



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118985049 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 19

(21) 申请号 202380029259.6

(22) 申请日 2023.03.27

(30) 优先权数据

2022-051760 2022.03.28 JP

2022-178203 2022.11.07 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/012085 2023.03.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/190282 JA 2023.10.05

(71) 申请人 纳美仕有限公司

地址 日本

(72) 发明人 今野圣也 田边秀雄 斋藤元希

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 吴磊

(51) Int.Cl.

H01L 31/0224 (2006.01)

H01B 1/22 (2006.01)

H01L 31/068 (2012.01)

H01L 31/18 (2006.01)

权利要求书2页 说明书25页 附图6页

(54) 发明名称

导电性糊剂、太阳能电池和太阳能电池的制
造方法

(57) 摘要

为了制造结晶系硅太阳能电池,提供一种适于通过激光处理工艺来形成电极的导电性糊剂。一种导电性糊剂,其为太阳能电池的电极形成用的导电性糊剂,其包含(A)导电性粒子、(B)有机载体和(C)玻璃料,上述(C)玻璃料的碱度 B_{GF} 与上述(C)玻璃料的含量G之积 $B_{GF} \cdot G$ 为0.25~1.45的范围,所述(C)玻璃料的含量G是将上述导电性糊剂中的上述(A)导电性粒子的含量设为100重量份时的上述导电性糊剂中的以重量份为单位的上述(C)玻璃料的含量。

1. 一种导电性糊剂,其是太阳能电池的电极形成用的导电性糊剂,所述导电性糊剂包含:

- (A) 导电性粒子、
- (B) 有机载体、以及
- (C) 玻璃料,

所述(C)玻璃料的碱度 B_{GF} 与所述(C)玻璃料的含量 G 之积 $B_{GF} \cdot G$ 为0.25~1.45的范围,所述(C)玻璃料的含量 G 是将所述导电性糊剂中的所述(A)导电性粒子的含量设为100重量份时的所述导电性糊剂中的以重量份为单位的所述(C)玻璃料的含量。

2. 根据权利要求1所述的导电性糊剂,其中,所述(A)导电性粒子包含银粒子。

3. 根据权利要求1或2所述的导电性糊剂,其中,(B)有机载体包含选自乙基纤维素、松香酯、丙烯酸类树脂和有机溶剂中的至少1种。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的导电性糊剂,其中,所述(C)玻璃料中的以mol%为单位的 PbO 的含量 C_{PbO} 与所述(C)玻璃料的所述含量 G 之积 $C_{PbO} \cdot G$ 为20~139的范围。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的导电性糊剂,其中,所述(C)玻璃料的所述含量 G 为0.3重量份~4.0重量份。

6. 根据权利要求1~4中任一项所述的导电性糊剂,其中,所述(C)玻璃料的所述含量 G 为0.5重量份~1.5重量份。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的导电性糊剂,其中,所述(C)玻璃料的玻璃化转变温度为300°C~600°C。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的导电性糊剂,其中,所述(C)玻璃料包含选自 ZnO 、 V_2O_5 、 WO_3 和 Nb_2O_3 中的至少1种。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的导电性糊剂,其中,导电性糊剂还包含(D)铝粒子。

10. 根据权利要求9所述的导电性糊剂,其中,在将所述导电性糊剂中的所述(A)导电性粒子的含量设为100重量份时,所述导电性糊剂中的所述(D)铝粒子的含量为0.1重量份~2.0重量份。

11. 根据权利要求1~10中任一项所述的导电性糊剂,其是太阳能电池的电极形成用的导电性糊剂,

太阳能电池包含:

第1导电型的半导体基板;

第2导电型的半导体层,其配置于所述第1导电型的半导体基板的一个表面;

背面电极,其被配置为与所述第1导电型的半导体基板的另一个表面电连接;

钝化膜,其被配置为与所述第2导电型的半导体层的表面接触;以及

光入射侧表面电极,其配置于所述钝化膜的表面的至少一部分,

所述光入射侧表面电极是进行了如下处理的所述光入射侧表面电极:一边对所述背面电极与所述光入射侧表面电极之间施加电压,一边对所述太阳能电池的光入射侧表面照射来自于点光源的光,以使得电流在所述第2导电型的半导体层与所述第1导电型的半导体基板之间向与正向相反的方向流动,

所述导电性糊剂是用于形成所述光入射侧表面电极的导电性糊剂。

12.一种太阳能电池,其包含:

第1导电型的半导体基板;

第2导电型的半导体层,其配置于所述第1导电型的半导体基板的一个表面;

背面电极,其被配置为与所述第1导电型的半导体基板的另一个表面电连接;

钝化膜,其被配置为与所述第2导电型的半导体层的表面接触;以及

光入射侧表面电极,其配置于所述钝化膜的表面的至少一部分,

所述光入射侧表面电极是进行了如下处理的所述光入射侧表面电极:一边对所述背面电极与所述光入射侧表面电极之间施加电压,一边对所述太阳能电池的光入射侧表面照射来自于点光源的光,以使得与正向相反的方向的电流在所述第2导电型的半导体层与所述第1导电型的半导体基板之间流动,

所述光入射侧表面电极为权利要求1~10中任一项所述的导电性糊剂的烧成体。

13.一种太阳能电池,其包含:

第1导电型的结晶系硅基板;

第2导电型的硅发射极层,其配置于所述第1导电型的结晶系硅基板的一个表面;

背面电极,其被配置为与所述第1导电型的结晶系硅基板的另一个表面电连接;

钝化膜,其被配置为与所述第2导电型的硅发射极层的表面接触;以及

包含银的光入射侧表面电极,其配置于所述钝化膜的表面的至少一部分,

所述第2导电型的硅发射极层具有不隔着钝化膜地与所述光入射侧表面电极直接接触的局部导通部,

局部导通部包含银与硅的合金,

所述光入射侧表面电极为权利要求1~10中任一项所述的导电性糊剂的烧成体。

14.一种太阳能电池的制造方法,其包括:

准备第1导电型的半导体基板的步骤;

在所述第1导电型的半导体基板的一个表面形成第2导电型的半导体层的步骤;

以与所述第1导电型的半导体基板的另一个表面电连接的方式形成背面电极的步骤;

以与所述第2导电型的半导体层的表面接触的方式形成钝化膜的步骤;

在所述钝化膜的表面的至少一部分形成光入射侧表面电极的步骤,以及

一边对所述背面电极与所述光入射侧表面电极之间施加电压,一边对所述太阳能电池的光入射侧表面照射来自于点光源的光,以使得与正向相反的方向的电流在所述第2导电型的半导体层与所述第1导电型的半导体基板之间流动的步骤,

所述光入射侧表面电极为权利要求1~10中任一项所述的导电性糊剂的烧成体。

15.权利要求1~11中任一项所述的导电性糊剂在形成太阳能电池的电极中的用途。

导电性糊剂、太阳能电池和太阳能电池的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于形成半导体器件等的电极的导电性糊剂。特别是,本发明涉及太阳能电池的电极形成用的导电性糊剂。另外,本发明涉及使用该电极形成用的导电性糊剂而制造的太阳能电池、以及太阳能电池的制造方法。

背景技术

[0002] 就将使单晶硅或多晶硅加工成平板状而成的结晶系硅用于基板的结晶系硅太阳能电池等半导体器件而言,为了与器件的外部进行电接触,通常使用电极形成用的导电性糊剂在硅基板表面形成电极。在这样形成电极的半导体器件中,近年来,结晶系硅太阳能电池的生产量大幅增加。这些太阳能电池在结晶系硅基板的一个表面具有杂质扩散层、防反射膜和光入射侧表面电极,在另一个表面具有背面电极。通过光入射侧表面电极和背面电极,能够将由结晶系硅太阳能电池发出的电力取出至外部。

[0003] 在以往的结晶系硅太阳能电池的电极形成中,使用包含导电性粉末、玻璃料、有机粘结剂、溶剂和其他添加物的导电性糊剂。作为导电性粉末,主要使用银粒子(银粉末)。

[0004] 在专利文献1中记载了一种用于改善硅太阳能电池的接触栅线(日文:コンタクトグランド)与发射极层之间的欧姆接触行为的方法。具体而言,专利文献1所记载的方法记载有以下内容。即,首先在硅太阳能电池(1)设置上述发射极层、上述接触栅线(5)和背接触件(3)。上述接触栅线(5)与电压源的一个电极电连接。与上述电压源的另一个电极电连接的接触器件与上述背接触件(3)连接。通过上述电压源施加与上述硅太阳能电池(1)的正向相反方向的电压,该电压低于击穿电压。在施加该电压期间,点光源(13)被引导至上述硅太阳能电池(1)的面向太阳的一侧。面向太阳的那侧的小区段被点照射,诱发在部分区域中流动的电流。该电流在1m秒~100m秒的期间作用于上述小区段。上述电流是相当于将在标准试验条件下测定的上述硅太阳能电池(1)的短路电流的大小的10~30倍以上上述小区段的面积与上述硅太阳能电池(1)的面积之比削减之后的大小。

[0005] 在专利文献2中记载了一种改善硅太阳能电池单元中的接触栅线与发射极层之间的欧姆接触行为的工艺。具体而言,作为专利文献2的工艺,记载了:在与硅太阳能电池单元的正向相反的方向上施加规定的电压,将点光源引导至硅太阳能电池单元的太阳面侧,由此对上述太阳面侧的子区段的截面进行照射。

[0006] 在专利文献3中记载了使用包含无机材料的结晶系硅太阳能电池的电极形成用导电性糊剂的结晶系硅太阳能电池的制造方法。在专利文献3中,作为无机材料,记载了包含导电性粒子和玻璃料的导电性糊剂。记载了专利文献3的导电性糊剂中所含的玻璃料在玻璃料100重量%中包含70~90重量%的 PbO ,且不含 Al_2O_3 。

[0007] 在专利文献4中记载了一种导电性组合物,其包含银粉末、含有 PbO 的玻璃粉末和包含有机物的载体。在专利文献4中记载了导电性组合物为用于形成如下电极的导电性组合物,所述电极贯通氮化硅层而与形成于上述氮化硅层之下的n型半导体层导通。另外,在专利文献4中记载了导电性组合物中所含的玻璃粉末的碱度为0.6以上且0.8以下,玻璃的

转变温度为300℃～450℃。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特表2019-525471号公报

[0011] 专利文献2:日本特表2021-513218号公报

[0012] 专利文献3:日本特开2011-86754号公报

[0013] 专利文献4:日本特开2009-231826号公报

发明内容

[0014] 在图5中示出通常的结晶系硅太阳能电池的截面示意图的一个例子。如图5所示,在结晶系硅太阳能电池中,通常在结晶系硅基板1(例如n型结晶系硅基板1)的作为光入射侧的表面(光入射侧表面)形成杂质扩散层4(例如使p型杂质扩散了的p型杂质扩散层)。在杂质扩散层4之上形成防反射膜2。防反射膜2还具有作为钝化膜的功能,因此有时将防反射膜2的称为钝化膜2。此外,通过丝网印刷法等,使用导电性糊剂将光入射侧表面电极20(表面电极)的电极图案印刷在防反射膜2上,使导电性糊剂干燥,在规定的温度下进行烧成,由此形成光入射侧表面电极20。在通常的结晶系硅太阳能电池中,在该规定的温度进行烧成时,导电性糊剂烧穿(日文:ファイアースルー)防反射膜2。通过该烧穿,能够以与杂质扩散层4接触的方式形成光入射侧表面电极20。需要说明的是,烧穿是指:用导电性糊剂中所含的玻璃料等对作为绝缘膜的防反射膜2进行蚀刻,使光入射侧表面电极20与杂质扩散层4导通。在图5所示的例子中,在电极图案的烧成时,电极图案烧穿防反射膜2,由此防反射膜2消失,光入射侧表面电极20与杂质扩散层4接触。在n型结晶系硅基板1与杂质扩散层4的界面形成有pn结。入射至结晶系硅太阳能电池的入射光的大部分透过防反射膜2和杂质扩散层4而入射至n型结晶系硅基板1。在该过程中,在n型结晶系硅基板1中光被吸收,产生电子-空穴对。这些电子-空穴对因pn结所产生的电场,从而电子从n型结晶系硅基板1向背面电极15被分离,空穴从p型杂质扩散层4向光入射侧表面电极20被分离。电子和空穴(载流子)经由这些电极以电流的形式被取出到外部。

[0015] 在图2中示出结晶系硅太阳能电池的光入射侧表面的示意图的一个例子。如图2所示,在结晶系硅太阳能电池的光入射侧表面,作为光入射侧表面电极20,配置有汇流排电极(光入射侧汇流排电极20a)和光入射侧指状电极20b(有时简称为“指状电极20b”)。在图5和图2所示的例子中,通过入射到结晶系硅太阳能电池的入射光而产生的电子-空穴对中,电子在指状电极20b处汇集,进一步正在光入射侧汇流排电极20a处汇集。在光入射侧汇流排电极20a上,焊接有被焊料覆盖了周围的互连用的金属带,通过该金属带将电流取出到外部。

[0016] 为了得到高转换效率的结晶系太阳能电池,要求光入射侧表面电极20与杂质扩散层4之间的接触电阻低。

[0017] 为了得到光入射侧表面电极20与杂质扩散层4之间的低接触电阻,提出了使用了激光处理工艺的太阳能电池的制造方法。在专利文献1和2中记载了激光处理工艺的具体例。在本说明书中,激光处理工艺是指如下技术:在形成光入射侧表面电极20后,以流过与结晶系硅太阳能电池的正向相反方向的电流的方式施加规定的电压,对太阳能电池的光入

射侧表面照射来自于点光源的光,由此得到低的接触电阻。通常,通过进行激光处理工艺,从而能够在不降低作为太阳能电池特性的开路电压(Open Circuit Voltage:Voc)的情况下提高填充因子(Fill Factor:FF)。需要说明的是,在激光处理工艺中,在规定的温度对导电性糊剂的电极图案进行烧成时,优选在与电极图案接触的防反射膜2的大部分中,导电性糊剂不烧穿防反射膜2。在图1中示出:表示使用激光处理工艺在结晶系硅太阳能电池的光入射侧表面形成了光入射侧表面电极20的结构的面示意图的一个例子。如图1所示,在使用了激光处理工艺的情况下,在光入射侧表面电极20与杂质扩散层4之间的大部分存在防反射膜2。在激光处理工艺中,以在pn结中流过与正向相反方向的电流的方式施加上述规定的电压,照射来自于点光源的光而产生载流子(电子和空穴),由此在光入射侧表面电极20与杂质扩散层4之间的微小区域流过电流,局部地被加热。通过局部的加热,在光入射侧表面电极20与杂质扩散层4之间,形成局部地不存在杂质扩散层4的微小的部分。其结果是,如图13所示,认为在与光入射侧表面电极20接触的杂质扩散层4,局部地形成作为微小的电导通部分(局部导通部)的AgSi合金30(银与硅的合金)。需要说明的是,AgSi合金30在有限的部分局部地形成,因此在图1中省略图示。认为通过该局部地形成的微小的电导通部分,能够实现光入射侧表面电极20与杂质扩散层4之间的良好的电导通。另外,在形成有局部导通部的部分以外的光入射侧表面电极20与杂质扩散层4之间的大部分存在防反射膜2(钝化膜)。其结果是,作为太阳能电池的性能,能够在不降低开路电压(Voc)的情况下提高填充因子(FF)。因此,利用激光处理工艺形成光入射侧表面电极20所使用的导电性糊剂需要具有与以往的导电性糊剂(能够烧穿防反射膜2的导电性糊剂)不同的性质。

[0018] 另外,在以往的结晶系硅太阳能电池的情况下,在形成光入射侧表面电极20时,导电性糊剂的电极图案被烧成,由此烧穿防反射膜2而与杂质扩散层4接触。在该烧穿时,杂质扩散层4产生损伤,存在结晶系硅太阳能电池的性能降低的问题。与此相对,在激光处理工艺中,在形成光入射侧表面电极20时,基本上不烧穿防反射膜2。因此,通过使用激光处理工艺,能够抑制杂质扩散层4产生损伤。

[0019] 因此,本发明的目的在于,为了制造结晶系硅太阳能电池而提供一种适合于通过激光处理工艺来形成电极的导电性糊剂。

[0020] 另外,本发明的目的在于,提供一种高性能的结晶系硅太阳能电池的制造方法,其使用了适于通过激光处理工艺来形成电极的导电性糊剂。另外,本发明的目的在于,提供一种高性能的结晶系硅太阳能电池,其是通过包括基于激光处理工艺的电极形成的制造方法而制造的。

[0021] 为了解决上述课题,本发明具有以下构成。

[0022] (构成1)

[0023] 构成1涉及一种导电性糊剂,其是太阳能电池的电极形成用的导电性糊剂,所述导电性糊剂包含:

[0024] (A) 导电性粒子、

[0025] (B) 有机载体、以及

[0026] (C) 玻璃料,

[0027] 上述(C)玻璃料的碱度 B_{GF} 与上述(C)玻璃料的含量G之积 $B_{GF} \cdot G$ 为0.25~1.45的范围,所述(C)玻璃料的含量G是将上述导电性糊剂中的上述(A)导电性粒子的含量设为100重

量份时的上述导电性糊剂中的以重量份为单位的上述 (C) 玻璃料的含量。

[0028] (构成2)

[0029] 构成2涉及构成1的导电性糊剂,其中,上述 (A) 导电性粒子包含银粒子。

[0030] (构成3)

[0031] 构成3涉及构成1或2的导电性糊剂,其中,(B) 有机载体包含选自乙基纤维素、松香酯、丙烯酸类树脂(日文:アクリル)和有机溶剂中的至少1种。

[0032] (构成4)

[0033] 构成4涉及构成1~3中任一项的导电性糊剂,其中,上述 (C) 玻璃料中的以mol% 为单位的PbO的含量 C_{PbO} 与上述 (C) 玻璃料的上述含量G之积 $C_{PbO} \cdot G$ 为20~139的范围。

[0034] (构成5)

[0035] 构成5涉及构成1~4中任一项的导电性糊剂,其中,上述 (C) 玻璃料的上述含量G为0.3~4.0重量份。

[0036] (构成6)

[0037] 构成6涉及构成1~4中任一项的导电性糊剂,其中,上述 (C) 玻璃料的上述含量G为0.5~1.5重量份。

[0038] (构成7)

[0039] 构成7涉及构成1~6中任一项的导电性糊剂,其中,上述 (C) 玻璃料的玻璃化转变温度为300~600℃。

[0040] (构成8)

[0041] 构成8涉及构成1~7中任一项的导电性糊剂,其中,上述 (C) 玻璃料包含选自ZnO、 V_2O_5 、 WO_3 和 Nb_2O_3 中的至少1种。

[0042] (构成9)

[0043] 构成9涉及构成1~8中任一项的导电性糊剂,其中,导电性糊剂还包含 (D) 铝粒子。

[0044] (构成10)

[0045] 构成10涉及构成9的导电性糊剂,其中,在将上述导电性糊剂中的上述 (A) 导电性粒子的含量设为100重量份时,上述导电性糊剂中的上述 (D) 铝粒子的含量为0.1~2.0重量份。

[0046] (构成11)

[0047] 构成11涉及构成1~10中任一项记载的导电性糊剂,其是太阳能电池的电极形成用的导电性糊剂,

[0048] 太阳能电池包含:

[0049] 第1导电型的半导体基板;

[0050] 第2导电型的半导体层,其配置于上述第1导电型的半导体基板的一个表面;

[0051] 背面电极,其被配置为与上述第1导电型的半导体基板的另一个表面电连接;

[0052] 钝化膜,其被配置为与上述第2导电型的半导体层的表面接触;以及

[0053] 光入射侧表面电极,其配置于上述钝化膜的表面的至少一部分,

[0054] 上述光入射侧表面电极是进行了如下处理的上述光入射侧表面电极:一边对上述背面电极与上述光入射侧表面电极之间施加电压,一边对上述太阳能电池的光入射侧表面照射来自于点光源的光,以使得与正向相反的方向的电流在上述第2导电型的半导体层与

上述第1导电型的半导体基板之间流动,

[0055] 上述导电性糊剂是用于形成上述光入射侧表面电极的导电性糊剂。

[0056] (构成12)

[0057] 构成12涉及一种太阳能电池,其包含:

[0058] 第1导电型的半导体基板;

[0059] 第2导电型的半导体层,其配置于上述第1导电型的半导体基板的一个表面;

[0060] 背面电极,其被配置为与上述第1导电型的半导体基板的另一个表面电连接;

[0061] 钝化膜,其被配置为与上述第2导电型的半导体层的表面接触;以及

[0062] 光入射侧表面电极,其配置于上述钝化膜的表面的至少一部分,

[0063] 上述光入射侧表面电极是进行了如下处理的上述光入射侧表面电极:一边对上述背面电极与上述光入射侧表面电极之间施加电压,一边对上述太阳能电池的光入射侧表面照射来自于点光源的光,以使得与正向相反的方向的电流在上述第2导电型的半导体层与上述第1导电型的半导体基板之间流动,

[0064] 上述光入射侧表面电极为构成1~10中任一项记载的导电性糊剂的烧成体。

[0065] (构成13)

[0066] 构成13涉及一种太阳能电池,其包含:

[0067] 第1导电型的结晶系硅基板;

[0068] 第2导电型的硅发射极层,其配置于上述第1导电型的结晶系硅基板的一个表面;

[0069] 背面电极,其被配置为与上述第1导电型的结晶系硅基板的另一个表面电连接;

[0070] 钝化膜,其被配置为与上述第2导电型的硅发射极层的表面接触;以及

[0071] 包含银的光入射侧表面电极,其配置于上述钝化膜的表面的至少一部分,

[0072] 上述第2导电型的硅发射极层具有不隔着钝化膜地与上述光入射侧表面电极直接接触的局部导通部,

[0073] 局部导通部包含银与硅的合金,

[0074] 上述光入射侧表面电极为构成1~10中任一项的导电性糊剂的烧成体。

[0075] (构成14)

[0076] 构成14涉及一种太阳能电池的制造方法,其包括:

[0077] 准备第1导电型的半导体基板的步骤;

[0078] 在上述第1导电型的半导体基板的一个表面形成第2导电型的半导体层的步骤;

[0079] 以与上述第1导电型的半导体基板的另一个表面电连接的方式形成背面电极的步骤;

[0080] 以与上述第2导电型的半导体层的表面接触的方式形成钝化膜的步骤;

[0081] 在上述钝化膜的表面的至少一部分形成光入射侧表面电极的步骤,以及

[0082] 一边对上述背面电极与上述光入射侧表面电极之间施加电压,一边对上述太阳能电池的光入射侧表面照射来自于点光源的光,以使得与正向相反的方向的电流在上述第2导电型的半导体层与上述第1导电型的半导体基板之间流动的步骤,

[0083] 上述光入射侧表面电极为构成1~10中任一项记载的导电性糊剂的烧成体。

[0084] (构成15)

[0085] 构成14涉及构成1~11中任一项的导电性糊剂在形成太阳能电池的电极中的用

途。

[0086] 根据本发明,为了制造结晶系硅太阳能电池而能够提供一种适于利用激光处理工艺形成电极的导电性糊剂。

[0087] 另外,根据本发明,能够提供一种高性能的结晶系硅太阳能电池的制造方法,其使用了适于利用激光处理工艺形成电极的导电性糊剂。另外,根据本发明,能够提供一种高性能的结晶系硅太阳能电池,其通过包括基于激光处理工艺的电极形成的制造方法来制造。

附图说明

[0088] 图1是表示使用本实施方式的导电性糊剂,通过激光处理工艺在结晶系硅太阳能电池的光入射侧表面形成光入射侧表面电极的结构的截面示意图的一个例子。

[0089] 图2是结晶系硅太阳能电池的光入射侧表面的示意图的一个例子。

[0090] 图3是结晶系硅太阳能电池的背面的示意图的一个例子。

[0091] 图4是使用本实施方式的导电性糊剂的双面受光型的结晶系硅太阳能电池的截面示意图的一个例子。

[0092] 图5是通常的结晶系硅太阳能电池的、存在光入射侧表面电极(指状电极)的附近的截面示意图的一个例子,是示出电极与杂质扩散层之间的防反射膜(钝化膜)因烧穿而消失的状态的截面示意图。

[0093] 图6是表示用于使用导电性糊剂形成的电极的电阻率测定用图案的平面示意图。

[0094] 图7是表示用于使用导电性糊剂形成的电极的接触电阻测定用图案的平面示意图。

[0095] 图8是表示用于使用导电性糊剂形成的电极的光致发光成像法(PL法)的测定用的图案的平面示意图。

[0096] 图9是实施例4的试样的通过光致发光成像法(PL法)测定的光致发光的发光强度的图像。

[0097] 图10是比较例1的通过光致发光成像法(PL法)测定的光致发光的发光强度的图像。

[0098] 图11是使用与图9所示的试样相同的导电性糊剂形成光入射侧表面电极20的试样的、光入射侧表面的钝化膜附近的截面SEM照片(倍率:2万倍)。

[0099] 图12是使用与图10所示的试样相同的导电性糊剂形成光入射侧表面电极20的试样的、光入射侧表面的钝化膜附近的截面SEM照片(倍率:2万倍)。

[0100] 图13是表示在与实施例5相同的条件下制作的试样的、与光入射侧表面电极接触的杂质扩散层,局部地形成作为微小的电导通部分(局部导通部)的AgSi合金的截面SEM照片(倍率2万倍)。

具体实施方式

[0101] 以下,对本发明的实施方式进行具体说明。需要说明的是,以下的实施方式是将本发明具体化时的方式,并非将本发明限定于其范围内。

[0102] 在本说明书中,“结晶系硅”包含单晶和多晶硅。另外,“结晶系硅基板”是指为了形成电气元件或电子元件等半导体器件而将结晶系硅成形为平板状等适于形成元件的形状

的材料。结晶系硅的制造方法可以使用任意方法。例如,在单晶硅的情况下,可以使用切克劳斯基法,在多晶硅的情况下,可以使用流延法。另外,通过其他制造方法、例如带提拉法制作的多晶硅带、在玻璃等异种基板上形成的多晶硅等也可以作为结晶系硅基板使用。另外,“结晶系硅太阳能电池”是指使用结晶系硅基板制作的太阳能电池。

[0103] 在本说明书中,玻璃料以多种氧化物、例如金属氧化物为主材料,通常以玻璃状的粒子的形态使用。

[0104] 本实施方式为太阳能电池的电极形成用的导电性糊剂。本实施方式的导电性糊剂包含(A)导电性粒子、(B)有机载体和(C)玻璃料。本实施方式的导电性糊剂的特征在于,适宜地控制(C)玻璃料的碱度和导电性糊剂中的(C)玻璃料的含量。

[0105] 太阳能电池的光-电转换效率(有时简称为“转换效率”)由填充因子(Fill Factor:FF)、开路电压(Open Circuit Voltage:Voc)和短路电流(Short Circuit Current:Jsc)之积表示。基本上FF和Voc成为此消彼长的关系,难以同时提高FF和Voc双方。例如,在专利文献1和2中记载了,通过在制造结晶系硅太阳能电池时采用激光处理工艺,能够改善作为光入射侧表面电极的栅线形状的电极与杂质扩散层(发射极层)之间的欧姆接触行为,大幅降低光入射侧表面电极与杂质扩散层之间的接触电阻。因此,通过进行激光处理工艺,能够在不降低Voc的情况下提高FF。

[0106] 本发明人等发现,在对使用以往的导电性糊剂(例如专利文献3中记载的导电性糊剂)形成了光入射侧表面电极的太阳能电池应用激光处理工艺的情况下,对防反射膜(钝化膜)和杂质扩散层(和基板)造成不良影响,太阳能电池的转换效率降低。另外,本发明人等发现,其原因在于,现有的导电性糊剂对防反射膜(钝化膜)的烧穿性(反应性)过强。此外,本发明人等发现,通过将玻璃料的碱度和含量设为适当的范围,能够使玻璃料对防反射膜(钝化膜)的反应性适当。得到上述见解的本发明人等发现了在使用激光处理工艺制造结晶系硅时能够优选使用的导电性糊剂,从而完成了本发明。

[0107] 通过使用本实施方式的导电性糊剂形成结晶系硅太阳能电池的电极并进行激光处理工艺,能够在不损害防反射膜的钝化膜的功能的情况下,在电极与太阳能电池的杂质扩散层之间得到低的接触电阻。因此,通过使用本实施方式的导电性糊剂进行激光处理工艺,能够得到高转换效率的结晶系硅太阳能电池。本实施方式的导电性糊剂在制造结晶系硅太阳能电池时通过激光处理工艺来形成光入射侧表面电极,因此可以优选使用。

[0108] 在使用了本实施方式的导电性糊剂的激光处理工艺中,在形成光入射侧表面电极20时,基本上不烧穿防反射膜2(钝化膜)。另外,即使对光入射侧表面电极20进行激光处理工艺,与光入射侧表面电极20接触的防反射膜2(钝化膜)的大部分也不会消失。即,在局部地形成有微小的电导通部分(局部导通部)的部分以外的光入射侧表面电极20与杂质扩散层4之间的大部分(例如界面的面积的90%以上的部分,优选为95%以上的部分,进一步优选为99%以上的部分)存在防反射膜2(钝化膜)。因此,通过在形成光入射侧表面电极20时使用激光处理工艺,能够抑制在杂质扩散层4产生损伤。

[0109] 如图1所示,在结晶系硅太阳能电池的光入射侧表面配置有指状电极20b作为光入射侧表面电极20。在图1所示的例子中,通过入射至结晶系硅太阳能电池的入射光而产生的电子-空穴对中,空穴经过杂质扩散层4(例如p型的杂质扩散层4)指状电极20b处汇集。因此,要求指状电极20b与杂质扩散层4之间的接触电阻低。本实施方式的导电性糊剂能够优

选用于指状电极20b的形成。

[0110] 需要说明的是,在本说明书中,有时将作为用于从结晶系硅太阳能电池向外部取出电流的电极的光入射侧表面电极20和背面电极15合起来简称为“电极”。

[0111] 在结晶系硅太阳能电池的1种中,有从2个表面(第1和第2光入射侧表面)入射光而进行发电这样的双面发电型结晶系硅太阳能电池。在该情况下,可以使用本实施方式的导电性糊剂,优选使用形成于第1和第2光入射侧表面的电极。

[0112] 本实施方式的导电性糊剂可以优选用于形成光入射侧表面电极20,该光入射侧表面电极20形成于在杂质扩散层之上形成的防反射膜2(钝化膜)的表面(光入射侧表面),但不限于此。例如,也可以使用本实施方式的导电性糊剂,在与光入射侧表面相反侧的表面(背面)形成背面电极15。有时在结晶系硅太阳能电池的背面形成钝化膜,在钝化膜之上形成背面电极15。在该结构的太阳能电池的情况下,与上述说明同样地,可以使用本实施方式的导电性糊剂,隔着背面的钝化膜,在背面电极15与太阳能电池的结晶系硅基板1之间形成电接触。

[0113] 以下,以形成使用了n型的结晶系硅基板1的结晶系硅太阳能电池的光入射侧电极20(表面电极)的情况为例,对本发明的导电性糊剂进行说明。在该结晶系硅太阳能电池的情况下,形成于光入射侧表面的杂质扩散层4为p型杂质扩散层4。需要说明的是,在本说明书中,有时将使用了结晶系硅基板1的太阳能电池的情况下的杂质扩散层4称为“硅发射极层”。另外,在p型杂质扩散层4的表面形成防反射膜2。

[0114] 钝化膜(防反射膜2)可以是由单层或多层形成的膜。在钝化膜为单层的情况下,从能够有效地进行硅基板的表面的钝化的方面出发,优选为以氮化硅(SiN)为材料的薄膜(SiN膜)。另外,在钝化膜为多层的情况下,可以是以氮化硅为材料的薄膜和以氧化硅为材料的薄膜的层叠膜(SiN/SiO_x膜)。需要说明的是,在SiN/SiO_x膜为钝化膜的情况下,从能够更有效地进行硅基板的表面的钝化的方面出发,优选以SiO_x膜与硅基板1接触的方式形成SiN/SiO_x膜。SiO_x膜可以为硅基板的自然氧化膜。

[0115] 结晶系硅太阳能电池可以具有光入射侧汇流排电极20a和/或背面TAB电极15a。光入射侧汇流排电极20a具有:将用于汇集由太阳能电池发电的电流的指状电极20b与互连用的金属带电连接的功能。同样地,背面TAB电极15a具有:将用于汇集由太阳能电池发电的电流的背面整面电极15b与互连用的金属带电连接这样的功能。如果指状电极20b与结晶系硅基板1接触,则指状电极20b所接触的部分的结晶系硅基板1的表面(界面)的表面缺陷密度增加,太阳能电池性能降低。本发明的导电性糊剂特别是作为面向指状电极20b的导电性糊剂,对防反射膜2的烧穿性(反应性)低,因此不会完全烧穿防反射膜2。因此,在使用本发明的导电性糊剂形成指状电极20b的情况下,与结晶系硅基板1接触的部分的钝化膜能够保持原样的状态,能够防止成为载流子的复合的原因的表面缺陷密度的增加。因此,上述本实施方式的导电性糊剂可以适合用作结晶系硅太阳能电池的指状电极20b的形成用的导电性糊剂。需要说明的是,如图4所示,本实施方式的导电性糊剂也可以适合用作双面受光型的结晶系硅太阳能电池的背面电极15(背面指状电极15c)。另外,可以使用本实施方式的导电性糊剂来形成电极20的整体。

[0116] 关于本实施方式的导电性糊剂,通过在激光处理工艺中施加上述规定的电压,照射来自于点光源的光,从而在光入射侧表面电极20与杂质扩散层4(硅发射极层)之间的微

小区域流过电流,局部地被加热。其结果是,如图13所示,在与光入射侧表面电极20接触的杂质扩散层4(硅发射极层),形成作为局部的电导通部分(局部导通部)的AgSi合金30。认为通过该局部地形成的电导通部分,能够实现光入射侧表面电极20与杂质扩散层4(硅发射极层)之间的良好的电导通。因此,用于通过激光处理工艺形成光入射侧表面电极的导电性糊剂需要具有与以往的导电性糊剂(能够烧穿防反射膜2的导电性糊剂)不同的性质。

[0117] 对本实施方式的导电性糊剂进行具体说明。

[0118] < (A) 导电性粒子 >

[0119] 本实施方式的导电性糊剂包含 (A) 导电性粒子。

[0120] 在本实施方式的导电性糊剂中,作为导电性粒子,可以使用金属粒子或合金粒子。作为金属粒子或合金粒子中所含的金属,可举出银、金、铜、镍、锌和锡等。作为金属粒子,可以使用银粒子(Ag粒子)。需要说明的是,本实施方式的导电性糊剂中可以包含银以外的其他金属、例如金、铜、镍、锌和锡等。从得到低电阻和高可靠性的方面出发,导电性粒子优选为由银形成的银粒子。需要说明的是,在由银形成的银粒子中可以含有不可避免地包含的作为杂质的其他金属元素。另外,有时将多个银粒子(Ag粒子)称为银粉末(Ag粉末)。对于其他粒子也是同样的。

[0121] 导电性粒子的粒子形状和粒子尺寸(也称为粒径或粒子径)没有特别限定。作为粒子形状,例如可以使用球状和鳞片状等。导电性粒子的粒子尺寸可以通过全部粒子的累积值50%的粒子尺寸(D50)来规定。在本说明书中,也将D50称为平均粒子径。需要说明的是,平均粒子径(D50)可以利用Microtrac法(激光衍射散射法)进行粒度分布测定,根据粒度分布测定的结果求出。

[0122] 导电性粒子的平均粒子径(D50)优选为 $0.5 \sim 2.5 \mu\text{m}$,更优选为 $0.8 \sim 2.2 \mu\text{m}$ 。通过使导电性粒子的平均粒子径(D50)为规定的范围,从而在导电性糊剂的烧成中,能够抑制导电性糊剂对钝化膜的反应性。需要说明的是,在平均粒子径(D50)大于上述范围的情况下,有时在丝网印刷时产生堵塞等问题。

[0123] 另外,可以将银粒子的大小表示为BET比表面积(也简称为“比表面积”)。银粒子的BET比表面积优选为 $0.1 \sim 1.5 \text{m}^2/\text{g}$,更优选为 $0.2 \sim 1.2 \text{m}^2/\text{g}$ 。BET比表面积例如可以使用全自动比表面积测定装置Macsoeb(MOUNTEC公司制)进行测定。

[0124] < (B) 有机载体 >

[0125] 本实施方式的导电性糊剂包含 (B) 有机载体。

[0126] 作为有机载体,可以包含有机粘结剂和溶剂。有机粘结剂和溶剂承担导电性糊剂的粘度调整等作用,均没有特别限定。也可以使有机粘结剂溶解于溶剂而使用。

[0127] 本实施方式的导电性糊剂优选的是, (B) 有机载体包含选自乙基纤维素、松香酯、丙烯酸类树脂和有机溶剂中的至少1种。通过使 (B) 有机载体包含选自乙基纤维素、松香酯、丙烯酸类树脂和有机溶剂中的至少1种,能够适宜地进行导电性糊剂的丝网印刷,能够使所印刷的图案的形状成为适宜的形状。

[0128] 作为有机粘结剂,可以从纤维素系树脂(例如乙基纤维素、硝基纤维素等)、(甲基)丙烯酸系树脂(例如聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯等)中选择使用。本实施方式的导电性糊剂中所含的有机载体优选包含选自乙基纤维素、松香酯、丁缩醛、丙烯酸类树脂和有机溶剂中的至少1种。有机粘结剂的添加量相对于银粒子100重量份通常为 $0.1 \sim 30$ 重量份,

优选为0.2~5重量份。

[0129] 作为有机溶剂,可以从醇类(例如萘品醇、 α -萘品醇、 β -萘品醇等)、酯类(例如含羟基的酯类、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯(丁基卡必醇乙酸酯)等)中选择使用1种或2种以上。溶剂的添加量相对于银粒子100重量份通常为0.5~30重量份,优选为2~25重量份。作为有机溶剂的具体例,可举出二乙二醇单丁醚乙酸酯(丁基卡必醇乙酸酯)。

[0130] <(C)玻璃料>

[0131] 本实施方式的导电性糊剂包含(C)玻璃料。

[0132] 关于本实施方式的导电性糊剂,(C)玻璃料的碱度 B_{GF} 与(C)玻璃料的含量G之积 $B_{GF} \cdot G$ 为0.25~1.45的范围,优选为0.3~1.4的范围,更优选为0.4~1.2的范围,所述(C)玻璃料的含量G是将导电性糊剂中的(A)导电性粒子的含量设为100重量份时的导电性糊剂中的以重量份为单位的(C)玻璃料的含量。通过将玻璃料的碱度 B_{GF} 与含量G之积 $B_{GF} \cdot G$ 设为适当的范围,能够使玻璃料对防反射膜2(钝化膜)的反应性适当。因此,在使用激光处理工艺制造结晶系硅时,可以优选使用实施方式的导电性糊剂。

[0133] 玻璃料的碱度可以通过专利文献4(日本特开2009-231826号公报)中记载的方法算出。即,“碱度”可以使用“K.Morinaga,H.Yoshida And H.Takebe:J.AmCerm.Soc.,77,3113(1994)”所示的式子来规定玻璃粉末的碱度。具体而言,如下所述。

[0134] 氧化物 M_iO 的 M_i-O 间的键合力作为阳离子-氧离子间引力 A_i 由下式给出。

$$[0135] \quad A_i = Z_i \cdot Z_{O^{2-}} / (r_i + r_{O^{2-}})^2 = Z_i \cdot 2 / (r_i + 1.40)^2$$

[0136] Z_i :阳离子的价数,氧离子为2

[0137] r_i :阳离子的离子半径($\text{\AA}$)

[0138] 氧离子的离子半径 r_i 为1.40nm。将上述式的 A_i 的倒数 $B_i (=1/A_i)$ 作为单成分氧化物 M_iO 的供氧能力。

$$[0139] \quad B_i \equiv 1/A_i$$

[0140] 如果将该 B_i 标准化为 $BCaO=1$ 、 $BSiO_2=0$,则给出各单成分氧化物的 B_i -指标。通过阳离子分率将该各成分的 B_i -指标扩展至多成分体系时,可以算出任意组成的玻璃氧化物(玻璃料)的熔体的碱度($=B_{GF}$)。

$$[0141] \quad B_{GF} = \sum n_i \cdot B_i$$

[0142] n_i :阳离子分率

[0143] 这样规定的碱度(B_{GF})如上所述表示供氧能力,值越大则越容易供氧,与其他金属氧化物的氧的授受越容易发生。即,“碱度”可以表示向玻璃熔体中的溶解的程度。

[0144] (C)玻璃料的含量G是相对于(A)导电性粒子的含量之比,因此是无量纲的数。另外,如上所述, B_i 是标准化为 $BCaO=1$ 、 $BSiO_2=0$ 的值,因此(C)玻璃料的碱度 $B_{GF} (= \sum n_i \cdot B_i)$ 为无量纲的数。因此,(C)玻璃料的碱度 B_{GF} 与含量G之积 $B_{GF} \cdot G$ 也为无量纲的数。

[0145] 本实施方式的玻璃料的碱度(B_{GF})优选0.30~小于0.80,更优选为0.35~0.75,进一步优选为0.40~0.70。在碱度(B_{GF})为这样的范围的情况下,通过调节导电性糊剂中的玻璃料的添加量,能够使玻璃料对钝化膜的反应性适当。

[0146] 相对于导电性粒子100重量份,本实施方式的导电性糊剂中的玻璃料的含量G优选为0.3~4.0重量份,更优选为0.4~3.0重量份,进一步优选为0.5~2.0重量份,特别优选为

0.5~1.5重量份。通过将导电性糊剂中的玻璃料的含量G与碱度(B_{GF})一起适当地调节,能够使玻璃料对钝化膜的反应性适宜。

[0147] 本实施方式的导电性糊剂中所含的玻璃料优选包含选自 PbO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 ZnO 、 V_2O_5 、 WO_3 和 Nb_2O_3 中的1种以上。本实施方式的导电性糊剂中所含的玻璃料更优选包含 PbO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 和 ZnO 。

[0148] 本实施方式的导电性糊剂优选的是,(C)玻璃料包含选自 ZnO 、 V_2O_5 、 WO_3 和 Nb_2O_3 中的至少1种。通过使玻璃料包含这些氧化物中的至少1种,能够将玻璃料的碱度调整为适宜的范围。

[0149] 玻璃料优选包含 PbO 。玻璃料(100mol%)中的 PbO 的含量优选为25~60mol%,更优选为30~55mol%,进一步优选为40~55mol%。通过使玻璃料包含 PbO ,能够抑制对钝化膜的反应性,并且降低接触电阻。

[0150] 玻璃料优选包含 SiO_2 。玻璃料(100mol%)中的 SiO_2 的含量优选为20~65mol%,更优选为25~60mol%。通过使玻璃料包含 SiO_2 ,能够抑制对钝化膜的反应性。

[0151] 玻璃料优选包含 Al_2O_3 。玻璃料(100mol%)中的 Al_2O_3 的含量优选为3.0~6.8mol%,更优选为3.5~6mol%。通过使玻璃料包含 Al_2O_3 ,能够抑制对钝化膜的反应性。

[0152] 玻璃料优选包含 B_2O_3 。玻璃料(100mol%)中的 B_2O_3 的含量优选为3.0~15mol%,更优选为3.5~12mol%。

[0153] 玻璃料优选包含 ZnO 。玻璃料(100mol%)中的 ZnO 的含量优选为5~20mol%,更优选为8~15mol%。通过使玻璃料包含 ZnO ,能够将玻璃料的碱度调整为适宜的范围。

[0154] 关于本实施方式的导电性糊剂,(C)玻璃料中的以mol%为单位的 PbO 的含量 C_{PbO} 与(C)玻璃料的含量G之积 $C_{PbO} \cdot G$ 优选为20~139的范围,更优选为22~130的范围,进一步优选为26~105的范围。在积 $C_{PbO} \cdot G$ 超过139的情况下,玻璃料与钝化膜的反应性变得过高。另外,在积 $C_{PbO} \cdot G$ 小于20的情况下,所得到的电极与杂质扩散层之间的接触电阻变得过高。

[0155] 关于本实施方式的导电性糊剂,(C)玻璃料的玻璃化转变温度(T_g)优选为300~600°C,更优选为320~500°C,进一步优选为350~450°C。通过使(C)玻璃料的玻璃化转变温度(T_g)为300°C以上,能够抑制对钝化膜的反应性。另外,通过使玻璃化转变温度(T_g)为600°C以下,能够降低所得到的电极与杂质扩散层之间的接触电阻。

[0156] 玻璃化转变温度(T_g)可以如下测定。即,使用差示热天平(株式会社MAC Science公司制TG-DTA2000S),在该差示热天平中设置作为试样的玻璃粉末和基准物质,作为测定条件,以升温速度10°C/分钟从室温升温至900°C,得到将作为试样的玻璃粉末与基准物质的温度差相对于温度绘图而成的曲线(DTA曲线)。对于如此得到的DTA曲线,可以将第1拐点作为玻璃化转变温度 T_g 。

[0157] 玻璃料的粒子的形状没有特别限定,例如可以使用球状、不定形等。另外,粒子尺寸也没有特别限定。从作业性的方面等出发,粒子的平均粒子径(D_{50})优选为0.1~10 μm 的范围,进一步优选为0.5~5 μm 的范围。

[0158] 玻璃料的粒子可以使用分别包含规定量的所需的多种氧化物的1种粒子。另外,也可以将由单一的氧化物形成的粒子作为按照所需的多种氧化物的每一种而不同的粒子来使用。另外,也可以组合所需的多种氧化物的组成不同的多种粒子来使用。

[0159] <铝粒子>

[0160] 关于本实施方式的导电性糊剂,导电性糊剂可以进一步包含(D)铝粒子。可以以与(A)导电性粒子不同的粒子的形式包含(D)铝粒子。

[0161] 在结晶系硅基板中,铝具有作为p型杂质的性质。在对印刷在结晶系硅之上的导电性糊剂进行烧成时,导电性糊剂中的铝扩散到结晶系硅中,成为p型的杂质。因此,在结晶系硅基板的p型杂质扩散层的表面形成电极的情况下,通过使导电性糊剂包含铝粒子,能够在电极与p型杂质扩散层之间得到低的接触电阻。因此,在结晶系硅基板的p型杂质扩散层的表面形成电极的情况下,导电性糊剂优选包含铝粒子。

[0162] 在本实施方式的导电性糊剂包含(D)铝粒子的情况下,将导电性糊剂中的(A)导电性粒子的含量设为100重量份时的导电性糊剂中的(D)铝粒子的含量优选为0.1~2.0重量份,更优选为0.5~2.0重量份。通过使导电性糊剂包含规定量的铝粒子,能够在电极与p型杂质扩散层之间得到低的接触电阻。

[0163] 另一方面,在结晶系硅基板的n型杂质扩散层或n型结晶系硅基板的表面形成电极的情况下,导电性糊剂中的铝向n型杂质扩散层等扩散,从而对太阳能电池特性造成不良影响。因此,在结晶系硅基板的n型杂质扩散层或n型结晶系硅基板的表面形成电极的情况下,本实施方式的导电性糊剂优选不含(D)铝粒子(D)铝粒子的含量为零)。

[0164] 铝粒子主要包含铝的元素。铝粒子中的铝的纯度例如优选为99.7%以上,更优选为99.9%以上。铝粒子中可以含有铝以外的杂质、例如不可避免地包含的其他金属元素。另外,铝粒子中可以包含铝与其他金属元素的合金、以及铝的氧化物等。

[0165] 铝粒子的形状可例示球状或椭圆球状,但并不限于这些。从印刷性良好、与半导体基板的反应良好的观点出发,铝粒子的形状优选为球状。

[0166] 铝粒子的平均粒子径(D50)也没有特别限定。如果铝粒子的平均粒子径(D50)为1 μ m以上且20 μ m以下,则糊剂组合物的印刷性提高,与半导体基板的反应性也提高,在这一点上是优选的。更优选的铝粒子的平均粒子径(D50)为2~4 μ m。

[0167] <其他成分>

[0168] 本实施方式的导电性糊剂可以在不对所得到的太阳能电池的太阳能电池特性造成不良影响的范围内包含上述物质以外的添加剂和添加物。

[0169] 本实施方式的导电性糊剂中,作为添加剂,可以根据需要进一步配合选自增塑剂、消泡剂、分散剂、流平剂、稳定剂和密合促进剂等中的添加剂。其中,作为增塑剂,可以使用选自邻苯二甲酸酯类、乙醇酸酯类、磷酸酯类、癸二酸酯类、己二酸酯类和柠檬酸酯类等中的至少1种。

[0170] 本实施方式的导电性糊剂可以在不对所得到的太阳能电池的太阳能电池特性造成不良影响的范围内包含上述以外的添加物。例如,本实施方式的导电性糊剂可以进一步包含选自树脂酸钛(日文:チタンレジネート)、氧化钛、氧化钴、氧化铈、氮化硅、铜锰锡、铝硅酸盐和硅酸铝中的至少1种添加物。通过包含这些添加物,能够提高电极相对于钝化膜的粘接强度。这些添加物可以为粒子的形态(添加物粒子)。添加物相对于银粒子100重量份的添加量优选为0.01~5重量份,更优选为0.05~2重量份。为了得到更高的粘接强度,添加物优选为铜锰锡、铝硅酸盐或硅酸铝。添加物可以包含铝硅酸盐和硅酸铝这两者。

[0171] <导电性糊剂的制造方法>

[0172] 接下来,对本实施方式的导电性糊剂的制造方法进行说明。本实施方式的导电性

糊剂可以通过对有机粘结剂和溶剂添加银粒子、玻璃料、以及根据需要的其他添加剂和/或添加物,进行混合、分散来制造。

[0173] 混合例如可以利用行星式混合机来进行。另外,分散可以通过三辊磨进行。混合和分散不限于这些方法,可以使用公知的各种方法。

[0174] <太阳能电池>

[0175] 接下来,对本实施方式的太阳能电池进行说明。本实施方式是使用上述导电性糊剂形成至少电极的一部分的太阳能电池。在图1和图4中示出结晶系硅太阳能电池的截面示意图。

[0176] 在本实施方式的太阳能电池中,作为半导体基板材料,可以使用结晶系硅、碳化硅、锗、镓砷等。从作为太阳能电池的安全性和成本的观点出发,半导体基板材料优选为结晶系硅(单晶硅和多晶硅等)。

[0177] 本实施方式的太阳能电池包含:第1导电型的半导体基板;第2导电型的半导体层,其配置于第1导电型的半导体基板的一个表面;钝化膜(防反射膜2),其以与第2导电型的半导体层的表面接触的方式配置;以及光入射侧表面电极20,其配置于钝化膜的表面的至少一部分。另外,本实施方式的太阳能电池可以包含以与第1导电型的半导体基板的另一个表面电连接的方式配置的背面电极15。在图1的例子中,第1导电型的半导体基板为结晶系硅基板1,第2导电型的半导体层为杂质扩散层4,钝化膜为防反射膜2。

[0178] 第1导电型的半导体基板为n型半导体基板或p型半导体基板。第2导电型的半导体层是指p型半导体层或n型半导体层。在半导体基板为n型半导体基板的情况下,在半导体基板的一个表面配置p型半导体层(p型的杂质扩散层4)。在半导体基板为p型半导体基板的情况下,在半导体基板的一个表面配置n型半导体层(n型的杂质扩散层4)。半导体基板材料优选为硅。因此,半导体基板优选为结晶系硅基板。

[0179] 钝化膜可以是防反射膜2。钝化膜优选是以氮化硅为材料的薄膜。

[0180] 本实施方式的太阳能电池的光入射侧表面电极20可以是本实施方式的导电性糊剂的烧成体。本实施方式的导电性糊剂可以用于制造该结构的太阳能电池。

[0181] 为了使用激光处理工艺来形成结晶系硅太阳能电池的光入射侧表面电极20,可以优选使用本实施方式的导电性糊剂。激光处理工艺是指如下处理:一边对背面电极15和光入射侧表面电极20施加电压,一边对太阳能电池的光入射侧表面照射来自于点光源的光,以使得在上述第2导电型的半导体层与上述第1导电型的半导体基板之间,在pn结中流过与正向相反方向的电流。通过来自于点光源的光,从而在半导体基板的内部产生载流子(电子-空穴对),通过电压的施加,从而能够进行载流子的移动、即能够流通电流。以在pn结中电流的流动方向成为与正向相反的方向的方式施加电压。因此,在半导体基板为n型半导体基板、半导体层为p型半导体层的情况下,以电流从n型半导体基板向p型半导体层流动的方式对背面电极15和光入射侧表面电极20施加电压。另外,在半导体基板为p型半导体基板、半导体层为n型半导体层的情况下,以电流从n型半导体层向p型半导体基板流动的方式对背面电极15和光入射侧表面电极20施加电压。

[0182] 本实施方式的太阳能电池的第1导电型的半导体基板优选为n型半导体基板,更优选为n型结晶系硅基板。另外,本实施方式的太阳能电池的第2导电型的半导体层优选为p型半导体层,更优选为以结晶系硅为材料的p型杂质扩散层4。通常,n型结晶系硅基板中的作

为载流子的电子的迁移率比p型结晶系硅基板中的作为载流子的空穴的迁移率高。因此,为了得到高转换效率的太阳能电池,使用n型结晶系硅基板是有利的。

[0183] 在以下的说明中,以第1导电型的半导体基板为n型结晶系硅基板1、第2导电型的半导体层为p型杂质扩散层4(有时简称为“杂质扩散层4”)的太阳能电池为例进行说明。

[0184] 如图1所示,在使用激光处理工艺的情况下,在光入射侧表面电极20与杂质扩散层4之间的大部分存在防反射膜2(钝化膜)。在激光处理工艺中,以在pn结中流过与正向相反方向的电流的方式施加上述规定的电压,照射来自于点光源的光(例如激光),由此在光入射侧表面电极20与杂质扩散层4之间的微小区域流过电流,局部地被加热。其结果是,如图13所示,在光入射侧表面电极20与杂质扩散层4之间局部地形成作为电导通部分(局部导通部)的AgSi合金30(银与硅的合金)。即,局部导通部包含银与硅的合金。另外,在局部导通部中,杂质扩散层4(第2导电型的硅发射极层)不隔着防反射膜2(钝化膜)地与上述光入射侧表面电极直接接触。通过该局部地形成的电导通部分(局部导通部),能够实现光入射侧表面电极20与杂质扩散层4之间的良好的电导通。本实施方式的导电性糊剂与以往的导电性糊剂相比,对防反射膜2的反应性低,具有适合用于激光处理工艺的与防反射膜2(钝化膜)的反应性。因此,本实施方式的导电性糊剂可以优选用于使用激光处理工艺来形成结晶系硅太阳能电池的光入射侧表面电极20。

[0185] 图1所示的结晶系硅太阳能电池可以具有图3所示的结构的背面电极15。背面电极15以与第1导电型的半导体基板的另一个表面电连接的方式配置。如图3所示,背面电极15通常可以包括背面整面电极15b和与背面整面电极15b电连接的背面TAB电极15a。

[0186] 在图4中示出双面受光型的结晶系硅太阳能电池的截面示意图的一个例子。图4所示的双面受光型的结晶系硅太阳能电池具有杂质扩散层4、防反射膜2和背面钝化膜14。在双面受光型的结晶系硅太阳能电池中,为了形成光入射侧表面的光入射侧表面电极20(特别是指状电极20b)和背面电极15(背面指状电极15c),通过使用本实施方式的导电性糊剂,能够使用激光处理工艺形成与光入射侧表面的钝化膜(防反射膜2)和背面钝化膜14电导通的部分(局部导通部)。

[0187] 因此,上述本实施方式的导电性糊剂可以适合用作结晶系硅太阳能电池的指状电极20b的形成用的导电性糊剂。另外,本实施方式的导电性糊剂也可以用作双面受光型的结晶系太阳能电池的背面电极15的形成用的导电性糊剂。

[0188] 图1所示的结晶系硅太阳能电池的汇流排电极包含图2所示的光入射侧汇流排电极20a和如图3所想要表示的背面TAB电极15a。在光入射侧汇流排电极20a和背面TAB电极15a焊接有利用焊料覆盖了周围的互连用的金属带。通过该金属带,从而由太阳能电池发电的电流被取出到结晶系硅太阳能电池单元的外部。图4所示的双面受光型的结晶系太阳能电池也可以具有光入射侧汇流排电极20a以及与光入射侧汇流排电极20a相同形状的背面TAB电极。

[0189] 汇流排电极(光入射侧汇流排电极20a和背面TAB电极15a)的宽度可以是与互连用的金属带相同程度的宽度。为了使汇流排电极为低电阻,优选宽度宽。另一方面,为了增大光对于光入射侧表面的入射面积,优选光入射侧汇流排电极20a的宽度较窄。因此,汇流排电极宽度可以为0.05~5mm,优选为0.08~3mm,更优选为0.1~2mm,进一步优选为0.15~1mm。另外,汇流排电极的根数可以根据结晶系硅太阳能电池的大小来确定。汇流排电极的

根数是任意的。具体而言,汇流排电极的根数可以设为3根或4根、或其以上的根数。最佳的汇流排电极的根数可以通过太阳能电池动作的模拟,以使结晶系硅太阳能电池的转换效率最大的方式来确定。需要说明的是,由于通过互连用的金属带将结晶系硅太阳能电池相互串联地连接,因此优选光入射侧汇流排电极20a和背面TAB电极15a的根数相同。根据同样的理由,光入射侧汇流排电极20a和背面TAB电极15a的宽度优选相同。

[0190] 为了增大光对于结晶系硅太阳能电池的入射面积,优选光入射侧表面电极20在光入射侧表面中所占的面积尽可能小。因此,优选光入射侧表面的指状电极20b为尽可能细的宽度,为较少的根数。另一方面,从降低电损耗(欧姆损耗)的观点出发,优选指状电极20b的宽度宽、根数多。另外,从减小指状电极20b与结晶系硅基板1(杂质扩散层4)之间的接触电阻的方面出发,也优选指状电极20b的宽度宽。根据以上内容,另外,汇流排电极的根数可以根据结晶系硅太阳能电池的大小和汇流排电极的宽度来确定。最佳的指状电极20b的宽度和根数(指状电极20b的间隔)可以通过太阳能电池动作的模拟,以使结晶系硅太阳能电池的转换效率成为最大的方式来确定。需要说明的是,关于图4所示的双面受光型的结晶系硅太阳能电池的背面电极15的背面指状电极15c的宽度和根数,也同样地确定。

[0191] <太阳能电池的制造方法>

[0192] 接下来,对本实施方式的太阳能电池的制造方法进行说明。太阳能电池可以是结晶系硅太阳能电池。在以下的说明中,对太阳能电池为结晶系硅太阳能电池的例子进行说明。

[0193] 本实施方式的太阳能电池的制造方法包括如下工序:将上述导电性糊剂印刷于第2导电型的半导体层(杂质扩散层4)之上的防反射膜2的表面,进行干燥和烧成,由此形成电极(光入射侧表面电极)。以下,更详细地对本实施方式的太阳能电池的制造方法进行说明。

[0194] 本实施方式的太阳能电池的制造方法包括准备第1导电型(p型或n型)的半导体基板(例如结晶系硅基板1)的工序。作为第1导电型的半导体基板,优选使用n型结晶系硅基板1。以下,以使用n型结晶系硅基板1制造结晶系硅太阳能电池的情况为例进行说明。

[0195] 需要说明的是,从得到高转换效率的观点出发,结晶系硅基板1的光入射侧的表面优选具有金字塔状的织构结构。

[0196] 接下来,本实施方式的太阳能电池的制造方法包括在第1导电型的半导体基板的一个表面形成第2导电型的半导体层的工序。

[0197] 本实施方式的结晶系硅太阳能电池的制造方法包括:在上述工序中准备的结晶系硅基板1的一个表面形成第2导电型的半导体层(杂质扩散层4)的工序。在使用n型结晶系硅基板1作为结晶系硅基板1的情况下,作为杂质扩散层4,例如可以形成使作为p型杂质的B(硼)等扩散而得的p型杂质扩散层4。需要说明的是,也可以使用p型结晶系硅基板来制造结晶系硅太阳能电池。在该情况下,作为杂质扩散层,形成使作为n型杂质的P(磷)等扩散而得的n型杂质扩散层4。

[0198] 在形成杂质扩散层4时,可以以杂质扩散层4的薄层电阻成为 $40 \sim 150 \Omega/\square$ (square)、优选成为 $45 \sim 120 \Omega/\square$ 的方式形成。

[0199] 另外,在本实施方式的结晶系硅太阳能电池的制造方法中,形成杂质扩散层4的深度可以设为 $0.3\mu\text{m} \sim 1.0\mu\text{m}$ 。需要说明的是,杂质扩散层4的深度是指从杂质扩散层4的表面起至pn结为止的深度。pn结的深度可以设为从杂质扩散层4的表面起至杂质扩散层4中的杂

质浓度成为基板的杂质浓度为止的深度。

[0200] 本实施方式的太阳能电池的制造方法包括:以与第1导电型的半导体基板(n型结晶系硅基板)的另一个表面电连接的方式形成背面电极15的工序。需要说明的是,背面电极15可以是形成光入射侧表面电极20之前或形成光入射侧表面电极20之后的任一者。另外,用于形成背面电极15的烧成可以与用于形成光入射侧表面电极20的烧成同时进行或分别进行。

[0201] 具体而言,本实施方式的结晶系硅太阳能电池的制造方法通过在结晶系硅基板1的另一个表面(背面)印刷导电性糊剂并进行烧成而形成背面电极15。

[0202] 需要说明的是,在制造图4所示那样的双面受光型的结晶系的太阳能电池的情况下,可以形成第2杂质扩散层16。另一方面,通过使用本实施方式的导电性糊剂(导电性组合物)形成背面电极15并进行激光处理工艺,能够在背面电极15与结晶系硅基板1之间形成低电阻的导通部。因此,在双面受光型的结晶系的太阳能电池的情况下,优选使用本实施方式的导电性糊剂形成背面电极15。在该情况下,背面电极15是本实施方式的导电性糊剂的烧成体。

[0203] 接下来,本实施方式的太阳能电池的制造方法包括:以与第2导电型的半导体层(杂质扩散层4)的表面接触的方式形成钝化膜的步骤。钝化膜可以为防反射膜2。

[0204] 具体而言,关于本实施方式的结晶系硅太阳能电池的制造方法,在通过上述工序形成的杂质扩散层4的表面形成兼具作为钝化膜的功能的防反射膜2。作为防反射膜2,可以形成氮化硅膜(SiN膜)。在使用氮化硅膜作为防反射膜2的情况下,氮化硅膜的层还具有作为光入射侧表面的钝化膜的功能。因此,在使用氮化硅膜作为防反射膜2的情况下,能够得到高性能的结晶系硅太阳能电池。另外,通过使防反射膜2为氮化硅膜,能够对入射的光发挥防反射功能。氮化硅膜可以通过PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition: 等离子体增强化学气相沉积)法等进行成膜。

[0205] 本实施方式的太阳能电池的制造方法包括:在钝化膜(防反射膜2)的表面的至少一部分形成光入射侧表面电极20的工序。在本实施方式的制造方法中,为了形成光入射侧表面电极20,使用上述导电性糊剂。因此,光入射侧表面电极20是上述导电性糊剂的烧成体。

[0206] 在本实施方式的结晶系硅太阳能电池的制造方法中,通过将导电性糊剂印刷于防反射膜2的表面并进行烧成而形成光入射侧表面电极20。需要说明的是,在用于形成光入射侧表面电极20的烧成时,可以同时进行用于形成背面电极15的烧成。

[0207] 具体而言,首先,将使用本实施方式的导电性糊剂印刷的光入射侧表面电极20的图案在100~150℃左右的温度干燥数分钟(例如0.5~5分钟)。需要说明的是,此时,可以使用本实施方式的导电性糊剂形成光入射侧表面电极20的光入射侧汇流排电极20a和光入射侧指状电极20b。

[0208] 在光入射侧表面电极20的图案的印刷、干燥之后,印刷用于形成背面电极15的导电性糊剂并进行干燥。本实施方式的导电性糊剂可以优选用于形成结晶系的硅太阳能电池等太阳能电池的电极(光入射侧表面电极20以及根据情况的背面电极15)。

[0209] 然后,使用管式炉等烧成炉,在大气中以规定的烧成条件对将印刷的导电性糊剂干燥而成的物质进行烧成。作为烧成条件,烧成气氛为大气中,烧成温度为500~1000℃,更

优选为600~1000℃,进一步优选为500~900℃,特别优选为700~900℃。烧成优选在短时间内进行,烧成时的温度分布(温度-时间曲线)优选为峰状。例如,将上述温度作为峰值温度,烧成炉的进出时间优选为10~100秒,更优选以20~80秒进行烧成,进一步优选以40~60秒进行烧成。

[0210] 在烧成时,优选将用于形成光入射侧表面电极20和背面电极15的导电性糊剂同时烧成,同时形成两电极。这样,通过将规定的导电性糊剂印刷于光入射侧表面和背面,且同时进行烧成,能够仅进行1次用于形成电极的烧成。因此,能够以更低成本制造结晶系硅太阳能电池。

[0211] 本实施方式的太阳能电池的制造方法包括进行上述激光处理工艺的步骤。即,本实施方式的太阳能电池的制造方法包括:一边对背面电极15与光入射侧表面电极20之间施加电压,一边对太阳能电池的光入射侧表面照射来自于点光源的光(例如激光),以使得与正向相反的方向的电流在第2导电型的半导体层(p型杂质扩散层4)与第1导电型的半导体基板(n型结晶系硅基板1)之间流动。通过激光处理工艺,能够实现光入射侧表面电极20与杂质扩散层4之间的良好的电导通。

[0212] 如上所述,能够制造本实施方式的结晶系硅太阳能电池。

[0213] 将如上所述得到的本实施方式的结晶系硅太阳能电池利用互连用的金属带进行电连接,利用玻璃板、密封材料和保护片等进行层压,由此能够得到太阳能电池模块。作为互连用的金属带,可以使用利用焊料将周围覆盖了的金属带(例如以铜为材料的带)。作为焊料,可以使用以锡为主成分的焊料,具体而言,可以使用含铅的有铅焊料和无铅焊料等市场上能够获得的焊料。

[0214] 在本实施方式的结晶系硅太阳能电池中,使用本实施方式的导电性糊剂形成太阳能电池的规定的电极,进行激光处理工艺,由此能够得到高性能的结晶系硅太阳能电池。

[0215] [实施例]

[0216] 以下,通过实施例对本实施方式进行具体说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0217] 在实施例和比较例中,使用模拟了单晶硅太阳能电池的测定用基板,评价基于光致发光成像法(PL法)的钝化膜的劣化的程度、以及所形成的电极的接触电阻和电阻率,由此对本实施方式的实施例和比较例的导电性糊剂的性能进行评价。

[0218] <导电性糊剂的材料和制备比例>

[0219] 在表1~3中示出实施例1~14和比较例1~4的导电性糊剂的组成。表1~3所示的组成和下述各成分的组成以将(A)银粒子设为100重量份时的各成分的重量份的形式表示。导电性糊剂中所含的各成分如下所述。

[0220] (A) 银粒子

[0221] 在表4中示出实施例和比较例的导电性糊剂中使用的银粒子A1和A2的产品编号、制造公司、形状、平均粒子径(D50)、TAP密度和BET比表面积。在表1~3中示出实施例和比较例的导电性糊剂的银粒子A1和A2的配合量。需要说明的是,平均粒子径(D50)是通过利用Microtrac法(激光衍射散射法)进行粒度分布测定,并根据粒度分布测定的结果得到中值粒径(D50)的值而求出的。对于其他成分的平均粒子径(D50)也是同样的。另外,BET比表面积的测定使用全自动比表面积测定装置Macsoeb(MOUNTEC公司制)。BET比表面积如下测定:在100℃进行预干燥,通入氮气10分钟之后,通过利用氮气吸附的BET单点法进行测定。

[0222] (B) 有机载体

[0223] 作为有机载体,使用有机粘结剂和溶剂。作为有机粘结剂,使用了乙氧基含量为48~49.5重量%的乙基纤维素(0.4重量份)。作为溶剂,使用了二乙二醇单丁醚乙酸酯(丁基卡必醇乙酸酯)(3重量份)。

[0224] (C) 玻璃料

[0225] 在表5中示出实施例和比较例的导电性糊剂中使用的玻璃料A~G的组成、碱度和玻璃化转变温度。需要说明的是,玻璃料A~G的平均粒径(D50)为2 μm 。在表1~3中示出实施例和比较例的导电性糊剂的(C)玻璃料的种类(A~G中的任一者)和含量G(重量份)。

[0226] 对玻璃料A~G的玻璃化转变温度进行测定。在表5中示出玻璃料A~G的玻璃化转变温度的测定值。玻璃料的玻璃化转变温度的测定如下进行。即,将约50mg的玻璃料A~G作为试样放入铂池中,将氧化铝粉末作为标准试样,在大气气氛下,使用差示热分析装置(株式会社Rigaku制,TG-8120)以20 $^{\circ}\text{C}$ /分钟的升温速度从室温升温至800 $^{\circ}\text{C}$,得到了DTA曲线。将DTA曲线的第1吸热的起始点(外推点)作为玻璃化转变温度。

[0227] 玻璃料A~G如下制造。即,首先,计量成为原料的氧化物的粉末,进行混合,投入到坩埚中。将该坩埚放入到加热了的烘箱中,将坩埚的内容物升温至熔融温度(Melt temperature),在熔融温度下维持原料充分熔融为止。接下来,将坩埚从烘箱中取出,将熔融的内容物均匀搅拌。接下来,使用不锈钢制的双辊在室温下对坩埚的内容物进行骤冷,得到了板状的玻璃。最后,将板状的玻璃一边用乳钵粉碎一边均匀地分散,用网眼的筛子进行筛分,由此能够得到具有所期望的粒度的玻璃料。筛出通过100目的筛子且残留在200目的筛子上的物质,由此能够得到平均粒子径(D50)为149 μm 的玻璃料。通过将该玻璃料进一步粉碎,从而能够得到平均粒子径(D50)为2 μm 的玻璃料。

[0228] (D) 铝粒子

[0229] 在表6中示出实施例和比较例的导电性糊剂中使用的铝粒子D1和D2的产品编号、制造公司、形状和平均粒子径(D50)。在表1~3中示出实施例和比较例的导电性糊剂的铝粒子D1和D2的配合量(重量份)。

[0230] 接下来,将表1~3所示的重量比例的材料用行星式混合机混合,进一步用三辊磨机分散,进行糊剂化,由此制备实施例和比较例的导电性糊剂。

[0231] <基于PL法的导电性糊剂对钝化膜的反应性的评价>

[0232] 通过光致发光成像法(称为“PL法”)进行导电性糊剂对钝化膜的反应性的评价。PL法能够非破坏・非接触且在短时间内评价导电性糊剂对钝化膜的反应性。具体而言,PL法是对试样照射比禁带宽度大的能量的光而使其发光,根据其发光的状况来评价晶体中的缺陷和表面・界面缺陷的状态的方法。在试样具有单晶硅基板中的缺陷和表面・界面缺陷的情况下,缺陷作为通过照射光而产生的电子-空穴对的复合中心发挥作用,与此对应地,基于光致发光的带边发光强度降低。即,在钝化膜被所印刷/烧成的电极侵蚀,而在钝化膜与单晶硅基板的界面(即,单晶硅基板的表面)形成了表面缺陷的情况下,形成了表面缺陷的部分(即,形成于试样的电极的部分)的光致发光的发光强度降低。根据该光致发光的发光强度的强弱,能够评价试制的导电性糊剂与钝化膜的反应性。

[0233] 用于利用PL法进行评价的基板的试制方法如下所述。

[0234] 基板使用n型单晶硅基板(基板厚度200 μm)。

[0235] 首先,通过干式氧化在上述基板形成氧化硅层约 $20\mu\text{m}$ 后,用混合有氟化氢、纯水和氟化铵的溶液进行蚀刻,除去基板表面的损伤。此外,用包含盐酸和过氧化氢的水溶液进行重金属清洗。

[0236] 接下来,通过湿式蚀刻在该基板的两面形成织构结构(凸凹形状)。具体而言,通过湿式蚀刻法(氢氧化钠水溶液)在两面(光入射侧表面和背面)形成金字塔状的织构结构。然后,用包含盐酸和过氧化氢的水溶液进行清洗。接下来,向上述基板的具有织构结构的一个表面(光入射侧表面)注入硼,以约 $0.5\mu\text{m}$ 的深度形成p型扩散层。p型扩散层的薄层电阻为 $60\Omega/\square$ 。另外,在上述基板的具有织构结构的另一个表面(背面)注入磷,以约 $0.5\mu\text{m}$ 的深度形成n型扩散层。n型扩散层的薄层电阻为 $20\Omega/\square$ 。硼和磷的注入同时通过热扩散法进行。

[0237] 接下来,在形成有p型扩散层的基板的表面(光入射侧表面)和形成有n型扩散层的基板的表面(背面)形成 $1\sim 2\text{nm}$ 的薄的氧化膜层后,通过等离子体CVD法,使用硅烷气体和氨气将氮化硅膜形成为约 60nm 的厚度。具体而言,通过对 $\text{NH}_3/\text{SiH}_4=0.5$ 的混合气体 1Torr (133Pa)进行辉光放电分解,利用等离子体CVD法形成膜厚约 70nm 的氮化硅膜(防反射膜2)。

[0238] 准备将这样得到的基板切断成 $25\text{mm}\times 25\text{mm}$ 的正方形而得的基板1。

[0239] 接下来,如图8所示,使用电极形成用的导电性糊剂在基板1的表面印刷 $13\text{mm}\times 13\text{mm}$ 的正方形的电极图案22,进行干燥。

[0240] 使用Despatch Industries, Inc.制的带式炉(烧成炉)CDF7210,在峰值温度 720°C 、烧成炉的进出时间50秒的条件下,对像上述那样利用导电性糊剂在表面印刷有电极图案22的基板1进行烧成。

[0241] 如上所述,制作PL法测定用的基板(试样)。

[0242] 通过PL法的测定使用BT Imaging公司制Photoluminescence Imaging System装置(型号LIS-R2)来进行。将来自于激发用的光源(波长 650nm ,输出功率 3mW)的光照射到基板的背面(未形成光入射侧表面电极20的电极图案的那一侧的表面),得到了光致发光的发光强度的图像。

[0243] 在图9和图10中示出通过PL法测定的光致发光的发光强度的图像。

[0244] 在图9中示出使用实施例4的导电性糊剂形成了电极图案22的试样的通过PL法测定的光致发光的发光强度的图像。根据图9可知,形成有电极图案22的部分的图像与后述的图10相比变亮。这表示:形成有光入射侧表面电极20的电极图案的部分的光致发光的发光强度的降低得到抑制。因此,在图9所示的试样的情况下,可以说通过形成了光入射侧表面电极20的电极图案,从而保持了钝化膜所带来的钝化功能。因此,在图9所示的使用了实施例4的导电性糊剂的试样的情况下,可以说单晶硅基板1的表面的表面缺陷密度没有增大。

[0245] 另一方面,在图10所示的试样的制作中,为了形成光入射侧表面电极20而使用了比较例1的导电性糊剂。根据图10可知,与图9所示的试样相比,形成有光入射侧表面电极20的电极图案的部分的图像变暗。这表示形成有光入射侧表面电极20的电极图案的部分的光致发光的发光强度降低。因此,在图10所示的使用了比较例1的导电性糊剂的试样的情况下,可以说通过形成光入射侧表面电极20的电极图案,由钝化膜带来的钝化功能受损,单晶硅基板1的表面的表面缺陷密度增大。

[0246] 在表1~表3中示出实施例和比较例的光致发光的发光强度的测定值(PL值)。PL值是电极附近的光致发光的发光强度的平均值。需要说明的是,PL值是根据来自于激发用的

光源的照射光的光谱和强度、以及用于测定的光学系统等而不同的数值,是任意单位的值。在将照射光的光谱和强度、以及用于测定的光学系统等用于测定PL值的条件设为相同的情况下,通过比较各个试样的PL值的大小,可以说能够评价各个试样中的载流子的复合的程度(钝化功能的劣化的程度)。可以说PL值越高,钝化膜所带来的钝化功能越优异。

[0247] 需要说明的是,为了确认,利用扫描型电子显微镜(SEM)观察了图9和图10所示的试样的截面。在图11中示出使用与图9所示的试样相同的导电性糊剂在相同的条件下形成光入射侧表面电极20的试样(相当于实施例4)的、钝化膜的附近的截面SEM照片(倍率:2万倍)。另外,在图12中示出使用与图10所示的试样相同的导电性糊剂在相同的条件下形成光入射侧表面电极20的试样(相当于比较例1)的、钝化膜的附近的截面SEM照片(倍率:2万倍)。根据图11可知,在PL值高的试样的情况下,在形成光入射侧表面电极20后,防反射膜2(钝化膜)也大致维持原样的形状,防反射膜2(钝化膜)未被玻璃料侵蚀。另一方面,根据图12可知,在PL值低的试样的情况下,防反射膜2(钝化膜)被玻璃料侵蚀,防反射膜2(钝化膜)几乎全部消失。即,比较例1的导电性糊剂可以说是能够烧穿钝化膜的导电性糊剂。需要说明的是,在图12中记载为“玻璃”的部分是来自于导电性糊剂中所含的玻璃料的玻璃成分。由以上可知,通过上述的基于PL法的PL值的测定,而能够评价导电性糊剂对防反射膜2(钝化膜)有无反应性。

[0248] 根据表1~3可知,使用本实施方式的实施例1~14的导电性糊剂(导电性组合物)得到的试样的PL值为5522(实施例2)以上。与此相对,比较例1的PL值为4900,比较例2的PL值为4800这样的低值。因此,在比较例1和2中,与本实施方式的实施例相比,钝化膜所带来的钝化功能低,因此可以说太阳能电池的性能降低。另外,由此启示了:在使用比较例1和2的导电性糊剂形成电极的情况下,太阳能电池特性中的开路电压(Voc)降低。

[0249] 需要说明的是,对PL值为4800的比较例2的试样的、电极与硅基板的界面附近的截面进行了SEM观察,结果与PL值为4900的比较例1同样地(参照图12),在比较例2的试样中,确认到没有残留防反射膜2(钝化膜)。另一方面,对PL值为5522的实施例2的试样的、电极与硅基板的界面附近的截面进行了SEM观察,结果与实施例4同样地(参照图11),确认到在实施例2的试样中,在电极与硅基板之间残留有防反射膜2(钝化膜)。因此,根据实施例1~14和比较例1~4的评价中使用的光致发光成像法(PL法)的评价结果明确了,在PL值为5000以上的情况下,优选PL值为5500以上的情况下,在电极与硅基板之间残留有防反射膜2(钝化膜),能够期待得到高性能(特别是高Voc)的太阳能电池。

[0250] 需要说明的是,确认到在激光处理工艺前后,PL值没有大幅变化。认为其原因在于,基于激光处理工艺的处理是用于局部地形成微小的电导通部分的处理,不会对防反射膜2(钝化膜)的大部分造成影响。

[0251] <激光处理工艺前的接触电阻的测定>

[0252] 与用于基于PL法的测定的试样同样地,在n型结晶系硅基板(基板厚度200 μ m)的一个表面形成p型杂质扩散层,进一步地,在p型杂质扩散层之上形成膜厚约60nm的氮化硅膜(作为钝化膜的防反射膜2),得到了接触电阻的测定用的基板。

[0253] 实施例和比较例的单晶硅太阳能电池的形成有p型扩散层的基板的表面(光入射侧表面)的电极形成用的导电性糊剂使用表1~3所示的导电性糊剂。

[0254] 导电性糊剂的印刷通过丝网印刷法进行。在上述基板的防反射膜2上,以膜厚成为

约20 μm 的方式,以包含1.5mm宽的光入射侧汇流排电极20a和60 μm 宽的光入射侧指状电极20b的图案进行印刷,然后,在150 $^{\circ}\text{C}$ 干燥约1分钟。

[0255] 作为背面电极15(形成有n型扩散层的表面的电极),通过丝网印刷法印刷了市售的Ag糊剂。需要说明的是,背面电极15的电极图案是与光入射侧电极20相同的电极图案形状。然后,在150 $^{\circ}\text{C}$ 干燥约60秒钟。干燥后的背面电极15用的导电性糊剂的膜厚为约20 μm 。然后,使用Despatch Industries, Inc.制的带式炉(烧成炉)CDF7210,在峰值温度720 $^{\circ}\text{C}$ 、烧成炉的进出时间50秒的条件下进行双面同时烧成。如上所述,制作了单晶硅太阳能电池。

[0256] 如图7所示,将这样得到的太阳能电池单元切断成15mm $\times$ 15mm的正方形,得到了接触电阻测定用试样。如图7所示,在该切断的太阳能电池单元(接触电阻测定用试样)的光入射侧表面,以1.5mm的间隔配置宽度60 μm 、长度15.0mm的光入射侧指状电极20b。将该光入射侧指状电极20b用作接触电阻测定用图案。使用GPSolar公司制GP 4TEST Pro,通过TLM法(Transfer length Method:传输线长度法)求出实施例和比较例的接触电阻测定用图案的激光处理工艺前的接触电阻。

[0257] 作为接触电阻测定用试样,制作3个相同条件的试样,测定值以3个的平均值的形式求出。

[0258] <激光处理工艺后的接触电阻的测定>

[0259] 与上述激光处理工艺前的接触电阻的测定同样地制作单晶硅太阳能电池,对该太阳能电池单元的光入射侧表面进行激光处理工艺。即,一边对背面电极15施加负的电压、对形成于光入射侧表面的图2所示的图案的光入射侧电极20分别施加正的电压,一边对太阳能电池的光入射侧表面照射激光,以使得与正向相反的方向的电流在太阳能电池单元的p型杂质扩散层4与n型结晶系硅基板1之间流动。激光处理工艺时的施加电压为20V,照射的激光强度为100W/ cm^2 ,电压的施加和激光的照射时间设为2秒钟。

[0260] 如图7所示,将这样得到的太阳能电池单元切断成15mm $\times$ 15mm的正方形,利用与激光处理工艺前的接触电阻测定相同的方法,求出激光处理工艺后的接触电阻。

[0261] 首先,在激光处理工艺前的接触电阻的值为450m $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下的情况下,通过进行激光处理工艺处理,能够作为太阳能电池的电极来使用。同样地,在接触电阻为300 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下的情况下,通过进行激光处理工艺处理,能够更优选用作太阳能电池的电极。

[0262] 接下来,通过使激光处理工艺后的接触电阻的值为20m $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下,能够优选用作太阳能电池的电极20。同样地,接触电阻为9m $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下能够更优选用作太阳能电池的电极。

[0263] 根据表1~3明确了,使用本实施方式的实施例1~14的导电性糊剂(导电性组合物)得到的试样的激光处理工艺前的接触电阻为440m $\Omega \cdot \text{cm}^2$ (实施例1)以下。与此相对,比较例3的接触电阻为640m $\Omega \cdot \text{cm}^2$,比较例4的接触电阻为804m $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 这样的高值。另外,使用本实施方式的实施例1~14的导电性糊剂(导电性组合物)得到的试样的激光处理工艺后的接触电阻为18m $\Omega \cdot \text{cm}^2$ (实施例1)以下。与此相对,比较例3的接触电阻为21m $\Omega \cdot \text{cm}^2$,比较例4的接触电阻为32m $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 这样的高值。因此,在比较例3和4中,与本实施方式的实施例相比,接触电阻高,因此可以说太阳能电池的性能降低。即,在比较例3和4的情况下,可以说不能优选用作太阳能电池的电极。

[0264] [电阻率的测定]

[0265] 对将实施例和比较例的导电性糊剂烧成而得到的电阻率测定用的导电膜图案的电阻率进行测定。

[0266] 实施例和比较例的电阻率按照以下的步骤进行测定。即,准备了宽度15mm、长度15mm、厚度180 μm 的硅基板。在该基板上,使用325目的不锈钢制丝网,印刷如图6所示的由导电性糊剂形成的图案。

[0267] 接下来,使用Despatch Industries, Inc.制的带式炉(烧成炉)CDF7210,在峰值温度720 $^{\circ}\text{C}$ 、烧成炉的进出时间50秒的条件下,对表面印刷有涂布于基板上的实施例和比较例的图案的硅基板进行双面同时烧成。如上所述,制作电阻率测定用的试样。

[0268] 对将实施例和比较例的导电性糊剂烧成而得到的电阻率测定用的试样的导电膜图案的电阻率进行测定。首先,使用TOYO Corporation制万用表2001型,通过4端子法测定电阻值。导电膜图案的截面积使用Lasertec公司制共焦显微镜OPTHELICS H1200和表面粗糙度形状测定机1500SD2来进行。测定50处1.6mm的范围,求出平均值。使用截面积和测定的电阻值算出电阻率。

[0269] 需要说明的是,作为电阻率测定用的试样,制作4个相同条件的试样,测定值以4个的平均值的形式求出。将测定结果示于表1~3。

[0270] 根据表1~3可知,使用本实施方式的实施例1~14和比较例1~4的导电性糊剂(导电性组合物)得到的导电膜的电阻率为8 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ (实施例11和18)以下。通常,如果为15 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下的电阻率,则可以说能够适合用作电极。因此,通过使用本实施方式的导电性糊剂,能够得到优选的电阻率的电极。

[0271] 需要说明的是,如上所述,在使用了比较例1和2的导电性糊剂的情况下,存在PL值低的问题。另外,在使用了比较例3和4的导电性糊剂的情况下,存在电极与杂质扩散层之间的接触电阻高的问题。因此,在使用了比较例1~4的导电性糊剂的情况下,明确了无法制造高性能的太阳能电池。

[0272] 与此相对,在使用本实施方式的导电性糊剂而形成的电极的情况下,PL值足够高,接触电阻低,电阻率也低。因此,可以说通过使用本实施方式的导电性糊剂,能够得到高性能的结晶系硅太阳能电池。

[0273] 如上所述,在使用本实施方式的导电性糊剂形成的电极的情况下,确认了通过进行激光处理工艺,从而接触电阻降低。在接触电阻低的情况下,填充因子(FF)增加。另外,根据上述的基于PL法的评价结果,在使用了本实施方式的导电性糊剂的情况下,电极20与杂质扩散层4之间的防反射膜2(钝化膜)的残留率高,因此载流子的复合被抑制得低。因此,在使用了本实施方式的导电性糊剂的情况下,可以说开路电压(V_{oc})降低的可能性低。根据以上可以说,在使用本实施方式的导电性糊剂形成电极的情况下,可以得到具有能够在不降低开路电压(V_{oc})的情况下提高填充因子(FF)的特性的太阳能电池。

[0274] 在图13中示出通过高倍率的扫描型电子显微镜(SEM),对在与实施例5相同的条件下制作的太阳能电池的激光处理工艺后的截面进行观察而得到的SEM照片(倍率:2万倍)。如图13所示,可以理解,在与实施例5相同的条件下制作的太阳能电池的与光入射侧表面电极接触的杂质扩散层4(硅发射极层),局部地形成作为微小的电导通部分(局部导通部)的AgSi合金30(局部导通部)。在本实施方式的太阳能电池中,为了形成电极(光入射侧表面电极20)而使用了本实施方式的导电性糊剂,因此可以说能够在杂质扩散层4形成局部导通

部。因此,可以说通过使用本实施方式的导电性糊剂形成电极(光入射侧表面电极20),从而能够在电极与太阳能电池的杂质扩散层4之间得到低的接触电阻。

[0275] [表1]

(含量为重量份)		比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	实施例1	实施例2
(A) 导电性粒子	导电性粒子A1	100	100	100	100	100	100
	导电性粒子A2						
(C) 玻璃料	(C) 种类	B	C	D	E	A	A
	(C) 含量G	5.0	2.0	1.0	0.5	0.5	2.0
(D) Al粒子	Al粒子D1	2.0	2.0	2.0	2.0	1.0	1.0
	Al粒子D2						
碱度 $B_{GF} \times (C)$ 含量G		1.50	1.60	0.20	0.19	0.34	1.36
PbO 含量 C_{PbO} (mol%) $\times (C)$ 含量G		140	144	18	16	26	102
PL值		4900	4800	32000	28200	17600	5522
激光处理工艺前的接触电阻 ($m\Omega \cdot cm^2$)		120	12	640	804	440	78
电阻率($\mu\Omega \cdot cm$)		6	6	6	8	7	6
激光处理工艺后的接触电阻 ($m\Omega \cdot cm^2$)		3	2	21	32	18	3

[0277] [表2]

(含量为重量份)		实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8
(A) 导电性粒子	导电性粒子A1	100	100	100	100	100	100
	导电性粒子A2						
(C) 玻璃料	(C) 种类	A	A	A	A	A	F
	(C) 含量G	2.0	1.0	1.0	1.0	0.5	1.0
(D) Al粒子	Al粒子D1	2.0	1.0	-	2.0	2.0	2.0
	Al粒子D2						
碱度 $B_{GF} \times (C)$ 含量G		1.36	0.68	0.68	0.68	0.34	0.61
PbO 含量 C_{PbO} (mol%) $\times (C)$ 含量G		102	51	51	51	26	52
PL值		6500	9868	8600	11480	20090	9315
激光处理工艺前的接触电阻 ($m\Omega \cdot cm^2$)		16	289	374	35	140	293
电阻率($\mu\Omega \cdot cm$)		7	6	5	7	8	7
激光处理工艺后的接触电阻 ($m\Omega \cdot cm^2$)		2	6	14	2	3	6

[0279] [表3]

[0280]

(含量为重量份)		实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	实施例13	实施例14
(A) 导电性粒子	导电性粒子A1	100	100	100	100		100
	导电性粒子A2					100	
(C) 玻璃料	(C) 种类	G	E	E	E	A	A
	(C) 含量G	1.0	1.0	2.0	3.0	1.0	1.0
(D) Al 粒子	Al 粒子D1	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
	Al 粒子D2						2.0
碱度 $B_{GF} \times (C)$ 含量G		0.68	0.38	0.76	1.14	0.68	0.68
PbO 含量 $C_{PbO}(\text{mol}\%) \times (C)$ 含量G		54	32	64	96	51	51
PL 值		10370	27140	20300	11070	10700	10420
激光处理工艺前的接触电阻 ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)		58	425	326	174	50	90
电阻率 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)		7	7	7	7	7	8
激光处理工艺后的接触电阻 ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)		3	17	12	4	2	3

[0281] [表4]

[0282]

	产品编号	制造公司	形状	平均粒径 D:50(μm)	TAP 密度 (g/cm^3)	BET 比表面积 (m^2/g)
银粒子A1	AG-SNA-190	DOWA ELECTRONICS	球状	2	5	0.4
银粒子A2	AG-SNA-188	DOWA ELECTRONICS	球状	1	5	1

[0283] [表5]

[0284]

(C) 玻璃料的种类	玻璃料A	玻璃料B	玻璃料C	玻璃料D	玻璃料E	玻璃料F	玻璃料G
PbO (mol%)	51.0	28.0	72.0	18.0	32.0	52.0	54.0
SiO ₂ (mol%)	31.0	62.0	18.0	72.0	58.0	37.0	28.0
Al ₂ O ₃ (mol%)	4.0				0.5	4.0	4.0
B ₂ O ₃ (mol%)	4.0	10.0	10.0	10.0	9.5	4.0	4.0
ZnO (mol%)	10.0						10.0
V ₂ O ₅ (mol%)						1.0	
WO ₃ (mol%)						1.0	
Nb ₂ O ₃ (mol%)						1.0	
合计 (mol%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
碱度 B_{GF}	0.68	0.30	0.80	0.20	0.38	0.61	0.68
玻璃化转变温度 (°C)	356	462	320	542	449	405	394

[0285] [表6]

[0286]

	产品编号	制造公司	形状	平均粒径 D:50(μm)
Al 粒子D1	TFH-A02P	东洋铝	球状	2
Al 粒子D2	TFH-A05P	东洋铝	球状	5

[0287] 附图标记说明

[0288] 1: 结晶系硅基板

[0289] 2: 防反射膜(钝化膜)

- [0290] 4:杂质扩散层
- [0291] 14:背面钝化膜
- [0292] 15:背面电极
- [0293] 15a:背面TAB电极(背面汇流排电极) 15b:背面电极(背面整面电极)
- [0294] 15c:背面指状电极
- [0295] 16:第2杂质扩散层 20:光入射侧表面电极(表面电极)
- [0296] 20a:光入射侧汇流排电极
- [0297] 20b:光入射侧指状电极
- [0298] 22:电极图案
- [0299] 30:AgSi合金(局部导通部)

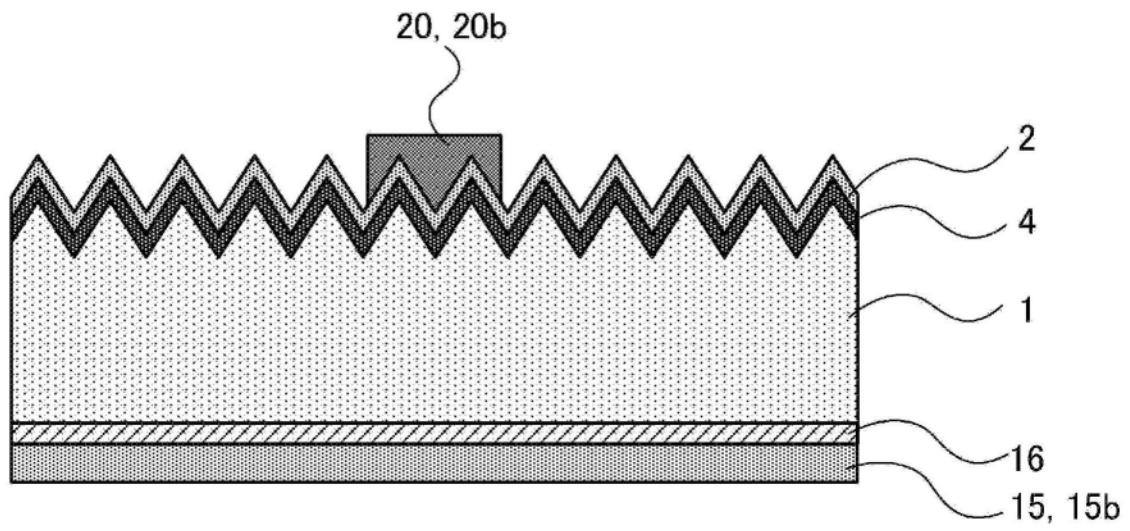


图1

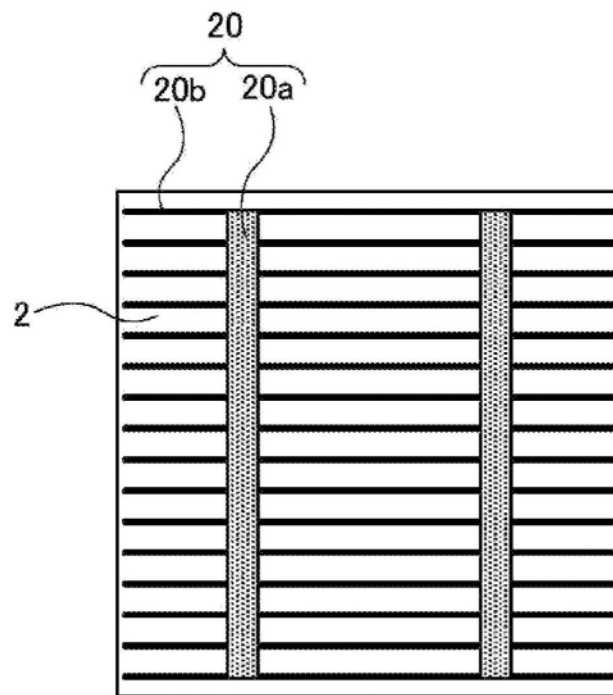


图2

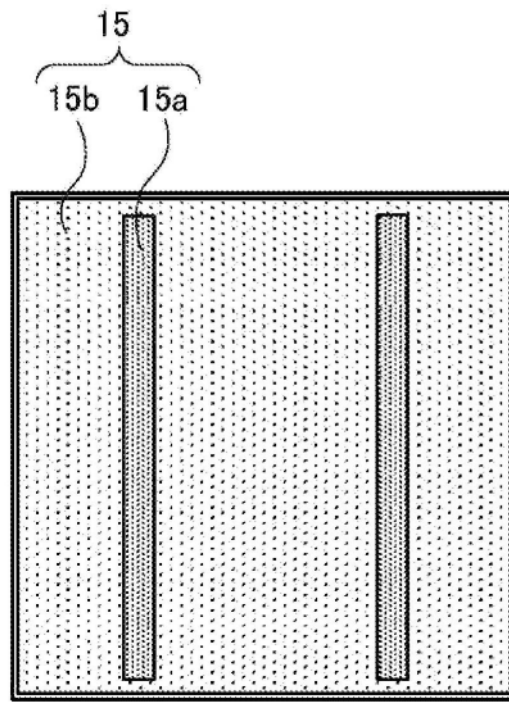


图3

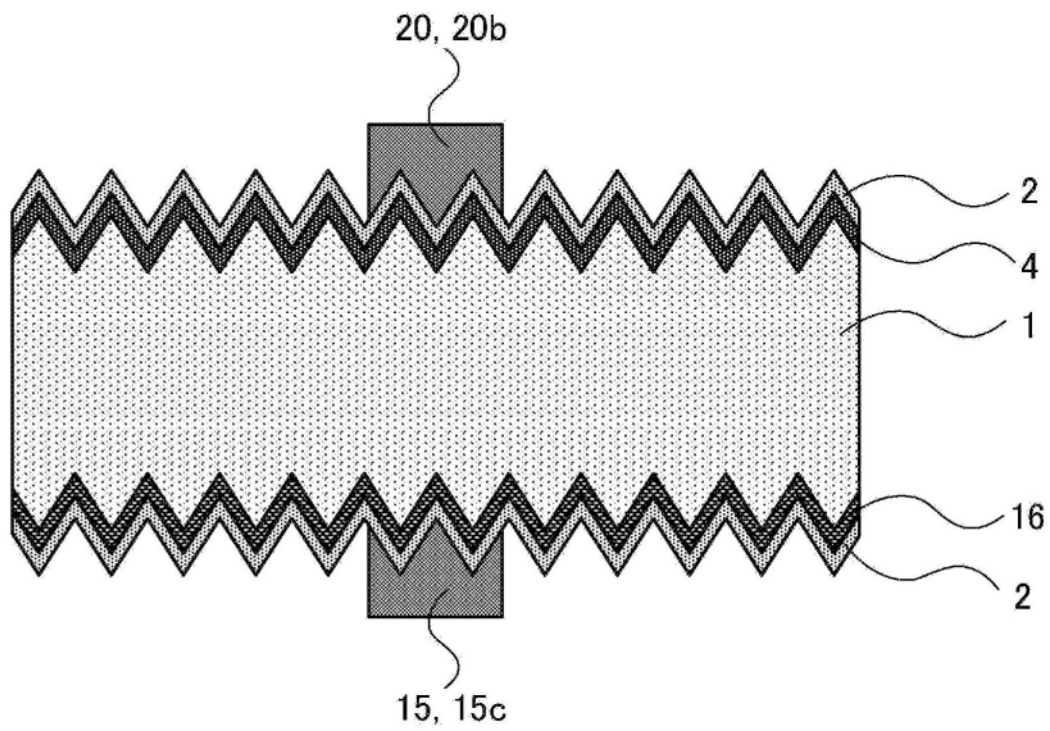


图4

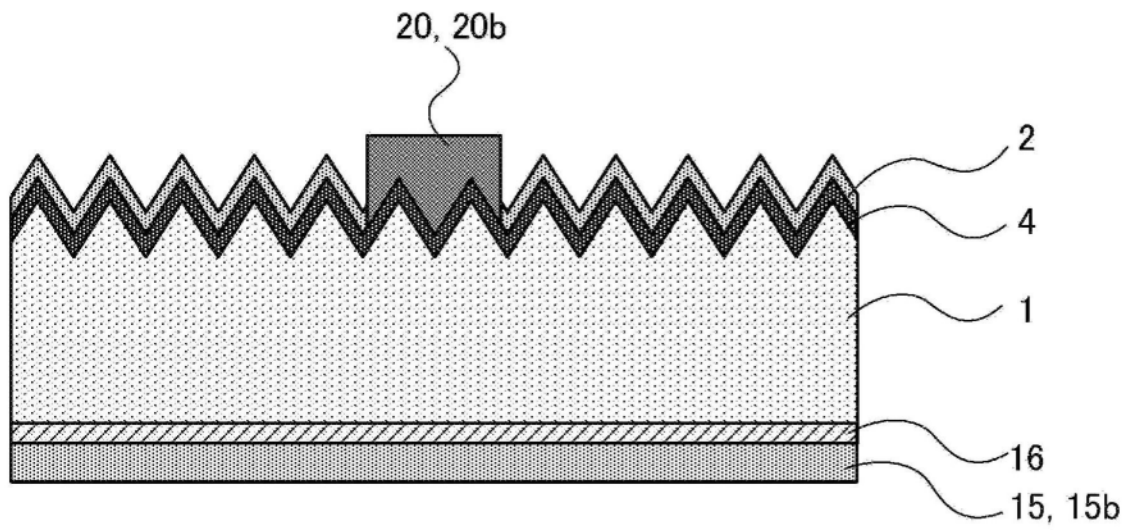


图5

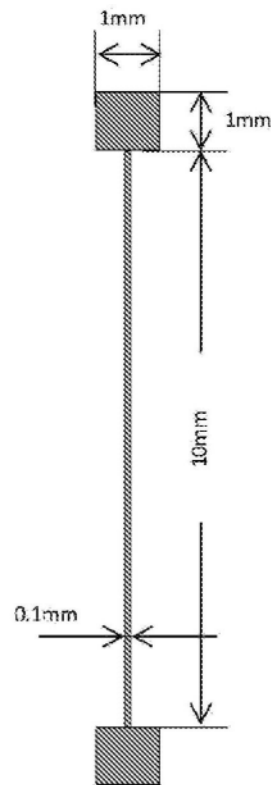


图6

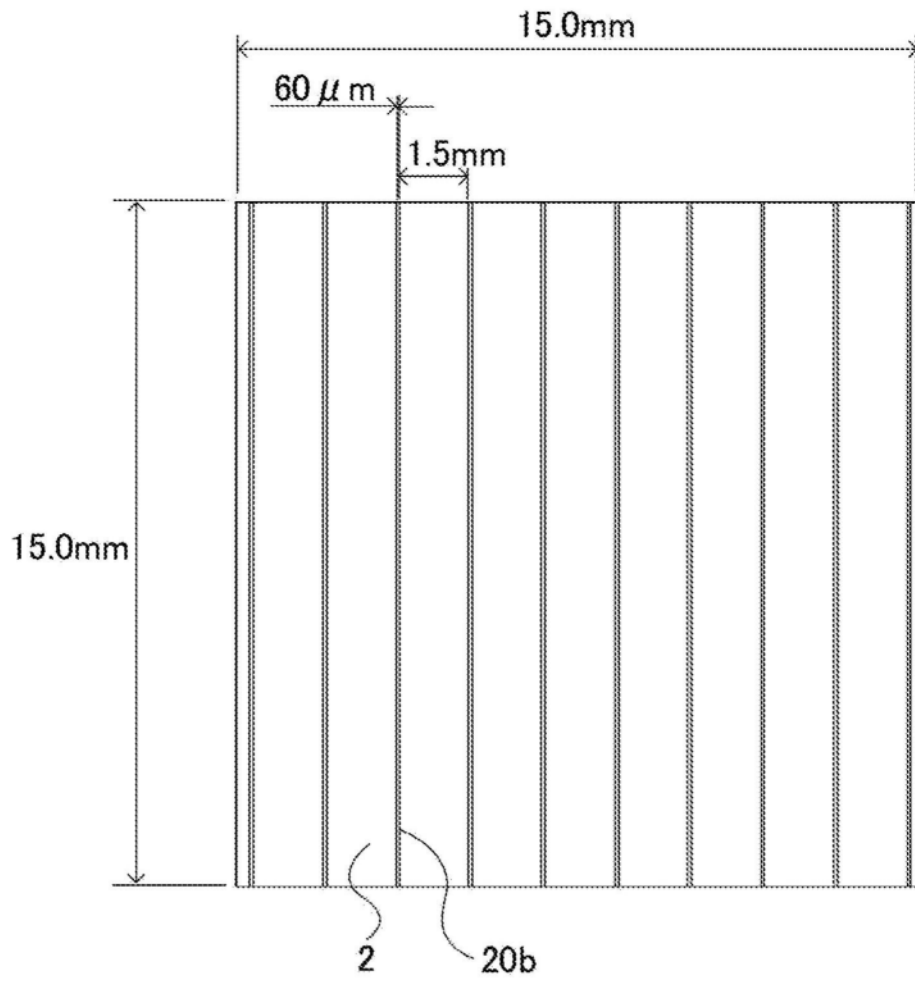


图7

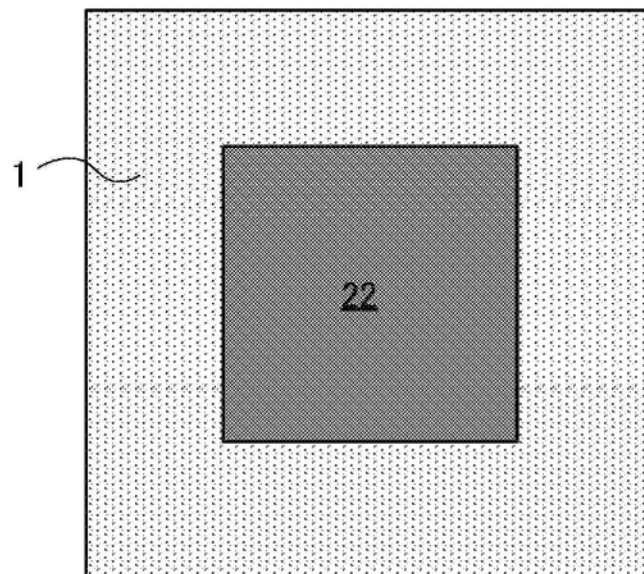


图8

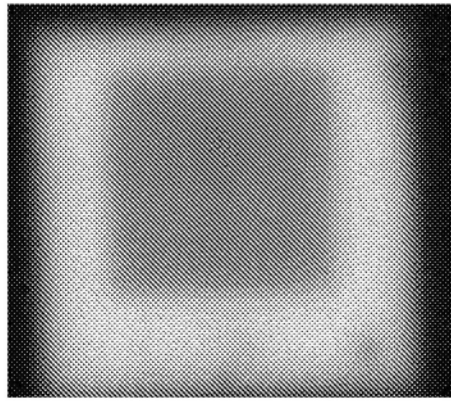


图9

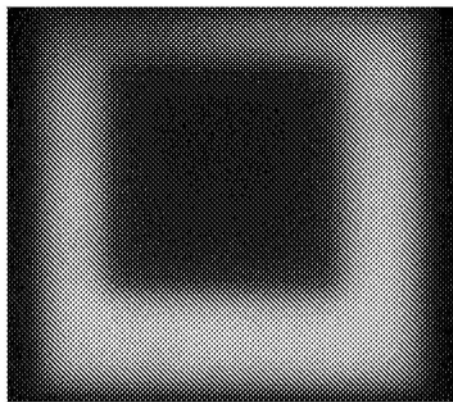


图10

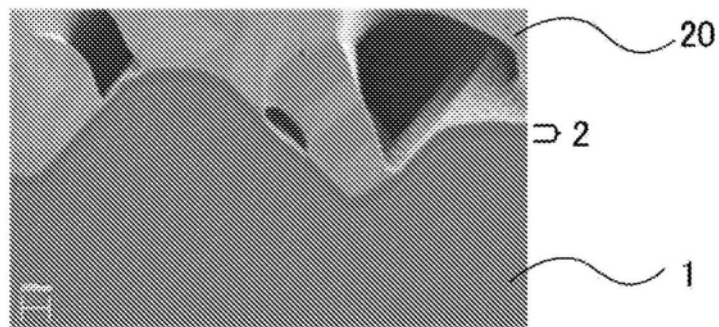


图11

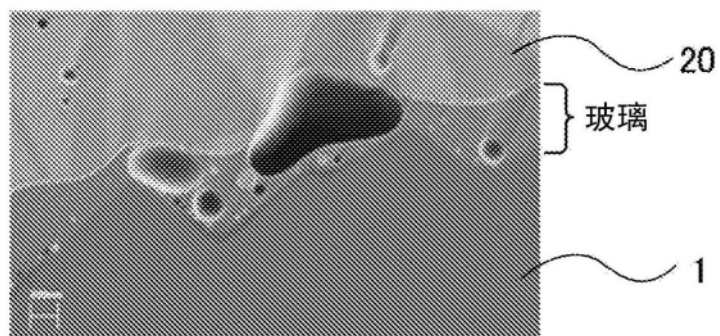


图12

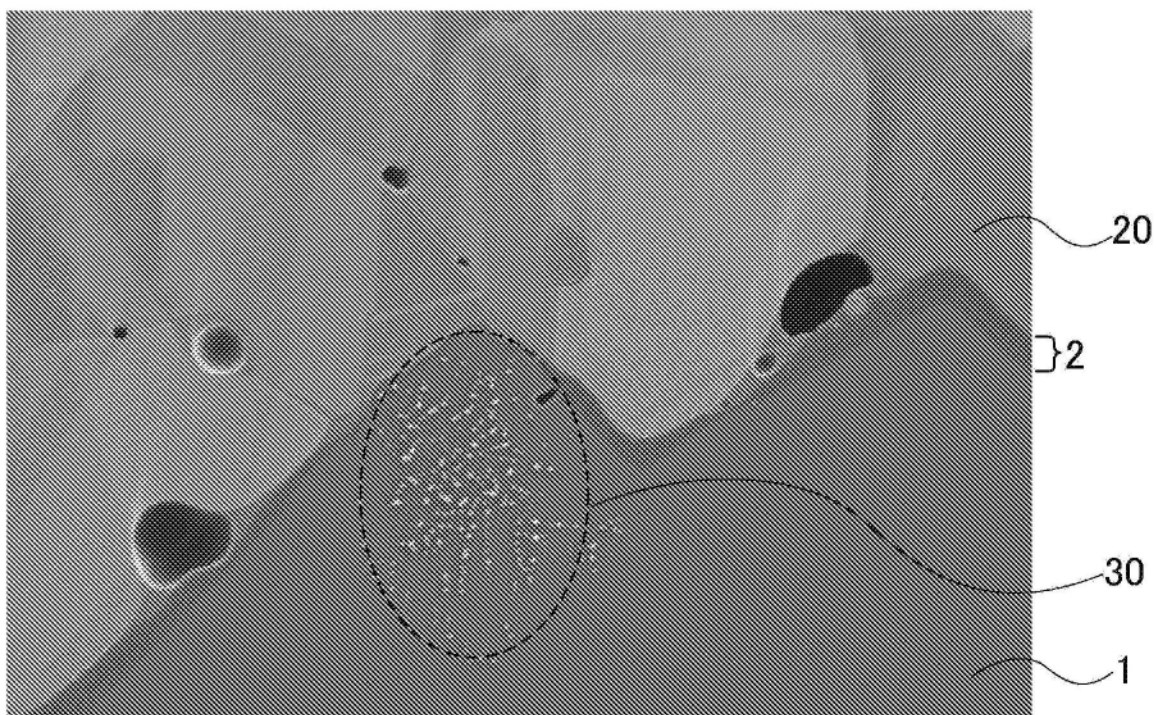


图13