

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

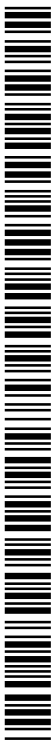
(43) 国際公開日  
2012年10月18日(18.10.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/140787 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01L 31/04 (2006.01) H01L 21/28 (2006.01)  
H01B 1/20 (2006.01) H01L 21/288 (2006.01)  
H01B 1/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/060472
- (22) 国際出願日: 2011年4月28日(28.04.2011)
- (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 2011-090519 2011年4月14日(14.04.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社(Hitachi Chemical Company, Ltd.) [JP/JP]; 〒1630449 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 足立 修一郎(ADACHI, Shuichirou) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 吉田 誠人(YOSHIDA, Masato) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 野尻 剛(NOJIRI, Takeshi) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 岩室光則(IWAMURO, Mitsunori) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 木沢 桂子(KIZAWA, Keiko) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 青柳 拓也(AOYAGI, Takuya) [JP/JP]; 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP). 山本 浩貴(YAMAMOTO, Hiroki) [JP/JP]; 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 膝舘 祥治, 外(HIZATATE, Shoji et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 H K新宿ビル7階 太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), 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))



WO 2012/140787 A1

(54) Title: ELECTRODE PASTE COMPOSITION, SOLAR-CELL ELEMENT, AND SOLAR CELL

(54) 発明の名称: 電極用ペースト組成物、太陽電池素子及び太陽電池

(57) Abstract: An electrode paste composition comprising phosphorus/tin-containing copper alloy particles, glass particles, a solvent, and a resin. Also, a solar-cell element, and a solar cell, having an electrode formed using said electrode paste composition.

(57) 要約: 電極用ペースト組成物を、リン-錫含有銅合金粒子と、ガラス粒子と、溶剤と、樹脂とを含んで構成する。また、該電極用ペースト組成物を用いて形成された電極を有する太陽電池素子及び太陽電池である。

## 明 細 書

### 発明の名称：電極用ペースト組成物、太陽電池素子及び太陽電池 技術分野

[0001] 本発明は、電極用ペースト組成物、太陽電池素子及び太陽電池に関する。

#### 背景技術

[0002] 一般にシリコン系太陽電池の受光面及び裏面には電極が形成されている。光の入射により太陽電池内で変換された電気エネルギーを効率よく外部に取出すためには、前記電極の体積抵抗率が十分に低いことと、Si基板と良好なオーミックコンタクトを形成することが必要である。特に受光面の電極は、太陽光の入射量損失を最低限に抑えるために、配線幅を小さく、また電極のアスペクト比を高くする傾向にある。

[0003] 太陽電池の受光面に用いられる電極は、通常以下のようにして形成される。すなわち、p型シリコン基板の受光面側にテクスチャ（凹凸）形成を施し、次いでリン等を高温で熱的に拡散させることにより形成されたn型シリコン層上に、導電性組成物をスクリーン印刷等により塗布し、これを大気中800℃～900℃で焼成することで受光面電極が形成される。この受光面電極を形成する導電性組成物には、導電性金属粉末、ガラス粒子及び種々の添加剤等が含まれる。

[0004] 前記導電性金属粉末としては、銀粉末が一般的に用いられている。これは、銀粒子の体積抵抗率が $1.6 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ と低いことと、上記焼成条件において銀粒子が自己還元して焼結すること、シリコン基板と良好なオーミックコンタクトを形成できること、また、銀粒子からなる電極に対する半田材料の濡れ性が優れ、太陽電池素子をガラス基板などで封止する、所謂モジュール化において、太陽電池素子間を電氣的に接続するタブ線を好適に接着することができることが理由として挙げられる。

[0005] 上記に示すように、銀粒子を含む導電性組成物は、太陽電池の電極として優れた特性を発現する。一方で銀が貴金属で地金自体が高価であるため、ま

た資源の問題からも、銀含有導電性組成物に代わるペースト材料の提案が望まれている。銀に代わる有望な材料としては、半導体配線材料に適用されている銅が挙げられる。銅は資源的にも豊富で、地金コストも銀の約100分の1と安価である。しかしながら、銅は大気中200℃以上の高温で容易に酸化される材料であり、上記工程で電極を形成することは困難である。

- [0006] 銅が有する上記課題を解決するために、例えば、特開2005-314755号公報及び特開2004-217952号公報には、銅に種々の手法を用いて耐酸化性を付与し、高温焼成でも酸化されない銅粒子が報告されている。

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0007] しかしながら、上記銅粒子でも、耐酸化性を有するのは高々300℃まで、800℃~900℃の高温ではほとんど酸化されてしまうため、太陽電池用電極として実用に至っていない。さらに耐酸化性を付与するために適用した添加剤等が焼成中の銅粒子の焼結を阻害し、結果として銀のような低抵抗の電極が得られないという課題がある。
- [0008] また銅の酸化を抑える別の手法として、導電性金属粉末に銅を用いた導電性組成物を、窒素等の雰囲気下で焼成するという特殊な工程が挙げられる。
- [0009] しかしながら、上記手法を用いる場合、銅粒子の酸化を完全に抑えるためには上記雰囲気ガスで完全密封した環境が必要となり、工程コストの面で太陽電池素子の量産には不向きである。
- [0010] 銅を太陽電池電極に適用するためのもう一つの課題として、シリコン基板とのオーミックコンタクト性が挙げられる。すなわち、銅からなる電極を高温焼成中に酸化させずに形成できたとしても、銅がシリコン基板と直に接触することで、銅とシリコンの相互拡散が生じ、電極とシリコン基板の界面に銅とシリコンからなる反応物相(Cu<sub>3</sub>Si)が形成されることがある。
- [0011] このCu<sub>3</sub>Siの形成はシリコン基板の界面から数μmにまで及ぶことがあり、Si基板側に亀裂を生じる場合がある。またシリコン基板上に予め形成

されたn型シリコン層を貫通し、太陽電池が持つ半導体性能（pn接合特性）を劣化させる場合がある。また形成したCu<sub>3</sub>Siが銅からなる電極を持ち上げるなどして、シリコン基板との密着性を阻害し、電極の機械的強度低下をもたらす恐れがある。

[0012] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、焼成時における銅の酸化が抑制され、抵抗率の低い電極を形成でき、さらに銅とシリコン基板との反応物相の形成が抑制され良好なオーミックコンタクトを有する銅含有電極を形成できる電極用ペースト組成物、並びに、該電極用ペースト組成物を用いて形成された電極を有する太陽電池素子及び太陽電池を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0013] 本発明者等は上記課題を解決するために鋭意研究した結果、本発明を完成した。すなわち本発明は以下の態様を含む。

[0014] 本発明の第一の態様は、リン-錫含有銅合金粒子と、ガラス粒子と、溶剤と、樹脂と、を含む電極用ペースト組成物である。

[0015] 前記リン-錫含有銅合金粒子は、リン含有率が2質量%以上15質量%以下で、且つ錫含有率が5質量%以上30質量%以下であることが好ましい。

[0016] また前記ガラス粒子は、ガラス軟化点が650℃以下であって、結晶化開始温度が650℃を超えることが好ましい。

[0017] 前記リン-錫含有銅合金粒子は、銀、マンガン及びコバルトからなる群より選ばれる少なくとも1種である金属原子を更に含むことが好ましく、前記リン-錫含有銅合金粒子における前記金属原子の含有率が0.1質量%以上10質量%以下であることがより好ましい。

[0018] 前記電極用ペースト組成物は、銀粒子を更に含むことが好ましく、前記リン-錫含有銅合金粒子及び銀粒子の総含有率を100質量%としたときの前記銀粒子の含有率が0.1質量%以上10質量%以下であることがより好ましい。

[0019] 前記電極用ペースト組成物は、前記リン-錫含有銅合金粒子及び銀粒子の

総含有率が70質量%以上94質量%以下であり、前記ガラス粒子の含有率が0.1質量%以上10質量%以下であり、前記溶剤及び前記樹脂の総含有率が3質量%以上29.9質量%以下であることが好ましい。

[0020] 本発明の第二の態様は、シリコン基板上に付与された前記電極用ペースト組成物を焼成して、前記シリコン基板上に形成された電極を有する太陽電池素子である。

[0021] 前記電極は、Cu-Sn合金相及びSn-P-Oガラス相を含むことが好ましく、前記Sn-P-Oガラス相は、前記Cu-Sn合金相とシリコン基板との間に配置されていることがより好ましい。

[0022] 本発明の第三の態様は、前記太陽電池素子と、前記太陽電池素子の電極上に配置されたタブ線とを有する太陽電池である。

### 発明の効果

[0023] 本発明によれば、焼成時における銅の酸化が抑制され、抵抗率の低い電極を形成でき、さらに銅とシリコン基板との反応物相の形成が抑制され良好なオーミックコンタクトを有する銅含有電極を形成できる電極用ペースト組成物、並びに、該電極用ペースト組成物を用いて形成された電極を有する太陽電池素子及び太陽電池を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0024] [図1]本発明にかかるシリコン系太陽電池素子の一例を示す概略断面図である。

[図2]本発明にかかるシリコン系太陽電池素子の受光面の一例を示す概略平面図である。

[図3]本発明にかかるシリコン系太陽電池素子の裏面の一例を示す概略平面図である。

[図4]本発明にかかるバックコンタクト型太陽電池素子の裏面側電極構造の一例を示す概略平面図である。

[図5]本発明にかかるバックコンタクト型太陽電池素子の図4におけるAA断面構成の一例を示す概略斜視図である。

[図6]本発明にかかるバックコンタクト型太陽電池素子の図4におけるAA断面構成の一例を示す概略斜視図である。

[図7]本発明にかかるバックコンタクト型太陽電池素子の図4におけるAA断面構成の一例を示す概略斜視図である。

### 発明を実施するための最良の形態

[0025] 本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の作用が達成されれば、本用語に含まれる。

また本明細書において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。

さらに本明細書において組成物中の各成分の量について言及する場合、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合には、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

[0026] <電極用ペースト組成物>

本発明の電極用ペースト組成物は、リン-錫含有銅合金粒子の少なくとも1種と、ガラス粒子の少なくとも1種と、溶剤の少なくとも1種と、樹脂の少なくとも1種とを含む。かかる構成であることにより、大気中焼成時における銅の酸化が抑制され、抵抗率の低い電極を形成できる。さらに銅とシリコン基板との反応物相の形成が抑制され、形成される電極とシリコン基板とが良好なオーミックコンタクトを形成できる。

[0027] (リン-錫含有銅合金粒子)

電極ペースト組成物は、リン-錫含有銅合金粒子の少なくとも1種を含む。一般にリンを含む銅合金としては、リン銅ろう（リン濃度：7質量%程度以下）と呼ばれるろう付け材料が知られている。リン銅ろうは、銅と銅との接合剤としても用いられるものであるが、本発明の電極用ペースト組成物にリンを含む銅合金粒子を用いることで、リンの銅酸化物に対する還元性を利用し、耐酸化性に優れ、体積抵抗率の低い電極を形成することができる。さらに電極の低温焼成が可能となり、プロセスコストを削減できるという効果

を得ることができる。

[0028] 本発明におけるリン-錫含有銅合金粒子は、リンに加えて錫をさらに含む銅合金からなる粒子である。銅合金粒子が錫を含むことにより、後述する焼成工程において、抵抗率が低く、密着性に優れる電極を形成することができる。

これは例えば以下のように考えることができる。銅合金粒子がリンと錫を含むことで後述する焼成工程でリン、錫及び銅が互いに反応して、Cu-Sn合金相とSn-P-Oガラス相からなる電極を形成する。ここで前記Cu-Sn合金相は、電極内で緻密なバルク体を形成し、これが導電層として機能することで抵抗率の低い電極を形成できると考えられる。

尚、ここでいう緻密なバルク体とは、塊状のCu-Sn合金相が互いに密に接触し、三次元的に連続している構造を形成していることを意味する。

[0029] また本発明の電極用ペースト組成物を用いてシリコンを含む基板（以下、単に「シリコン基板」ともいう）上に電極を形成する場合、シリコン基板に対する密着性が高い電極を形成することができ、さらに電極とシリコン基板との良好なオーミックコンタクトを達成することができる。

これは例えば以下のように考えることができる。銅合金粒子に含まれるリン、錫及び銅が、焼成工程で互いに反応して、Cu-Sn合金相とSn-P-Oガラス相からなる電極を形成する。上記Cu-Sn合金相が緻密なバルク体であるために、Sn-P-Oガラス相は、Cu-Sn合金相とシリコン基板との間に形成される。これによりCu-Sn合金相のシリコン基板に対する密着性が向上すると考えることができる。またSn-P-Oガラス相が、銅とシリコンとの相互拡散を防止するためのバリア層として機能することで、焼成して形成される電極とシリコン基板との良好なオーミックコンタクトが達成できると考えることができる。すなわち銅を含む電極とシリコンを直に接触して加熱したときに形成される反応相(Cu<sub>3</sub>Si)の形成を抑制し、半導体性能（例えば、pn接合特性）を劣化することなくシリコン基板との密着性を保ちながら、良好なオーミックコンタクトを発現することができる。

ると考えられる。

[0030] このような効果は、シリコンを含む基板上に本発明の電極用ペースト組成物を用いて電極を形成する場合であれば、一般的に発現するものであり、シリコンを含む基板の種類は特に制限されるものではない。シリコンを含む基板としては、例えば太陽電池形成用のシリコン基板、太陽電池以外の半導体デバイスの製造に用いるシリコン基板等を挙げることができる。

[0031] すなわち本発明においては、電極用ペースト組成物中にリン-錫含有銅合金粒子を含むことで、まずリン-錫含有銅合金粒子中のリン原子の銅酸化物に対する還元性を利用し、耐酸化性に優れ、体積抵抗率の低い電極が形成される。次いでリン-錫含有銅合金粒子中の錫との反応により、体積抵抗率を低く保ったままCu-Sn合金相からなる導電層とSn-P-Oガラス相とが形成される。そして例えば、Sn-P-Oガラス相が銅とシリコンの相互拡散を防止するためのバリア層として機能することで、銅を含む電極とシリコン基板との間に反応物相が形成されることを抑制し、銅を含む電極とシリコン基板の間に良好なオーミックコンタクトが形成されるという2つの特徴的な機構を、焼成工程で同時に実現できると考えることができる。

[0032] 本発明におけるリン-錫含有銅合金に含まれるリン含有率は特に制限されない。耐酸化性と低抵抗率の観点から、リン含有率が2質量%以上15質量%以下であることが好ましく、3質量%以上12質量%以下であることがより好ましく、4質量%以上10質量%以下であることがより好ましい。リン-錫含有銅合金に含まれるリン含有率が15質量%以下であることで、より低い抵抗率を達成可能であり、また、リン-錫含有銅合金粒子の生産性に優れる。また2質量%以上であることで、より優れた耐酸化性を達成できる。

[0033] またリン-錫含有銅合金に含まれる錫含有率は特に制限されない。耐酸化性と銅及びリンとの反応性の観点から、5質量%以上30質量%以下であることが好ましく、6質量%以上25質量%以下であることがより好ましく、7質量%以上20質量%以下であることがさらに好ましい。リン-錫含有銅合金粒子に含まれる錫含有量が30質量%以下であることで、十分な体積の

Cu-Sn合金相を形成することができ、電極の体積抵抗率が低下する。また錫を5質量%以上とすることで、銅及びリンとの反応をより均一に生じさせることができる。

[0034] さらにリン-錫含有銅合金に含まれるリン含有率及び錫含有率の組み合わせとしては、耐酸化性、低抵抗性と銅及びリンとの反応性の観点から、リン含有率が2質量%以上15質量%以下であって且つ錫含有率が5質量%以上30質量%以下であることが好ましく、リン含有率が3質量%以上12質量%以下であって且つ錫含有率が6質量%以上25質量%以下であることがより好ましく、リン含有率が4質量%以上10質量%以下であって且つ錫含有率が7質量%以上20質量%以下であることがさらに好ましい。

[0035] 本発明におけるリン-錫含有銅合金は、リン及び錫に加えて、銀、マンガ及びコバルトからなる群より選ばれる少なくとも1種である他の金属原子をさらに含む銅合金であることもまた好ましい。他の金属原子をさらに含むことで、より低抵抗な電極を形成することができる。

リン、錫及び他の金属原子を含む銅合金における他の金属原子の含有率は、他の金属原子の種類や目的等に応じて適宜選択できる。例えば、0.05~20質量%とすることができ、0.1~15質量%であることが好ましく、1~10質量%であることがより好ましい。他の金属原子の含有率が0.05質量%以上であることで合金粒子の融点をさらに低下させることができ、焼成工程における合金粒子の焼結反応が進む。また他の金属原子の含有率が20質量%以下であることで、耐酸化性が向上し、低抵抗の電極が形成される。

[0036] 前記リン-錫含有銅合金粒子は、リンと錫とを含む銅合金であるが、他の原子をさらに含んでもよい。他の原子としては、例えば、Sb、Si、K、Na、Li、Ba、Sr、Ca、Mg、Be、Zn、Pb、Cd、Tl、V、Al、Zr、W、Mo、Ti、Ni、及びAu等を挙げることができる。

また前記リン-錫含有銅合金粒子に含まれる他の原子の含有率は、例えば

、前記リンー錫含有銅合金粒子中に3質量%以下とすることができ、耐酸化性と低抵抗率の観点から、1質量%以下であることが好ましい。

[0037] また本発明において、前記リンー錫含有銅合金粒子は、1種単独でも又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0038] 前記リンー錫含有銅合金粒子の粒子径としては特に制限はないが、積算した重量が50%の場合における粒子径（以下、「D50%」と略記することがある）として、0.4 $\mu$ m~10 $\mu$ mであることが好ましく、1 $\mu$ m~7 $\mu$ mであることがより好ましい。0.4 $\mu$ m以上とすることで耐酸化性がより効果的に向上する。また10 $\mu$ m以下であることで電極中におけるリンー錫含有銅合金粒子同士の接触面積が大きくなり、抵抗率がより効果的に低下する。尚、リンー錫含有銅合金粒子の粒子径（D50%）は、マイクロトラック粒度分布測定装置（日機装社製、MT3300型）によって測定される。

また前記リンー錫含有銅合金粒子の形状としては特に制限はなく、略球状、扁平状、ブロック状、板状、及び鱗片状等のいずれであってもよいが、耐酸化性と低抵抗率の観点から、略球状、扁平状、または板状であることが好ましい。

[0039] 電極用ペースト組成物におけるリンー錫含有銅合金粒子の含有率は特に制限されないが、耐酸化性、電極の低抵抗率化の観点から、電極用ペースト組成物中に70質量%以上94質量%以下であることが好ましく、74質量%以上88質量%以下であることがより好ましい。

[0040] リンー錫含有銅合金は、通常用いられる方法で製造することができる。また、リンー錫含有銅合金粒子は、所望のリン含有率及び錫含有率となるように調製したリンー錫含有銅合金を用いて、金属粉末を調製する通常の方法を用いて調製することができる。例えば、水アトマイズ法を用いて定法により製造することができる。尚、水アトマイズ法の詳細については金属便覧（丸善（株）出版事業部）等の記載を参照することができる。

具体的には、リンー錫含有銅合金を溶解し、これをノズル噴霧によって粉

末化した後、得られた粉末を乾燥、分級することで、所望のリンー錫含有銅合金粒子を製造することができる。また、分級条件を適宜選択することで所望の粒子径を有するリンー錫含有銅合金粒子を製造することができる

[0041] (ガラス粒子)

本発明の電極用ペースト組成物は、ガラス粒子の少なくとも1種を含む。電極用ペースト組成物がガラス粒子を含むことにより、焼成時に電極部と基板との密着性が向上する。また、特に太陽電池受光面側の電極形成において、焼成時にいわゆるファイアスルーによって反射防止膜である窒化ケイ素膜が取り除かれ、電極とシリコン基板とのオーミックコンタクトが形成される。

[0042] 前記ガラス粒子は、基板との密着性と電極の低抵抗率化の観点から、ガラス軟化点が650°C以下であって、結晶化開始温度が650°Cを超えるガラスを含むガラス粒子であることが好ましい。

尚、前記ガラス軟化点は、熱機械分析装置(TMA)を用いて通常の方法によって測定され、また前記結晶化開始温度は、示差熱-熱重量分析装置(TG-DTA)を用いて通常の方法によって測定される。

[0043] 本発明の電極用ペースト組成物を太陽電池受光面側の電極として使用する場合は、前記ガラス粒子は、電極形成温度で軟化・熔融し、接触した窒化ケイ素膜を酸化し、酸化された二酸化ケイ素を取り込むことで、反射防止膜を除去可能なものであれば、当該技術分野において通常用いられるガラス粒子を特に制限なく用いることができる。

[0044] 一般に電極用ペースト組成物に含まれるガラス粒子は、二酸化ケイ素を効率よく取り込み可能であることから鉛を含むガラスから構成される。このような鉛を含むガラスとしては、例えば、特許第03050064号公報等に記載のものを挙げることができ、本発明においてもこれらを好適に使用することができる。

また本発明においては、環境に対する影響を考慮すると、鉛を実質的に含まない鉛フリーガラスを用いることが好ましい。鉛フリーガラスとしては、

例えば、特開2006-313744号公報の段落番号0024~0025に記載の鉛フリーガラスや、特開2009-188281号公報等に記載の鉛フリーガラスを挙げることができ、これらの鉛フリーガラスから適宜選択して本発明に適用することもまた好ましい。

[0045] また、本発明の電極用ペースト組成物を太陽電池受光面側の電極以外、例えば裏面取出し電極、バックコンタクト型太陽電池素子におけるスルーホール電極及び裏面電極として用いる場合には、ガラス軟化点が650°C以下であって、結晶化開始温度が650°Cを超えるガラスを含むガラス粒子であれば、上記鉛のようなファイアースルーに必要な成分を含むことなく用いることができる。

[0046] 本発明の電極用ペースト組成物に用いられるガラス粒子を構成するガラス成分としては、二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ )、酸化リン ( $\text{P}_2\text{O}_5$ )、酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、酸化ホウ素 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ )、酸化バナジウム ( $\text{V}_2\text{O}_5$ )、酸化カリウム ( $\text{K}_2\text{O}$ )、酸化ビスマス ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )、酸化ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{O}$ )、酸化リチウム ( $\text{Li}_2\text{O}$ )、酸化バリウム ( $\text{BaO}$ )、酸化ストロンチウム ( $\text{SrO}$ )、酸化カルシウム ( $\text{CaO}$ )、酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ )、酸化ベリリウム ( $\text{BeO}$ )、酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ )、酸化鉛 ( $\text{PbO}$ )、酸化カドミウム ( $\text{CdO}$ )、酸化スズ ( $\text{SnO}$ )、酸化ジルコニウム ( $\text{ZrO}_2$ )、酸化タングステン ( $\text{WO}_3$ )、酸化モリブデン ( $\text{MoO}_3$ )、酸化ランタン ( $\text{La}_2\text{O}_3$ )、酸化ニオブ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )、酸化タンタル ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )、酸化イットリウム ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ )、酸化ゲルマニウム ( $\text{GeO}_2$ )、酸化テルル ( $\text{TeO}_2$ )、酸化ルテチウム ( $\text{Lu}_2\text{O}_3$ )、酸化アンチモン ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ )、酸化銅 ( $\text{CuO}$ )、酸化鉄 ( $\text{FeO}$ )、酸化銀 ( $\text{AgO}$ ) 及び酸化マンガン ( $\text{MnO}$ ) が挙げられる。

[0047] 中でもガラス成分として、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、及び $\text{PbO}$ からなる群より選択される少なくとも1種を用いることが好ましく、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 及び $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる群より選択される少なくとも1種を用いることがより好ましい。こ

のようなガラス粒子の場合には、軟化点がより効果的に低下する。さらにリン-錫含有銅合金粒子及び必要に応じて含まれる銀粒子との濡れ性が向上するため、焼成過程での前記粒子間の焼結が進み、より抵抗率の低い電極を形成することができる。

[0048] 他方、低接触抵抗率の観点からは、五酸化ニリンを含むガラス粒子（リン酸ガラス、 $P_2O_5$ 系ガラス粒子）であることが好ましく、五酸化ニリンに加えて五酸化ニバナジウムを更に含むガラス粒子（ $P_2O_5-V_2O_5$ 系ガラス粒子）であることがより好ましい。五酸化ニバナジウムを更に含むことで、耐酸化性がより向上し、電極の抵抗率がより低下する。これは、例えば、五酸化ニバナジウムを更に含むことでガラスの軟化点が低下することに起因すると考えることができる。五酸化ニリン-五酸化ニバナジウム系ガラス粒子（ $P_2O_5-V_2O_5$ 系ガラス粒子）を用いる場合、五酸化ニバナジウムの含有率としては、ガラスの全質量中に1質量%以上であることが好ましく、1質量%~70質量%であることがより好ましい。

[0049] 本発明におけるガラス粒子の粒子径としては特に制限はないが、積算した重量が50%である場合における粒子径（D50%）が、 $0.5\mu m$ 以上 $10\mu m$ 以下であることが好ましく、 $0.8\mu m$ 以上 $8\mu m$ 以下であることがより好ましく、 $1\mu m$ 以上 $5\mu m$ 以下であることがさらに好ましい。

$0.5\mu m$ 以上とすることで電極用ペースト組成物作製時の作業性が向上する。また $10\mu m$ 以下であることで、電極用ペースト組成物中に均一に分散し、焼成工程で効率よくファイアスルーを生じることができ、さらにシリコン基板との密着性も向上する。尚、ガラス粒子の粒子径（D50%）は、マイクロトラック粒度分布測定装置（日機装社製、MT3300型）によって測定される。

また前記ガラス粒子の形状としては特に制限はなく、略球状、扁平状、ブロック状、板状、及び鱗片状等のいずれであってもよいが、耐酸化性と低抵抗率の観点から、略球状、扁平状、または板状であることが好ましい。

[0050] 前記ガラス粒子の含有率としては電極用ペースト組成物の全質量中に0.

1質量%～10質量%であることが好ましく、0.5質量%～8質量%であることがより好ましく、1質量%～8質量%であることがさらに好ましい。かかる範囲の含有率でガラス粒子を含むことで、より効果的に耐酸化性、電極の低抵抗率化、及び低接触抵抗化が達成され、また前記リン-錫含有銅合金粒子に含まれるリン、錫及び銅の反応を促進させることができる。

[0051] (溶剤及び樹脂)

本発明の電極用ペースト組成物は、溶剤の少なくとも1種と樹脂の少なくとも1種とを含む。これにより本発明の電極用ペースト組成物の液物性（例えば、粘度、表面張力等）を、シリコン基板等に付与する際の付与方法に応じて必要とされる液物性に調整することができる。

[0052] 前記溶剤としては特に制限はない。例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエンなどの炭化水素系溶剤；ジクロロエチレン、ジクロロエタン、ジクロロベンゼンなどの塩素化炭化水素系溶剤；テトラヒドロフラン、フラン、テトラヒドロピラン、ピラン、ジオキサン、1,3-ジオキソラン、トリオキサンなどの環状エーテル系溶剤；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド系溶剤；ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤；エタノール、2-プロパノール、1-ブタノール、ジアセトンアルコールなどのアルコール系化合物；2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノアセテート、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノプロピオレート、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノブチレート、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート、2,2,4-トリエチル-1,3-ペンタンジオールモノアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどの多価アルコールのエステル系溶剤；ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどの多価アルコールのエーテル系溶剤； $\alpha$ -テ

ルピネン、 $\alpha$ -テルピネオール、ミルセン、アロオシメン、リモネン、ジペンテン、 $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネン、ターピネオール、カルボン、オシメン、フェランドレンなどのテルペン系溶剤、及びこれらの混合物が挙げられる。

[0053] 本発明における前記溶剤としては、電極用ペースト組成物をシリコン基板に形成する際の塗布性、印刷性の観点から、多価アルコールのエステル系溶剤、テルペン系溶剤、及び多価アルコールのエーテル系溶剤から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、多価アルコールのエステル系溶剤及びテルペン系溶剤から選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。

また本発明において前記溶剤は1種単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0054] また前記樹脂としては焼成によって熱分解されうる樹脂であれば、当該技術分野において通常用いられる樹脂を特に制限なく用いることができる。具体的には例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ニトロセルロースなどのセルロース系樹脂；ポリビニルアルコール類；ポリビニルピロリドン類；アクリル樹脂；酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体；ポリビニルブチラール等のブチラール樹脂；フェノール変性アルキド樹脂、ひまし油脂肪酸変性アルキド樹脂のようなアルキド樹脂；エポキシ樹脂；フェノール樹脂；ロジンエステル樹脂等を挙げることができる。

[0055] 本発明における前記樹脂としては、焼成時における消失性の観点から、セルロース系樹脂、及びアクリル樹脂から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

また本発明において前記樹脂は1種単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0056] また本発明における前記樹脂の重量平均分子量は特に制限されない。中でも重量平均分子量は5000以上500000以上が好ましく、10000以上300000以下であることがより好ましい。前記樹脂の重量平均分子量が5000以上であると、電極用ペースト組成物の粘度が増加することを

抑制できる。これは例えばリンー錫含有銅合金粒子に吸着させたときの立体的な反発作用が不足し、粒子同士が凝集してしまうためと考えることができる。一方、樹脂の重量平均分子量が500000以下であると、樹脂同士が溶剤中で凝集することが抑制され、電極用ペースト組成物の粘度が増加することを抑制できる。

またこれに加え樹脂の重量平均分子量が500000以下であると、樹脂の燃焼温度が高くなることが抑制され、電極用ペースト組成物を焼成する際に樹脂が完全に燃焼されず異物として残存することが抑制され、電極をより低抵抗に構成することができる。

[0057] 本発明の電極用ペースト組成物において、前記溶剤と前記樹脂の含有率は、所望の液物性と使用する溶剤及び樹脂の種類に応じて適宜選択することができる。例えば、溶剤と樹脂の総含有率が、電極用ペースト組成物の全質量中に3質量%以上29.9質量%以下であることが好ましく、5質量%以上25質量%以下であることがより好ましく、7質量%以上20質量%以下であることがさらに好ましい。

溶剤と樹脂の総含有率が前記範囲内であることにより、電極用ペースト組成物をシリコン基板に付与する際の付与適性が良好になり、所望の幅及び高さを有する電極をより容易に形成することができる。

[0058] さらに本発明の電極用ペースト組成物においては、耐酸化性と電極の低抵抗率の観点から、リンー錫含有銅合金粒子の含有率が70質量%以上94質量%以下であり、ガラス粒子の含有率が0.1質量%以上10質量%以下であり、溶剤及び樹脂の総含有率が3質量%以上29.9質量%以下であることが好ましく、リンー錫含有銅合金粒子の含有率が74質量%以上88質量%以下であり、ガラス粒子の含有率が0.5質量%以上8質量%以下であり、溶剤及び樹脂の総含有率が7質量%以上20質量%以下であることがより好ましく、リンー錫含有銅合金粒子の含有率が74質量%以上88質量%以下であり、ガラス粒子の含有率が1質量%以上8質量%以下であり、溶剤及び樹脂の総含有率が7質量%以上20質量%以下であることがさらに好まし

い。

[0059] (銀粒子)

本発明の電極用ペースト組成物は、銀粒子を更に含むことが好ましい。銀粒子を含むことで耐酸化性がより向上し、電極としての抵抗率がより低下する。また、前記リン-錫含有銅合金粒子の反応によって生成したSn-P-Oガラス相の中にAg粒子が析出することで、電極層の中のCu-Sn合金相とシリコン基板間のオーミックコンタクト性がより向上する。さらに太陽電池モジュールとした場合のはんだ接続性が向上するという効果も得られる。

[0060] 前記銀粒子を構成する銀は、不可避免的に混入する他の原子を含んでいてもよい。不可避免的に混入する他の原子としては、例えば、Sb、Si、K、Na、Li、Ba、Sr、Ca、Mg、Be、Zn、Pb、Cd、Tl、V、Sn、Al、Zr、W、Mo、Ti、Co、Ni、及びAu等を挙げることができる。

また前記銀粒子に含まれる他の原子の含有率は、例えば銀粒子中に3質量%以下とすることができ、融点及び電極の低抵抗率化の観点から、1質量%以下であることが好ましい。

[0061] 本発明における銀粒子の粒子径としては特に制限はないが、積算した重量が50%である場合における粒子径(D50%)が、0.4 $\mu$ m以上10 $\mu$ m以下であることが好ましく、1 $\mu$ m以上7 $\mu$ m以下であることがより好ましい。0.4 $\mu$ m以上とすることでより効果的に耐酸化性が向上する。また10 $\mu$ m以下であることで電極中における銀粒子とリン-錫含有銅合金粒子との接触面積が大きくなり、抵抗率がより効果的に低下する。

尚、銀粒子の粒子径(D50%)は、マイクロトラック粒度分布測定装置(日機装社製、MT3300型)によって測定される。

また前記銀粒子の形状としては特に制限はなく、略球状、扁平状、ブロック状、板状、及び鱗片状等のいずれであってもよいが、耐酸化性と低抵抗率の観点から、略球状、扁平状、または板状であることが好ましい。

[0062] また本発明の電極用ペースト組成物が銀粒子を含む場合、銀粒子の含有率としては、前記リンー錫含有銅合金粒子と前記錫含有粒子及び前記銀粒子の総含有率を100質量%としたときの銀粒子の含有率が0.1質量%以上10質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以上8質量%以下であることがより好ましい。

[0063] また本発明の電極用ペースト組成物においては、耐酸化性、電極の低抵抗率化、シリコン基板への塗布性の観点から、電極用ペースト組成物は、リンー錫含有銅合金粒子及び銀粒子の総含有率が70質量%以上94質量%以下であることが好ましく、74質量%以上88質量%以下であることがより好ましい。リンー錫含有銅合金粒子及び銀粒子の総含有率が70質量%以上であることで、電極用ペースト組成物を付与する際に好適な粘度を容易に達成することができる。またリンー錫含有銅合金粒子及び銀粒子の総含有率が94質量%以下であることで、電極用ペースト組成物を付与する際のかすれの発生をより効果的に抑制することができる。

[0064] さらに本発明の電極用ペースト組成物が銀粒子を更に含む場合においては、耐酸化性と電極の低抵抗率の観点から、リンー錫含有銅合金粒子及び銀粒子の総含有率が70質量%以上94質量%以下であり、ガラス粒子の含有率が0.1質量%以上10質量%以下であり、溶剤及び樹脂の総含有率が3質量%以上29.9質量%以下であることが好ましく、リンー錫含有銅合金粒子及び銀粒子の総含有率が74質量%以上88質量%以下であり、ガラス粒子の含有率が0.5質量%以上8質量%以下であり、溶剤及び樹脂の総含有率が7質量%以上20質量%以下であることがより好ましく、リンー錫含有銅合金粒子及び銀粒子の総含有率が74質量%以上88質量%以下であって、ガラス粒子の含有率が1質量%以上8質量%以下であって、溶剤及び樹脂の総含有率が7質量%以上20質量%以下であることがさらに好ましい。

[0065] (フラックス)

電極用ペースト組成物は、フラックスの少なくとも1種をさらに含むことができる。フラックスを含むことでリンー錫含有銅合金粒子の表面に形成さ

れた酸化膜を除去し、焼成中のリンー錫含有銅合金粒子の還元反応を促進させることができる。また焼成中の錫含有粒子の溶融も進むためリンー錫含有銅合金粒子との反応が進み、結果として耐酸化性がより向上し、形成される電極の抵抗率がより低下する。さらに電極材とシリコン基板の密着性が向上するという効果も得られる。

[0066] 本発明におけるフラックスとしては、リンー錫含有銅合金粒子の表面に形成された酸化膜を除去可能で、錫含有粒子の溶融を促進するものであれば特に制限はない。具体的には例えば、脂肪酸、ホウ酸化合物、フッ化化合物、及びホウフッ化化合物等を好ましいフラックスとして挙げるができる。

[0067] フラックスとしてより具体的には、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ソルビン酸、ステアロール酸、プロピオン酸、酸化ホウ素、ホウ酸カリウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸リチウム、ホウフッ化カリウム、ホウフッ化ナトリウム、ホウフッ化リチウム、酸性フッ化カリウム、酸性フッ化ナトリウム、酸性フッ化リチウム、フッ化カリウム、フッ化ナトリウム、フッ化リチウム等が挙げられる。

中でも、電極材焼成時の耐熱性（フラックスが焼成の低温時に揮発しない特性）及びリンー錫含有銅合金粒子の耐酸化性補完の観点から、ホウ酸カリウム及びホウフッ化カリウムが特に好ましいフラックスとして挙げられる。

本発明においてこれらのフラックスは、それぞれ1種単独で使用してもよく、2種類以上を組み合わせ使用することもできる。

[0068] 本発明の電極用ペースト組成物がフラックスを含む場合におけるフラックスの含有率としては、リンー錫含有銅合金粒子の耐酸化性を効果的に発現させ、錫含有粒子の溶融を促進させる観点及び電極材の焼成完了時にフラックスが除去された部分の空隙率低減の観点から、電極用ペースト組成物の全質量中に、0.1質量%～5質量%であることが好ましく、0.3質量%～4質量%であることがより好ましく、0.5質量%～3.5質量%であることがさらに好ましく、0.7～3質量%であることが特に好ましく、1質量%～2.5質量%であることが極めて好ましい。

## [0069] (その他の成分)

本発明の電極用ペースト組成物は、上述した成分に加え、必要に応じて、当該技術分野で通常用いられるその他の成分をさらに含むことができる。その他の成分としては、例えば、可塑剤、分散剤、界面活性剤、無機結合剤、金属酸化物、セラミック、有機金属化合物等を挙げることができる。

[0070] 本発明の電極用ペースト組成物の製造方法としては特に制限はない。前記リンー錫含有銅合金粒子、前記錫含有粒子、ガラス粒子、溶剤、樹脂、及び必要に応じて含まれる銀粒子等を、通常用いられる分散・混合方法を用いて、分散・混合することで製造することができる。

分散・混合方法は特に制限されず、通常用いられる分散・混合方法から適宜選択して適用することができる。

[0071] 前記電極用ペースト組成物は、組成物付与性の観点から、リンー錫含有銅合金粒子、ガラス粒子、溶剤及び樹脂を含み、25℃における粘度が20 Pa・s～1000 Pa・sの範囲であることが好ましく、前記粘度が、25 Pa・s～800 Pa・sの範囲であることがより好ましく、30 Pa・s～600 Pa・sの範囲であることがさらに好ましい。

尚、電極用ペースト組成物の粘度は、ブルックフィールドHBT粘度計を用いて25℃で測定される。

[0072] また前記電極用ペースト組成物は、リンー錫含有銅合金粒子、ガラス粒子、溶剤及び樹脂を含み、固形分濃度が70質量%～98質量%の範囲であることが好ましく、前記固形分濃度が75質量%～96質量%の範囲であることがより好ましく、80質量%～95質量%の範囲であることがさらに好ましい。

尚、電極用ペースト組成物の固形分濃度は、電極用ペースト組成物を構成する成分から揮発性成分を除いた残分を意味する。具体的には電極用ペースト組成物を25℃、1気圧の環境下に10時間放置して揮発性成分を除去した後の残分を基準にして測定される。

[0073] <電極用ペースト組成物を用いた電極の製造方法>

本発明の電極用ペースト組成物を用いて電極を製造する方法としては、前記電極用ペースト組成物を、電極を形成する領域に付与し、乾燥後に、焼成することで所望の領域に電極を形成することができる。前記電極用ペースト組成物を用いることで、酸素の存在下（例えば、大気中）で焼成処理を行っても、抵抗率の低い電極を形成することができる。

[0074] 具体的には例えば、前記電極用ペースト組成物を用いて太陽電池用電極を形成する場合、電極用ペースト組成物はシリコン基板上に所望の形状となるように付与され、乾燥後に、焼成されることで、抵抗率の低い太陽電池電極を所望の形状に形成することができる。また前記電極用ペースト組成物を用いることで、酸素の存在下（例えば、大気中）で焼成処理を行っても、抵抗率の低い電極を形成することができる。さらにシリコン基板上に形成された電極は、シリコン基板との密着性に優れ、良好なオーミックコンタクトを達成することができる。

[0075] 電極用ペースト組成物を付与する方法としては、例えば、スクリーン印刷、インクジェット法、ディスペンサー法等を挙げることができるが、生産性の観点から、スクリーン印刷による塗布であることが好ましい。

[0076] 本発明の電極用ペースト組成物をスクリーン印刷によって塗布する場合、電極用ペースト組成物は、 $20 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲の粘度を有することが好ましい。尚、電極用ペースト組成物の粘度は、ブルックフィールドHBT粘度計を用いて $25^\circ\text{C}$ で測定される。

[0077] 前記電極用ペースト組成物の付与量は、形成する電極の大きさに応じて適宜選択することができる。例えば、電極用ペースト組成物付与量として $2 \text{ g} / \text{m}^2 \sim 10 \text{ g} / \text{m}^2$ とすることができ、 $4 \text{ g} / \text{m}^2 \sim 8 \text{ g} / \text{m}^2$ であることが好ましい。

[0078] また本発明の電極用ペースト組成物を用いて電極を形成する際の熱処理条件（焼成条件）としては、当該技術分野で通常用いられる熱処理条件を適用することができる。

一般に、熱処理温度（焼成温度）としては $800^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ であるが、

本発明の電極用ペースト組成物を用いる場合には、より低温での熱処理条件を適用することができ、例えば、 $450^{\circ}\text{C}$ ～ $850^{\circ}\text{C}$ の熱処理温度で良好な特性を有する電極を形成することができる。

また熱処理時間は、熱処理温度等に応じて適宜選択することができ、例えば、1秒～20秒とすることができる。

[0079] 熱処理装置としては、上記温度に加熱できるものであれば適宜採用することができ、例えば、赤外線加熱炉、トンネル炉、などを挙げることができる。赤外線加熱炉は、電気エネルギーを電磁波の形で加熱材料に直接投入し、熱エネルギーに変換されるため高効率であり、また短時間での急速加熱が可能である。更に、燃焼による生成物がなく、また非接触加熱であるため、生成する電極の汚染を抑えることが可能である。トンネル炉は、試料を自動で連続的に入り口から出口へ搬送し、焼成するため、炉体の区分けと搬送スピードの制御により、均一に焼成することが可能である。太陽電池素子の発電性能の観点からは、トンネル炉により熱処理することが好適である。

[0080] 前記電極の体積抵抗率は特に制限されない。太陽電池素子の発電性能の観点から、 $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましく、 $8 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることがより好ましく、 $6 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることがさらに好ましい。

尚、電極の体積抵抗率は、以下のようにして測定される。

本発明の電極用ペースト組成物を所望の基板上に塗布し、これを所定の条件で焼成することで焼成物を得る。次いで、得られた焼成物について、4探針4端子法を用いた抵抗率計（例えば、三菱化学（株）製 Lorestar EP MCP-T360型抵抗率計）によって体積抵抗率を測定する。

[0081] <太陽電池素子及びその製造方法>

本発明の太陽電池素子は、シリコン基板上に付与された前記電極用ペースト組成物を、焼成して形成された電極を有する。これにより、良好な特性を有する太陽電池素子が得られ、該太陽電池素子の生産性に優れる。

尚、本明細書において太陽電池素子とは、pn接合が形成されたシリコン

基板と、シリコン基板上に形成された電極とを有するものを意味する。また太陽電池とは、太陽電池素子の電極上にタブ線が設けられ、必要に応じて複数の太陽電池素子がタブ線を介して接続されて構成され、封止樹脂等で封止された状態のものを意味する。

[0082] 以下、本発明の太陽電池素子の具体例を、図面を参照しながら説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

代表的な太陽電池素子の一例を示す断面図、受光面及び裏面の概要を図1、図2及び図3に示す。

図1に概略を示すように、通常、太陽電池素子の半導体基板1には、単結晶または多結晶シリコンなどが使用される。この半導体基板1には、ホウ素などが含有され、p型半導体を構成している。受光面側は太陽光の反射を抑制するために、NaOHとIPA（イソプロピルアルコール）からなるエッチング溶液により凹凸（テクスチャともいう、図示せず）が形成されている。その受光面側にはリンなどがドーピングされ、n<sup>+</sup>型拡散層2がサブマイクロンオーダーの厚さで設けられているとともに、p型バルク部分との境界にpn接合部が形成されている。さらに受光面側には、n<sup>+</sup>型拡散層2上に窒化ケイ素などの反射防止膜3が、PECVDなどによって膜厚90nm前後で設けられている。

[0083] 次に、図2に概略を示す受光面側に設けられた受光面電極4と、図3に概略を示す裏面に形成される集電用電極5及び出力取出し電極6の形成方法について説明する。

受光面電極4と裏面出力取出し電極6は、本発明の前記電極用ペースト組成物から形成される。また裏面集電用電極5はガラス粉末を含むアルミニウム電極ペースト組成物から形成されている。受光面電極4と、裏面集電用電極5及び裏面出力取出し電極6を形成する第一の方法として、前記ペースト組成物をスクリーン印刷等にて所望のパターンに塗布した後、乾燥後に、大気中450℃～850℃程度で同時に焼成して形成することが挙げられる。本発明においては前記電極用ペースト組成物を用いることで、比較的低温で

焼成しても、抵抗率及び接触抵抗率に優れる電極を形成することができる。

[0084] その際に、受光面側では、受光面電極 4 を形成する前記電極用ペースト組成物に含まれるガラス粒子と、反射防止層 3 とが反応（ファイアスルー）して、受光面電極 4 と n<sup>+</sup>型拡散層 2 が電氣的に接続（オーミックコンタクト）される。

本発明においては、前記電極用ペースト組成物を用いて受光面電極 4 が形成されることで、導電性金属として銅を含みながら、銅の酸化が抑制され、低抵抗率の受光面電極 4 が、良好な生産性で形成される。

さらに本発明においては形成される電極が Cu-Sn 合金相と Sn-P-O ガラス相とを含んで構成されることが好ましく、Sn-P-O ガラス相が Cu-Sn 合金相とシリコン基板との間に配置される（不図示）より好ましい。これにより銅とシリコン基板との反応が抑制され、低抵抗で密着性に優れる電極を形成することができる。

[0085] また、裏面側では、焼成の際に裏面集電用電極 5 を形成するアルミニウム電極ペースト組成物中のアルミニウムが p 型シリコン基板 1 の裏面に拡散して、p<sup>+</sup>型拡散層 7 を形成することによって、p 型シリコン基板 1 と裏面集電用電極 5、裏面出力取出し電極 6 との間にオーミックコンタクトを得ることができる。

[0086] 受光面電極 4 と、裏面集電用電極 5 及び裏面出力取出し電極 6 を形成する第二の方法として、裏面集電用電極 5 を形成するアルミニウム電極ペースト組成物を先に印刷し、乾燥後に大気中 750℃～850℃程度で焼成して裏面集電用電極 5 を形成した後に、本発明の電極用ペースト組成物を受光面側及び裏面側に印刷し、乾燥後に大気中 450℃～650℃程度で焼成して、受光面電極 4 と裏面出力取出し電極 6 を形成する方法が挙げられる。

[0087] この方法は、例えば以下の場合に有効である。すなわち、裏面集電用電極 5 を形成するアルミニウム電極ペーストを焼成する際に、650℃以下の焼成温度では、アルミニウムペーストの組成によっては、アルミニウム粒子の焼結及び p 型シリコン基板 1 へのアルミニウム拡散量が不足して、p<sup>+</sup>型拡散

層を十分に形成できない場合がある。この状態では裏面におけるp型シリコン基板1と裏面集電用電極5、裏面出力取出し電極6との間にオーミックコンタクトが十分に形成できなくなり、太陽電池素子としての発電性能が低下する場合がある。そこで、アルミニウム電極ペースト組成物に最適な焼成温度（例えば750℃～850℃）で裏面集電用電極5を形成した後、本発明の電極用ペースト組成物を印刷し、乾燥後に比較的低温（450℃～650℃）で焼成して、受光面電極4と裏面出力取出し電極6を形成することが好ましい。

[0088] また本発明の別の態様であるいわゆるバックコンタクト型太陽電池素子に共通する裏面側電極構造の概略平面図を図4に、それぞれ別の態様のバックコンタクト型太陽電池素子である太陽電池素子の概略構造を示す斜視図を図5、図6及び図7にそれぞれ示す。尚、図5、図6及び図7は、それぞれ図4におけるAA断面における斜視図である。

[0089] 図5の斜視図に示す構造を有する太陽電池素子は、p型シリコン基板1には、レーザードリルまたはエッチング等によって、受光面側及び裏面側の両面を貫通したスルーホールが形成されている。また受光面側には光入射効率を向上させるテクスチャー（図示せず）が形成されている。さらに受光面側にはn型化拡散処理によるn<sup>+</sup>型拡散層2と、n<sup>+</sup>型拡散層2上に反射防止膜（図示せず）が形成されている。これらは従来の結晶Si型太陽電池素子と同一の工程により製造される。

[0090] 次に、先に形成されたスルーホール内部に、本発明の電極用ペースト組成物が印刷法やインクジェット法により充填され、さらに受光面側には同じく本発明の電極用ペースト組成物がグリッド状に印刷され、スルーホール電極9及び受光面集電用電極8を形成する組成物層が形成される。

ここで、充填用と印刷用に用いるペーストでは、粘度を始めとして、それぞれのプロセスに最適な組成のペーストを使用するのが望ましいが、同じ組成のペーストで充填、印刷を一括で行ってもよい。

[0091] 一方、裏面側には、キャリア再結合を防止するためのn<sup>+</sup>型拡散層2及びp

+型拡散層 7 が形成される。ここで p<sup>+</sup>型拡散層 7 を形成する不純物元素として、ボロン (B) やアルミニウム (Al) が用いられる。この p<sup>+</sup>型拡散層 7 は、例えば B を拡散源とした熱拡散処理が、前記反射防止膜形成前の太陽電池素子製造工程において実施されることで形成されていてもよく、あるいは、Al を用いる場合には、前記印刷工程において、反対面側にアルミニウムペーストを印刷、焼成することで形成されていてもよい。

[0092] 裏面側には図 4 の平面図で示すように、本発明の電極用ペースト組成物をそれぞれ n<sup>+</sup>型拡散層 2 上及び p<sup>+</sup>型拡散層 7 上にストライプ状に印刷することによって、裏面電極 10 及び 11 が形成される。ここで、p<sup>+</sup>型拡散層 7 をアルミニウムペーストを用いて形成する場合は、n<sup>+</sup>型拡散層 2 側についてのみ本発明の電極用ペースト組成物を用い、裏面電極を形成すればよい。

[0093] その後乾燥して大気中 450°C~850°C 程度で焼成して、受光面集電用電極 8 とスルーホール電極 9、及び裏面電極 10、11 が形成される。また先述したように、裏面電極の一方にアルミニウム電極を用いる場合は、アルミニウムの焼結性と裏面電極と p<sup>+</sup>型拡散層 7 とのオーミックコンタクト性の観点から、先にアルミニウムペーストを印刷、焼成するによって裏面電極の一方を形成し、その後、本発明の電極用ペースト組成物を印刷、充填し、焼成することで受光面集電用電極 8 とスルーホール電極 9、及び裏面電極の他方を形成しても良い。

[0094] また図 6 の斜視図に示す構造を有する太陽電池素子は、受光面集電用電極を形成しないこと以外は、図 5 の斜視図に示す構造を有する太陽電池素子と同様にして製造することができる。すなわち図 6 の斜視図に示す構造を有する太陽電池素子において、本発明の電極用ペースト組成物は、スルーホール電極 9 と裏面電極 10、11 に用いることができる。

[0095] また、図 7 の斜視図に示す構造を有する太陽電池素子は、ベースとなる基板に n 型シリコン基板 12 を用いたことと、スルーホールを形成しないこと以外は、図 5 の斜視図に示す構造を有する太陽電池素子と同様にして製造することができる。すなわち図 7 の斜視図に示す構造を有する太陽電池素子に

において、本発明の電極用ペースト組成物は、裏面電極 10、11 に用いることができる。

[0096] なお、本発明の電極用ペースト組成物は、上記したような太陽電池電極の用途に限定されるものではなく、例えば、プラズマディスプレイの電極配線及びシールド配線、セラミックコンデンサ、アンテナ回路、各種センサー回路、半導体デバイスの放熱材料等の用途にも好適に使用することができる。

これらの中でも特にシリコンを含む基板上に電極を形成する場合に好適に用いることができる。

[0097] <太陽電池>

本発明の太陽電池は、前記太陽電池素子の少なくとも1つを含み、太陽電池素子の電極上にタブ線が配置されて構成される。太陽電池はさらに必要に応じて、タブ線を介して複数の太陽電池素子が連結され、さらに封止材で封止されて構成されていてもよい。

前記タブ線及び封止材としては特に制限されず、当業界で通常用いられているものから適宜選択することができる。

[0098] 日本出願 2011-090519 号の開示はその全体を本明細書に援用する。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書に参照により取り込まれる。

## 実施例

[0099] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない、尚、特に断りのない限り、「部」及び「%」は質量基準である。またリン-錫含有銅合金粒子の組成の表記方法として、例えば Cu-A X-B Y-C Z の場合は、銅合金の中に、元素 X が A 質量%、元素 Y が B 質量%、元素 Z が C 質量%含まれていることを示す。

[0100] <実施例 1 >

(a) 電極用ペースト組成物の調製

6質量%のリンと10質量%の錫を含むリン-錫含有銅合金を調製し、これを溶解して水アトマイズ法により粉末化した後、乾燥、分級した。分級した粉末をブレンドして、脱酸素・脱水処理し、6質量%のリンと10質量%の錫を含むリン-錫含有銅合金粒子を作製した。尚、リン-錫含有銅合金粒子の粒子径(D50%)は5.0 $\mu$ mであり、その形状は略球状であった。

[0101] 二酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)3部、酸化鉛(PbO)60部、酸化ホウ素(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)18部、酸化ビスマス(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)5部、酸化アルミニウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)5部、酸化亜鉛(ZnO)9部からなるガラス(以下、「G01」と略記することがある)を調製した。得られたガラスG01の軟化点は、420°C、結晶化温度は650°Cを超えていた。

得られたガラスG01を用いて、粒子径(D50%)が2.5 $\mu$ mであるガラスG01粒子を得た。またその形状は略球状であった。

[0102] 上記で得られたリン-錫含有銅合金粒子を81.4部、ガラスG01粒子を4.1部、テルピネオール(Ter)を14.1部、エチルセルロース(EC)を0.4部混ぜ合わせ、メノウ乳鉢の中で20分間かき混ぜ、電極用ペースト組成物1を調製した。

[0103] (b) 太陽電池素子の作製

受光面にn<sup>+</sup>型拡散層、テクスチャ及び反射防止膜(窒化ケイ素膜)が形成された膜厚190 $\mu$ mのp型半導体基板を用意し、125mm×125mmの大きさに切り出した。その受光面にスクリーン印刷法を用い、上記で得られた電極用ペースト組成物1を図2に示すような電極パターンとなるように印刷した。電極のパターンは150 $\mu$ m幅のフィンガーラインと1.5mm幅のバスバーで構成され、焼成後の膜厚が20 $\mu$ mとなるよう、印刷条件(スクリーン版のメッシュ、印刷速度、印圧)を適宜調整した。これを150°Cに加熱したオープンの中に15分間入れ、溶剤を蒸散により取り除いた。

[0104] 続いて、電極用ペースト組成物1とアルミニウム電極ペーストを、上記と同様にスクリーン印刷で、図3に示すような電極パターンとなるように印刷

した。

電極用ペースト組成物 1 からなる裏面出力取出し電極のパターンは、123 mm × 5 mm で構成され、計 2 ヶ所印刷した。尚、裏面出力取出し電極は焼成後の膜厚が 20 μm となるよう、印刷条件（スクリーン版のメッシュ、印刷速度、印圧）を適宜調整した。またアルミニウム電極ペーストを、裏面出力取出し電極以外の全面に印刷して裏面集電用電極パターンを形成した。また焼成後の裏面集電用電極の膜厚が 30 μm となるように、アルミニウム電極ペーストの印刷条件を適宜調整した。これを 150°C に加熱したオーブンの中に 15 分間入れ、溶剤を蒸散により取り除いた。

[0105] 続いてトンネル炉（ノリタケ社製、1 列搬送 W/B トンネル炉）を用いて大気雰囲気下、焼成最高温度 800°C で保持時間 10 秒の加熱処理（焼成）を行って、所望の電極が形成された太陽電池素子 1 を作製した。

[0106] <実施例 2>

実施例 1 において、電極形成時の焼成条件を最高温度 800°C で 10 秒間から、最高温度 850°C で 8 秒間に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして太陽電池素子 2 を作製した。

[0107] <実施例 3>

実施例 1 において、リン-錫含有銅合金粒子のリン含有量を 6 質量% から 5 質量% に変更し、また錫含有量を 10 質量% から 15 質量% に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、電極用ペースト組成物 3 を調製し、太陽電池素子 3 を作製した。

[0108] <実施例 4>

実施例 3 において、電極形成時の焼成条件を最高温度 800°C で 10 秒間から、最高温度 850°C で 8 秒間に変更したこと以外は、実施例 3 と同様にして太陽電池素子 4 を作製した。

[0109] <実施例 5>

実施例 1 において、リン-錫含有銅合金粒子中にさらに銀を添加し、の組成を Cu-6P-15Sn-1Ag に変更したこと以外は、実施例 1 と同様

にして、電極用ペースト組成物5を調製し、太陽電池素子5を作製した。

[0110] <実施例6>

実施例1において、リン-錫含有銅合金粒子中に銀を添加し、組成をCu-6P-15Sn-5Agに変更したこと以外は、実施例1と同様にして、電極用ペースト組成物6を調製し、太陽電池素子6を作製した。

[0111] <実施例7>

実施例1において、リン-錫含有銅合金粒子中に銀を添加し、組成をCu-6P-15Sn-10Agに変更したこと以外は、実施例1と同様にして、電極用ペースト組成物7を調製し、太陽電池素子7を作製した。

[0112] <実施例8>

実施例1において、リン-錫含有銅合金粒子中にマンガンを添加し、組成をCu-6P-15Sn-2Mnに変更したこと以外は、実施例1と同様にして、電極用ペースト組成物8を調製し、太陽電池素子8を作製した。

[0113] <実施例9>

実施例1において、リン-錫含有銅合金粒子中にコバルトを添加し、組成をCu-6P-15Sn-2Coに変更したこと以外は、実施例1と同様にして、電極用ペースト組成物9を調製し、太陽電池素子9を作製した。

[0114] <実施例10>

実施例1において、リン-錫含有銅合金粒子の粒子径を5.0μmから1.5μmに変更したこと以外は、実施例1と同様にして、電極用ペースト組成物10を調製し、太陽電池素子10を作製した。

[0115] <実施例11>

実施例1において、電極用ペースト組成物に銀粒子（粒子径（D50%）3.0μm；純度99.5%）を加え、各成分の含有量が、リン-錫含有銅合金粒子を77.4部、銀粒子を4.0部、ガラス粒子を4.1部、溶剤を14.1部、樹脂を0.4部となるようにそれぞれ変更したこと以外は、実施例1と同様にして、電極用ペースト組成物11を調製し、太陽電池素子11を作製した。

## [0116] &lt;実施例 1 2 &gt;

実施例 1 において、電極用ペースト組成物に銀粒子（粒子径（D 5 0 %） $3.0 \mu\text{m}$ ；純度 99.5 %）を加え、各成分の含有量が、リン-錫含有銅合金粒子を 73.4 部、銀粒子を 8.0 部、ガラス粒子を 4.1 部、溶剤を 14.1 部、樹脂を 0.4 部となるようにそれぞれ変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、電極用ペースト組成物 1 2 を調製し、太陽電池素子 1 2 を作製した。

## [0117] &lt;実施例 1 3 &gt;

実施例 1 において、リン-錫含有銅合金粒子のリン含有率を 6 質量%から 10 質量%に変更し、また錫含有率を 10 質量%から 20 質量%に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、電極用ペースト組成物 1 3 を調製し、太陽電池素子 1 3 を作製した。

## [0118] &lt;実施例 1 4 &gt;

実施例 1 3 において、電極形成時の焼成条件を最高温度  $800^{\circ}\text{C}$  で 10 秒間から、最高温度  $850^{\circ}\text{C}$  で 8 秒間に変更したこと以外は、実施例 1 3 と同様にして、太陽電池素子 1 4 を作製した。

## [0119] &lt;実施例 1 5 &gt;

実施例 1 3 において、電極形成時の焼成条件を最高温度  $800^{\circ}\text{C}$  で 10 秒間から、最高温度  $750^{\circ}\text{C}$  で 12 秒間に変更したこと以外は、実施例 1 3 と同様にして太陽電池素子 1 5 を作製した。

## [0120] &lt;実施例 1 6 &gt;

実施例 1 において、ガラス粒子の組成をガラス G 0 1 から、以下に示すガラス G 0 2 に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、電極用ペースト組成物 1 6 を調製し、太陽電池素子 1 6 を作製した。

ガラス G 0 2 は、酸化バナジウム ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) 45 部、酸化リン ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) 24.2 部、酸化バリウム ( $\text{BaO}$ ) 20.8 部、酸化アンチモン ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) 5 部、酸化タングステン ( $\text{WO}_3$ ) 5 部からなるように調製した。またこのガラス G 0 2 の軟化点は  $492^{\circ}\text{C}$  で、結晶化開始温度は  $650^{\circ}\text{C}$  を超えて

いた。

得られたガラスG02を用いて、粒子径（D50%）が2.5 $\mu$ mであるガラスG02粒子を得た。またその形状は略球状であった。

[0121] <実施例17>

実施例16において、リン-錫含有銅合金粒子の含有量を81.4質量%から79.0質量%に変更し、またガラスG02粒子の含有量を4.1質量%から6.5質量%に変更したこと以外は、実施例16と同様にして、電極用ペースト組成物17を調製し、太陽電池素子17を作製した。

[0122] <実施例18>

実施例1において、樹脂をテルピネオールからジエチレングリコールモノブチルエーテル（BC）に、また樹脂をエチルセルロースからポリアクリル酸エチル（EPA）にそれぞれ変更した。具体的には各成分の含有量を、リン-錫含有銅合金粒子を81.4部、ガラスG01粒子を4.1部、ジエチレングリコールモノブチルエーテルを12.3部、ポリアクリル酸エチルを2.2部と変更したこと以外は、実施例1と同様にして、電極用ペースト組成物18を調製し、太陽電池素子18を作製した。

[0123] <実施例19～23>

実施例1において、リン-錫含有銅合金粒子のリン含有率、錫含有率、銀含有率、マンガン含有率、コバルト含有率、粒子径（D50%）及びその含有量、銀粒子の含有量、ガラス粒子の種類及びその含有量、溶剤の種類及びその含有量、樹脂の種類及びその含有量を表1に示したように変更したこと以外は、実施例1と同様にして電極用ペースト組成物19～23をそれぞれ調製した。

[0124] 次いで、得られた電極用ペースト組成物19～23をそれぞれ用い、加熱処理の温度及び処理時間を表1に示したように変更したこと以外は、実施例1と同様にして所望の電極が形成された太陽電池素子19～23をそれぞれ作製した。

[0125] <実施例24>

受光面に $n^+$ 型拡散層、テクスチャ及び反射防止膜（窒化ケイ素膜）が形成された膜厚 $190\mu\text{m}$ の $p$ 型半導体基板を用意し、 $125\text{mm}\times 125\text{mm}$ の大きさに切り出した。その後、裏面にアルミニウム電極ペーストを印刷して裏面集電用電極パターンを形成した。裏面集電用電極パターンは、図3に示すように裏面出力取出し電極以外の全面に印刷した。また焼成後の裏面集電用電極の膜厚が $30\mu\text{m}$ となるように、アルミニウム電極ペーストの印刷条件を適宜調整した。これを $150^\circ\text{C}$ に加熱したオーブンの中に15分間いれ、溶剤を蒸散により取り除いた。

続いてトンネル炉（ノリタケ社製、1列搬送W/Bトンネル炉）を用いて大気雰囲気下、焼成最高温度 $800^\circ\text{C}$ で保持時間10秒の加熱処理（焼成）を行って、裏面の集電用電極及び $p^+$ 型拡散層を形成した。

[0126] その後、電極用ペースト組成物1を図2及び図3に示すような電極パターンとなるように印刷した。受光面の電極のパターンは $150\mu\text{m}$ 幅のフィンガーラインと $1.5\text{mm}$ 幅のバスバーで構成され、焼成後の膜厚が $20\mu\text{m}$ となるよう、印刷条件（スクリーン版のメッシュ、印刷速度、印圧）を適宜調整した。また裏面の電極のパターンは $123\text{mm}\times 5\text{mm}$ で構成され、焼成後の膜厚が $20\mu\text{m}$ となるように、計2ヶ所印刷した。これを $150^\circ\text{C}$ に加熱したオーブンの中に15分間いれ、溶剤を蒸散により取り除いた。

[0127] これをトンネル炉（ノリタケ社製、1列搬送W/Bトンネル炉）を用いて大気雰囲気下、焼成最高温度 $650^\circ\text{C}$ で保持時間10秒の加熱処理（焼成）を行って、所望の電極が形成された太陽電池素子24を作製した。

[0128] <実施例25>

実施例24において、受光面の電極及び裏面出力取出し電極の作製に上記で得られた電極用ペースト組成物7を用いたこと以外は、実施例24と同様にして太陽電池素子25を作製した。

[0129] <実施例26>

実施例24において、受光面の電極及び裏面出力取出し電極の作製に上記で得られた電極用ペースト組成物11を用いたこと以外は、実施例24と同

様にして太陽電池素子 26 を作製した。

[0130] <実施例 27>

上記で得られた電極用ペースト組成物 1 を用いて、図 5 に示したような構造を有する太陽電池素子 27 を作製した。具体的な作製方法を以下に示す。まず p 型シリコン基板について、レーザードリルによって、受光面側及び裏面側の両面を貫通した直径 100  $\mu\text{m}$  のスルーホールを形成した。また受光面側にはテクスチャ、 $n^+$  型拡散層、反射防止膜を順次形成した。尚、 $n^+$  型拡散層は、スルーホール内部、及び裏面の一部にもそれぞれ形成した。次に、先に形成されたスルーホール内部電極用ペースト組成物 1 をインクジェット方により充填し、さらに受光面側にもグリッド状に印刷した。

[0131] 一方、裏面側には、電極用ペースト組成物 1 とアルミニウム電極ペーストを用いて、図 4 に示すようなパターンで、ストライプ状に印刷し、スルーホールの下に電極用ペースト組成物 1 が印刷されるように形成した。これをトンネル炉（ノリタケ社製、1 列搬送 W/B トンネル炉）を用いて大気雰囲気下、焼成最高温度 800°C で保持時間 10 秒の加熱処理を行って、所望の電極が形成された太陽電池素子 27 を作製した。

このときアルミニウム電極ペーストを形成した部分については、焼成により p 型シリコン基板内に Al が拡散することで、 $p^+$  型拡散層が形成されていた。

[0132] <実施例 28>

実施例 27 において、電極形成時の焼成条件を最高温度 800°C で 10 秒間から、最高温度 850°C で 8 秒間に変更したこと以外は、実施例 27 と同様にして、太陽電池素子 28 を作製した。

[0133] <実施例 29>

実施例 27 において、電極用ペースト組成物 1 から上記で得られた電極用ペースト組成物 12 に変更して、受光面集電用電極、スルーホール電極、裏面電極を形成したこと以外は、実施例 27 と同様にして、太陽電池素子 29 を作製した。

## [0134] &lt;実施例 30&gt;

実施例 1 において、ガラス粒子をガラス G01 粒子からガラス G03 粒子に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、電極用ペースト組成物 30 を調製した。

尚、ガラス G03 は、二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) 13 部、酸化ホウ素 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) 58 部、酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ ) 38 部、酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 12 部、酸化バリウム ( $\text{BaO}$ ) 12 部からなるように調製した。得られたガラス G03 の軟化点は、 $583^\circ\text{C}$ 、結晶化温度は  $650^\circ\text{C}$  を超えていた。

得られたガラス G03 を用いて、粒子径 ( $D_{50\%}$ ) が  $2.5\ \mu\text{m}$  であるガラス G03 粒子を得た。またその形状は略球状であった。

[0135] 次いで、上記で得られた電極用ペースト組成物 30 を用いて、図 6 に示したような構造を有する太陽電池素子 30 を作製した。作製方法は、受光面電極を形成しないこと以外は、実施例 27~29 と同様である。尚、焼成条件は最高温度  $800^\circ\text{C}$  で保持時間 10 秒とした。

## [0136] &lt;実施例 31&gt;

実施例 28 において、電極形成時の焼成条件を最高温度  $800^\circ\text{C}$  で 10 秒間から、最高温度  $850^\circ\text{C}$  で 8 秒間に変更したこと以外は、実施例 30 と同様にして太陽電池素子 31 を作製した。

## [0137] &lt;実施例 32&gt;

実施例 13 において、ガラス組成をガラス G01 からガラス G03 に変更したこと以外は、実施例 13 と同様にして、電極用ペースト組成物 32 を調製した。これを用いたこと以外は実施例 30 と同様にして、図 6 に示したような構造を有する太陽電池素子 32 を作製した。

## [0138] &lt;実施例 33&gt;

上記で得られた電極用ペースト組成物 30 を用いて、図 7 に示したような構造を有する太陽電池素子 33 を作製した。作製方法は、ベースとなる基板に n 型シリコン基板を用いたことと、受光面電極、スルーホール及びスルーホール電極を形成しないこと以外は、実施例 27 と同様である。尚、焼成条

件は最高温度 800°C で保持時間 10 秒とした。

[0139] <実施例 34>

実施例 33 において、電極形成時の焼成条件を最高温度 800°C で 10 秒間から、最高温度 850°C で 8 秒間に変更したこと以外は、実施例 33 と同様にして太陽電池素子 34 を作製した。

[0140] <実施例 35>

実施例 13 において、ガラス粒子をガラス G01 粒子からガラス G03 粒子に変更したこと以外は、実施例 13 と同様にして、電極用ペースト組成物 35 を調製した。これを用いて実施例 33 と同様にして、図 7 に示したような構造を有する太陽電池素子 35 を作製した。

[0141] <比較例 1>

実施例 1 における電極用ペースト組成物の調製において、リン-錫含有銅合金粒子を用いずに、表 1 に示した組成となるように各成分を変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして電極用ペースト組成物 C1 を調製した。

リン-鉛含有銅合金粒子を含まない電極用ペースト組成物 C1 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして太陽電池素子 C1 を作製した。

[0142] <比較例 2~4>

リン-錫含有銅合金粒子の代わりに、銅粒子（純度 99.5%）、リン含有銅合金粒子及び錫含有銅合金粒子をそれぞれ用い、表 1 に示す組成の電極用ペースト組成物 C2~C4 をそれぞれ調製した。

電極用ペースト組成物 C2~C4 をそれぞれ用いたこと以外は、比較例 1 と同様にして太陽電池素子 C2~C4 をそれぞれ作製した。

[0143] <比較例 5>

実施例 27 において、電極用ペースト組成物 1 から上記で得られた電極用ペースト組成物 C1 に変更して、受光面集電用電極、スルーホール電極、裏面電極を形成したこと以外は、実施例 27 と同様にして、太陽電池素子 C5 を作製した。

[0144] <比較例 6>

実施例 30 において、電極用ペースト組成物 30 から上記で得られた電極用ペースト組成物 C1 に変更したこと以外は、実施例 30 と同様にして太陽電池素子 C6 を作製した。

[0145] <比較例 7 >

実施例 33 において、電極用ペースト組成物 33 から上記で得られた電極用ペースト組成物 C1 に変更したこと以外は、実施例 33 と同様にして太陽電池素子 C7 を作製した。

[0146]



X S - 1 5 5 S - 1 0、電流—電圧 ( I - V ) 評価測定器として I - V C U R V E T R A C E R M P - 1 6 0 ( E K O I N S T R U M E N T 社製) の測定装置を組み合わせて行った。太陽電池としての発電性能を示す  $J_{sc}$  (短絡電流)、 $V_{oc}$  (開放電圧)、 $FF$  (フィルファクター)、 $E_{ff}$  (変換効率) は、それぞれ J I S - C - 8 9 1 2、J I S - C - 8 9 1 3 及び J I S - C - 8 9 1 4 に準拠して測定を行うことで得られたものである。両面電極構造の太陽電池素子において、得られた各測定値を、比較例 1 (太陽電池素子 C 1) の測定値を 1 0 0 . 0 とした相対値に換算して表 2 に示した。尚、比較例 2 においては、銅粒子の酸化によって電極の抵抗率が大きくなり、評価不能であった。

さらに作製した電極用ペースト組成物を焼成して形成した受光面電極の断面を走査型電子顕微鏡 *Miniscope* T M - 1 0 0 0 ((株)日立製作所製) を用いて、加速電圧 1 5 k V で観察し、電極内の C u - S n 合金相、S n - P - O ガラス相の有無及び S n - P - O ガラス相の形成部位を調査した。その結果も併せて表 2 に示した。

[0148]

[表2]

	太陽電池としての発電性能				電極断面観察	
	Jsc(相対値) 短絡電流	Voc(相対値) 開放電圧	F.F.(相対値) フィルファクター	Eff(相対値) 変換効率	Cu-Sn合金相	Sn-P-Oガラス相
	有無	有無	有無	有無	有無	形成部位
実施例1	99.3	100.2	99.9	101.1	有	Cu-Sn合金相/シリコン基板間
実施例2	100.2	100.2	100.0	100.0	有	Cu-Sn合金相/シリコン基板間
実施例3	99.1	99.5	98.9	99.0	有	Cu-Sn合金相/シリコン基板間
実施例4	99.0	99.2	98.7	98.6	有	Cu-Sn合金相/シリコン基板間
実施例5	101.8	100.2	101.1	100.6	有	Cu-Sn合金相/シリコン基板間
実施例6	102.0	100.9	100.3	100.4	有	Cu-Sn合金相/シリコン基板間
実施例7	102.1	100.3	100.4	101.6	有	Cu-Sn合金相/シリコン基板間
実施例8	100.1	99.5	99.2	100.0	有	Cu-Sn合金相/シリコン基板間
実施例9	100.8	100.9	100.2	101.1	有	Cu-Sn合金相/シリコン基板間
実施例10	99.8	99.2	99.5	98.9	有	Cu-Sn合金相/シリコン基板間
実施例11	101.3	101.9	100.9	100.9	有	Cu-Sn合金相/シリコン基板間
実施例12	101.5	102.3	101.4	101.5	有	Cu-Sn合金相/シリコン基板間
実施例13	100.8	99.8	99.2	100.2	有	Cu-Sn合金相/シリコン基板間
実施例14	99.6	99.2	99.1	98.7	有	Cu-Sn合金相/シリコン基板間
実施例15	100.2	100.0	100.1	99.8	有	Cu-Sn合金相/シリコン基板間
実施例16	100.3	99.8	99.6	100.1	有	Cu-Sn合金相/シリコン基板間
実施例17	99.8	99.6	99.2	99.3	有	Cu-Sn合金相/シリコン基板間
実施例18	99.3	98.5	98.8	98.2	有	Cu-Sn合金相/シリコン基板間
実施例19	100.3	100.2	99.8	99.3	有	Cu-Sn合金相/シリコン基板間
実施例20	100.1	99.3	99.4	99.7	有	Cu-Sn合金相/シリコン基板間
実施例21	99.2	98.6	98.5	99.3	有	Cu-Sn合金相/シリコン基板間
実施例22	101.8	101.2	100.7	100.4	有	Cu-Sn合金相/シリコン基板間
実施例23	100.8	100.2	100.3	100.2	有	Cu-Sn合金相/シリコン基板間
実施例24	99.8	99.4	99.4	99.2	有	Cu-Sn合金相/シリコン基板間
実施例25	100.2	100.0	99.9	100.4	有	Cu-Sn合金相/シリコン基板間
実施例26	101.3	100.9	100.8	100.5	有	Cu-Sn合金相/シリコン基板間
比較例1	100.0	100.0	100.0	100.0	-	-
比較例2	-	-	-	-	無	-
比較例3	35.8	42.2	32.2	11.0	無	-
比較例4	45.8	43.5	30.1	29.7	無	-

[0149] 表2から、比較例3及び比較例4においては、比較例1よりも発電性能が劣化した。比較例3においては、銅合金粒子中のリン含有量が6質量%であるものの、錫が含まれていないために、焼成中にシリコン基板と銅の相互拡散が起こり、基板内のpn接合特性が劣化したことが考えられる。比較例5では、リンを含まず、錫を含む銅合金粒子を用いたため、焼成中に合金粒子が酸化し、Cu-Sn合金相が形成されずに電極の抵抗が増加したことが考

えられる。

[0150] 一方、実施例 1～26 で作製した太陽電池素子の発電性能は、比較例 1 の測定値と比べほぼ同等であった。特に太陽電池素子 24～26 は、電極用ペースト組成物を比較的低温（650℃）で焼成したにもかかわらず、高い発電性能を示した。また組織観察の結果、受光面電極内にはCu-Sn合金相とSn-P-Oガラス相が存在し、Sn-P-Oガラス相がCu-Sn合金相とシリコン基板との間に形成されていた。

[0151] 続いて、バックコンタクト型の太陽電池素子のうち、図5の構造を有するものについて、得られた各測定値を、比較例5の測定値を100.0とした相対値に換算して表3に示した。さらに受光面電極の断面を観察した結果も併せて表3に示した。

[0152] [表3]

	太陽電池としての発電性能				電極断面観察		
	Jsc(相対値)	Voc(相対値)	F.F.(相対値)	Eff(相対値)	Cu-Sn合金相		Sn-P-Oガラス相
	短絡電流	開放電圧	フィ ルファクター	変換効率	有無	有無	形成部位
実施例27	100.1	99.9	99.8	100.3	有	有	Cu-Sn合金相/シリコン基板間
実施例28	101.1	100.0	100.2	100.1	有	有	Cu-Sn合金相/シリコン基板間
実施例29	101.3	100.3	100.9	100.5	有	有	Cu-Sn合金相/シリコン基板間
比較例5	100.0	100.0	100.0	100.0	-	-	-

[0153] 表3から、実施例27～29で作製した太陽電池素子は、比較例5の太陽電池素子とほぼ同等の発電性能を示したことが分かる。また組織観察の結果、受光面電極内にはCu-Sn合金相とSn-P-Oガラス相が存在し、Sn-P-Oガラス相がCu-Sn合金相とシリコン基板との間に形成されていた。

[0154] 続いて、バックコンタクト型の太陽電池素子のうち、図6の構造を有するものについて、得られた各測定値を、比較例6の測定値を100.0とした相対値に換算して表4に示した。さらに受光面電極の断面を観察した結果も併せて表4に示した。

[0155]

[表4]

	太陽電池としての発電性能				電極断面観察		
	Jsc(相対値)	Voc(相対値)	F.F.(相対値)	Eff(相対値)	Cu-Sn合金相		Sn-P-Oガラス相
	短絡電流	開放電圧	フィルファクター	変換効率	有無	有無	形成部位
実施例30	99.6	99.9	99.4	99.5	有	有	Cu-Sn合金相/シリコン基板間
実施例31	100.1	100.2	100.0	100.2	有	有	Cu-Sn合金相/シリコン基板間
実施例32	100.2	99.8	99.5	99.7	有	有	Cu-Sn合金相/シリコン基板間
比較例6	100.0	100.0	100.0	100.0	-	-	-

[0156] 表4から、実施例30～32で作製した太陽電池素子は、比較例6の太陽電池素子とほぼ同等の発電性能を示したことが分かる。また組織観察の結果、裏電極のうち、作製した電極用ペースト組成物を焼成して形成した電極内にはCu-Sn合金相とSn-P-Oガラス相が存在し、Sn-P-Oガラス相がCu-Sn合金相とシリコン基板との間に形成されていた。

[0157] 続いて、バックコンタクト型の太陽電池素子のうち、図7の構造を有するものについて、得られた各測定値を、比較例7の測定値を100.0とした相対値に換算して表5に示した。さらに受光面電極の断面を観察した結果も併せて表5に示した。

[0158] [表5]

実施例	太陽電池としての発電性能				電極断面観察		
	Jsc(相対値)	Voc(相対値)	F.F.(相対値)	Eff(相対値)	Cu-Sn合金相		Sn-P-Oガラス相
	短絡電流	開放電圧	フィルファクター	変換効率	有無	有無	形成部位
実施例33	99.1	99.4	99.6	99.5	有	有	Cu-Sn合金相/シリコン基板間
実施例34	99.5	99.6	99.7	99.3	有	有	Cu-Sn合金相/シリコン基板間
実施例35	100.1	100.0	100.0	99.9	有	有	Cu-Sn合金相/シリコン基板間
比較例7	100.0	100.0	100.0	100.0	-	-	-

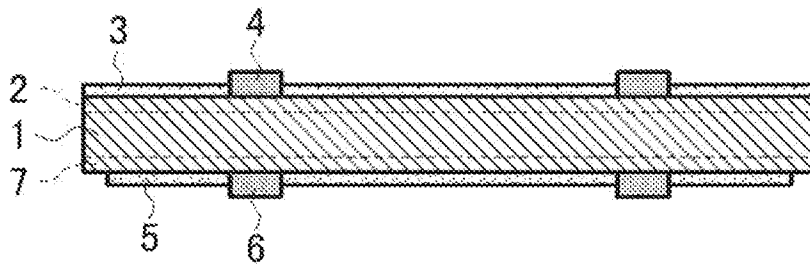
[0159] 実施例33～35で作製した太陽電池素子は、比較例7の太陽電池素子とほぼ同等の発電性能を示したことが分かる。また組織観察の結果、裏電極のうち、作製した電極用ペースト組成物を焼成して形成した電極内にはCu-Sn合金相とSn-P-Oガラス相が存在し、Sn-P-Oガラス相がCu-Sn合金相とシリコン基板との間に形成されていた。

## 請求の範囲

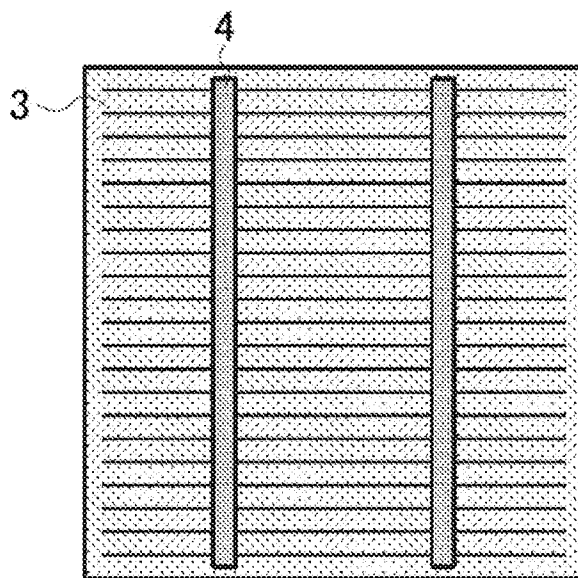
- [請求項1] リン-錫含有銅合金粒子と、ガラス粒子と、溶剤と、樹脂と、を含む電極用ペースト組成物。
- [請求項2] 前記リン-錫含有銅合金粒子は、リン含有率が2質量%以上15質量%以下で、且つ錫含有率が5質量%以上30質量%以下である請求項1に記載の電極用ペースト組成物。
- [請求項3] 前記ガラス粒子は、ガラス軟化点が650°C以下であって、結晶化開始温度が650°Cを超える請求項1又は請求項2に記載の電極用ペースト組成物。
- [請求項4] 前記リン-錫含有銅合金粒子は、銀、マンガン及びコバルトからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属原子を更に含む請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の電極用ペースト組成物。
- [請求項5] 前記リン-錫含有銅合金粒子は、前記金属原子の含有率が0.1質量%以上10質量%以下である請求項4に記載の電極用ペースト組成物。
- [請求項6] 銀粒子を更に含む請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の電極用ペースト組成物。
- [請求項7] 前記リン-錫含有銅合金粒子及び銀粒子の総含有率を100質量%としたときの前記銀粒子の含有率が0.1質量%以上10質量%以下である請求項6に記載の電極用ペースト組成物。
- [請求項8] 前記リン-錫含有銅合金粒子及び銀粒子の総含有率が70質量%以上94質量%以下であり、前記ガラス粒子の含有率が0.1質量%以上10質量%以下であり、前記溶剤及び前記樹脂の総含有率が3質量%以上29.9質量%以下である請求項6又は請求項7に記載の電極用ペースト組成物。
- [請求項9] シリコン基板上に付与された請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の電極用ペースト組成物を焼成して形成された電極を有する太陽電池素子。

- [請求項10] 前記電極は、Cu-Sn合金相及びSn-P-Oガラス相を含む請求項9に記載の太陽電池素子。
- [請求項11] 前記Sn-P-Oガラス相は、前記Cu-Sn合金相と前記シリコン基板との間に配置されている請求項10に記載の太陽電池素子。
- [請求項12] 請求項9～請求項11のいずれか1項に記載の太陽電池素子と、前記太陽電池素子の電極上に配置されたタブ線とを有する太陽電池。

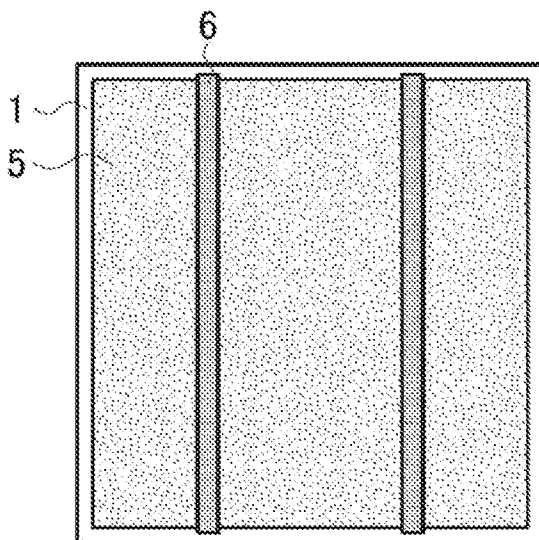
[図1]



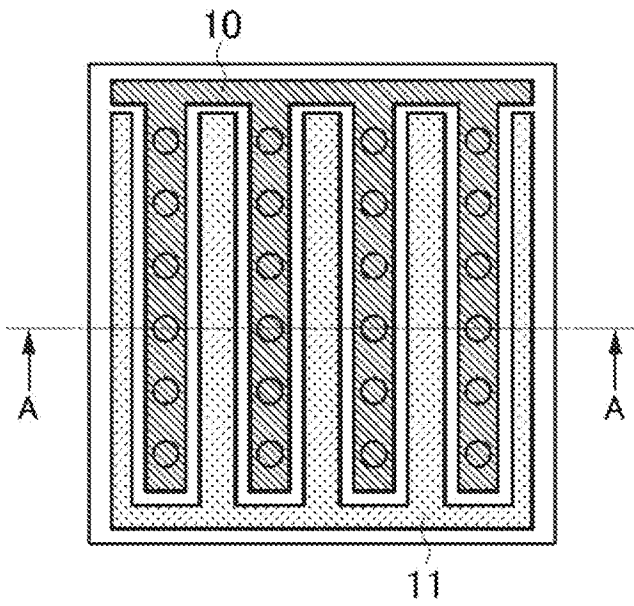
[図2]



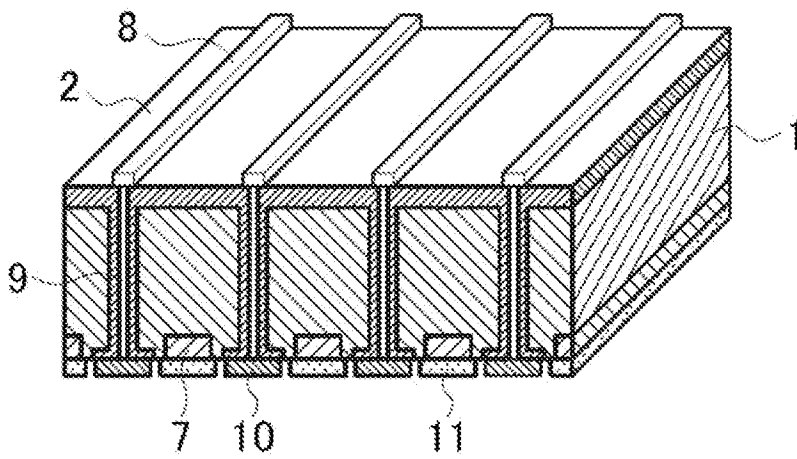
[図3]



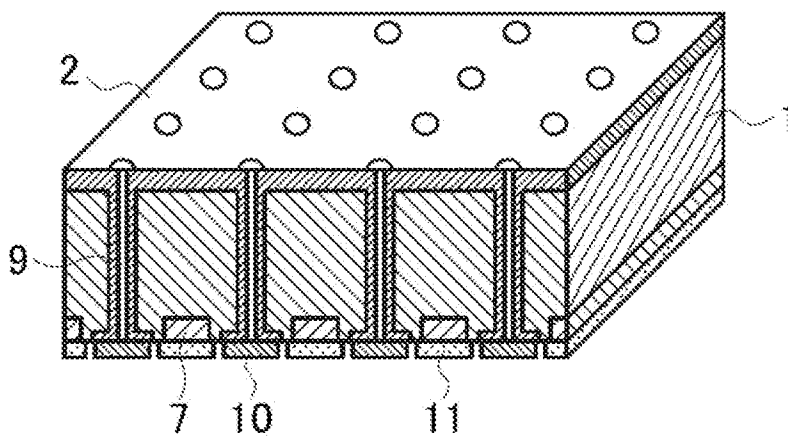
[図4]



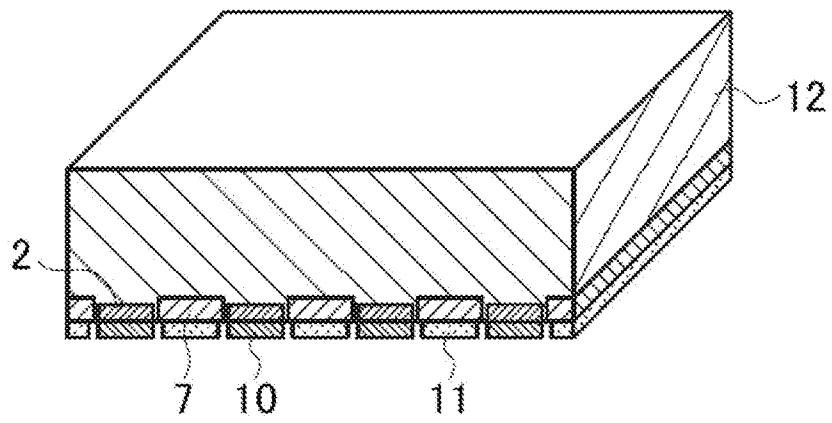
[図5]



[図6]



[図7]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2011/060472

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

H01L31/04(2006.01)i, H01B1/20(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01L21/28(2006.01)i, H01L21/288(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, H01B1/20, H01B1/22, H01L21/28, H01L21/288

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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 Y	JP 2001-110232 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 20 April 2001 (20.04.2001), claim 1; paragraph [0016] (Family: none)	1-3 9-12
X Y	JP 2009-99443 A (Fukuda Metal Foil & Powder Co., Ltd.), 07 May 2009 (07.05.2009), claim 1 (Family: none)	1-3 9-12
Y	JP 5-29639 A (Sharp Corp.), 05 February 1993 (05.02.1993), paragraph [0026] (Family: none)	9-12

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  
12 July, 2011 (12.07.11)

Date of mailing of the international search report  
19 July, 2011 (19.07.11)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2011/060472

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-162859 A (Canon Inc.), 18 June 1999 (18.06.1999), paragraph [0050] & US 2001/0051387 A1	9-12
Y	JP 64-57762 A (Kyocera Corp.), 06 March 1989 (06.03.1989), page 3, lower left column (Family: none)	9-12
A	JP 2010-186862 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 26 August 2010 (26.08.2010), paragraph [0005] (Family: none)	4-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L31/04(2006.01)i, H01B1/20(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01L21/28(2006.01)i, H01L21/288(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L31/04, H01B1/20, H01B1/22, H01L21/28, H01L21/288

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2011年
日本国実用新案登録公報	1996-2011年
日本国登録実用新案公報	1994-2011年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2001-110232 A (株式会社村田製作所) 2001. 04. 20, 請求項 1, 段落【0016】 (ファミリーなし)	1-3 9-12
X Y	JP 2009-99443 A (福田金属箔粉工業株式会社) 2009. 05. 07, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-3 9-12

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、一般的な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

12. 07. 2011

国際調査報告の発送日

19. 07. 2011

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加藤 昌伸

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

2K

3700

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 5-29639 A (シャープ株式会社) 1993. 02. 05, 段落【0026】 (ファミリーなし)	9-12
Y	JP 11-162859 A (キヤノン株式会社) 1999. 06. 18, 段落【0050】 & US 2001/0051387 A1	9-12
Y	JP 64-57762 A (京セラ株式会社) 1989. 03. 06, 第3頁左下欄 (ファミリーなし)	9-12
A	JP 2010-186862 A (信越化学工業株式会社) 2010. 08. 26, 段落【0005】 (ファミリーなし)	4-12