

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-19106

(P2007-19106A)

(43) 公開日 平成19年1月25日(2007.1.25)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 31/04 (2006.01)	HO 1 L 31/04 H	4M104
HO 1 L 21/288 (2006.01)	HO 1 L 21/288 M	5F051

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2005-196667 (P2005-196667)	(71) 出願人	390022415 京セラケミカル株式会社
(22) 出願日	平成17年7月5日(2005.7.5)		埼玉県川口市領家五丁目14番25号
		(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保
		(74) 代理人	100081765 弁理士 東平 正道
		(74) 代理人	100092934 弁理士 塚脇 正博
		(74) 代理人	100089185 弁理士 片岡 誠
		(74) 代理人	100119666 弁理士 平澤 賢一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極形成用導電性ペースト及び太陽電池セル

(57) 【要約】

【課題】 アスペクト比が大きく、かつ電気抵抗値が低い表面電極を形成し得る導電性ペースト、及びこの導電性ペーストで形成した表面電極を備えた、受光面積が大きく、かつ光電変換率の高い太陽電池セルを提供すること。

【解決手段】 E型粘度計において3°コーンを使用し、温度25、回転数0.5rpmで測定した粘度が200~500Pa・sであり、かつチクソ指数(0.5rpmで測定した粘度/2.5rpmで測定した粘度)が1.5~4.5である電極形成用導電性ペースト、及びこの導電性ペーストで形成された表面電極を備えた太陽電池セルである。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

E 型粘度計において 3 °コーンを使用し、温度 25 °C、回転数 0.5 rpm で測定した粘度が 200 ~ 500 Pa・s であり、かつクソ指数 (0.5 rpm で測定した粘度 / 2.5 rpm で測定した粘度) が 1.5 ~ 4.5 であることを特徴とする電極形成用導電性ペースト。

【請求項 2】

剪断応力を加えてから流動開始までの間に、レオメーターでの測定において位相差が 45 °以下で弾性を示し、かつ降伏値が 100 Pa 以上である請求項 1 に記載の電極形成用導電性ペースト。

10

【請求項 3】

剪断応力を加えてから弾性回復までの時間が 5 秒以下である請求項 2 に記載の電極形成用導電性ペースト。

【請求項 4】

剪断速度 1000 s⁻¹ 以上において、応力変動値が 20 % 以内である請求項 2 又は 3 に記載の電極形成用導電性ペースト。

【請求項 5】

(A) 有機バインダー 1 ~ 5 質量部、(B) 有機溶媒 3 ~ 15 質量部、(C) 導電性粉末 70 ~ 92 質量部、(D) ガラスフリット 0.03 ~ 8 質量部及び (E) 金属単体、金属酸化物及び金属水酸化物から選ばれる 1 種又は 2 種以上を配合してなる請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の電極形成用導電性ペースト。

20

【請求項 6】

(A) 成分の有機バインダーが、数平均分子量 10,000 ~ 50,000 であり、かつ 400 °C の環境に 5 秒間放置した後の不揮発分が 0.1 質量% 以下のものである請求項 5 に記載の電極形成用導電性ペースト。

【請求項 7】

(C) 成分の導電性粉末が、銀、酸化銀、炭酸銀、酢酸銀、銅及びニッケルから選ばれる 1 種又は 2 種以上の粉末であって、その平均粒径 (D50) が 0.1 ~ 10 µm であり、かつその配合量が導電性ペースト全量中 70 ~ 92 質量% の範囲である請求項 5 又は 6 に記載の電極形成用導電性ペースト。

30

【請求項 8】

(D) 成分のガラスフリットが、軟化温度 300 ~ 800 °C のホウケイ酸鉛ガラスフリットであって、平均粒径 (D50) が 0.1 ~ 20 µm であり、その配合量が、(C) 成分の導電性粉末 100 質量部に対して 0.05 ~ 10 質量部である請求項 5 ~ 7 のいずれかに記載の電極形成用導電性ペースト。

【請求項 9】

ホウケイ酸鉛ガラスフリットが、平均粒径 (D50) が 1 ~ 3 µm であって、0.5 µm 以下の粒子と 10 µm 以上の粒子を除去したものである請求項 8 に記載の電極形成用導電性ペースト。

【請求項 10】

(E) 成分の金属単体、金属酸化物及び金属水酸化物が、Ti、Bi、Mo、Zn、Y、In、Mg 及び Ir から選ばれる金属の単体、酸化物及び水酸化物である請求項 5 ~ 9 のいずれかに記載の電極形成用導電性ペースト。

40

【請求項 11】

電極形成用導電性ペーストの製造に際し、導電性粉末を加える前に、他成分をセラミックス製三本ロールにて混練し、導電性粉末の添加時にチルドロールを用いて混練してなる請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の電極形成用導電性ペースト。

【請求項 12】

半導体の表面に形成された反射防止層の表面に、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の電極形成用導電性ペーストを細線印刷又は塗布して形成された、アスペクト比が 0.20 以

50

上である表面電極を備え、受光面積が受光面の93%以上であることを特徴とする太陽電池セル。

【請求項13】

半導体がp-n接合を有するシリコン半導体である請求項12に記載の太陽電池セル。

【請求項14】

反射防止層が窒化シリコン膜である請求項12又は13に記載の太陽電池セル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、電極形成用導電性ペースト及び太陽電池セルに関し、さらに詳しくは、焼成によって電極を形成する用途に好適な電極形成用導電性ペースト、及びこの導電性ペーストにより形成されたアスペクト比が大きく、かつ電気抵抗値が低い表面電極を備えた、受光面積が大きく、かつ光電変換率の高い太陽電池セルに関する。

【背景技術】

【0002】

p-n接合を有するシリコン半導体、例えばp型シリコン基板の一方の面にn型シリコン層を設けた受光面に、受光効率を上げるための反射防止層を設け、さらに反射防止層の表面に任意のパターンを有する表面電極を形成して、受光により半導体のp-n接合に生じた電力を電極から取り出すことは、従来から行われている。反射防止層としては、酸化チタン、二酸化ケイ素及び窒化ケイ素などからなる薄膜が用いられている。しかしながら、これらの反射防止層は、通常、高い電気抵抗値を有するため、受光によって半導体のp-n接合に生じた電力を、反射防止層を介して表面電極から効率良く取り出すことはできない。

20

そこで、この反射防止層における表面電極形成部をエッチングによって除去した後、その除去部分に焼成タイプの銀ペーストなどの電極材料を用いて電極パターンを印刷し、550~900程度の温度で焼き付けて、表面電極を形成する方法が開示されている（例えば、特許文献1参照）。しかし、このようなエッチングは煩雑であるため量産には不向きであり、またコストもかかるので好ましくない。

30

一方、反射防止層における電極形成部の除去を行わずに、ペースト状の電極材料を反射防止層の表面に直接、印刷又は塗布して、そのまま焼き付ける方法も提案されている（例えば、特許文献2参照）。この方法は、反射防止層上に印刷又は塗布した焼成タイプのペースト状の電極材料を加熱溶融させると同時に、その電極材料と接触している反射防止層も溶融させることにより、電極材料と半導体基板とを接触させ、この接触によって電極材料と半導体とのオーミック接続を得ようとするものである。

反射防止層として酸化チタン又は二酸化ケイ素を用いる系では、この反射防止層を介してさらなる安定した導通性を得るため、表面電極の形成に用いる導電性ペーストに、ガラス及び各種の成分を微量配合し、焼成することが行われている。

例えば、ガラスフリットとして、ホウケイ酸鉛ガラスフリット、金属及びその化合物として、リン、バナジウム、ビスマスもしくはタングステンなどの少なくとも1種の金属又はその化合物を用いる技術が開示されている。

40

このとき、印刷されたペーストのパターンは、太陽光の入射を遮ることになり、太陽電池セルに届くエネルギーの絶対値が減るといった現象が起こる。この好ましくない現象に対処するために、印刷パターンを細くすることによって、少しでも受光面積を大きくするための工夫が施されているが、印刷パターンを細くすると、印刷された電極の抵抗値が高くなり、電流密度の低下が起こるため、変換効率を改善することができない。

したがって、印刷パターンの細線化だけではなく、細線化された分だけ印刷パターンが高く盛り上がるように印刷する技術が必要となってきた。

【0003】

50

【特許文献1】特開平10-326522号公報

【特許文献2】特開平11-329070号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、アスペクト比（印刷高さを印刷幅で割った値）が大きく、かつ電気抵抗値が低い表面電極を形成し得る導電性ペースト、及びこの導電性ペーストで形成した表面電極を備えた、受光面積が大きく、かつ光電変換率の高い太陽電池セルを提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意研究を重ねた結果、特定の性状を有する導電性ペーストが、焼成によって電極を形成する用途に好適であり、この導電性ペーストにより形成された表面電極はアスペクト比が大きく、かつ電気抵抗値が低く、この表面電極を太陽電池セルに適用すると、受光面積を大きく、かつ光電変換率を高くすることができることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち本発明は、以下の電極形成用導電性ペースト及び太陽電池セルを提供するものである。

1. E型粘度計において3°コーンを使用し、温度25、回転数0.5rpmで測定した粘度が200~500Pa・sであり、かつチクソ指数（0.5rpmで測定した粘度/2.5rpmで測定した粘度）が1.5~4.5であることを特徴とする電極形成用導電性ペースト。

2. 剪断応力を加えてから流動開始までの間に、レオメーターでの測定において位相差が45°以下で弾性を示し、かつ降伏値が100Pa以上である上記1に記載の電極形成用導電性ペースト。

3. 剪断応力を加えてから弾性回復までの時間が5秒以下である上記2に記載の電極形成用導電性ペースト。

【0006】

4. 剪断速度1000s⁻¹以上において、応力変動値が20%以内である上記2又は3に記載の電極形成用導電性ペースト。

5. (A)有機バインダー1~5質量部、(B)有機溶媒3~15質量部、(C)導電性粉末70~92質量部、(D)ガラスフリット0.03~8質量部及び(E)金属単体、金属酸化物及び金属水酸化物から選ばれる1種又は2種以上を配合してなる上記1~4のいずれかに記載の電極形成用導電性ペースト。

6. (A)成分の有機バインダーが、数平均分子量10,000~50,000であり、かつ400の環境に5秒間放置した後の不揮発分が0.1質量%以下のものである上記5に記載の電極形成用導電性ペースト。

7. (C)成分の導電性粉末が、銀、酸化銀、炭酸銀、酢酸銀、銅及びニッケルから選ばれる1種又は2種以上の粉末であって、その平均粒径(D50)が0.1~10µmであり、かつその配合量が導電性ペースト全量中70~92質量%の範囲である上記5又は6に記載の電極形成用導電性ペースト。

8. (D)成分のガラスフリットが、軟化温度300~800のホウケイ酸鉛ガラスフリットであって、平均粒径(D50)が0.1~20µmであり、その配合量が、(C)成分の導電性粉末100質量部に対して0.05~10質量部である上記5~7のいずれかに記載の電極形成用導電性ペースト。

9. ホウケイ酸鉛ガラスフリットが、平均粒径(D50)が1~3µmであって、0.5µm以下の粒子と10µm以上の粒子を除去したものである上記8に記載の電極形成用導電性ペースト。

【0007】

10. (E)成分の金属単体、金属酸化物及び金属水酸化物が、Ti、Bi、Mo、Z

10

20

30

40

50

n、Y、In、Mg及びIrから選ばれる金属の単体、酸化物及び水酸化物である上記5～9のいずれかに記載の電極形成用導電性ペースト。

11. 電極形成用導電性ペーストの製造に際し、導電性粉末を加える前に、他成分をセラミックス製三本ロールにて混練し、導電性粉末の添加時にチルドロールを用いて混練してなる上記1～10のいずれかに記載の電極形成用導電性ペースト。

12. 半導体の表面に形成された反射防止層の表面に、上記1～11のいずれかに記載の電極形成用導電性ペーストを細線印刷又は塗布して形成された、アスペクト比が0.20以上である表面電極を備え、受光面積が受光面の93%以上であることを特徴とする太陽電池セル。

13. 半導体がp-n接合を有するシリコン半導体である上記12に記載の太陽電池セル。 10

14. 反射防止層が窒化シリコン膜である上記12又は13に記載の太陽電池セル。

【発明の効果】

【0008】

本発明の電極形成用導電性ペーストは、焼成によって電極を形成する用途に好適であり、この導電性ペーストにより形成された表面電極はアスペクト比が大きく(0.30以上)、かつ光電変換率を高く、この表面電極を太陽電池セルに適用すると、受光面積を大きく、かつ光電変換率の高い太陽電池セルを得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

電極形成用導電性ペーストの性状として、まずスクリーン印刷に適した粘度、チクソ性を有し、さらに細線パターン印刷に適した性能を有することが求められる。すなわち、スキージングの際に効率良くチクソ性が働いて低粘度化を引き起こし、印刷版のメッシュを通過する流動特性を有すること、導電性粉末又は導電性粉末同士の凝集物がメッシュ(250メッシュ、25 μ m)を容易に通過し、目詰まりを起こさない粒径のものであること、メッシュ通過後に印刷幅が広がらず、版離れ後も印刷高さを保つことができる弾性回復性を有する導電性ペーストであることが求められる。

【0010】

本発明の電極形成用導電性ペーストは上記性能を満たすものであり、E型粘度計において3 $^{\circ}$ コーンを使用し、温度25 $^{\circ}$ 、回転数0.5rpmで測定した粘度が200～500Pa \cdot s、かつチクソ指数(0.5rpmで測定した粘度/2.5rpmで測定した粘度)が1.5～4.5である電極形成用導電性ペーストである。上記粘度は、好ましくは250～450Pa \cdot s、チクソ指数は、好ましくは2～4.5である。 30

本発明の電極形成用導電性ペーストは、剪断応力を加えてから流動開始までの間に、レオメーターでの測定において位相差が45 $^{\circ}$ 以下で弾性を示し、かつ降伏値が100Pa以上であることが、印刷後の高アスペクト比を維持する点から好ましい。また、本発明の電極形成用導電性ペーストは、剪断応力を加えてから弾性回復までの時間が5秒以下であることが、印刷後の高アスペクト比を維持する点から好ましい。さらに、本発明の電極形成用導電性ペーストは、剪断速度1000s $^{-1}$ 以上において、応力変動値が20%以内であることが、印刷後の高アスペクト比を維持する点から好ましい。 40

【0011】

上記性能を満たす電極形成用導電性ペーストとしては、例えば、(A)有機バインダー1～5質量部、(B)有機溶媒3～15質量部、(C)導電性粉末70～92質量部、(D)ガラスフリット0.03～8質量部及び(E)金属単体、金属酸化物及び金属水酸化物から選ばれる1種又は2種以上を配合してなる電極形成用導電性ペーストが挙げられる。

本発明で用いる(A)成分の有機バインダーとしては、従来から焼成タイプの樹脂組成物に用いられてきた熱分解性の良いものが好ましく、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等のセルロース誘導体、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 50

、ポリビニルブチラール等のブチラール樹脂誘導体、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等のアルキド樹脂などが例示される。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

これらのうち、本発明においてはセルロース誘導体が好ましく、エチルセルロースがより好ましい。

(A)成分の有機バインダーとしては、数平均分子量が10,000~50,000で、400以下で完全に脱煤するものであって、溶媒に溶解させた際に粘調液体になり過ぎず、流動性の良好なものが好ましい。ここで、400以下で完全に脱煤するとは、400の環境に5秒間放置した後の不揮発分が0.1質量%以下であることを意味する。上記数平均分子量は、好ましくは15,000~45,000である。

10

【0012】

(A)成分の有機バインダーは、本発明の電極形成用導電性ペーストの製造に際し、あらかじめ(B)成分の有機溶媒に溶解させておくことが望ましい。(B)成分の有機溶媒としては(A)成分の有機バインダーを溶解、分散させることができるものであればよい。

(B)成分の有機溶媒としては、例えば、ジオキサン、ヘキサン、トルエン、シクロヘキサノン、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート、プルチカルピトールアセテート、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジアセトンアルコール、テルピネオール、ベンジルアルコール及びフタル酸ジエチル等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

20

本発明においては、有機バインダーを溶解させた後、粘度が低く、かつクソ性が高い値を示す点から、テルピネオール及びフタル酸ジエチルが好ましい。なお、有機溶媒は、乾燥条件や塗布方法、作業条件に合わせ、適当な沸点のものを選ぶことが好ましい。

【0013】

本発明で用いる(C)成分の導電性粉末は、上記(A)成分と(B)成分からなるペーストに導電性を付与する成分であり、例えば、銀粉末、焼成によって銀単体が析出する酸化銀、炭酸銀及び酢酸銀等の銀化合物粉末、銅粉末及びニッケル粉末などが挙げられる。これらは1種を単独又は2種以上を混合して使用することができる。本発明において、導電性粉末としては、銀粉末、及び焼成により銀を析出する銀化合物粉末が好ましい。後述する本発明の太陽電池セルの特徴である、反射防止層を介しての導通を可能にするために、比較的高温(例えば550~850)において焼成する際に、焼成を還元性雰囲気下で行わない場合でも、表面酸化による導電性の低下が抑制される観点から、銀粉末が特に好ましい。

30

導電性粉末の粒子形状に特に制限はなく、リン片状粉末、球状粉末、不定形粉末、あるいはこれらの形状の粉末の混合であってもよい。(C)成分の導電性粉末の平均粒径(D50)は、通常20 μ m以下程度、好ましくは0.1~10 μ mである。この平均粒径が20 μ m以下であると、ビヒクル中での分散が良好となるため、作業性や印刷性が良好な導電性ペーストを得ることができる。導電性粉末としては、細線パターン印刷の観点から、平均粒径0.1~2.0 μ mの球状粉末を用いることが好ましい。

(C)成分の導電性粉末の配合量は、導電性ペースト(液状状態)全量中、通常70~92質量%程度であり、好ましくは75~90質量%である。導電性粉末の配合量が70質量%以上であると、焼成密度が低下しないので、適度の焼成密度を有する電極を得ることができる。また、この配合量が92質量%以下であると、導電性ペーストの粘度が高くなりすぎず、印刷性(パターンの連続性や線幅の均一性)や塗布作業性が良好となる。

40

【0014】

本発明で用いる(D)成分のガラスフリットは、本発明の導電性ペーストを反射防止層に印刷又は塗布し、焼成する際の密着性を向上させる成分である。このガラスフリットは、後述する(E)成分との相互作用により反射防止層を浸食し、半導体層との電気的コンタクトと物理的な接着の両方の機能を付与する役割を果たす。

ガラスフリットの代表的なものとしてはホウケイ酸ガラスフリットが挙げられる。(D

50

)成分のガラスフリットとしては、通常、軟化温度が300以上で焼成温度以下のものを用いる。ホウケイ酸ガラスフリットの軟化温度は300~800である。

(D)成分のガラスフリットの形状は特に限定されず、球状でも破碎粉状でもよい。その平均粒径(D50)は、通常0.1~20 μ m程度である。本発明の目的である後述する細線印刷性を最大限に引き出すためには、平均粒径(D50)は1~3 μ mで、0.5 μ m以下と10 μ m以上の粒子を除去した、シャープな粒度分布を持つガラスフリットを用いることが好ましい。

本発明の導電ペーストにおけるガラスフリットの配合量は、(C)成分の導電性粉末100質量部に対して、通常0.05~10質量部程度であり、導電性ペーストの焼成によって得られた電極が界面剥離を起こさず、かつガラスフリットの浮きや半田付け不良を生じさせないようにする観点から、1~5質量部が好ましい。 10

【0015】

本発明で用いる(E)成分の金属単体、金属酸化物及び金属水酸化物から選ばれる(以下、これらを「金属系添加剤」と称することがある。)(E)成分の金属系添加剤は、本発明の導電ペーストを焼成して表面電極を形成させる際に、(D)成分のガラスフリットとともに反射防止層に作用して、半導体との導通性を与えるための成分である。金属単体としては、Ti、Bi、Mo、Zn、Y、In、Mg及びIr等から選ばれる金属の単体が挙げられる。金属酸化物及び金属水酸化物としては、これらの金属等の酸化物及び水酸化物が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができる。 20

(E)成分の金属系添加剤の平均粒径は、その種類によっても異なるが、通常0.1~10.0 μ m程度であり、好ましくは1.0~5.0 μ mである。(E)成分の金属系添加剤の配合量は、その種類、反射防止層の厚さ及び焼成条件に応じて選択され、(C)成分の導電性粉末100質量部に対して、通常0.1~10.0質量部程度、好ましくは0.5~6.0質量部である。(E)成分の配合量が0.1質量部以上であると、焼成によって、反射防止層を介しての十分な導通を得ることができ、10.0質量部以下であると、焼成によって生じる、半導体と表面電極との界面の絶縁層が厚くなりすぎず適度のものとなるため、導通が良好で、かつ太陽電池セルに用いる半導体に悪影響を与えることもない。

【0016】

(E)成分の金属系添加剤は、粉体のまま配合してもよいが、平均粒径が0.1~10.0 μ m程度の超微粒子は、そのままでは凝集が激しく、導電ペースト中に均一分散させることが難しい。したがって、予め有機溶媒に、含有率5~30質量%の範囲で(E)成分の金属単体、金属酸化物又は金属水酸化物を分散させたコロイド溶液を調製し、この状態で導電ペーストに配合することが好ましい。コロイド溶液の調製に用いる有機溶媒としては、アルコール系溶媒が好ましいが、上記(A)成分の有機バインダーを溶解させたものと同じ有機溶媒を用いてもよい。 30

また、(E)成分としては、金属酸化物又は金属水酸化物のナノ粒子を合成する際に得られたコロイド溶液をそのまま用いてもよい。

さらに、上記コロイド溶液中に、(E)成分の種類に応じた分散安定剤を適量添加して、超微粒子の凝集を防止することが好ましい。分散安定剤としては、焼成後の電極の表面にその成分が残らないものを選ぶことが好ましく、例えばヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、デンプン誘導体、アミロース誘導体、一級脂肪酸、二級脂肪酸、三級脂肪酸及びそれらの塩などが挙げられる。 40

これらの分散安定剤の配合量は、(E)成分の0.01~5質量%程度とすることが好ましい。

【0017】

本発明の導電ペーストにおいては、上記(A)~(E)成分に加えて、必要に応じて、消泡剤、カップリング剤等、他の添加剤を配合することができる。

本発明の導電ペーストは、常法に従い上述した各成分を十分に混合した後、さらに、 50

ディスペース、ニーダー、三本ロールミル、ポットミル等により混練処理を行い、その後、減圧脱泡することにより製造することができる。この際に使用する三本ロールには、通常ギャップを5 ~ 30 μm に調節したセラミックロールを使用するが、ロール中央部に膨らみのある、チルドロールを使用することにより、ロール圧を向上させ、(C)成分の導電性粉末をより効果的に有機バインダー、溶媒中に分散させることができる。

本発明の電極形成用導電性ペーストを製造する場合、導電性粉末を加える前に、他の成分をセラミックス製三本ロールにて混練し、導電性粉末の添加時にチルドロールを用いて混練することが好ましい。

【0018】

このようにして得られた本発明の導電性ペーストを用いて表面電極を形成する方法としては、例えば以下の方法が挙げられる。まず、半導体の表面に形成された反射防止層の、表面電極を形成させる部分にスクリーン印刷で塗布し、80 ~ 150 程度に調節したオーブン中で5 ~ 30分間程度乾燥させる。その後、焼成により、表面電極を形成させるとともに、反射防止層を介して半導体と表面電極間とが導通するようにする。焼成条件は、ガラスフリットが十分に軟化して、均一かつ緻密な電極を形成し、上記の導通性を付与するとともに半導体を劣化させないことから、通常、ピーク温度を550 ~ 850 程度とする。

温度プロファイルは、トータル時間を10 ~ 90秒で設定し、ピーク温度に達するまでの昇温時間、及びピーク温度から室温に戻す冷却時間を可能な限り短くするのが好ましい。また、必要に応じて、ピーク温度に昇温させる前に250 ~ 400 で、2 ~ 60秒間、有機バインダーを焼き飛ばすための脱煤工程を設けてもよい。

【0019】

本発明の導電性ペーストにより形成される表面電極は太陽電池セルの表面電極として好適である。本発明の太陽電池セルは、シリコン半導体のp - n接合の受光によって生ずる起電力を、電流として取り出すものである。以下、図1に基づき、本発明の太陽電池セルの一例について説明する。

図1は、本発明の太陽電池セルの一例を示す概略断面図である。シリコン基板1は、多結晶シリコンで形成されていても単結晶シリコンで形成されていてもよく、受光によって起電力を生じるように、p - n接合3を有する。p - n接合3は、受光面近くに形成される。p - n接合3の形成には、基板1をp型とし、拡散により受光面側をn型としてもよく、逆に基板1をn型とし、受光面側をp型としてもよい。

太陽電池セルの受光面には、受光面における反射を防止して受光効率を上げるために、CVD(化学的蒸着法)などの方法によって反射防止層2を設ける。反射防止層2は、酸化チタン、二酸化ケイ素、窒化ケイ素などで形成することができ、デバイスとしての安定性が優れていることから窒化ケイ素が好ましい。反射防止層2はパッシベーション層としても機能する。反射防止層2の厚さは、通常0.05 ~ 1.0 μm 程度である。

次に、シリコン基板1の裏面に、裏面電極4を形成するためのアルミニウム等の導電性金属材料を塗布し、乾燥させる。次いで、反射防止層2の表面に、上述の本発明の導電性ペーストを用いて、表面電極5のパターンを形成し、乾燥後、焼成を行って表面電極5と裏面電極4を同時に形成する。表面電極5のパターンの形状としては、平行線状、格子状などが挙げられる。

本発明の太陽電池セルは、上記構成要素に加えて、太陽電池セルとしての機能を向上させるための要素を備えることができる。例えば、上述の表面電極5の表面に、太陽電池の信頼性を向上させるために半田層を設けることができる。

【0020】

本発明の導電性ペーストで形成された表面電極は、アスペクト比(高さ/幅)0.30以上を実現することができるので、この表面電極を太陽電池セルに適用すると、太陽電池セルにおける受光面積を93%以上とすることができる。また、導電性ペーストを焼成すると、線抵抗が低下することから、受光により発生した起電力を、電流として効率良く取り出すことができる。

10

20

30

40

50

本発明の導電性ペーストにおいて、(A)成分の有機バインダー、(B)成分の有機溶媒及び(C)成分の導電性粉末の配合量を調整し、流動特性及びチクソ性を改善させることによって、印刷幅95 μ m以下を維持することができ、コブや断線といった印刷不具合を起こすことなく印刷することができる。なお、チクソ性の増大を引き起こすチクソ剤の添加は、版抜けの後に糸引き現象を引き起こし、角を電極に発生させ、Cu箔の接着を阻害しモジュールの作製に悪影響を与えることがある。したがって、必要以上に高いチクソ性は、かえって太陽電池セルの性能を妨げることとなる。

【0021】

また、(C)成分の導電性粉末に対する、(A)成分の有機バインダー及び(B)成分の有機溶媒の配合量が少ないと、導電性ペーストの固体としての性状が強くなるため、剪断応力を加えてから弾性回復までの時間を短縮することができる。この短縮により、印刷後における導電性ペーストのダレが防止され、かつ印刷高さが維持されるため、太陽電池セルの受光面積を大きくすることができる。

10

さらに、(C)成分の導電性粉末については、その粒径を3 μ m以下とし、チルドロールを使用して分散性を向上させることにより、導電性粉末同士の凝集を減少させ、目詰まりを解消することができる。

【0022】

上記のように印刷された導電性ペーストの焼成中に、(E)成分の金属系添加剤が(D)成分のガラスフリットに作用してその一部が溶け込み、この混合体が窒化ケイ素等からなる反射防止層に作用する。ガラス/窒化ケイ素等/金属系添加剤の主要三成分が、焼成温度域で安定な液層を作ることによって反射防止層を侵食し、その結果、半導体との電気的なコンタクトと、物理的な接着性が両立される。(D)成分のガラスフリットと(E)成分の金属系添加剤の混合体は、反射防止層を侵食する反面、表面電極と半導体の界面に残存するので、この残存量が多く、かつ不均一に分布していると、導通のバラツキが大きくなる。ガラスフリットの粒径を小さくし、さらに均一に分散させることにより、バランスの取れたファイヤースルー現象を起こすことができる。これにより、ガラス/金属系添加剤の混合体が反射防止層に均一に作用するとともに、焼成後のオーミック特性をより安定化させることができる。

20

【実施例】

【0023】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなら限定されるものではない。以下の実施例及び比較例において、「部」とは特に説明のない限り「質量部」を意味する。実施例及び比較例で得られた導電性ペーストの物性評価は下記の方法により行った。

30

(1) 粘度及びチクソ指数

粘度・粘弾性測定装置(CV 20N、HAAKE社製)、センサーシステム(RC 20、HAAKE社製)及びE型粘度計(TV-20、東機産業株式会社製)を使用して測定を行った。

粘度は、E型粘度計において3 $^{\circ}$ コーンを使用し、温度25 $^{\circ}$ C、回転数0.5rpmの条件で測定した。チクソ指数は、同様に回転数0.5rpm及び2.5rpmにおける粘度をそれぞれ測定し、粘度比(0.5rpmで測定した粘度/2.5rpmで測定した粘度)で表した。

40

(2) 流動開始点及び降伏値

粘度・粘弾性測定装置(レオトレスRS 600、HAAKE社製)、温度コントロールシステム(TC 501 高温システム、HAAKE社製)、センサーシステム(C204 コーンプレート、HAAKE社製)及びデータ処理ソフトウェア(RheoWin 3.0)を使用して測定を行った。

比較的小さな剪断応力から徐々に応力を増加させて、G'(弾性)、G"(粘性)及び(位相角)の測定を行った。G'とG"の交点が降伏値であり、導電性ペーストが固相から液相へ転移する状態が観測できる。この転移の開始が、流動開始点である。このとき

50

45°以上を示し、流動開始を示唆する。

【0024】

(3) 定常剪断後の弾性回復

上記(2)と同じ装置、システム及びデータ処理ソフトウェアにより測定した。50 sec⁻¹ (60秒間)回転させ、導電性ペーストの構造を十分に破壊した後、臨界歪量(線形歪)を超えないレベルの一定応力を正弦的に印加して導電性ペーストの構造回復を測定した。

(4) 安定応力及び剪断速度

上記(2)と同じ装置、システム及びデータ処理ソフトウェアにより測定した。剪断速度に対する応力から、流動曲線を測定した。流動開始後、流動曲線が安定し始めたときの応力(応力変動点が20%以内)が安定応力である。また、安定応力を示したときの剪断速度を測定した。

(5) アスペクト比

幅100µmの印刷版を使用し、印刷性の確認を行った。印刷機(LS-35GX、ニューロング社製)を用い、スキージ速度40cm/分で印刷を行った。印刷後、100で15分間乾燥させ、その後、焼成炉(Muffle Furnace FP21、ヤマト科学株式会社製)にて、最高到達点温度795で焼成し、印刷形状を観察し、アスペクト比を求めた。

【0025】

[実施例1]

(1) エチルセルロース(商品名: ETHOCEL SLD、米国 The Dow Chemical Company 製) 17.5部を、テルピネオール75部とフタル酸ジエチル7.5部の混合溶媒中で、85、1時間溶解反応を行い、粘稠な樹脂を得た。この樹脂17.5部に、ノニオン系分散剤0.5部、酸化亜鉛(平均粒径1.0µm)6部、ホウケイ酸鉛ガラスフリット(軟化点430、平均粒径15.0µm)3部を三本ロールにより混練処理を行った後、銀粉末(球状、平均粒径2.0µm)78部を混合し、さらに三本ロールにより混練処理を行った。その後、減圧脱泡して導電性ペーストを製造した。この導電性ペーストを200メッシュのフィルターにてろ過し、上記物性評価に供した。評価結果を表1に示す。

【0026】

[実施例2]

エチルセルロース(商品名: ETHOCEL SLD、米国 The Dow Chemical Company 製) 17.5部を、テルピネオール75部とフタル酸ジエチル7.5部の混合溶媒中で、85、1時間溶解反応を行い、粘稠な樹脂を得た。この樹脂11.4部に、ノニオン系分散剤0.5部、酸化亜鉛(平均粒径1.0µm)6部、ホウケイ酸鉛ガラスフリット(軟化点430、平均粒径15.0µm)3部を三本ロールにより混練処理を行った後、銀粉末(球状、平均粒径2.0µm)78部を混合し、さらに三本ロールにより混練処理を行った。その後、減圧脱泡して導電性ペーストを製造した。この導電性ペーストを200メッシュのフィルターにてろ過し、上記物性評価に供した。評価結果を表1に示す。

【0027】

[実施例3]

エチルセルロース(商品名: ETHOCEL SLD、米国 The Dow Chemical Company 製) 17.5部を、テルピネオール75部とフタル酸ジエチル7.5部の混合溶媒中で、85、1時間溶解反応を行い、粘稠な樹脂を得た。この樹脂11.4部に、ノニオン系分散剤0.5部、酸化亜鉛(平均粒径1.0µm)6部、ホウケイ酸鉛ガラスフリット(軟化点430、平均粒径1.0µm)3部を三本ロールにより混練処理を行った後、銀粉末(球状、平均粒径2.0µm)78部を混合し、さらにチルドロールにより混練処理を行った。その後、減圧脱泡して導電性ペーストを製造した。この導電性ペーストを300メッシュのフィルターにてろ過し、上記物性評価に供した。評

10

20

30

40

50

価結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 8 】

[実施例 4]

エチルセルロース（商品名：ETHOCEL SLD、米国 The Dow Chemical Company 製）17.5 部を、テルピネオール 7.5 部とフタル酸ジエチル 7.5 部の混合溶媒中で、85℃、1 時間溶解反応を行い、粘稠な樹脂を得た。この樹脂 9 部に、ノニオン系分散剤 0.5 部、酸化亜鉛（平均粒径 1.0 μm）6 部、ホウケイ酸鉛ガラスフリット（軟化点 430℃、平均粒径 1.0 μm）3 部を三本ロールにより混練処理を行った後、銀粉末（球状、平均粒径 2.0 μm）7.9 部を混合し、さらにチルドロールにより混練処理を行った。その後、減圧脱泡して導電性ペーストを製造した。この導電性ペーストを 300 メッシュのフィルターにてろ過し、上記物性評価に供した。評価結果を表 1 に示す。

10

【 0 0 2 9 】

[実施例 5]

エチルセルロース（商品名：ETHOCEL SLD、米国 The Dow Chemical Company 製）17.5 部を、テルピネオール 7.5 部とフタル酸ジエチル 7.5 部の混合溶媒中で、85℃、1 時間溶解反応を行い、粘稠な樹脂を得た。この樹脂 6 部に、ノニオン系分散剤 0.5 部、酸化亜鉛（平均粒径 1.0 μm）6 部、ホウケイ酸鉛ガラスフリット（軟化点 430℃、平均粒径 1.0 μm）3 部を三本ロールにより混練処理を行った後、銀粉末（球状、平均粒径 2.0 μm）7.9 部を混合し、さらにチルドロールにより混練処理を行った。その後、減圧脱泡して導電性ペーストを製造した。この導電性ペーストを 300 メッシュのフィルターにてろ過し、上記物性評価に供した。評価結果を表 1 に示す。

20

【 0 0 3 0 】

[比較例 1]

エチルセルロース（商品名：ETHOCEL SLD、米国 The Dow Chemical Company 製）17.5 部を、テルピネオール 7.5 部とフタル酸ジエチル 7.5 部の混合溶媒中で、85℃、1 時間溶解反応を行い、粘稠な樹脂を得た。この樹脂 3 部に、ノニオン系分散剤 0.5 部、酸化亜鉛（平均粒径 1.0 μm）6 部、ホウケイ酸鉛ガラスフリット（軟化点 430℃、平均粒径 1.0 μm）3 部を三本ロールにより混練処理を行った後、銀粉末（球状、平均粒径 2.0 μm）7.9 部を混合し、さらにチルドロールにより混練処理を行った。その後、減圧脱泡して導電性ペーストを製造した。この導電性ペーストを 200 メッシュのフィルターにてろ過し、上記物性評価に供した。評価結果を表 1 に示す。

30

【 0 0 3 1 】

[比較例 2]

エチルセルロース（商品名：ETHOCEL SLD、米国 The Dow Chemical Company 製）17.5 部を、テルピネオール 7.5 部とフタル酸ジエチル 7.5 部の混合溶媒中で、85℃、1 時間溶解反応を行い、粘稠な樹脂を得た。この樹脂 2.5 部に、ノニオン系分散剤 0.5 部、酸化亜鉛（平均粒径 1.0 μm）6 部、ホウケイ酸鉛ガラスフリット（軟化点 430℃、平均粒径 1.0 μm）3 部を三本ロールにより混練処理を行った後、銀粉末（球状、平均粒径 2.0 μm）7.8 部を混合し、さらにチルドロールにより混練処理を行った。その後、減圧脱泡して導電性ペーストを製造した。この導電性ペーストを 200 メッシュのフィルターにてろ過し、上記物性評価に供した。評価結果を表 1 に示す。

40

【 0 0 3 2 】

【表 1】

表1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
粘度* ¹	Pa·s	254	293	370	398	462	680	183
チクソ指数* ²		1.7	2.3	2.67	2.8	4.3	6.05	1.24
流動開始点* ³	Pa	720	680	420	380	320	—	350
降伏値	Pa	80	92	113	168	255	413	55
弾性回復	s	27	21	13	7	2	—	48
安定応力* ⁴	Pa	—	—	10300	9200	7500	—	—
剪断応力* ⁵	s ⁻¹	—	—	700	1050	2000	—	—
幅	μm	117	104.8	93.4	95.8	95.2	103	117
高さ	μm	13.5	13.7	15.6	21.7	34.0	22.6	13.5
アスペクト比		0.215	0.231	0.267	0.257	0.357	0.219	0.115

(注)

* 1 : 0 . 5 r p m

* 2 : 0 . 5 r p mで測定した粘度 / 2 . 5 r p mで測定した粘度

* 3 : 位相角 45 ° となる応力

* 4 : 流動開始後、流動曲線が安定し始めたときの応力

* 5 : 安定応力を示したときの剪断速度

【0033】

表1から以下のことがわかる。降伏値は銀粉末（導電性粉末）の配合率に比例して大きくなり、バインダーの添加量には反比例していることがわかる。一般に導電性粉末の量が多くなるとチクソ性が増すが、この結果はチクソ指数の数値とも一致する。また、バインダーが多く、ろ過メッシュの大きい実施例1及び2の導電性ペーストでは、流動開始後も分散粒子の再凝集が観測された。平均粒径が2.0 μmの銀粉末を配合し、チルドロールで圧力をかけて銀粉末を高分散させた実施例3～5の導電性ペーストは、300メッシュでもろ過することができ、かつ銀粉末の再凝集も観測されなかった。

導電性ペーストにおける銀粉末の配合率が大きいほど、早い弾性回復を示した。エチルセルロース（有機バインダー）の配合率が大きい比較例2の導電性ペーストは流動性を長く保ち、弾性回復後も不安定な挙動を示した。弾性回復が導電性ペーストは、印刷後も流動を続け、ダレが生じるため、細線印刷が困難であり、アスペクト比を大きくすることができない。

【0034】

実施例1の導電性ペーストは、高剪断から低剪断までのほぼ全領域で直線的な流動性を示す。ニュートン流体と同じような挙動を示し、チクソ指数が小さい。高剪断時に銀粉末の再凝集を確認した。実施例2の導電性ペーストは、中剪断領域でやや平坦部が発生し、これ以外は実施例1と同様であった。実施例3の導電性ペーストは、中剪断領域に平坦部が発生した。高剪断時に、銀粉末の再凝集が消失し、また、一定の応力に到達した。実施例4の導電性ペーストは、低剪断領域で流動性を示した。中剪断領域に平坦部があり、また、高剪断時の安定応力やや低下した。実施例5の導電性ペーストは、低剪断領域で流動性を示した。中剪断領域に平坦部があり、また、高剪断時の安定応力やや低下した。

エチルセルロース（有機バインダー）の配合率が大きいものほどチクソ指数が小さく、ニュートニアン流動を示すカーブを描いた。また、ホウケイ酸鉛ガラスフリットの平均粒径が大きい実施例1及び2の導電性ペーストは、高剪断時に再凝集が起こり、応力が安定しない。銀粉末添加量の増加に伴い、初期流動が起こりやすくなるが、応力は高い。しかし、さらに剪断をかけて行くと、一度安定な応力になり、再び応力が上昇した。最終的には安定な応力となる安定流動を示した。以上から、安定流動に対する有機バインダー、導

10

20

30

40

50

電性粉末の配合量、ガラスフリットの平均粒径の関係が明確となった。

【0035】

比較例1の導電性ペーストを用いて印刷したところ、印刷時点でのじみが発生した。また、断線、コブが多量に発生し、目詰まりを起こした。比較例2の導電性ペーストでは、有機バインダーの配合率が高すぎ、粘稠になるためダレが生じる。糸引きからの角も多く発生し、印刷高さを維持することもできなかった。

実施例5の導電性化合物では0.36までアスペクト比を改善することに成功した。これにより、受光面積を増やし、線抵抗を低減させることが可能になった。

以上説明したように、本発明の導電性ペーストは、バインダーと銀粉末の添加量をコントロールすることで、印刷性を改善することが可能であることを証明した。

また、スクリーン印刷において困難なアスペクト比の改善を、レオロジーの見地から数値化できる方法を発見した。これは実際の印刷工程を踏まえることなく、導電性ペーストの組成を検討、決定できる有益な方法である。この測定方法により、新たな導電性ペーストを開発するにあたり作業を大幅に省略できる。また、今回の結果より、アスペクト比の高い組成を発見することができたので、このペーストを用い、太陽電池の発電効率を高めることが可能になった。

【産業上の利用可能性】

【0036】

本発明の導電性ペーストにより形成された表面電極を太陽電池セルに適用すると、受光面積が大きく、かつ光電変換率の高い太陽電池セルを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1】本発明の太陽電池セルの一例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

【0038】

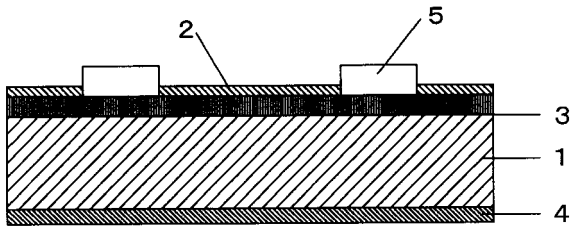
- 1 シリコン基板
- 2 反射防止層
- 3 p - n 接合
- 4 裏面電極
- 5 表面電極

10

20

30

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 赤坂 慎二

埼玉県川口市領家5 - 1 4 - 2 5 京セラケミカル株式会社内

(72)発明者 内田 健

埼玉県川口市領家5 - 1 4 - 2 5 京セラケミカル株式会社内

Fターム(参考) 4M104 AA01 BB04 BB05 BB08 BB38 BB39 CC01 DD51 DD79 GG05
5F051 AA02 DA03 FA10 FA14 FA15 HA03