

(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4月5日(05.04.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/043736 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/0216 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) G02B 1/11 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/072417
- (22) 国際出願日: 2011年9月29日(29.09.2011)
- (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 2010-223306 2010年9月30日(30.09.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱マテリアル株式会社 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区大手町一丁目3番2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): 山崎 和彦 (YAMASAKI Kazuhiko) [JP/JP]; 〒3110102 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP). 日向野 怜子 (HIGANO Satoko) [JP/JP]; 〒3110102 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP). 泉 礼子 (IZUMI Reiko) [JP/JP]; 〒3110102 茨城県那珂市向

山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP). 林 年治 (HAYASHI Toshiharu) [JP/JP]; 〒3110102 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP).

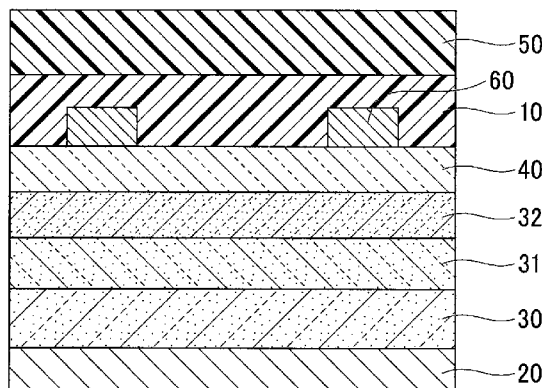
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, 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), ユーロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITION FOR ANTIREFLECTIVE FILM FOR SOLAR CELL, ANTIREFLECTIVE FILM FOR SOLAR CELL, METHOD FOR MANUFACTURING ANTIREFLECTIVE FILM FOR SOLAR CELL, AND SOLAR CELL

(54) 発明の名称: 太陽電池の反射防止膜用組成物、太陽電池の反射防止膜、太陽電池の反射防止膜の製造方法、及び太陽電池

[図1]



(57) Abstract: This composition for an antireflective film for a solar cell contains a translucent binder. The translucent binder contains either one or both of a polymer-type binder and a non-polymer-type binder, and of a total of 100 parts by mass of components other than a dispersion medium, the translucent binder content is 10 - 90 parts by mass. The refractive index of an antireflective film in which the composition for an antireflective film has been cured and formed is 0.70 - 1.90. This antireflective film for a solar cell contains a translucent binder. The translucent binder contains either one or both of a polymer-type binder and a non-polymer-type binder, and of a total of 100 parts by mass of components, the translucent binder content is 10 - 90 parts by mass. The refractive index is 1.70 - 1.90. The method for manufacturing this antireflective film forms an antireflective coating by applying the composition for an antireflective film on a transparent electrically conductive film by a wet coating method, and next, forms the antireflective film by curing the antireflective coating.

(57) 要約:

[続葉有]



ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 添付公開書類:

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).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

この反射防止膜用組成物は、透光性バインダーを含有し、透光性バインダーが、ポリマー型バインダー及びノンポリマー型バインダーのうち、いずれか一方又は両方を含み、分散媒を除く成分の合計 100 質量部に対して、透光性バインダーの含有量が 10～90 質量部であり、反射防止膜用組成を硬化して形成される反射防止膜の屈折率が 1.70～1.90 である。この反射防止膜は、透光性バインダーを含有し、透光性バインダーが、ポリマー型バインダー及びノンポリマー型バインダーのうち、いずれか一方又は両方を含み、成分の合計 100 質量部に対して、透光性バインダーの含有量が 10～90 質量部であり、屈折率が 1.70～1.90 である。この反射防止膜の製造方法は、透明導電膜上に、前記反射防止膜用組成物を、湿式塗工法により塗布して反射防止塗膜を形成し、次いで、反射防止塗膜を硬化させて反射防止膜を形成する。

明 細 書

発明の名称：

太陽電池の反射防止膜用組成物、太陽電池の反射防止膜、太陽電池の反射防止膜の製造方法、及び太陽電池

技術分野

[0001] 本発明は、太陽電池の反射防止膜用組成物、反射防止膜、反射防止膜の製造方法、及び太陽電池に関する。より詳しくは、本発明は、単結晶シリコン型太陽電池、多結晶シリコン型太陽電池、シリコンヘテロ接合太陽電池、またはサブストレート型太陽電池などの透明導電膜、反射防止膜、および封止材料膜を有する太陽電池に関し、特にこの太陽電池の反射防止膜用組成物、反射防止膜、及び反射防止膜の製造方法に関する。

本願は、2010年9月30日に、日本に出願された特願2010-223306号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 現在、環境保護の立場から、クリーンエネルギーの研究開発、実用化が進められており、太陽電池は、エネルギー源である太陽光が無尽蔵であり、無公害であることから注目されている。従来、太陽電池としては、単結晶シリコンや多結晶シリコンを具備するバルク太陽電池が用いられてきた。

[0003] 一方、アモルファスシリコンなどの半導体を具備する薄膜半導体太陽電池（以下、薄膜太陽電池という）は、ガラスまたはステンレススチールなどの安価な基板上に、光電変換層である半導体層を必要な量だけ形成することによって製造される。したがって、薄膜太陽電池は、薄型で軽量であること、製造コストが安価であること、及び大面積化が容易であることなどの理由から、今後の太陽電池の主流になると考えられている。

[0004] 太陽電池における膜形成は、一般にスパッタ法、CVD法などの真空成膜法により行われている。しかし、大型の真空成膜装置を維持、運転するには、多大なコストを必要とするので、膜形成を湿式成膜法により行うことで、

ランニングコストの大幅な改善が期待される。

[0005] ここで、バルク太陽電池、薄膜太陽電池のいずれにおいても、発電効率を高くするためには、入射した光を損失なく光電変換層内に導くことが重要である。このため、光電変換層表面での反射光を低減する必要がある。

[0006] 太陽電池における反射防止膜に関する技術は、特許文献 1，2 に開示されている。特許文献 1 には、太陽電池の不純物拡散領域上にシリコン酸化物膜を形成する工程と、シリコン酸化物膜上に反射防止膜材料を含む塗料を塗布して反射防止膜を形成する工程を有する太陽電池の製造方法が開示されている。特許文献 2 には、ケイ素化合物を含有する反射防止膜用組成物と、1.25 以下の屈折率と所定の耐湿性を有する反射防止膜基板が開示されている。特許文献 2 では、基板にケイ素化合物を含有する組成物を塗布し、400℃以上、450℃以下で焼成して反射防止膜基板が形成されている。

[0007] しかしながら、特許文献 1 の製造方法では、屈折率が 1.40～1.45 のシリコン酸化物膜上に、屈折率が 1.8～2.3 の反射防止膜を形成している。

通常、反射防止膜上には、エチレン・酢酸ビニル共重合体（EVA）などからなる封止材料膜が形成される。EVA の屈折率は 1.5～1.6 である。このため、形成される膜の順に屈折率を記載すると、シリコン酸化物膜：（1.4～1.45）、反射防止膜：（1.8～2.3）、封止材料膜：（1.5～1.6）となる。このように、反射防止膜を形成することにより、屈折率の変化が大きくなるため、入射する太陽光の反射量が増加してしまう。特にシリコン酸化物膜－反射防止膜間での反射量が増加してしまい、太陽電池の変換効率が低下すると考えられる。

[0008] また、特許文献 2 の反射防止膜基板は、基板にケイ素化合物を含む組成物を塗布、焼成して形成されるため、基板の太陽光入射面側に位置する。このため、バルク型太陽電池や、太陽光が基板を通過しないサブストレート型太陽電池、シリコンヘテロ接合太陽電池には使用できない。また、400℃以上で反射防止膜を形成するため、半導体層上に反射防止膜を形成する場合、

加熱により半導体特性が劣化する。このため、半導体層上に反射防止膜を形成することは困難である。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2003-179239号公報

特許文献2：特開2010-65174号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、バルク太陽電池や、シリコンヘテロ接合太陽電池、またはサブストレート型薄膜太陽電池などの太陽電池において、透明導電膜の表面における反射光を低減できる反射防止膜を提供すること、およびこの反射膜防止膜を湿式塗工法で形成できる組成物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

[0011] 本発明者らは、太陽電池の変換効率に関して鋭意研究を行った結果、透明導電膜と封止材料膜の間に、特定の屈折率を有する反射防止膜を形成することにより、太陽電池の変換効率を向上できることを見出した。また、この反射防止膜を、高価な設備を必要とせず、簡便で低コストの湿式塗工法で形成できる反射防止膜用組成物を開発した。

[0012] 本発明の一態様に係る太陽電池の反射防止膜用組成物、反射防止膜、反射防止膜の製造方法、及び太陽電池の要件を以下に示す。

本発明の一態様に係る太陽電池の反射防止膜用組成物は、透光性バインダーを含有し、前記透光性バインダーが、ポリマー型バインダー及びノンポリマー型バインダーのうち、いずれか一方又は両方を含み、分散媒を除く成分の合計100質量部に対して、前記透光性バインダーの含有量が10～90質量部であり、反射防止膜用組成物を硬化して形成される反射防止膜の屈折率が1.70～1.90である。

本発明の一態様に係る太陽電池の反射防止膜用組成物では、前記ポリマー

型バインダーが、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリエステル、アルキッド樹脂、ポリウレタン、アクリルウレタン、ポリスチレン、ポリアセタール、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、セルロース、及びシロキサンポリマーからなる群より選ばれる少なくとも１種であってもよい。

前記透光性バインダーが、前記ポリマー型バインダーと共に、第１の金属石鹼、第１の金属錯体、第１の金属アルコキシド、及び金属アルコキシドの加水分解体からなる群より選ばれる少なくとも１種を含んでもよい。前記第１の金属石鹼、前記第１の金属錯体、前記第１の金属アルコキシド、及び前記金属アルコキシドの加水分解体に含まれる金属は、アルミニウム、シリコン、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銀、銅、亜鉛、モリブデン、及び錫からなる群より選ばれるいずれか１種であってもよい。

前記ノンポリマー型バインダーが、第２の金属石鹼、第２の金属錯体、第２の金属アルコキシド、アルコキシシラン、ハロシラン類、２－アルコキシエタノール、 β －ジケトン、及びアルキルアセテートからなる群より選ばれる少なくとも１種であってもよい。

前記第２の金属石鹼、前記第２の金属錯体、及び前記第２の金属アルコキシドに含まれる金属は、アルミニウム、シリコン、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銀、銅、亜鉛、モリブデン、錫、インジウム、及びアンチモンからなる群より選ばれるいずれか１種であってもよい。

前記ノンポリマー型バインダーが、シリコン又はチタンの金属アルコキシドであってもよい。

透明酸化物微粒子を更に含有し、分散媒を除く成分の合計１００質量部に対して、前記透明酸化物微粒子の含有量が１０～９０質量部であってもよい。

前記透明酸化物微粒子が、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、インジウム錫酸化物、 ZnO 、及びアンチモン錫酸化物からなる群より選ばれる少なくとも１種であってもよい。

前記透明酸化物微粒子の平均粒径は、10～100 nmの範囲内であってもよい。

カップリング剤を更に含有し、前記カップリング剤は、ビニルトリエトキシシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アセトアルコキシ基を含有するアルミカップリング剤、ジアルキルピロリン酸基を有するチタンカップリング剤、及びジアルキルリン酸基を有するチタンカップリング剤からなる群より選ばれ、いずれか1種であってもよい。成分の合計100質量部に対して、前記カップリング剤の含有量は、0.01～5質量部であってもよい。

分散媒を更に含有し、前記分散媒は、水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、エチレングリコール、エチルセロソルブからなる群より選ばれ、少なくとも1種であってもよい。成分の合計100質量部に対して、前記分散媒の含有量は、80～99質量部であってもよい。

水溶性セルロース誘導体を更に含有し、前記水溶性セルロース誘導体は、ヒドロキシプロピルセルロース、又はヒドロキシプロピルメチルセルロースであってもよい。成分の合計100質量部に対して、前記水溶性セルロース誘導体の含有量は、0.2～5質量部であってもよい。

[0013] 本発明の一態様に係る太陽電池の反射防止膜は、透光性バインダーを含有し、前記透光性バインダーが、ポリマー型バインダー及びノンポリマー型バインダーのうち、いずれか一方又は両方を含み、成分の合計100質量部に対して、前記透光性バインダーの含有量が10～90質量部であり、屈折率が1.70～1.90である。

本発明の一態様に係る太陽電池の反射防止膜では、厚さが0.01～0.5 μmであってもよい。

透明酸化物微粒子を更に含有し、前記透明酸化物微粒子が、SiO₂、Ti

O_2 、 ZrO_2 、インジウム錫酸化物、 ZnO 、及びアンチモン錫酸化物からなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。成分の合計100質量部に対して、前記透明酸化物微粒子の含有量が10～90質量部であってもよい。

[0014] 本発明の一態様に係る太陽電池の反射防止膜の製造方法は、基材に形成された透明導電膜上に、本発明の一態様に係る反射防止膜用組成物を、湿式塗工法により塗布して反射防止塗膜を形成し、次いで、前記反射防止塗膜を硬化させて反射防止膜を形成する。

本発明の一態様に係る太陽電池の反射防止膜の製造方法では、前記反射防止塗膜を130～250℃の温度で焼成して硬化させてもよい。

前記湿式塗工法が、スプレーコーティング法、ディスペンサーコーティング法、スピンドコーティング法、ナイフコーティング法、スリットコーティング法、インクジェットコーティング法、ダイコーティング法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法、またはグラビア印刷法であってもよい。

[0015] 本発明の一態様に係る太陽電池は、基板と、前記基板上に設けられた光電変換層と、前記光電変換層上に設けられた透明導電膜又はパッシベーション膜と、前記透明導電膜又は前記パッシベーション膜の上に設けられた反射防止膜と、前記反射防止膜上に設けられた封止材料膜を具備し、前記反射防止膜が、本発明の一態様に係る反射防止膜であり、前記透明導電膜の屈折率 n_1 、前記反射防止膜の屈折率 n_2 、及び前記封止材料膜の屈折率 n_3 は、関係式 $n_1 > n_2 > n_3$ を満たす。

発明の効果

[0016] 本発明の一態様に係る反射防止膜用組成物を用いて、反射防止膜を形成する場合、湿式塗工法を適用でき、低温度の焼成により反射防止膜が得られる。硬化して形成される反射防止膜の屈折率は1.70～1.90であり、この屈折率は、透明導電膜の屈折率と封止材料膜の屈折率の中間の値である。このため、この反射防止膜用組成物を用いて形成された反射防止膜を太陽電池に適用した場合、反射防止膜の表面および透明導電膜の表面での光の反射

を抑制でき、太陽電池の光電変換効率を高めることができる。

[0017] 本発明の一態様に係る反射防止膜を太陽電池に適用した場合、封止材料膜と反射防止膜との界面での光の反射、および反射防止膜と透明導電膜との界面での光の反射を抑制でき、光電変換効率を高めることができる。このため、発電効率が向上した薄膜太陽電池を簡便に得ることができる。

なお、本発明の一態様に係る反射防止膜は、本発明の一態様に係る反射防止膜用組成物を用いて形成される。

[0018] 本発明の一態様に係る反射防止膜の製造方法によれば、湿式塗工法を適用して反射防止膜を形成するため、高額な真空設備を用いる必要が無い。また、低温度の焼成によって、反射防止膜を形成できるため、太陽電池の光電変換層を構成する半導体特性を劣化させることが無い。従って、単結晶シリコン型太陽電池、多結晶シリコン型太陽電池、シリコンヘテロ接合太陽電池、またはサブストレート型太陽電池などの各種の太陽電池の反射防止膜を形成できる。また、本発明の一態様に係る反射防止膜用組成物を用いるため、封止材料膜と反射防止膜との界面での光の反射、及び反射防止膜と透明導電膜との界面での光の反射を抑制できる反射防止膜が得られる。

[0019] 本発明の一態様に係る太陽電池によれば、本発明の一態様に係る反射防止膜が設けられている。このため、封止材料膜と反射防止膜との界面での光の反射、及び反射防止膜と透明導電膜との界面での光の反射を抑制でき、優れた発電効率が達成できる。また、前述したように、湿式塗工法により反射防止膜を形成できるため、低コストで太陽電池を製造できる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本実施形態に係る反射防止膜を具備するシリコンヘテロ接合太陽電池の断面の模式図の一例である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明を実施形態に基づいて具体的に説明する。なお、成分の含有量を示す単位“％”は、特に示さない限り、“質量％”を意味する。

[0022] [反射防止膜用組成物]

本実施形態の太陽電池の反射防止膜用組成物は、透光性バインダーを含有する。

透光性バインダーとは、波長 550 nm の光の透過率が 80% 以上の膜（厚さ：1 μ m）を形成できるバインダーを意味する。

透光性バインダーは、ポリマー型バインダー及びノンポリマー型バインダーのうち、いずれか一方又は両方を含み、ポリマー型バインダー及びノンポリマー型バインダーは、加熱により硬化する性質を有する。

[0023] 分散媒を除く反射防止膜用組成物（分散媒を除く成分の合計）100質量部に対して、透光性バインダーの含有量は、好ましくは10～90質量部であり、より好ましくは30～80質量部である。

透光性バインダーの含有量が10質量部以上であれば、透明導電膜に対して良好な接着力が得られる。透光性バインダーの含有量が90質量部以下であると、膜厚のばらつきが小さい反射防止膜を形成できる。

[0024] ポリマー型バインダーとしては、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリエステル、アルキッド樹脂、ポリウレタン、アクリルウレタン、ポリスチレン、ポリアセタール、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、セルロース、およびシロキサンポリマーなどが挙げられる。

透光性バインダーは、ポリマー型バインダーと共に、第1の金属石鹼、第1の金属錯体、第1の金属アルコキシド、及び金属アルコキシドの加水分解体からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。第1の金属石鹼、第1の金属錯体、第1の金属アルコキシド、及び金属アルコキシドの加水分解体に含まれる金属は、アルミニウム、シリコン、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銀、銅、亜鉛、モリブデン、及び錫のうちいずれか1種である。

分散媒を除く反射防止膜用組成物（分散媒を除く成分の合計）100質量部に対して、第1の金属石鹼、第1の金属錯体、第1の金属アルコキシド、及び金属アルコキシドの加水分解体の含有量の合計は、1～10質量部であることが好ましい。第1の金属石鹼、第1の金属錯体、第1の金属アルコキ

シド、及び金属アルコキシドの加水分解体の含有量を調整することによって、硬化後の反射防止膜の屈折率を容易に所望の値に制御できる。

[0025] ノンポリマー型バインダーとしては、第2の金属石鹼、第2の金属錯体、第2の金属アルコキシド、アルコキシシラン、ハロシラン類、2-アルコキシエタノール、 β -ジケトン、およびアルキルアセテートなどが挙げられ、これら化合物は、単独でバインダーとして機能する。前記ハロシラン類としては、トリクロロシランが挙げられる。

第2の金属石鹼、第2の金属錯体、及び第2の金属アルコキシドに含まれる金属は、アルミニウム、シリコン、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銀、銅、亜鉛、モリブデン、錫、インジウム、及びアンチモンのうちいずれか1種であることが好ましい。特に、ノンポリマー型バインダーとしては、シリコン又はチタンのアルコキシドが、より好ましい。シリコン又はチタンのアルコキシドとしては、例えば、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、ブトキシランが挙げられる。

[0026] 本実施形態の反射防止膜用組成物を基材に塗布し、硬化させることによって、反射防止膜が形成される。ポリマー型バインダー及びノンポリマー型バインダーは、加熱により硬化し、高い密着性を有する反射防止膜を形成できる。また透光性バインダーとして使用する化合物を上記した化合物群より適宜選択することによって、形成される反射防止膜の屈折率が1.70~1.90となる。

[0027] 透光性バインダーが、第1の金属アルコキシド又は第2の金属アルコキシドを含有する場合、反射防止膜用組成物は、金属アルコキシドの硬化（加水分解反応）を開始させるための水分とともに、触媒として酸又はアルカリを含有することが好ましい。酸としては、塩酸、硝酸、リン酸（ H_3PO_4 ）、及び硫酸が挙げられる。アルカリとしては、アンモニア水、及び水酸化ナトリウムが挙げられる。特に、加熱硬化後に揮発し易く残存しにくいこと、ハロゲンが残留しないこと、耐水性に弱いP（リン）などが残存しないこと、及び硬化後の密着性に優れることなどの観点から、硝酸が、より好ましい。

触媒として硝酸を用いる場合、第1, 2の金属アルコキシドの含有量の合計100質量部に対して、硝酸の含有量は1~10質量部が好ましい。この場合、良好な透光性バインダーの硬化速度が得られ、かつ硝酸の残存量を低く抑えることができる。

なお、後述する分散媒として、水を含有する場合、分散媒の水が金属アルコキシドの硬化（加水分解反応）を開始させるように機能する。

[0028] さらに、反射防止膜用組成物は、透明酸化物微粒子を含むことが好ましい。反射防止膜中において、透明酸化物微粒子により、透明導電膜からの戻り光を透明導電膜側へ返す効果が生じ、太陽電池の変換効率を向上させることができる。

透明酸化物微粒子の屈折率は、1.4~2.6が好ましい。透明酸化物微粒子が高い屈折率を有する場合、透明酸化物微粒子の含有量を調整することによって、硬化後の反射防止膜の屈折率を容易に所望の値に制御できる。

透明酸化物微粒子としては、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、ITO (Indium Tin Oxide: インジウム錫酸化物 (錫ドーブ酸化インジウム))、 ZnO 、ATO (Antimony Tin Oxide: アンチモン錫酸化物 (アンチモンドーブ酸化錫))、AZO (Al含有 ZnO)などの微粉末が挙げられる。これらのうち、屈折率の観点からITOや TiO_2 が好ましい。

透明酸化物微粒子の平均粒径は、好ましくは10~100nmの範囲内であり、より好ましくは20~60nmの範囲内である。これにより、透明酸化物微粒子は、分散媒中で安定性を保つことができる。ここで、平均粒径は、動的光散乱法で測定される。

予め透明酸化物微粒子を分散媒中に分散させ、次いで、透明酸化物微粒子を含む分散媒を反射防止膜用組成物の他の成分と混合することが好ましい。これにより、透明酸化物微粒子を反射防止膜用組成物中に均一に分散させることができる。

[0029] 分散媒を除く反射防止膜用組成物（分散媒を除く成分の合計）100質量

部に対して、透明酸化物微粒子の含有量は、好ましくは10～90質量部であり、より好ましくは20～70質量部である。透明酸化物微粒子の含有量が10質量部以上であれば、透明導電膜からの戻り光を透明導電膜側へ返す効果が期待できる。透明酸化物微粒子の含有量が90質量部以下であると、十分な強度を有する反射防止膜が得られる。また、反射防止膜と、透明導電膜や封止材料膜との間に十分な接着力が得られる。

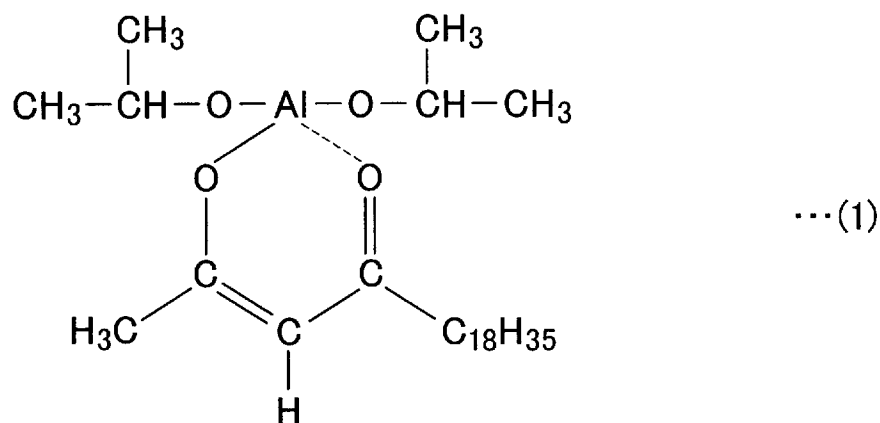
[0030] 透光性バインダーは、他の成分に応じて、カップリング剤を含有することが好ましい。カップリング剤を含有することによって、透明導電膜と反射防止膜の密着性（接着力）、および反射防止膜と封止材料膜の密着性（接着力）を向上させることができる。また、透明酸化物微粒子を含有する場合には、透明酸化物微粒子と透光性バインダーの結合を強固にすることができる。

カップリング剤としては、シランカップリング剤、アルミカップリング剤、及びチタンカップリング剤などが挙げられる。

[0031] シランカップリング剤としては、ビニルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、及び γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

[0032] アルミカップリング剤としては、以下の化学式（1）で示されるアセトアルコキシ基を含有する化合物が挙げられる。

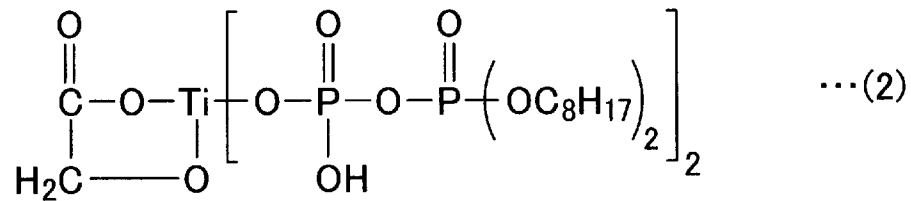
[0033] [化1]



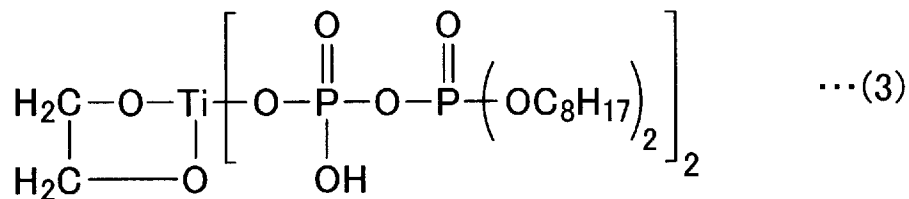
[0034] チタンカップリング剤としては、以下の化学式（2）～（4）で示される

ジアルキルピロリン酸基を有する化合物や、以下の化学式（５）で示されるジアルキルリン酸基を有する化合物が挙げられる。

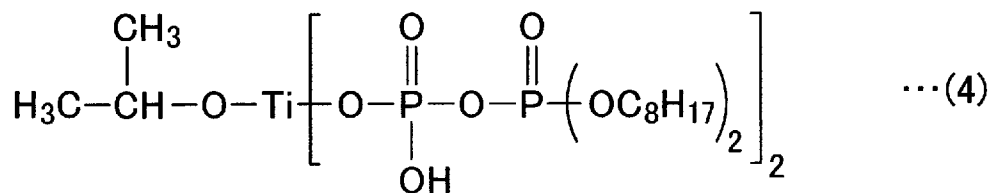
[0035] [化2]



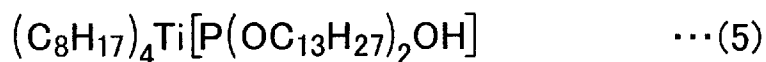
[0036] [化3]



[0037] [化4]



[0038] [化5]



[0039] 反射防止膜用組成物 100 質量部に対して、カップリング剤の含有量は、好ましくは 0.01～5 質量部であり、より好ましくは 0.1～2 質量部である。カップリング剤の含有量が 0.01 質量部以上であれば、反射防止膜と、透明導電膜や封止材料膜との接着力を向上させることができる。また、透明酸化物微粒子の分散性を著しく向上させる効果が得られる。カップリング剤の含有量が 5 質量部より多いと、形成される反射防止膜の膜厚にムラが生じやすい。

[0040] 反射防止膜用組成物は、分散媒を含有することが好ましい。これにより、反射防止膜を良好に形成できる。分散媒としては、水；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロンなどのケトン類；トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサンなどの炭化水素類；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類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類；エチレングリコールなどのグリコール類；エチルセロソルブなどのグリコールエーテル類などが挙げられる。

反射防止膜用組成物 100 質量部に対して、分散媒の含有量は、好ましくは 80～99 質量部である。これにより、反射防止膜を良好に形成できる。

[0041] 使用する成分に応じて、反射防止膜用組成物は、水溶性セルロース誘導体を含有することが好ましい。水溶性セルロース誘導体は、非イオン性界面活性剤であるが、他の界面活性剤に比べて、少量の添加でも透明酸化物微粒子を分散させる能力が極めて高い。また、水溶性セルロース誘導体を含有することにより、反射防止膜の透明性も向上する。

水溶性セルロース誘導体としては、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどが挙げられる。

反射防止膜用組成物 100 質量部に対して、水溶性セルロース誘導体の含有量は、好ましくは 0.2～5 質量部である。

[0042] 上述した所望の成分を、常法により、ペイントシェーカー、ボールミル、サンドミル、セントリミル、三本ロールなどによって混合することによって、透光性バインダーや透明酸化物微粒子などを分散させる。これにより、反射防止膜用組成物を製造できる。なお、所望の成分を、通常の攪拌法によって攪拌、混合することによっても、反射防止膜用組成物を製造できる。

前述したように、反射防止膜用組成物が透明酸化物微粒子を含有する場合、以下の反射防止膜用組成物の製造方法を適用することが好ましい。予め透明酸化物微粒子を分散媒中に分散させる。また、透明酸化物微粒子と分散媒

を除く他の成分を混合する。そして、透明酸化物微粒子を含む分散媒を他の成分の混合物と混合する。これにより、均質な反射防止膜用組成物が得られやすい。

[0043] 〔反射防止膜〕

本実施形態の太陽電池の反射防止膜は、透光性バインダーを含有し、反射防止膜 100 質量部に対して、透光性バインダーの含有量が 10～90 質量部である。また、反射防止膜の屈折率が 1.70～1.90 である。

本実施形態の反射防止膜は、前述した本実施形態の反射防止膜用組成物を硬化させて形成される。このため、反射防止膜は、反射防止膜用組成物の成分を含有する。通常、反射防止膜用組成物を基材に塗布して塗膜を形成し、次いで塗膜を乾燥、焼成して硬化させて反射防止膜を作製する。このため、乾燥、焼成時に酸、アルカリ、及び分散媒が蒸発又は分解、除去される。このような反射防止膜には、酸、アルカリ、及び分散媒以外の反射防止膜用組成物の成分が含まれる。反射防止膜用組成物の成分は、前述した通りである。

[0044] 反射防止膜は、透明酸化物微粒子を更に含有することが好ましい。透明酸化物微粒子は、前述したように SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、インジウム錫酸化物、 ZnO 、アンチモン錫酸化物、及び Al 含有 ZnO からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である。反射防止膜の成分の合計 100 質量部に対して、透明酸化物微粒子の含有量は 10～90 質量部であることが好ましい。

[0045] 反射防止膜の厚さは、好ましくは 0.01～0.5 μm であり、より好ましくは 0.02～0.08 μm である。これにより、優れた密着性が得られる。反射防止膜の厚さが 0.01 μm 未満又は 0.5 μm を越える場合、反射防止の効果が十分に得られない。

[0046] 太陽電池では、図 1 に示されたように、光電変換層（Al 層 20、単結晶 Si （n 型）基板 30、 a-Si （i 型）層 31、及び s-Si （p 型）層 32）上に、透明導電膜 40 と、反射防止膜 10 と、封止材料膜 50 とが、この順に設けられている。本実施形態の反射防止膜の屈折率が 1.70～1

、 90であるため、本実施形態の反射防止膜を太陽電池に適用した場合、透明導電膜40の屈折率 n_1 、反射防止膜10の屈折率 n_2 、及び封止材料膜50の屈折率 n_3 は、関係式 $n_1 > n_2 > n_3$ を満たすことになる。これにより、反射防止膜10の表面および透明導電膜40の表面での光の反射を抑制でき、太陽電池の光電変換効率を高めることができる。

[0047] 〔反射防止膜の製造方法〕

本実施形態の反射防止膜の製造方法は、基材に形成された透明導電膜上に、本実施形態の反射防止膜用組成物を、湿式塗工法により塗布して反射防止塗膜を形成する塗布工程と、反射防止塗膜を硬化させて反射防止膜を形成する硬化工程を有する。

[0048] 塗布工程では、硬化後の反射防止膜が所望の厚さを有するように、塗布条件を調整して、反射防止塗膜を形成する。硬化後の反射防止膜の厚さは、好ましくは0.01～0.5 μm であり、より好ましくは0.02～0.08 μm である。

透明導電膜上に反射防止膜用組成物を塗布し、次いで塗膜を乾燥させて、反射防止塗膜を形成する。乾燥温度は、20～120℃であり、好ましくは25～60℃である。乾燥時間は、1～30分間であり、好ましくは2～10分間である。

[0049] 上記基材は、基板と、基板上に設けられた少なくとも光電変換層を具備する。基板としては、ガラス基板、セラミックス基板、高分子材料基板、もしくはシリコン基板、またはガラス基板、セラミックス基板、高分子材料基板、およびシリコン基板からなる群より選ばれる2種類以上の積層体が挙げられる。シリコン基板は、単結晶型シリコン基板でも多結晶型シリコン基板でもよい。高分子材料基板としては、ポリイミドやPET（ポリエチレンテレフタレート）などの有機ポリマーからなる基板が挙げられる。

[0050] 上記湿式塗工法は、スプレーコーティング法、ディスペンサーコーティング法、スピンのコーティング法、ナイフコーティング法、スリットコーティング法、インクジェットコーティング法、スクリーン印刷法、オフセット印刷

法、又はダイコーティング法のいずれかであることが好ましいが、これに限られるものではなく、あらゆる方法が適用できる。

[0051] スプレーコーティング法では、反射防止膜用組成物を圧縮エアにより霧状にして基材に塗布するか、または反射防止膜用組成物自体を加圧し霧状にして基材に塗布する。

ディスペンサーコーティング法では、例えば、反射防止膜用組成物を注射器に入れ、この注射器のピストンを押すことにより注射器先端の微細ノズルから反射防止膜用組成物を吐出させて、基材に塗布する。

スピコーティング法では、回転している基材上に反射防止膜用組成物を滴下し、この滴下した反射防止膜用組成物を、その遠心力により基材周縁に拡げて基材に塗布する。

ナイフコーティング法では、ナイフの先端と所定の隙間をあけた基材を水平方向に移動可能に設け、このナイフより上流側の基材上に反射防止膜用組成物を供給して、基材を下流側に向けて水平移動させて基材に塗布する。

スリットコーティング法では、反射防止膜用組成物を狭いスリットから流出させて基材上に塗布する。

インクジェットコーティング法では、市販のインクジェットプリンタのインクカートリッジに反射防止膜用組成物を充填し、基材上にインクジェット印刷する。

スクリーン印刷法では、パターン指示材として紗を用い、その上に作られた版画像を通して反射防止膜用組成物を基材に転移させる。

オフセット印刷法では、版に付けた反射防止膜用組成物を、直接基材に付着させず、版から一度ゴムシートに転写させ、ゴムシートから改めて基材に転移させる。オフセット印刷法は、反射防止膜用組成物の撥水性を利用した印刷方法である。

ダイコーティング法では、ダイ内に供給された反射防止膜用組成物を、マニホールドで分配させてスリットより薄膜上に押し出し、走行する基材の表面に塗工する。ダイコーティング法には、スロットコート方式やスライドコ

ート方式、カーテンコート方式がある。

[0052] 次いで、反射防止塗膜を有する基材を、大気中または窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気中で、焼成し、反射防止塗膜を硬化させる。これにより、反射防止膜を形成する。焼成温度は、好ましくは $130\sim 250^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは $180\sim 220^{\circ}\text{C}$ であり、最も好ましくは $180\sim 200^{\circ}\text{C}$ である。焼成時間は、 $5\sim 60$ 分間であり、好ましくは $15\sim 40$ 分間である。

[0053] 反射防止塗膜の焼成温度が 130°C 未満の場合、反射防止膜の硬化不足などの不具合が生じる。焼成温度が 250°C を越える場合、低温プロセスという生産上のメリットを生かせない。すなわち、製造コストが増大し、生産性が低下してしまう。また、特にアモルファスシリコン、微結晶シリコン、またはこれらを用いたハイブリッド型シリコン太陽電池は、比較的熱に弱く、焼成工程によって変換効率が低下する。

[0054] 反射防止塗膜の焼成時間が 5 分間未満の場合、バインダーの焼成が十分でないなどの不具合が生じる。焼成時間が 60 分間を越えると、必要以上に製造コストが増大して生産性が低下してしまう。また、太陽電池セルの変換効率が低下する。

[0055] 以上により、本実施形態の反射防止膜を形成することができる。このように、本実施形態の製造方法では、湿式塗工法が適用されるため、真空蒸着法やスパッタ法などの真空プロセスを可能な限り排除できる。従って、より安価に反射防止膜を製造できる。

[0056] [太陽電池]

図1は、本実施形態のシリコンヘテロ接合太陽電池の断面の模式図の一例を示す。シリコンヘテロ接合太陽電池は、A1層20、基板としての単結晶(n型)30、a-Si(i型)層31、s-Si(p型)層32、透明導電膜40、反射防止膜10、及び封止材料膜50を、この順に備えている。透明導電膜40上にAg配線60が形成されている。封止材料膜50側から太陽光が入射するようになっている。

反射防止膜 10 は、前述した本実施形態の反射防止膜である。透明導電膜 40 の屈折率 n_1 、反射防止膜 10 の屈折率 n_2 、及び封止材料膜 50 の屈折率 n_3 は、関係式 $n_1 > n_2 > n_3$ を満たす。これにより、s-Si (p 型) 層 32 と封止材料膜 50 が直接積層されている場合と比べて、s-Si (p 型) 層 32 - 封止材料膜 50 間での入射光の反射を著しく抑制することができる、太陽電池の発電効率を向上させることができる。

より詳細には、透明導電膜 40 は、一般に ITO 又は ZnO からなり、その屈折率 n_1 は、通常 1.8 ~ 2.5 である。封止材料膜 50 は、一般に EVA (Etylene Vinyl Acetate) からなり、その屈折率 n_3 は、通常 1.5 ~ 1.6 である。設けられる透明導電膜 40 の屈折率 n_1 及び封止材料膜 50 の屈折率 n_3 に応じて、関係式 $n_1 > n_2 > n_3$ を満たすように、反射防止膜 10 の屈折率 n_2 は調整される。特に、反射防止膜 10 の屈折率 n_2 は、 $n_2 = (n_1 \times n_3)^{1/2}$ を満たすことが好ましい。

なお、透明導電膜 40 の代わりに、パッシベーション膜を具備してもよい。パッシベーション膜は、一般に SiO₂ 又は SiN からなる。

[0057] 以下、各種太陽電池の場合について記載する。屈折率として、代表的な値を示しているが、関係式 $n_1 > n_2 > n_3$ を満たせばよい。

単結晶シリコン型太陽電池または多結晶シリコン型太陽電池の場合、太陽光の入射側から、屈折率：1.5 ~ 1.6 の EVA などの封止材料膜、反射防止膜、及び屈折率：1.8 ~ 2.5 の SiN などの Si 表面のパッシベーション膜が位置する。このため、反射防止膜の屈折率は、1.7 程度が好ましい。

[0058] シリコンヘテロ接合太陽電池の場合、太陽光の入射側から、屈折率：1.5 ~ 1.6 の EVA などの封止材料膜、反射防止膜、及び屈折率：2.0 の透明導電膜が位置する。このため、反射防止膜の屈折率は、1.8 程度が好ましい。

[0059] サブストレート型薄膜太陽電池の場合、太陽光の入射側から、屈折率：1.5 ~ 1.6 の EVA などの封止材料膜、反射防止膜、及び屈折率：2.0

の透明導電膜が位置する。このため、反射防止膜の屈折率は、1.8程度が好ましい。

[0060] また、2層以上の反射防止膜が設けられていることが好ましい。この場合には、反射防止膜の屈折率が、透明導電膜から封止材料膜に向かって徐々に低くなるように反射防止膜を形成することが好ましい。

実施例

[0061] 以下に、実施例により、本実施形態を詳細に説明するが、本実施形態はこれらに限定されるものではない。

[0062] まず、バインダーとして用いる SiO_2 結合剤を以下の方法により製造した。11.0gの HCl （濃度12mol/l）を25gの純水に溶解して HCl 水溶液を作製した。500 cm^3 のガラス製の4口フラスコを用い、140gのテトラエトキシシランと、240gのエチルアルコールを混合した。この混合物を攪拌しながら、前記 HCl 水溶液を一度に加えた。その後、80℃で6時間反応させることにより SiO_2 結合剤を製造した。この SiO_2 結合剤は、シリコンのアルコキシドの重合体であり、ノンポリマー型バインダーである。

[0063] 表1、表2に示す組成（数値は、質量部を示す）を有する混合物を作製した。混合物60gと、直径0.3mmのジルコニアビーズ（ミクロハイカ、昭和シェル石油製）100gとを、100 cm^3 のガラス瓶に入れた。ペイントシェーカーを用いてガラス瓶を6時間、反復回転運動させ、混合物中の透明導電粒子（透明酸化物微粒子）をバインダーに分散させた。以上により反射防止膜組成物1～10を作製した。

表1、表2のカップリング剤の項目に記載のチタン(1)，(2)，(3)，(4)，及び(5)は、それぞれ前述した化学式(1)，(2)，(3)，(4)，及び(5)のチタンカップリング剤であることを示す。

[0064]

[表1]

試料番号	1	
分類	名称	質量部
ノンポリマー型バインダー	2-n-ブトキシエタノール	4
	3-イソプロピル-2, 4-ペンタンジオン	2
ポリマー型バインダー		0
透明導電粒子	ITO粒子(In:Sn=90:10)、 平均粒径: 20 nm	4
カップリング剤		0
分散媒	イソプロパノール	90
試料番号	2	
分類	名称	質量部
ノンポリマー型バインダー	2, 4-ペンタンジオン	2
ポリマー型バインダー		0
透明導電粒子	ZnO粒子、平均粒径: 10 nm	7.8
カップリング剤	チタン(4)	0.2
分散媒	エタノール	90
試料番号	3	
分類	名称	質量部
ノンポリマー型バインダー	2-n-プロポキシエタノール	5
ポリマー型バインダー		0
透明導電粒子	TiO ₂ 粒子、平均粒径: 50 nm	4.8
カップリング剤	チタン(4)	0.2
分散媒	イソプロパノール	90
試料番号	4	
分類	名称	質量部
ノンポリマー型バインダー	2, 2-ジメチル-3, 5-ヘキサジオン	3
	イソプロピルアセテート	3
ポリマー型バインダー		0
透明導電粒子	TiO ₂ 粒子、平均粒径: 50 nm	3.8
カップリング剤	チタン(3)	0.2
分散媒	イソプロパノール	90
試料番号	5	
分類	名称	質量部
ノンポリマー型バインダー	2-ヘキシルオキシエタノール	4
	n-プロピルアセテート	3
ポリマー型バインダー		0
透明導電粒子	ZrO ₂ 粒子、平均粒径: 70 nm	2.8
カップリング剤	チタン(5)	0.2
分散媒	イソプロパノール	90

[表2]

試料番号	6	
分類	名称	質量部
ノンポリマー型バインダー	2-ヘキシルオキシエタノール	5
	n-プロピルアセテート	2.5
ポリマー型バインダー	ヒドロキシプロピルセルロース	0.5
透明導電粒子	ZnO粒子、平均粒径：10nm	2
カップリング剤		0
分散媒	イソプロパノール	90
試料番号	7	
分類	名称	質量部
ノンポリマー型バインダー	SiO ₂ 結合剤	7.5
ポリマー型バインダー		0
透明導電粒子	AZO粒子、平均粒径：20nm	2.3
カップリング剤	チタン(3)	0.2
分散媒	ブタノール	90
試料番号	8	
分類	名称	質量部
ノンポリマー型バインダー	SiO ₂ 結合剤	1.7
ポリマー型バインダー		0
透明導電粒子	TiO ₂ 粒子、平均粒径：50nm	7.8
カップリング剤	チタン(2)	0.5
分散媒	ブタノール	90
試料番号	9	
分類	名称	質量部
ノンポリマー型バインダー	SiO ₂ 結合剤	10.0
ポリマー型バインダー		0
透明導電粒子		0.0
カップリング剤		0.0
分散媒	ブタノール	90
試料番号	10	
分類	名称	質量部
ノンポリマー型バインダー	2,4-ペンタンジオン	1
ポリマー型バインダー		0
透明導電粒子	ZrO ₂ 粒子、平均粒径：10nm	7.8
カップリング剤	チタン(1)	0.2
分散媒	ブタノール	90

[0066] 反射防止膜組成物1～10を厚さ1mmのアルカリガラス上に塗布して塗

膜を作製した。次いで、表 3 に記載の条件にて塗膜を大気中で焼成して反射防止膜を作製した。外可視分光光度計にて波長 600 nm における反射防止膜の透過率を測定した。その際、基板の透過率をバックグラウンドとして除いた。また、反射防止膜の屈折率をエリプソメーターにて測定した。得られた結果を表 3 に示す。

[0067]

[表3]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2
試料番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
反射防止膜の 厚さ (nm)	100	10	100	300	500	200	100	100	200	300
反射防止膜の 屈折率	1.78	1.90	1.85	1.84	1.88	1.75	1.74	1.85	1.42	2.10
透過率 (%) (600 nm)	90	96	90	85	82	88	94	92	78	75
成膜方法	スプレー コーティ ング	スピコン ーティン グ	ナイフコ ーティン グ	スリット コーティ ング	ディスプレイ ンサーコ ーティン グ	ダイコー ーティン グ	スピコン ーティン グ	スピコン ーティン グ	スピコン ーティン グ	スピコン ーティン グ
焼成条件	130℃ -60分	140℃ -60分	130℃ -30分	150℃ -20分	180℃ -10分	170℃ -30分	200℃ -30分	250℃ -10分	200℃ -10分	200℃ -10分

[0068] 表3から明らかなように、実施例1～8の反射防止膜は、全て屈折率が1.74～1.90であり、所望の範囲内であった。このため、実施例1～8の反射防止膜を各種の太陽電池に適用した場合、透明導電膜の屈折率 n_1 、反射防止膜の屈折率 n_2 、及び封止材料膜の屈折率 n_3 は、関係式 $n_1 > n_2 > n_3$ を満たすことができる。また、透過率は82～94%であり、良好な結果であった。

これに対して、比較例1の反射防止膜では、屈折率が低く、かつ透過率が78%と低かった。また、比較例2の反射防止膜でも透過率が75%と低かった。

産業上の利用可能性

[0069] 本実施形態の反射膜用組成物を湿式塗工法により透明導電膜上に塗布し、塗膜を焼成することによって、反射防止膜を形成できる。得られる反射防止膜を太陽電池に適用した場合、封止材料膜と反射防止膜との界面での光の反射、及び反射防止膜と透明導電膜との界面での光の反射を抑制できる。このため、光電変換効率を向上させることができる。従って、本実施形態の反射膜用組成物は、各種の太陽電池の製造工程に好適に適用できる。

符号の説明

[0070] 10 反射防止膜、20 Al層、30 単結晶(n型)、31 a-Si(i型)、32 s-Si(p型)、40 透明導電膜、50 封止材料膜、60 Ag配線。

請求の範囲

[請求項1]

透光性バインダーを含有し、

前記透光性バインダーが、ポリマー型バインダー及びノンポリマー型バインダーのうち、いずれか一方又は両方を含み、

分散媒を除く成分の合計100質量部に対して、前記透光性バインダーの含有量が10～90質量部であり、

反射防止膜用組成物を硬化して形成される反射防止膜の屈折率が1.70～1.90であることを特徴とする太陽電池の反射防止膜用組成物。

[請求項2]

前記ポリマー型バインダーが、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリエステル、アルキッド樹脂、ポリウレタン、アクリルウレタン、ポリスチレン、ポリアセタール、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、セルロース、及びシロキサンポリマーからなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の太陽電池の反射防止膜用組成物。

[請求項3]

前記透光性バインダーが、前記ポリマー型バインダーと共に、第1の金属石鹸、第1の金属錯体、第1の金属アルコキシド、及び金属アルコキシドの加水分解体からなる群より選ばれる少なくとも1種を含み、

前記第1の金属石鹸、前記第1の金属錯体、前記第1の金属アルコキシド、及び前記金属アルコキシドの加水分解体に含まれる金属は、アルミニウム、シリコン、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銀、銅、亜鉛、モリブデン、及び錫からなる群より選ばれるいずれか1種である請求項2に記載の太陽電池の反射防止膜用組成物。

[請求項4]

前記ノンポリマー型バインダーが、第2の金属石鹸、第2の金属錯体、第2の金属アルコキシド、アルコキシシラン、ハロシラン類、2-アルコキシエタノール、 β -ジケトン、及びアルキルアセテートか

らなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の太陽電池の反射防止膜用組成物。

[請求項5] 前記第2の金属石鹼、前記第2の金属錯体、及び前記第2の金属アルコキシドに含まれる金属は、アルミニウム、シリコン、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銀、銅、亜鉛、モリブデン、錫、インジウム、及びアンチモンからなる群より選ばれるいずれか1種である請求項4に記載の太陽電池の反射防止膜用組成物。

[請求項6] 前記ノンポリマー型バインダーが、シリコン又はチタンの金属アルコキシドである請求項5に記載の太陽電池の反射防止膜用組成物。

[請求項7] 透明酸化物微粒子を更に含有し、
分散媒を除く成分の合計100質量部に対して、前記透明酸化物微粒子の含有量が10～90質量部である請求項1に記載の太陽電池の反射防止膜用組成物。

[請求項8] 前記透明酸化物微粒子が、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、インジウム錫酸化物、 ZnO 、アンチモン錫酸化物、及びAl含有 ZnO からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項7に記載の太陽電池の反射防止膜用組成物。

[請求項9] 前記透明酸化物微粒子の平均粒径は、10～100nmの範囲内である請求項7に記載の太陽電池の反射防止膜用組成物。

[請求項10] カップリング剤を更に含有し、
前記カップリング剤は、ビニルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アセトアルコキシ基を含有するアルミカップリング剤、ジアルキルピロリン酸基を有するチタンカップリング剤、及びジアルキルリン酸基を有するチタンカップリング剤からなる群より選ばれるいずれか1種であり、

成分の合計100質量部に対して、前記カップリング剤の含有量は、0.01～5質量部である請求項1に記載の太陽電池の反射防止膜

用組成物。

[請求項11]

分散媒を更に含有し、

前記分散媒は、水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、エチレングリコール、エチルセロソルブからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

成分の合計100質量部に対して、前記分散媒の含有量は、80～99質量部である請求項1に記載の太陽電池の反射防止膜用組成物。

[請求項12]

水溶性セルロース誘導体を更に含有し、

前記水溶性セルロース誘導体は、ヒドロキシプロピルセルロース、又はヒドロキシプロピルメチルセルロースであり、

成分の合計100質量部に対して、前記水溶性セルロース誘導体の含有量は、0.2～5質量部である請求項1に記載の太陽電池の反射防止膜用組成物。

[請求項13]

透光性バインダーを含有し、

前記透光性バインダーが、ポリマー型バインダー及びノンポリマー型バインダーのうち、いずれか一方又は両方を含み、

成分の合計100質量部に対して、前記透光性バインダーの含有量が10～90質量部であり、

屈折率が1.70～1.90であることを特徴とする太陽電池の反射防止膜。

[請求項14]

厚さが0.01～0.5 μm である請求項13に記載の太陽電池の反射防止膜。

[請求項15]

透明酸化物微粒子を更に含有し、

前記透明酸化物微粒子が、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、インジウム錫酸化物、 ZnO 、アンチモン錫酸化物、及びAl含有 ZnO から

なる群より選ばれる少なくとも１種であり、

成分の合計１００質量部に対して、前記透明酸化物微粒子の含有量が１０～９０質量部である請求項１３に記載の太陽電池の反射防止膜。

[請求項１６] 基材に形成された透明導電膜上に、請求項１に記載の反射防止膜用組成物を、湿式塗工法により塗布して反射防止塗膜を形成し、

次いで、前記反射防止塗膜を硬化させて反射防止膜を形成することを特徴とする太陽電池の反射防止膜の製造方法。

[請求項１７] 前記反射防止塗膜を１３０～２５０℃の温度で焼成して硬化させる請求項１６に記載の太陽電池の反射防止膜の製造方法。

[請求項１８] 前記湿式塗工法が、スプレーコーティング法、ディスペンサーコーティング法、スピンコーティング法、ナイフコーティング法、スリットコーティング法、インクジェットコーティング法、ダイコーティング法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法、またはグラビア印刷法である請求項１６に記載の太陽電池の反射防止膜の製造方法。

[請求項１９] 基板と、
前記基板上に設けられた光電変換層と、
前記光電変換層上に設けられた透明導電膜又はパッシベーション膜と、

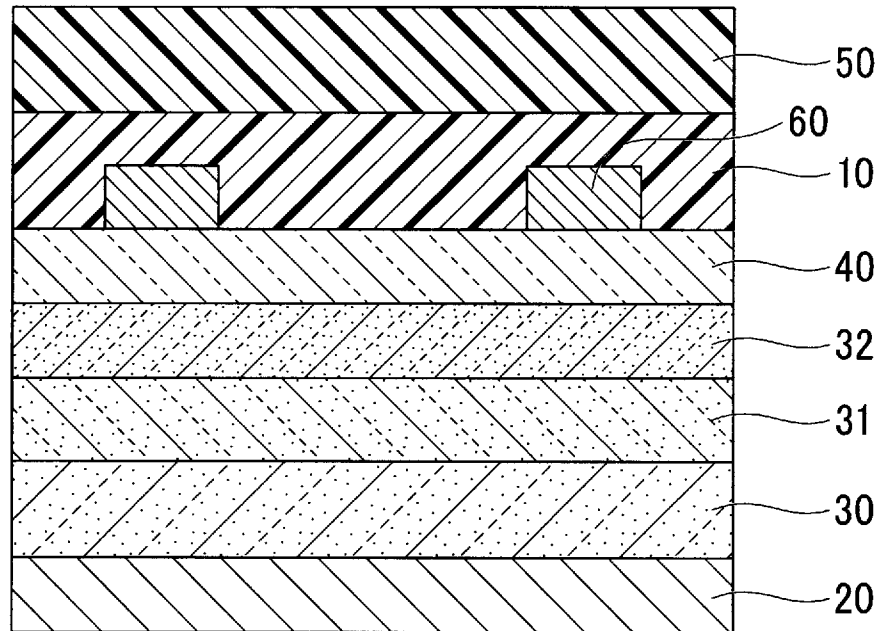
前記透明導電膜又は前記パッシベーション膜の上に設けられた反射防止膜と、

前記反射防止膜上に設けられた封止材料膜を具備し、

前記反射防止膜が、請求項１に記載の反射防止膜であり、

前記透明導電膜の屈折率 n_1 、前記反射防止膜の屈折率 n_2 、及び前記封止材料膜の屈折率 n_3 は、関係式 $n_1 > n_2 > n_3$ を満たすことを特徴とする太陽電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/072417

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/0216(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, G02B1/11(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)

H01L31/02-31/078, C08K3/22, C08L101/00, G02B1/11

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 A	JP 2008-168488 A (Teijin DuPont Films Japan Ltd.), 24 July 2008 (24.07.2008), paragraphs [0019] to [0028], [0050] (Family: none)	1-2, 7-16, 18 3, 17, 19 4-6
Y A	WO 2004/113966 A1 (Asahi Kasei Corp.), 29 December 2004 (29.12.2004), page 17, line 21 to page 35, line 1 & US 2006/0269724 A1 & CN 1809764 A	3 4-6
Y	JP 2007-057372 A (Fujifilm Corp.), 08 March 2007 (08.03.2007), paragraphs [0040], [0055] (Family: none)	3



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

19 October, 2011 (19.10.11)

Date of mailing of the international search report

01 November, 2011 (01.11.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/072417

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2007-286554 A (Kaneka Corp.), 01 November 2007 (01.11.2007), entire text; all drawings (Family: none)	1, 4-6 17
Y	JP 2009-267324 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 12 November 2009 (12.11.2009), paragraphs [0048], [0052] (Family: none)	19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L31/0216(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, G02B1/11(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. H01L31/02-31/078, C08K3/22, C08L101/00, G02B1/11

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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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 A	JP 2008-168488 A (帝人デュポンフィルム株式会社) 2008.07.24, 段落【0019】-【0028】,【0050】 (ファミリーなし)	1-2, 7-16, 18 3, 17, 19 4-6
Y A	WO 2004/113966 A1 (旭化成株式会社) 2004.12.29, 第17頁第21行-第35頁第1行 & US 2006/0269724 A1 & CN 1809764 A	3 4-6

☒ 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

1 9 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 1 . 1 1 . 2 0 1 1

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)

和田 将彦

2 K

3 3 1 3

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

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 2007-057372 A (富士フイルム株式会社) 2007. 03. 08, 段落【0040】、【0055】 (ファミリーなし)	3
X Y	JP 2007-286554 A (株式会社カネカ) 2007. 11. 01, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1, 4-6 17
Y	JP 2009-267324 A (日立化成工業株式会社) 2009. 11. 12, 段落【0048】、【0052】等 (ファミリーなし)	19