(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101512778 B
(45)授权公告日 2012.05.09

(21)申请号 200780032273.2

(22)申请日 2007.08.02

(30)优先权数据
236499/2006 2006.08.31 JP

(85)PCT申请进入国家阶段日
2009.02.27

(86)PCT申请的申请数据
PCT/JP2007/065127 2007.08.02

(87)PCT申请的公布数据
WO2008/026415 JA 2008.03.06

(73)专利权人 信越半导体股份有限公司
地址 日本东京都
专利权人 信越化学工业株式会社

(72)发明人 石川直挥 生岛聪之 大塚宽之
渡部武纪 斋须重德 植贾豊敬

(74)专利代理机构 隆天国际知识产权代理有限公司 72003
代理人 浦柏明 徐恕

(51)Int.Cl.
H01L 31/04(2006.01)
H01L 31/0224(2006.01)
H01L 21/28(2006.01)
H01L 21/288(2006.01)

(56)对比文件
JP 2003257243 A,2003.09.12, 全文.
JP 2003133567 A,2003.05.09, 全文.

审查员 智月

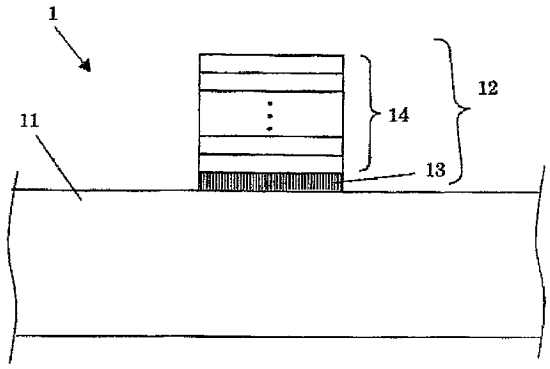
权利要求书 3 页 说明书 12 页 附图 1 页

(54)发明名称

半导体基板、形成电极的方法、及太阳能电池的制造方法

(57)摘要

本发明是一种半导体基板，是形成有电极的半导体基板，上述电极至少含有银与玻璃料，具有由第一电极层与上部电极层所构成的多层构造；该第一电极层直接接合于上述半导体基板上，该上部电极层被配置于该第一电极层上，且由一层以上所构成；上述上部电极层，是将银的总含有比例为75wt%以上95wt%以下的导电性浆料焙烧而成的，相对于上述上部电极层的银的总含量，平均粒径4μm以上8μm以下的银粒子的含有比例，高于上述第一电极层中的含有比例。藉此，可于半导体基板上，通过简便的方法形成具有高纵横比且难以引起断线等的不良情况的电极。



CN 101512778 B

1. 一种半导体基板，是形成有电极的半导体基板，其特征在于：

上述电极至少含有银与玻璃料，具有由第一电极层与上部电极层所构成的多层构造；该第一电极层直接接合于上述半导体基板上，该上部电极层被配置于该第一电极层上，且由一层以上所构成；

上述上部电极层，是将银的总含有比例为 75wt％以上 95wt％以下的导电性浆料焙烧而成的，相对于上述上部电极层的银的总含量，平均粒径 4μm 以上 8μm 以下的银粒子的含有比例，高于上述第一电极层中的含有比例。

2. 如请求项 1 所述的半导体基板，其中相对于上述上部电极层中的银的总含量，平均粒径 0.5μm 以上而未满 4μm 的银粒子的含有比例、以及平均粒径 4μm 以上 8μm 以下的银粒子的含有比例，分别为 20wt％以上 80wt％以下。

3. 一种半导体基板，是如请求项 1 所述的半导体基板，其特征在于：

相对于上述上部电极层中的银的总含量，平均粒径小于 0.5μm、或者平均粒径大于 8μm 的银粒子的含有比例，为 30wt％以下。

4. 一种半导体基板，是如请求项 2 所述的半导体基板，其特征在于：

相对于上述上部电极层中的银的总含量，平均粒径小于 0.5μm、或者平均粒径大于 8μm 的银粒子的含有比例，为 30wt％以下。

5. 一种半导体基板，是如请求项 1 ～请求项 4 的任一项所述的半导体基板，其特征在于：

作为太阳能电池而动作，

其具有 pn 结，上述电极是表面电极，在该表面电极侧具备反射防止膜，而在背面侧具备背面电极。

6. 一种电极的形成方法，是形成具有多层构造的电极的方法，至少利用含有银粉末、玻璃料、有机载体及有机溶剂的导电性浆料，通过网版印刷法，于半导体基板上形成电极，包含：形成与上述半导体基板直接接合的第一电极层的步骤、以及在该第一电极层上形成由一层以上所构成的上部电极层的步骤，其特征在于：

作为用以形成上述上部电极层的上部电极层用导电性浆料，是采用其银的总含有比例为 75wt％以上 95wt％以下，相对于上述上部电极层用导电性浆料中的银的总含量，平均粒径 4μm 以上 8μm 以下的银粒子的含有比例，高于用以形成上述第一电极层的第一电极层用导电性浆料中的含有比例的导电性浆料，来形成上述电极。

7. 如请求项 6 所述的电极的形成方法，其中相对于上述上部电极层用导电性浆料所含有的银的总含量，平均粒径 0.5μm 以上而未满 4μm 的银粒子的含有比例、以及平均粒径 4μm 以上 8μm 以下的银粒子的含有比例，分别为 20wt％以上 80wt％以下。

8. 如请求项 6 所述的电极的形成方法，其中相对于上述上部电极层用导电性浆料所含有的银的总含量，平均粒径小于 0.5μm、或者平均粒径大于 8μm 的银粒子的含有比例，为 30wt％以下。

9. 如请求项 7 所述的电极的形成方法，其中相对于上述上部电极层用导电性浆料所含有的银的总含量，平均粒径小于 0.5μm、或者平均粒径大于 8μm 的银粒子的含有比例，为 30wt％以下。

10. 如请求项 6 所述的电极的形成方法，其中上述第一电极层用导电性浆料所含有的

有机载体，是采用分解开始温度高于 250℃的有机载体；上部电极用导电性浆料所含有的有机载体，是采用分解开始温度于 170℃以上 250℃以下的有机载体。

11. 如请求项 7 所述的电极的形成方法，其中上述第一电极层用导电性浆料所含有的有机载体，是采用分解开始温度高于 250℃的有机载体；上部电极用导电性浆料所含有的有机载体，是采用分解开始温度于 170℃以上 250℃以下的有机载体。

12. 如请求项 8 所述的电极的形成方法，其中上述第一电极层用导电性浆料所含有的有机载体，是采用分解开始温度高于 250℃的有机载体；上部电极用导电性浆料所含有的有机载体，是采用分解开始温度于 170℃以上 250℃以下的有机载体。

13. 如请求项 9 所述的电极的形成方法，其中上述第一电极层用导电性浆料所含有的有机载体，是采用分解开始温度高于 250℃的有机载体；上部电极用导电性浆料所含有的有机载体，是采用分解开始温度于 170℃以上 250℃以下的有机载体。

14. 如请求项 6 ～请求项 13 的任一项所述的电极的形成方法，其中上述第一电极层用以及上部电极层用导电性浆料的粘度，为 80Pa. s 以上 200Pa. s 以下。

15. 如请求项 6 ～请求项 13 的任一项所述的电极的形成方法，其中上述第一电极层用以及上部电极层用导电性浆料的 5rpm/50rpm 的摇变性亦即 TI 值，第一电极层是设为 1.5 以上 5.0 以下，上部电极层是设为 1.2 以上 3.5 以下。

16. 如请求项 14 所述的电极的形成方法，其中上述第一电极层用以及上部电极层用导电性浆料的 5rpm/50rpm 的摇变性亦即 TI 值，第一电极层是设为 1.5 以上 5.0 以下，上部电极层是设为 1.2 以上 3.5 以下。

17. 如请求项 6 ～请求项 13 的任一项所述的电极的形成方法，其中相对于上述第一电极层用导电性浆料中的银的总含量，平均粒径 0.5μm 以上而未满 4μm 的银粒子的含有比例，为 80wt％以上。

18. 如请求项 14 所述的电极的形成方法，其中相对于上述第一电极层用导电性浆料中的银的总含量，平均粒径 0.5μm 以上而未满 4μm 的银粒子的含有比例，为 80wt％以上。

19. 如请求项 15 所述的电极的形成方法，其中相对于上述第一电极层用导电性浆料中的银的总含量，平均粒径 0.5μm 以上而未满 4μm 的银粒子的含有比例，为 80wt％以上。

20. 如请求项 16 所述的电极的形成方法，其中相对于上述第一电极层用导电性浆料中的银的总含量，平均粒径 0.5μm 以上而未满 4μm 的银粒子的含有比例，为 80wt％以上。

21. 一种太阳能电池的制造方法，是至少包含：

形成反射防止膜于具有 pn 结的半导体基板的表面侧的步骤、形成表面电极于该反射防止膜的一部分的步骤、以及形成背面电极于背面侧的步骤，其特征在于：

至少上述表面电极的形成，是通过请求项 6 ～请求项 13 的任一项所述的电极的形成方法而形成。

22. 一种太阳能电池的制造方法，是至少包含：

形成反射防止膜于具有 pn 结的半导体基板的表面侧的步骤、形成表面电极于该反射防止膜的一部分的步骤、以及形成背面电极于背面侧的步骤，其特征在于：

至少上述表面电极的形成，是通过请求项 14 所述的电极的形成方法而形成。

23. 一种太阳能电池的制造方法，是至少包含：

形成反射防止膜于具有 pn 结的半导体基板的表面侧的步骤、形成表面电极于该反射

防止膜的一部分的步骤、以及形成背面电极于背面侧的步骤，其特征在于：

至少上述表面电极的形成，是通过请求项 15 所述的电极的形成方法而形成。

24. 一种太阳能电池的制造方法，是至少包含：

形成反射防止膜于具有 pn 结的半导体基板的表面侧的步骤、形成表面电极于该反射防止膜的一部分的步骤、以及形成背面电极于背面侧的步骤，其特征在于：

至少上述表面电极的形成，是通过请求项 16 所述的电极的形成方法而形成。

25. 一种太阳能电池的制造方法，是至少包含：

形成反射防止膜于具有 pn 结的半导体基板的表面侧的步骤、形成表面电极于该反射防止膜的一部分的步骤、以及形成背面电极于背面侧的步骤，其特征在于：

至少上述表面电极的形成，是通过请求项 17 所述的电极的形成方法而形成。

26. 一种太阳能电池的制造方法，是至少包含：

形成反射防止膜于具有 pn 结的半导体基板的表面侧的步骤、形成表面电极于该反射防止膜的一部分的步骤、以及形成背面电极于背面侧的步骤，其特征在于：

至少上述表面电极的形成，是通过请求项 18 所述的电极的形成方法而形成。

27. 一种太阳能电池的制造方法，是至少包含：

形成反射防止膜于具有 pn 结的半导体基板的表面侧的步骤、形成表面电极于该反射防止膜的一部分的步骤、以及形成背面电极于背面侧的步骤，其特征在于：

至少上述表面电极的形成，是通过请求项 19 所述的电极的形成方法而形成。

28. 一种太阳能电池的制造方法，是至少包含：

形成反射防止膜于具有 pn 结的半导体基板的表面侧的步骤、形成表面电极于该反射防止膜的一部分的步骤、以及形成背面电极于背面侧的步骤，其特征在于：

至少上述表面电极的形成，是通过请求项 20 所述的电极的形成方法而形成。

半导体基板、形成电极的方法、及太阳能电池的制造方法

技术领域

[0001] 本发明是关于一种形成有电极的半导体基板、于半导体基板形成电极的方法、以及利用此的太阳能电池的制造方法。

背景技术

[0002] 习用的典型太阳能电池的构造是如图 3 所示。具有以下的构成：在具有厚约 0.25mm 的单结晶或多结晶硅所构成的 p 型硅基板 21 的一主面侧，于 0.1 ～ 0.5μm 的深度，设置扩散磷等而成的射极层 (n+ 层)22，且其上侧形成用以降低表面反射率的氮化硅 (Si_3N_4)、二氧化硅 (SiO_2) 等所构成的反射防止膜 23 与用以取出电流的表面电极 (受光面电极)34，于硅基板的另一面 (背面侧) 形成铝等高浓度地扩散而成的背面电场 (back surface field ;BSF) 层 (p+ 层)25，而在该背面侧上形成背面电极 26。

[0003] 而且，制造此种太阳能电池时，表面电极 34 因容易且廉价等的理由，一般是以如下所示的印刷、焙烧法而形成。亦即，表面电极材料中，一般是使用混合银粉末的导电性浆料，通过网版印刷法等涂布此导电性浆料后，于焙烧炉中高温烧结而形成表面电极。依此电极形成方法时，通常使用以银粉末、玻璃料、有机载体、以及有机溶剂为主成分的导电性浆料。

[0004] 此受光面电极，为不遮蔽光而占有面积必须少，且必须为低电阻，因此要求为线宽细而厚 (纵横比高) 的电极。但以网版印刷法印刷一次而形成纵横比高的电极，理论上实有困难。因此，于太阳能电池基板上通过复数次网版印刷法，进行电极浆料重迭印刷而作成多层电极构造的方法，以往是实现高纵横比的有利的解决对策 (例如参照日本专利公开公报特开平 11-103084 号)。

[0005] 但是，如上述习用的多层电极构造般，若单纯地反复进行习知的太阳能电池用电极浆料的网版印刷与干燥，以形成高纵横比的电极，当进行焙烧时，有因银粒子的收缩而发生断线而无法发挥电极机能的情况这样的问题。另外，多层电极的浆料焙烧的过程中，因发生下层 (基板侧) 的导电性浆料中的有机黏结剂的不完全燃烧或发泡、龟裂等，而有导致电极的特性降低这样的问题。

发明内容

[0006] 本发明是有鉴于如此的问题而研发出来，其目的是于半导体基板上，以简便的方法形成具有高纵横比，且难以引起断线等的不良情况的电极。

[0007] 本发明提供一种半导体基板，是为了解决上述课题而研发出来，是形成有电极的半导体基板，其特征在于：

[0008] 上述电极至少含有银与玻璃料，具有由第一电极层与上部电极层所构成的多层构造；该第一电极层直接接合于上述半导体基板上，该上部电极层被配置于该第一电极层上，且由一层以上所构成；

[0009] 上述上部电极层，是将银的总含有比例为 75wt％ (重量百分比) 以上 95wt％以下

的导电性浆料焙烧而成的，相对于上述上部电极层的银的总含量，平均粒径 4μm 以上 8μm 以下的银粒子的含有比例，高于上述第一电极层中的含有比例。

[0010] 若为形成具有如此的多层构造的电极的半导体基板，上部电极层是将银的总含有比例为 75wt％以上 95wt％以下的导电性浆料焙烧而成的，相对于该上部电极层的银的总含量，平均粒径 4μm 以上 8μm 以下的银粒子的含有比例，若高于该第一电极层中的含有比例，则可作成具有高纵横比，且具有难以引起因银粒子的收缩造成断线等不良情况的电极的半导体基板。而且，因具有高纵横比的电极，尽管半导体基板上的占有面积狭小，亦可作成低电阻的电极。

[0011] 此时，相对于上部电极层中的银的总含量，平均粒径 0.5μm 以上而未满 4μm 的银粒子的含有比例、以及平均粒径 4μm 以上 8μm 以下的银粒子的含有比例，分别为 20wt％以上 80wt％以下为较佳。另外，相对于上部电极层中的银的总含量，平均粒径小于 0.5μm、或者平均粒径大于 8μm 的银粒子的含有比例，是 30wt％以下为较佳。

[0012] 如此，若相对于上部电极层中的银的总含量，平均粒径 0.5μm 以上而未满 4μm 的银粒子的含有比例、以及平均粒径 4μm 以上 8μm 以下的银粒子的含有比例，分别为 20wt％以上 80wt％以下，相对于上部电极层中的银的总含量，平均粒径小于 0.5μm、或者平均粒径大于 8μm 的银粒子的含有比例，是 30wt％以下，则能更确实地具有高纵横比，且可抑制电极中的银粒子的收缩。

[0013] 另外，如上所述的半导体基板，该半导体基板，具有 pn 结，该电极是表面电极，在该表面电极侧具备反射防止膜，而在背面侧具备背面电极，可作为太阳能电池而动作。

[0014] 如此，若上述半导体基板作为太阳能电池而动作，则可为具有高纵横比，且具有难以引起因银粒子的收缩造成断线等不良情况的表面电极（受光面电极）的太阳能电池。若为如此的太阳能电池，因可缩小受光面的受光面电极的占有面积，可取得较大的受光面积，提高变换效率。且因低电阻的电极，可降低串联电阻而可为高效率的太阳能电池。

[0015] 另外，本发明提供一种电极的形成方法，是形成具有多层构造的电极的方法，至少利用含有银粉末、玻璃料、有机载体及有机溶剂的导电性浆料，通过网版印刷法，于半导体基板上形成电极，包含：形成与上述半导体基板直接接合的第一电极层的步骤、以及在该第一电极层上形成由一层以上所构成的上部电极层的步骤，其特征在于：

[0016] 作为用以形成上述上部电极层的上部电极层用导电性浆料，是采用其银的总含有比例为 75wt％以上 95wt％以下，相对于上述上部电极层用导电性浆料中的银的总含量，平均粒径 4μm 以上 8μm 以下的银粒子的含有比例，高于用以形成上述第一电极层的第一电极层用导电性浆料中的含有比例的导电性浆料，来形成上述电极。

[0017] 如此，若为一种电极的形成方法，是具有多层构造的电极的形成方法，作为上部电极层用导电性浆料，采用其银的总含有比例为 75wt％以上 95wt％以下，相对于上部电极层用导电性浆料中的银的总含量，平均粒径 4μm 以上 8μm 以下的银粒子的含有比例，高于第一电极层用导电性浆料中的含有比例的导电性浆料，来形成电极，则可通过简便的方法来形成具有高纵横比，且难以引起因银粒子的收缩造成断线等不良情况的电极。若为如此的具有高纵横比的电极，则尽管于半导体基板上的占有面积狭小，亦成为低电阻的电极。

[0018] 此时，相对于上部电极层用导电性浆料所含有的银的总含量，平均粒径 0.5μm 以上而未满 4μm 的银粒子的含有比例、以及平均粒径 4μm 以上 8μm 以下的银粒子的含有

比例，分别为 20wt％以上 80wt％以下为较佳。另外，相对于上部电极层用导电性浆料所含有的银的总含量，平均粒径小于 0.5μm、或者平均粒径大于 8μm 的银粒子的含有比例，为 30wt％以下为较佳。

[0019] 如此，若相对于上部电极层用导电性浆料含有的银的总含量，平均粒径 0.5μm 以上而未满 4μm 的银粒子的含有比例、以及平均粒径 4μm 以上 8μm 以下的银粒子的含有比例，分别为 20wt％以上 80wt％以下，相对于上部电极层用导电性浆料含有的银的总含量，平均粒径小于 0.5μm、或者平均粒径大于 8μm 的银粒子的含有比例，为 30wt％以下，则能更确实地形成具有高纵横比，且抑制电极中的银粒子收缩的电极。

[0020] 另外，第一电极层用导电性浆料所含有的有机载体，是采用分解开始温度高于 250℃的有机载体；上部电极用导电性浆料所含有的有机载体，是采用分解开始温度于 170℃以上 250℃以下的有机载体为较佳。

[0021] 如此，若第一电极层用导电性浆料所含有的有机载体，是采用分解开始温度高于 250℃的有机载体；上部电极用导电性浆料所含有的有机载体，是采用分解开始温度于 170℃以上 250℃以下的有机载体，则加热、烧结多层电极的下层的浆料时，能抑制燃烧气体的闭塞，可防止不完全燃烧或发泡、龟裂等的发生。

[0022] 另外，第一电极层用以及上部电极层用导电性浆料的粘度，是 80Pa.s 以上 200Pa.s 以下为较佳。另外，第一电极层用以及上部电极层用导电性浆料的 5rpm/50rpm 的摇变性 (thixotropic(TI 值))，第一电极层是设为 1.5 以上 5.0 以下，上部电极层是设为 1.2 以上 3.5 以下为较佳。

[0023] 如此，若第一电极层用以及上部电极层用导电性浆料的粘度是 80Pa.s 以上 200Pa.s 以下，第一电极层用以及上部电极层用导电性浆料的 5rpm/50rpm 的摇变性 (thixotropic(TI 值))，第一电极层设为 1.5 以上 5.0 以下，上部电极层设为 1.2 以上 3.5 以下，则可保持导电性浆料通过网版印刷法印刷时的印刷性良好。

[0024] 另外，本发明提供一种太阳能电池的制造方法，是至少包含：形成反射防止膜于具有 pn 结的半导体基板的表面侧的步骤、形成表面电极于该反射防止膜的一部分的步骤、以及形成背面电极于背面侧的步骤，其特征在于：

[0025] 至少上述表面电极的形成，是通过上述电极的形成方法而形成。

[0026] 如此，若为具备依上述的电极的形成方法来形成表面电极的步骤的太阳能电池的制造方法，则可通过简便的方法，形成具有高纵横比，且具备难以引起因银粒子的收缩造成断线等不良情况的表面电极的太阳能电池。若为如此的太阳能电池，因可缩小受光面的受光面电极的占有面积，可取得较大的受光面积，提高变换效率。且因低电阻的电极，可降低串联电阻而可为高效率的太阳能电池。

[0027] 若是依照本发明的半导体基板，则可为具有高纵横比，具有抑制断线等不良情况的电极的半导体基板。

[0028] 另外，若是依照本发明的电极的形成方法，可于半导体基板上，通过简便的方法形成具有高纵横比且良好的电流性能的电极。另外，因电极的形成方法简便，可低成本化。如将如此的半导体基板以及电极的形成方法应用于太阳能电池，则可制造出高效率、低成本的太阳能电池。

附图说明

[0029] 图 1 是表示本发明的具备电极的半导体基板的概略剖面图。

[0030] 图 2 是表示作为本发明的具备电极的半导体基板的一具体例的太阳能电池的构造的概略剖面图。

[0031] 图 3 是表示习知的太阳能电池的构造的概略图。

[0032] 附图标记说明

[0033] 1 :半导体基板 11 :原料基板

[0034] 12 :电极 13 :第一电极层

[0035] 14 :上部电极层 21 :硅基板

[0036] 22 :射极层 23 :反射防止膜

[0037] 25 :背面电场层 26 :背面电极

[0038] 27 :表面电极 27a :第一电极层

[0039] 27b :上部电极层 34 :表面电极

具体实施方式

[0040] 以下更详细地说明本发明。

[0041] 如上所述，在半导体基板上形成的电极中，如习知的多层电极构造般，若单纯地反复进行太阳能电池用电极浆料的网版印刷与干燥，以形成高纵横比的电极，当进行焙烧时，有因银粒子的收缩而发生断线而无法发挥电极机能的情况这样的问题。

[0042] 对于这些问题，本发明者对于即使是形成具有高纵横比的电极时，亦可抑制断线等不良情况的电极，进行努力检讨。

[0043] 对此，本发明者发现，以具有二层以上的多层构造形成电极，为维持与半导体基板的接触性，直接形成于太阳能电池基板上的第一层是以接触性能优异的银粒子来构成，第二层以后是由以耐收缩性高的银粒子与玻璃料为主成分的焙烧体所构成的构造，亦即，多层电极构造中，以各层来分担与基板的间的接触性能、低电阻性能、耐收缩性，藉此即可形成习知的电极构造无法实现的高性能电极。

[0044] 而且，本发明者更进行实验与检讨，将种种的条件最适化，而完成本发明。

[0045] 以下，参照图式更具体地说明本发明，但本发明不限定于此。

[0046] 图 1 是本发明的半导体基板 1 的概略图。

[0047] 例如，于单结晶硅基板等的原料基板 11 的表面上形成电极 12，电极 12 是具有与原料基板 11 直接接合的第一电极层 13、以及配置于第一电极层的上且至少由一层所构成的上部电极层 14 所构成的多层构造。电极 12 于上部电极层 14 的表面与未图示的配线接续。

[0048] 构成电极 12 的电极层中，第一电极层 13 是至少含有银与玻璃料。另外，上部电极层 14 是至少含有银与玻璃料，由焙烧银的总含有比例为 75wt％以上 95wt％以下的导电性浆料而成 ；相对于上部电极层的银的总含量，平均粒径 4μm 以上 8μm 以下的银粒子的含有比例，是高于第一电极层中的含有比例。

[0049] 又，在此所谓的平均粒径，是指基于扫描式电子显微镜 (Scanning electronmicroscope ;SEM) 照片计测粒子直径而计算出的平均值 (SEM 粒径)。

[0050] 又，上述电极 12 中，相对于上部电极层 14 中的银的总含量，平均粒径 0.5μm 以上

而未满 4μm 的银粒子的含有比例以及平均粒径 4μm 以上 8μm 以下的银粒子的含有比例，分别为 20wt％以上 80wt％以下地构成，相对于上部电极层 14 的银的总含量，平均粒径小于 0.5μm、或者平均粒径大于 8μm 的银粒子的含有比例，以 30wt％以下地构成为较佳。

[0051] 具有如此构成的本发明的半导体基板的电极，可如下所述地形成。

[0052] 准备原料基板 11 后，首先，于原料基板 11 上形成第一电极层 13。此时，因下述理由，可于原料基板 11 上形成薄氧化膜或氮化膜等。第一电极层 13 的形成，可通过将至少含有银粉末、玻璃料、有机载体以及有机溶剂的导电性浆料，涂布于原料基板 11 上，例如于 150℃～ 200℃加热使导电性浆料中的有机溶剂蒸发而进行。

[0053] 又，此第一电极层用导电性浆料的有机载体、有机溶剂，只要调配通常使用者即可，但因下述的理由，有机载体以采用分解开始温度高于 250℃的有机载体为较佳。

[0054] 另外，如第一电极层用导电性浆料的粘度为 80Pa.s 以上 200Pa.s 以下，摇变性 (TI 值）为 1.5 以上 5.0 以下 (5rpm/50rpm)，则印刷性更良好而较佳。藉此，第一电极层的印刷即成为细线。又，此时的粘度，是当温度为 25℃，布氏旋转粘度计（例如 HB 型 SSA 15/6R) 的旋转速度为 50rpm 时的测定值。另外，摇变性 (TI 值），是表示当温度为 25℃，旋转速度为 5rpm 与 50rpm 时的个别的粘度比。可通过调节有机载体、有机溶剂的种类、含量等，使导电性浆料成为如此的粘度、摇变性。

[0055] 另外，此时，为使第一电极层用导电性浆料的印刷性良好，第一电极层用导电性浆料中的银的总含有比例，以 75wt％以上 95wt％以下为较佳。藉此，形成的第一电极层中的银的总含有比例亦约为 75wt％以上 95wt％以下。

[0056] 另外，为更提高第一电极层与半导体基板的接触性，相对于第一电极层用导电性浆料中的银的总含量，平均粒径 0.5μm 以上而未满 4μm 的银粒子的含有比例，以较多量的例如 80wt％以上为较佳。如此，相对于要被形成的第一电极层中的银的总含量，平均粒径 0.5μm 以上而未满 4μm 的银粒子的含有比例亦约为 80wt％以上。

[0057] 接着，如以下所述，于第一电极层 13 之上形成上部电极层 14。亦即，将导电性浆料（至少含有银粉末、玻璃料、有机载体、以及有机溶剂，银的总含有比例为 75wt％以上 95wt％以下，且相对于银的总含量，平均粒径 4μm 以上 8μm 以下的银粒子的含有比例高于第一电极层用导电性浆料中的含有比例），涂布于第一电极层 13 上，例如于 150℃～ 200℃加热使导电性浆料中的有机溶剂蒸发，藉此形成上部电极层中的第一层。可通过反复一次以上此步骤，形成一层或复数层上部电极层 14。

[0058] 又，上述电极 12 中，相对于上部电极层 14 中的银的总含量，平均粒径 0.5μm 以上而未满 4μm 的银粒子的含有比例、以及平均粒径 4μm 以上 8μm 以下的银粒子的含有比例，分别为 20wt％以上 80wt％以下地构成，相对于上部电极层 14 的银的总含量，平均粒径小于 0.5μm、或者平均粒径大于 8μm 的银粒子的含有比例，是 30wt％以下地构成，此可通过将相对于上部电极层用导电性浆料中的银的总含量，平均粒径 0.5μm 以上而未满 4μm 的银粒子的含有比例、以及平均粒径 4μm 以上 8μm 以下的银粒子的含有比例，分别调节为 20wt％以上以及 80wt％以下，且相对于上部电极层用导电性浆料中的银的总含量，平均粒径小于 0.5μm、或者大于 8μm 的银粒子的含有比例，调节为 30wt％以下而能约略达成。

[0059] 另外，此上部电极层用导电性浆料的有机载体、有机溶剂，只要调配通常使用的即可，但有机载体以采用分解开始温度 170℃以上 250℃以下的有机载体为较佳。如上所述，

第一电极层用导电性浆料的有机载体的分解开始温度是设定高于 250℃，如上部电极层用导电性浆料的有机载体的分解开始温度，设定较第一电极层用导电性浆料低温，于第一电极层燃烧、烧结时，可抑制燃烧气体的闭塞，更有效地防止不完全燃烧或发泡、龟裂等的发生。

[0060] 另外，此上部电极层用导电性浆料的粘度为 80Pa.s 以上 200Pa.s 以下，摇变性（TI 值）为 1.2 以上 3.5 以下（5rpm/50rpm），藉此则可成为良好的重迭印刷。

[0061] 如此，电极 12 中的各层形成后，以例如 600 ～ 850℃的高温，进行一分钟～五分钟的焙烧。通过此焙烧，各层导电性浆料中的有机载体消失，使电极各层中的银烧结，形成电极 12。另外，由于进行如此的焙烧的加热，即使于例如 100nm 以下的薄氧化膜等之上形成电极 12，当进行焙烧的加热时，该氧化膜等同时溶融，于是电极突破氧化膜等，与原料基板 11 的半导体层本身直接接合地接着（此称之为「fire through」）。

[0062] 形成在半导体基板上的电极，是如上所述地构成而显示以下所述的作用。

[0063] 亦即，相较于相对于第一电极层 13 中的银的总含量，平均粒径 4μm 以上 8μm 以下的银粒子的含有比例，通过提高相对于上部电极层 14 中的银的总含量的平均粒径 4μm 以上 8μm 以下的银粒子的含有比例，可提高上部电极层的耐收缩性而提高电极 12 整体的耐收缩性。这是因为

[0064] 平均粒径 4μm 以上 8μm 以下的较大的银粒子，与小于此的银粒子相较，其收缩幅度小的缘故。而且，若为如此的耐收缩性高的电极，与习知的多层构造电极相较，更可抑制断线等的不良情况的发生。

[0065] 如此的电极 12，特别适于适用作为太阳能电池的表面电极。

[0066] 本发明的太阳能电池的一例的概略图是表示于图 2。其构造，除了表面电极之外，是与习用太阳能电池相同，例如，可为如以下所述。在单结晶或多结晶硅所构成的 p 型硅基板 21 的一主面侧，于 0.1 ～ 0.5μm 的深度，设置扩散磷等而成的射极层（n+ 层）22，于其上侧形成用以降低表面反射率的氮化硅（Si_3N_4）、二氧化硅（SiO_2）等所构成的反射防止膜 23、以及用以取出电流的表面电极（受光面电极）27，于硅基板的另一面侧（背面侧）形成背面电极 26，对应必要的情况，形成铝等高浓度地扩散的 BSF 层（p+ 层）25。其中，表面电极 27 是由第一电极层 27a 以及上部电极层 27b 所构成，第一电极层 27a 至少含有银与玻璃料，上部电极层 27b 至少含有银与玻璃料，上部电极层 27b 中的银的总含有比例为 75wt％以上 95wt％以下，相对于上部电极层 27b 的银的总含量，平均粒径 4μm 以上 8μm 以下的银粒子的含有比例是高于第一电极层 27a 中的含有比例。

[0067] 图 2 是表示表面电极 27 由二层构成的情况，但表面电极 27 亦可适用图 1 所示的电极构造，可为具有二层以上所构成的上部电极层 27b，表面电极 27 由三层以上的电极层所构成的也可。另外，在此，本发明的半导体基板以用于太阳能电池为例进行说明，但本发明不限定于此，若为具有电极的半导体基板，不论任何型态皆可适用。

[0068] 如此的太阳能电池，例如可如以下所述地制造。

[0069] 对于在高纯度硅中掺杂硼或者如镓等的 III 族元素，而使比电阻为 0.1 ～ 5Ω.cm，并具有约 0.1 ～ 1.0mm 厚度的切割单结晶 {100}p 型硅基板 21，进行切片的损伤除去处理与形成纹理（封闭光用的凹凸）。于加热的氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钾、碳酸钠、碳酸氢钠等的碱性溶液（浓度数％至数十％、温度 60 ～ 100℃）中浸渍约十分至三十分即可容易地制

作纹理。常于上述溶液中，溶解预定量的 2- 丙醇以促进反应。为形成均匀的纹理，使用加热至 60 ～ 70℃的浓度数％的氢氧化纳或氢氧化钾溶液中，混合数％的 2- 丙醇的溶液为较佳。

[0070] 形成纹理后，于盐酸、硫酸、硝酸、氢氟酸等，或这些的混合液的酸性水溶液中洗净半导体基板 21。从经济性与效率的观点来看，于盐酸中洗净为较佳。为提高清净度，可于盐酸溶液中混合数％的过氧化氢，加温至 60 ～ 90℃来洗净。

[0071] 其次，通过使用氧氯化磷的气相扩散法形成射极层 22。为防止向背面的扩散，将背面之间互相重迭，以二片一组排列于扩散晶舟中来进行气相扩散为较佳。具体地，于氧氯化磷环境中，以 820 ～ 880℃进行数十分钟的热处理，于受光面形成 n 型层。形成的射极层深度为 0.2 ～ 1.0μm，片电阻为 40 ～ 150Ω / □。扩散后，于数％的氢氟酸水溶液中浸渍数分钟，除去因扩散形成的磷玻璃。

[0072] 之后，进行表面的反射防止膜 23 的形成。反射防止膜 23 可使用以氧化硅、氮化硅为首，并可使用氧化铈、氧化铝、二氧化锡、二氧化钛、氟化镁、氧化钽等、以及组合二种这些物质的二层膜，使用任一种都没有问题。反射防止膜的形成，是采用物理气相沉积 (PVD) 法、化学气相沉积 (CVD) 法，任一方法皆可。为制作高效率太阳能电池，通过远程电浆 (Remote plasma)CVD 法形成氮化硅，可达成较小的表面再结合速度而较佳。

[0073] 接着，于背面形成 10 ～ 50μm 的背面电极 26。背面电极 26 是采用银或铜等的金属，但从经济性、加工性、与硅的接触性的观点来看，以铝最佳。金属层的堆积可为溅镀法、真空沉积法、网版印刷法等任一种。电极金属在背面一样地堆积。在此，利用网版印刷法，焙烧以铝为主成分的电极，藉此，与硅基板的接合部分中，铝扩散至硅基板的内部，可使硅基板形成包含多量 p 型不纯物的背面电场领域 (BSF 层 ；高浓度 p+ 领域)25 而较佳。

[0074] 接着，本发明的表面电极 27 是如以下所述地形成。第一电极层 27a 是以银粉末、玻璃料、有机载体、以及有机溶剂作为主成分的导电性浆料 ；上部电极层 27b 是将银的总含有比例为 75wt％以上 95wt％以下，相对于银的总含量，平均粒径 4μm 以上 8μm 以下的银粒子的含有比例是高于第一电极层用导电性浆料中的含有比例的导电性浆料，配置于反射防止膜的表面上之后，使有机溶剂干燥，于 600 ～ 850℃下，经一分钟～五分钟的焙烧而形成。此时，如上所述，即使于反射防止膜上形成表面电极 27 的各层，反射防止膜于焙烧的加热时溶融，表面电极 27 突破反射防止膜，使得电极可以与半导体基板 21 的半导体层本身直接接合地接着。又，表面电极 27 的形成与背面电极的形成顺序相反亦可。

[0075] [实施例]

[0076] 以下例示本发明的实施例与比较例，更具体地说明本发明，但本发明并不限定于此。

[0077] (实施例 1 ～ 10，比较例 1、2)

[0078] 分别以十片半导体基板进行以下的步骤，分别制作十片太阳能电池。

[0079] 首先，准备边长 15cm 的四角形、厚 250μm、比电阻 2.0Ω・cm 的掺杂硼 {100}p 型切割硅基板 21，以浓氢氧化钾水溶液除去受损层，形成纹理，于氧氯化磷环境下 850℃热处理形成射极层 22，除去磷玻璃，形成反射防止膜 23，于背面全面以网版印刷铝为主成分的浆料，有机溶剂干燥后形成背面电极 26，制作出半导体基板。

[0080] 表面电极 27 是如下所述地形成于进行至已形成有此背面电极 26 的步骤为止的半

导体基板上。

[0081] 首先，使用以银粉末、玻璃料、有机载体、以及有机溶剂为主成分，银的总含有比例为 80wt%、相对于银的总含量中各粒径范围的银粒子的含有比例，0.5μm 以上而未满 4μm 的比例为 90wt%、4μm 以上 8μm 以下的比例为 5wt%、小于 0.5μm 或者大于 8μm 的比例为 5wt%、粘度 120Pa.s、摇变性（TI 值）2.5（与用于下述比较例 4 为相同者）的浆料，来作为第一电极层用导电性浆料，以网版印刷涂布于已形成在半导体基板上的反射防止膜上，于 150℃的无尘烤箱进行有机溶剂的干燥，形成第一电极层 27a。

[0082] 接着，使用以银粉末、玻璃料、有机载体、以及有机溶剂为主成分，银的总含有比例、相对于上部电极层用导电性浆料中的银的总含量中各粒径范围的银粒子的含有比例、粘度、摇变性，如下记表 1 中所示，来作为上部电极层用导电性浆料，涂布于第一电极层上，于 150℃的无尘烤箱进行有机溶剂的干燥，形成上部电极层 27b。将如此形成电极各层的半导体基板，于最高温度设定为 750℃的红外线炉内加热五分钟，进行电极 27 整体的焙烧。又，比较例 1、2 是上部电极层用导电性浆料中的银的总含有比例分别为 70wt%、97wt%，为偏离本发明的范围的 75wt%以上 95wt%以下的例示。

[0083] [表 1]

[0084]

	电极构造	上部电极层用导电性浆料中的银的总含有比例（wt%）	对于上部电极层的银的总含量，各粒径范围的银粒子含有比例（wt%）			上部电极层用导电性浆料粘度（Pa.s）（25℃、50rpm）	上部电极层用导电性浆料 TI 值（5rpm/50rpm）
			0.5μm 以上未满 4μm	4μm 以上 8μm 以下	小于 0.5μm 或者大于 8μm		
实施例 1	二层	85	20	80	0	110	2.2
实施例 2	二层	85	30	70	0	120	2.1
实施例 3	二层	85	50	50	0	140	1.9
实施例 4	二层	85	70	30	0	170	2.0
实施例 5	二层	85	80	20	0	190	2.0
实施例 6	二层	75	20	80	0	95	2.2
实施例 7	二层	95	20	80	0	200	3.0
实施例 8	二层	90	20	65	15	150	1.8
实施例 9	二层	90	15	55	30	160	1.9
实施例 10	二层	90	20	40	40	140	2.1
实施例 11	三层	85	20	80	0	110	2.2
比较例 1	二层	70	20	80	0	100	2.4
比较例 2	二层	97	20	80	0	350	3.5<

[0085] 分别对于如此制作的十片太阳能电池，进行太阳能电池的特性评价。

[0086] 特性评价是于 25℃环境中，太阳光仿真器（照射强度：1kW/m^2、光谱：AM1.5 全域）

下进行电气测定（短路电流密度、开路电压、曲线因子、变换效率）。

[0087] （实施例 11）

[0088] 以与实施例 1 相同的方法，但是，如下所述，制作十片上部电极层为二层、表面电极整体为三层构造的太阳能电池。

[0089] 首先，与实施例 1 相同地形成第一电极层。接着，将银粉末、玻璃料、有机载体、以及有机溶剂为主成分，银的总含有比例、相对于上部电极层用导电性浆料中的银的总含量中各粒径范围的银粒子的含有比例、粘度、摇变性是使用表 1 所示的导电性浆料，作为上部电极层用导电性浆料，涂布于第一电极层上，于 150℃的无尘烤箱进行有机溶剂的干燥，形成上部电极层中的第一层。接着，于上部电极层中的第一层上，涂布与形成上部电极层中的第一层的导电性浆料相同的导电性浆料，于 150℃的无尘烤箱进行有机溶剂的干燥，形成上部电极层中的第二层。

[0090] 将如此形成电极各层的半导体基板于最高温度设定为 750℃的近红外线炉内加热五分钟，进行电极整体的焙烧。

[0091] 对于如此制作的十片太阳能电池，与实施例 1 相同地进行特性评价。

[0092] （比较例 3、4）

[0093] 至背面电极 26 的形成步骤为止，是以与实施例 1 相同的方法进行，表面电极的形成是如以下所述，电极层的形成仅有一次，表面电极为单层构造的太阳能电池，亦即，制作具有如图 3 所示构造的太阳能电池十片。

[0094] 表面电极 34 的形成是如以下所述地进行，亦即，将以银粉末、玻璃料、有机载体、以及有机溶剂为主成分，银的总含有比例、相对于电极层用导电性浆料中的银的总含量中，各粒径范围的银粒子的含有比例、粘度、摇变性是使用表 2 所示的导电性浆料，涂布于半导体基板上，于 150℃的无尘烤箱进行有机溶剂的干燥形成之后，于最高温度设定为 750℃的红外线炉内加热五分钟，进行表面电极 34 的焙烧。

[0095] 对于如此制作的十片太阳能电池，与实施例 1 相同地进行特性评价。

[0096] （比较例 5、6）

[0097] 至背面电极 26 的形成步骤为止是以与实施例 1 相同的方法进行，但是，表面电极的形成是如以下所述，除了第一电极层用以及上部电极层用导电性浆料采用相同的组成进行之外，是与实施例 1 相同地各制作太阳能电池十片。又，第一电极层用以及上部电极层用导电性浆料是使用表 2 所示。

[0098] 对于如此制作的十片太阳能电池，与实施例 1 相同地进行特性评价。

[0099] [表 2]

[0100]

	电极构造	各电极层用导电性浆料中的银的总含有比例（wt%）	对于各电极层的银的总含有量各粒径范围的银粒子含有比例（wt%）			各电极层用导电性浆料粘度（Pa. s）（25℃、50rpm）	各电极层用导电性浆料 TI 值（5rpm/50rpm）
			0.5μm 以上 未满 4μm	4μm 以上 8μm 以下	小于 0.5μm 或者大于 8μm		
比较例 3	单层	85	20	80	0	110	2.2
比较例 4	单层	80	90	5	5	120	2.5
比较例 5	二层	85	20	80	0	110	2.2
比较例 6	二层	80	90	5	5	120	2.5

[0101] 实施例 1 ～ 11、比较例 1 ～ 6 的结果表示于下记的表 3。又，表 3 是表示各太阳能电池十片的电气特性的测定平均值。

[0102] [表 3]

[0103]

	短路电流（mA/cm^2）	开路电压（mV）	填充因子（%）	变换效率（%）
实施例 1	35.1	620	78.3	17.0
实施例 2	35.0	621	77.9	16.9
实施例 3	34.9	619	77.5	16.7
实施例 4	35.2	620	77.1	16.8
实施例 5	35.3	619	76.9	16.8
实施例 6	34.8	622	77.5	16.8
实施例 7	35.1	618	78.5	17.0
实施例 8	35.4	622	78.0	17.2
实施例 9	35.2	620	77.8	17.0
实施例 10	34.8	619	73.7	15.9
实施例 11	34.8	618	78.9	17.0
比较例 1	34.7	619	73.1	15.7
比较例 2	33.1	615	51.5	10.5
比较例 3	35.0	618	65.2	14.1
比较例 4	35.2	620	72.9	15.8
比较例 5	34.0	615	65.2	13.6
比较例 6	33.0	610	49.3	10.0

[0104] 通过表 3 可明示下述事项。

[0105] 实施例 1 ～ 11 皆可获得高效率的太阳能电池。但是，实施例 10 中，对于上部电极层的银的总含量，平均粒径小于 0.5μm 或者平均粒径大于 8μm 的银粒子的含有比例为较高的 40wt%，变换效率略为偏低。一般认为此是因为耐收缩性高的平均粒径 4μm 以上 8μm 以下的银粒子的含有比例低，因银粒子的收缩造成断线的发生、电极的高度不充分，填充因子（曲线因子）因而降低。

[0106] 另一方面，比较例 1 ～ 6 主要因填充因子（曲线因子）的降低，与实施例相较，其变换效率低。

[0107] 比较例 1 是上部电极层用导电性浆料的银的总含有率低于本发明范围的一例，因银粒子的收缩造成断线的发生、电极的高度不充分的例示。一般认为其结果造成太阳能电池的串联电阻增加，因填充因子（曲线因子）的降低而导致效率降低。

[0108] 比较例 2 是上部电极层用导电性浆料的银的总含有率高低于本发明范围的一例，印刷性极端受损而未充分地形成上部电极层的例示。其结果，一般认为造成太阳能电池的串联电阻增加，因填充因子（曲线因子）的降低而导致效率降低。

[0109] 比较例 3 是采用实施例 1 中用以作为上部电极层用导电性浆料的导电性浆料的单层电极构造的例示。一般认为因平均粒径 4μm 以上 8μm 以下一般的尺寸较大的银粒子的影响，与基板的接触之处减少，造成太阳能电池的串联电阻增加，因填充因子（曲线因子）的降低而导致效率降低。

[0110] 比较例 4 是采用实施例 1 ～ 11 中用以作为第一电极层用导电性浆料的导电性浆料的单层电极构造的例示。虽然奥姆接触特性良好，但电极的高度不充分，一般认为其结果造成太阳能电池的串联电阻增加，因填充因子（曲线因子）的降低而导致效率降低。

[0111] 比较例 5 是将实施例 1 中用以作为上部电极层用导电性浆料的导电性浆料，使用于第一电极层用以及上部电极层用的两者的例示。虽然获得充分的电极高度，但一般认为因平均粒径 4μm 以上 8μm 以下一般的，与比较例 3 相同的尺寸较大的银粒子的影响，与基板的接触之处减少，造成太阳能电池的串联电阻增加，因填充因子（曲线因子）的降低而导致效率降低。

[0112] 比较例 6 是将实施例 1 ～ 11 中用以作为第一电极层用导电性浆料的导电性浆料，使用于第一电极层用以及上部电极层用的两者的例示。一般认为燃烧、烧结过程中，发生第一电极层用导电性浆料的不完全燃烧或发泡、龟裂等，再者，因电极收缩引起断线，造成太阳能电池的串联电阻增加，因填充因子（曲线因子）的降低而导致效率降低。

[0113] 由以上所述可知，实施例 1 ～ 11，特别是实施例 1 ～ 9、11 的太阳能电池，电气特性良好，明示了本发明的效果。

[0114] 又，本发明不限定于上述实施型态。上述实施型态仅为例示。与本发明的申请专利范围中记载的技术思想，实质上具有相同的构成，产生相同的效果，不论为如何的型态，皆应包含于本发明的技术思想内。

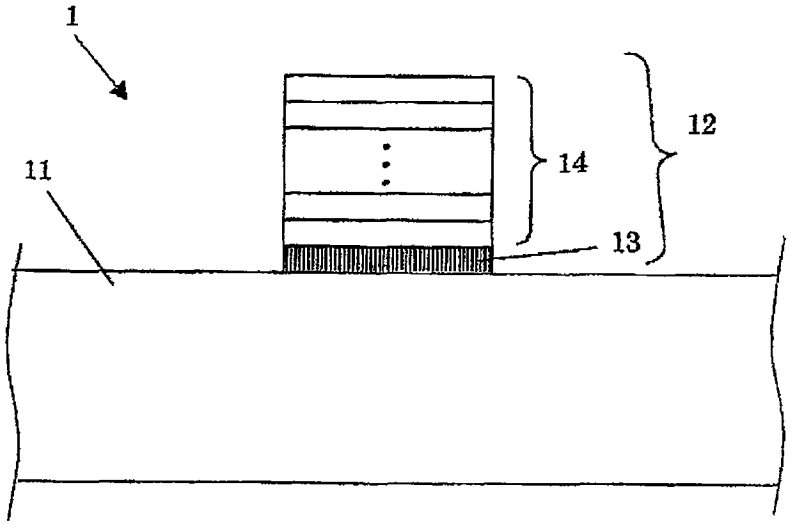


图 1

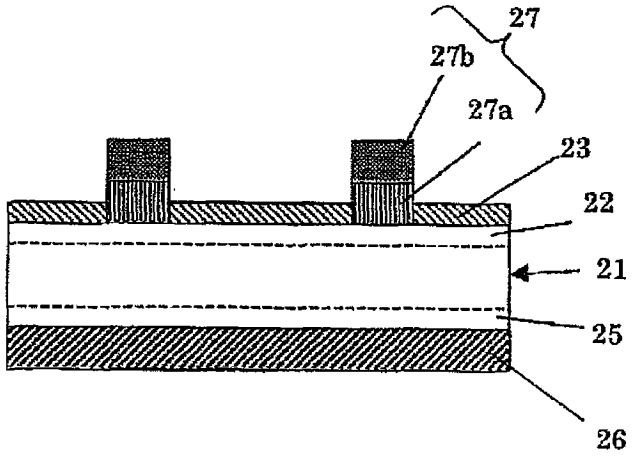


图 2

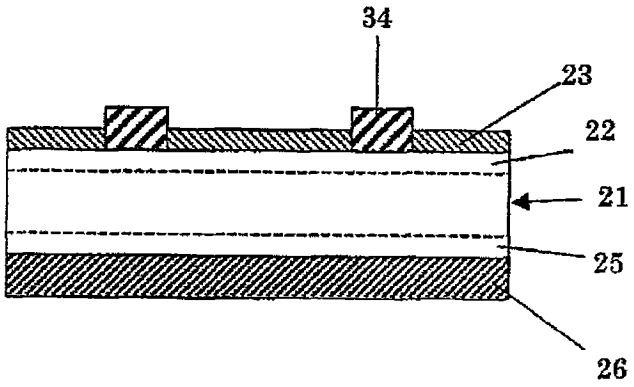


图 3