および

めっき法により第二導電層が形成されるめっき工程、をこの順に有し、

前記アニール工程において、前記低融点材料が熱流動を生じるように加熱が行われることにより、前記第一導電層上の絶縁層に変形を生じさせ、

前記めっき工程において、絶縁層に生じた変形部を起点として、第二導電層を析出させる、太陽電池の製造方法。

[請求項13] 請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の太陽電池を製造する方法であって、

前記光電変換部上に低融点材料を含む第一導電層が形成される第一導電層形成工程；

前記第一導電層上に絶縁層が形成される絶縁層形成工程；
前記第一導電層が加熱されるアニール工程；および
めっき法により第二導電層が形成されるめっき工程、をこの順に有し、

前記アニール工程において、前記低融点材料の熱流動開始温度 T_1 よりも高温のアニール温度 T_a で加熱処理が行われる、太陽電池の製造方法。

[請求項14] 前記アニール工程におけるアニール温度 T_a が、前記光電変換部の耐熱温度よりも低温である、請求項12または13に記載の太陽電池の製造方法。

[請求項15] 前記アニール工程におけるアニール温度 T_a が、 250°C 以下である、請求項12または13に記載の太陽電池の製造方法。

[請求項16] 前記アニール工程において、前記絶縁層に開口が形成される、請求項12～15のいずれか1項に記載の太陽電池の製造方法。

[請求項17] 前記第一導電層は、前記低融点材料の熱流動開始温度 T_1 よりも高温の熱流動開始温度 T_2 を有する高融点材料を含み、
前記アニール工程におけるアニール温度 T_a が、 $T_1 < T_a < T_2$ を満たす、請求項12～16のいずれか1項に記載の太陽電池の製造方法。

[請求項18] 前記第一導電層は、前記低融点材料として焼結ネッキング開始温度が T_1' 、融点が T_2' の金属微粒子を含み、
前記アニール工程におけるアニール温度 T_a が、 $T_1' < T_a < T_2'$ を満たす、請求項12～16のいずれか1項に記載の太陽電池の製造方法。

[請求項19] 前記絶縁層形成工程において、前記光電変換部の第一導電層非形成領域上にも絶縁層が形成される、請求項12～18のいずれか1項に記載の太陽電池の製造方法。

[請求項20] さらに撥水处理工程を有する、請求項12～19のいずれか1項に

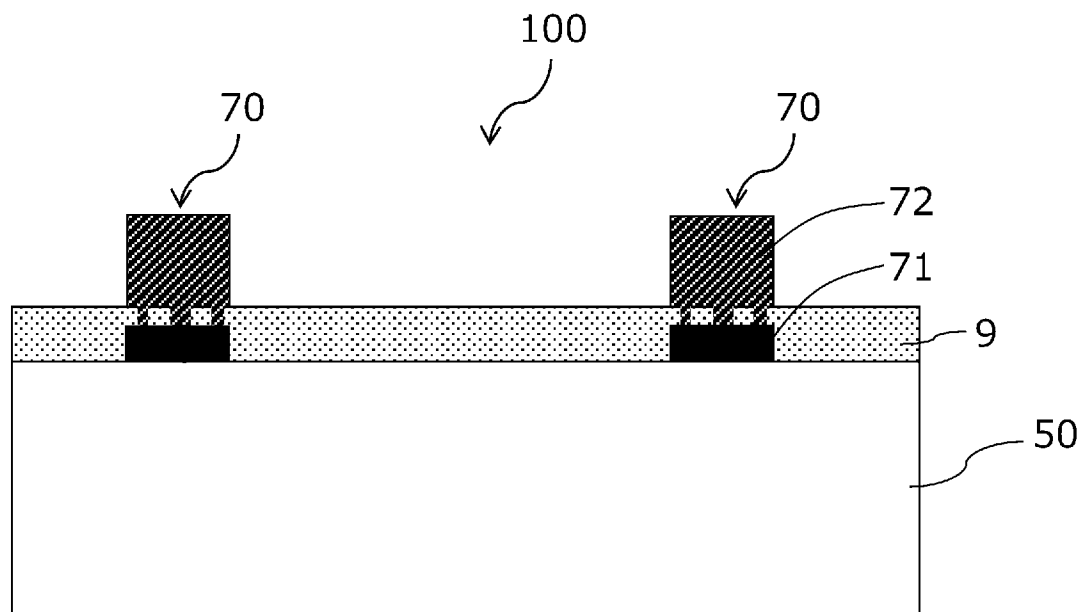
記載の太陽電池の製造方法。

[請求項21] 前記アニール工程よりも前に、前記撥水処理工程が行われる、請求項20に記載の太陽電池の製造方法。

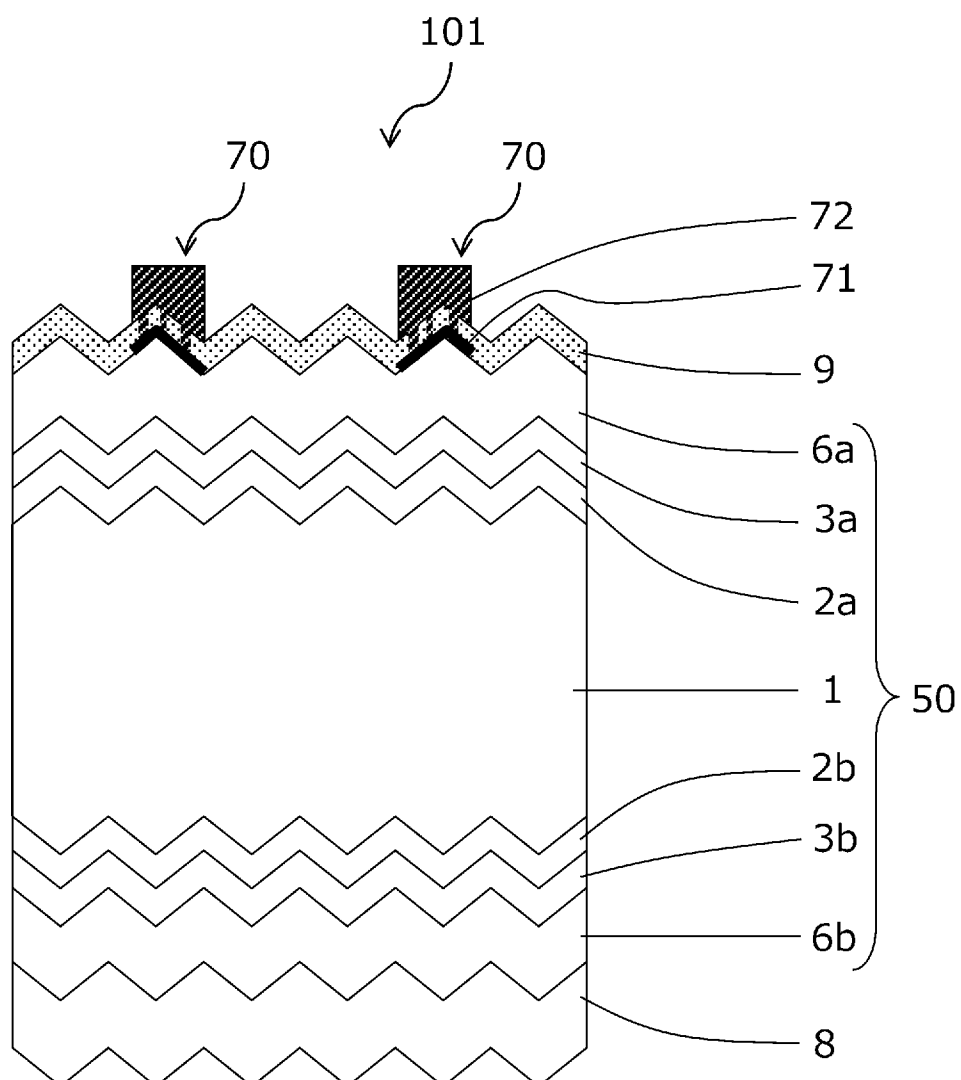
[請求項22] 前記絶縁層形成工程後に、前記絶縁層上に前記撥水処理が行われる、請求項20または21に記載の太陽電池の製造方法。

[請求項23] 前記光電変換部は、一導電型結晶シリコン基板の一主面上に、シリコン系薄膜および透明電極層をこの順に有し、前記透明電極層上に前記集電極が形成される、請求項12～22のいずれか1項に記載の太陽電池の製造方法。

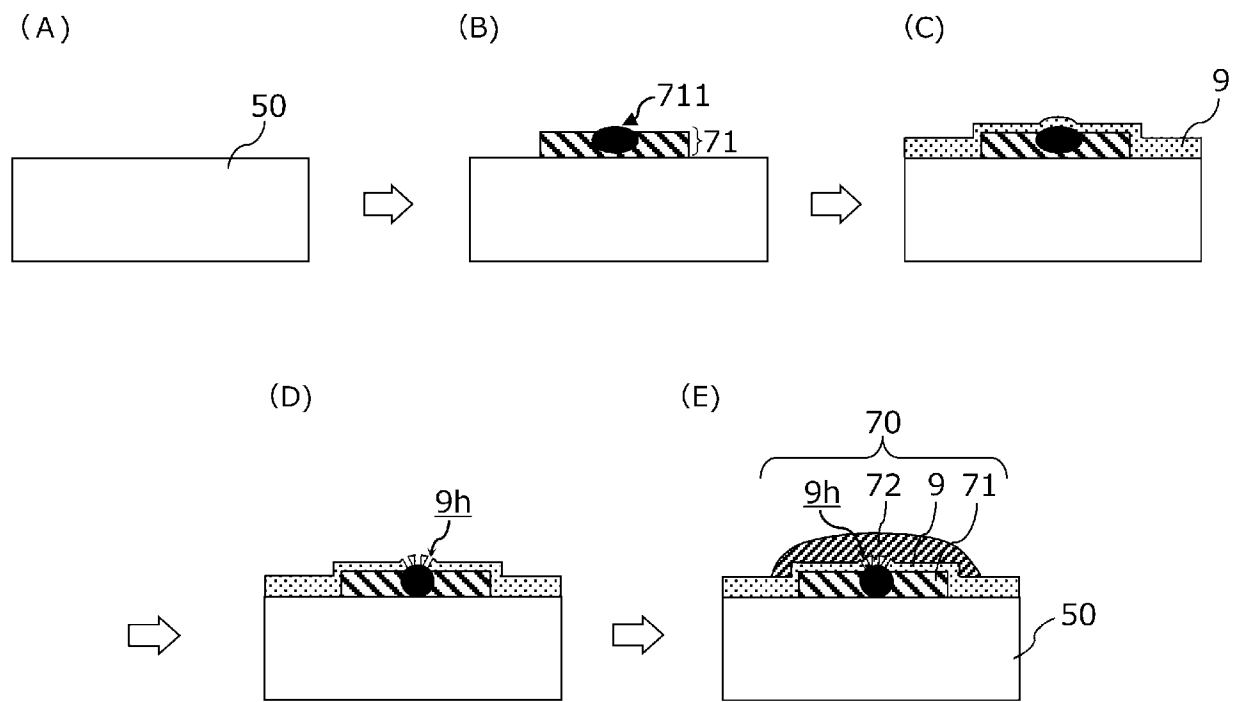
[図1]



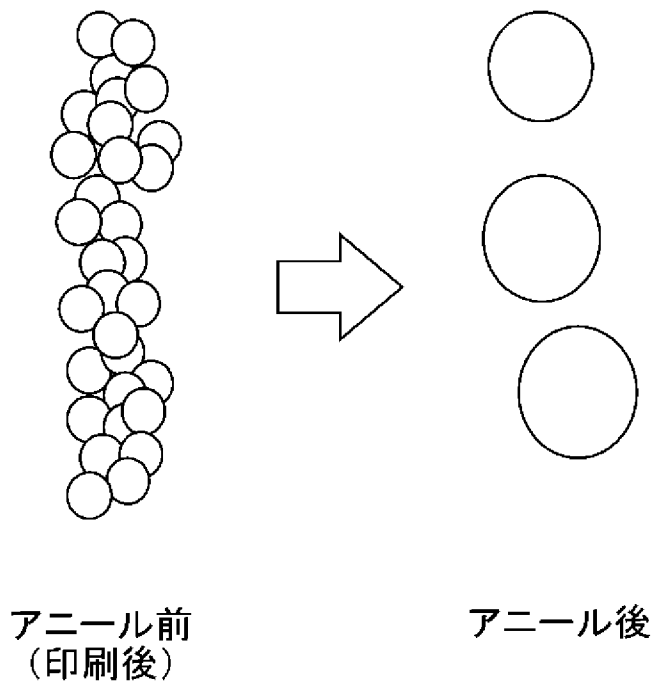
[図2]



[図3]

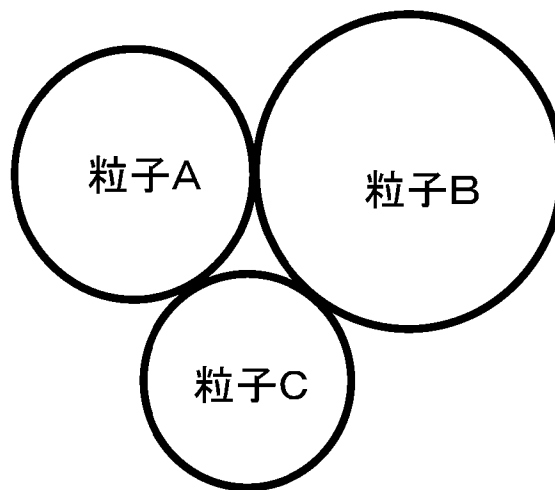


[図4]

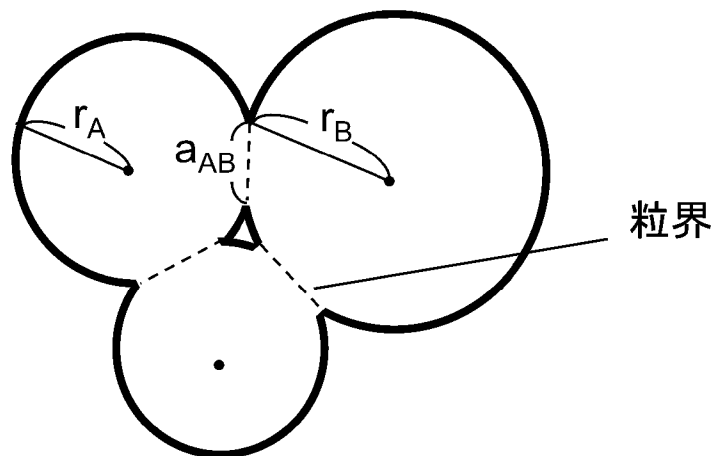


[図5]

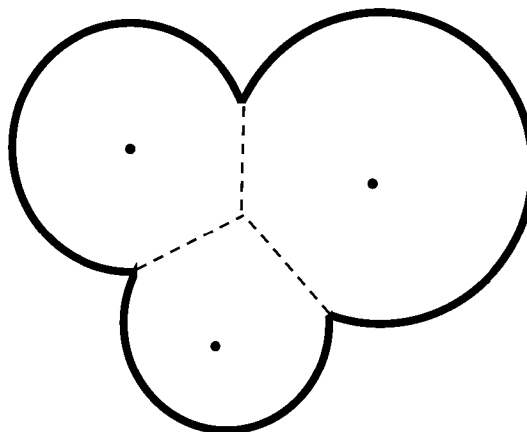
(A)
焼結前



(B)
焼結開始後
(焼結初期段階)

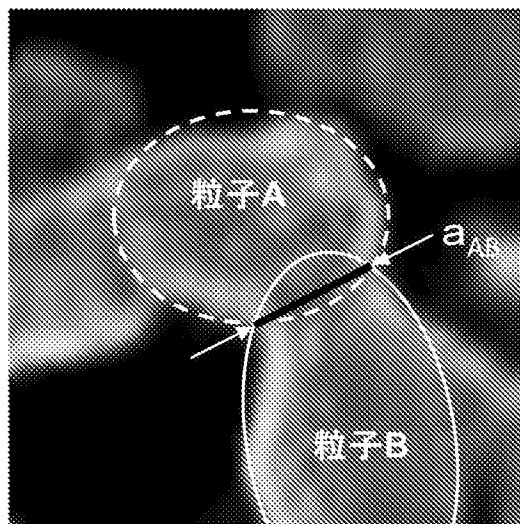


(C)
焼結開始後

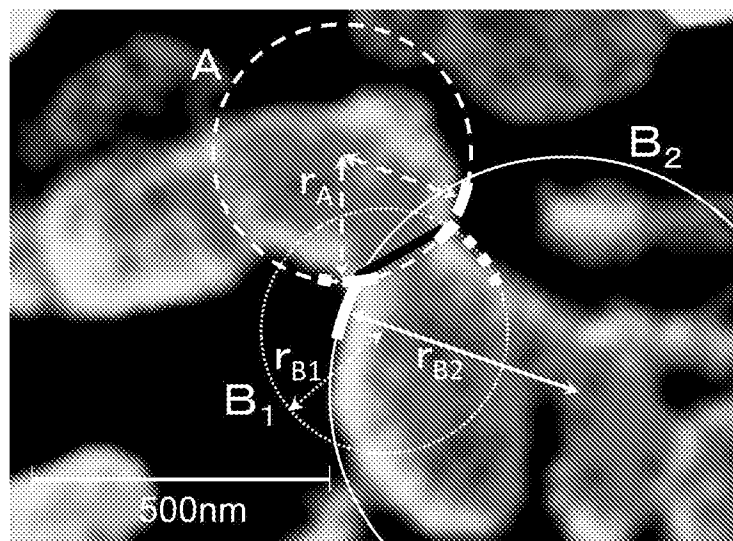


[図6]

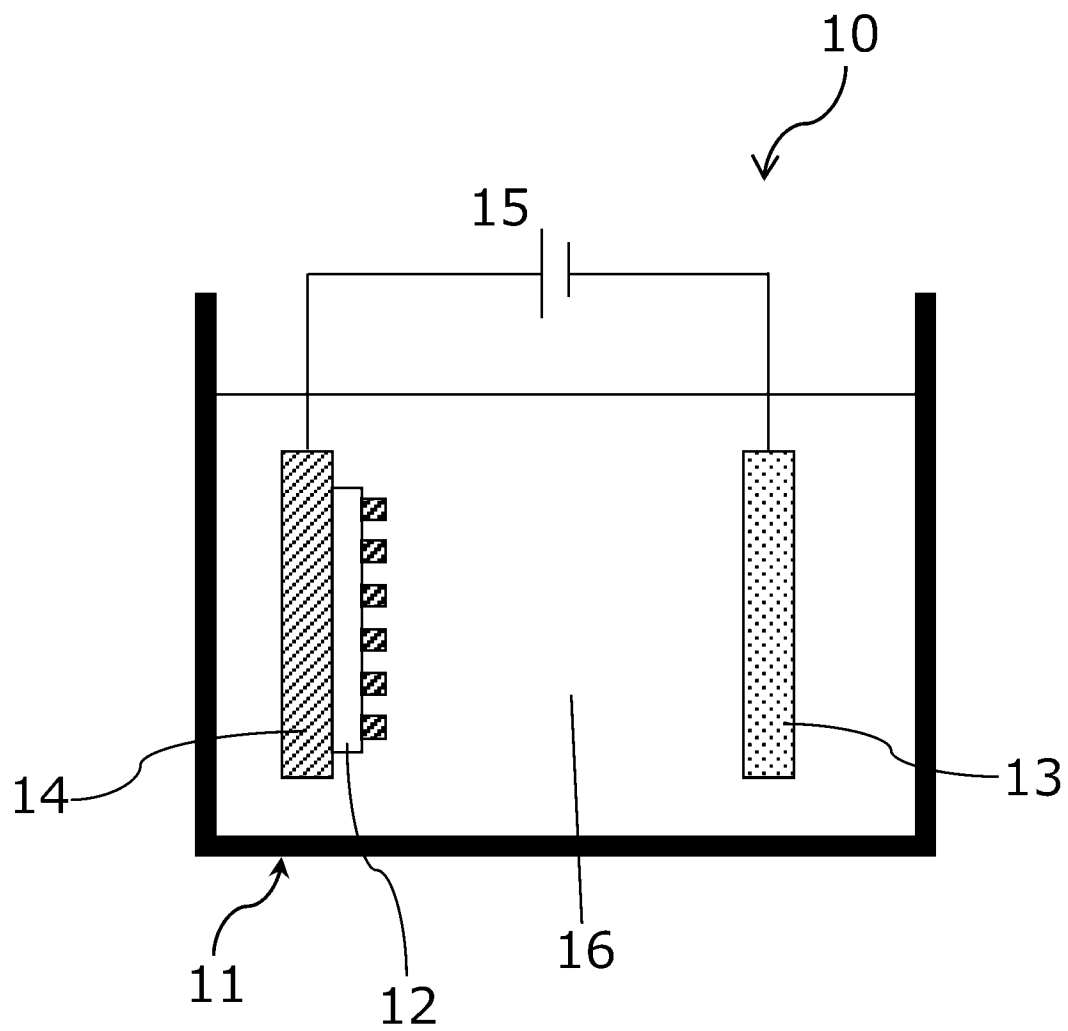
(A)



(B)

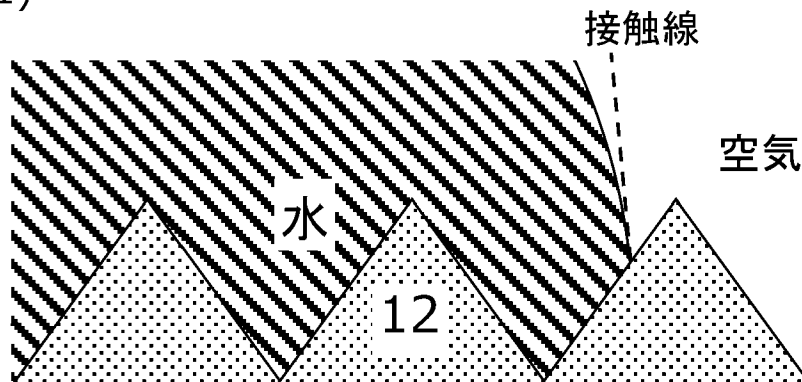


[図7]

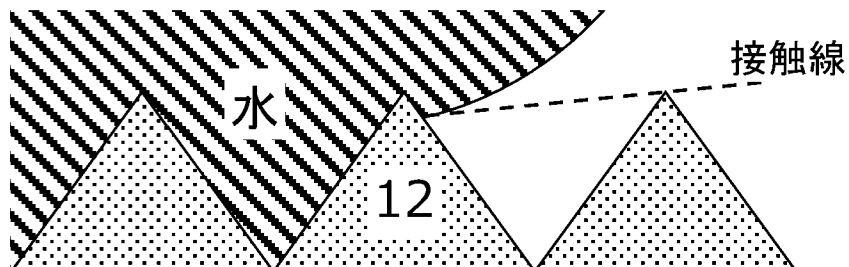


[図8]

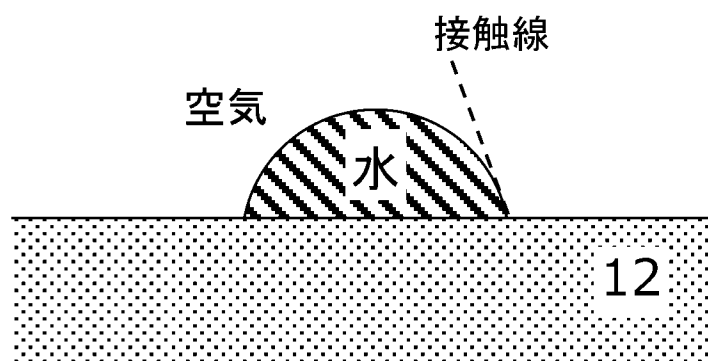
(A1)



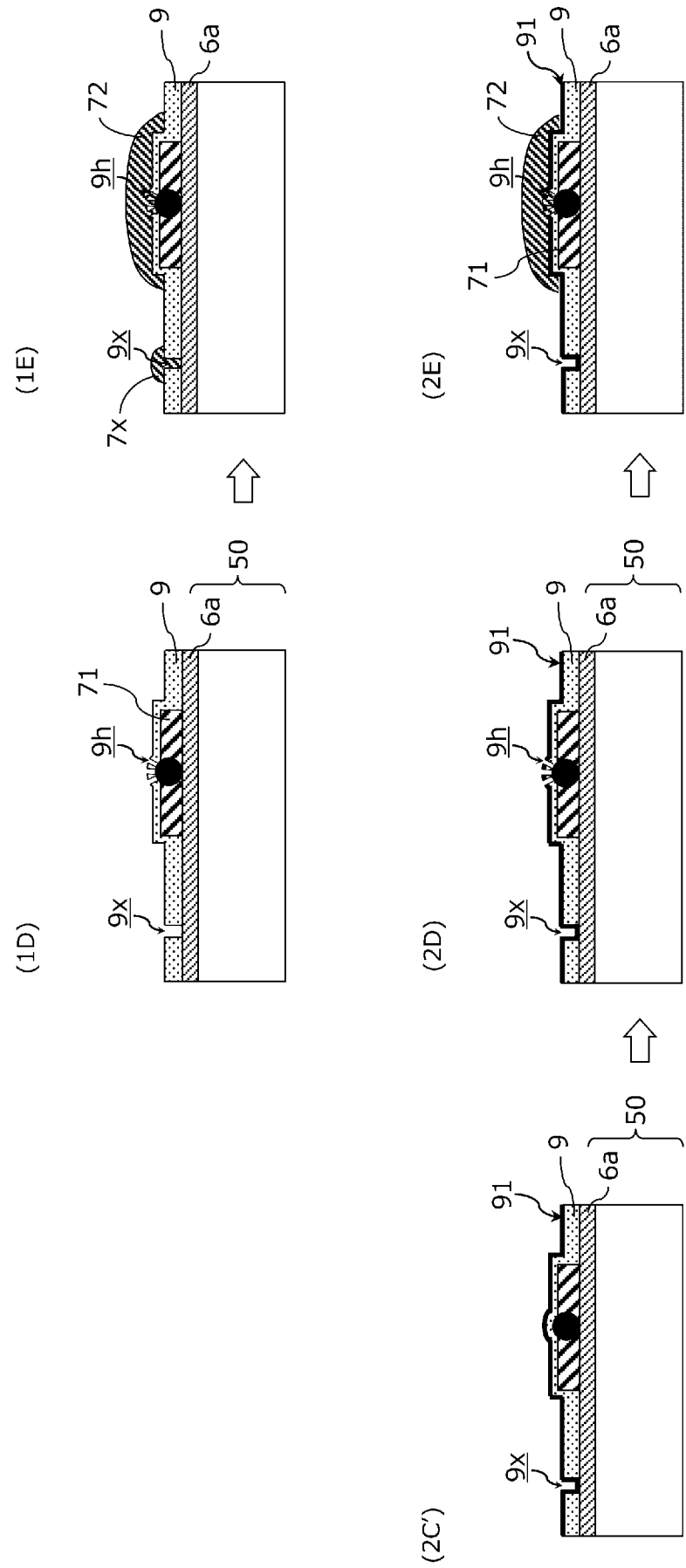
(A2)



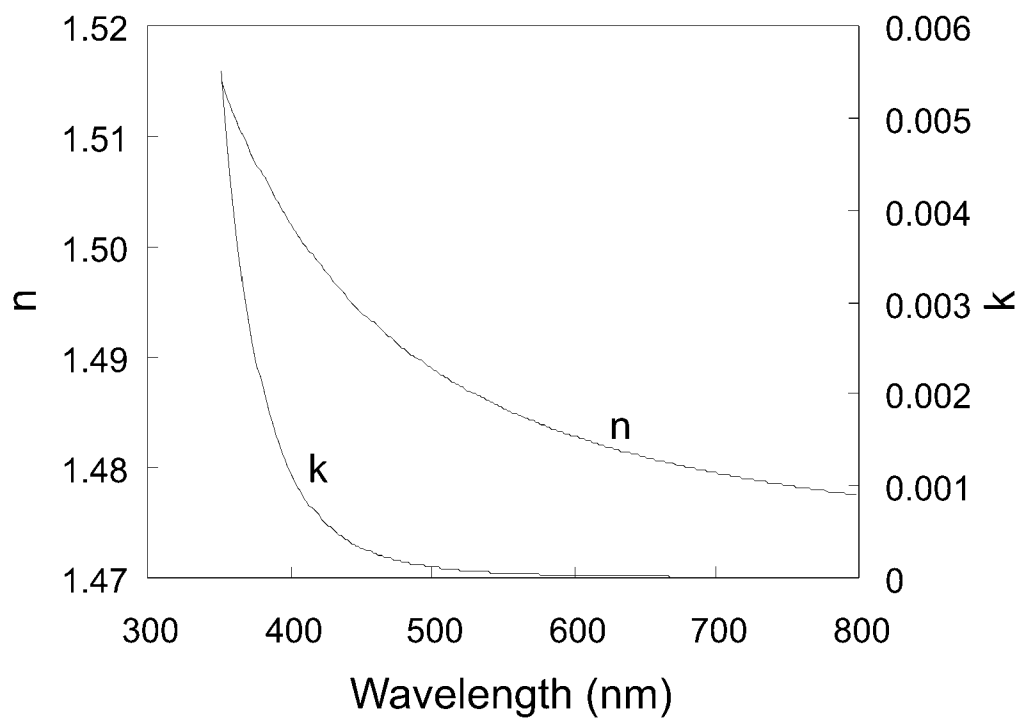
(B)



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/070401

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/04 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L31/04-31/078, 51/42, H01L21/28-21/288, 21/44-21/445, 29/40-29/49, 29/872, C23C2/00-2/40

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.
Y A	JP 2011-199045 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 06 October 2011 (06.10.2011), paragraphs [0032], [0034], [0036], [0050], [0051]; fig. 5 to 7 & WO 2011/115206 A1	1-11 12-23
Y A	JP 2009-123607 A (Harima Chemicals, Inc.), 04 June 2009 (04.06.2009), claim 1; paragraphs [0001], [0052], [0066] (Family: none)	1-11 12-23
A	JP 08-078074 A (Casio Computer Co., Ltd.), 22 March 1996 (22.03.1996), paragraph [0009] (Family: none)	12-23



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
09 October, 2012 (09.10.12)

Date of mailing of the international search report
16 October, 2012 (16.10.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L31/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L31/04-31/078, 51/42,
H01L21/28-21/288, 21/44-21/445, 29/40-29/49, 29/872,
C23C2/00-2/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
Y A	JP 2011-199045 A (三洋電機株式会社) 2011. 10. 06, 【0032】, 【0034】, 【0036】, 【0050】, 【0051】, 【図 5】 - 【図 7】 & WO 2011/115206 A1	1-11 12-23
Y A	JP 2009-123607 A (ハリマ化成株式会社) 2009. 06. 04, 【請求項 1】, 【0001】, 【0052】, 【0066】 (ファミリーなし)	1-11 12-23
A	JP 08-078074 A (カシオ計算機株式会社) 1996. 03. 22, 【0009】 (ファミリーなし)	12-23

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

0 9 . 1 0 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 6 . 1 0 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 徹

2 K

3 6 0 7

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