

(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  
2010 年 10 月 7 日(07.10.2010)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2010/113708 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01L 31/04 (2006.01) H01L 21/288 (2006.01)  
H01L 21/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/055013
- (22) 国際出願日: 2010 年 3 月 24 日(24.03.2010)
- (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 2009-082057 2009 年 3 月 30 日(30.03.2009) JP  
特願 2009-082027 2009 年 3 月 30 日(30.03.2009) JP  
特願 2009-082038 2009 年 3 月 30 日(30.03.2009) JP  
特願 2009-082075 2009 年 3 月 30 日(30.03.2009) JP  
特願 2009-082111 2009 年 3 月 30 日(30.03.2009) JP  
特願 2009-082130 2009 年 3 月 30 日(30.03.2009) 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). 三洋電機株式会社 (Sanyo Electric Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 Osaka (JP).

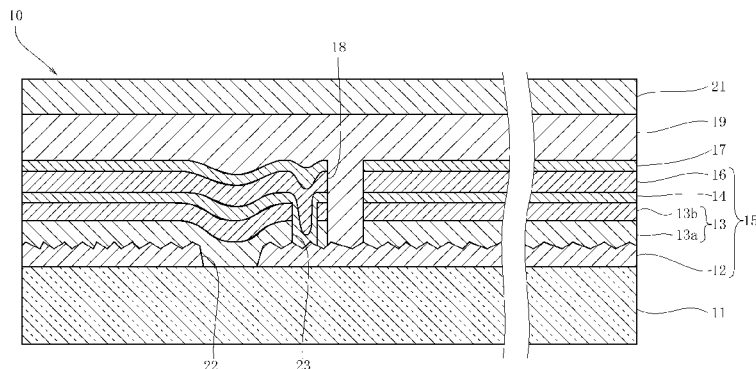
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 林 年治 (HAYASHI, Toshiharu) [JP/JP]; 〒3110102 茨城県那珂市向山 1 0 0 2 番地 1 4 三菱マテリアル株式会社中央研究所内 Ibaraki (JP). 山崎 和彦 (YAMASAKI, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒3110102 茨城県那珂市向山 1 0 0 2 番地 1 4 三菱マテリアル株式会社中央研究所内 Ibaraki (JP). 荒井 将英 (ARAI, Masahide) [JP/JP]; 〒3110102 茨城県那珂市向山 1 0 0 2 番地 1 4 三菱マテリアル株式会社中央研究所内 Ibaraki (JP). 小川 怜子 (OGAWA, Satoko) [JP/JP]; 〒3110102 茨城県那珂市向山 1 0 0 2 番地 1 4 三菱マテリアル株式会社中央研究所内 Ibaraki (JP). 篠原 亘 (SHINOHARA, Wataru) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 須田 正義 (SUDA, Masayoshi); 〒1700013 東京都豊島区東池袋一丁目 2 1 番 1 1 号オーケ池袋ビル 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,

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF PRODUCING SOLAR CELL MODULE

(54) 発明の名称: 太陽電池モジュールの製造方法

[図1]



(57) Abstract: A surface electrode layer which is transparent and conductive is formed on a substrate, and a photoelectric conversion unit which generates power from light is formed on this surface electrode layer. A transparent conductive film is formed on the photoelectric conversion unit, and a back surface electrode layer containing silver is formed on this transparent conductive film. Further, a back surface electrode reinforcement film is formed by irradiating ultraviolet light or heating, or irradiating ultraviolet light then heating a layer acquired by coating a reinforcement film composition on the back surface electrode layer by a wet coating method. Thus provided are a solar cell module which, even when in highly humid environments, has little reduction in power generation efficiency and has stable performance for long periods of time, and a method of producing that solar cell module even more cheaply.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2010/113708 A1



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, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

基板上に透明で導電性を有する表面電極層が形成され、この表面電極層上に光により発電する光電変換ユニットが形成される。光電変換ユニット上に透明導電膜が形成され、この透明導電膜上に銀を含む裏面電極層が形成される。更に裏面電極層上に補強膜用組成物を湿式塗工法により塗布して得られた層に紫外線照射するか又は加熱するか或いは紫外線照射した後に加熱して裏面電極補強膜が形成される。高湿度環境下でも発電効率の低下が少なく、長期間、安定した性能を発揮する太陽電池モジュール及び該太陽電池モジュールをより安価に製造することができる製造方法を提供する。

## 明 細 書

### 発明の名称： 太陽電池モジュールの製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、シリコン系の薄膜型又は多接合型の太陽電池モジュールの製造方法に関する。更に詳しくは、耐候性、耐水性、耐湿性等の諸特性において優れた信頼性を有するバリア膜を備えた太陽電池モジュールの製造工程を大幅に簡略化できる太陽電池モジュールの製造方法に関するものである。

### 背景技術

[0002] 現在、環境保護の立場から、クリーンなエネルギーの研究開発が進められている。その中でも太陽電池は、その資源である太陽光が無限であること、無公害であることなどから注目を集めている。太陽電池には様々な形態があり、その代表的なものとしては、単結晶シリコン系、多結晶シリコン系、非晶質シリコン系等のシリコン系太陽電池がある。また、シリコンの代わりにCu、In、Ga、Al、Se、S等からなる化合物を用いたCIS系太陽電池に代表される化合物系太陽電池がある。一方、これらの太陽電池は、その形態により、薄膜型や多接合型（タンデム型）等に分類される。特に、薄膜太陽電池や、非晶質シリコン系太陽電池、化合物系太陽電池等は比較的低コストであり、また、大面積化が容易であることなどから、今後の太陽電池の主流になると考えられている。

[0003] ところで、このような太陽電池に求められる特性としては、光エネルギーを電気エネルギーへ変換する際に高い変換効率を得ることの他、太陽電池が一般に屋外で使用されることから、その構成、材質構造などにおいて、十分な耐久性、耐候性等が要求される。例えば、屋外環境において、少なくとも20～30年間の長期間にわたり安定して発電を行うことが要求されるため、耐スクラッチ性、衝撃吸収性等に優れるとともに、水分、酸素等の侵入を防止する耐湿性、耐水性や、表面の汚れ、ゴミ等の蓄積を防止する高い保護能力性などが求められる。特に、太陽電池を構成する太陽電池素子は、温

度や湿度の影響を受けやすく、高温多湿下での使用における発電効率の低下は深刻な問題となっている。これは、太陽電池素子自体の劣化の他、太陽電池素子を構成する集電電極からの金属イオンの溶出と移動による、素子の短絡電流の増加が主因と考えられており、機能低下を防止するための技術が種々提案されている。

[0004] しかし、太陽電池を構成する材料、素材等において上記条件を総て具備するものはないのが実状である。例えば、太陽電池モジュールの表面保護層として提案されているフッ素系樹脂シートは、ガラス等と比較して、可塑性、耐衝撃性、軽量化、低コスト化等に富むが、耐熱性、耐水性、防湿性等の面で劣る。また、太陽電池モジュールを構成する充填剤層は、長期間の使用に対し、変質や劣化により分解物が生成し、これが太陽電池の性能を劣化させるという問題などがあった。

[0005] これらの問題を解決するために、太陽電池素子の表面に設けられ、少なくとも、水蒸気、酸素ガス、分解物、または、添加剤の１種以上の透過を阻止する障壁層と、該障壁層を含む太陽電池素子の両面に設けられ、充填剤をビヒクルの主成分とする充填剤組成物による塗布膜ないし印刷膜からなる充填剤層と、該表裏両面に設けた充填剤層の上に設けられ、樹脂をビヒクルの主成分とする樹脂組成物による塗布膜ないし印刷膜からなる耐候性層と、上記のいずれかの層上または層間に設けられた１層またはそれ以上の防汚性または紫外線遮蔽層とを備えたことを特徴とする太陽電池モジュールが開示されている（例えば、特許文献１参照。）。この太陽電池モジュールでは、ガラス基板、プラスチック基板等の基板上に、 $p-n$ 接合構造等の結晶シリコン、 $p-i-n$ 接合構造等の非晶質シリコン、化合物半導体等の起電力部分が形成されて太陽電池素子を構成し、この太陽電池素子を構成する基板と反対の面、即ち、太陽電池素子を構成する起電力部分の表面に、障壁層を形成する。これにより、耐候性、耐熱性、耐水性、耐湿性、耐風圧性、耐降雹性、その他等の諸特性に優れた効果を示すというものである。

**先行技術文献**

## 特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2001-217441号公報（請求項1、段落[0005]）

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0007] しかしながら、上記特許文献1の発明を構成する障壁層は、真空蒸着法、スパッタ法等の物理気相成長法や、プラズマ化学気相成長法、光化学気相成長法等の化学気相成長法等を用いて形成される無機酸化物の蒸着膜である。そのため、製造工程において煩雑な工程を経なければならず、ランニングコストが増加するといった問題があった。
- [0008] 本発明の目的は、高湿度環境下でも発電効率の低下が少なく、長期間、安定した性能を発揮する太陽電池を、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し、湿式塗工法を使用することで、より安価に製造することができる太陽電池モジュールの製造方法を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

- [0009] 本発明の第1の観点は、基板上に透明で導電性を有する表面電極層を形成する工程と、上記表面電極層上に光により発電する光電変換ユニットを1又は2以上形成する工程と、上記光電変換ユニット上に透明導電膜を形成する工程と、上記透明導電膜上に裏面電極層を形成する工程と、上記裏面電極層上に補強膜用組成物を湿式塗工法により塗布して得られた層に紫外線照射するか又は加熱するか或いは紫外線照射した後に加熱して裏面電極補強膜を形成する工程とを含む太陽電池モジュールの製造方法である。
- [0010] 本発明の第4の観点は、第1の観点に基づく発明であって、更に上記裏面電極補強膜を形成する工程の後に、上記補強膜上にバリア膜用組成物を湿式塗工法により塗布して得られた層に紫外線照射するか又は加熱するか或いは紫外線照射した後に加熱してバリア膜を形成する工程を更に含むことを特徴とする。

[0011] 本発明の第17の観点は、基板上に透明で導電性を有する表面電極層を形成する工程と、上記表面電極層上に光により発電する光電変換ユニットを1又は2以上形成する工程と、上記光電変換ユニット上に透明導電膜を形成する工程と、上記透明導電膜上に裏面電極層を形成する工程と、上記裏面電極層上にバリア膜用組成物を湿式塗工法により塗布して得られた層に紫外線照射するか又は加熱するか或いは紫外線照射した後に加熱してバリア膜を形成する工程とを含む太陽電池モジュールの製造方法である。

### 発明の効果

[0012] 本発明の第1の観点の太陽電池モジュールの製造方法では、基板上に透明で導電性を有する表面電極層を形成する工程と、表面電極層上に光により発電する光電変換ユニットを1又は2以上形成する工程と、光電変換ユニット上に透明導電膜を形成する工程と、透明導電膜上に裏面電極層を形成する工程と、裏面電極層上に補強膜用組成物を比較的簡便な湿式塗工法により塗布して得られた層に紫外線照射するか又は加熱するか或いは紫外線照射した後に加熱して裏面電極補強膜を形成する工程とを含む。硬く緻密でありかつ裏面電極層に対する密着性が高い裏面電極補強膜を湿式塗工法により、比較的短時間で容易に得ることができる。この結果、裏面電極補強膜は裏面電極層の電磁気的特性及び耐腐食性を保つことができる。また、光電変換ユニットから透明導電膜及び裏面電極層を貫いて裏面電極補強膜まで達する分離溝をレーザスクライブにより形成しても、この分離溝の形成後の各層及び膜に剥がれや欠けが発生するのを防止できる。従って、真空設備などの高額で制御項目の多い複雑な製造設備を用いることなく、簡便な方法で裏面電極補強膜を形成することができる。このため、ランニングコストも少なくて済み、また太陽電池のモジュールを大型化してもこのモジュールを比較的容易に製造することができる。

[0013] 本発明の第4の観点の太陽電池モジュールの製造方法では、更に上記裏面電極補強膜を形成する工程の後に、上記補強膜上にバリア膜用組成物を湿式塗工法により塗布して得られた層に紫外線照射するか又は加熱するか或いは

紫外線照射した後に加熱してバリア膜を形成する工程を更に含むことを特徴とする。バリア膜を湿式塗工法により形成するため、異なる性質を持つ材料を意図的に重ねて得られる積層膜とすることができる。これにより、耐候性、耐水性、耐湿性等の諸特性に優れた信頼性を有する太陽電池を製造することができる。

[0014] 本発明の第 17 の観点の太陽電池モジュールの製造方法では、基板上に透明で導電性を有する表面電極層を形成する工程と、表面電極層上に光により発電する光電変換ユニットを 1 又は 2 以上形成する工程と、光電変換ユニット上に透明導電膜を形成する工程と、透明導電膜上に裏面電極層を形成する工程と、裏面電極層上にバリア膜用組成物を湿式塗工法により塗布して得られた層に紫外線照射するか又は加熱するか或いは紫外線照射した後に加熱してバリア膜を形成する工程とを含む。バリア膜を湿式塗工法により形成するため、異なる性質を持つ材料を意図的に重ねて得られる積層膜とすることができる。これにより、耐候性、耐水性、耐湿性等の諸特性に優れた信頼性を有する太陽電池を製造することができる。

[0015] また、本発明の太陽電池モジュールの製造方法では、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し、湿式塗工法を使用することで、より安価に、また、煩雑な工程を経ずに、高湿度環境下でも発電効率の低下が少なく、長期間、安定した性能を発揮する太陽電池を製造することができる。

### 図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の第 1 実施形態の太陽電池モジュールの要部拡大断面構成図である。

[図2]その太陽電池モジュールの断面構成図である。

[図3]本発明の別の実施形態の太陽電池モジュールを示す図 2 に対応する断面構成図である。

[図4]本発明の第 2 実施形態の太陽電池モジュールの要部拡大断面構成図である。

[図5] その太陽電池モジュールの断面構成図である。

[図6] 本発明の別の実施形態の太陽電池モジュールを示す図5に対応する断面構成図である。

[図7] 本発明の第3実施形態の太陽電池モジュールの要部拡大断面構成図である。

[図8] その太陽電池モジュールの断面構成図である。

[図9] 本発明の別の実施形態の太陽電池モジュールを示す図8に対応する断面構成図である。

### 発明を実施するための形態

#### [0017] <第1の実施の形態>

本発明の第1の実施の形態を図1～図3に基づいて説明する。図1及び図2に示すように、薄膜シリコン太陽電池モジュール10は、絶縁性表面を有する基板11と、この基板11上に積層された光起電力素子15とを備える。光起電力素子15は、基板11上に、表面電極層12、光電変換ユニット13、透明導電膜14及び裏面電極層16の順に積層して形成される。そして、この光起電力素子15上に積層された補強膜用組成物を湿式塗工法により塗布して得られた層に紫外線照射するか又は加熱するか或いは紫外線照射した後に加熱して形成された裏面電極補強膜17とを備え、更に、この補強膜17上に充填剤層19を介して積層された裏面フィルム21を設けた構造を持つ。この実施の形態では、基板11の光入射側と反対の裏面側に、光起電力素子15と裏面電極補強膜17と充填剤層19と裏面フィルム21とがこの順に配置される。

[0018] 図1及び図2に示すように、基板11には、ガラス、セラミックス又は高分子材料からなる透光性基板のいずれか、或いはガラス、セラミックス、高分子材料及びシリコンからなる群より選ばれた2種類以上の透光性積層体を使用することができる。高分子基板としては、ポリイミドやPET（ポリエチレンテレフタレート）等の有機ポリマーにより形成された基板が挙げられる。

[0019] 表面電極層 12 は、基板 11 側から入射する光を光電変換ユニット 13 へ透過させるとともに、光起電力素子の一方の電極として機能する透明で導電性を有する膜である。この表面電極層 12 としては、例えば、ITO（酸化インジウム－酸化錫系複合酸化物）、ATO（酸化アンチモン－酸化錫系複合酸化物）、 $\text{SnO}_2$ （酸化錫）、 $\text{ZnO}$ （酸化亜鉛）、IZO（酸化インジウム－酸化亜鉛系複合酸化物）、AZO（酸化アルミニウム－酸化亜鉛系複合酸化物）等の膜が挙げられる。また表面電極層 12 は、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CdIn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$  又は  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  のいずれかに、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{Ga}$  又は  $\text{Al}$  のいずれかをドーピングした金属酸化物の群から選ばれた 1 種又は 2 種以上の金属酸化物により構成してもよい。上記表面電極層 12 は、例えば、熱 CVD 法、スパッタ法、真空蒸着法、湿式塗工法等の従来から知られている方法で形成してよく、特に限定されるものではない。表面電極層 12 を湿式塗工法により形成する場合には、後述の透明導電膜 14 を湿式塗工法で形成する場合と同様にして行われる。なお、上記  $\text{ZnO}$  は、高い光透過性、低抵抗性、可塑性を有し、低価格であるため、表面電極層 12 の材料として好適である。このような方法で基板 11 上に形成された表面電極層 12 は、レーザスクライブにより短柵状にパターンニングされる。即ち、分離溝 22 を形成して分離加工される。この分離溝 22 は、後述する分離溝 18 と同じ装置を用いて形成することができる。

[0020] 上記表面電極層 12 上には、光により発電する光電変換ユニット 13 が形成される。この光電変換ユニット 13 は、非結晶（非晶質）シリコン半導体又は結晶シリコン半導体により構成される。この実施の形態では、光電変換ユニット 13 は、非晶質シリコン半導体により形成された第 1 光電変換ユニット 13a と、微結晶シリコン半導体により形成された第 2 光電変換ユニット 13b とを有する。具体的には、第 1 光電変換ユニット 13a は、基板 11 側から順に p 型 a-Si（非晶質シリコン）、i 型 a-Si（非晶質シリコン）及び n 型 a-Si（非晶質シリコン）が積層された p-i-n 型の非晶質シリコン層である。また、第 2 光電変換ユニット 13b は、第 1 光電変換

換ユニット 13 a 側から順に p 型  $\mu$ c-Si（微結晶シリコン）、i 型  $\mu$ c-Si（微結晶シリコン）及び n 型  $\mu$ c-Si（微結晶シリコン）が積層された p-i-n 型の微結晶シリコン層である。このように光電変換ユニットに i 型 a-Si（第 1 光電変換ユニット 13 a）と i 型  $\mu$ c-Si（第 2 光電変換ユニット 13 b）とを用いたタンデム型太陽電池モジュールは、光吸収波長が異なる 2 種類の半導体を積層した構造であり、太陽光スペクトルを有効に利用できる。ここで、本明細書において、『微結晶』とは、完全な結晶状態のみならず、部分的に非結晶（非晶質）状態を含むことを意味するものとする。このような方法で表面電極層 12 上に形成された光電変換ユニット 13 は、レーザスクライブにより短柵状にパターニングされる。即ち、分離溝 23 を形成して分離加工される。この分離溝 23 は、後述する分離溝 18 と同じ装置を用いて形成することができる。

[0021] なお、光電変換ユニットは、非晶質シリコン層又は微結晶シリコン層のいずれか一方からなる単接合型か、或いは非晶質シリコン層又は微結晶シリコン層のいずれか一方又は双方を複数含む多接合型のいずれの形態もととり得る。

[0022] また、p 型 a-SiC:H（非晶質炭化シリコン）／i 型 a-Si／n 型  $\mu$ c-Si のような構造もととり得る。それらは特に限定されるものではないが、プラズマ CVD 法のような従来から知られている方法で形成することができる。更に、光電変換ユニットの間、例えば上記タンデム型構造の例で示すと、図 3 に示すように、第 1 光電変換ユニット（非晶質シリコン光電変換ユニット）13 a と第 2 光電変換ユニット 13 b（微結晶シリコン光電変換ユニット）13 b との間に、中間層 53 a を形成してもよい。この中間層 53 a には、表面電極層 12 や透明導電膜 14 に用いられるような材料を用いることが好ましい。

[0023] 光電変換ユニット 13 上には、透明導電膜 14 が形成される。透明導電膜 14 は特に限定されるものではないが、スパッタ法、真空蒸着法、熱 CVD 法、湿式塗工法などの従来から知られている方法で形成してよい。この透明

導電膜 14 は、光電変換ユニット 13 と裏面電極層 16 との相互拡散を抑制し、かつ裏面電極層 16 の反射効率を高めるために設けられる。この透明導電膜 14 を湿式塗工法により形成する場合には、先ず透明導電膜用組成物を作製する。この透明導電膜用組成物は、導電性酸化物微粒子を含み、この導電性酸化物微粒子が分散媒に分散した組成物である。透明導電膜用組成物に含まれる導電性酸化物微粒子としては、ITO (Indium Tin Oxide: 酸化インジウム-酸化錫系複合酸化物)、ATO (Antimony Tin Oxide: 酸化アンチモン-酸化錫系複合酸化物) の酸化錫粉末や Al、Co、Fe、In、Sn、Ga 及び Ti からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の金属を含有する酸化亜鉛粉末などが好ましい。このうち、ITO、ATO、AZO (Aluminum Zinc Oxide: アルミドープ酸化亜鉛)、IZO (Indium Zinc Oxide: 酸化インジウム-酸化亜鉛系複合酸化物)、TZO (Tin Zinc Oxide: 錫含有酸化亜鉛系複合酸化物) が特に好ましい。また、透明導電膜用組成物に含まれる固形分中に占める導電性酸化物微粒子の含有割合は、50~90 質量% の範囲内であることが好ましい。導電性酸化物微粒子の含有割合を上記範囲内としたのは、下限値未満では導電性が低下するため好ましくなく、上限値を越えると密着性が低下するため好ましくないからである。このうち、70~90 質量% の範囲内であることが特に好ましい。また、導電性酸化物微粒子の平均粒径は、分散媒中で安定性を保つため、10~100 nm の範囲内であることが好ましく、このうち、20~60 nm の範囲内であることが特に好ましい。

- [0024] 透明導電膜用組成物は、加熱により硬化するポリマー型バインダ又はノンポリマー型バインダのいずれか一方又は双方を含む組成物である。ポリマー型バインダとしては、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、セルロース及びシロキサンポリマなどが挙げられる。またポリマー型バインダには、アルミニウム、シリコン、チタン、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、コ

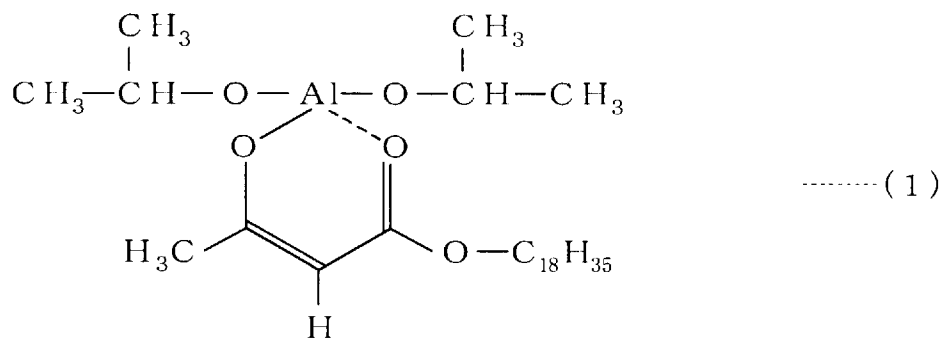
バルト、ニッケル、銀、銅、亜鉛、モリブデン又は錫の金属石鹸、金属錯体  
或いは金属アルコキシドの加水分解体が含まれることが好ましい。この金属  
アルコキシドの加水分解体にはゾルゲルを含む。ノンポリマー型バインダと  
しては、金属石鹸、金属錯体、金属アルコキシド、ハロシラン類、2-アル  
コキシエタノール、 $\beta$ -ジケトン及びアルキルアセテートなどが挙げられる  
。また金属石鹸、金属錯体又は金属アルコキシドに含まれる金属は、アルミ  
ニウム、シリコン、チタン、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、コバル  
ト、ニッケル、銀、銅、亜鉛、モリブデン、錫、インジウム又はアンチモン  
である。これらポリマー型バインダ、ノンポリマー型バインダが、加熱によ  
り硬化することで、低温での低いヘイズ率及び体積抵抗率の透明導電膜14  
の形成を可能とする。これらバインダの含有割合は、透明導電膜用組成物中  
の固形分に占める割合として5～50質量%の範囲内が好ましく、10～3  
0質量%の範囲内が特に好ましい。

[0025] 透明導電膜用組成物は、使用する他の成分に応じてカップリング剤を加え  
るのが好ましい。それは導電性微粒子とバインダの結合性及びこの透明導電  
膜用組成物により形成される透明導電膜14と、光電変換ユニット13或い  
は裏面電極層16との密着性向上のためである。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。

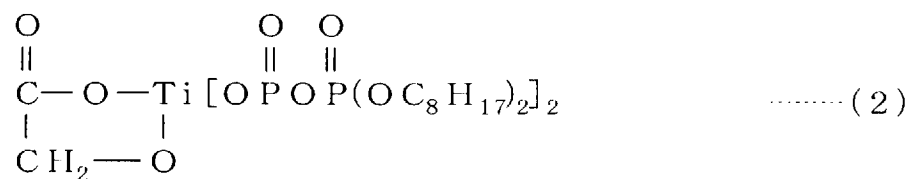
[0026] シランカップリング剤としては、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グ  
リシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリ  
メトキシシランなどが挙げられる。またアルミカップリング剤としては、次  
の式(1)で示されるアセトアルコキシ基を含有するアルミカップリング剤  
が挙げられる。更にチタンカップリング剤としては、次の式(2)～(4)  
で示されるジアルキルパイロホスファイト基を有するチタンカップリング剤  
や、次の式(5)で示されるジアルキルホスファイト基を有するチタンカッ  
プリング剤が挙げられる。

[0027]

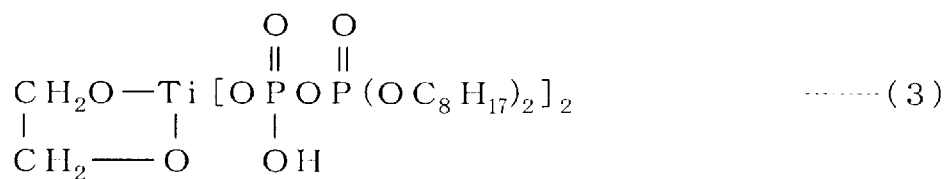
[化1]



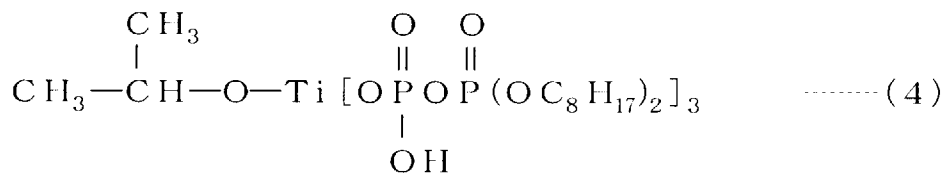
[0028] [化2]



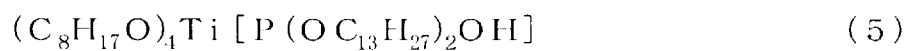
[0029] [化3]



[0030] [化4]



[0031] [化5]



[0032] 上記透明導電膜用組成物を用いて透明導電膜14を形成するには、先ず透

明導電膜用組成物を光電変換ユニット 1 3 上に湿式塗工法により塗布して焼成後の厚さが 0. 0 3 ~ 0. 5  $\mu$  m、好ましくは 0. 0 5 ~ 0. 3  $\mu$  m の範囲内となるように成膜する。ここで、透明導電膜 1 4 の厚さを 0. 0 3 ~ 0. 5  $\mu$  m の範囲に限定したのは、0. 0 3  $\mu$  m 未満又は 0. 5  $\mu$  m を越えると増反射効果が十分に得られないからである。次にこの積層体を大気中若しくは窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気中で 1 2 0 ~ 4 0 0 °C の温度に 5 ~ 6 0 分間保持して焼成することにより透明導電膜 1 4 が形成される。

[0033] 透明導電膜 1 4 上には、裏面電極層 1 6 が形成される。この裏面電極層 1 6 は、吸収しきれず光電変換ユニットを透過した光を反射させ、再度光電変換ユニットに戻すことで発電効率を向上させる役割を果たすため、高い拡散反射率が要求される。このため裏面電極層 1 6 は反射率の高い金属が好ましい。この金属としては、銀、鉄、クロム、タンタル、モリブデン、ニッケル、アルミニウム、コバルト若しくはチタン等の金属、又はこれらの金属の合金、或いはニクロム又はステンレス等の合金が例示される。この裏面電極層 1 6 は、特に限定されないが、例えば、熱 C V D 法、スパッタ法、真空蒸着法、湿式塗工法などの従来から知られている方法で形成してよい。

[0034] 裏面電極層 1 6 を湿式塗工法により形成するとき、金属ナノ粒子が分散媒に分散した電極用組成物を用いる。この電極用組成物は、金属ナノ粒子が分散媒に分散することにより調製された組成物である。上記金属ナノ粒子は、金属元素中の銀の割合が 7 5 質量%以上、好ましくは 8 0 質量%以上である。金属元素中の銀の割合を 7 5 質量%以上の範囲としたのは、7 5 質量%未満ではこの電極用組成物を用いて形成された裏面電極層 1 6 の反射率が低下してしまうからである。また金属ナノ粒子は炭素骨格が炭素数 1 ~ 3 の有機分子主鎖の保護剤で化学修飾される。金属ナノ粒子を化学修飾する保護剤の有機分子主鎖の炭素骨格の炭素数を 1 ~ 3 の範囲としたのは、炭素数が 4 以上であると加熱により保護剤が脱離或いは分解（分離・燃焼）し難く、上記裏面電極層 1 6 内に有機残渣が多く残り、変質又は劣化して裏面電極層 1 6 の導電性及び反射率が低下してしまうからである。

[0035] 金属ナノ粒子は一次粒径 10～50 nm の範囲内の金属ナノ粒子を数平均で 70% 以上、好ましくは 75% 以上含有することが好適である。一次粒径 10～50 nm の範囲内の金属ナノ粒子の含有量を、数平均で全ての金属ナノ粒子 100% に対して、70 質量% 未満では、金属ナノ粒子の比表面積が増大して有機物の占める割合が大きくなる。このため、加熱により脱離或いは分解（分離・燃焼）し易い有機分子であっても、この有機分子の占める割合が多いため、裏面電極層 16 内に有機残渣が多く残る。この残渣が変質又は劣化して裏面電極層 16 の導電性及び反射率が低下するおそれがある。また、金属ナノ粒子の粒度分布が広くなり裏面電極層 16 の密度が低下し易くなって、裏面電極層 16 の導電性及び反射率が低下してしまうからである。更に一次粒径と金属ナノ粒子の経時安定性（経年安定性）との相関より、上記金属ナノ粒子の一次粒径を 10～50 nm の範囲内とした。

[0036] この金属ナノ粒子を含む電極用組成物中に有機高分子、金属酸化物、金属水酸化物、有機金属化合物及びシリコンオイルからなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の添加物を更に含むことが好ましい。添加物として電極用組成物中に含まれる有機高分子、金属酸化物、金属水酸化物、有機金属化合物又はシリコンオイルが用いられる。これにより、基材との化学的な結合又はアンカー効果の増大、或いは加熱して焼成する工程における金属ナノ粒子と基材との濡れ性の改善が図られ、導電性を損なうことなく、基材との密着性を向上させることができる。また、この電極用組成物を用いて裏面電極層 16 を形成すると、金属ナノ粒子間の焼結による粒成長を調整することができる。この電極用組成物を用いた裏面電極層 16 の形成では、成膜時に真空プロセスを必要としないため、プロセスの制約が小さく、また製造設備のランニングコストを大幅に低減することができる。

[0037] 添加物の含有量は金属ナノ粒子を構成する銀ナノ粒子の質量の 0.1～20%、好ましくは 0.2～10% である。添加物の含有量が 0.1% 未満では平均直径の大きな気孔が出現したり、気孔の密度が高くなるおそれがある。添加物の含有量が 20% を越えると形成した裏面電極層 16 の導電性に悪

影響を及ぼし、体積抵抗率が  $2 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  を越える不具合を生じる。

[0038] 添加物として使用する有機高分子としては、ポリビニルピロリドン (Polyvinylpyrrolidone; 以下、PVPという。)、PVPの共重合体及び水溶性セルロースからなる群より選ばれた1種又は2種以上が使用される。具体的には、PVPの共重合体としては、PVP-メタクリレート共重合体、PVP-スチレン共重合体、PVP-酢酸ビニル共重合体等が挙げられる。また水溶性セルロースとしては、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース等のセルロースエーテルが挙げられる。

[0039] 添加物として使用する金属酸化物としては、アルミニウム、シリコン、チタン、ジルコニウム、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た少なくとも1種を含む酸化物、或いは複合酸化物が好適である。複合酸化物とは具体的にはITO (Indium Tin Oxide: 酸化インジウム-酸化錫系複合酸化物)、ATO (Antimony Tin Oxide: 酸化アンチモン-酸化錫系複合酸化物)、IZO (Indium Zinc Oxide: 酸化インジウム-酸化亜鉛系複合酸化物)、AZO (Aluminum Zinc Oxide: 酸化アルミニウム-酸化亜鉛系複合酸化物) 等である。

[0040] 添加物として使用する金属水酸化物としては、アルミニウム、シリコン、チタン、ジルコニウム、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た少なくとも1種を含む水酸化物が好適である。

[0041] 添加物として使用する有機金属化合物としては、シリコン、チタン、ジルコニウム、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た少なくとも1種を含む金属石鹸、金属錯体或いは金属アルコキシドが好適である。例えば、金属石鹸は、酢酸クロム、ギ酸マンガン、クエン酸鉄、ギ酸コバルト、酢酸ニッケル、クエン酸銀、酢酸銅、クエン酸銅、酢酸錫、酢酸亜鉛、シュウ酸亜鉛、酢酸モリブデ

ン等が挙げられる。また金属錯体はアセチルアセトン亜鉛錯体、アセチルアセトンクロム錯体、アセチルアセトンニッケル錯体等が挙げられる。また金属アルコキシドはチタニウムイソプロポキシド、メチルシリケート、イソアナトプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0042] 添加物として使用するシリコーンオイルとしては、ストレートシリコーンオイル並びに変性シリコーンオイルの双方を用いることができる。変性シリコーンオイルは更にポリシロキサンの側鎖の一部に有機基を導入したもの（側鎖型）、ポリシロキサンの両末端に有機基を導入したもの（両末端型）、ポリシロキサンの両末端のうちのどちらか一方に有機基を導入したもの（片末端型）並びにポリシロキサンの側鎖の一部と両末端に有機基を導入したものの（側鎖両末端型）を用いることができる。変性シリコーンオイルには反応性シリコーンオイルと非反応性シリコーンオイルとがあるが、その双方の種類ともに本発明の添加物として使用することができる。なお、反応性シリコーンオイルとは、アミノ変性、エポキシ変性、カルボキシ変性、カルビノール変性、メルカプト変性、並びに異種官能基変性（エポキシ基、アミノ基、ポリエーテル基）を示し、非反応性シリコーンオイルとは、ポリエーテル変性、メチルスチリル基変性、アルキル変性、高級脂肪酸エステル変性、フッ素変性、並びに親水特殊変性を示す。

[0043] 一方、電極用組成物を構成する金属ナノ粒子のうち、銀ナノ粒子以外の金属ナノ粒子は、金、白金、パラジウム、ルテニウム、ニッケル、銅、錫、インジウム、亜鉛、鉄、クロム及びマンガンからなる群より選ばれた1種の粒子又は2種以上の混合組成又は合金組成からなる金属ナノ粒子を更に含有することが好ましい。この銀ナノ粒子以外の金属ナノ粒子は全ての金属ナノ粒子100質量%に対して0.02質量%以上かつ25質量%未満とすることが好ましく、0.03質量%～20質量%とすることが更に好ましい。これは銀ナノ粒子以外の粒子の含有量が0.02質量%以上かつ25質量%未満の範囲内においては、耐候性試験（温度100℃かつ湿度50%の恒温恒湿

槽に1000時間保持する試験)後の裏面電極層16の導電性及び反射率が耐候性試験前と比べて悪化しないからである。

[0044] また電極用組成物中の銀ナノ粒子を含む金属ナノ粒子の含有量は、金属ナノ粒子及び分散媒からなる電極用組成物100質量%に対して2.5~95.0質量%含有することが好ましく、3.5~90質量%含有することが更に好ましい。電極用組成物100質量%に対する含有割合が95.0質量%を越えると電極用組成物の湿式塗工時にインク或いはペーストとしての必要な流動性を失ってしまうからである。

[0045] また裏面電極層16を形成するための電極用組成物を構成する分散媒は、全ての分散媒100質量%に対して、1質量%以上、好ましくは2質量%以上の水と、2質量%以上、好ましくは3質量%以上の水と相溶する溶剤、例えば、アルコール類とを含有することが好適である。例えば、分散媒が水及びアルコール類のみからなる場合、水を2質量%含有するときはアルコール類を98質量%含有し、アルコール類を2質量%含有するときは水を98質量%含有する。更に分散媒、即ち金属ナノ粒子表面に化学修飾している保護分子は、水酸基(—OH)又はカルボニル基(—C=O)のいずれか一方又は双方を含有する。水の含有量を全ての分散媒100質量%に対して1質量%以上の範囲が好適であるとした。これは、水の含有量が2質量%未満では、電極用組成物を湿式塗工法により塗工して得られた膜を低温で焼結し難くなるためである。更に、焼成後の裏面電極層16の導電性と反射率が低下してしまうからである。なお、水酸基(—OH)が銀ナノ粒子等の金属ナノ粒子を化学修飾する保護剤に含有されると、電極用組成物の分散安定性に優れ、塗膜の低温焼結にも効果的な作用がある。また、カルボニル基(—C=O)が銀ナノ粒子等の金属ナノ粒子を化学修飾する保護剤に含有されると、上記と同様に電極用組成物の分散安定性に優れ、塗膜の低温焼結にも効果的な作用がある。分散媒に用いる水と相溶する溶剤としては、アルコール類が好ましい。このうち、上記アルコール類としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、

ジエチレングリコール、グリセロール、イソボニルヘキサノール及びエリトリトールからなる群より選ばれた１種又は２種以上を用いることが特に好ましい。

[0046] 裏面電極層 16 を形成するための金属ナノ粒子を含む電極用組成物を製造する方法は以下の通りである。

[0047] (a) 銀ナノ粒子を化学修飾する保護剤の有機分子主鎖の炭素骨格の炭素数を 3 とする場合

まず硝酸銀を脱イオン水等の水に溶解して金属塩水溶液を調製する。一方、クエン酸ナトリウムを脱イオン水等の水に溶解させて得られた濃度 10 ～ 40 % のクエン酸ナトリウム水溶液に、窒素ガス等の不活性ガスの気流中で粒状又は粉状の硫酸第一鉄を直接加えて溶解させ、クエン酸イオンと第一鉄イオンを 3 : 2 のモル比で含有する還元剤水溶液を調製する。次に上記不活性ガス気流中で上記還元剤水溶液を攪拌しながら、この還元剤水溶液に上記金属塩水溶液を滴下して混合する。ここで、金属塩水溶液の添加量は還元剤水溶液の量の  $1/10$  以下になるように、各溶液の濃度を調整することで、室温の金属塩水溶液を滴下しても反応温度が 30 ～ 60 °C に保持されるようにすることが好ましい。また上記両水溶液の混合比は、還元剤として加えられる第 1 鉄イオンの当量が、金属イオンの当量の 3 倍となるように調整する。即ち、 $(\text{金属塩水溶液中の金属イオンのモル数}) \times (\text{金属イオンの価数}) = 3 \times (\text{還元剤水溶液中の第 1 鉄イオンのモル数})$  となるように調整する。金属塩水溶液の滴下が終了した後、混合液の攪拌を更に 10 ～ 300 分間続けて金属コロイドからなる分散液を調製する。この分散液を室温で放置し、沈降した金属ナノ粒子の凝集物をデカンテーションや遠心分離法等により分離した後、この分離物に脱イオン水等の水を加えて分散体とし、限外ろ過により脱塩処理する。更に引き続いてアルコール類で置換洗浄して、金属（銀）の含有量を 2.5 ～ 50 質量%にする。その後、遠心分離機を用いこの遠心分離機の遠心力を調整して粗粒子を分離することにより、銀ナノ粒子が一次粒径 10 ～ 50 nm の範囲内の銀ナノ粒子を数平均で 70 % 以上含有する

ように調製する。即ち、数平均で全ての銀ナノ粒子 100%に対する一次粒径 10～50 nm の範囲内の銀ナノ粒子の占める割合が 70%以上になるように調整する。これにより銀ナノ粒子を化学修飾する保護剤の有機分子主鎖の炭素骨格の炭素数が 3 である分散体を得られる。

[0048] 続いて、得られた分散体を分散体 100 質量%に対する最終的な金属含有量（銀含有量）が 2.5～95 質量%の範囲内となるように調整する。また、分散媒をアルコール類含有水溶液とする場合には、溶媒の水及びアルコール類をそれぞれ 1%以上及び 2%以上にそれぞれ調整することが好ましい。また、電極用組成物中に添加物を更に含ませる場合には、分散体に有機高分子、金属酸化物、金属水酸化物、有機金属化合物及びシリコンオイルからなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の添加物を所望の割合で添加することにより行われる。添加物の含有量は、得られる電極用組成物 100 質量%に対して 0.1～20 質量%の範囲内となるように調整する。これにより炭素骨格の炭素数が 3 である有機分子主鎖の保護剤で化学修飾された銀ナノ粒子が分散媒に分散した電極用組成物を得られる。

[0049] (b) 銀ナノ粒子を化学修飾する保護剤の有機分子主鎖の炭素骨格の炭素数を 2 とする場合

還元剤水溶液を調製するときに用いたクエン酸ナトリウムをりんご酸ナトリウムに替えること以外は上記 (a) と同様にして分散体を調製する。これにより銀ナノ粒子を化学修飾する有機分子主鎖の炭素骨格の炭素数が 2 である分散体を得られる。

[0050] (c) 銀ナノ粒子を化学修飾する保護剤の有機分子主鎖の炭素骨格の炭素数を 1 とする場合

還元剤水溶液を調製するときに用いたクエン酸ナトリウムをグリコール酸ナトリウムに替えること以外は上記 (a) と同様にして分散体を調製する。これにより銀ナノ粒子を化学修飾する有機分子主鎖の炭素骨格の炭素数が 1 である分散体を得られる。

[0051] (d) 銀ナノ粒子以外の金属ナノ粒子を化学修飾する保護剤の有機分子主鎖の

炭素骨格の炭素数を 3 とする場合

銀ナノ粒子以外の金属ナノ粒子を構成する金属としては、金、白金、パラジウム、ルテニウム、ニッケル、銅、錫、インジウム、亜鉛、鉄、クロム及びマンガンが挙げられる。金属塩水溶液を調製するときに用いた硝酸銀を、塩化金酸、塩化白金酸、硝酸パラジウム、三塩化ルテニウム、塩化ニッケル、硝酸第一銅、二塩化錫、硝酸インジウム、塩化亜鉛、硫酸鉄、硫酸クロム又は硫酸マンガンに替えること以外は上記 (a) と同様にして分散体を調製する。これにより銀ナノ粒子以外の金属ナノ粒子を化学修飾する保護剤の有機分子主鎖の炭素骨格の炭素数が 3 である分散体を得られる。

[0052] なお、銀ナノ粒子以外の金属ナノ粒子を化学修飾する保護剤の有機分子主鎖の炭素骨格の炭素数を 1 や 2 とする場合、金属塩水溶液を調製するときに用いた硝酸銀を、上記種類の金属塩に替えること以外は上記 (b) や上記 (c) と同様にして分散体を調製する。これにより、銀ナノ粒子以外の金属ナノ粒子を化学修飾する保護剤の有機分子主鎖の炭素骨格の炭素数が 1 や 2 である分散体を得られる。

[0053] 金属ナノ粒子として、銀ナノ粒子とともに、銀ナノ粒子以外の金属ナノ粒子を含有させる場合には、例えば、上記 (a) の方法で製造した銀ナノ粒子を含む分散体を第 1 分散体とし、上記 (d) の方法で製造した銀ナノ粒子以外の金属ナノ粒子を含む分散体を第 2 分散体とすると、75 質量%以上の第 1 分散体と 25 質量%未満の第 2 分散体とを第 1 及び第 2 分散体の合計含有量が 100 質量%となるように混合する。なお、第 1 分散体は、上記 (a) の方法で製造した銀ナノ粒子を含む分散体に留まらず、上記 (b) の方法で製造した銀ナノ粒子を含む分散体や上記 (c) の方法で製造した銀ナノ粒子を含む分散体を使用してもよい。

[0054] 上記電極用組成物を用いて裏面電極層 16 を形成するには、先ず上記電極用組成物を光電変換ユニット 13 上に湿式塗工法によって塗布し、加熱して焼成後の厚さが 0.05 ~ 2.0  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 0.1 ~ 1.5  $\mu\text{m}$  の厚さとなるように電極用塗布層を形成する。次にこの電極用塗布層を大気中若

しくは窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気中で $130\sim400^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $150\sim350^{\circ}\text{C}$ の温度に、5分間～1時間、好ましくは15～40分間保持して焼成する。ここで、焼成後の裏面電極層16の厚さを $0.05\sim2.0\mu\text{m}$ の範囲となるように限定した。これは、 $0.05\mu\text{m}$ 未満では太陽電池モジュールに必要な電極の表面抵抗値が不十分となるからである。また電極用塗布層の加熱温度を $130\sim400^{\circ}\text{C}$ の範囲とした。これは、 $130^{\circ}\text{C}$ 未満では金属ナノ粒子同士の焼結が不十分になるとともに保護剤の加熱により脱離或いは分解（分離・燃焼）し難いためである。即ち、焼成後の裏面電極層16内に有機残渣が多く残り、この残渣が変質又は劣化して裏面電極層16の導電性及び反射率が低下してしまうからである。また、 $400^{\circ}\text{C}$ を越えると低温プロセスという生産上のメリットを生かせない。即ち、製造コストが増大し生産性が低下してしまい、特に非晶質シリコン、微結晶シリコン、或いはこれらを用いたハイブリッド型シリコン太陽電池モジュールにおける光電変換の光波長域に影響を及ぼしてしまうからである。更に、電極用塗布層の加熱時間を5分間～1時間の範囲とした。これは、5分間未満では金属ナノ粒子同士の焼結が不十分になるとともに保護剤の加熱により脱離或いは分解（分離・燃焼）し難いため、焼成後の裏面電極層16内に有機残渣が多く残り、この残渣が変質又は劣化して裏面電極層16の導電性及び反射率が低下してしまうからである。

[0055] このように湿式塗工法により裏面電極層16を形成すると、簡易な工程で短時間で済み、また成膜時に真空プロセスを必要としないため、プロセスの制約が小さく、製造設備のランニングコストを大幅に低減することができる。この方法により得られる裏面電極層16は、層の光電変換ユニット13側の接触面に出現する気孔の平均直径が $100\text{nm}$ 以下、気孔が位置する平均深さが $100\text{nm}$ 以下、気孔の数密度が $30\text{個}/\mu\text{m}^2$ 以下となる。このように裏面電極層16の光電変換ユニット13側の接触面に出現する気孔の平均直径を小さくし、気孔が位置する平均深さを小さくし、気孔の数密度を低減させることで、光電変換ユニット13上に裏面電極層16を形成した際の、

光電変換ユニット 13 側から測定した反射スペクトルが低減しはじめる変曲点が、短波長側へシフトする。上記裏面電極層 16 では、裏面電極層 16 の光電変換ユニット 13 側の接触面に出現する気孔の平均直径を 100 nm 以下の大きさとし、気孔が位置する平均深さを 100 nm 以下とし、気孔の数密度を 30 個/ $\mu\text{m}^2$  以下とした。これにより、透過率が 98 % 以上の透光性基材を用いた際に、波長 500 ~ 1200 nm の範囲において、理論反射率の 80 % 以上の高い拡散反射率を達成できる。この波長 500 ~ 1200 nm の範囲は、多結晶シリコンを光電変換ユニットとした場合の、変換可能な波長をほぼ網羅する。また上記裏面電極層 16 は、電極用組成物中に含まれる金属ナノ粒子を構成する金属そのものが有する比抵抗に近い比抵抗が得られる。即ち、太陽電池モジュール用電極として使用可能なバルクと同程度の低い比抵抗を示す。また、本発明の裏面電極層 16 は、スパッタ法などの真空プロセスで成膜した膜に比べ、膜の反射率や密着性、比抵抗などの長期安定性に優れる。その理由としては、大気中で成膜した本発明の裏面電極層 16 は、真空中で成膜した膜に比べ、水分の浸入や酸化などによる影響を受け難いことが挙げられる。

[0056] 裏面電極層 16 上には、湿式塗工法により裏面電極補強膜 17 が形成される。この裏面電極補強膜 17 は、裏面電極層 16 の電磁気的特性及び耐腐食性を保つことや、レーザスクライブによる分離溝の形成後における各層及び膜に剥がれや欠けが発生するのを防止するものである。裏面電極補強膜 17 を湿式塗工法により形成するには、先ず裏面電極層 16 上に湿式塗工法により塗布される補強膜用組成物を作製する。この補強膜用組成物は、紫外線照射するか、又は加熱するか、或いは紫外線照射した後に加熱することにより硬化するポリマー型バインダの有機系又は無機系ベース材料或いはノンポリマー型バインダの無機系ベース材料のいずれか一方又は双方を含む。ポリマー型バインダの有機系ベース材料は、アクリル系、エポキシ系、ウレタン系、アクリルウレタン系、エポキシアクリル系、セルロース系及びシロキサン系のポリマーからなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上を含むことが好まし

い。アクリル系バインダとしては、アクリル系モノマーに光重合開始剤を添加し、この混合物に紫外線（UV）を照射し光重合させて得られるアクリル系ポリマーが用いられる。アクリル系モノマーとしては、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレート及びテトラメチロールメタンテトラアクリレートからなる群より選ばれた1種又は2種以上の単一モノマー又は混合モノマーが挙げられる。これらのモノマーには、MIBK（メチルイソブチルケトン）、PGME（1-メトキシ-2-プロパノール）、PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）などの溶剤を添加することが好ましい。但し、上記モノマーを溶解できる一般有機溶剤であれば、エタノール、メタノール、ベンゼン、トルエン、キシレン、NMP（N-メチルピロリドン）、アクリロニトリル、アセトニトリル、THF（テトラヒドロフラン）、酢酸エチル、MEK（メチルエチルケトン）、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、ブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート、エチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、IPA（イソプロピルアルコール）、アセトン、DMF（ジメチルホルムアミド）、DMSO（ジメチルスルホキシド）、ピペリジン、フェノール等を使用できる。また光重合開始剤としては、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-1-〔4-〔4-（2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル）-ベンジル]-フェニル]-2-メチルプロパン-1-オン、1-〔4-（2-ヒドロキシエトキシ）-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オンなどが挙げられる。アクリル系モノマーは上記の任意の溶剤に対して希釈し、塗工し易い粘度に調整し、使用することができる。光重合開始剤はアクリル系モノマー100質量

%に対して0.1～30質量%添加される。これは、光重合開始剤の添加量がアクリル系モノマー100質量%に対して、0.1質量%未満では硬化が不十分となり、30質量%を越えると硬化膜（裏面電極補強膜）が変色したり、応力が残留して密着不良を起こすからである。このようにアクリル系モノマーに溶剤及び光重合開始剤を添加し攪拌して得られた混合液を補強膜用組成物のベース液とする。なお、アクリル系モノマーに溶剤及び光重合開始剤を添加し攪拌して得られた混合液が均一にならない場合には、40℃程度まで加温してもよい。

[0057] エポキシ系バインダとしては、エポキシ系樹脂に溶剤を添加して攪拌し、この混合液に熱硬化剤を添加し攪拌して得られた混合液を加熱して得られるエポキシ系ポリマーが用いられる。エポキシ系樹脂としては、ビフェニル型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂などが挙げられる。また溶剤としては、BCA（ブチルカルビトールアセテート）、ECA（エチルカルビトールアセテート）、BC（ブチルカルビトール）などが挙げられる。但し、上記エポキシ系樹脂を溶解できる一般有機溶剤であれば、エタノール、メタノール、ベンゼン、トルエン、キシレン、PGME（1-メトキシ-2-プロパノール）、PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）NMP（N-メチルピロリドン）、MIBK（メチルイソブチルケトン）、アクリロニトリル、アセトニトリル、THF（テトラヒドロフラン）、酢酸エチル、MEK（メチルエチルケトン）、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、ブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート、エチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、IPA（イソプロピルアルコール）、アセトン、DMF（ジメチルホルムアミド）、DMSO（ジメチルスルホキシド）、ピペリジン、フェノール等を使用できる。更に熱硬化剤としては、2-エチル-4-メチルイミダゾール、フッ化ホウ素・モノエタノールアミン、DICY（ジシアンジアミド）、ジエチルアミノプロピルアミン、イソフォロンジアミ

ン、ジアミノジフェニルメタン、ピペリジン、2,4,6-トリスー（ジメチルアミノメチル）フェノール、2-メチルイミダゾール、ヘキサヒドロ無水フタル酸、7,11-オクタデカンジエン-1,18-ジカルボヒドラジドなどが挙げられる。エポキシ系樹脂は上記の任意の溶剤にて希釈し、塗工し易い粘度に調整し、使用することができる。熱硬化剤はエポキシ系樹脂100質量%に対して0.5～20質量%添加される。これは、熱硬化剤の添加量がエポキシ系樹脂100質量%に対して、0.5質量%未満では硬化が不十分となり、20質量%を越えると硬化物（裏面電極補強膜）に大きな内部応力が発生して密着性不良を起こすからである。このようにエポキシ系樹脂に溶剤及び熱硬化剤を添加し攪拌して得られた混合液を補強膜用組成物のベース液とする。なお、エポキシ系樹脂に溶剤を添加し攪拌して得られた混合液が均一にならない場合には、40℃程度まで加温してもよい。

[0058] セルロース系バインダは、セルロース系ポリマーに溶剤を添加して攪拌し、この混合液にゼラチンを添加し攪拌して得られた混合液を加熱して得られる。セルロース系ポリマーとしては、水溶性セルロース誘導体である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、メチルセルロール、ヒドロキシエチルメチルセルロースなどが挙げられる。また溶剤としては、IPA（イソプロピルアルコール）、エタノール、メタノール、PGME（プロピレングリコールモノメチルエーテル）、PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）、MIBK（メチルイソブチルケトン）、アセトン等が挙げられる。セルロース系ポリマーは上記の任意の溶剤にて希釈し、塗工し易い粘度に調整し、使用することができる。ゼラチンはセルロース系ポリマー100質量%に対して0.1～20質量%添加される。これは、ゼラチンの添加量がセルロース系ポリマー100質量%に対して、0.1質量%未満又は20質量%を越えると塗布に適した粘度が得られないからである。このようにセルロース系樹脂に溶剤及びゼラチンを添加し攪拌して得られた混合液を補強膜用組成物のベース液とする。なお、セルロース系ポリマーに溶剤及びゼラチンを添加し30℃程度に加温し

て攪拌することにより混合液が均一になる。

[0059] 熱硬化性ウレタン樹脂を用いたウレタン系バイндаは次のよう調製される。先ずトリメチロールプロパン或いはネオペンチルグリコール等の多価アルコール化合物に代表されるポリオール成分に、トリレンジイソシアネート（TDI）、ジフェニルメタンイソシアネート（MDI）等に代表される過剰量のポリイソシアネート化合物を反応させて末端活性イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーを得る。次にこの末端活性イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーに、メチルフェノールに代表されるようなフェノール系、 $\beta$ -ブチロラクタムに代表されるようなラクタム系、又はメチルエチルケトンオキシムに代表されるようなオキシム系等のブロック化剤を反応させる。溶剤としては、ケトン類、アルキルベンゼン類、セロソルブ類、エステル類、アルコール類等が用いられる。ケトン類の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられ、アルキルベンゼン類の具体例としては、ベンゼン、トルエン等が挙げられる。またセロソルブ類の具体例としては、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等が挙げられ、エステル類の具体例としては、ブチルセロソルブアセテート、酢酸ブチル等が挙げられ、アルコール類の具体例としては、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等が挙げられる。一方、熱硬化剤（反応剤）としては、ポリアミンが用いられる。ポリアミンの具体例としては、N-オクチル-N'-アミノプロピル-N'-アミノプロピルプロピレンジアミン、N-ラウリル-N'-アミノプロピル-N'-アミノプロピルプロピレンジアミン、N-ミリスチル-N'-アミノプロピル-N'-アミノプロピルプロピレンジアミン、N-オクチル-N'-アミノプロピル-N'-ジ（アミノプロピル）プロピレンジアミン等が挙げられる。上記ポリオール成分とイソシアネート化合物とを反応させて得られた末端活性イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーにブロック剤によるブロック化を実施してブロックポリイソシアネートを作製した。このブロックポリイソシアネートの有するイソシアネート基に対するポリアミンの有するアミノ基の当量比は1前後（0.7～1.1の範囲）となることが望ましい。これ

は、ブロックポリイソシアネートの有するイソシアネート基に対するポリアミンの有するアミノ基の当量比が0.7未満、又は1.1を越えるとブロックポリイソシアネートとポリアミンのどちらかが多くなって反応不十分となるため硬化不足となるからである。ウレタンポリマーは上記の任意の溶剤にて希釈し、塗工し易い粘度に調整し、使用することができる。

[0060] アクリルウレタン系バイндаとしては、ウレタンアクリレート系オリゴマーを含み紫外線（UV）の照射により硬化する、紫光UV-3310B又は紫光UV-6100B（日本合成社製）や、EBECRYL 4820又はEBECRYL 284（ダイセル・サイテック社製）、U-4HA又はUA-32P（新中村化学工業社製）等のアクリルウレタン系ポリマーが挙げられる。そして必要に応じてアクリレート系にて用いる光重合開始剤（例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等）を添加することにより、硬化性を向上できる。また溶剤としては、ケトン類、アルキルベンゼン類、セロソルブ類、エステル類、アルコール類等が用いられる。ケトン類の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられ、アルキルベンゼン類の具体例としては、ベンゼン、トルエン等が挙げられる。またセロソルブ類の具体例としては、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等が挙げられ、エステル類の具体例としては、ブチルセロソルブアセテート、酢酸ブチル等が挙げられ、アルコール類の具体例としては、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等が挙げられる。光重合開始剤は必要に応じてアクリルウレタン系ポリマー100質量%に対して0.1～30質量%の範囲内で添加される。これは、光重合開始剤の添加量が、0.1質量%未満では硬化が不十分となり、30質量%を越えると裏面電極補強膜の内部応力が大きくなり密着性不良となるからである。また、アクリルウレタン系モノマーは上記の任意の溶剤にて希釈し、塗工し易い粘度に調整し、使用することができる。

[0061] エポキシアクリル系バイндаとしては、エポキシアクリル系ポリマーが用いられる。エポキシアクリル系ポリマーとしては、ビスフェノールA型エポ

キシアクリレート（例えば、新中村化学工業社製のNKオリゴEA-1020）や1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルジアクリレート（例えば、新中村化学工業社製のNKオリゴEA-5521）などが挙げられる。また日本ユピカ社製のネオポール8318やネオポール8355などを用いてもよい。溶剤としては、ケトン類、アルキルベンゼン類、セロソルブ類、エステル類、アルコール類等が用いられる。ケトン類の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられ、アルキルベンゼン類の具体例としては、ベンゼン、トルエン等が挙げられる。またセロソルブ類の具体例としては、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等が挙げられる。エステル類の具体例としては、ブチルセロソルブアセテート、酢酸ブチル等が挙げられる。アルコール類の具体例としては、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等が挙げられる。エポキシアクリル系ポリマーには必要に応じて、熱硬化剤や光重合開始剤が添加される。そして、熱硬化剤や光重合開始剤により加熱硬化、又はUV硬化するか、或いはUV硬化後に加熱硬化する。またエポキシアクリル系ポリマーは上記の任意の溶剤にて希釈し、塗工し易い粘度に調整し、使用することができる。

- [0062] シロキサン系バイндаとしては、シロキサン系ポリマーが用いられる。シロキサン系ポリマーとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルハイドロジェンシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサンなどが挙げられる。またここで示すシロキサン系ポリマーとしては、ストレートシリコーンオイル及び変性シリコーンオイルの双方を用いることができる。変性シリコーンオイルとしては、更にポリシロキサンの側鎖の一部に有機基を導入したもの（側鎖型）、ポリシロキサンの両末端に有機基を導入したもの（両末端型）、ポリシロキサンの両末端のうちのどちらか一方に有機基を導入したもの（片末端型）、ポリシロキサンの側鎖の一部と両末端に有機基を導入したもの（側鎖両末端型）などを用いることができる。変性シリコーンオイルには、反応性シリコーンオイルと非反応性シリコーンオイルとがあるが、その双方を使用することができる。なお、反応性シリコーンオイルとは、アミノ変性、

エポキシ変性、カルボキシ変性、カルビノール変性、メルカプト変性、又は異種官能基変性（エポキシ基、アミノ基、ポリエーテル基）を示し、非反応性シリコンオイルとは、ポリエーテル変性、メチルスチリル基変性、アルキル変性、高級脂肪酸エステル変性、フッ素変性、又は親水特殊変性を示す。また、溶剤としては、ケトン類、アルキルベンゼン類、セロソルブ類、エステル類、アルコール類等が用いられる。ケトン類の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。アルキルベンゼン類の具体例としては、ベンゼン、トルエン等が挙げられる。またセロソルブ類の具体例としては、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等が挙げられる。エステル類の具体例としては、ブチルセロソルブアセテート、酢酸ブチル等が挙げられる。アルコール類の具体例としては、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等が挙げられる。シロキサン系ポリマーには必要に応じて、熱硬化剤や光重合開始剤を添加することが可能であるが、熱硬化剤を加えなくても膜が硬化する場合には熱硬化剤は不要である。またシロキサン系ポリマーは上記の任意の溶剤にて希釈し、塗工し易い粘度に調整し、使用することができる。

- [0063] ポリマー型バイндаの無機系ベース材料は、金属石鹼、金属錯体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た1種又は2種以上を含むことが好ましい。これらのポリマー型ポリマー型バイндаの無機系ベース材料は、加熱により有機系から無機系のベース材料に変わるものである。即ち、焼成により無機系ベース材料の性質を有する膜が形成できる。そして上記金属石鹼、金属錯体又は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、ジルコニウム及び錫からなる群より選ばれた1種又は2種以上であることが好ましい。上記金属石鹼としては、酢酸クロム、ギ酸マンガン、クエン酸鉄、ギ酸コバルト、酢酸ニッケル、クエン酸銀、酢酸銅、クエン酸銅、酢酸錫、酢酸亜鉛、シュウ酸亜鉛、酢酸モリブデン等が挙げられる。また金属錯体として、アセチルアセトン亜鉛錯体、アセチルアセトンクロム錯体、アセチルアセトンニッケル錯体等が挙げられる。

更に金属アルコキシドとしては、チタニウムイソプロポキシド、メチルシリケート、イソアナトプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0064] 一方、ノンポリマー型バインダの無機系ベース材料としては、 $\text{Si-O}_2$ 結合剤が挙げられる。この $\text{Si-O}_2$ 結合剤は次に示す一例のように作製される。先ず攪拌しながら $\text{HCl}$ を純水に溶解して $\text{HCl}$ 水溶液を調製する。次にテトラエトキシシランとエチルアルコールとを混合して、この混合液に上記 $\text{HCl}$ 水溶液を加えた後に、加熱して反応させる。これにより $\text{Si-O}_2$ 結合剤が作製される。またノンポリマー型バインダは、金属石鹼、金属錯体、金属アルコキシドの加水分解体、ハロシラン類、2-アルコキシエタノール、 $\beta$ -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た1種又は2種以上を含むことが好ましい。この金属アルコキシドの加水分解体にはゾルゲルを含む。そして上記金属石鹼、金属錯体又は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、ジルコニウム及び錫からなる群より選ばれた1種又は2種以上であることが好ましい。上記金属石鹼としては、酢酸クロム、ギ酸マンガン、クエン酸鉄、ギ酸コバルト、酢酸ニッケル、クエン酸銀、酢酸銅、クエン酸銅、酢酸錫、酢酸亜鉛、シュウ酸亜鉛、酢酸モリブデン等が挙げられ、金属錯体として、アセチルアセトン亜鉛錯体、アセチルアセトンクロム錯体、アセチルアセトンニッケル錯体等が挙げられ、金属アルコキシドとしては、チタニウムイソプロポキシド、メチルシリケート、イソアナトプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。またハロシラン類としては、クロロシラン、ブロモシラン、フルオロシラン等が挙げられる。2-アルコキシエタノールとして、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール等が挙げられる。 $\beta$ -ジケトンとしては、2,4-ペンタンジオン、1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオン等が挙げられる。更に、アルキルアセテートとして、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が挙げられる。

[0065] 補強膜用組成物は、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からなる群より選ばれた１種又は２種以上を含むことができる。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は、上記透明導電膜用組成物に添加した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を用いることができる。補強膜用組成物が、シランカップリング剤、アルミカップリング剤等を含むことにより、裏面電極補強膜１７の裏面電極層１６に対する密着性を更に向上できる。このため、レーザスクライブによる分離溝１８の形成時におけるレーザの出力を増大しても、裏面電極補強膜１７が裏面電極層１６から剥がれることはない。

[0066] また補強膜用組成物は、コロイダルシリカ、フュームドシリカ粒子、シリカ粒子、マイカ粒子及びスメクタイト粒子からなる群より選ばれた１種又は２種以上の金属酸化物微粒子又は扁平粒子を含むことができる。コロイダルシリカは $\text{SiO}_2$ 又はその水和物のコロイドであり、平均粒径が１～１００ nm、好ましくは５～５０ nmであって一定の構造を持たないものである。フュームドシリカ粒子はケイ素塩化物を気化し高温の炎中において気相状態で酸化されて生成され、平均粒径は１～５０ nm、好ましくは５～３０ nmである。シリカ粒子は平均粒径１～１００ nm、好ましくは５～５０ nmの粒子である。マイカ粒子は合成法で製造された平均粒径１０～５００００ nmの粒子、好ましくは平均直径１～２０  $\mu\text{m}$ かつ平均厚さ１０～１００ nmの扁平粒子である。スメクタイト粒子はイオン結合等によって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造をとるイオン交換性層状ケイ酸塩化合物の一種であり、平均粒径１０～１０００００ nmの粒子、好ましくは平均直径１～２０  $\mu\text{m}$ かつ平均厚さ１０～１００ nmの扁平粒子である。補強膜用組成物が、コロイダルシリカ、フュームドシリカ粒子等を含むことにより、裏面電極補強膜１７の硬さを更に増大できる。このため、レーザスクライブにより分離溝１８を形成した後に、この分離溝１８に残ったバリやカスをエアナイフ等で除去しても、裏面電極補強膜１７の耐摩耗性及び

耐衝撃性が良好であるため、裏面電極補強膜 17 の分離溝 18 におけるエッジ部が欠けることはない。これらの添加量は 0.1 ~ 30 質量% が好ましく、0.2 ~ 20 質量% が特に好ましい。0.1 質量% 未満では効果が得られにくく、一方、30 質量% を越えると密着性が低下しやすい。なお、本発明において各粒子及び各微粒子の平均粒径とは、次のように測定した。レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置（堀場製作所製 LA-950）にて測定し、粒子径基準を個数として演算した 50% 平均粒子径（ $D_{50}$ ）をいう。このレーザ回折／散乱式粒度分布測定装置による個数基準平均粒径の値は、走査型電子顕微鏡（日立ハイテクノロジーズ製 S-4300SE 及び S-900）により観察した画像において、任意の 50 個の粒子について粒径を実測したときのその平均粒径とほぼ一致する。また上述の扁平粒子の平均直径及び平均厚さや、後述する各扁平微粒子の平均直径及び平均厚さも上記と同様にして測定した値である。

[0067] なお、上記コロイダルシリカの平均粒径を 1 ~ 100 nm の範囲に限定したのは、1 nm 未満ではコロイダルが不安定で凝集し易く、100 nm を越えると粒径が大きく分散液とならないからである。また上記フュームドシリカ粒子、シリカ粒子、マイカ粒子、スメクタイト粒子のサイズを上記範囲に限定したのは、入手可能な粒子サイズであるか、或いは下層の膜の厚さに比べて大きくならないサイズ範囲とするためである。

[0068] 更に補強膜用組成物は、金、白金、パラジウム、ルテニウム、ニッケル、銅、錫、インジウム、亜鉛、鉄、クロム、マンガン及びアルミニウムからなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の金属又はこれらの金属酸化物を含有する微粒子又は扁平微粒子を含むことができる。これらの微粒子の平均粒径は 1 ~ 50000 nm、好ましくは 100 ~ 5000 nm の範囲に設定される。扁平微粒子の平均直径は 1 ~ 50000 nm であることが好ましく、扁平微粒子の平均厚さは 100 ~ 20000 nm であることが好ましい。補強膜用組成物が、金、白金等の微粒子又は扁平微粒子を含むことにより、裏面電極補強膜 17 に更に柔軟性を付与できる。このため、レーザスクライブによ

る分離溝 18 の形成時に、裏面電極補強膜 17 に応力が発生しても、裏面電極補強膜 17 の持つ延性及び展性により上記応力を緩和することができる。ここで、上記金属の微粒子のサイズを上記範囲に限定したのは、得られる微粒子のサイズから限定されているためであり、金属の扁平微粒子のサイズを上記範囲に限定したのは、裏面電極補強膜の厚さを越えないサイズ範囲とするためである。これらの微粒子又は扁平微粒子の添加量は、0.1～30 質量%が好ましく、0.2～20 質量%が特に好ましい。これは、0.1 質量%未満では効果が得られにくく、一方、30 質量%を越えると密着性が低下しやすいためである。また上記金属又は金属酸化物の上記微粒子又は扁平微粒子中における含有量は、70 質量%以上、好ましくは80～100 質量%の範囲に設定される。これは、70 質量%未満では裏面電極補強膜 17 の加工性が低下してしまうからである。

[0069] なお、補強膜用組成物のベース液に上記必要な粒子、微粒子、扁平微粒子などの添加剤を添加して、これらの添加剤をベース液に分散させる方法としては、ディスパー攪拌等の羽攪拌による分散や、遊星攪拌又は3本ロールミル等のせん断分散や、ビーズミル又はペイントシェーカーを含むビーズを用いた分散などが挙げられる。また添加剤をベース液中の溶剤成分に予め上記のような方法にて分散しておいたものを混合する方法を採用しても構わない。更に添加剤自体が既に適当な溶媒により分散された分散液になっている場合は、上記のような方法以外に超音波ホモジナイザーや超音波振動による液混合方法を用いることができる。

[0070] このように調製された補強膜用組成物を用いて裏面電極層 16 上に裏面電極補強膜 17 を形成する方法を説明する。先ず上記補強膜用組成物を湿式塗工法により裏面電極層 16 上に塗布して、裏面電極層 16 上に補強膜用塗布層を形成する。湿式塗工法としては、スプレーコーティング法、ディスペンサコーティング法、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、ダイコーティング法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法又はグラビア印刷法のいずれかを用い

ることが好ましい。しかし、湿式塗工法はこれらに限られるものではなく、あらゆる方法を利用できる。スプレーコーティング法は分散体を圧縮エアにより霧状にして基材に塗布したり、或いは分散体自体を加圧し霧状にして基材に塗布する方法である。また、ディスペンサコーティング法は例えば分散体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分散体を吐出させて基材に塗布する方法である。スピンコーティング法は分散体を回転している基材上に滴下し、この滴下した分散体をその遠心力により基材周縁に拡げる方法である。ナイフコーティング法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分散体を供給して基材を下流側に向って水平移動させる方法である。スリットコーティング法は分散体を狭いスリットから流出させて基材上に塗布する方法である。インクジェットコーティング法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分散体を充填し、基材上にインクジェット印刷する方法である。ダイコーティング法は、ダイ内に供給された分散体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を塗工する方法である。この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。スクリーン印刷法は、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分散体を基材に転移させる方法である。オフセット印刷法は、版に付けた分散体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、インクの撥水性を利用した印刷方法である。グラビア印刷法は、凹部を有するシリンダの表面に転写したインクのうちドクタブレードによりシリンダ表面に付着したインクを除去して凹部内にのみインクを残しこのインクを基材上に転写するパターン印刷する方法や、ベタ印刷などの全面印刷する方法である。これらの湿式塗工法は、上記表面電極層 1 2、透明電極層 1 4、裏面電極層 1 6 及び後述するバリア膜を湿式塗工法により形成するときにも用いることができる。

[0071] 次にこの補強膜用塗布層に紫外線照射するか、又は補強膜用塗布層を 1 2

0～400℃、好ましくは120～200℃に加熱するか、或いは補強膜用塗布層に紫外線照射した後に補強膜用塗布層を120～400℃、好ましくは120～200℃に加熱する。これにより裏面電極層16上に厚さ0.01～2.0μm、好ましくは0.03～1.0μmの裏面電極補強膜17が形成される。即ち、裏面電極補強膜17の厚さは裏面電極層16の厚さの0.2～1倍、好ましくは0.2～0.8倍に形成される。なお、補強膜用塗布層の加熱温度は、120℃未満では溶剤等の残分が裏面電極補強膜内の硬化を妨げて硬化が不十分となり、400℃を越えると低温プロセスという生産上のメリットを生かせない。また、非晶質シリコン、微結晶シリコン、或いはこれらを用いたハイブリッド型（多接合型）シリコン太陽電池モジュールにおける光電変換の光波長域に影響を及ぼしてしまう。更に裏面電極補強膜17の厚さを裏面電極層16の厚さの0.2～1倍と薄く形成しても、裏面電極補強膜17が湿式塗工法と紫外線照射や加熱により硬く緻密な膜となる。このため、この裏面電極補強膜17は裏面電極層16の電磁気的特性及び耐腐食性を保つことができる。更に、レーザスクライブにより各層及び膜を貫いて分離溝18を形成しても、分離溝18の形成後の各層及び膜に剥がれや欠けが発生するのを防止できる。なお、高圧水銀ランプやメタルハライドランプを用いて100mJ/cm<sup>2</sup>以上の積算光量条件で1～20パス程度の回数の紫外線を照射させることが好ましい。

[0072] 上記裏面電極補強膜17の形成後、表面電極層12上に形成された光電変換ユニット13、透明導電膜14、裏面電極層16及び裏面電極補強膜17は、レーザスクライブにより短柵状にパターニングされる。即ち、分離溝18を形成して分離加工される。この分離溝18は、例えばレーザビーム分離溝加工装置が用いられ、大気中で所定のエネルギー密度を有するレーザビームを基板側から照射することにより上記補強膜17の表面から表面電極層12上へ延びて設けられる。

[0073] これにより、光起電力素子15は基板11上に表面電極層12を介し隙間（分離溝18）をあけて複数配設され、これらの光起電力素子15は電氣的

に直列に接続される。そして上記隙間（分離溝 18）には後述する充填剤層 19 が配置される。ここで、隣り合う光起電力素子 15, 15 の裏面電極層 16, 16 は分離溝 18 により互いに電氣的に分離されており、隣り合う光起電力素子 15, 15 の光電変換ユニット 13, 13 も分離溝 18 により互いに分離されている。隣り合う光起電力素子 15, 15 のうち一方の光起電力素子 15 の裏面電極層 16 は、光電変換ユニット 13 が分離溝 23 に配置された透明導電膜 14 を介して、他方の光起電力素子 15 の表面電極層 16 に電氣的に接続される。このように隣り合う光起電力素子 15, 15 を電氣的に直列に接続することにより、電流は一方向に流れるようになっている。

[0074] 裏面電極補強膜 17 上には、充填剤層 19 を介して裏面フィルム 21 が積層される。裏面フィルム 21 は、PET、PEN、ETFE、PVDF、PCTFE、PVF、PC 等の樹脂フィルムにより構成される。なお、裏面フィルム 21 は、樹脂フィルムなどにより金属箔を挟んだ構造や、SUS 鋼板又はガルバリウム鋼板などの金属板でもよい。更に裏面フィルム 21 は外部からの水分の浸入をできるだけ防止する機能を有する。一方、充填剤層 19 は、EVA、EEA、PVB、シリコン、ウレタン、アクリル、エポキシ等の樹脂により構成される。また充填剤層 19 は裏面フィルム 21 と裏面電極補強膜 17 との接着剤及び緩衝剤としての機能を有する。

[0075] 以上、本発明の第 1 の実施の形態における太陽電池モジュールの製造方法では、硬く緻密でありかつ裏面電極層に対する密着性が高い裏面電極補強膜を湿式塗工法により、比較的短時間で容易に得ることができる。この結果、裏面電極補強膜は裏面電極層の電磁氣的特性及び耐腐食性を保つことができる。また、光電変換ユニットから透明導電膜及び裏面電極層を貫いて裏面電極補強膜まで達する分離溝をレーザスクライブにより形成しても、この分離溝の形成後の各層及び膜に剥がれや欠けが発生するのを防止できる。従って、真空設備などの高額で制御項目の多い複雑な製造設備を用いることなく、簡便な方法で裏面電極補強膜を形成することができる。このため、ランニングコストも少なく済み、また太陽電池のモジュールを大型化してもこのモ

ジュールを比較的容易に製造することができる。

[0076] <第2の実施の形態>

本発明の第2の実施の形態を図4～図6に基づいて説明する。図4～図6において、図1～図3と同一符号は同一構成要素を示す。図4及び図5に示すように、薄膜シリコン太陽電池モジュール10は、絶縁性表面を有する基板11と、この基板11上に積層された光起電力素子15とを備える。光起電力素子15は、基板11上に、表面電極層12、光電変換ユニット13、透明導電膜14及び裏面電極層16の順に積層して形成される。そして、この光起電力素子15上に積層された補強膜用組成物を湿式塗工法により塗布して得られた層に紫外線照射するか又は加熱するか或いは紫外線照射した後に加熱して形成された裏面電極補強膜17とを備え、そして、この補強膜17上にバリア膜用組成物を湿式塗工法により塗布して得られた層に紫外線照射するか又は加熱するか或いは紫外線照射した後に加熱して形成されたバリア膜24を設けた構造を持つ。この実施の形態では、基板11の光入射側と反対の裏面側に、光起電力素子15と裏面電極補強膜17とバリア膜24とがこの順に配置される。なお、この第2の実施の形態では、基板11、表面電極層12、光電変換ユニット13、透明導電膜14、裏面電極層16及び裏面電極補強膜17については、上記第1の実施の形態と同様の構成であるので省略する。

[0077] 上記裏面電極補強膜17の形成後、表面電極層12上に形成された光電変換ユニット13、透明導電膜14、裏面電極層16及び裏面電極補強膜17は、レーザスクライブにより短柵状にパターニングされ、分離溝18を形成して分離加工されることにより、光起電力素子15は基板11上に表面電極層12を介し隙間（分離溝18）をあけて複数配設され、これらの光起電力素子15は電氣的に直列に接続される。そして上記隙間（分離溝18）には後述するバリア膜24が配置される。ここで、隣り合う光起電力素子15、15の裏面電極層16、16は分離溝18により互いに電氣的に分離されており、隣り合う光起電力素子15、15の光電変換ユニット13、13も分

分離溝 18 により互いに分離されている。隣り合う光起電力素子 15, 15 のうち一方の光起電力素子 15 の裏面電極層 16 は、光電変換ユニット 13 が分離溝 23 に配置された透明導電膜 14 を介して、他方の光起電力素子 15 の表面電極層 16 に電氣的に接続される。このように隣り合う光起電力素子 15, 15 を電氣的に直列に接続することにより、電流は一方向に流れるようになっている。

[0078] バリア膜 24 の形成は、先ず、補強膜 17 上にバリア膜用組成物を湿式塗工法により塗布することにより行われる。このとき、レーザスクライブにより形成された分離溝 18 を埋めるようにバリア膜用組成物を塗布する。次いで、得られた層に紫外線照射するか又は加熱するか或いは紫外線照射した後に加熱してバリア膜 24 を形成する。

[0079] バリア膜 24 の形成に用いるバリア膜用組成物は紫外線照射するか又は加熱するか或いは紫外線照射した後に加熱することにより硬化するポリマー型バインダの有機系又は無機系ベース材料或いはノンポリマー型バインダの無機系ベース材料のいずれか一方又は双方を含む組成物である。これらポリマー型バインダ、ノンポリマー型バインダが、紫外線照射するか又は加熱するか或いは紫外線照射した後に加熱することにより硬化することで、耐候性、耐水性、耐湿性、耐熱性等を示す緻密なバリア膜 24 が形成され得る。

[0080] ポリマー型バインダの有機系又は無機系ベース材料或いはノンポリマー型バインダの無機系ベース材料は、前述した補強膜用組成物で例示した材料を用いることができる。

[0081] バリア膜用組成物には、使用する他の成分に応じてカップリング剤を加えるのが好ましい。それは、下層である補強膜との密着性の向上のためである。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。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は、上記透明導電膜用組成物に添加した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を用いることができる。

- [0082] また、バリア膜用組成物は、コロイダルシリカ、フュームドシリカ粒子、シリカ粒子、マイカ粒子及びスメクタイト粒子からなる群より選ばれた１種又は２種以上の金属酸化物微粒子又は扁平粒子を含むことが好ましい。これらの金属酸化物微粒子又は扁平粒子をバリア膜用組成物に添加することで、水分の浸入を防止する邪魔板効果が得られるため、特に、有機系ベース材料のバインダを用いる場合において、耐水性、防水性を向上させるのに効果的である。上記コロイダルシリカ、フュームドシリカ粒子、シリカ粒子、マイカ粒子及びスメクタイト粒子は、前述した補強膜用組成物で例示した粒子を用いることができる。
- [0083] また、バリア膜用組成物は、金、白金、パラジウム、ルテニウム、ニッケル、銅、錫、インジウム、亜鉛、鉄、クロム、マンガン及びアルミニウムからなる群より選ばれた１種又は２種以上の金属又はこれらの金属酸化物を含有する微粒子又は扁平微粒子を含むことが好ましい。これらの微粒子又は扁平微粒子を添加することにより、金属酸化物微粒子又は扁平粒子と同様、水分の浸入を防止する邪魔板効果が得られる。これらの微粒子のサイズ及び添加量は、前述した補強膜用組成物で記載した微粒子のサイズ及び添加量と同様とすることができる。
- [0084] なお、バリア膜用組成物のベース液に上記必要な粒子、微粒子、扁平微粒子などの添加剤を添加して、これらの添加剤をベース液に分散させる方法は、前述した補強膜用組成物で記載した方法と同様の方法を用いることができる。
- [0085] バリア膜２４はポリマー型バインダの無機系ベース材料又はノンポリマー型バインダの無機系ベース材料を含有するバリア膜用組成物を用いた１又は２以上の無機系バリア膜と、ポリマー型の有機系ベース材料を含有するバリア膜用組成物を用いた１又は２以上の有機系バリア膜を交互に重ねて形成されるのが好ましい。更に、無機系バリア膜と有機系バリア膜とを交互に重ねて、３～５層の複数の積層を形成されるのが特に好ましい。これにより、バリア膜２４を、異なる性質の複数の積層により形成することができる。無機

系ベース材料を含有するバリア膜用組成物により形成された無機系バリア膜は、耐湿性及び耐熱性が高く、硬質膜を得るという点においては優れた効果が期待できるが、膜中に欠陥となる空孔が発生する不具合が起こりやすい。一方、有機系ベース材料を含有するバリア膜用組成物により形成された有機系バリア膜は、耐水性及び耐衝撃性において優れるが、水蒸気透過性が高いため耐湿性の面で劣る。そのため、バリア膜 24 を、異なる性質の複数の積層により形成することで互いの欠点を補い、緻密で耐水性、耐湿性、耐候性、耐衝撃性、耐熱性等の諸特性に優れたバリア膜 24 として機能する効果が得られる。6 層以上になると、特性上の不具合はないが、材料が無駄になり、工程数も増えるため製造コストが高くなるため好ましくない。

[0086] このようにバリア膜用組成物を塗布して得られた単一又は複数の層に、紫外線照射するか又は  $120 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは  $120 \sim 200^{\circ}\text{C}$  に加熱するか或いは紫外線照射した後に  $120 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは  $120 \sim 200^{\circ}\text{C}$  に加熱して形成される。加熱温度が  $120^{\circ}\text{C}$  未満では、溶剤等の残分が裏面電極補強膜内の硬化を妨げて硬化が不十分となり、 $400^{\circ}\text{C}$  を越えると低温プロセスという生産上のメリットを生かせない。即ち、製造コストが増大し生産性が低下してしまい、特に非晶質シリコン、微結晶シリコン、或いはこれらを用いたハイブリッド型（多接合型）シリコン太陽電池モジュールにおける光電変換の光波長域に影響を及ぼしてしまうからである。また、形成されるバリア膜 24 の厚さは  $0.2 \sim 20 \mu\text{m}$  の範囲内とするのが好ましい。バリア膜 24 の厚さが  $0.2 \mu\text{m}$  未満では欠陥が発生した場合等に十分な耐候性、耐水性、耐湿性等を保持しにくく、 $20 \mu\text{m}$  を越えると特に不具合はないが材料が無駄になる。このうち、バリア膜 24 の厚さは  $0.2 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$  の範囲内とするのが特に好ましい。

[0087] 以上、本発明の第 2 の実施の形態における太陽電池モジュールの製造方法では、バリア膜を湿式塗工法により形成するため、異なる性質を持つ材料を意図的に重ねて得られる積層膜とすることができる。これにより、耐候性、耐水性、耐湿性等の諸特性に優れた信頼性を有する太陽電池を製造すること

ができる。また、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し、湿式塗工法を使用することで、より安価に太陽電池を製造することができる。更に、本発明の第2の実施の形態の方法により得られる太陽電池モジュールは、湿式塗工法により形成されたバリア膜を有することで、湿度環境下でも発電効率の低下が少なく、長期間、安定した性能を発揮する。

[0088] <第3の実施の形態>

本発明の第3の実施の形態を図7～図9に基づいて説明する。図7～図9において、図1～図3と同一符号は同一構成要素を示す。図7及び図8に示すように、薄膜シリコン太陽電池モジュール10は、絶縁性表面を有する基板11と、この基板11上に積層された光起電力素子15とを備える。光起電力素子15は、基板11上に、表面電極層12、光電変換ユニット13、透明導電膜14及び裏面電極層16の順に積層して形成される。そして、この光起電力素子15の裏面電極層16上にバリア膜用組成物を湿式塗工法により塗布して得られた層に紫外線照射するか又は加熱するか或いは紫外線照射した後に加熱して形成されたバリア膜24を設けた構造を持つ。この実施の形態では、基板11の光入射側と反対の裏面側に、光起電力素子15とバリア膜24とがこの順に配置される。なお、この第3の実施の形態では、基板11、表面電極層12、光電変換ユニット13、透明導電膜14及び裏面電極層16については、上記第1の実施の形態と同様の構成であり、バリア膜24については、上記第2の実施の形態と同様の構成であるので省略する。また、図4及び図5に示すように、この光起電力素子15上に積層された裏面電極補強膜17とを備え、そして、この補強膜17上にバリア膜用組成物を湿式塗工法により塗布して得られた層に紫外線照射するか又は加熱するか或いは紫外線照射した後に加熱して形成されたバリア膜24を設けた構造としてもよい。この場合の裏面電極補強膜17は、上記第2の実施の形態における湿式塗工法以外の、例えば、スパッタ法等によって形成される。減圧雰囲気中で約150℃の温度で形成された防食効果の高いTi含有のスパッタ膜が好適である。スパッタ法による場合の裏面電極補強膜17の厚さは0.

0.1 ~ 2.0  $\mu\text{m}$ の範囲内で形成するのが好ましい。この実施の形態では、基板 11 の光入射側と反対の裏面側に、光起電力素子 15 と裏面電極補強膜 17 とバリア膜 24 とがこの順に配置される。

[0089] 以上、本発明の第 3 の実施の形態における太陽電池モジュールの製造方法では、バリア膜を湿式塗工法により形成するため、異なる性質を持つ材料を意図的に重ねて得られる積層膜とすることができる。これにより、耐候性、耐水性、耐湿性等の諸特性に優れた信頼性を有する太陽電池を製造することができる。また、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し、湿式塗工法を使用することで、より安価に太陽電池を製造することができる。更に、本発明の第 3 の実施の形態の方法により得られる太陽電池モジュールは、湿式塗工法により形成されたバリア膜を有することで、湿度環境下でも発電効率の低下が少なく、長期間、安定した性能を発揮する。

## 実施例

[0090] 次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

先ず、以下の実施例 58 ~ 80 及び実施例 104 ~ 126 で形成する裏面電極層を構成する電極用組成物及びこの組成物を用いた裏面電極層の形成方法を表した、裏面電極層 No. 1 ~ No. 17 を次の表 1 に示す。

[0091]

[表1]

| 裏面電極層  | 電極用組成物               |                        |                                      | 塗布方法    | 熱処理条件 |        |
|--------|----------------------|------------------------|--------------------------------------|---------|-------|--------|
|        | 金属ナノ粒子               | 添加物 1                  | 添加物 2                                |         | 温度    | 時間、雰囲気 |
| No. 1  | Ag:94質量%             | PVP:5質量%               | 酢酸Ni:1質量%                            | スピン     | 200℃  | 20分、大気 |
| No. 2  | Ag:96質量%             | PVP:3質量%               | 酢酸Cu:1質量%                            | スピン     | 200℃  | 20分、大気 |
| No. 3  | Ag:94質量%、Ru:2質量%     | ヒドロキシプロピルメチルセルコース:3質量% | 酢酸Sn:1質量%                            | スピン     | 200℃  | 20分、大気 |
| No. 4  | Ag:92質量%、Cu:4質量%     | PVP:3質量%               | 酢酸Sn:1質量%                            | ディスペンサー | 130℃  | 20分、大気 |
| No. 5  | Ag:95.8質量%、Fe:0.2質量% | PVP:3質量%               | 酢酸Zn:1質量%                            | オフセット   | 320℃  | 20分、大気 |
| No. 6  | Ag:95質量%             | PVP:4質量%               | TiO <sub>2</sub> :1質量%               | スピン     | 150℃  | 20分、大気 |
| No. 7  | Ag:95質量%             | PVP:4質量%               | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :1質量% | スピン     | 150℃  | 20分、大気 |
| No. 8  | Ag:95質量%             | PVP:4質量%               | MnO <sub>2</sub> :1質量%               | スピン     | 150℃  | 20分、大気 |
| No. 9  | Ag:95質量%             | PVP:4質量%               | Ag <sub>2</sub> O:1質量%               | スピン     | 150℃  | 20分、大気 |
| No. 10 | Ag:95質量%             | PVP:4質量%               | MnO <sub>2</sub> :1質量%               | スピン     | 150℃  | 20分、大気 |
| No. 11 | Ag:95質量%             | PVP:4質量%               | SnO <sub>2</sub> :1質量%               | スピン     | 150℃  | 20分、大気 |
| No. 12 | Ag:95質量%             | PVP:4質量%               | メチルシリケート:1質量%                        | スピン     | 150℃  | 20分、大気 |
| No. 13 | Ag:95質量%             | PVP:4質量%               | チタニウムイソプロポキシド:1質量%                   | スピン     | 150℃  | 20分、大気 |
| No. 14 | Ag:95.9質量%           | PVP:4質量%               | ギ酸Mn:1質量%                            | スピン     | 150℃  | 20分、大気 |
| No. 15 | Ag:95.9質量%           | PVP:4質量%               | ギ酸Co:0.01質量%                         | スピン     | 200℃  | 20分、大気 |
| No. 16 | Ag:95質量%             | 酢酸Cu:5質量%              | —                                    | スピン     | 150℃  | 20分、大気 |
| No. 17 | Ag:95質量%             | 酢酸Sn:5質量%              | ---                                  | ダイ      | 150℃  | 20分、大気 |

[0092] 次いで、裏面電極補強膜の形成に使用する補強膜用組成物並びにバリア膜の形成に使用するバリア膜用組成物の成分である分類1～12のベース液を以下の通りそれぞれ調製した。

[0093] <分類1のベース液>

先ず1, 6-ヘキサンジオールジアクリレートとトリメチロールプロパントリアクリレートとを質量比1:1の割合で混合してモノマーを調製した。この混合モノマーと溶剤MIBK（メチルイソブチルケトン）とを質量比3:7の割合で混合した。次にこのアクリル系混合モノマーに光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（ベンゾイルフェニルケトン）をアクリル系混合モノマー100質量%に対して5質量%分を添加し、均一になるまで攪拌し

た。なお、均一にならなかった場合には40℃程度まで加温して攪拌した。  
このベース液は紫外線（UV）の照射により硬化する。

[0094] <分類2のベース液>

先ずネオペンチルグリコールジアクリレートとテトラメチロールメタンテトラアクリレートとを質量比1：1の割合で混合モノマーを調製した。この混合モノマーと溶剤PGME（1-メトキシ-2-プロパノール）とを質量比1：1の割合で混合した。次にこのアクリル系混合モノマーに光重合開始剤として2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンをアクリル系混合モノマー100質量%に対して4質量%分を添加し、均一になるまで攪拌した。なお、均一にならなかった場合には40℃程度まで加温して攪拌した。このベース液は紫外線（UV）の照射により硬化する。

[0095] <分類3のベース液>

先ず1, 6-ヘキサンジオールジアクリレートとジトリメチロールプロパントテトラアクリレートとを質量比4：6で混合モノマーを調製した。この混合モノマーと溶剤PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）とを質量比4：6の割合で混合した。次にこのアクリル系混合モノマーに光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（BPO）をアクリル系混合モノマー100質量%に対して5質量%分を添加し、均一になるまで攪拌した。なお、均一にならなかった場合には40℃程度まで加温して攪拌した。このベース液は紫外線（UV）の照射により硬化する。

[0096] <分類4のベース液>

先ず溶剤BCA（ブチルカルビトールアセテート）とビフェニル型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン社製：YX4000）とを質量比7：3の割合で混合した。ここで、均一にならなかった場合には40℃程度まで加温して攪拌した。次にこの混合物に熱硬化剤として2-エチル-4-メチルイミダゾールを適量加えた。なお、このベース液は加熱により硬化する。

[0097] <分類5のベース液>

先ず溶剤ECA（エチルカルビトールアセテート）とクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（DIC社製：EPICLON-665-EXPS）とを質量比8：2の割合で混合した。ここで、均一にならなかった場合には40℃程度まで加温して攪拌した。次にこの混合物に熱硬化剤としてフッ化ホウ素・モノエタノールアミンを適量加えた。なお、このベース液は加熱により硬化する。

[0098] <分類6のベース液>

先ず溶剤BC（ブチルカルビトール）とビフェニル型エポキシ樹脂（日本化薬社製：NC3000）を質量比8：2の割合で混合した。ここで、均一にならなかった場合には40℃程度まで加温して攪拌した。次にこの混合物に対して熱硬化剤としてDICY（ジシアンジアミド）を適量加えた。なお、このベース液は加熱により硬化する。

[0099] <分類7のベース液>

先ず溶剤IPA（イソプロピルアルコール）と水とを質量比1：1の割合で混合して溶媒を調製した。次にこの混合溶媒94質量%に、水溶性セルロース誘導体であるヒドロキシプロピルセルロース1質量%と、ゼラチン5質量%と添加した後に、30℃に加温して混合した。なお、このベース液は加熱により硬化する。

[0100] <分類8のベース液>

先ず導電性酸化物微粒子として平均粒径0.025 $\mu$ mのATO（酸化アンチモン－酸化錫系複合酸化物）粒子（添加剤2）を6質量%と、カップリング剤としてジアルキルパイロホスファイト基を有するチタンカップリング剤（添加剤1）を9質量%と、分散媒としてエタノール及びブタノールの混合液（質量比98：2）を85質量%とを混合し、室温にて800rpmの回転速度で1時間攪拌した。次にこの混合物60gを100ccのガラス瓶中に入れ、直径0.3mmのジルコニアビーズ（昭和シェル石油社製：ミクロハイカ）100gを用いてペイントシェーカーで6時間分散することにより、ATO粒子の分散液を調製した。なお、ジアルキルパイロホスファイト

基を有するチタンカップリング剤（添加剤１）は上記実施の形態に挙げた式（３）で表される。また、バインダとして $\text{SiO}_2$ 結合剤１０質量％と、分散媒として上記エタノール及びブタノールの混合液（質量比９８：２）９０質量％とを混合して $\text{SiO}_2$ 結合剤の分散液を調整した。なお、上記 $\text{SiO}_2$ 結合剤は次のようにして製造した。まず攪拌しながら１．０ｇの $12\text{N-HCl}$ を２５ｇの純水に溶解した。次に５００ｍｌのガラス製４つ口フラスコにテトラエトキシシラン１４０ｇとエチルアルコール２４０ｇとを入れ、上記 $\text{HCl}$ 水溶液を一度に加えた後に、 $80^\circ\text{C}$ に６時間保持して反応させて、 $\text{SiO}_2$ 結合剤を製造した。そして $\text{ATO}$ 粒子の分散液と $\text{SiO}_2$ 結合剤の分散液とを混合してベース液を得た。このベース液は加熱により硬化する。

[0101] <分類９のベース液>

まず導電性酸化物微粒子として平均粒径 $0.025\mu\text{m}$ の $\text{ITO}$ （酸化インジウム－酸化錫系複合酸化物）粒子（添加剤２）を８質量％と、カップリング剤としてジアルキルパイロホスファイト基を有するチタンカップリング剤（添加剤１）を２質量％と、分散媒としてエタノール及びブタノールの混合液（質量比９８：２）を９０質量％とを混合し、室温にて $800\text{rpm}$ の回転速度で１時間攪拌した。次にこの混合物６０ｇを１００ｃｃのガラス瓶中に入れ、直径 $0.3\text{mm}$ のジルコニアビーズ（昭和シェル石油社製：ミクロハイカ）１００ｇを用いてペイントシェーカーで６時間分散した。これにより、 $\text{ITO}$ （酸化インジウム－酸化錫系複合酸化物）粒子の分散液を調製した。ここで、ジアルキルパイロホスファイト基を有するチタンカップリング剤（添加剤１）は上記実施の形態に挙げた式（２）で表される。また、 $\text{SiO}_2$ 結合剤の分散液を分類８の $\text{SiO}_2$ 結合剤の分散液と同様にして調製した。そして $\text{ITO}$ 粒子の分散液と $\text{SiO}_2$ 結合剤の分散液とを混合してベース液を得た。このベース液は加熱により硬化する。

[0102] <分類１０のベース液>

まず導電性酸化物微粒子として平均粒径 $0.025\mu\text{m}$ の $\text{AZO}$ （酸化アルミニウム－酸化亜鉛系複合酸化物）粒子（添加剤２）を１０質量％と、カ

カップリング剤としてジアルキルパイロホスファイト基を有するチタンカップリング剤（添加剤１）を１．６質量％と、分散媒としてメタノール及びエタノールの混合液（質量比４：１）を９０質量％とを混合し、室温にて８００rpmの回転速度で１時間攪拌した。次にこの混合物６０gを１００ccのガラス瓶中に入れ、直径０．３mmのジルコニアビーズ（昭和シェル石油社製：ミクロハイカ）１００gを用いてペイントシェーカーで６時間分散することにより、AZO粒子の分散液を調製した。ここで、ジアルキルパイロホスファイト基を有するチタンカップリング剤（添加剤１）は上記実施の形態に挙げた式（４）で表される。また、SiO<sub>2</sub>結合剤の分散液を分類８のSiO<sub>2</sub>結合剤の分散液と同様にして調製した。そしてAZO粒子の分散液とSiO<sub>2</sub>結合剤の分散液とを混合してベース液を得た。このベース液は加熱により硬化する。

[0103] <分類１１のベース液>

まず溶剤IPA（イソプロピルアルコール）とメタノールとを質量比４：１の割合で混合して溶媒を調製した。次いで、分類８と同様にして調製したSiO<sub>2</sub>結合剤を１０質量％の割合で、上記調製した溶媒に混合してベース液を得た。このベース液は加熱により硬化する。

[0104] <分類１２のベース液>

まず１，６－ヘキサンジオールジアクリレートとトリメチロールプロパントリアクリレートとを質量比１：１の割合で混合してモノマーを調製した。次に、ペルヒドロポリシラザン１０質量％をキシレン９０質量％とを混合し、ペルヒドロポリシラザン系混合液を調製した。次いで、上記調製した混合モノマーとペルヒドロポリシラザン系混合液とを質量比３：９７の割合で混合してベース液を得た。このベース液は加熱により硬化する。

[0105] 次に、以下の実施例３５～８０で形成する裏面電極補強膜を構成する補強膜用組成物及びその組成物を用いた裏面電極補強膜の形成方法を表した、補強膜No．１～No．１７を次の表２に示す。

[0106] <補強膜No．１>

先ずIPA（イソプロピルアルコール）85質量%に平均粒径20nm程度のコロイダルシリカを15質量%混合して添加剤1となるコロイダルシリカ分散液を調製した。次いで分類1のアクリル系ベース液と上記コロイダルシリカ分散液とを混合し、攪拌羽根付きディスパーで500rpm程度の回転速度で5分間攪拌して補強膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をスプレーコーティング装置により、基板上に表面電極層、光電変換ユニット、透明導電膜及び裏面電極層（銀電極層）がこの順に積層された積層体の裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が500nmになるように補強膜用塗布層を形成した。更に真空乾燥により補強膜用塗布層から溶媒を脱離させた後に、紫外線照射装置により補強膜用塗布層に紫外線（UV）を照射して補強膜用塗布層をUV光硬化させ、裏面電極補強膜を得た。

[0107] <補強膜No. 2>

先ず分類1のアクリル系ベース液85質量%と、添加剤1として平均直径5 $\mu$ mかつ平均厚さ20nm程度のマイカ粒子（コープケミカル社製：ミクロマイカ）15質量%とを混合し、回転子により室温にて300rpm程度の回転速度で1時間攪拌して混合物を全体になじませた。次いで5000rpm程度まで高速回転可能なディスパー羽根を用いて上記混合物を攪拌し、マイカ粒子をベース液中に分散させて補強膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をスプレーコーティング装置により、基板上に表面電極層、光電変換ユニット、透明導電膜及び裏面電極層（銀電極層）がこの順に積層された積層体の裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が200nmになるように補強膜用塗布層を形成した。更に真空乾燥により補強膜用塗布層から溶媒を脱離させた後に、紫外線照射装置により補強膜用塗布層に紫外線（UV）を照射して補強膜用塗布層をUV光硬化させ、裏面電極補強膜を得た。

[0108] <補強膜No. 3>

先ず分類2のアクリル系ベース液95質量%と、添加剤1として平均直径

35  $\mu\text{m}$  かつ平均厚さ 100 nm 程度の扁平な Al 粒子（東洋アルミニウム社製：アルペースト）5 質量%とを混合し、回転子により室温にて 300 rpm 程度の回転速度で 1 時間攪拌して混合物を全体になじませた。次いで 2000 rpm 程度まで高速回転可能なディスパー羽根を用いて上記混合物を攪拌し、Al 粒子をベース液中に分散させて補強膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をスピンコーティング装置により、基板上に表面電極層、光電変換ユニット、透明導電膜及び裏面電極層（銀電極層）がこの順に積層された積層体の裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が 400 nm になるように補強膜用塗布層を形成した。更に真空乾燥により補強膜用塗布層から溶媒を脱離させた後に、紫外線照射装置により補強膜用塗布層に紫外線（UV）を照射して補強膜用塗布層を UV 光硬化させ、裏面電極補強膜を得た。

[0109] <補強膜 No. 4>

先ず分類 2 のアクリル系ベース液 90 質量%と、添加剤 1 として平均粒径 20 nm 程度のシリカ粒子（扶桑化学工業社製：シリカ）10 質量%とを混合し、回転子により室温にて 300 rpm 程度の回転速度で 1 時間攪拌して混合物を全体になじませた。次いで 5000 rpm 程度まで高速回転可能なディスパー羽根を用いて上記混合物を攪拌し、シリカ粒子をベース液中に分散させて補強膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をスピンコーティング装置により、基板上に表面電極層、光電変換ユニット、透明導電膜及び裏面電極層（銀電極層）がこの順に積層された積層体の裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が 300 nm になるように補強膜用塗布層を形成した。更に真空乾燥により補強膜用塗布層から溶媒を脱離させた後に、紫外線照射装置により補強膜用塗布層に紫外線（UV）を照射して補強膜用塗布層を UV 光硬化させ、裏面電極補強膜を得た。

[0110] <補強膜 No. 5>

先ず分類 3 のアクリル系ベース液 95 質量%と、添加剤 1 として平均直径

140nmかつ平均厚さ50nm程度の扁平なスメクタイト粒子（コープケミカル社製：合成スメクタイト）5質量%とを混合し、回転子により室温にて300rpm程度の回転速度で1時間攪拌して混合物を全体になじませた。次いで5000rpm程度まで高速回転可能なディスパー羽根を用いて上記混合物を攪拌し、スメクタイト粒子をベース液中に分散させて補強膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をスピンコーティング装置により、基板上に表面電極層、光電変換ユニット、透明導電膜及び裏面電極層（銀電極層）がこの順に積層された積層体の裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が150nmになるように補強膜用塗布層を形成した。更に真空乾燥により補強膜用塗布層から溶媒を脱離させた後に、紫外線照射装置により補強膜用塗布層に紫外線（UV）を照射して補強膜用塗布層をUV光硬化させ、裏面電極補強膜を得た。

[0111] <補強膜No. 6>

先ず分類4のエポキシ系ベース液93質量%と、添加剤1として平均直径27 $\mu$ mかつ平均厚さ100nm程度の扁平なAl粒子（東洋アルミニウム社製：アルペースト）7質量%とを混合し、回転子により室温にて300rpm程度の回転速度で1時間攪拌して混合物を全体になじませた。次いで2000rpmまで高速回転可能なディスパー羽根を用いて上記混合物を攪拌し、Al粒子をベース液中に分散させて補強膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をスプレーコーティング装置により、基板上に表面電極層、光電変換ユニット、透明導電膜及び裏面電極層（銀電極層）がこの順に積層された積層体の裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が400nmになるように補強膜用塗布層を形成した。更に室温で20分以上乾燥した後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で150℃に20分間保持して補強膜用塗布層を熱硬化させ、裏面電極補強膜を得た。

[0112] <補強膜No. 7>

先ず分類4のエポキシ系ベース液80質量%と、添加剤1として平均直径

1  $\mu\text{m}$  かつ平均厚さ 20 nm 程度のマイカ粒子（コープケミカル社製：ミクロマイカ）20 質量%とを混合し、回転子により室温にて 300 rpm 程度の回転速度で 1 時間攪拌して混合物を全体になじませた。次いで 5000 rpm 程度まで高速回転可能なディスパー羽根を用いて上記混合物を攪拌し、マイカ粒子をベース液中に分散させて補強膜用組成物である塗液を調製した。このとき塗液が 70°C 以上にならないように注意して羽根形状と回転速度を調整した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をスピンコーティング装置により、基板上に表面電極層、光電変換ユニット、透明導電膜及び裏面電極層（銀電極層）がこの順に積層された積層体の裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が 200 nm になるように補強膜用塗布層を形成した。更に室温で 20 分以上乾燥した後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で 200°C に 20 分間保持して補強膜用塗布層を熱硬化させ、裏面電極補強膜を得た。

[0113] <補強膜 No. 8>

先ず分類 5 のエポキシ系ベース液 97 質量%と、添加剤 1 としてフュームドシリカ分散液（日本アエロジル社製：アエロジル）3 質量%とを混合し、超音波振動器により室温で 10 分間分散混合して混合物を全体になじませ、補強膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をダイコーティング装置により、基板上に表面電極層、光電変換ユニット、透明導電膜及び裏面電極層（銀電極層）がこの順に積層された積層体の裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が 150 nm になるように補強膜用塗布層を形成した。更に室温で 20 分以上乾燥した後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で 180°C に 30 分間保持して補強膜用塗布層を熱硬化させ、裏面電極補強膜を得た。なお、上記フュームドシリカ分散液は次のように調製した。先ずフュームドシリカ粒子 10 質量%と、IPA（イソプロピルアルコール）及びエタノールの混合溶媒（質量比 2 : 1）90 質量%とを混合した後に、室温にて 800 rpm の回転速度で 1 時間攪拌して混合物を調製した。次にこの混合物 60 g を 100 cc のガラス瓶中に入れ、

直径0.3mmのジルコニアビーズ（昭和シェル石油社製：ミクロハイカ）100gを用いてペイントシェーカーで6時間分散することにより、導電性酸化物微粒子であるフュームドシリカ粒子の分散液を調製した。

[0114] <補強膜No. 9>

先ず分類6のエポキシ系ベース液95質量%と、添加剤1として平均直径180nmかつ平均厚さ30nm程度の扁平なスメクタイト粒子（コープケミカル社製：合成スメクタイト）5質量%とを混合し、回転子により室温にて300rpm程度の回転速度で1時間攪拌して混合物を全体になじませた。次いで2000rpm程度まで高速回転可能なディスパー羽根を用いて攪拌し、スメクタイト粒子をベース液中に分散させて補強膜用組成物である塗液を調製した。このとき塗液が70℃以上にならないように注意して羽根形状と回転数を調整した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をスリットコーティング装置により、基板上に表面電極層、光電変換ユニット、透明導電膜及び裏面電極層（銀電極層）がこの順に積層された積層体の裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が400nmになるように補強膜用塗布層を形成した。更に室温で20分以上乾燥した後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で200℃に20分間保持して補強膜用塗布層を熱硬化させ、裏面電極補強膜を得た。

[0115] <補強膜No. 10>

先ず分類6のエポキシ系ベース液87質量%と、添加剤1としてコロイダルシリカ分散液13質量%とを混合し、遊星攪拌装置により室温で10分間混合して混合物を全体になじませ、補強膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をスクリーン印刷装置により、基板上に表面電極層、光電変換ユニット、透明導電膜及び裏面電極層（銀電極層）がこの順に積層された積層体の裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が900nmになるように補強膜用塗布層を形成した。更に室温で20分以上乾燥した後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で200℃に30分間保持して補強膜用塗布層を熱硬化させ、裏面電極補強膜を得た。なお、

上記コロイダルシリカ分散液は補強膜 No. 8 のフュームドシリカ分散液と同様にして調製した。

[0116] <補強膜 No. 11>

先ず分類7のセルロース系ベース液90質量%と、添加剤1として平均粒径30nm程度のシリカ粒子（扶桑化学工業社製：シリカ）10質量%とを混合し、回転子により室温にて300rpm程度の回転速度で1時間攪拌して混合物を全体になじませた。次いで5000rpm程度まで高速回転可能なディスパー羽根を用いて上記混合物を攪拌し、シリカ粒子をベース液中に分散させて補強膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をスピンコーティング装置により、基板上に表面電極層、光電変換ユニット、透明導電膜及び裏面電極層（銀電極層）がこの順に積層された積層体の裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が400nmになるように補強膜用塗布層を形成した。更に室温で20分以上乾燥した後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で180℃に20分間保持して補強膜用塗布層を熱硬化させ、裏面電極補強膜を得た。

[0117] <補強膜 No. 12>

先ずIPA（イソプロピルアルコール）85質量%に平均粒径20nm程度のコロイダルシリカを15質量%混合して添加剤3となるコロイダルシリカ分散液（日産化学社製：スノーテックス20）を調製した。次いで分類8のSiO<sub>2</sub>結合剤系ベース液75質量%と上記コロイダルシリカ分散液25質量%とを混合し、超音波振動器により室温で10分間分散混合して混合物を全体になじませ、補強膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をスピンコーティング装置により、基板上に表面電極層、光電変換ユニット、透明導電膜及び裏面電極層（銀電極層）がこの順に積層された積層体の裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が200nmになるように補強膜用塗布層を形成した。更に真空乾燥により補強膜用塗布層から溶媒を離脱させた後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で200℃に30分間保持して補強膜用塗布層を熱硬化させ、裏面電極補強膜を

得た。なお、表2において、添加剤1のチタンカップリング剤1と添加剤2のATO（酸化アンチモン－酸化錫系複合酸化物）粒子はベース液中に既に含まれているため、これらの添加量は塗液（補強膜用組成物）全体を100質量%としたときの割合（カッコ付きの数値）で示した。

[0118] <補強膜No. 13>

先ず分類8のSiO<sub>2</sub>結合剤系ベース液98質量%と、添加剤3としてフュームドシリカ分散液2質量%とを混合し、超音波振動器により室温にて10分間分散混合して混合物を全体になじませ、補強膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をスプレーコーティング装置により、基板上に表面電極層、光電変換ユニット、透明導電膜及び裏面電極層（銀電極層）がこの順に積層された積層体の裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が150nmになるように補強膜用塗布層を形成した。更に真空乾燥により補強膜用塗布層から溶媒を離脱させた後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で150℃に20分間保持して補強膜用塗布層を熱硬化させ、裏面電極補強膜を得た。なお、表2において、添加剤1のチタンカップリング剤1と添加剤2のATO（酸化アンチモン－酸化錫系複合酸化物）粒子はベース液中に既に含まれているため、これらの添加量は塗液（補強膜用組成物）全体を100質量%としたときの割合（カッコ付きの数値）で示した。また上記フュームドシリカ分散液は補強膜No. 8のフュームドシリカ分散液と同様にして調製した。

[0119] <補強膜No. 14>

先ず分類9のSiO<sub>2</sub>結合剤系ベース液95質量%と、添加剤3としてフュームドシリカ分散液5質量%とを混合し、超音波振動器により室温にて10分間分散混合して混合物を全体になじませ、補強膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をダイコーティング装置により、基板上に表面電極層、光電変換ユニット、透明導電膜及び裏面電極層（銀電極層）がこの順に積層された積層体の裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が350nmになるように補強膜用塗布層を形成した。更に

真空乾燥により補強膜用塗布層から溶媒を離脱させた後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で $180^{\circ}\text{C}$ に20分間保持して補強膜用塗布層を熱硬化させ、裏面電極補強膜を得た。なお、表2において、添加剤1のチタンカップリング剤2と添加剤2のITO（酸化インジウム－酸化錫系複合酸化物）粒子はベース液中に既に含まれているため、これらの添加量は塗液（補強膜用組成物）全体を100質量%としたときの割合（カッコ付きの数値）で示した。また上記フュームドシリカ分散液は補強膜No. 8のフュームドシリカ分散液と同様にして調製した。

[0120] <補強膜No. 15>

先ず分類9の $\text{SiO}_2$ 結合剤系ベース液90質量%と、添加剤3として平均直径 $5\mu\text{m}$ かつ平均厚さ20nm程度のマイカ粒子（コープケミカル社製：ミクロマイカ）10質量%とを混合し、回転子により室温にて300rpm程度の回転速度で1時間攪拌して混合物を全体になじませた。次いで5000rpm程度まで高速回転可能なディスパー羽根を用いて上記混合物を攪拌し、マイカ粒子をベース液中に分散させて補強膜用組成物である塗液を調製した。このとき塗液が $70^{\circ}\text{C}$ 以上にならないように注意して羽根形状と回転速度を調整した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をスピンコーティング装置により、基板上に表面電極層、光電変換ユニット、透明導電膜及び裏面電極層（銀電極層）がこの順に積層された積層体の裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が200nmになるように補強膜用塗布層を形成した。更に室温で20分以上乾燥した後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で $200^{\circ}\text{C}$ に30分間保持して補強膜用塗布層を熱硬化させ、裏面電極補強膜を得た。なお、表2において、添加剤1のチタンカップリング剤2と添加剤2のITO（酸化インジウム－酸化錫系複合酸化物）粒子はベース液中に既に含まれているため、これらの添加量は塗液（補強膜用組成物）全体を100質量%としたときの割合（カッコ付きの数値）で示した。

[0121] <補強膜No. 16>

先ず分類1のアクリル系ベース液96質量%と、添加剤1として平均直径

27  $\mu\text{m}$  かつ平均厚さ 100 nm 程度の Al 粒子（東洋アルミニウム社製：アルペースト）4 質量%とを混合し、回転子により室温にて 300 rpm 程度の回転速度で 1 時間攪拌して混合物を全体になじませた。次いで 2000 rpm 程度まで高速回転可能なディスパー羽根を用いて上記混合物を攪拌し、Al 粒子をベース液中に分散させて補強膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をダイコーティング装置により、基板上に表面電極層、光電変換ユニット、透明導電膜及び裏面電極層（銀電極層）がこの順に積層された積層体の裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が 250 nm になるように補強膜用塗布層を形成した。更に真空乾燥により補強膜用塗布層から溶媒を脱離させ、紫外線照射装置により補強膜用塗布層に紫外線（UV）を照射して補強膜用塗布層を UV 光硬化させた後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で 70°C に 3 時間保持して熱硬化させることにより、十分に硬化した裏面電極補強膜を得た。

[0122] <補強膜 No. 17>

先ず IPA（イソプロピルアルコール）85 質量%に平均粒径 20 nm 程度のコロイダルシリカを 15 質量%混合して添加剤 1 となるコロイダルシリカ分散液（日産化学社製：IPA-ST-UP）を調製した。次いで分類 1 のアクリル系ベース液 93 質量%と上記コロイダルシリカ分散液 7 質量%とを混合し、超音波振動器により室温で 10 分間分散混合して混合物を全体になじませ、補強膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をスピンコーティング装置により、基板上に表面電極層、光電変換ユニット、透明導電膜及び裏面電極層（銀電極層）がこの順に積層された積層体の裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が 400 nm になるように補強膜用塗布層を形成した。更に真空乾燥により補強膜用塗布層から溶媒を脱離させ、紫外線照射装置により補強膜用塗布層に紫外線（UV）を照射して補強膜用塗布層を UV 光硬化させた後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で 70°C に 3 時間保持して熱硬化させることにより、十分に硬化した裏面電極補強膜を得た。

[0123] [表2]

| 補強膜    | 補強膜用組成物 |      |               |             |               |       |               |             |               | 膜厚<br>[nm] | 塗布方法  |
|--------|---------|------|---------------|-------------|---------------|-------|---------------|-------------|---------------|------------|-------|
|        | 硬化方法    | ベース液 |               | 添加剤1        |               | 添加剤2  |               | 添加剤3        |               |            |       |
|        |         | 分類   | 含有割合<br>[質量%] | 種類          | 含有割合<br>[質量%] | 種類    | 含有割合<br>[質量%] | 種類          | 含有割合<br>[質量%] |            |       |
| No. 1  | UV      | 1    | 90            | コロイダルシリカ分散液 | 10            | —     | —             | —           | —             | 500        | スプレー  |
| No. 2  | UV      | 1    | 85            | マイカ粒子       | 15            | —     | —             | —           | —             | 200        | スプレー  |
| No. 3  | UV      | 2    | 95            | A1粒子        | 5             | —     | —             | —           | —             | 400        | スピン   |
| No. 4  | UV      | 2    | 90            | シリカ粒子       | 10            | —     | —             | —           | —             | 300        | スピン   |
| No. 5  | UV      | 3    | 95            | スメクタイト粒子    | 5             | —     | —             | —           | —             | 150        | スピン   |
| No. 6  | 熱       | 4    | 93            | A1粒子        | 7             | —     | —             | —           | —             | 400        | スプレー  |
| No. 7  | 熱       | 4    | 80            | マイカ粒子       | 20            | —     | —             | —           | —             | 200        | スピン   |
| No. 8  | 熱       | 5    | 97            | フュームドシリカ分散液 | 3             | —     | —             | —           | —             | 150        | ダイ    |
| No. 9  | 熱       | 6    | 95            | スメクタイト粒子    | 5             | —     | —             | —           | —             | 400        | スリット  |
| No. 10 | 熱       | 6    | 87            | コロイダルシリカ分散液 | 13            | —     | —             | —           | —             | 900        | スクリーン |
| No. 11 | 熱       | 7    | 90            | シリカ粒子       | 10            | —     | —             | —           | —             | 400        | スピン   |
| No. 12 | 熱       | 8    | 75            | チタンカップリング剤1 | (7)           | ATO粒子 | (5)           | コロイダルシリカ分散液 | 25            | 200        | スピン   |
| No. 13 | 熱       | 8    | 98            | チタンカップリング剤1 | (9)           | ATO粒子 | (6)           | フュームドシリカ分散液 | 2             | 150        | スプレー  |
| No. 14 | 熱       | 9    | 95            | チタンカップリング剤2 | (2)           | ITO粒子 | (8)           | フュームドシリカ分散液 | 5             | 350        | ダイ    |
| No. 15 | 熱       | 9    | 90            | チタンカップリング剤2 | (2)           | ITO粒子 | (7)           | マイカ粒子       | 10            | 200        | スピン   |
| No. 16 | UV+熱    | 1    | 96            | A1粒子        | 4             | —     | —             | —           | —             | 250        | ダイ    |
| No. 17 | UV+熱    | 1    | 93            | コロイダルシリカ分散液 | 7             | —     | —             | —           | —             | 400        | スピン   |

[0124] 次に、以下の実施例 35～126 で形成するバリア膜を構成するバリア膜用組成物及びその組成物を用いたバリア膜の形成方法を表した、バリア膜 No. 1～No. 24 を次の表 3, 4 に示す。

[0125] <バリア膜 No. 1>

先ず IPA (イソプロピルアルコール) 85 質量% に平均粒径 20 nm 程度のコロイダルシリカを 15 質量% 混合して添加剤 1 となるコロイダルシリカ分散液を調製した。次いで分類 1 のアクリル系ベース液と上記コロイダルシリカ分散液とを混合し、攪拌羽根付きディスペーで 500 rpm 程度の回転速度で 5 分間攪拌してバリア膜用組成物である塗液を調製した。次にこの

塗液（バリア膜用組成物）をスプレーコーティング装置により、基板上に表面電極層、光電変換ユニット、透明導電膜、裏面電極層及び裏面電極補強膜がこの順に積層された積層体の補強膜上に塗布して、硬化後の膜厚が800 nmになるように塗布層を形成した。更に真空乾燥により塗布層から溶媒を脱離させた後に、紫外線照射装置により塗布層に紫外線（UV）を照射して塗布層をUV光硬化させ、バリア膜を得た。

[0126] <バリア膜No. 2>

先ず分類1のアクリル系ベース液85質量%と、添加剤1として平均直径5  $\mu$ mかつ平均厚さ20 nm程度のマイカ粒子（コープケミカル社製：ミクロマイカ）15質量%とを混合し、回転子により室温にて300 rpm程度の回転速度で1時間攪拌して混合物を全体になじませた。次いで5000 rpm程度まで高速回転可能なディスペー羽根を用いて上記混合物を攪拌し、マイカ粒子をベース液中に分散させてバリア膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（バリア膜用組成物）をスプレーコーティング装置により、基板上に表面電極層、光電変換ユニット、透明導電膜、裏面電極層及び裏面電極補強膜がこの順に積層された積層体の補強膜上に塗布して、硬化後の膜厚が600 nmになるように塗布層を形成した。更に真空乾燥により塗布層から溶媒を脱離させた後に、紫外線照射装置により塗布層に紫外線（UV）を照射して塗布層をUV光硬化させ、バリア膜を得た。

[0127] <バリア膜No. 3>

先ず分類2のアクリル系ベース液95質量%と、添加剤1として平均直径35  $\mu$ mかつ平均厚さ100 nm程度のA1粒子（東洋アルミニウム社製：アルペースト）5質量%とを混合し、回転子により室温にて300 rpm程度の回転速度で1時間攪拌して混合物を全体になじませた。次いで2000 rpm程度まで高速回転可能なディスペー羽根を用いて上記混合物を攪拌し、A1粒子をベース液中に分散させてバリア膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（バリア膜用組成物）をスピンコーティング装置により、基板上に表面電極層、光電変換ユニット、透明導電膜、裏面電極層及び裏面

電極補強膜がこの順に積層された積層体の補強膜上に塗布して、硬化後の膜厚が400nmになるように塗布層を形成した。更に真空乾燥により塗布層から溶媒を脱離させた後に、紫外線照射装置により塗布層に紫外線（UV）を照射して塗布層をUV光硬化させ、バリア膜を得た。

[0128] <バリア膜No. 4>

先ず分類2のアクリル系ベース液90質量%と、添加剤1として平均粒径20nm程度のシリカ粒子（扶桑化学工業社製：シリカ）10質量%とを混合し、回転子により室温にて300rpm程度の回転速度で1時間攪拌して混合物を全体になじませた。次いで5000rpm程度まで高速回転可能なディスパー羽根を用いて上記混合物を攪拌し、シリカ粒子をベース液中に分散させてバリア膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（バリア膜用組成物）をスピンコーティング装置により、基板上に表面電極層、光電変換ユニット、透明導電膜、裏面電極層及び裏面電極補強膜がこの順に積層された積層体の補強膜上に塗布して、硬化後の膜厚が750nmになるように塗布層を形成した。更に真空乾燥により塗布層から溶媒を脱離させた後に、紫外線照射装置により塗布層に紫外線（UV）を照射して塗布層をUV光硬化させ、バリア膜を得た。

[0129] <バリア膜No. 5>

先ず分類3のアクリル系ベース液95質量%と、添加剤1として平均直径140nmかつ平均厚さ50nm程度のスメクタイト粒子（コープケミカル社製：合成スメクタイト）5質量%とを混合し、回転子により室温にて300rpm程度の回転速度で1時間攪拌して混合物を全体になじませた。次いで5000rpm程度まで高速回転可能なディスパー羽根を用いて上記混合物を攪拌し、スメクタイト粒子をベース液中に分散させてバリア膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（バリア膜用組成物）をスピンコーティング装置により、基板上に表面電極層、光電変換ユニット、透明導電膜、裏面電極層及び裏面電極補強膜がこの順に積層された積層体の補強膜上に塗布して、硬化後の膜厚が1000nmになるように塗布層を形成した。更に

真空乾燥により塗布層から溶媒を脱離させた後に、紫外線照射装置により塗布層に紫外線（UV）を照射して塗布層をUV光硬化させ、バリア膜を得た。

[0130] <バリア膜No. 6>

先ず分類4のエポキシ系ベース液93質量%と、添加剤1として平均直径 $27\mu\text{m}$ かつ平均厚さ $100\text{nm}$ 程度のAl粒子（東洋アルミニウム社製：アルペースト）とを混合し、回転子により室温にて $300\text{rpm}$ 程度の回転速度で1時間攪拌して混合物を全体になじませた。次いで $2000\text{rpm}$ まで高速回転可能なディスペー羽根を用いて上記混合物を攪拌し、Al粒子をベース液中に分散させてバリア膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（バリア膜用組成物）をスプレーコーティング装置により、基板上に表面電極層、光電変換ユニット、透明導電膜、裏面電極層及び裏面電極補強膜がこの順に積層された積層体の補強膜上に塗布して、硬化後の膜厚が $1200\text{nm}$ になるように塗布層を形成した。更に室温で20分以上乾燥した後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で $150^{\circ}\text{C}$ に20分間保持して塗布層を熱硬化させ、バリア膜を得た。

[0131] <バリア膜No. 7>

先ず分類4のエポキシ系ベース液80質量%と、添加剤1として平均直径 $1\mu\text{m}$ かつ平均厚さ $20\text{nm}$ 程度のマイカ粒子（コープケミカル社製：ミクロマイカ）20質量%とを混合し、回転子により室温にて $300\text{rpm}$ 程度の回転速度で1時間攪拌して混合物を全体になじませた。次いで $5000\text{rpm}$ 程度まで高速回転可能なディスペー羽根を用いて上記混合物を攪拌し、マイカ粒子をベース液中に分散させてバリア膜用組成物である塗液を調製した。このとき塗液が $70^{\circ}\text{C}$ 以上にならないように注意して羽根形状と回転速度を調整した。次にこの塗液（バリア膜用組成物）をスピンコーティング装置により、基板上に表面電極層、光電変換ユニット、透明導電膜、裏面電極層及び裏面電極補強膜がこの順に積層された積層体の補強膜上に塗布して、硬化後の膜厚が $900\text{nm}$ になるように塗布層を形成した。更に室温で20

分以上乾燥した後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で200℃に20分間保持して塗布層を熱硬化させ、バリア膜を得た。

[0132] <バリア膜No. 8>

先ず分類5のエポキシ系ベース液97質量%と、添加剤1としてフュームドシリカ分散液（日本アエロジル社製：アエロジル）3質量%とを混合し、超音波振動器により室温で10分間分散混合して混合物を全体になじませ、バリア膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（バリア膜用組成物）をダイコーティング装置により、基板上に表面電極層、光電変換ユニット、透明導電膜、裏面電極層及び裏面電極補強膜がこの順に積層された積層体の補強膜上に塗布して、硬化後の膜厚が150nmになるように塗布層を形成した。更に室温で20分以上乾燥した後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で180℃に30分間保持して塗布層を熱硬化させ、バリア膜を得た。なお、上記フュームドシリカ分散液は次のように調製した。先ずフュームドシリカ粒子10質量%と、IPA（イソプロピルアルコール）及びエタノールの混合溶媒（質量比2：1）90質量%とを混合した後に、室温にて800rpmの回転速度で1時間攪拌して混合物を調製した。次にこの混合物60gを100ccのガラス瓶中に入れ、直径0.3mmのジルコニアビーズ（昭和シェル石油社製：ミクロハイカ）100gを用いてペイントシェーカーで6時間分散することにより、導電性酸化物微粒子であるフュームドシリカ粒子の分散液を調製した。

[0133] <バリア膜No. 9>

先ず分類6のエポキシ系ベース液95質量%と、添加剤1として平均直径180nmかつ平均厚さ30nm程度の扁平なスメクタイト粒子（コープケミカル社製：合成スメクタイト）5質量%とを混合し、回転子により室温にて300rpm程度の回転速度で1時間攪拌して混合物を全体になじませた。次いで2000rpm程度まで高速回転可能なディスパー羽根を用いて攪拌し、スメクタイト粒子をベース液中に分散させてバリア膜用組成物である塗液を調製した。このとき塗液が70℃以上にならないように注意して羽根

形状と回転数を調整した。次にこの塗液（バリア膜用組成物）をスリットコーティング装置により、基板上に表面電極層、光電変換ユニット、透明導電膜、裏面電極層及び裏面電極補強膜がこの順に積層された積層体の補強膜上に塗布して、硬化後の膜厚が400nmになるように塗布層を形成した。更に室温で20分以上乾燥した後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で200℃に20分間保持して塗布層を熱硬化させ、バリア膜を得た。

[0134] <バリア膜No. 10>

先ず分類6のエポキシ系ベース液87質量%と、添加剤1としてコロイダルシリカ分散液13質量%とを混合し、遊星攪拌装置により室温で10分間混合して混合物を全体になじませ、バリア膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（バリア膜用組成物）をスクリーン印刷装置により、基板上に表面電極層、光電変換ユニット、透明導電膜、裏面電極層及び裏面電極補強膜がこの順に積層された積層体の補強膜上に塗布して、硬化後の膜厚が900nmになるように塗布層を形成した。更に室温で20分以上乾燥した後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で200℃に30分間保持して塗布層を熱硬化させ、バリア膜を得た。なお、上記コロイダルシリカ分散液はバリア膜No. 8のフュームドシリカ分散液と同様にして調製した。

[0135] <バリア膜No. 11>

先ず分類7のセルロース系ベース液90質量%と、添加剤1として平均粒径30nm程度のシリカ粒子（扶桑化学工業社製：シリカ）10質量%とを混合し、回転子により室温にて300rpm程度の回転速度で1時間攪拌して混合物を全体になじませた。次いで5000rpm程度まで高速回転可能なディスパー羽根を用いて上記混合物を攪拌し、シリカ粒子をベース液中に分散させてバリア膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（バリア膜用組成物）をスピンコーティング装置により、基板上に表面電極層、光電変換ユニット、透明導電膜、裏面電極層及び裏面電極補強膜がこの順に積層された積層体の補強膜上に塗布して、硬化後の膜厚が700nmになるように塗布層を形成した。更に室温で20分以上乾燥した後に、太陽電池モジュ

ールを熱風乾燥炉内で180℃に20分間保持して塗布層を熱硬化させ、バリア膜を得た。

[0136] <バリア膜No. 12>

先ずIPA（イソプロピルアルコール）85質量%に平均粒径20nm程度のコロイダルシリカを15質量%混合して添加剤3となるコロイダルシリカ分散液（日産化学社製：スノーテックス20）を調製した。次いで分類8のSiO<sub>2</sub>結合剤系ベース液75質量%と上記コロイダルシリカ分散液25質量%とを混合し、超音波振動器により室温で10分間分散混合して混合物を全体になじませ、バリア膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（バリア膜用組成物）をスピンコーティング装置により、基板上に表面電極層、光電変換ユニット、透明導電膜、裏面電極層及び裏面電極補強膜がこの順に積層された積層体の補強膜上に塗布して、硬化後の膜厚が200nmになるように塗布層を形成した。更に真空乾燥により塗布層から溶媒を離脱させた後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で200℃に30分間保持して塗布層を熱硬化させ、バリア膜を得た。なお、表3において、添加剤1のチタンカップリング剤1と添加剤2のATO（アンチモンドープ酸化錫）粒子はベース液中に既に含まれているため、これらの添加量は塗液（バリア膜用組成物）全体を100質量%としたときの割合（カッコ付きの数値）で示した。

[0137] <バリア膜No. 13>

先ず分類8のSiO<sub>2</sub>結合剤系ベース液98質量%と、添加剤3としてフュームドシリカ分散液2質量%とを混合し、超音波振動器により室温にて10分間分散混合して混合物を全体になじませ、バリア膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（バリア膜用組成物）をスプレーコーティング装置により、基板上に表面電極層、光電変換ユニット、透明導電膜、裏面電極層及び裏面電極補強膜がこの順に積層された積層体の補強膜上に塗布して、硬化後の膜厚が150nmになるように塗布層を形成した。更に真空乾燥により塗布層から溶媒を離脱させた後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で

150℃に20分間保持して塗布層を熱硬化させ、バリア膜を得た。なお、表3において、添加剤1のチタンカップリング剤1と添加剤2のATO（アンチモンドープ酸化錫）粒子はベース液中に既に含まれているため、これらの添加量は塗液（バリア膜用組成物）全体を100質量%としたときの割合（カッコ付きの数値）で示した。また上記フュームドシリカ分散液はバリア膜No. 8のフュームドシリカ分散液と同様にして調製した。

[0138] <バリア膜No. 14>

先ず分類9のSiO<sub>2</sub>結合剤系ベース液95質量%と、添加剤3としてフュームドシリカ分散液5質量%とを混合し、超音波振動器により室温にて10分間分散混合して混合物を全体になじませ、バリア膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（バリア膜用組成物）をダイコーティング装置により、基板上に表面電極層、光電変換ユニット、透明導電膜、裏面電極層及び裏面電極補強膜がこの順に積層された積層体の補強膜上に塗布して、硬化後の膜厚が350nmになるように塗布層を形成した。更に真空乾燥により塗布層から溶媒を離脱させた後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で180℃に20分間保持して塗布層を熱硬化させ、バリア膜を得た。なお、表3において、添加剤1のチタンカップリング剤2と添加剤2のITO（インジウム錫酸化物）粒子はベース液中に既に含まれているため、これらの添加量は塗液（バリア膜用組成物）全体を100質量%としたときの割合（カッコ付きの数値）で示した。また上記フュームドシリカ分散液はバリア膜No. 8のフュームドシリカ分散液と同様にして調製した。

[0139] <バリア膜No. 15>

先ず分類9のSiO<sub>2</sub>結合剤系ベース液90質量%と、添加剤3として平均直径5μmかつ平均厚さ20nm程度のマイカ粒子（コープケミカル社製：ミクロマイカ）10質量%とを混合し、回転子により室温にて300rpm程度の回転速度で1時間攪拌して混合物を全体になじませた。次いで5000rpm程度まで高速回転可能なディスパー羽根を用いて上記混合物を攪拌し、マイカ粒子をベース液中に分散させてバリア膜用組成物である塗液を調

製した。このとき塗液が70℃以上にならないように注意して羽根形状と回転速度を調整した。次にこの塗液（バリア膜用組成物）をスピンコーティング装置により、基板上に表面電極層、光電変換ユニット、透明導電膜、裏面電極層及び裏面電極補強膜がこの順に積層された積層体の補強膜上に塗布して、硬化後の膜厚が200nmになるように塗布層を形成した。更に室温で20分以上乾燥した後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で200℃に30分間保持して塗布層を熱硬化させ、バリア膜を得た。なお、表3において、添加剤1のチタンカップリング剤2と添加剤2のITO（インジウム錫酸化物）粒子はベース液中に既に含まれているため、これらの添加量は塗液（バリア膜用組成物）全体を100質量%としたときの割合（カッコ付きの数値）で示した。

[0140] <バリア膜No. 16>

先ず分類10のSiO<sub>2</sub>結合剤系ベース液30質量%と、添加剤3としてフュームドシリカ分散液70質量%とを混合し、超音波振動器により室温にて10分間分散混合して混合物を全体になじませ、バリア膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（バリア膜用組成物）をスピンコーティング装置により、基板上に表面電極層、光電変換ユニット、透明導電膜、裏面電極層及び裏面電極補強膜がこの順に積層された積層体の補強膜上に塗布して、硬化後の膜厚が300nmになるように塗布層を形成した。更に室温で20分以上乾燥した後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で150℃に30分間保持して塗布層を熱硬化させ、バリア膜を得た。なお、表3において、添加剤1のチタンカップリング剤3と添加剤2のAZO（アンチモンドープ酸化錫）粒子はベース液中に既に含まれているため、これらの添加量は塗液（バリア膜用組成物）全体を100質量%としたときの割合（カッコ付きの数値）で示した。また上記フュームドシリカ分散液はバリア膜No. 8のフュームドシリカ分散液と同様にして調製した。

[0141] <バリア膜No. 17>

先ず分類10のSiO<sub>2</sub>結合剤系ベース液50質量%とコロイダルシリカ分

散液 50 質量%とを混合し、超音波振動器により室温で 10 分間分散混合して混合物を全体になじませ、バリア膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（バリア膜用組成物）をスプレーコーティング装置により、基板上に表面電極層、光電変換ユニット、透明導電膜、裏面電極層及び裏面電極補強膜がこの順に積層された積層体の補強膜上に塗布して、硬化後の膜厚が 250 nm になるように塗布層を形成した。更に室温で 20 分以上乾燥した後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で 150℃に 30 分間保持して塗布層を熱硬化させ、バリア膜を得た。なお、上記コロイダル分散液は次のように調製した。先ずコロイダルシリカ粒子 10 質量%と、メタノール変性アルコール及び IPA（イソプロピルアルコール）の混合溶媒（質量比 4 : 1）90 質量%とを混合した後に、室温にて 800 rpm の回転速度で 1 時間攪拌して混合物を調製した。次にこの混合物 60 g を 100 cc のガラス瓶中に入れ、直径 0.3 mm のジルコニアビーズ（昭和シェル石油社製：ミクロハイカ）100 g を用いてペイントシェーカーで 6 時間分散することにより、コロイダルシリカ分散液を調製した。また、表 4 において、添加剤 1 のチタンカップリング剤 3 と添加剤 2 の ATO（アンチモンドープ酸化錫）粒子はベース液中に既に含まれているため、これらの添加量は塗液（バリア膜用組成物）全体を 100 質量%としたときの割合（カッコ付きの数値）で示した。

[0142] <バリア膜 No. 18>

先ず分類 11 の SiO<sub>2</sub>結合剤系ベース液 30 質量%と、添加剤 1 としてフュームドシリカ分散液（日本アエロジル社製：アエロジル）70 質量%とを混合し、超音波振動器により室温で 10 分間分散混合して混合物を全体になじませ、バリア膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（バリア膜用組成物）をスピンコーティング装置により、基板上に表面電極層、光電変換ユニット、透明導電膜、裏面電極層及び裏面電極補強膜がこの順に積層された積層体の補強膜上に塗布して、硬化後の膜厚が 400 nm になるように塗布層を形成した。更に室温で 20 分以上乾燥した後に、太陽電池モジュール

ルを熱風乾燥炉内で200℃に30分間保持して塗布層を熱硬化させ、バリア膜を得た。なお、上記フュームドシリカ分散液はバリア膜No. 8のフュームドシリカ分散液と同様にして調製した。

[0143] <バリア膜No. 19>

先ず分類11のSiO<sub>2</sub>結合剤系ベース液50質量%と、添加剤1として平均直径1μmかつ平均厚さ20nm程度のマイカ粒子（コープケミカル社製：ミクロマイカ）を含む分散液50質量%とを混合し、回転子により室温にて300rpm程度の回転速度で1時間攪拌して混合物を全体になじませた。次いで5000rpm程度まで高速回転可能なディスパー羽根を用いて上記混合物を攪拌し、バリア膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（バリア膜用組成物）をスピンコーティング装置により、基板上に表面電極層、光電変換ユニット、透明導電膜、裏面電極層及び裏面電極補強膜がこの順に積層された積層体の補強膜上に塗布して、硬化後の膜厚が600nmになるように塗布層を形成した。更に室温で20分以上乾燥した後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で200℃に30分間保持して塗布層を熱硬化させ、バリア膜を得た。なお、上記マイカ分散液は次のように調製した。先ずマイカ粒子10質量%と、IPA（イソプロピルアルコール）及びエタノールの混合溶媒（質量比 2：1）80質量%とを混合した後に、室温にて300rpmの回転速度で1時間攪拌して材料を全体になじませた、更に5000rpm程度まで高速回転可能なディスパー羽根を用いて攪拌し調製した。

[0144] <バリア膜No. 20>

先ずIPA（イソプロピルアルコール）85質量%に平均粒径20nm程度のコロイダルシリカを15質量%混合して添加剤1となるコロイダルシリカ分散液（日産化学社製：IPA-ST）を調製した。次いで分類11のアクリル系ベース液40質量%と上記コロイダルシリカ分散液60質量%とを混合し、超音波振動器により室温で10分間分散混合して混合物を全体になじませ、バリア膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（バリア膜

用組成物)をスプレーコーティング装置により、基板上に表面電極層、光電変換ユニット、透明導電膜、裏面電極層及び裏面電極補強膜がこの順に積層された積層体の補強膜上に塗布して、硬化後の膜厚が300nmになるように塗布層を形成した。更に室温で20分以上乾燥した後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で180℃に30分間保持して塗布層を熱硬化させ、十分に硬化したバリア膜を得た。

[0145] <バリア膜No. 21>

先ず分類12のSiO<sub>2</sub>結合剤系ベース液90質量%と、添加剤1として平均直径5μmかつ平均厚さ20nm程度のマイカ粒子(コープケミカル社製:ミクロマイカ)10質量%とを混合し、回転子により室温にて300rpm程度の回転速度で1時間攪拌して混合物を全体になじませた。次いで5000rpm程度まで高速回転可能なディスパー羽根を用いて上記混合物を攪拌し、マイカ粒子をベース液中に分散させてバリア膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液(バリア膜用組成物)をスピンコーティング装置により、基板上に表面電極層、光電変換ユニット、透明導電膜、裏面電極層及び裏面電極補強膜がこの順に積層された積層体の補強膜上に塗布して、硬化後の膜厚が400nmになるように塗布層を形成した。更に室温で20分以上乾燥した後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で200℃に30分間保持して塗布層を熱硬化させ、バリア膜を得た。

[0146] <バリア膜No. 22>

先ず分類12のSiO<sub>2</sub>結合剤系ベース液95質量%と、添加剤1として平均直径35μmかつ平均厚さ100nm程度のAl粒子(東洋アルミニウム社製:アルペースト)5質量%とを混合し、回転子により室温にて300rpm程度の回転速度で1時間攪拌して混合物を全体になじませた。次いで2000rpm程度まで高速回転可能なディスパー羽根を用いて上記混合物を攪拌し、Al粒子をベース液中に分散させてバリア膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液(バリア膜用組成物)をスプレーコーティング装置により、基板上に表面電極層、光電変換ユニット、透明導電膜、裏面電極層

及び裏面電極補強膜がこの順に積層された積層体の補強膜上に塗布して、硬化後の膜厚が500nmになるように塗布層を形成した。更に室温で20分以上乾燥した後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で200℃に30分間保持して塗布層を熱硬化させ、バリア膜を得た。

[0147] <バリア膜No. 23>

先ず分類1のアクリル系ベース液96質量%と、添加剤1として平均直径27 $\mu$ mかつ平均厚さ100nm程度のAl粒子（東洋アルミニウム社製：アルペースト）4質量%とを混合し、回転子により室温にて300rpm程度の回転速度で1時間攪拌して混合物を全体になじませた。次いで2000rpm程度まで高速回転可能なディスパー羽根を用いて上記混合物を攪拌し、Al粒子をベース液中に分散させてバリア膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（バリア膜用組成物）をダイコーティング装置により、基板上に表面電極層、光電変換ユニット、透明導電膜、裏面電極層及び裏面電極補強膜がこの順に積層された積層体の補強膜上に塗布して、硬化後の膜厚が1100nmになるように塗布層を形成した。更に真空乾燥により塗布層から溶媒を脱離させ、紫外線照射装置により塗布層に紫外線（UV）を照射して塗布層をUV光硬化させた後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で70℃に3時間保持して熱硬化させることにより、十分に硬化したバリア膜を得た。

[0148] <バリア膜No. 24>

先ずIPA（イソプロピルアルコール）85質量%に平均粒径20nm程度のコロイダルシリカを15質量%混合して添加剤1となるコロイダルシリカ分散液（日産化学社製：IPA-ST-UP）を調製した。次いで分類1のアクリル系ベース液93質量%と上記コロイダルシリカ分散液7質量%とを混合し、超音波振動器により室温で10分間分散混合して混合物を全体になじませ、バリア膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（バリア膜用組成物）をスピンコーティング装置により、基板上に表面電極層、光電変換ユニット、透明導電膜、裏面電極層及び裏面電極補強膜がこの順に積層

された積層体の補強膜上に塗布して、硬化後の膜厚が800nmになるように塗布層を形成した。更に真空乾燥により塗布層から溶媒を脱離させ、紫外線照射装置により塗布層に紫外線（UV）を照射して塗布層をUV光硬化させた後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で70℃に3時間保持して熱硬化させることにより、十分に硬化したバリア膜を得た。

[0149] [表3]

| バリア膜   | バリア膜用組成物 |      |               |             |               |       |               |             | 膜厚<br>[nm] | 塗布方法 |               |
|--------|----------|------|---------------|-------------|---------------|-------|---------------|-------------|------------|------|---------------|
|        | 硬化方法     | ベース液 |               | 添加剤1        |               | 添加剤2  |               | 添加剤3        |            |      |               |
|        |          | 分類   | 含有割合<br>[質量%] | 種類          | 含有割合<br>[質量%] | 種類    | 含有割合<br>[質量%] | 種類          |            |      | 含有割合<br>[質量%] |
| No. 1  | UV       | 1    | 90            | コロイダルシリカ分散液 | 10            | —     | —             | —           | —          | 800  | スプレー          |
| No. 2  | UV       | 1    | 85            | マイカ粒子       | 15            | —     | —             | —           | —          | 600  | スプレー          |
| No. 3  | UV       | 2    | 95            | Al粒子        | 5             | —     | —             | —           | —          | 400  | スピン           |
| No. 4  | UV       | 2    | 90            | シリカ粒子       | 10            | —     | —             | —           | —          | 750  | スピン           |
| No. 5  | UV       | 3    | 95            | スメクタイト粒子    | 5             | —     | —             | —           | —          | 1000 | スピン           |
| No. 6  | 熱        | 4    | 93            | Al粒子        | 7             | —     | —             | —           | —          | 1200 | スプレー          |
| No. 7  | 熱        | 4    | 80            | マイカ粒子       | 20            | —     | —             | —           | —          | 900  | スピン           |
| No. 8  | 熱        | 5    | 97            | フュームドシリカ分散液 | 3             | —     | —             | —           | —          | 150  | ダイ            |
| No. 9  | 熱        | 6    | 95            | スメクタイト粒子    | 5             | —     | —             | —           | —          | 400  | スリット          |
| No. 10 | 熱        | 6    | 87            | コロイダルシリカ分散液 | 13            | —     | —             | —           | —          | 900  | スクリーン         |
| No. 11 | 熱        | 7    | 90            | シリカ粒子       | 10            | —     | —             | —           | —          | 700  | スピン           |
| No. 12 | 熱        | 8    | 75            | チタンカップリング剤1 | (7)           | ATO粒子 | (5)           | コロイダルシリカ分散液 | 25         | 200  | スピン           |
| No. 13 | 熱        | 8    | 98            | チタンカップリング剤1 | (9)           | ATO粒子 | (6)           | フュームドシリカ分散液 | 2          | 150  | スプレー          |
| No. 14 | 熱        | 9    | 95            | チタンカップリング剤2 | (2)           | ITO粒子 | (8)           | フュームドシリカ分散液 | 5          | 350  | ダイ            |
| No. 15 | 熱        | 9    | 90            | チタンカップリング剤2 | (2)           | ITO粒子 | (7)           | マイカ粒子       | 10         | 200  | スピン           |
| No. 16 | 熱        | 10   | 30            | チタンカップリング剤3 | (0.1)         | AZO粒子 | (0.6)         | フュームドシリカ分散液 | 70         | 300  | スピン           |

[0150]

[表4]

| バリア膜   | バリア膜用組成物 |      |               |             |               |       |               |             | 膜厚<br>[nm]    | 塗布方法 |      |
|--------|----------|------|---------------|-------------|---------------|-------|---------------|-------------|---------------|------|------|
|        | 硬化方法     | ベース液 |               | 添加剤1        |               | 添加剤2  |               | 添加剤3        |               |      |      |
|        |          | 分類   | 含有割合<br>[質量%] | 種類          | 含有割合<br>[質量%] | 種類    | 含有割合<br>[質量%] | 種類          | 含有割合<br>[質量%] |      |      |
| No. 17 | 熱        | 10   | 50            | チタンカップリング剤3 | (0.2)         | AZO粒子 | (1)           | コロイダルシリカ分散液 | 50            | 250  | スプレー |
| No. 18 | 熱        | 11   | 30            | フュームドシリカ分散液 | 70            | —     | —             | —           | —             | 400  | スピン  |
| No. 19 | 熱        | 11   | 50            | マイカ分散液      | 50            | —     | —             | —           | —             | 600  | スピン  |
| No. 20 | 熱        | 11   | 40            | コロイダルシリカ分散液 | 60            | —     | —             | —           | —             | 300  | スプレー |
| No. 21 | 熱        | 12   | 90            | マイカ粒子       | 10            | —     | —             | —           | —             | 400  | スピン  |
| No. 22 | 熱        | 12   | 95            | A1粒子        | 5             | —     | —             | —           | —             | 500  | スプレー |
| No. 23 | UV+熱     | 1    | 96            | A1粒子        | 4             | —     | —             | —           | —             | 1100 | ダイ   |
| No. 24 | UV+熱     | 1    | 93            | コロイダルシリカ分散液 | 7             | —     | —             | —           | —             | 800  | スピン  |

## [0151] &lt;実施例1&gt;

先ずIPA（イソプロピルアルコール）85質量%に平均粒径20nm程度のコロイダルシリカを15質量%混合して添加剤1となるコロイダルシリカ分散液を調製した。次いで分類1のアクリル系ベース液と上記コロイダルシリカ分散液とを混合し、攪拌羽根付きディスパーで500rpm程度の回転速度で5分間攪拌して補強膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をスプレーコーティング装置により、既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が500nmになるように補強膜用塗布層を形成した。更に真空乾燥により補強膜用塗布層から溶媒を脱離させた後に、紫外線照射装置により補強膜用塗布層に紫外線（UV）を照射して補強膜用塗布層をUV光硬化させ、裏面電極補強膜を得た。

[0152] なお、『既に成膜が進んでいる太陽電池モジュール』とは次の状態を示す。先ず図1に示すように、一方の主面に厚さ50nmのSiO<sub>2</sub>層（図示せず）が形成されたガラス板を基板11として準備する。そして、このSiO<sub>2</sub>層上に表面に凹凸テクスチャを有しかつF（フッ素）ドーパされた厚さ800nmの表面電極層（SnO<sub>2</sub>膜）12をスパッタ法により形成した。この表面

電極層 12 にはレーザ加工法を用いてパターニングする。即ち、分離溝 22 を形成することにより短冊状に分離加工した。なお、レーザ加工法を用いた分離加工（分離溝 22 の形成）には、波長約  $1.06 \mu\text{m}$ 、エネルギー密度  $13 \text{ J/cm}^2$ 、パルス周波数  $3 \text{ kHz}$  の Nd : YAG レーザを用いた。次に表面電極層 12 上にプラズマ CVD 法を用いて、光電変換ユニット 13 を形成した。この光電変換ユニット 13 は、この実施例では、基板 11 側から順に p 型 a-Si（非晶質シリコン）、i 型 a-Si 及び n 型 a-Si が積層した非晶質シリコン層と、この非晶質シリコン層上に、更に p 型  $\mu\text{c-Si}$ （微結晶シリコン）、i 型  $\mu\text{c-Si}$  及び n 型  $\mu\text{c-Si}$  が積層した微結晶シリコン層の 2 層からなるタンデム型構造の光電変換ユニットとした。具体的には、プラズマ CVD 法により、 $\text{SiH}_4$  と  $\text{CH}_4$  と  $\text{H}_2$  と  $\text{B}_2\text{H}_6$  との混合ガスから膜厚  $10 \text{ nm}$  の p 型 a-Si を、 $\text{SiH}_4$  と  $\text{H}_2$  との混合ガスから膜厚  $300 \text{ nm}$  の i 型 a-Si を、 $\text{SiH}_4$  と  $\text{H}_2$  と  $\text{PH}_3$  との混合ガスから膜厚  $20 \text{ nm}$  の n 型 a-Si を順次積層して非晶質シリコン層を形成した。また、プラズマ CVD 法により、 $\text{SiH}_4$  と  $\text{H}_2$  と  $\text{B}_2\text{H}_6$  との混合ガスから膜厚  $10 \text{ nm}$  の p 型  $\mu\text{c-Si}$  を、 $\text{SiH}_4$  と  $\text{H}_2$  との混合ガスから膜厚  $2000 \text{ nm}$  の i 型  $\mu\text{c-Si}$  を、 $\text{SiH}_4$  と  $\text{H}_2$  と  $\text{PH}_3$  との混合ガスから膜厚  $20 \text{ nm}$  の n 型  $\mu\text{c-Si}$  を順次積層して微結晶シリコン層を形成した。上記プラズマ CVD 法における詳細な条件を以下の表 5 に示す。更に上記光電変換ユニット 13 をレーザ加工法を用いて、短冊状にパターニングを行った。即ち、分離溝 23 を形成して分離加工した。この分離溝 23 は、表面電極層 12 のパターニング位置から  $50 \mu\text{m}$  横の位置に形成される。その後、マグネトロインライン式スパッタ装置を用いて、光電変換ユニット 13 上に、厚さ  $80 \text{ nm}$  の透明導電膜（ZnO 層）14 及び厚さ  $200 \text{ nm}$  の裏面電極層（銀電極層）16 を形成した。なお、レーザ加工法を用いた分離加工（分離溝 23 の形成）には、エネルギー密度  $0.7 \text{ J/cm}^2$ 、パルス周波数  $3 \text{ kHz}$  の Nd : YAG レーザを用いた。

[表5]

|             | 非晶質シリコン層                                                                                                  |                                               |                                                                     | 微結晶シリコン層                                                                         |                                               |                                                                    |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
|             | p 型                                                                                                       | i 型                                           | n 型                                                                 | p 型                                                                              | i 型                                           | n 型                                                                |
| 基板温度 [°C]   | 180                                                                                                       | 200                                           | 180                                                                 | 180                                                                              | 200                                           | 200                                                                |
| ガス流量 [sccm] | SiH <sub>4</sub> :300<br>CH <sub>4</sub> :300<br>H <sub>2</sub> :2000<br>B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> :3 | SiH <sub>4</sub> :300<br>H <sub>2</sub> :2000 | SiH <sub>4</sub> :300<br>H <sub>2</sub> :2000<br>PH <sub>3</sub> :5 | SiH <sub>4</sub> :10<br>H <sub>2</sub> :2000<br>B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> :3 | SiH <sub>4</sub> :100<br>H <sub>2</sub> :2000 | SiH <sub>4</sub> :10<br>H <sub>2</sub> :2000<br>PH <sub>3</sub> :5 |
| 反応圧力 [Pa]   | 106                                                                                                       | 106                                           | 133                                                                 | 106                                                                              | 133                                           | 133                                                                |
| RF パワー [W]  | 10                                                                                                        | 20                                            | 20                                                                  | 10                                                                               | 20                                            | 20                                                                 |
| 膜厚 [nm]     | 10                                                                                                        | 300                                           | 20                                                                  | 10                                                                               | 2000                                          | 20                                                                 |

[0154] そして、透明導電膜 14 上に裏面電極層 16 を形成した後であって、裏面電極層 16 上に裏面電極補強膜 17 を形成する前に、裏面電極層 16、透明導電膜 14 及び光電変換ユニット 13 を、裏面側からレーザ加工法を用いて、短冊状にパターニングを行った。即ち、分離溝 18 を形成して分離加工した。この分離溝 18 は、光電変換ユニット 13 のパターニング位置（分離溝 23）から 50  $\mu$ m 横の位置に形成される。なお、レーザ加工法を用いた分離加工（分離溝 18 の形成）には、エネルギー密度 0.7 J/cm<sup>2</sup>、パルス周波数 4 kHz の Nd:YAG レーザを用いた。この裏面電極層 16 等の分離加工後に CF<sub>4</sub> によるドライエッチングを数十秒間行った。但し、ウエットエッチング等を用いてもよい。また裏面電極補強膜 17 上に、エチレン酢酸ビニル共重合体（EVA）からなる充填剤層 19 と、ポリエチレンテレフタレート（PET）からなる裏面フィルム 21 とをこの順に積層し、ラミネート装置を用いて、150°C で 30 分間熱処理することにより、充填剤層 19 を架橋し安定化して真空圧着した。更に端子ボックスを取付けて取出した後に、電極を接続して太陽電池モジュール 10 を得た。

[0155] <実施例 2>

先ず分類 1 のアクリル系ベース液 85 質量%と、添加剤 1 として平均直径 5  $\mu$ m かつ平均厚さ 20 nm 程度のマイカ粒子（コープケミカル社製：ミクロマイカ）15 質量%とを混合し、回転子により室温にて 300 rpm 程度

の回転速度で1時間攪拌して混合物を全体になじませた。次いで5000rpm程度まで高速回転可能なディスパー羽根を用いて上記混合物を攪拌し、マイカ粒子をベース液中に分散させて補強膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をスプレーコーティング装置により、既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が200nmになるように補強膜用塗布層を形成した。更に真空乾燥により補強膜用塗布層から溶媒を脱離させた後に、紫外線照射装置により補強膜用塗布層に紫外線（UV）を照射して補強膜用塗布層をUV光硬化させ、裏面電極補強膜を得た。上記以外は実施例1と同様に太陽電池モジュールを作製した。

[0156] <実施例3>

先ず分類2のアクリル系ベース液95質量%と、添加剤1として平均直径35 $\mu$ mかつ平均厚さ100nm程度の扁平なAl粒子（東洋アルミニウム社製：アルペースト）5質量%とを混合し、回転子により室温にて300rpm程度の回転速度で1時間攪拌して混合物を全体になじませた。次いで2000rpm程度まで高速回転可能なディスパー羽根を用いて上記混合物を攪拌し、Al粒子をベース液中に分散させて補強膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をスピンコーティング装置により、既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が400nmになるように補強膜用塗布層を形成した。更に真空乾燥により補強膜用塗布層から溶媒を脱離させた後に、紫外線照射装置により補強膜用塗布層に紫外線（UV）を照射して補強膜用塗布層をUV光硬化させ、裏面電極補強膜を得た。上記以外は実施例1と同様に太陽電池モジュールを作製した。

[0157] <実施例4>

先ず分類2のアクリル系ベース液90質量%と、添加剤1として平均粒径20nm程度のシリカ粒子（扶桑化学工業社製：シリカ）10質量%とを混合し、回転子により室温にて300rpm程度の回転速度で1時間攪拌して

混合物を全体になじませた。次いで5000rpm程度まで高速回転可能なディスパー羽根を用いて上記混合物を攪拌し、シリカ粒子をベース液中に分散させて補強膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をスピンコーティング装置により、既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が300nmになるように補強膜用塗布層を形成した。更に真空乾燥により補強膜用塗布層から溶媒を脱離させた後に、紫外線照射装置により補強膜用塗布層に紫外線（UV）を照射して補強膜用塗布層をUV光硬化させ、裏面電極補強膜を得た。上記以外は実施例1と同様に太陽電池モジュールを作製した。

[0158] <実施例5>

先ず分類3のアクリル系ベース液95質量%と、添加剤1として平均直径140nmかつ平均厚さ50nm程度の扁平なスメクタイト粒子（コープケミカル社製：合成スメクタイト）5質量%とを混合し、回転子により室温にて300rpm程度の回転速度で1時間攪拌して混合物を全体になじませた。次いで5000rpm程度まで高速回転可能なディスパー羽根を用いて上記混合物を攪拌し、スメクタイト粒子をベース液中に分散させて補強膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をスピンコーティング装置により、既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が150nmになるように補強膜用塗布層を形成した。更に真空乾燥により補強膜用塗布層から溶媒を脱離させた後に、紫外線照射装置により補強膜用塗布層に紫外線（UV）を照射して補強膜用塗布層をUV光硬化させ、裏面電極補強膜を得た。上記以外は実施例1と同様に太陽電池モジュールを作製した。

[0159] <実施例6>

先ず分類4のエポキシ系ベース液93質量%と、添加剤1として平均直径27 $\mu$ mかつ平均厚さ100nm程度の扁平なAl粒子（東洋アルミニウム社製：アルペースト）とを混合し、回転子により室温にて300rpm程度の回転速度で1時間攪拌して混合物を全体になじませた。次いで2000r

p mまで高速回転可能なディスペー羽根を用いて上記混合物を攪拌し、A I 粒子をベース液中に分散させて補強膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をスプレーコーティング装置により、既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が400nmになるように補強膜用塗布層を形成した。更に室温で20分以上乾燥した後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で150℃に20分間保持して補強膜用塗布層を熱硬化させ、裏面電極補強膜を得た。上記以外は実施例1と同様に太陽電池モジュールを作製した。

[0160] <実施例7>

先ず分類4のエポキシ系ベース液80質量%と、添加剤1として平均直径1μmかつ平均厚さ20nm程度のマイカ粒子（コープケミカル社製：ミクロマイカ）20質量%とを混合し、回転子により室温にて300rpm程度の回転速度で1時間攪拌して混合物を全体になじませた。次いで5000rpm程度まで高速回転可能なディスペー羽根を用いて上記混合物を攪拌し、マイカ粒子をベース液中に分散させて補強膜用組成物である塗液を調製した。このとき塗液が70℃以上にならないように注意して羽根形状と回転速度を調整した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をスピンコーティング装置により、既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が200nmになるように補強膜用塗布層を形成した。更に室温で20分以上乾燥した後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で200℃に20分間保持して補強膜用塗布層を熱硬化させ、裏面電極補強膜を得た。上記以外は実施例1と同様に太陽電池モジュールを作製した。

[0161] <実施例8>

先ず分類5のエポキシ系ベース液97質量%と、添加剤1としてフュームドシリカ分散液（日本アエロジル社製：アエロジル）3質量%とを混合し、超音波振動器により室温で10分間分散混合して混合物を全体になじませ、補強膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（補強膜用組成物）を

ダイコーティング装置により、既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が150nmになるように補強膜用塗布層を形成した。更に室温で20分以上乾燥した後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で180℃に30分間保持して補強膜用塗布層を熱硬化させ、裏面電極補強膜を得た。なお、上記フュームドシリカ分散液は次のように調製した。先ずフュームドシリカ粒子10質量%と、IPA（イソプロピルアルコール）及びエタノールの混合溶媒（質量比2：1）90質量%とを混合した後に、室温にて800rpmの回転速度で1時間攪拌して混合物を調製した。次にこの混合物60gを100ccのガラス瓶の中に入れ、直径0.3mmのジルコニアビーズ（昭和シェル石油社製：ミクロハイカ）100gを用いてペイントシェーカーで6時間分散することにより、導電性酸化物微粒子であるフュームドシリカ粒子の分散液を調製した。また上記以外は実施例1と同様に太陽電池モジュールを作製した。

[0162] <実施例9>

先ず分類6のエポキシ系ベース液95質量%と、添加剤1として平均直径180nmかつ平均厚さ30nm程度の扁平なスメクタイト粒子（コープケミカル社製：合成スメクタイト）5質量%とを混合し、回転子により室温にて300rpm程度の回転速度で1時間攪拌して混合物を全体になじませた。次いで2000rpm程度まで高速回転可能なディスパー羽根を用いて攪拌し、Ti粒子をベース液中に分散させて補強膜用組成物である塗液を調製した。このとき塗液が70℃以上にならないように注意して羽根形状と回転数を調整した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をスリットコーティング装置により、既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が400nmになるように補強膜用塗布層を形成した。更に室温で20分以上乾燥した後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で200℃に20分間保持して補強膜用塗布層を熱硬化させ、裏面電極補強膜を得た。上記以外は実施例1と同様に太陽電池モジュールを作製した。

## [0163] &lt;実施例 10&gt;

先ず分類 6 のエポキシ系ベース液 87 質量%と、添加剤 1 としてコロイダルシリカ分散液 13 質量%とを混合し、遊星攪拌装置により室温で 10 分間混合して混合物を全体になじませ、補強膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をスクリーン印刷装置により、既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が 900 nm になるように補強膜用塗布層を形成した。更に室温で 20 分以上乾燥した後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で 200℃に 30 分間保持して補強膜用塗布層を熱硬化させ、裏面電極補強膜を得た。なお、上記コロイダルシリカ分散液は実施例 8 のフュームドシリカ分散液と同様にして調製した。また上記以外は実施例 1 と同様に太陽電池モジュールを作製した。

## [0164] &lt;実施例 11&gt;

先ず分類 7 のセルロース系ベース液 90 質量%と、添加剤 1 として平均粒径 30 nm 程度のシリカ粒子（扶桑化学工業社製：シリカ）10 質量%とを混合し、回転子により室温にて 300 rpm 程度の回転速度で 1 時間攪拌して混合物を全体になじませた。次いで 5000 rpm 程度まで高速回転可能なディスパー羽根を用いて上記混合物を攪拌し、シリカ粒子をベース液中に分散させて補強膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をスピンコーティング装置により、既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が 400 nm になるように補強膜用塗布層を形成した。更に室温で 20 分以上乾燥した後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で 180℃に 20 分間保持して補強膜用塗布層を熱硬化させ、裏面電極補強膜を得た。上記以外は実施例 1 と同様に太陽電池モジュールを作製した。

## [0165] &lt;実施例 12&gt;

先ず IPA（イソプロピルアルコール）85 質量%に平均粒径 20 nm 程度のコロイダルシリカを 15 質量%混合して添加剤 3 となるコロイダルシリ

カ分散液（日産化学社製：スノーテックス 20）を調製した。次いで分類 8 の  $\text{SiO}_2$  結合剤系ベース液 75 質量%と上記コロイダルシリカ分散液 25 質量%とを混合し、超音波振動器により室温で 10 分間分散混合して混合物を全体になじませ、補強膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をスピンコーティング装置により、既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が 200 nm になるように補強膜用塗布層を形成した。更に真空乾燥により補強膜用塗布層から溶媒を離脱させた後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で 200℃に 30 分間保持して補強膜用塗布層を熱硬化させ、裏面電極補強膜を得た。なお、表 6 において、添加剤 1 のチタンカップリング剤 1 と添加剤 2 の ATO（酸化アンチモン－酸化錫系複合酸化物）粒子はベース液中に既に含まれているため、これらの添加量は塗液（補強膜用組成物）全体を 100 質量%としたときの割合（カッコ付きの数値）で示した。また上記以外は実施例 1 と同様に太陽電池モジュールを作製した。

[0166] <実施例 13>

先ず分類 8 の  $\text{SiO}_2$  結合剤系ベース液 98 質量%と、添加剤 3 としてフュームドシリカ分散液 2 質量%とを混合し、超音波振動器により室温にて 10 分間分散混合して混合物を全体になじませ、補強膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をスプレーコーティング装置により、既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が 150 nm になるように補強膜用塗布層を形成した。更に真空乾燥により補強膜用塗布層から溶媒を離脱させた後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で 150℃に 20 分間保持して補強膜用塗布層を熱硬化させ、裏面電極補強膜を得た。なお、表 6 において、添加剤 1 のチタンカップリング剤 1 と添加剤 2 の ATO（酸化アンチモン－酸化錫系複合酸化物）粒子はベース液中に既に含まれているため、これらの添加量は塗液（補強膜用組成物）全体を 100 質量%としたときの割合（カッコ付きの数値）で示した。また上記フュームドシリカ分散液は実施例 8 のフュームド

シリカ分散液と同様にして調製した。また上記以外は実施例 1 と同様に太陽電池モジュールを作製した。

[0167] <実施例 1 4>

先ず分類 9 の  $\text{SiO}_2$  結合剤系ベース液 9 5 質量%と、添加剤 3 としてフュームドシリカ分散液 5 質量%とを混合し、超音波振動器により室温にて 1 0 分間分散混合して混合物を全体になじませ、補強膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をダイコーティング装置により、既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が 3 5 0 n m になるように補強膜用塗布層を形成した。更に真空乾燥により補強膜用塗布層から溶媒を離脱させた後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で 1 8 0 °C に 2 0 分間保持して補強膜用塗布層を熱硬化させ、裏面電極補強膜を得た。なお、表 6 において、添加剤 1 のチタンカップリング剤 2 と添加剤 2 の I T O（酸化インジウム-酸化錫系複合酸化物）粒子はベース液中に既に含まれているため、これらの添加量は塗液（補強膜用組成物）全体を 1 0 0 質量%としたときの割合（カッコ付きの数値）で示した。また上記フュームドシリカ分散液は実施例 8 のフュームドシリカ分散液と同様にして調製した。また上記以外は実施例 1 と同様に太陽電池モジュールを作製した。

[0168] <実施例 1 5>

先ず分類 9 の  $\text{SiO}_2$  結合剤系ベース液 9 0 質量%と、添加剤 3 として平均直径 5  $\mu\text{m}$  かつ平均厚さ 2 0 n m 程度のマイカ粒子（コープケミカル社製：ミクロマイカ） 1 0 質量%とを混合し、回転子により室温にて 3 0 0 r p m 程度の回転速度で 1 時間攪拌して混合物を全体になじませた。次いで 5 0 0 0 r p m 程度まで高速回転可能なディスパー羽根を用いて上記混合物を攪拌し、マイカ粒子をベース液中に分散させて補強膜用組成物である塗液を調製した。このとき塗液が 7 0 °C 以上にならないように注意して羽根形状と回転速度を調整した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をスピンコーティング装置により、既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面電極層（銀電極

層)上に塗布して、硬化後の膜厚が200nmになるように補強膜用塗布層を形成した。更に室温で20分以上乾燥した後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で200℃に30分間保持して補強膜用塗布層を熱硬化させ、裏面電極補強膜を得た。なお、表6において、添加剤1のチタンカップリング剤2と添加剤2のITO(酸化インジウム-酸化錫系複合酸化物)粒子はベース液中に既に含まれているため、これらの添加量は塗液(補強膜用組成物)全体を100質量%としたときの割合(カッコ付きの数値)で示した。また上記以外は実施例1と同様に太陽電池モジュールを作製した。

[0169] <実施例16>

先ず分類1のアクリル系ベース液96質量%と、添加剤1として平均直径35 $\mu$ mかつ平均厚さ100nm程度のAl粒子(東洋アルミニウム社製:アルペースト)4質量%とを混合し、回転子により室温にて300rpm程度の回転速度で1時間攪拌して混合物を全体になじませた。次いで2000rpm程度まで高速回転可能なディスパー羽根を用いて上記混合物を攪拌し、Al粒子をベース液中に分散させて補強膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液(補強膜用組成物)をダイコーティング装置により、既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面電極層(銀電極層)上に塗布して、硬化後の膜厚が250nmになるように補強膜用塗布層を形成した。更に真空乾燥により補強膜用塗布層から溶媒を脱離させ、紫外線照射装置により補強膜用塗布層に紫外線(UV)を照射して補強膜用塗布層をUV光硬化させた後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で70℃に3時間保持して熱硬化させることにより、十分に硬化した裏面電極補強膜を得た。なお、この実施例では、発電層は、基板側から順にp型a-Si(非晶質シリコン)、i型a-Si及びn型a-Siが積層した非晶質シリコン層1層からなる光電変換ユニットとした。また上記以外は実施例1と同様に太陽電池モジュールを作製した。

[0170] <実施例17>

先ずIPA(イソプロピルアルコール)85質量%に平均粒径20nm程

度のコロイダルシリカを 15 質量%混合して添加剤 1 となるコロイダルシリカ分散液（日産化学社製：IPA-ST）を調製した。次いで分類 1 のアクリル系ベース液 93 質量%と上記コロイダルシリカ分散液 7 質量%とを混合し、超音波振動器により室温で 10 分間分散混合して混合物を全体になじませ、補強膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をスピンコーティング装置により、既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が 400 nm になるように補強膜用塗布層を形成した。更に真空乾燥により補強膜用塗布層から溶媒を脱離させ、紫外線照射装置により補強膜用塗布層に紫外線（UV）を照射して補強膜用塗布層を UV 光硬化させた後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で 70℃に 3 時間保持して熱硬化させることにより、十分に硬化した裏面電極補強膜を得た。なお、この実施例では、発電層は、基板側から順に p 型  $\mu c-Si$ （微結晶シリコン）、i 型  $\mu c-Si$  及び n 型  $\mu c-Si$  が積層した微結晶シリコン層 1 層からなる光電変換ユニットとした。また上記以外は実施例 1 と同様に太陽電池モジュールを作製した。

[0171] <比較例 1>

既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面電極層（銀電極層）上に裏面電極補強膜を形成しなかった。この太陽電池モジュールを比較例 1 とした。

[0172] <比較例 2>

既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面電極層（銀電極層）上にスパッタ法で Ti（チタン）を蒸着することにより厚さ 15 nm の裏面電極補強膜（Ti 層）を形成した。この太陽電池モジュールを比較例 2 とした。

[0173] <比較例 3>

既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面電極層（銀電極層）上にスパッタ法で Al（アルミニウム）を蒸着することにより厚さ 200 nm の裏面電極補強膜（Al 層）を形成した。この太陽電池モジュールを比較例 3 とした。

[0174] <比較試験 1 及び評価>

実施例 1 ～ 17 及び比較例 1 ～ 3 の太陽電池モジュールについてバリの発生、密着性及び相対出力特性を評価した。まずバリの発生は、太陽電池モジュールに対してレーザ加工法によるレーザスクライブを実施した際に、分離溝の内面（加工面）へのバリの発生の程度や、分離溝の幅のガタツキの程度を優、良、可及び不可の 4 段階で評価した。分離溝の加工ラインが安定して綺麗なものを『優』とした。そして、分離溝の一部にうねりなどが見られたけれども大きな凹凸やはみ出し部がなかったものを『良』とした。また分離溝全体にライン幅が安定せず加工ラインが常にガタガタと凹凸がみられたけれどもライン間に必ず隙間がありショートしている部分が見られなかったものを『可』とした。更に、分離溝の加工ラインの凹凸が非常に大きく、ライン間が切れておらずショートを引き起こし兼ねない状況のものや、ライン幅以上に広い削りかすがライン上に強固に残っていたものを『不可』とした。

[0175] 密着性は、テープテスト（J I S K-5600）に準ずる方法にて、太陽電池モジュールの加工部に粘着テープを貼り付けて剥がしたときの、裏面電極補強膜などの剥離の程度やめくれ上がりの程度により優、良、可及び不可の 4 段階で評価した。粘着テープ側に太陽電池モジュールの加工部が貼り付かなかったものを『優』とした。そして、粘着テープ側に太陽電池モジュールの一部加工かすなどが貼り付いたけれども加工ライン自体に浮き上がりなどが見られなかったものを『良』とした。また太陽電池モジュールの加工かすとともに一部加工ライン形状にめくれなどが発生したけれども、ライン部自体に大きな形状変化がなかったものを『可』とした。更に、太陽電池モジュールの加工かすとともにライン周囲の補強膜自体が粘着テープに貼り付き、ライン形状自体が変形してしまったものを『不可』とした。

[0176] 相対出力特性は次のように評価した。まず太陽電池モジュールのライン加工後の基板にリード線を配線し、I-V（電流-電圧）特性カーブを確認した際の出力特性（曲線因子 FF（Fill Factor）は最大出力／（開放電圧×短絡電流）で表される。）の値を初期値とした。次に 1 週間程度時間を経て、

裏面電極層のA g 自体の耐食性による変化が見られるか否かを確認した際の出力特性（曲線因子F F）の値を測定し、この測定値を初期値100%に対する割合（%）で示した。これらの結果を裏面電極補強膜のバインダの種類及び厚さとともに表7に示す。なお、表6には、実施例1～17及び比較例1～3の塗液（補強膜用組成物）硬化方法、ベース液の分類番号と混合割合、添加剤1～3の種類と混合割合、塗液（補強膜用組成物）の塗布方法及び裏面電極補強膜の厚さを示した。

[0177] [表6]

|           | 補強膜用塗液（補強膜用組成物） |      |    |             |     |       |     |             |    | 塗布方法  | 補強膜の膜厚<br>[nm] |
|-----------|-----------------|------|----|-------------|-----|-------|-----|-------------|----|-------|----------------|
|           | 硬化方法            | ベース液 |    | 添加剤1        |     | 添加剤2  |     | 添加剤3        |    |       |                |
|           |                 | 分類   | %  | 種類          | %   | 種類    | %   | 種類          | %  |       |                |
| 実施例 1, 18 | UV              | 1    | 90 | コロイダルシリカ分散液 | 10  | —     | —   | —           | —  | スプレー  | 500            |
| 実施例 2, 19 | UV              | 1    | 85 | マイカ粒子       | 15  | —     | —   | —           | —  | スプレー  | 200            |
| 実施例 3, 20 | UV              | 2    | 95 | Al粒子        | 5   | —     | —   | —           | —  | スピン   | 400            |
| 実施例 4, 21 | UV              | 2    | 90 | シリカ粒子       | 10  | —     | —   | —           | —  | スピン   | 300            |
| 実施例 5, 22 | UV              | 3    | 95 | スメクタイト粒子    | 5   | —     | —   | —           | —  | スピン   | 150            |
| 実施例 6, 23 | 熱               | 4    | 93 | Al粒子        | 7   | —     | —   | —           | —  | スプレー  | 400            |
| 実施例 7, 24 | 熱               | 4    | 80 | マイカ粒子       | 20  | —     | —   | —           | —  | スピン   | 200            |
| 実施例 8, 25 | 熱               | 5    | 97 | フュームドシリカ分散液 | 3   | —     | —   | —           | —  | ダイ    | 150            |
| 実施例 9, 26 | 熱               | 6    | 95 | スメクタイト粒子    | 5   | —     | —   | —           | —  | スリット  | 400            |
| 実施例10, 27 | 熱               | 6    | 87 | コロイダルシリカ分散液 | 13  | —     | —   | —           | —  | スクリーン | 900            |
| 実施例11, 28 | 熱               | 7    | 90 | シリカ粒子       | 10  | —     | —   | —           | —  | スピン   | 400            |
| 実施例12, 29 | 熱               | 8    | 75 | チタンカップリング剤1 | (7) | ATO粒子 | (5) | コロイダルシリカ分散液 | 25 | スピン   | 200            |
| 実施例13, 30 | 熱               | 8    | 98 | チタンカップリング剤1 | (9) | ATO粒子 | (6) | フュームドシリカ分散液 | 2  | スプレー  | 150            |
| 実施例14, 31 | 熱               | 9    | 95 | チタンカップリング剤2 | (2) | ITO粒子 | (8) | フュームドシリカ分散液 | 5  | ダイ    | 350            |
| 実施例15, 32 | 熱               | 9    | 90 | チタンカップリング剤2 | (2) | ITO粒子 | (7) | マイカ粒子       | 10 | スピン   | 200            |
| 実施例16, 33 | UV+熱            | 1    | 96 | Al粒子        | 4   | —     | —   | —           | —  | ダイ    | 250            |
| 実施例17, 34 | UV+熱            | 1    | 93 | コロイダルシリカ分散液 | 7   | —     | —   | —           | —  | スピン   | 400            |

[0178]

[表7]

|       | 裏面電極補強膜               |        | バリ発生 | 密着性 | 相対出力特性<br>[%] |
|-------|-----------------------|--------|------|-----|---------------|
|       | バインダ                  | 厚さ[nm] |      |     |               |
| 実施例 1 | アクリル系                 | 500    | 優    | 優   | 97以上          |
| 実施例 2 | アクリル系                 | 200    | 優    | 良   | 97            |
| 実施例 3 | アクリル系                 | 400    | 良    | 優   | 97            |
| 実施例 4 | アクリル系                 | 300    | 優    | 優   | 95            |
| 実施例 5 | アクリル系                 | 150    | 良    | 良   | 95            |
| 実施例 6 | エポキシ系                 | 400    | 良    | 良   | 97            |
| 実施例 7 | エポキシ系                 | 200    | 優    | 優   | 96            |
| 実施例 8 | エポキシ系                 | 150    | 優    | 優   | 96            |
| 実施例 9 | エポキシ系                 | 400    | 優    | 優   | 95            |
| 実施例10 | エポキシ系                 | 900    | 優    | 良   | 97            |
| 実施例11 | セルロース系                | 400    | 良    | 良   | 95            |
| 実施例12 | SiO <sub>2</sub> 結合剤系 | 200    | 優    | 優   | 97            |
| 実施例13 | SiO <sub>2</sub> 結合剤系 | 150    | 優    | 優   | 97            |
| 実施例14 | SiO <sub>2</sub> 結合剤系 | 350    | 優    | 可   | 95            |
| 実施例15 | SiO <sub>2</sub> 結合剤系 | 200    | 優    | 優   | 96            |
| 実施例16 | アクリル系                 | 250    | 良    | 優   | 97            |
| 実施例17 | アクリル系                 | 400    | 優    | 優   | 96            |
| 比較例 1 | 補強膜なし                 |        | 不可   | 不可  | 60            |
| 比較例 2 | 厚さ 15nmのTi層           |        | 可    | 可   | 95            |
| 比較例 3 | 厚さ200nmのAl層           |        | 可    | 不可  | 95            |

[0179] 表7の『バリ発生』の欄から明らかなように、補強膜のない比較例1では

、分離溝の加工ラインの凹凸が非常に大きく、ライン間が切れておらず、ライン幅以上に広い削りかすがライン上に強固に残った。補強膜がTiやAlである比較例2及び3では、ライン間に必ず隙間がありショートしている部分が見られなかったものの、分離溝全体にライン幅が安定せず加工ラインにガタガタと凹凸がみられた。これらに対し、シリカ粒子やマイカ粒子等をバインダに分散させて硬化した補強膜を有する実施例1～17では、分離溝の加工ラインが安定して綺麗であり、或いは分離溝の一部にうねりなどが見られるけれども大きな凹凸やはみ出し部がなかった。また表7の『密着性』の欄から明らかなように、補強膜のない比較例1や補強膜がAlである比較例3では、太陽電池モジュールの加工かすとともにライン周囲の補強膜自体が粘着テープに貼り付き、ライン形状自体が変形していた。これらに対し、シリカ粒子やマイカ粒子等をバインダに分散させて硬化した補強膜を有する実施例1～17では、加工ライン自体に浮き上がりなどが見られず、ライン部自体に大きな形状変化がなかった。更に表7の『相対出力特性』の欄から明らかなように、補強膜がTiやAlである比較例2及び3では相対出力特性がそれぞれ95%と高かったが、補強膜のない比較例1では相対出力特性が60%まで低下した。これらに対し、シリカ粒子やマイカ粒子等をバインダに分散させて硬化した補強膜を有する実施例1～17では相対出力特性が95%以上と高かった。

[0180] 上述のことから、次のことが分かった。太陽電池モジュールにレーザスクライブにより分離溝を形成する際に、加工性の鍵となるのが裏面電極補強膜である。裏面電極層（銀電極層）は柔らかい材料であると同時に反射膜として利用されるため、変形し易く加工が困難になる。即ち、分離溝の形成時にバリが発生したり、めくれなどの密着性不良が発生する箇所は裏面電極層であることが多かった。この結果、裏面電極層を硬くて脆い材質の裏面電極補強膜で覆うことにより、破断性が向上して加工性が良好となったので、分離溝の形成時に裏面電極層のバリの発生や密着性不良の発生を防止できることが分かった。また裏面電極層（銀電極層）は酸化や硫化などの大気に触れる

ことで劣化を起こし、変色し易かった。このため、必要な反射率が得られずに出力が低下したり、或いは導電性が低下するなどの問題が発生していた。しかし、裏面電極補強膜による被覆により、裏面電極層の劣化を防ぐことができ、裏面電極層を裏面電極補強膜で被覆した実施例の太陽電池モジュールを大気中に1週間程度放置しても、相対出力特性は殆ど低下しないことが分かった。

[0181] <実施例18>

先ずIPA（イソプロピルアルコール）85質量%に平均粒径20nm程度のコロイダルシリカを15質量%混合して添加剤1となるコロイダルシリカ分散液を調製した。次いで分類1のアクリル系ベース液と上記コロイダルシリカ分散液とを混合し、攪拌羽根付きディスパーで500rpm程度の回転速度で5分間攪拌して補強膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をスプレーコーティング装置により、既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が500nmになるように補強膜用塗布層を形成した。更に真空乾燥により補強膜用塗布層から溶媒を脱離させた後に、紫外線照射装置により補強膜用塗布層に紫外線（UV）を照射して補強膜用塗布層をUV光硬化させ、裏面電極補強膜を得た。

[0182] なお、『既に成膜が進んでいる太陽電池モジュール』とは次の状態を示す。先ず図1に示すように、一方の主面に厚さ50nmの $\text{SiO}_2$ 層（図示せず）が形成されたガラス板を基板11として準備する。そして、この $\text{SiO}_2$ 層上に表面に凹凸テクスチャを有しかつF（フッ素）ドーパされた厚さ800nmの表面電極層（ $\text{SnO}_2$ 膜）12をスパッタ法により形成した。この表面電極層12にはレーザ加工法を用いてパターニングする。即ち、分離溝22を形成することにより短冊状に分離加工した。なお、レーザ加工法を用いた分離加工（分離溝22の形成）には、波長約1.06 $\mu\text{m}$ 、エネルギー密度13J/cm<sup>2</sup>、パルス周波数3kHzのNd:YAGレーザを用いた。次に表面電極層12上にプラズマCVD法を用いて、光電変換ユニット13を形

成した。この光電変換ユニット13は、この実施例では、基板11側から順にp型a-Si（非晶質シリコン）、i型a-Si及びn型a-Siが積層した非晶質シリコン層と、この非晶質シリコン層上に、更にp型 $\mu$ c-Si（微結晶シリコン）、i型 $\mu$ c-Si及びn型 $\mu$ c-Siが積層した微結晶シリコン層の2層からなるタンデム型構造の光電変換ユニットとした。具体的には、プラズマCVD法により、SiH<sub>4</sub>とCH<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>とB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>との混合ガスから膜厚10nmのp型a-Siを、SiH<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>との混合ガスから膜厚300nmのi型a-Siを、SiH<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>とPH<sub>3</sub>との混合ガスから膜厚20nmのn型a-Siを順次積層して非晶質シリコン層を形成した。また、プラズマCVD法により、SiH<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>とB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>との混合ガスから膜厚10nmのp型 $\mu$ c-Siを、SiH<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>との混合ガスから膜厚2000nmのi型 $\mu$ c-Siを、SiH<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>とPH<sub>3</sub>との混合ガスから膜厚20nmのn型 $\mu$ c-Siを順次積層して微結晶シリコン層を形成した。上記プラズマCVD法における詳細な条件を上記の表5に示す。更に上記光電変換ユニット13をレーザ加工法を用いて、短冊状にパターニングを行った。即ち、分離溝23を形成して分離加工した。この分離溝23は、表面電極層12のパターニング位置から50 $\mu$ m横の位置に形成される。その後、マグネトロンインライン式スパッタ装置を用いて、光電変換ユニット13上に、厚さ80nmの透明導電膜（ZnO層）14を形成した。なお、レーザ加工法を用いた分離加工（分離溝23の形成）には、エネルギー密度0.7J/cm<sup>2</sup>、パルス周波数3kHzのNd:YAGレーザを用いた。

- [0183] この透明導電膜14上に次の方法で裏面電極層16を形成した。先ず、硝酸銀を脱イオン水に溶解して金属塩水溶液を調製した。また、クエン酸ナトリウムを脱イオン水に溶解して濃度が26重量%のクエン酸ナトリウム水溶液を調製した。このクエン酸ナトリウム水溶液に、35℃に保持された窒素ガス気流中で粒状の硫酸第1鉄を直接加えて溶解させ、クエン酸イオンと第1鉄イオンを3:2のモル比で含有する還元剤水溶液を調製した。次いで、上記窒素ガス気流を35℃に保持した状態で、マグネチックスターラーの攪

拌子を還元剤水溶液中に入れ、攪拌子を100rpmの回転速度で回転させて、上記還元剤水溶液を攪拌しながら、この還元剤水溶液に上記金属塩水溶液を滴下して混合した。ここで、還元剤水溶液への金属塩水溶液の添加量は、還元剤水溶液の量の1/10以下になるように、各溶液の濃度を調整することで、室温の金属塩水溶液を滴下しても反応温度が40℃に保持されるようにした。また上記還元剤水溶液と金属塩水溶液との混合比は、還元剤として加えられる第1鉄イオンの当量が、金属イオンの当量の3倍となるように調整した。還元剤水溶液への金属塩水溶液の滴下が終了した後、混合液の攪拌を更に15分間続けることにより、混合液内部に金属粒子を生じさせ、金属粒子が分散した金属粒子分散液を得た。金属粒子分散液のpHは5.5であり、分散液中の金属粒子の化学量論的生成量は5g/リットルであった。得られた分散液は室温で放置することにより、分散液中の金属粒子を沈降させ、沈降した金属粒子の凝集物をデカンテーションにより分離した。分離した金属凝集物に脱イオン水を加えて分散体とし、限外濾過により脱塩処理した後、更にメタノールで置換洗浄することにより、金属（銀）の含有量を50重量%にした。その後、遠心分離機を用いこの遠心分離機の遠心力を調整して、粒径が100nmを越える比較的大きな銀粒子を分離することにより、一次粒径10～50nmの範囲内の銀ナノ粒子を数平均で71%含有するように調整した。即ち、数平均で全ての銀ナノ粒子100%に対する一次粒径10～50nmの範囲内の銀ナノ粒子の占める割合が71%になるように調整した。得られた銀ナノ粒子は、炭素骨格が炭素数3の有機分子主鎖の保護剤が化学修飾されていた。

[0184] 次に、得られた金属ナノ粒子10重量部を水、エタノール及びメタノールを含む混合溶液90重量部に添加混合することにより分散させ、更にこの分散液に表8に示す添加物を表8に示す割合となるように加えることで、裏面電極用塗液（裏面電極用組成物）をそれぞれ得た。ここで、裏面電極用塗液（裏面電極用組成物）を構成する金属ナノ粒子は、75重量%以上の銀ナノ粒子を含有している。なお、金属ナノ粒子として、銀ナノ粒子とともに、銀

ナノ粒子以外の金属ナノ粒子を含有させる場合は、上記方法により得られた銀ナノ粒子の分散液を第1分散液とし、硝酸銀に代えて、次の表8に示す銀ナノ粒子以外の金属ナノ粒子を形成する種類の金属塩を用いた。これ以外は、上記銀ナノ粒子の製造方法と同様にして、銀ナノ粒子以外の金属ナノ粒子の分散液を調製し、この金属ナノ粒子の分散液を第2分散液とし、添加剤を加える前に、次の表8に示す割合となるように、第1分散液と第2分散液を混合することで、裏面電極用塗液（裏面電極用組成物）を得た。得られた裏面電極用塗液（裏面電極用組成物）を次の表8に示す透明導電膜14上に焼成後の厚さが $10^2 \sim 2 \times 10^3 \text{ nm}$ となるように様々な塗布方法で塗布した後に、次の表8に示す熱処理条件で加熱して焼成することにより、透明導電膜14上に裏面電極層16を形成した。また、表8中のポリビニルピロリドンの重量平均分子量 $M_w$ は360,000であった。

[0185] なお、透明導電膜14上に裏面電極層16を形成した後であって、裏面電極層16上に裏面電極補強膜17を形成する前に、裏面電極層16、透明導電膜14及び光電変換ユニット13を、光電変換ユニット13のパターニング位置（分離溝23）から $50 \mu\text{m}$ 横の位置に、裏面側からレーザ加工法を用いて、短冊状にパターニングし、即ち分離溝18を形成して分離加工した。ここで、レーザ加工法を用いた分離加工（分離溝18の形成）には、エネルギー密度 $0.7 \text{ J/cm}^2$ 、パルス周波数 $4 \text{ kHz}$ のNd:YAGレーザを用いた。この裏面電極層16等の分離加工後に $\text{CF}_4$ によるドライエッチングを数十秒間行った。但し、ウエットエッチング等を用いてもよい。また裏面電極補強膜17上に、エチレン酢酸ビニル共重合体（EVA）からなる充填剤層19と、ポリエチレンテレフタレート（PET）からなる裏面フィルム21とをこの順に積層し、ラミネート装置を用いて、 $150^\circ\text{C}$ で30分間熱処理することにより、充填剤層19を架橋し安定化して真空圧着した。更に端子ボックスを取付けて取出した後に、電極を接続して太陽電池モジュール10を得た。

[0186] <実施例19>

先ず分類1のアクリル系ベース液85質量%と、添加剤1として平均直径 $5\mu\text{m}$ かつ平均厚さ $20\text{nm}$ 程度のマイカ粒子（コープケミカル社製：ミクロマイカ）15質量%とを混合し、回転子により室温にて $300\text{rpm}$ 程度の回転速度で1時間攪拌して混合物を全体になじませた。次いで $5000\text{rpm}$ 程度まで高速回転可能なディスパー羽根を用いて上記混合物を攪拌し、マイカ粒子をベース液中に分散させて補強膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をスプレーコーティング装置により、既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が $200\text{nm}$ になるように補強膜用塗布層を形成した。更に真空乾燥により補強膜用塗布層から溶媒を脱離させた後に、紫外線照射装置により補強膜用塗布層に紫外線（UV）を照射して補強膜用塗布層をUV光硬化させ、裏面電極補強膜を得た。上記以外は実施例18と同様に太陽電池モジュールを作製した。

[0187] <実施例20>

先ず分類2のアクリル系ベース液95質量%と、添加剤1として平均直径 $35\mu\text{m}$ かつ平均厚さ $100\text{nm}$ 程度の扁平なAl粒子（東洋アルミニウム社製：アルペースト）5質量%とを混合し、回転子により室温にて $300\text{rpm}$ 程度の回転速度で1時間攪拌して混合物を全体になじませた。次いで $2000\text{rpm}$ 程度まで高速回転可能なディスパー羽根を用いて上記混合物を攪拌し、Al粒子をベース液中に分散させて補強膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をスピンコーティング装置により、既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が $400\text{nm}$ になるように補強膜用塗布層を形成した。更に真空乾燥により補強膜用塗布層から溶媒を脱離させた後に、紫外線照射装置により補強膜用塗布層に紫外線（UV）を照射して補強膜用塗布層をUV光硬化させ、裏面電極補強膜を得た。上記以外は実施例18と同様に太陽電池モジュールを作製した。

[0188] <実施例21>

先ず分類2のアクリル系ベース液90質量%と、添加剤1として平均粒径20nm程度のシリカ粒子（扶桑化学工業社製：シリカ）10質量%とを混合し、回転子により室温にて300rpm程度の回転速度で1時間攪拌して混合物を全体になじませた。次いで5000rpm程度まで高速回転可能なディスパー羽根を用いて上記混合物を攪拌し、シリカ粒子をベース液中に分散させて補強膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をスピンコーティング装置により、既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が300nmになるように補強膜用塗布層を形成した。更に真空乾燥により補強膜用塗布層から溶媒を脱離させた後に、紫外線照射装置により補強膜用塗布層に紫外線（UV）を照射して補強膜用塗布層をUV光硬化させ、裏面電極補強膜を得た。上記以外は実施例18と同様に太陽電池モジュールを作製した。

[0189] <実施例22>

先ず分類3のアクリル系ベース液95質量%と、添加剤1として平均直径140nmかつ平均厚さ50nm程度の扁平なスメクタイト粒子（コープケミカル社製：合成スメクタイト）5質量%とを混合し、回転子により室温にて300rpm程度の回転速度で1時間攪拌して混合物を全体になじませた。次いで5000rpm程度まで高速回転可能なディスパー羽根を用いて上記混合物を攪拌し、スメクタイト粒子をベース液中に分散させて補強膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をスピンコーティング装置により、既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が150nmになるように補強膜用塗布層を形成した。更に真空乾燥により補強膜用塗布層から溶媒を脱離させた後に、紫外線照射装置により補強膜用塗布層に紫外線（UV）を照射して補強膜用塗布層をUV光硬化させ、裏面電極補強膜を得た。上記以外は実施例18と同様に太陽電池モジュールを作製した。

[0190] <実施例23>

先ず分類4のエポキシ系ベース液93質量%と、添加剤1として平均直径

27  $\mu\text{m}$  かつ平均厚さ 100 nm 程度の扁平な Al 粒子（東洋アルミニウム社製：アルペースト）とを混合し、回転子により室温にて 300 rpm 程度の回転速度で 1 時間攪拌して混合物を全体になじませた。次いで 2000 rpm まで高速回転可能なディスペー羽根を用いて上記混合物を攪拌し、Al 粒子をベース液中に分散させて補強膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をスプレーコーティング装置により、既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が 400 nm になるように補強膜用塗布層を形成した。更に室温で 20 分以上乾燥した後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で 150 °C に 20 分間保持して補強膜用塗布層を熱硬化させ、裏面電極補強膜を得た。上記以外は実施例 18 と同様に太陽電池モジュールを作製した。

[0191] <実施例 24>

先ず分類 4 のエポキシ系ベース液 80 質量%と、添加剤 1 として平均直径 1  $\mu\text{m}$  かつ平均厚さ 20 nm 程度のマイカ粒子（コープケミカル社製：ミクロマイカ）20 質量%とを混合し、回転子により室温にて 300 rpm 程度の回転速度で 1 時間攪拌して混合物を全体になじませた。次いで 5000 rpm 程度まで高速回転可能なディスペー羽根を用いて上記混合物を攪拌し、マイカ粒子をベース液中に分散させて補強膜用組成物である塗液を調製した。このとき塗液が 70 °C 以上にならないように注意して羽根形状と回転速度を調整した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をスピンコーティング装置により、既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が 200 nm になるように補強膜用塗布層を形成した。更に室温で 20 分以上乾燥した後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で 200 °C に 20 分間保持して補強膜用塗布層を熱硬化させ、裏面電極補強膜を得た。上記以外は実施例 18 と同様に太陽電池モジュールを作製した。

[0192] <実施例 25>

先ず分類 5 のエポキシ系ベース液 97 質量%と、添加剤 1 としてフューム

ドシリカ分散液（日本アエロジル社製：アエロジル）3質量%とを混合し、超音波振動器により室温で10分間分散混合して混合物を全体になじませ、補強膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をダイコーティング装置により、既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が150nmになるように補強膜用塗布層を形成した。更に室温で20分以上乾燥した後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で180℃に30分間保持して補強膜用塗布層を熱硬化させ、裏面電極補強膜を得た。なお、上記フュームドシリカ分散液は次のように調製した。先ずフュームドシリカ粒子10質量%と、IPA（イソプロピルアルコール）及びエタノールの混合溶媒（質量比2：1）90質量%とを混合した後に、室温にて800rpmの回転速度で1時間攪拌して混合物を調製した。次にこの混合物60gを100ccのガラス瓶の中に入れ、直径0.3mmのジルコニアビーズ（昭和シェル石油社製：ミクロハイカ）100gを用いてペイントシェーカーで6時間分散することにより、導電性酸化物微粒子であるフュームドシリカ粒子の分散液を調製した。上記以外は実施例18と同様に太陽電池モジュールを作製した。

[0193] <実施例26>

先ず分類6のエポキシ系ベース液95質量%と、添加剤1として平均直径180nmかつ平均厚さ30nm程度の扁平なスメクタイト粒子（コープケミカル社製：合成スメクタイト）5質量%とを混合し、回転子により室温にて300rpm程度の回転速度で1時間攪拌して混合物を全体になじませた。次いで2000rpm程度まで高速回転可能なディスパー羽根を用いて攪拌し、Ti粒子をベース液中に分散させて補強膜用組成物である塗液を調製した。このとき塗液が70℃以上にならないように注意して羽根形状と回転数を調整した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をスリットコーティング装置により、既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が400nmになるように補強膜用塗布層を形成した。更に室温で20分以上乾燥した後に、太陽電池モジュールを熱

風乾燥炉内で200℃に20分間保持して補強膜用塗布層を熱硬化させ、裏面電極補強膜を得た。上記以外は実施例18と同様に太陽電池モジュールを作製した。

[0194] <実施例27>

先ず分類6のエポキシ系ベース液87質量%と、添加剤1としてコロイダルシリカ分散液13質量%とを混合し、遊星攪拌装置により室温で10分間混合して混合物を全体になじませ、補強膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をスクリーン印刷装置により、既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が900nmになるように補強膜用塗布層を形成した。更に室温で20分以上乾燥した後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で200℃に30分間保持して補強膜用塗布層を熱硬化させ、裏面電極補強膜を得た。なお、上記コロイダルシリカ分散液は実施例25のフュームドシリカ分散液と同様にして調製した。また上記以外は実施例18と同様に太陽電池モジュールを作製した。

[0195] <実施例28>

先ず分類7のセルロース系ベース液90質量%と、添加剤1として平均粒径30nm程度のシリカ粒子（扶桑化学工業社製：シリカ）10質量%とを混合し、回転子により室温にて300rpm程度の回転速度で1時間攪拌して混合物を全体になじませた。次いで5000rpm程度まで高速回転可能なディスパー羽根を用いて上記混合物を攪拌し、シリカ粒子をベース液中に分散させて補強膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をスピンコーティング装置により、既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が400nmになるように補強膜用塗布層を形成した。更に室温で20分以上乾燥した後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で180℃に20分間保持して補強膜用塗布層を熱硬化させ、裏面電極補強膜を得た。上記以外は実施例18と同様に太陽電池モジュールを作製した。

## [0196] &lt;実施例 29&gt;

先ずIPA（イソプロピルアルコール）85質量%に平均粒径20nm程度のコロイダルシリカを15質量%混合して添加剤3となるコロイダルシリカ分散液（日産化学社製：スノーテックス20）を調製した。次いで分類8のSiO<sub>2</sub>結合剤系ベース液75質量%と上記コロイダルシリカ分散液25質量%とを混合し、超音波振動器により室温で10分間分散混合して混合物を全体になじませ、補強膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をスピンコーティング装置により、既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が200nmになるように補強膜用塗布層を形成した。更に真空乾燥により補強膜用塗布層から溶媒を離脱させた後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で200℃に30分間保持して補強膜用塗布層を熱硬化させ、裏面電極補強膜を得た。なお、表6において、添加剤1のチタンカップリング剤1と添加剤2のATO（酸化アンチモン－酸化錫系複合酸化物）粒子はベース液中に既に含まれているため、これらの添加量は塗液（補強膜用組成物）全体を100質量%としたときの割合（カッコ付きの数値）で示した。また上記以外は実施例18と同様に太陽電池モジュールを作製した。

## [0197] &lt;実施例 30&gt;

先ず分類8のSiO<sub>2</sub>結合剤系ベース液98質量%と、添加剤3としてフュームドシリカ分散液2質量%とを混合し、超音波振動器により室温にて10分間分散混合して混合物を全体になじませ、補強膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をスプレーコーティング装置により、既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が150nmになるように補強膜用塗布層を形成した。更に真空乾燥により補強膜用塗布層から溶媒を離脱させた後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で150℃に20分間保持して補強膜用塗布層を熱硬化させ、裏面電極補強膜を得た。なお、表6において、添加剤1のチタンカップリング剤1と添加剤2のATO（酸化アンチモン－酸化錫系複

合酸化物) 粒子はベース液中に既に含まれているため、これらの添加量は塗液(補強膜用組成物)全体を100質量%としたときの割合(カッコ付きの数値)で示した。また上記フュームドシリカ分散液は実施例25のフュームドシリカ分散液と同様にして調製した。更に上記以外は実施例18と同様に太陽電池モジュールを作製した。

[0198] <実施例31>

先ず分類9のSiO<sub>2</sub>結合剤系ベース液95質量%と、添加剤3としてフュームドシリカ分散液5質量%とを混合し、超音波振動器により室温にて10分間分散混合して混合物を全体になじませ、補強膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液(補強膜用組成物)をダイコーティング装置により、既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面電極層(銀電極層)上に塗布して、硬化後の膜厚が350nmになるように補強膜用塗布層を形成した。更に真空乾燥により補強膜用塗布層から溶媒を離脱させた後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で180℃に20分間保持して補強膜用塗布層を熱硬化させ、裏面電極補強膜を得た。なお、表6において、添加剤1のチタンカップリング剤2と添加剤2のITO(酸化インジウム-酸化錫系複合酸化物)粒子はベース液中に既に含まれているため、これらの添加量は塗液(補強膜用組成物)全体を100質量%としたときの割合(カッコ付きの数値)で示した。また上記フュームドシリカ分散液は実施例25のフュームドシリカ分散液と同様にして調製した。更に上記以外は実施例18と同様に太陽電池モジュールを作製した。

[0199] <実施例32>

先ず分類9のSiO<sub>2</sub>結合剤系ベース液90質量%と、添加剤3として平均直径5μmかつ平均厚さ20nm程度のマイカ粒子(コープケミカル社製: ミクロマイカ)10質量%とを混合し、回転子により室温にて300rpm程度の回転速度で1時間攪拌して混合物を全体になじませた。次いで5000rpm程度まで高速回転可能なディスパー羽根を用いて上記混合物を攪拌し、マイカ粒子をベース液中に分散させて補強膜用組成物である塗液を調製

した。このとき塗液が70℃以上にならないように注意して羽根形状と回転速度を調整した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をスピンコーティング装置により、既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が200nmになるように補強膜用塗布層を形成した。更に室温で20分以上乾燥した後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で200℃に30分間保持して補強膜用塗布層を熱硬化させ、裏面電極補強膜を得た。なお、表6において、添加剤1のチタンカップリング剤2と添加剤2のITO（酸化インジウム－酸化錫系複合酸化物）粒子はベース液中に既に含まれているため、これらの添加量は塗液（補強膜用組成物）全体を100質量%としたときの割合（カッコ付きの数値）で示した。また上記以外は実施例18と同様に太陽電池モジュールを作製した。

[0200] <実施例33>

先ず分類1のアクリル系ベース液96質量%と、添加剤1として平均直径35μmかつ平均厚さ100nm程度のAl粒子（東洋アルミニウム社製：アルペースト）4質量%とを混合し、回転子により室温にて300rpm程度の回転速度で1時間攪拌して混合物を全体になじませた。次いで2000rpm程度まで高速回転可能なディスパー羽根を用いて上記混合物を攪拌し、Al粒子をベース液中に分散させて補強膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をダイコーティング装置により、既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が250nmになるように補強膜用塗布層を形成した。更に真空乾燥により補強膜用塗布層から溶媒を脱離させ、紫外線照射装置により補強膜用塗布層に紫外線（UV）を照射して補強膜用塗布層をUV光硬化させた後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で70℃に3時間保持して熱硬化させることにより、十分に硬化した裏面電極補強膜を得た。なお、この実施例では、発電層は、基板側から順にp型a-Si（非晶質シリコン）、i型a-Si及びn型a-Siが積層した非晶質シリコン層1層からなる光電変換ユニットとした。また上記以外は実施例18と同様に太陽電池モジュ

ールを作製した。

[0201] <実施例 3 4>

先ず IPA（イソプロピルアルコール）85 質量%に平均粒径 20 nm 程度のコロイダルシリカを 15 質量%混合して添加剤 1 となるコロイダルシリカ分散液（日産化学社製：IPA-ST）を調製した。次いで分類 1 のアクリル系ベース液 93 質量%と上記コロイダルシリカ分散液 7 質量%とを混合し、超音波振動器により室温で 10 分間分散混合して混合物を全体になじませ、補強膜用組成物である塗液を調製した。次にこの塗液（補強膜用組成物）をスピンコーティング装置により、既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面電極層（銀電極層）上に塗布して、硬化後の膜厚が 400 nm になるように補強膜用塗布層を形成した。更に真空乾燥により補強膜用塗布層から溶媒を脱離させ、紫外線照射装置により補強膜用塗布層に紫外線（UV）を照射して補強膜用塗布層を UV 光硬化させた後に、太陽電池モジュールを熱風乾燥炉内で 70℃に 3 時間保持して熱硬化させることにより、十分に硬化した裏面電極補強膜を得た。なお、この実施例では、発電層は、基板側から順に p 型  $\mu c-Si$ （微結晶シリコン）、i 型  $\mu c-Si$  及び n 型  $\mu c-Si$  が積層した微結晶シリコン層 1 層からなる光電変換ユニットとした。また上記以外は実施例 18 と同様に太陽電池モジュールを作製した。

[0202] <比較例 4>

既に成膜が進んでいる太陽電池モジュール上、即ち光電変換ユニット上に湿式塗工法により透明導電膜及び裏面電極層を形成した太陽電池モジュール上に、裏面電極補強膜を形成しなかった。この太陽電池モジュールを比較例 4 とした。

[0203] <比較例 5>

既に成膜が進んでいる太陽電池モジュール上、即ち光電変換ユニット上に湿式塗工法により透明導電膜及び裏面電極層を形成した太陽電池モジュール上に、スパッタ法で Ti（チタン）を蒸着することにより厚さ 15 nm の裏面電極補強膜（Ti 層）を形成した。この太陽電池モジュールを比較例 5 と

した。

[0204] <比較例 6>

既に成膜が進んでいる太陽電池モジュール上、即ち光電変換ユニット上に湿式塗工法により透明導電膜及び裏面電極層を形成した太陽電池モジュール上に、スパッタ法で Al（アルミニウム）を蒸着することにより厚さ 200 nm の裏面電極補強膜（Al 層）を形成した。この太陽電池モジュールを比較例 6 とした。

[0205] <比較試験 2 及び評価>

実施例 18～34 及び比較例 4～6 の太陽電池モジュールについてバリの発生、密着性及び相対出力特性を評価した。先ずバリの発生は、太陽電池モジュールに対してレーザ加工法によるレーザスクライブを実施した際に、分離溝の内面（加工面）へのバリの発生の程度や、分離溝の幅のガタツキの程度を優、良、可及び不可の 4 段階で評価した。分離溝の加工ラインが安定して綺麗なものを『優』とした。そして、分離溝の一部にうねりなどが見られたけれども大きな凹凸やはみ出し部がなかったものを『良』とした。また分離溝全体にライン幅が安定せず加工ラインが常にガタガタと凹凸がみられたけれどもライン間に必ず隙間がありショートしている部分が見られなかったものを『可』とした。更に、分離溝の加工ラインの凹凸が非常に大きく、ライン間が切れておらずショートを引き起こし兼ねない状況のものや、ライン幅以上に広い削りかすがライン上に強固に残っていたものを『不可』とした。

[0206] 密着性は、テープテスト（JIS K-5600）に準ずる方法にて、太陽電池モジュールの加工部に粘着テープを貼り付けて剥がしたときの、裏面電極補強膜などの剥離の程度やめくれ上がりの程度により優、良、可及び不可の 4 段階で評価した。粘着テープ側に太陽電池モジュールの加工部が貼り付かなかったものを『優』とした。そして、粘着テープ側に太陽電池モジュールの一部加工かすが貼り付いたけれども加工ライン自体に浮き上がりなどが見られなかったものを『良』とした。また太陽電池モジュールの加工

かすとともに一部加工ライン形状にめくれなどが発生したけれども、ライン部自体に大きな形状変化がなかったものを『可』とした。更に、太陽電池モジュールの加工かすとともにライン周囲の補強膜自体が粘着テープに貼り付き、ライン形状自体が変形してしまったものを『不可』とした。

[0207] 相対出力特性は次のように評価した。先ず太陽電池モジュールのライン加工後の基板にリード線を配線し、 $I-V$ （電流－電圧）特性カーブを確認した際の出力特性（曲線因子  $FF$  (Fill Factor) は最大出力／（開放電圧×短絡電流）で表される。）の値を初期値とした。次に１週間程度時間を経て、裏面電極層の  $Ag$  自体の耐食性による変化が見られるか否かを確認した際の出力特性（曲線因子  $FF$ ）の値を測定し、この測定値を初期値 100% に対する割合（%）で示した。これらの結果を裏面電極補強膜のバインダの種類及び厚さとともに表 9 に示す。なお、表 6 には、実施例 18～34 及び比較例 4～6 の補強膜用塗液（補強膜用組成物）硬化方法、ベース液の分類番号と混合割合、添加剤 1～3 の種類と混合割合、補強膜用塗液（補強膜用組成物）の塗布方法及び裏面電極補強膜の厚さを示した。また、表 8 には、裏面電極用塗液（裏面電極用組成物）の金属ナノ粒子の種類及び混合割合、添加物 1 の種類及び添加割合、添加物 2 の種類及び添加割合、塗布方法、及び熱処理条件を示した。

[0208]

[表8]

|       | 裏面電極用塗液（裏面電極用組成物） |             |                   |   |                                |      |         |               |              |
|-------|-------------------|-------------|-------------------|---|--------------------------------|------|---------|---------------|--------------|
|       | 金属ナノ粒子            |             | 添加物 1             |   | 添加物 2                          |      | 塗布方法    | 熱処理温度<br>[°C] | 熱処理時間<br>[分] |
|       | 種類                | %           | 種類                | % | 種類                             | %    |         |               |              |
| 実施例18 | Ag                | 94          | ポリビニルピロリドン        | 5 | 酢酸Ni                           | 1    | スピン     | 200           | 大気中 20       |
| 実施例19 | Ag                | 96          | ポリビニルピロリドン        | 3 | 酢酸Cu                           | 1    | スピン     | 200           | 大気中 20       |
| 実施例20 | Ag<br>Ru          | 94<br>2     | ヒドロキシプロピルメチルセルロース | 3 | 酢酸Sn                           | 1    | スピン     | 200           | 大気中 20       |
| 実施例21 | Ag<br>Cu          | 92<br>4     | ポリビニルピロリドン        | 3 | 酢酸Sn                           | 1    | ディスペンサー | 130           | 大気中 20       |
| 実施例22 | Ag<br>Fe          | 95.8<br>0.2 | ポリビニルピロリドン        | 3 | 酢酸Zn                           | 1    | オフセット   | 320           | 大気中 20       |
| 実施例23 | Ag                | 95          | ポリビニルピロリドン        | 4 | TiO <sub>2</sub>               | 1    | スピン     | 150           | 大気中 20       |
| 実施例24 | Ag                | 95          | ポリビニルピロリドン        | 4 | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1    | スピン     | 150           | 大気中 20       |
| 実施例25 | Ag                | 95          | ポリビニルピロリドン        | 4 | MnO <sub>2</sub>               | 1    | スピン     | 150           | 大気中 20       |
| 実施例26 | Ag                | 95          | ポリビニルピロリドン        | 4 | Ag <sub>2</sub> O              | 1    | スピン     | 150           | 大気中 20       |
| 実施例27 | Ag                | 95          | ポリビニルピロリドン        | 4 | MnO <sub>2</sub>               | 1    | スピン     | 150           | 大気中 20       |
| 実施例28 | Ag                | 95          | ポリビニルピロリドン        | 4 | SnO <sub>2</sub>               | 1    | スピン     | 150           | 大気中 20       |
| 実施例29 | Ag                | 95          | ポリビニルピロリドン        | 4 | メチルシリケート                       | 1    | スピン     | 150           | 大気中 20       |
| 実施例30 | Ag                | 95          | ポリビニルピロリドン        | 4 | チタニウムイソプロポキシド                  | 1    | スピン     | 150           | 大気中 20       |
| 実施例31 | Ag                | 95.9        | ポリビニルピロリドン        | 4 | 酢酸Mn                           | 1    | スピン     | 150           | 大気中 20       |
| 実施例32 | Ag                | 95.9        | ポリビニルピロリドン        | 4 | 酢酸Co                           | 0.01 | スピン     | 200           | 大気中 20       |
| 実施例33 | Ag                | 95          | 酢酢酸Cu             | 5 | —                              | —    | スピン     | 150           | 大気中 20       |
| 実施例34 | Ag                | 95          | 酢酢酸Sn             | 5 | —                              | —    | ダイ      | 150           | 大気中 20       |
| 比較例 4 | Ag                | 94          | ポリビニルピロリドン        | 5 | 酢酢酸Ni                          | 1    | スピン     | 200           | 大気中 20       |
| 比較例 5 | Ag                | 94          | ポリビニルピロリドン        | 5 | 酢酢酸Ni                          | 1    | スピン     | 200           | 大気中 20       |
| 比較例 6 | Ag                | 94          | ポリビニルピロリドン        | 5 | 酢酸Ni                           | 1    | スピン     | 200           | 大気中 20       |

[0209]

[表9]

|       | 裏面電極補強膜               |         | バリ発生 | 密着性 | 相対出力特性 (%) |
|-------|-----------------------|---------|------|-----|------------|
|       | バインダ                  | 厚さ (nm) |      |     |            |
| 実施例18 | アクリル系                 | 500     | 優    | 優   | 97以上       |
| 実施例19 | アクリル系                 | 200     | 優    | 優   | 97         |
| 実施例20 | アクリル系                 | 400     | 良    | 優   | 97         |
| 実施例21 | アクリル系                 | 300     | 優    | 優   | 95         |
| 実施例22 | アクリル系                 | 150     | 良    | 優   | 95         |
| 実施例23 | エポキシ系                 | 400     | 優    | 良   | 97         |
| 実施例24 | エポキシ系                 | 200     | 優    | 優   | 96         |
| 実施例25 | エポキシ系                 | 150     | 優    | 優   | 96         |
| 実施例26 | エポキシ系                 | 400     | 優    | 優   | 95         |
| 実施例27 | エポキシ系                 | 900     | 優    | 優   | 97         |
| 実施例28 | セルローズ系                | 400     | 良    | 優   | 95         |
| 実施例29 | SiO <sub>2</sub> 結合剤系 | 200     | 優    | 優   | 97         |
| 実施例30 | SiO <sub>2</sub> 結合剤系 | 150     | 優    | 優   | 97         |
| 実施例31 | SiO <sub>2</sub> 結合剤系 | 350     | 優    | 良   | 95         |
| 実施例32 | SiO <sub>2</sub> 結合剤系 | 200     | 優    | 優   | 96         |
| 実施例33 | アクリル系                 | 250     | 良    | 優   | 97         |
| 実施例34 | アクリル系                 | 400     | 優    | 優   | 96         |
| 比較例 4 | 補強膜なし                 |         | 不可   | 不可  | 60         |
| 比較例 5 | 厚さ 15nmのTi層           |         | 可    | 不可  | 90         |
| 比較例 6 | 厚さ200nmのAl層           |         | 可    | 不可  | 85         |

[0210] 表9の『バリ発生』の欄から明らかなように、補強膜のない比較例4では、分離溝の加工ラインの凹凸が非常に大きく、ライン間が切れておらず、ライン幅以上に広い削りかすがライン上に強固に残った。補強膜がTiやAlである比較例5及び6では、ライン間に必ず隙間がありショートしている部分が見られなかったものの、分離溝全体にライン幅が安定せず加工ラインに

ガタガタと凹凸がみられた。これらに対し、シリカ粒子やマイカ粒子等をバインダに分散させて硬化した補強膜を有する実施例 18～34 では、分離溝の加工ラインが安定して綺麗であり、或いは分離溝の一部にうねりなどが見られるけれども大きな凹凸やはみ出し部がなかった。また表 9 の『密着性』の欄から明らかなように、補強膜のない比較例 4、補強膜が T i である比較例 5、及び補強膜が A i である比較例 6 では、太陽電池モジュールの加工がすとともにライン周囲の補強膜自体が粘着テープに貼り付き、ライン形状自体が変形していた。これらに対し、シリカ粒子やマイカ粒子等をバインダに分散させて硬化した補強膜を有する実施例 18～34 では、加工ライン自体に浮き上がりなどが見られず、ライン部自体に大きな形状変化がなかった。更に表 9 の『相対出力特性』の欄から明らかなように、補強膜が T i や A i である比較例 5 及び 6 では相対出力特性がそれぞれ 90% 及び 85% と高かったが、補強膜のない比較例 4 では相対出力特性が 60% まで低下した。これらに対し、シリカ粒子やマイカ粒子等をバインダに分散させて硬化した補強膜を有する実施例 18～34 では相対出力特性が 95% 以上と極めて高かった。

- [0211] 上述のことから、次のことが分かった。太陽電池モジュールにレーザスクライブにより分離溝を形成する際に、加工性の鍵となるのが裏面電極補強膜である。裏面電極層（銀電極層）は柔らかい材料であると同時に反射膜として利用されるため、変形し易く加工が困難になる。即ち、分離溝の形成時にバリが発生したり、めくれなどの密着性不良が発生する箇所は裏面電極層であることが多かった。この結果、裏面電極層を硬くて脆い材質の裏面電極補強膜で覆うことにより、破断性が向上して加工性が良好となったので、分離溝の形成時に裏面電極層のバリの発生や密着性不良の発生を防止できることが分かった。また裏面電極層（銀電極層）は酸化や硫化などの大気に触れることで劣化を起し、変色し易かった。このため、必要な反射率が得られずに出力が低下したり、或いは導電性が低下するなどの問題が発生していた。しかし、裏面電極補強膜による被覆により、裏面電極層の劣化を防ぐことが

でき、裏面電極層を裏面電極補強膜で被覆した実施例の太陽電池モジュールを大気中に1週間程度放置しても、相対出力特性は殆ど低下しないことが分かった。

[0212] <実施例35>

先ず、図4に示すように、既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面電極層16（銀電極層）上に、上記表2の補強膜No. 12による補強膜17を形成した。次いで、後述する光電変換ユニット13のパターニング位置（分離溝23）から $50\mu\text{m}$ 横の位置に、基板11側からレーザを照射してパターニングした。即ち、光電変換ユニット13、透明導電膜14、裏面電極16および裏面電極補強膜17を爆裂するレーザスクライブにより、補強膜17の表面から表面電極層12へ延びる分離溝18を形成することにより短冊状に分離加工した。レーザスクライブによる分離加工（分離溝18の形成）には、エネルギー密度 $0.7\text{ J/cm}^3$ 、パルス周波数 $4\text{ kHz}$ のNd:YAGレーザを用いた。最後に、分離溝18を埋めるとともに、補強膜17上に上記表3のバリア膜No. 1による単一のバリア膜を形成した。この太陽電池モジュールを実施例35とした。

[0213] なお、『既に成膜が進んでいる太陽電池モジュール』とは次の状態を示す。先ず図4に示すように、一方の主面に厚さ $50\text{ nm}$ の $\text{SiO}_2$ 層（図示せず）が形成されたガラス板を基板11として準備する。そして、この $\text{SiO}_2$ 層上に表面に凹凸テクスチャを有しかつF（フッ素）ドーパされた厚さ $800\text{ nm}$ の表面電極層（ $\text{SnO}_2$ 膜）12をスパッタ法により形成した。この表面電極層12にはレーザ加工法を用いてパターニングする。即ち、分離溝22を形成することにより短冊状に分離加工した。なお、レーザ加工法を用いた分離加工（分離溝22の形成）には、波長約 $1.06\mu\text{m}$ 、エネルギー密度 $13\text{ J/cm}^3$ 、パルス周波数 $3\text{ kHz}$ のNd:YAGレーザを用いた。次に表面電極層12上にプラズマCVD法を用いて、光電変換ユニット13を形成した。この光電変換ユニット13は、この実施例では、基板11側から順にp型a-Si（非晶質シリコン）、i型a-Si及びn型a-Siが積層

した非晶質シリコン層と、この非晶質シリコン層上に、更にp型 $\mu\text{c-Si}$ （微結晶シリコン）、i型 $\mu\text{c-Si}$ 及びn型 $\mu\text{c-Si}$ が積層した微結晶シリコン層の2層からなるタンデム型構造の光電変換ユニットとした。具体的には、プラズマCVD法により、 $\text{SiH}_4$ と $\text{CH}_4$ と $\text{H}_2$ と $\text{B}_2\text{H}_6$ との混合ガスから膜厚10nmのp型a-Siを、 $\text{SiH}_4$ と $\text{H}_2$ との混合ガスから膜厚300nmのi型a-Siを、 $\text{SiH}_4$ と $\text{H}_2$ と $\text{PH}_3$ との混合ガスから膜厚20nmのn型a-Siを順次積層して非晶質シリコン層を形成した。また、プラズマCVD法により、 $\text{SiH}_4$ と $\text{H}_2$ と $\text{B}_2\text{H}_6$ との混合ガスから膜厚10nmのp型 $\mu\text{c-Si}$ を、 $\text{SiH}_4$ と $\text{H}_2$ との混合ガスから膜厚2000nmのi型 $\mu\text{c-Si}$ を、 $\text{SiH}_4$ と $\text{H}_2$ と $\text{PH}_3$ との混合ガスから膜厚20nmのn型 $\mu\text{c-Si}$ を順次積層して微結晶シリコン層を形成した。上記プラズマCVD法における詳細な条件を上記表5に示す。更に上記光電変換ユニット13をレーザ加工法を用いて、短冊状にパターニングを行った。即ち、分離溝23を形成して分離加工した。この分離溝23は、表面電極層12のパターニング位置から50 $\mu\text{m}$ 横の位置に形成される。その後、マグネトロンインライン式スパッタ装置を用いて、光電変換ユニット13上に、厚さ80nmの透明導電膜（ZnO層）14及び厚さ200nmの裏面電極層（銀電極層）16を順次形成した。なお、レーザスクライブによる分離加工（分離溝23の形成）には、エネルギー密度0.7J/cm<sup>2</sup>、パルス周波数3kHzのNd:YAGレーザを用いた。

[0214] <実施例36>

次の表10に示すように、補強膜No. 1により補強膜を形成し、バリア膜No. 12によりバリア膜を形成したこと以外は、実施例35と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0215] <実施例37>

次の表10に示すように、補強膜No. 13により補強膜を形成し、バリア膜No. 4によりバリア膜を形成したこと以外は、実施例35と同様に太陽電池モジュールを形成した。

## [0216] &lt;実施例 38&gt;

次の表 10 に示すように、補強膜 N o. 7 により補強膜を形成し、バリア膜 N o. 7 によりバリア膜を形成したこと以外は、実施例 35 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

## [0217] &lt;実施例 39&gt;

次の表 10 に示すように、補強膜 N o. 2 により補強膜を形成し、バリア膜 N o. 14 によりバリア膜を形成したこと以外は、実施例 35 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

## [0218] &lt;実施例 40&gt;

次の表 10 に示すように、補強膜 N o. 3 により補強膜を形成し、バリア膜 N o. 16 を成膜した後、更にバリア膜 N o. 1 を重ねて成膜して 2 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 35 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

## [0219] &lt;実施例 41&gt;

次の表 10 に示すように、補強膜 N o. 8 により補強膜を形成し、バリア膜 N o. 14 を成膜した後、更にバリア膜 N o. 6 を重ねて成膜して 2 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 35 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

## [0220] &lt;実施例 42&gt;

次の表 10 に示すように、補強膜 N o. 10 により補強膜を形成し、バリア膜 N o. 15 を成膜した後、更にバリア膜 N o. 7 を重ねて成膜して 2 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 35 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

## [0221] &lt;実施例 43&gt;

次の表 10 に示すように、補強膜 N o. 16 により補強膜を形成し、バリア膜 N o. 13 を成膜した後、更にバリア膜 N o. 10 を重ねて成膜して 2 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 35 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

## [0222] &lt;実施例 4 4 &gt;

次の表 1 0 に示すように、補強膜 N o . 1 4 により補強膜を形成し、バリア膜 N o . 4 を成膜した後、更にバリア膜 N o . 1 6 を重ねて成膜して 2 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 3 5 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

## [0223] &lt;実施例 4 5 &gt;

次の表 1 0 に示すように、補強膜 N o . 1 5 により補強膜を形成し、バリア膜 N o . 1 5 を成膜した後、バリア膜 N o . 1 を重ねて成膜し、更にバリア膜 N o . 2 1 を重ねて成膜して 3 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 3 5 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

## [0224] &lt;実施例 4 6 &gt;

次の表 1 0 に示すように、補強膜 N o . 9 により補強膜を形成し、バリア膜 N o . 1 7 を成膜した後、バリア膜 N o . 2 を重ねて成膜し、更にバリア膜 N o . 1 9 を重ねて成膜して 3 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 3 5 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

## [0225] &lt;実施例 4 7 &gt;

次の表 1 0 に示すように、補強膜 N o . 4 により補強膜を形成し、バリア膜 N o . 2 0 を成膜した後、バリア膜 N o . 1 8 を重ねて成膜し、更にバリア膜 N o . 3 を重ねて成膜して 3 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 3 5 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

## [0226] &lt;実施例 4 8 &gt;

次の表 1 0 に示すように、補強膜 N o . 1 2 により補強膜を形成し、バリア膜 N o . 1 3 を成膜した後、バリア膜 N o . 2 2 を重ねて成膜し、更にバリア膜 N o . 5 を重ねて成膜して 3 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 3 5 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

## [0227] &lt;実施例 4 9 &gt;

次の表 1 0 に示すように、補強膜 N o . 5 により補強膜を形成し、バリア膜 N o . 1 7 を成膜した後、バリア膜 N o . 2 0 を重ねて成膜し、更にバリア

ア膜N o. 23を重ねて成膜して3層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例35と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0228] <実施例50>

次の表10に示すように、補強膜N o. 11により補強膜を形成し、バリア膜N o. 12、バリア膜N o. 9、バリア膜N o. 19及びバリア膜N o. 1をこの順に重ねて成膜し、4層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例35と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0229] <実施例51>

次の表10に示すように、補強膜N o. 2により補強膜を形成し、バリア膜N o. 18、バリア膜N o. 11、バリア膜N o. 22及びバリア膜N o. 4をこの順に重ねて成膜し、4層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例35と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0230] <実施例52>

次の表10に示すように、補強膜N o. 6により補強膜を形成し、バリア膜N o. 13、バリア膜N o. 6、バリア膜N o. 17及びバリア膜N o. 24をこの順に重ねて成膜し、4層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例35と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0231] <実施例53>

次の表10に示すように、補強膜N o. 14により補強膜を形成し、バリア膜N o. 14、バリア膜N o. 7、バリア膜N o. 12、バリア膜N o. 1及びバリア膜N o. 16をこの順に重ねて成膜し、5層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例35と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0232] <実施例54>

次の表10に示すように、補強膜N o. 13により補強膜を形成し、バリア膜N o. 20、バリア膜N o. 10、バリア膜N o. 20、バリア膜N o. 3及びバリア膜N o. 21をこの順に重ねて成膜し、5層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例35と同様に太陽電池モジュールを形成し

た。

[0233] <実施例 5 5 >

次の表 1 0 に示すように、補強膜 N o. 1 により補強膜を形成し、バリア膜 N o. 1 5、バリア膜 N o. 8、バリア膜 N o. 1 8、バリア膜 N o. 4 及びバリア膜 N o. 2 2 をこの順に重ねて成膜し、5 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 3 5 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0234] <実施例 5 6 >

次の表 1 0 に示すように、補強膜 N o. 1 7 により補強膜を形成し、バリア膜 N o. 1 7、バリア膜 N o. 1 9、バリア膜 N o. 4、バリア膜 N o. 1 9 及びバリア膜 N o. 5 をこの順に重ねて成膜し、5 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 3 5 と同様に太陽電池モジュールを形成した。なお、この実施例では、発電層 1 3 は、基板 1 1 側から順に p 型 a-Si (非晶質シリコン)、i 型 a-Si 及び n 型 a-Si が積層した非晶質シリコン層 1 層からなる光電変換ユニットとした。

[0235] <実施例 5 7 >

次の表 1 0 に示すように、補強膜 N o. 1 0 により補強膜を形成し、バリア膜 N o. 1 3、バリア膜 N o. 2 1、バリア膜 N o. 2、バリア膜 N o. 2 1 及びバリア膜 N o. 2 をこの順に重ねて成膜し、5 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 3 5 と同様に太陽電池モジュールを形成した。なお、この実施例では、発電層 1 3 は、基板 1 1 側から順に p 型  $\mu$ c-Si (微結晶シリコン)、i 型  $\mu$ c-Si 及び n 型  $\mu$ c-Si が積層した微結晶シリコン層 1 層からなる光電変換ユニットとした。

[0236] <比較例 7 >

既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面銀電極層を覆うように、厚さ 1 5 n m のチタン層を裏面銀電極補強膜として形成し、レーザ加工法によるスクライプ後、バリア材料として EVA 樹脂と PET フィルムをその上部に熱接着させて形成した。この太陽電池モジュールを比較例 7 とした。

[0237] <比較例 8 >

既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面銀電極層を覆うように、厚さ15nmのチタン層を裏面銀電極補強膜として形成し、レーザ加工法によるスクライプ後、バリア材料としてEVA樹脂とテドラーフィルム（デュポン社製）をその上部に熱接着させて形成した。この太陽電池モジュールを比較例8とした。

[0238]

[表10]

|       | 補強膜No. | バリア膜No. |     |     |     |     |
|-------|--------|---------|-----|-----|-----|-----|
|       |        | 第1層     | 第2層 | 第3層 | 第4層 | 第5層 |
| 実施例35 | 12     | 1       | —   | —   | —   | —   |
| 実施例36 | 1      | 12      | —   | —   | —   | —   |
| 実施例37 | 13     | 4       | —   | —   | —   | —   |
| 実施例38 | 7      | 7       | —   | —   | —   | —   |
| 実施例39 | 2      | 14      | —   | —   | —   | —   |
| 実施例40 | 3      | 16      | 1   | —   | —   | —   |
| 実施例41 | 8      | 14      | 6   | —   | —   | —   |
| 実施例42 | 10     | 15      | 7   | —   | —   | —   |
| 実施例43 | 16     | 13      | 10  | —   | —   | —   |
| 実施例44 | 14     | 4       | 16  | —   | —   | —   |
| 実施例45 | 15     | 15      | 1   | 21  | —   | —   |
| 実施例46 | 9      | 17      | 2   | 19  | —   | —   |
| 実施例47 | 4      | 20      | 18  | 3   | —   | —   |
| 実施例48 | 12     | 13      | 22  | 5   | —   | —   |
| 実施例49 | 5      | 17      | 20  | 23  | —   | —   |
| 実施例50 | 11     | 12      | 9   | 19  | 1   | —   |
| 実施例51 | 2      | 18      | 11  | 22  | 4   | —   |
| 実施例52 | 6      | 13      | 6   | 17  | 24  | —   |
| 実施例53 | 14     | 14      | 7   | 12  | 1   | 16  |
| 実施例54 | 13     | 20      | 10  | 20  | 3   | 21  |
| 実施例55 | 1      | 15      | 8   | 18  | 4   | 22  |
| 実施例56 | 17     | 17      | 19  | 4   | 19  | 5   |
| 実施例57 | 10     | 13      | 21  | 2   | 21  | 2   |
| 比較例 7 | —      | —       | —   | —   | —   | —   |
| 比較例 8 | —      | —       | —   | —   | —   | —   |

[0239] <比較試験 3 及び評価>

実施例 35～57 及び比較例 7, 8 の太陽電池モジュールについて、以下の項目について評価を行った。これらの結果を以下の表 11 に示す。

[0240] (1) 温湿度サイクル:  $-40^{\circ}\text{C}/1\text{時間}$ 、 $85^{\circ}\text{C}/85\%\text{RH}/4\text{時間}$  の温湿度サイクル試験を 20 サイクル実施し試験後の太陽電池モジュールの外観を観察した。

[0241] (2) 変換効率: 先ず太陽電池モジュールのライン加工後の基板にリード線を配線し、ソーラシミュレータとデジタルソースメータを用いて、 $\text{AM}1.5$ 、 $100\text{mW}/\text{cm}^2$  の光を照射した時の  $I-V$  (電流-電圧) 特性を測定し、計算値より変換効率を求めた。その際、比較例 7 の変換効率を 1 とした場合の相対値を求めた。

[0242] (3) 信頼性試験:  $85^{\circ}\text{C}/85\%\text{RH}$  の雰囲気中に太陽電池モジュールを 2000 時間置き、試験前後の太陽電池モジュールの変換効率を比較して、相対低下率を求めた。

[0243] (4) 密着性: JIS-K5400 に準拠したテープテスト法により、バリア膜の密着性を評価した。密着性の具体的な評価は、加工部にテープを密着させ、剥離した際に、成膜した膜が剥がれたり、めくれ上がったりする状態の程度により良・可・不可の 3 段階で評価した。テープを剥離した際に加工部に変化なく、テープのみが剥がれた場合を良、一部加工カスなどがテープ側に付いたものの、膜表面に変化がない状態を可、膜がめくれたり、剥がれたり、界面に気泡等の隙間が見られたり、或いはテープ側に膜の付着が見られた場合を不可とした。

[0244]

[表11]

|       | 温湿度サイクル | 変換効率<br>(相対値) | 信頼性試験<br>(相対低下率[%]) | 密着性 |
|-------|---------|---------------|---------------------|-----|
| 実施例35 | 変化なし    | 1.11          | 5%以下                | 良   |
| 実施例36 | 変化なし    | 1.07          | 5%以下                | 良   |
| 実施例37 | 変化なし    | 1.17          | 5%以下                | 良   |
| 実施例38 | 変化なし    | 1.13          | 5%以下                | 良   |
| 実施例39 | 変化なし    | 1.04          | 5%以下                | 良   |
| 実施例40 | 変化なし    | 1.05          | 5%以下                | 良   |
| 実施例41 | 変化なし    | 1.15          | 5%以下                | 良   |
| 実施例42 | 変化なし    | 1.09          | 5%以下                | 良   |
| 実施例43 | 変化なし    | 1.12          | 5%以下                | 良   |
| 実施例44 | 変化なし    | 1.12          | 5%以下                | 良   |
| 実施例45 | 変色なし    | 1.41          | 5%以下                | 可   |
| 実施例46 | 変化なし    | 1.23          | 5%以下                | 良   |
| 実施例47 | 変化なし    | 1.19          | 5%以下                | 良   |
| 実施例48 | 変化なし    | 1.31          | 5%以下                | 良   |
| 実施例49 | 変化なし    | 1.33          | 5%以下                | 良   |
| 実施例50 | 変化なし    | 1.39          | 5%以下                | 良   |
| 実施例51 | 変化なし    | 1.24          | 5%以下                | 良   |
| 実施例52 | 変化なし    | 1.29          | 5%以下                | 良   |
| 実施例53 | 変化なし    | 1.21          | 5%以下                | 良   |
| 実施例54 | 変化なし    | 1.19          | 5%以下                | 良   |
| 実施例55 | 変化なし    | 1.22          | 5%以下                | 良   |
| 実施例56 | 変化なし    | 1.39          | 5%以下                | 良   |
| 実施例57 | 変化なし    | 1.42          | 5%以下                | 良   |
| 比較例 7 | 変化なし    | 1.0           | 15                  | 可   |
| 比較例 8 | 変化なし    | 1.03          | 10                  | 良   |

[0245] 表 1 1 から明らかなように、実施例 3 5 ～ 5 7 と比較例 7, 8 を比較する

と、温湿度サイクル試験において、実施例 35～57 は、従来法による比較例 7, 8 と同様、外観において耐湿性に優れることが確認できた。特に、信頼性試験においては、比較例 7 よりも実施例 35～57 すべてにおいて高い評価が得られ、高い耐湿性が得られることが確認された。

[0246] <実施例 58>

先ず、図 4 に示すように、既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの光電変換ユニット 13 上にマグネトロインライン式スパッタリング装置を用い、スパッタリング法により、厚さ 80 nm の ZnO 膜を形成し、これを透明導電膜 14 とした。次いで、上記表 1 の裏面電極層 No. 12 による裏面電極層（銀電極層）16 を形成した。次に、この裏面電極層 16 上に上記表 2 の補強膜 No. 12 による補強膜 17 を形成した。次に、後述する光電変換ユニット 13 のパターニング位置（分離溝 23）から 50  $\mu$ m 横の位置に、基板 11 側からレーザを照射してパターニングする。即ち、光電変換ユニット 13、透明導電膜 14、裏面電極層 16 及び裏面電極補強膜 17 を爆裂するレーザスクライブにより、補強膜 17 の表面から表面電極層 12 へ延びる分離溝 18 を形成することにより短冊状に分離加工した。レーザスクライブによる分離加工（分離溝 18 の形成）には、エネルギー密度 0.7 J/cm<sup>2</sup>、パルス周波数 4 kHz の Nd:YAG レーザを用いた。最後に、分離溝 18 を埋めるとともに、補強膜 17 上に上記表 3 のバリア膜 No. 1 による単一のバリア膜 19 を形成した。この太陽電池モジュールを実施例 58 とした。

[0247] なお、『既に成膜が進んでいる太陽電池モジュール』とは次の状態を示す。先ず図 4 に示すように、一方の主面に厚さ 50 nm の SiO<sub>2</sub> 層（図示せず）が形成されたガラス板を基板 11 として準備する。そして、この SiO<sub>2</sub> 層上に表面に凹凸テクスチャを有しかつ F（フッ素）ドーパされた厚さ 800 nm の表面電極層（SnO<sub>2</sub> 膜）12 をスパッタ法により形成した。この表面電極層 12 にはレーザ加工法を用いてパターニングする。即ち、分離溝 22 を形成することにより短冊状に分離加工した。なお、レーザ加工法を用いた

分離加工（分離溝 22 の形成）には、波長約  $1.06\ \mu\text{m}$ 、エネルギー密度  $13\ \text{J}/\text{cm}^2$ 、パルス周波数  $3\ \text{kHz}$  の Nd : YAG レーザを用いた。次に表面電極層 12 上にプラズマ CVD 法を用いて、光電変換ユニット 13 を形成した。この光電変換ユニット 13 は、この実施例では、基板 11 側から順に p 型 a-Si（非晶質シリコン）、i 型 a-Si 及び n 型 a-Si が積層した非晶質シリコン層と、この非晶質シリコン層上に、更に p 型  $\mu\text{c-Si}$ （微結晶シリコン）、i 型  $\mu\text{c-Si}$  及び n 型  $\mu\text{c-Si}$  が積層した微結晶シリコン層の 2 層からなるタンデム型構造の光電変換ユニットとした。具体的には、プラズマ CVD 法により、 $\text{SiH}_4$  と  $\text{CH}_4$  と  $\text{H}_2$  と  $\text{B}_2\text{H}_6$  との混合ガスから膜厚  $10\ \text{nm}$  の p 型 a-Si を、 $\text{SiH}_4$  と  $\text{H}_2$  との混合ガスから膜厚  $3000\ \text{nm}$  の i 型 a-Si を、 $\text{SiH}_4$  と  $\text{H}_2$  と  $\text{PH}_3$  との混合ガスから膜厚  $20\ \text{nm}$  の n 型 a-Si を順次積層して非晶質シリコン層を形成した。また、プラズマ CVD 法により、 $\text{SiH}_4$  と  $\text{H}_2$  と  $\text{B}_2\text{H}_6$  との混合ガスから膜厚  $10\ \text{nm}$  の p 型  $\mu\text{c-Si}$  を、 $\text{SiH}_4$  と  $\text{H}_2$  との混合ガスから膜厚  $2000\ \text{nm}$  の i 型  $\mu\text{c-Si}$  を、 $\text{SiH}_4$  と  $\text{H}_2$  と  $\text{PH}_3$  との混合ガスから膜厚  $20\ \text{nm}$  の n 型  $\mu\text{c-Si}$  を順次積層して微結晶シリコン層を形成した。上記プラズマ CVD 法における詳細な条件を上記表 5 に示す。更に上記光電変換ユニット 13 をレーザ加工法を用いて、短冊状にパターニングを行った。即ち、分離溝 23 を形成して分離加工した。この分離溝 23 は、表面電極層 12 のパターニング位置から  $50\ \mu\text{m}$  横の位置に形成される。なお、レーザ加工法を用いた分離加工（分離溝 23 の形成）には、エネルギー密度  $0.7\ \text{J}/\text{cm}^2$ 、パルス周波数  $3\ \text{kHz}$  の Nd : YAG レーザを用いた。

[0248] <実施例 59>

次の表 12 に示すように、裏面電極層 No. 1 により裏面電極層を形成し、補強膜 No. 1 により補強膜を形成し、バリア膜 No. 12 によりバリア膜を形成したこと以外は、実施例 58 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0249] <実施例 60>

次の表 1 2 に示すように、裏面電極層 N o . 1 3 により裏面電極層を形成し、補強膜 N o . 1 3 により補強膜を形成し、バリア膜 N o . 4 によりバリア膜を形成したこと以外は、実施例 5 8 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0250] <実施例 6 1 >

次の表 1 2 に示すように、裏面電極層 N o . 7 により裏面電極層を形成し、補強膜 N o . 7 により補強膜を形成し、バリア膜 N o . 7 によりバリア膜を形成したこと以外は、実施例 5 8 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0251] <実施例 6 2 >

次の表 1 2 に示すように、裏面電極層 N o . 2 により裏面電極層を形成し、補強膜 N o . 2 により補強膜を形成し、バリア膜 N o . 1 4 によりバリア膜を形成したこと以外は、実施例 5 8 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0252] <実施例 6 3 >

次の表 1 2 に示すように、裏面電極層 N o . 3 により裏面電極層を形成し、補強膜 N o . 3 により補強膜を形成し、バリア膜 N o . 1 6 を成膜した後、更にバリア膜 N o . 1 を重ねて成膜して 2 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 5 8 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0253] <実施例 6 4 >

次の表 1 2 に示すように、裏面電極層 N o . 8 により裏面電極層を形成し、補強膜 N o . 8 により補強膜を形成し、バリア膜 N o . 1 4 を成膜した後、更にバリア膜 N o . 6 を重ねて成膜して 2 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 5 8 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0254] <実施例 6 5 >

次の表 1 2 に示すように、裏面電極層 N o . 1 0 により裏面電極層を形成し、補強膜 N o . 1 0 により補強膜を形成し、バリア膜 N o . 1 5 を成膜した後、更にバリア膜 N o . 7 を重ねて成膜して 2 層からなるバリア膜を形成

したこと以外は、実施例 58 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0255] <実施例 66>

次の表 12 に示すように、裏面電極層 N o. 16 により裏面電極層を形成し、補強膜 N o. 16 により補強膜を形成し、バリア膜 N o. 13 を成膜した後、更にバリア膜 N o. 10 を重ねて成膜して 2 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 58 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0256] <実施例 67>

次の表 12 に示すように、裏面電極層 N o. 14 により裏面電極層を形成し、補強膜 N o. 14 により補強膜を形成し、バリア膜 N o. 4 を成膜した後、更にバリア膜 N o. 16 を重ねて成膜して 2 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 58 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0257] <実施例 68>

次の表 12 に示すように、裏面電極層 N o. 15 により裏面電極層を形成し、補強膜 N o. 15 により補強膜を形成し、バリア膜 N o. 15 を成膜した後、バリア膜 N o. 1 を重ねて成膜し、更にバリア膜 N o. 21 を重ねて成膜して 3 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 58 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0258] <実施例 69>

次の表 12 に示すように、裏面電極層 N o. 9 により裏面電極層を形成し、補強膜 N o. 9 により補強膜を形成し、バリア膜 N o. 17 を成膜した後、バリア膜 N o. 2 を重ねて成膜し、更にバリア膜 N o. 19 を重ねて成膜して 3 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 58 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0259] <実施例 70>

次の表 12 に示すように、裏面電極層 N o. 4 により裏面電極層を形成し、補強膜 N o. 4 により補強膜を形成し、バリア膜 N o. 20 を成膜した後、バリア膜 N o. 18 を重ねて成膜し、更にバリア膜 N o. 3 を重ねて成膜して 3 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 58 と同様に太陽

電池モジュールを形成した。

[0260] <実施例 7 1>

次の表 1 2 に示すように、裏面電極層 N o . 1 2 により裏面電極層を形成し、補強膜 N o . 1 2 により補強膜を形成し、バリア膜 N o . 1 3 を成膜した後、バリア膜 N o . 2 2 を重ねて成膜し、更にバリア膜 N o . 5 を重ねて成膜して 3 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 5 8 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0261] <実施例 7 2>

次の表 1 2 に示すように、裏面電極層 N o . 5 により裏面電極層を形成し、補強膜 N o . 5 により補強膜を形成し、バリア膜 N o . 1 7 を成膜した後、バリア膜 N o . 2 0 を重ねて成膜し、更にバリア膜 N o . 2 3 を重ねて成膜して 3 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 5 8 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0262] <実施例 7 3>

次の表 1 2 に示すように、裏面電極層 N o . 1 1 により裏面電極層を形成し、補強膜 N o . 1 1 により補強膜を形成し、バリア膜 N o . 1 2、N o . 9、N o . 1 9 及び N o . 1 をこの順に重ねて成膜し、4 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 5 8 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0263] <実施例 7 4>

次の表 1 2 に示すように、裏面電極層 N o . 2 により裏面電極層を形成し、補強膜 N o . 2 により補強膜を形成し、バリア膜 N o . 1 8、N o . 1 1、N o . 2 2 及び N o . 4 をこの順に重ねて成膜し、4 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 5 8 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0264] <実施例 7 5>

次の表 1 2 に示すように、裏面電極層 N o . 6 により裏面電極層を形成し、補強膜 N o . 6 により補強膜を形成し、バリア膜 N o . 1 3、N o . 6、

N o. 17 及び N o. 24 をこの順に重ねて成膜し、4層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 58 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0265] <実施例 76>

次の表 12 に示すように、裏面電極層 N o. 14 により裏面電極層を形成し、補強膜 N o. 14 により補強膜を形成し、バリア膜 N o. 14、N o. 7、N o. 12、N o. 1 及び N o. 16 をこの順に重ねて成膜し、5層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 58 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0266] <実施例 77>

次の表 12 に示すように、裏面電極層 N o. 13 により裏面電極層を形成し、補強膜 N o. 13 により補強膜を形成し、バリア膜 N o. 20、N o. 10、N o. 20、N o. 3 及び N o. 21 をこの順に重ねて成膜し、5層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 58 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0267] <実施例 78>

次の表 12 に示すように、裏面電極層 N o. 1 により裏面電極層を形成し、補強膜 N o. 1 により補強膜を形成し、バリア膜 N o. 15、N o. 8、N o. 18、N o. 4 及び N o. 22 をこの順に重ねて成膜し、5層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 58 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0268] <実施例 79>

次の表 12 に示すように、裏面電極層 N o. 17 により裏面電極層を形成し、補強膜 N o. 17 により補強膜を形成し、バリア膜 N o. 17、N o. 19、N o. 4、N o. 19 及び N o. 5 をこの順に重ねて成膜し、5層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 58 と同様に太陽電池モジュールを形成した。なお、この実施例では、発電層 13 は、絶縁性基板 11 側から順に p 型 a-Si（非晶質シリコン）、i 型 a-Si 及び n 型 a-Si

が積層した非晶質シリコン層 1 層からなる光電変換ユニットとした。

[0269] <実施例 80>

次の表 12 に示すように、裏面電極層 No. 10 により裏面電極層を形成し、補強膜 No. 10 により補強膜を形成し、バリア膜 No. 13、No. 21、No. 2、No. 21 及び No. 2 をこの順に重ねて成膜し、5 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 58 と同様に太陽電池モジュールを形成した。なお、この実施例では、発電層 13 は、絶縁性基板 11 側から順に p 型  $\mu$ c-Si（微結晶シリコン）、i 型  $\mu$ c-Si 及び n 型  $\mu$ c-Si が積層した微結晶シリコン層 1 層からなる光電変換ユニットとした。

[0270] <比較例 9>

既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面銀電極層を覆うように、厚さ 15 nm のチタン層を裏面銀電極補強膜として形成し、レーザ加工法によるスクライプ後、バリア材料として EVA 樹脂と PET フィルムをその上部に熱接着させて形成した。この太陽電池モジュールを比較例 9 とした。

[0271] <比較例 10>

既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面銀電極層を覆うように、厚さ 15 nm のチタン層を裏面銀電極補強膜として形成し、レーザ加工法によるスクライプ後、バリア材料として EVA 樹脂とテドラーフィルム（デュポン社製）をその上部に熱接着させて形成した。この太陽電池モジュールを比較例 10 とした。

[0272]

[表12]

|       | 裏面電極層No. | 補強膜No. | バリア膜No. |     |     |     |     |
|-------|----------|--------|---------|-----|-----|-----|-----|
|       |          |        | 第1層     | 第2層 | 第3層 | 第4層 | 第5層 |
| 実施例58 | 12       | 12     | 1       | —   | —   | —   | —   |
| 実施例59 | 1        | 1      | 12      | —   | —   | —   | —   |
| 実施例60 | 13       | 13     | 4       | —   | —   | —   | —   |
| 実施例61 | 7        | 7      | 7       | —   | —   | —   | —   |
| 実施例62 | 2        | 2      | 14      | —   | —   | —   | —   |
| 実施例63 | 3        | 3      | 16      | 1   | —   | —   | —   |
| 実施例64 | 8        | 8      | 14      | 6   | —   | —   | —   |
| 実施例65 | 10       | 10     | 15      | 7   | —   | —   | —   |
| 実施例66 | 16       | 16     | 13      | 10  | —   | —   | —   |
| 実施例67 | 14       | 14     | 4       | 16  | —   | —   | —   |
| 実施例68 | 15       | 15     | 15      | 1   | 21  | —   | —   |
| 実施例69 | 9        | 9      | 17      | 2   | 19  | —   | —   |
| 実施例70 | 4        | 4      | 20      | 18  | 3   | —   | —   |
| 実施例71 | 12       | 12     | 13      | 22  | 5   | —   | —   |
| 実施例72 | 5        | 5      | 17      | 20  | 23  | —   | —   |
| 実施例73 | 11       | 11     | 12      | 9   | 19  | 1   | —   |
| 実施例74 | 2        | 2      | 18      | 11  | 22  | 4   | —   |
| 実施例75 | 6        | 6      | 13      | 6   | 17  | 24  | —   |
| 実施例76 | 14       | 14     | 14      | 7   | 12  | 1   | 16  |
| 実施例77 | 13       | 13     | 20      | 10  | 20  | 3   | 21  |
| 実施例78 | 1        | 1      | 15      | 8   | 18  | 4   | 22  |
| 実施例79 | 17       | 17     | 17      | 19  | 4   | 19  | 5   |
| 実施例80 | 10       | 10     | 13      | 21  | 2   | 21  | 2   |
| 比較例 9 | —        | —      | —       | —   | —   | —   | —   |
| 比較例10 | —        | —      | —       | —   | —   | —   | —   |

[0273] <比較試験 4 及び評価>

実施例 58～80 及び比較例 9, 10 の太陽電池モジュールについて、以下の項目について評価を行った。これらの結果を以下の表 13 に示す。

[0274] (1) 温湿度サイクル： $-40^{\circ}\text{C}/1\text{時間}$ 、 $85^{\circ}\text{C}/85\%\text{RH}/4\text{時間}$ の温湿度サイクル試験を 20 サイクル実施し、試験後の太陽電池モジュールの外観を観察した。

[0275] (2) 変換効率：先ず太陽電池モジュールのライン加工後の基板にリード線を配線し、ソーラシミュレータとデジタルソースメータを用いて、 $AM1.5$ 、 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の光を照射した時の  $I-V$  (電流-電圧) 特性を測定し、計算値より変換効率を求めた。その際、比較例 9 の変換効率を 1.00 とした場合の相対値を求めた。

[0276] (3) 信頼性試験： $85^{\circ}\text{C}/85\%\text{RH}$ の雰囲気中に太陽電池モジュールを 2000 時間置き、試験前後の太陽電池モジュールの変換効率を比較して、相対低下率を求めた。

[0277] (4) 密着性：JIS-K5400 に準拠したテープテスト法により、バリア膜の密着性を評価した。密着性の具体的な評価は、加工部にテープを密着させ、剥離した際に、成膜した膜が剥がれたり、めくれ上がったりする状態の程度により良・可・不可の 3 段階で評価した。テープを剥離した際に加工部に変化なく、テープのみが剥がれた場合を良、一部加工カスなどがテープ側に付いたものの、膜表面に変化がない状態を可、膜がめくれたり、剥がれたり、界面に気泡等の隙間が見られたり、或いはテープ側に膜の付着が見られた場合を不可とした。

[0278]

[表13]

|       | 温湿度サイクル | 変換効率<br>(相対値) | 信頼性試験<br>(相対低下率[%]) | 密着性 |
|-------|---------|---------------|---------------------|-----|
| 実施例58 | 変化なし    | 1.11          | 5%以下                | 良   |
| 実施例59 | 変化なし    | 1.07          | 5%以下                | 良   |
| 実施例60 | 変化なし    | 1.18          | 5%以下                | 良   |
| 実施例61 | 変化なし    | 1.13          | 5%以下                | 良   |
| 実施例62 | 変化なし    | 1.04          | 5%以下                | 良   |
| 実施例63 | 変化なし    | 1.05          | 5%以下                | 良   |
| 実施例64 | 変化なし    | 1.15          | 5%以下                | 良   |
| 実施例65 | 変化なし    | 1.09          | 5%以下                | 良   |
| 実施例66 | 変化なし    | 1.12          | 5%以下                | 良   |
| 実施例67 | 変化なし    | 1.12          | 5%以下                | 良   |
| 実施例68 | 変化なし    | 1.41          | 5%以下                | 良   |
| 実施例69 | 変化なし    | 1.23          | 5%以下                | 良   |
| 実施例70 | 変化なし    | 1.19          | 5%以下                | 良   |
| 実施例71 | 変化なし    | 1.31          | 5%以下                | 良   |
| 実施例72 | 変化なし    | 1.33          | 5%以下                | 良   |
| 実施例73 | 変化なし    | 1.39          | 5%以下                | 良   |
| 実施例74 | 変化なし    | 1.24          | 5%以下                | 良   |
| 実施例75 | 変化なし    | 1.29          | 5%以下                | 良   |
| 実施例76 | 変化なし    | 1.21          | 5%以下                | 良   |
| 実施例77 | 変化なし    | 1.19          | 5%以下                | 良   |
| 実施例78 | 変化なし    | 1.22          | 5%以下                | 良   |
| 実施例79 | 変化なし    | 1.39          | 5%以下                | 良   |
| 実施例80 | 変化なし    | 1.42          | 5%以下                | 良   |
| 比較例 9 | 変化なし    | 1.00          | 15                  | 可   |
| 比較例10 | 変化なし    | 1.03          | 10                  | 良   |

[0279] 表13から明らかなように、実施例58～80と比較例9、10を比較す

ると、実施例 58～80 は、従来法による比較例 9、10 と同様、外観において耐湿性に優れることが確認できた。特に、信頼性試験においては、比較例 9 よりも実施例 58～80 すべてにおいて高い評価が得られ、高い耐湿性が得られることが確認された。

[0280] <実施例 81>

先ず、図 4 に示すように、既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面電極層 16（銀電極層）上に、スパッタ法により、裏面電極層（銀電極層）16 を覆うように、厚さ 15 nm のチタン層を形成し、これを裏面電極層の補強膜 17 とした。次いで、後述する光電変換ユニット 13 のパターンニング位置（分離溝 23）から 50  $\mu$ m 横の位置に、基板 11 側からレーザを照射してパターンニングする。即ち、光電変換ユニット 13、透明導電膜 14、裏面電極 16 および裏面電極補強膜 17 を爆裂するレーザスクライブにより、補強膜 17 の表面から表面電極層 12 へ延びる分離溝 18 を形成した。レーザスクライブによる分離加工（分離溝 18 の形成）には、エネルギー密度 0.7 J/cm<sup>2</sup>、パルス周波数 4 kHz の Nd:YAG レーザを用いた。最後に、分離溝 18 を埋めるとともに、補強膜 17 上に上記表 3 のバリア膜 No. 1 による単一のバリア膜を形成した。この太陽電池モジュールを実施例 81 とした。

[0281] なお、『既に成膜が進んでいる太陽電池モジュール』とは次の状態を示す。先ず図 4 に示すように、一方の主面に厚さ 50 nm の SiO<sub>2</sub> 層（図示せず）が形成されたガラス板を基板 11 として準ずる。そして、この SiO<sub>2</sub> 層上に表面に凹凸テクスチャを有しかつ F（フッ素）ドーパされた厚さ 800 nm の表面電極層（SnO<sub>2</sub> 膜）12 をスパッタ法により形成した。この表面電極層 12 にはレーザ加工法を用いてパターンニングする。即ち、分離溝 22 を形成することにより短冊状に分離加工した。なお、レーザ加工法を用いた分離加工（分離溝 22 の形成）には、波長約 1.06  $\mu$ m、エネルギー密度 13 J/cm<sup>2</sup>、パルス周波数 3 kHz の Nd:YAG レーザを用いた。次に表面電極層 12 上にプラズマ CVD 法を用いて、光電変換ユニット 13 を形成

した。この光電変換ユニット13は、この実施例では、基板11側から順にp型a-Si（非晶質シリコン）、i型a-Si及びn型a-Siが積層した非晶質シリコン層と、この非晶質シリコン層上に、更にp型 $\mu$ c-Si（微結晶シリコン）、i型 $\mu$ c-Si及びn型 $\mu$ c-Siが積層した微結晶シリコン層の2層からなるタンデム型構造の光電変換ユニットとした。具体的には、プラズマCVD法により、SiH<sub>4</sub>とCH<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>とB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>との混合ガスから膜厚10nmのp型a-Siを、SiH<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>との混合ガスから膜厚300nmのi型a-Siを、SiH<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>とPH<sub>3</sub>との混合ガスから膜厚20nmのn型a-Siを順次積層して非晶質シリコン層を形成した。また、プラズマCVD法により、SiH<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>とB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>との混合ガスから膜厚10nmのp型 $\mu$ c-Siを、SiH<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>との混合ガスから膜厚2000nmのi型 $\mu$ c-Siを、SiH<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>とPH<sub>3</sub>との混合ガスから膜厚20nmのn型 $\mu$ c-Siを順次積層して微結晶シリコン層を形成した。上記プラズマCVD法における詳細な条件を上記表5に示す。更に上記光電変換ユニット13をレーザ加工法を用いて、短冊状にパターニングを行った。即ち、分離溝23を形成して分離加工した。この分離溝23は、表面電極層12のパターニング位置から50 $\mu$ m横の位置に形成される。その後、マグネトロインライン式スパッタ装置を用いて、光電変換ユニット13上に、厚さ80nmの透明導電膜（ZnO層）14及び厚さ200nmの裏面電極層（銀電極層）16を順次形成した。なお、レーザスクライブによる分離加工（分離溝23の形成）には、エネルギー密度0.7J/cm<sup>2</sup>、パルス周波数3kHzのNd:YAGレーザを用いた。

[0282] <実施例82>

次の表14に示すように、バリア膜No. 12によりバリア膜を形成したこと以外は、実施例81と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0283] <実施例83>

次の表14に示すように、バリア膜No. 4によりバリア膜を形成したこと以外は、実施例81と同様に太陽電池モジュールを形成した。

## [0284] &lt;実施例 8 4&gt;

次の表 1 4 に示すように、バリア膜 N o. 7 によりバリア膜を形成したこと以外は、実施例 8 1 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

## [0285] &lt;実施例 8 5&gt;

次の表 1 4 に示すように、バリア膜 N o. 1 4 によりバリア膜を形成したこと以外は、実施例 8 1 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

## [0286] &lt;実施例 8 6&gt;

次の表 1 4 に示すように、バリア膜 N o. 1 6 を成膜した後、更にバリア膜 N o. 1 を重ねて成膜して 2 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 8 1 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

## [0287] &lt;実施例 8 7&gt;

次の表 1 4 に示すように、バリア膜 N o. 1 4 を成膜した後、更にバリア膜 N o. 6 を重ねて成膜して 2 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 8 1 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

## [0288] &lt;実施例 8 8&gt;

次の表 1 4 に示すように、バリア膜 N o. 1 5 を成膜した後、更にバリア膜 N o. 7 を重ねて成膜して 2 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 8 1 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

## [0289] &lt;実施例 8 9&gt;

次の表 1 4 に示すように、バリア膜 N o. 1 3 を成膜した後、更にバリア膜 N o. 1 0 を重ねて成膜して 2 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 8 1 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

## [0290] &lt;実施例 9 0&gt;

次の表 1 4 に示すように、バリア膜 N o. 4 を成膜した後、更にバリア膜 N o. 1 6 を重ねて成膜して 2 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 8 1 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

## [0291] &lt;実施例 9 1&gt;

次の表 1 4 に示すように、バリア膜 N o. 1 5 を成膜した後、バリア膜 N

○. 1 を重ねて成膜し、更にバリア膜 N ○. 2 1 を重ねて成膜して 3 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 8 1 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0292] <実施例 9 2>

次の表 1 4 に示すように、バリア膜 N ○. 1 7 を成膜した後、バリア膜 N ○. 2 を重ねて成膜し、更にバリア膜 N ○. 1 9 を重ねて成膜して 3 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 8 1 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0293] <実施例 9 3>

次の表 1 4 に示すように、バリア膜 N ○. 2 0 を成膜した後、バリア膜 N ○. 1 8 を重ねて成膜し、更にバリア膜 N ○. 3 を重ねて成膜して 3 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 8 1 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0294] <実施例 9 4>

次の表 1 4 に示すように、バリア膜 N ○. 1 3 を成膜した後、バリア膜 N ○. 2 2 を重ねて成膜し、更にバリア膜 N ○. 5 を重ねて成膜して 3 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 8 1 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0295] <実施例 9 5>

次の表 1 4 に示すように、バリア膜 N ○. 1 7 を成膜した後、バリア膜 N ○. 2 0 を重ねて成膜し、更にバリア膜 N ○. 2 3 を重ねて成膜して 3 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 8 1 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0296] <実施例 9 6>

次の表 1 4 に示すように、バリア膜 N ○. 1 2、バリア膜 N ○. 9、バリア膜 N ○. 1 9 及びバリア膜 N ○. 1 をこの順に重ねて成膜し、4 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 8 1 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

## [0297] &lt;実施例 97&gt;

次の表 14 に示すように、バリア膜 No. 18、バリア膜 No. 11、バリア膜 No. 22 及びバリア膜 No. 4 をこの順に重ねて成膜し、4 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 81 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

## [0298] &lt;実施例 98&gt;

次の表 14 に示すように、バリア膜 No. 13、バリア膜 No. 6、バリア膜 No. 17 及びバリア膜 No. 24 をこの順に重ねて成膜し、4 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 81 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

## [0299] &lt;実施例 99&gt;

次の表 14 に示すように、バリア膜 No. 14、バリア膜 No. 7、バリア膜 No. 12、バリア膜 No. 1 及びバリア膜 No. 16 をこの順に重ねて成膜し、5 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 81 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

## [0300] &lt;実施例 100&gt;

次の表 14 に示すように、バリア膜 No. 20、バリア膜 No. 10、バリア膜 No. 20、バリア膜 No. 3 及びバリア膜 No. 21 をこの順に重ねて成膜し、5 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 81 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

## [0301] &lt;実施例 101&gt;

次の表 14 に示すように、バリア膜 No. 15、バリア膜 No. 8、バリア膜 No. 18、バリア膜 No. 4 及びバリア膜 No. 22 をこの順に重ねて成膜し、5 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 81 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

## [0302] &lt;実施例 102&gt;

次の表 14 に示すように、バリア膜 No. 17、バリア膜 No. 19、バリア膜 No. 4、バリア膜 No. 19 及びバリア膜 No. 5 をこの順に重ね

て成膜し、5層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例81と同様に太陽電池モジュールを形成した。なお、この実施例では、発電層13は、基板11側から順にp型a-Si（非晶質シリコン）、i型a-Si及びn型a-Siが積層した非晶質シリコン層1層からなる光電変換ユニットとした。

[0303] <実施例103>

次の表14に示すように、バリア膜No. 13、バリア膜No. 21、バリア膜No. 2、バリア膜No. 21及びバリア膜No. 2をこの順に重ねて成膜し、5層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例81と同様に太陽電池モジュールを形成した。なお、この実施例では、発電層13は、基板11側から順にp型 $\mu$ c-Si（微結晶シリコン）、i型 $\mu$ c-Si及びn型 $\mu$ c-Siが積層した微結晶シリコン層1層からなる光電変換ユニットとした。

[0304] <比較例11>

既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面銀電極層を覆うように、厚さ15nmのチタン層を裏面銀電極補強膜として形成し、レーザ加工法によるスクライプ後、バリア材料としてEVA樹脂とPETフィルムをその上部に熱接着させて形成した。この太陽電池モジュールを比較例11とした。

[0305] <比較例12>

既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面銀電極層を覆うように、厚さ15nmのチタン層を裏面銀電極補強膜として形成し、レーザ加工法によるスクライプ後、バリア材料としてEVA樹脂とテドラーフィルム（デュポン社製）をその上部に熱接着させて形成した。この太陽電池モジュールを比較例12とした。

[0306]

[表14]

|        | バリア膜 |     |     |     |     |
|--------|------|-----|-----|-----|-----|
|        | 第1層  | 第2層 | 第3層 | 第4層 | 第5層 |
| 実施例 81 | 1    | —   | —   | —   | —   |
| 実施例 82 | 12   | —   | —   | —   | —   |
| 実施例 83 | 4    | —   | —   | —   | —   |
| 実施例 84 | 7    | —   | —   | —   | —   |
| 実施例 85 | 14   | —   | —   | —   | —   |
| 実施例 86 | 16   | 1   | —   | —   | —   |
| 実施例 87 | 14   | 6   | —   | —   | —   |
| 実施例 88 | 15   | 7   | —   | —   | —   |
| 実施例 89 | 13   | 10  | —   | —   | —   |
| 実施例 90 | 4    | 16  | —   | —   | —   |
| 実施例 91 | 15   | 1   | 21  | —   | —   |
| 実施例 92 | 17   | 2   | 19  | —   | —   |
| 実施例 93 | 20   | 18  | 3   | —   | —   |
| 実施例 94 | 13   | 22  | 5   | —   | —   |
| 実施例 95 | 17   | 20  | 23  | —   | —   |
| 実施例 96 | 12   | 9   | 19  | 1   | —   |
| 実施例 97 | 18   | 11  | 22  | 4   | —   |
| 実施例 98 | 13   | 6   | 17  | 24  | —   |
| 実施例 99 | 14   | 7   | 12  | 1   | 16  |
| 実施例100 | 20   | 10  | 20  | 3   | 21  |
| 実施例101 | 15   | 8   | 18  | 4   | 22  |
| 実施例102 | 17   | 19  | 4   | 19  | 5   |
| 実施例103 | 13   | 21  | 2   | 21  | 2   |
| 比較例 11 | —    | —   | —   | —   | —   |
| 比較例 12 | —    | —   | —   | —   | —   |

[0307] <比較試験 5 及び評価>

実施例 8 1 ~ 1 0 3 及び比較例 1 1, 1 2 の太陽電池モジュールについて、以下の項目について評価を行った。これらの結果を以下の表 1 5 に示す。

[0308] (1) 温湿度サイクル：- 4 0 °C / 1 時間、8 5 °C / 8 5 % R H / 4 時間の温湿度サイクル試験を 2 0 サイクル実施し試験後の太陽電池モジュールの外観を観察した。

[0309] (2) 変換効率：先ず太陽電池モジュールのライン加工後の基板にリード線を配線し、ソーラシミュレータとデジタルソースメータを用いて、AM 1 . 5、1 0 0 mW / c m<sup>2</sup>の光を照射した時の I - V (電流 - 電圧) 特性を測定し、計算値より変換効率を求めた。その際、比較例 1 1 の変換効率を 1 とした場合の相対値を求めた。

[0310] (3) 信頼性試験：8 5 °C / 8 5 % R H の雰囲気中に太陽電池モジュールを 2 0 0 0 時間置き、試験前後の太陽電池モジュールの変換効率を比較して、相対低下率を求めた。

[0311] (4) 密着性：J I S - K 5 4 0 0 に準拠したテープテスト法により、バリア膜の密着性を評価した。密着性の具体的な評価は、加工部にテープを密着させ、剥離した際に、成膜した膜が剥がれたり、めくれ上がったりする状態の程度により良・可・不可の 3 段階で評価した。テープを剥離した際に加工部に変化なく、テープのみが剥がれた場合を良、一部加工カスなどがテープ側に付いたものの、膜表面に変化がない状態を可、膜がめくれたり、剥がれたり、界面に気泡等の隙間が見られたり、或いはテープ側に膜の付着が見られた場合を不可とした。

[0312]

[表15]

|        | 温湿度サイクル          | 変換効率<br>(相対値) | 信頼性試験<br>(相対低下率[%]) | 密着性 |
|--------|------------------|---------------|---------------------|-----|
| 実施例 81 | 変化なし             | 1.08          | 5%以下                | 良   |
| 実施例 82 | 変化なし             | 1.07          | 5%以下                | 良   |
| 実施例 83 | 変化なし             | 1.17          | 5%以下                | 良   |
| 実施例 84 | 変化なし             | 1.13          | 5%以下                | 可   |
| 実施例 85 | 変化なし             | 1.00          | 5%以下                | 良   |
| 実施例 86 | 変化なし             | 1.03          | 5%以下                | 良   |
| 実施例 87 | 変化なし             | 1.15          | 5%以下                | 良   |
| 実施例 88 | 変化なし             | 1.08          | 5%以下                | 良   |
| 実施例 89 | 変化なし             | 1.12          | 5%以下                | 良   |
| 実施例 90 | 変化なし             | 1.09          | 5%以下                | 良   |
| 実施例 91 | 一部クラックあり<br>変色なし | 1.41          | 5%以下                | 可   |
| 実施例 92 | 変化なし             | 1.22          | 5%以下                | 良   |
| 実施例 93 | 変化なし             | 1.19          | 5%以下                | 良   |
| 実施例 94 | 変化なし             | 1.31          | 5%以下                | 良   |
| 実施例 95 | 変化なし             | 1.33          | 5%以下                | 良   |
| 実施例 96 | 変化なし             | 1.37          | 5%以下                | 良   |
| 実施例 97 | 変化なし             | 1.23          | 5%以下                | 良   |
| 実施例 98 | 変化なし             | 1.29          | 5%以下                | 良   |
| 実施例 99 | 変化なし             | 1.15          | 5%以下                | 良   |
| 実施例100 | 変化なし             | 1.18          | 5%以下                | 良   |
| 実施例101 | 変化なし             | 1.21          | 5%以下                | 良   |
| 実施例102 | 変化なし             | 1.39          | 5%以下                | 良   |
| 実施例103 | 変化なし             | 1.42          | 5%以下                | 良   |
| 比較例 11 | 変化なし             | 1.0           | 15                  | 可   |
| 比較例 12 | 変化なし             | 1.03          | 10                  | 良   |

[0313] 表 15 から明らかなように、実施例 81～103 と比較例 11, 12 を比較すると、温湿度サイクル試験において、実施例 91 で一部クラックが生じたものの、実施例 81～103 は、従来法による比較例 11, 12 と同様、外観において耐湿性に優れることが確認できた。特に、信頼性試験においては、比較例 11 よりも実施例 81～103 すべてにおいて高い評価が得られ、高い耐湿性が得られることが確認された。

[0314] <実施例 104>

先ず、図 4 に示すように、既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの光電変換ユニット 13 上にマグネトロンインライン式スパッタリング装置を用い、スパッタリング法により、厚さ 80 nm の ZnO 膜を形成し、これを透明導電膜 14 とした。次いで、上記表 1 の裏面電極層 No. 12 による裏面電極層（銀電極層）16 を形成した。次に、この裏面電極層 16 上にマグネトロンインライン式スパッタリング装置を用い、スパッタリング法により、裏面電極層（銀電極層）16 を覆うように、厚さ 15 nm のチタン層を形成し、これを裏面電極層の補強膜 17 とした。次に、後述する光電変換ユニット 13 のパターニング位置（分離溝 23）から 50  $\mu$ m 横の位置に、基板 11 側からレーザを照射してパターニングする。即ち、光電変換ユニット 13、透明導電膜 14、裏面電極層 16 及び裏面電極補強膜 17 を爆裂するレーザスクライブにより、補強膜 17 の表面から表面電極層 12 へ延びる分離溝 18 を形成することにより短冊状に分離加工した。レーザスクライブによる分離加工（分離溝 18 の形成）には、エネルギー密度 0.7 J/cm<sup>2</sup>、パルス周波数 4 kHz の Nd:YAG レーザを用いた。最後に、分離溝 18 を埋めるとともに、補強膜 17 上に上記表 3 のバリア膜 No. 1 による単一のバリア膜 19 を形成した。この太陽電池モジュールを実施例 104 とした。

[0315] なお、『既に成膜が進んでいる太陽電池モジュール』とは次の状態を示す。先ず図 4 に示すように、一方の主面に厚さ 50 nm の SiO<sub>2</sub> 層（図示せず）が形成されたガラス板を基板 11 として準備する。そして、この SiO<sub>2</sub> 層上に表面に凹凸テクスチャを有しかつ F（フッ素）ドーパされた厚さ 800

nmの表面電極層（ $\text{SnO}_2$ 膜）12をスパッタ法により形成した。この表面電極層12にはレーザ加工法を用いてパターニングする。即ち、分離溝22を形成することにより短冊状に分離加工した。なお、レーザ加工法を用いた分離加工（分離溝22の形成）には、波長約 $1.06\mu\text{m}$ 、エネルギー密度 $13\text{J}/\text{cm}^2$ 、パルス周波数 $3\text{kHz}$ のNd:YAGレーザを用いた。次に表面電極層12上にプラズマCVD法を用いて、光電変換ユニット13を形成した。この光電変換ユニット13は、この実施例では、基板11側から順にp型a-Si（非晶質シリコン）、i型a-Si及びn型a-Siが積層した非晶質シリコン層と、この非晶質シリコン層上に、更にp型 $\mu\text{c-Si}$ （微結晶シリコン）、i型 $\mu\text{c-Si}$ 及びn型 $\mu\text{c-Si}$ が積層した微結晶シリコン層の2層からなるタンデム型構造の光電変換ユニットとした。具体的には、プラズマCVD法により、 $\text{SiH}_4$ と $\text{CH}_4$ と $\text{H}_2$ と $\text{B}_2\text{H}_6$ との混合ガスから膜厚 $10\text{nm}$ のp型a-Siを、 $\text{SiH}_4$ と $\text{H}_2$ との混合ガスから膜厚 $300\text{nm}$ のi型a-Siを、 $\text{SiH}_4$ と $\text{H}_2$ と $\text{PH}_3$ との混合ガスから膜厚 $20\text{nm}$ のn型a-Siを順次積層して非晶質シリコン層を形成した。また、プラズマCVD法により、 $\text{SiH}_4$ と $\text{H}_2$ と $\text{B}_2\text{H}_6$ との混合ガスから膜厚 $10\text{nm}$ のp型 $\mu\text{c-Si}$ を、 $\text{SiH}_4$ と $\text{H}_2$ との混合ガスから膜厚 $2000\text{nm}$ のi型 $\mu\text{c-Si}$ を、 $\text{SiH}_4$ と $\text{H}_2$ と $\text{PH}_3$ との混合ガスから膜厚 $20\text{nm}$ のn型 $\mu\text{c-Si}$ を順次積層して微結晶シリコン層を形成した。上記プラズマCVD法における詳細な条件を上記表5に示す。更に上記光電変換ユニット13をレーザ加工法を用いて、短冊状にパターニングを行った。即ち、分離溝23を形成して分離加工した。この分離溝23は、表面電極層12のパターニング位置から $50\mu\text{m}$ 横の位置に形成される。なお、レーザ加工法を用いた分離加工（分離溝23の形成）には、エネルギー密度 $0.7\text{J}/\text{cm}^2$ 、パルス周波数 $3\text{kHz}$ のNd:YAGレーザを用いた。

[0316] <実施例105>

次の表16に示すように、裏面電極層No. 1により裏面電極層を形成し、バリア膜No. 12によりバリア膜を形成したこと以外は、実施例104

と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0317] <実施例 106>

次の表 16 に示すように、裏面電極層 N o. 13 により裏面電極層を形成し、バリア膜 N o. 4 によりバリア膜を形成したこと以外は、実施例 104 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0318] <実施例 107>

次の表 16 に示すように、裏面電極層 N o. 7 により裏面電極層を形成し、バリア膜 N o. 7 によりバリア膜を形成したこと以外は、実施例 104 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0319] <実施例 108>

次の表 16 に示すように、裏面電極層 N o. 2 により裏面電極層を形成し、バリア膜 N o. 14 によりバリア膜を形成したこと以外は、実施例 104 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0320] <実施例 109>

次の表 16 に示すように、裏面電極層 N o. 3 により裏面電極層を形成し、バリア膜 N o. 16 を成膜した後、更にバリア膜 N o. 1 を重ねて成膜して 2 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 104 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0321] <実施例 110>

次の表 16 に示すように、裏面電極層 N o. 8 により裏面電極層を形成し、バリア膜 N o. 14 を成膜した後、更にバリア膜 N o. 6 を重ねて成膜して 2 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 104 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0322] <実施例 111>

次の表 16 に示すように、裏面電極層 N o. 10 により裏面電極層を形成し、バリア膜 N o. 15 を成膜した後、更にバリア膜 N o. 7 を重ねて成膜して 2 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 104 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

## [0323] &lt;実施例 1 1 2&gt;

次の表 1 6 に示すように、裏面電極層 N o. 1 6 により裏面電極層を形成し、バリア膜 N o. 1 3 を成膜した後、更にバリア膜 N o. 1 0 を重ねて成膜して 2 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 1 0 4 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

## [0324] &lt;実施例 1 1 3&gt;

次の表 1 6 に示すように、裏面電極層 N o. 1 4 により裏面電極層を形成し、バリア膜 N o. 4 を成膜した後、更にバリア膜 N o. 1 6 を重ねて成膜して 2 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 1 0 4 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

## [0325] &lt;実施例 1 1 4&gt;

次の表 1 6 に示すように、裏面電極層 N o. 1 5 により裏面電極層を形成し、バリア膜 N o. 1 5 を成膜した後、バリア膜 N o. 1 を重ねて成膜し、更にバリア膜 N o. 2 1 を重ねて成膜して 3 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 1 0 4 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

## [0326] &lt;実施例 1 1 5&gt;

次の表 1 6 に示すように、裏面電極層 N o. 9 により裏面電極層を形成し、バリア膜 N o. 1 7 を成膜した後、バリア膜 N o. 2 を重ねて成膜し、更にバリア膜 N o. 1 9 を重ねて成膜して 3 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 1 0 4 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

## [0327] &lt;実施例 1 1 6&gt;

次の表 1 6 に示すように、裏面電極層 N o. 4 により裏面電極層を形成し、バリア膜 N o. 2 0 を成膜した後、バリア膜 N o. 1 8 を重ねて成膜し、更にバリア膜 N o. 3 を重ねて成膜して 3 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 1 0 4 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

## [0328] &lt;実施例 1 1 7&gt;

次の表 1 6 に示すように、裏面電極層 N o. 1 2 により裏面電極層を形成し、バリア膜 N o. 1 3 を成膜した後、バリア膜 N o. 2 2 を重ねて成膜し

、更にバリア膜N o. 5を重ねて成膜して3層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例104と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0329] <実施例118>

次の表16に示すように、裏面電極層N o. 5により裏面電極層を形成し、バリア膜N o. 17を成膜した後、バリア膜N o. 20を重ねて成膜し、更にバリア膜N o. 23を重ねて成膜して3層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例104と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0330] <実施例119>

次の表16に示すように、裏面電極層N o. 11により裏面電極層を形成し、バリア膜N o. 12、N o. 9、N o. 19及びN o. 1をこの順に重ねて成膜し、4層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例104と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0331] <実施例120>

次の表16に示すように、裏面電極層N o. 2により裏面電極層を形成し、バリア膜N o. 18、N o. 11、N o. 22及びN o. 4をこの順に重ねて成膜し、4層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例104と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0332] <実施例121>

次の表16に示すように、裏面電極層N o. 6により裏面電極層を形成し、バリア膜N o. 13、N o. 6、N o. 17及びN o. 24をこの順に重ねて成膜し、4層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例104と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0333] <実施例122>

次の表16に示すように、裏面電極層N o. 14により裏面電極層を形成し、バリア膜N o. 14、N o. 7、N o. 12、N o. 1及びN o. 16をこの順に重ねて成膜し、5層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例104と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0334] <実施例123>

次の表 1 6 に示すように、裏面電極層 N o . 1 3 により裏面電極層を形成し、バリア膜 N o . 2 0、N o . 1 0、N o . 2 0、N o . 3 及び N o . 2 1 をこの順に重ねて成膜し、5 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 1 0 4 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0335] <実施例 1 2 4>

次の表 1 6 に示すように、裏面電極層 N o . 1 により裏面電極層を形成し、バリア膜 N o . 1 5、N o . 8、N o . 1 8、N o . 4 及び N o . 2 2 をこの順に重ねて成膜し、5 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 1 0 4 と同様に太陽電池モジュールを形成した。

[0336] <実施例 1 2 5>

次の表 1 6 に示すように、裏面電極層 N o . 1 7 により裏面電極層を形成し、バリア膜 N o . 1 7、N o . 1 9、N o . 4、N o . 1 9 及び N o . 5 をこの順に重ねて成膜し、5 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 1 0 4 と同様に太陽電池モジュールを形成した。なお、この実施例では、発電層 1 3 は、絶縁性基板 1 1 側から順に p 型 a - S i（非晶質シリコン）、i 型 a - S i 及び n 型 a - S i が積層した非晶質シリコン層 1 層からなる光電変換ユニットとした。

[0337] <実施例 1 2 6>

次の表 1 6 に示すように、裏面電極層 N o . 1 0 により裏面電極層を形成し、バリア膜 N o . 1 3、N o . 2 1、N o . 2、N o . 2 1 及び N o . 2 をこの順に重ねて成膜し、5 層からなるバリア膜を形成したこと以外は、実施例 1 0 4 と同様に太陽電池モジュールを形成した。なお、この実施例では、発電層 1 3 は、絶縁性基板 1 1 側から順に p 型  $\mu$  c - S i（微結晶シリコン）、i 型  $\mu$  c - S i 及び n 型  $\mu$  c - S i が積層した微結晶シリコン層 1 層からなる光電変換ユニットとした。

[0338] <比較例 1 3>

既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面銀電極層を覆うように、厚さ 1 5 n m のチタン層を裏面銀電極補強膜として形成し、レーザ加工法に

よるスクライプ後、バリア材料としてEVA樹脂とPETフィルムをその上部に熱接着させて形成した。この太陽電池モジュールを比較例13とした。

[0339] <比較例14>

既に成膜が進んでいる太陽電池モジュールの裏面銀電極層を覆うように、厚さ15nmのチタン層を裏面銀電極補強膜として形成し、レーザ加工法によるスクライプ後、バリア材料としてEVA樹脂とテドラーフィルム（デュポン社製）をその上部に熱接着させて形成した。この太陽電池モジュールを比較例14とした。

[0340]

[表16]

|        | 裏面電極層No. | バリア膜No. |     |     |     |     |
|--------|----------|---------|-----|-----|-----|-----|
|        |          | 第1層     | 第2層 | 第3層 | 第4層 | 第5層 |
| 実施例104 | 12       | 1       | —   | —   | —   | —   |
| 実施例105 | 1        | 12      | —   | —   | —   | —   |
| 実施例106 | 13       | 4       | —   | —   | —   | —   |
| 実施例107 | 7        | 7       | —   | —   | —   | —   |
| 実施例108 | 2        | 14      | —   | —   | —   | —   |
| 実施例109 | 3        | 16      | 1   | —   | —   | —   |
| 実施例110 | 8        | 14      | 6   | —   | —   | —   |
| 実施例111 | 10       | 15      | 7   | —   | —   | —   |
| 実施例112 | 16       | 13      | 10  | —   | —   | —   |
| 実施例113 | 14       | 4       | 16  | —   | —   | —   |
| 実施例114 | 15       | 15      | 1   | 21  | —   | —   |
| 実施例115 | 9        | 17      | 2   | 19  | —   | —   |
| 実施例116 | 4        | 20      | 18  | 3   | —   | —   |
| 実施例117 | 12       | 13      | 22  | 5   | —   | —   |
| 実施例118 | 5        | 17      | 20  | 23  | —   | —   |
| 実施例119 | 11       | 12      | 9   | 19  | 1   | —   |
| 実施例120 | 2        | 18      | 11  | 22  | 4   | —   |
| 実施例121 | 6        | 13      | 6   | 17  | 24  | —   |
| 実施例122 | 14       | 14      | 7   | 12  | 1   | 16  |
| 実施例123 | 13       | 20      | 10  | 20  | 3   | 21  |
| 実施例124 | 1        | 15      | 8   | 18  | 4   | 22  |
| 実施例125 | 17       | 17      | 19  | 4   | 19  | 5   |
| 実施例126 | 10       | 13      | 21  | 2   | 21  | 2   |
| 比較例 13 | —        | —       | —   | —   | —   | —   |
| 比較例 14 | —        | —       | —   | —   | —   | —   |

[0341] <比較試験 6 及び評価>

実施例 104～126 及び比較例 13, 14 の太陽電池モジュールについて、以下の項目について評価を行った。これらの結果を以下の表 17 に示す。

[0342] (1) 温湿度サイクル： $-40^{\circ}\text{C}/1\text{時間}$ 、 $85^{\circ}\text{C}/85\%\text{RH}/4\text{時間}$  の温湿度サイクル試験を 20 サイクル実施し、試験後の太陽電池モジュールの外観を観察した。

[0343] (2) 変換効率：先ず太陽電池モジュールのライン加工後の基板にリード線を配線し、ソーラシミュレータとデジタルソースメータを用いて、 $\text{AM}1.5$ 、 $100\text{mW}/\text{cm}^2$  の光を照射した時の  $I-V$  (電流-電圧) 特性を測定し、計算値より変換効率を求めた。その際、比較例 13 の変換効率を 1.00 とした場合の相対値を求めた。

[0344] (3) 信頼性試験： $85^{\circ}\text{C}/85\%\text{RH}$  の雰囲気中に太陽電池モジュールを 2000 時間置き、試験前後の太陽電池モジュールの変換効率を比較して、相対低下率を求めた。

[0345] (4) 密着性：JIS-K5400 に準拠したテープテスト法により、バリア膜の密着性を評価した。密着性の具体的な評価は、加工部にテープを密着させ、剥離した際に、成膜した膜が剥がれたり、めくれ上がったりする状態の程度により良・可・不可の 3 段階で評価した。テープを剥離した際に加工部に変化なく、テープのみが剥がれた場合を良、一部加工カスなどがテープ側に付いたものの、膜表面に変化がない状態を可、膜がめくれたり、剥がれたり、界面に気泡等の隙間が見られたり、或いはテープ側に膜の付着が見られた場合を不可とした。

[0346]

[表17]

|        | 温湿度サイクル | 変換効率<br>(相対値) | 信頼性試験<br>(相対低下率[%]) | 密着性 |
|--------|---------|---------------|---------------------|-----|
| 実施例104 | 変化なし    | 1.12          | 5%以下                | 良   |
| 実施例105 | 変化なし    | 1.07          | 5%以下                | 良   |
| 実施例106 | 変化なし    | 1.18          | 5%以下                | 良   |
| 実施例107 | 変化なし    | 1.13          | 5%以下                | 良   |
| 実施例108 | 変化なし    | 1.04          | 5%以下                | 良   |
| 実施例109 | 変化なし    | 1.07          | 5%以下                | 良   |
| 実施例110 | 変化なし    | 1.15          | 5%以下                | 良   |
| 実施例111 | 変化なし    | 1.09          | 5%以下                | 良   |
| 実施例112 | 変化なし    | 1.12          | 5%以下                | 良   |
| 実施例113 | 変化なし    | 1.19          | 5%以下                | 良   |
| 実施例114 | 変化なし    | 1.41          | 5%以下                | 可   |
| 実施例115 | 変化なし    | 1.23          | 5%以下                | 良   |
| 実施例116 | 変化なし    | 1.19          | 5%以下                | 良   |
| 実施例117 | 変化なし    | 1.31          | 5%以下                | 良   |
| 実施例118 | 変化なし    | 1.33          | 5%以下                | 良   |
| 実施例119 | 変化なし    | 1.39          | 5%以下                | 良   |
| 実施例120 | 変化なし    | 1.24          | 5%以下                | 良   |
| 実施例121 | 変化なし    | 1.29          | 5%以下                | 良   |
| 実施例122 | 変化なし    | 1.21          | 5%以下                | 良   |
| 実施例123 | 変化なし    | 1.19          | 5%以下                | 良   |
| 実施例124 | 変化なし    | 1.22          | 5%以下                | 良   |
| 実施例125 | 変化なし    | 1.39          | 5%以下                | 良   |
| 実施例126 | 変化なし    | 1.42          | 5%以下                | 良   |
| 比較例 13 | 変化なし    | 1.00          | 15                  | 可   |
| 比較例 14 | 変化なし    | 1.03          | 10                  | 良   |

[0347] 表17から明らかなように、実施例104～126と比較例13, 14を

比較すると、実施例 104～126 は、従来法による比較例 13, 14 と同様、外観において耐湿性に優れることが確認できた。特に、信頼性試験においては、比較例 13 よりも実施例 104～126 すべてにおいて高い評価が得られ、高い耐湿性が得られることが確認された。

### 産業上の利用可能性

[0348] 本発明の太陽電池モジュールの製造方法は、高湿度環境下でも発電効率の低下が少なく、長期間、安定した性能を発揮する太陽電池の製造に利用できる。

### 符号の説明

- [0349] 10, 50 太陽電池モジュール
- 11 基板
  - 12 表面電極層
  - 13, 53 光電変換ユニット
  - 14 透明導電膜
  - 15, 55 光起電力素子
  - 16 裏面電極層
  - 17 裏面電極補強膜
  - 19 充填剤層
  - 24 バリア膜

## 請求の範囲

- [請求項1]           基板上に透明で導電性を有する表面電極層を形成する工程と、  
                  前記表面電極層上に光により発電する光電変換ユニットを1又は2  
                  以上形成する工程と、  
                  前記光電変換ユニット上に透明導電膜を形成する工程と、  
                  前記透明導電膜上に裏面電極層を形成する工程と、  
                  前記裏面電極層上に補強膜用組成物を湿式塗工法により塗布して得  
                  られた層に紫外線照射するか又は加熱するか或いは紫外線照射した後  
                  に加熱して裏面電極補強膜を形成する工程と  
                  を含む太陽電池モジュールの製造方法。
- [請求項2]           光電変換ユニットが、非晶質シリコン層又は微結晶シリコン層のい  
                  ずれか一方を1層又は2層以上含むか、或いは前記非晶質シリコン層  
                  及び前記微結晶シリコン層を1層ずつ以上含む請求項1記載の太陽電  
                  池モジュールの製造方法。
- [請求項3]           補強膜用組成物が、紫外線照射するか又は加熱するか或いは紫外線  
                  照射した後に加熱することにより硬化するポリマー型バインダの有機  
                  系又は無機系ベース材料或いはノンポリマー型バインダの無機系ベー  
                  ス材料のいずれか一方又は双方を含む請求項1記載の太陽電池モジュ  
                  ールの製造方法。
- [請求項4]           前記裏面電極補強膜を形成する工程の後に、前記補強膜上にバリア  
                  膜用組成物を湿式塗工法により塗布して得られた層に紫外線照射する  
                  か又は加熱するか或いは紫外線照射した後に加熱してバリア膜を形成  
                  する工程を更に含む請求項1記載の太陽電池モジュールの製造方法。
- [請求項5]           バリア膜用組成物が、紫外線照射するか又は加熱するか或いは紫外  
                  線照射した後に加熱することにより硬化するポリマー型バインダの有  
                  機系又は無機系ベース材料或いはノンポリマー型バインダの無機系ベー  
                  ス材料のいずれか一方又は双方を含む請求項4記載の太陽電池モジュ  
                  ールの製造方法。

- [請求項6] バリア膜がポリマー型バインダの無機系ベース材料又はノンポリマー型バインダの無機系ベース材料を含有するバリア膜用組成物を用いた1又は2以上の無機系バリア膜と、ポリマー型の有機系ベース材料を含有するバリア膜用組成物を用いた1又は2以上の有機系バリア膜を交互に重ねて形成される請求項4記載の太陽電池モジュールの製造方法。
- [請求項7] 補強膜用組成物が、コロイダルシリカ、フュームドシリカ粒子、シリカ粒子、マイカ粒子及びスメクタイト粒子からなる群より選ばれた1種又は2種以上の金属酸化物微粒子又は扁平粒子を含む請求項1記載の太陽電池モジュールの製造方法。
- [請求項8] バリア膜用組成物が、コロイダルシリカ、フュームドシリカ粒子、シリカ粒子、マイカ粒子及びスメクタイト粒子からなる群より選ばれた1種又は2種以上の金属酸化物微粒子又は扁平粒子を含む請求項4記載の太陽電池モジュールの製造方法。
- [請求項9] 補強膜用組成物が、金、白金、パラジウム、ルテニウム、ニッケル、銅、錫、インジウム、亜鉛、鉄、クロム、マンガン及びアルミニウムからなる群より選ばれた1種又は2種以上の金属又はこれらの金属酸化物を含有する微粒子又は扁平微粒子を含み、前記金属又は前記金属酸化物の前記微粒子又は前記扁平微粒子中における含有量が70質量%以上である請求項1記載の太陽電池モジュールの製造方法。
- [請求項10] バリア膜用組成物が、金、白金、パラジウム、ルテニウム、ニッケル、銅、錫、インジウム、亜鉛、鉄、クロム、マンガン及びアルミニウムからなる群より選ばれた1種又は2種以上の金属又はこれらの金属酸化物を含有する微粒子又は扁平微粒子を含み、前記金属又は前記金属酸化物の前記微粒子又は前記扁平微粒子中における含有量が70質量%以上である請求項4記載の太陽電池モジュールの製造方法。
- [請求項11] 前記裏面電極層が、前記透明導電膜上に銀を含む電極用組成物を湿式塗工法により塗布して得られた層を加熱することにより形成される

請求項 1 記載の太陽電池モジュールの製造方法。

[請求項12] 裏面電極補強膜の厚さが裏面電極層の厚さの 0.2 ～ 1 倍である請求項 1 記載の太陽電池モジュールの製造方法。

[請求項13] 透明導電膜の厚さが 0.03 ～ 0.5  $\mu\text{m}$  の範囲内であり、  
裏面電極層の厚さが 0.05 ～ 2.0  $\mu\text{m}$  の範囲内であり、  
補強膜用組成物に紫外線照射するか又は 120 ～ 400℃ に加熱するか或いは紫外線照射した後に 120 ～ 400℃ に加熱して形成された裏面電極補強膜の厚さが 0.01 ～ 2.0  $\mu\text{m}$  の範囲内である  
請求項 1 記載の太陽電池モジュールの製造方法。

[請求項14] バリア膜用組成物に紫外線照射するか又は 120 ～ 400℃ に加熱するか或いは紫外線照射した後に 120 ～ 400℃ に加熱して形成されたバリア膜の厚さが 0.2 ～ 20  $\mu\text{m}$  の範囲内である  
請求項 4 記載の太陽電池モジュールの製造方法。

[請求項15] 基板上に形成された表面電極層、光電変換ユニット、透明電極層及び裏面電極層により光起電力素子が構成され、前記光起電力素子が前記基板上に隙間をあけて複数配設され、前記複数の光起電力素子が電氣的に直列に接続され、更に前記隙間に充填剤層が配置された請求項 1 記載の太陽電池モジュールの製造方法。

[請求項16] 基板上に形成された表面電極層、光電変換ユニット、透明電極層及び裏面電極層により光起電力素子が構成され、前記光起電力素子が前記基板上に隙間をあけて複数配設され、前記複数の光起電力素子が電氣的に直列に接続され、更に前記隙間にバリア膜が配置された請求項 4 記載の太陽電池モジュールの製造方法。

[請求項17] 基板上に透明で導電性を有する表面電極層を形成する工程と、  
前記表面電極層上に光により発電する光電変換ユニットを 1 又は 2 以上形成する工程と、  
前記光電変換ユニット上に透明導電膜を形成する工程と、  
前記透明導電膜上に裏面電極層を形成する工程と、

前記裏面電極層上にバリア膜用組成物を湿式塗工法により塗布して得られた層に紫外線照射するか又は加熱するか或いは紫外線照射した後に加熱してバリア膜を形成する工程と

を含む太陽電池モジュールの製造方法。

[請求項18] 光電変換ユニットが、非晶質シリコン層又は微結晶シリコン層のいずれか一方を1層又は2層以上含むか、或いは前記非晶質シリコン層及び前記微結晶シリコン層の双方を1層ずつ以上含む請求項17記載の太陽電池モジュールの製造方法。

[請求項19] バリア膜用組成物が、紫外線照射するか又は加熱するか或いは紫外線照射した後に加熱することにより硬化するポリマー型バインダの有機系又は無機系ベース材料或いはノンポリマー型バインダの無機系ベース材料のいずれか一方又は双方を含む請求項17記載の太陽電池モジュールの製造方法。

[請求項20] バリア膜がポリマー型バインダの無機系ベース材料又はノンポリマー型バインダの無機系ベース材料を含有するバリア膜用組成物を用いた1又は2以上の無機系バリア膜と、ポリマー型の有機系ベース材料を含有するバリア膜用組成物を用いた1又は2以上の有機系バリア膜を交互に重ねて形成される請求項17記載の太陽電池モジュールの製造方法。

[請求項21] バリア膜用組成物が、コロイダルシリカ、フュームドシリカ粒子、シリカ粒子、マイカ粒子及びスメクタイト粒子からなる群より選ばれた1種又は2種以上の金属酸化物微粒子又は扁平粒子を含む請求項17記載の太陽電池モジュールの製造方法。

[請求項22] バリア膜用組成物が、金、白金、パラジウム、ルテニウム、ニッケル、銅、錫、インジウム、亜鉛、鉄、クロム、マンガン及びアルミニウムからなる群より選ばれた1種又は2種以上の金属又はこれらの金属酸化物を含有する微粒子又は扁平微粒子を含み、前記金属又は前記金属酸化物の前記微粒子又は前記扁平微粒子中における含有量が70

質量%以上である請求項 17 記載の太陽電池モジュールの製造方法。

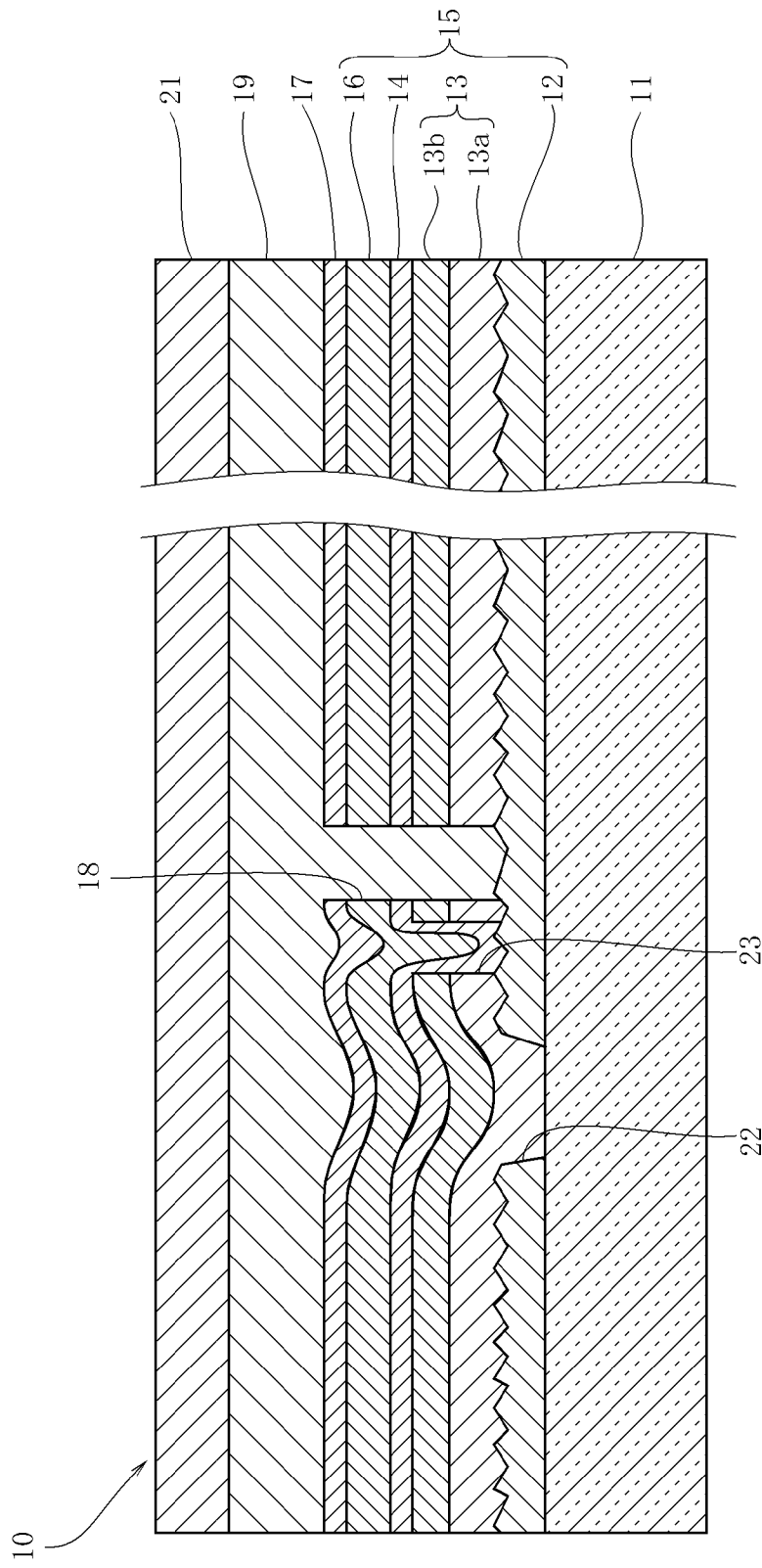
[請求項23] 前記裏面電極層が、前記透明導電膜上に銀を含む電極用組成物を湿式塗工法により塗布して得られた層を加熱することにより形成される請求項 17 記載の太陽電池モジュールの製造方法。

[請求項24] 透明導電膜の厚さが $0.03 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の範囲内であり、  
裏面電極層の厚さが $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の範囲内であり、  
バリア膜用組成物に紫外線照射するか又は $120 \sim 400^\circ\text{C}$ に加熱するか或いは紫外線照射した後に $120 \sim 400^\circ\text{C}$ に加熱して形成されたバリア膜の厚さが $0.2 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲内である

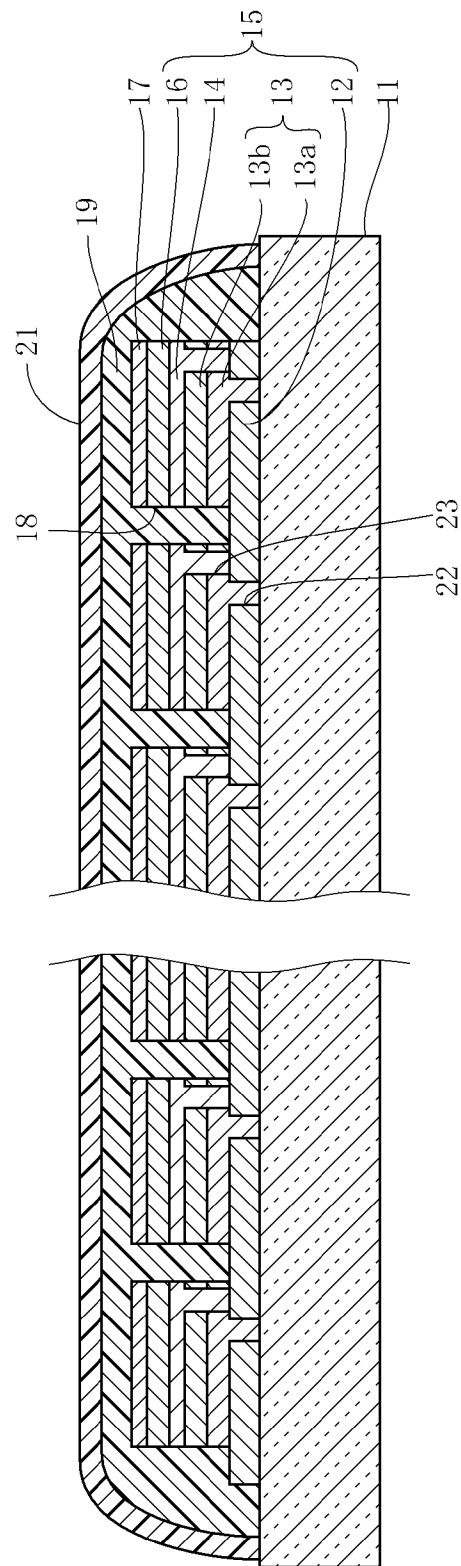
請求項 17 記載の太陽電池モジュールの製造方法。

[請求項25] 基板上に形成された表面電極層、光電変換ユニット、透明電極層及び裏面電極層により光起電力素子が構成され、前記光起電力素子が前記基板上に隙間をあけて複数配設され、前記複数の光起電力素子が電気的に直列に接続され、更に前記隙間にバリア膜が配置された請求項 17 記載の太陽電池モジュールの製造方法。

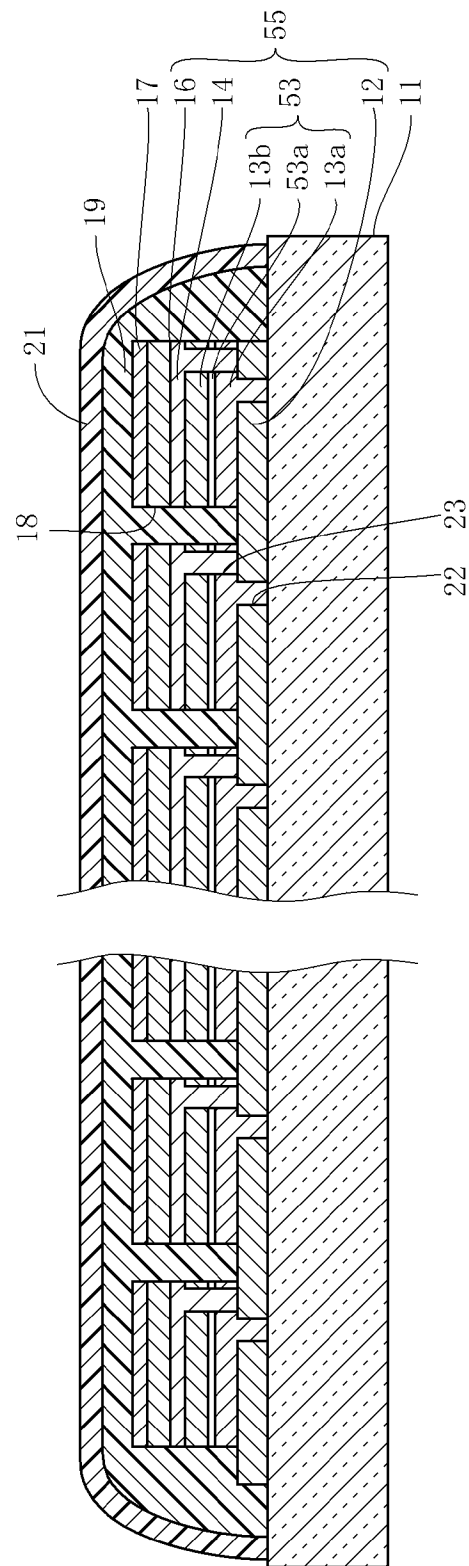
[図1]



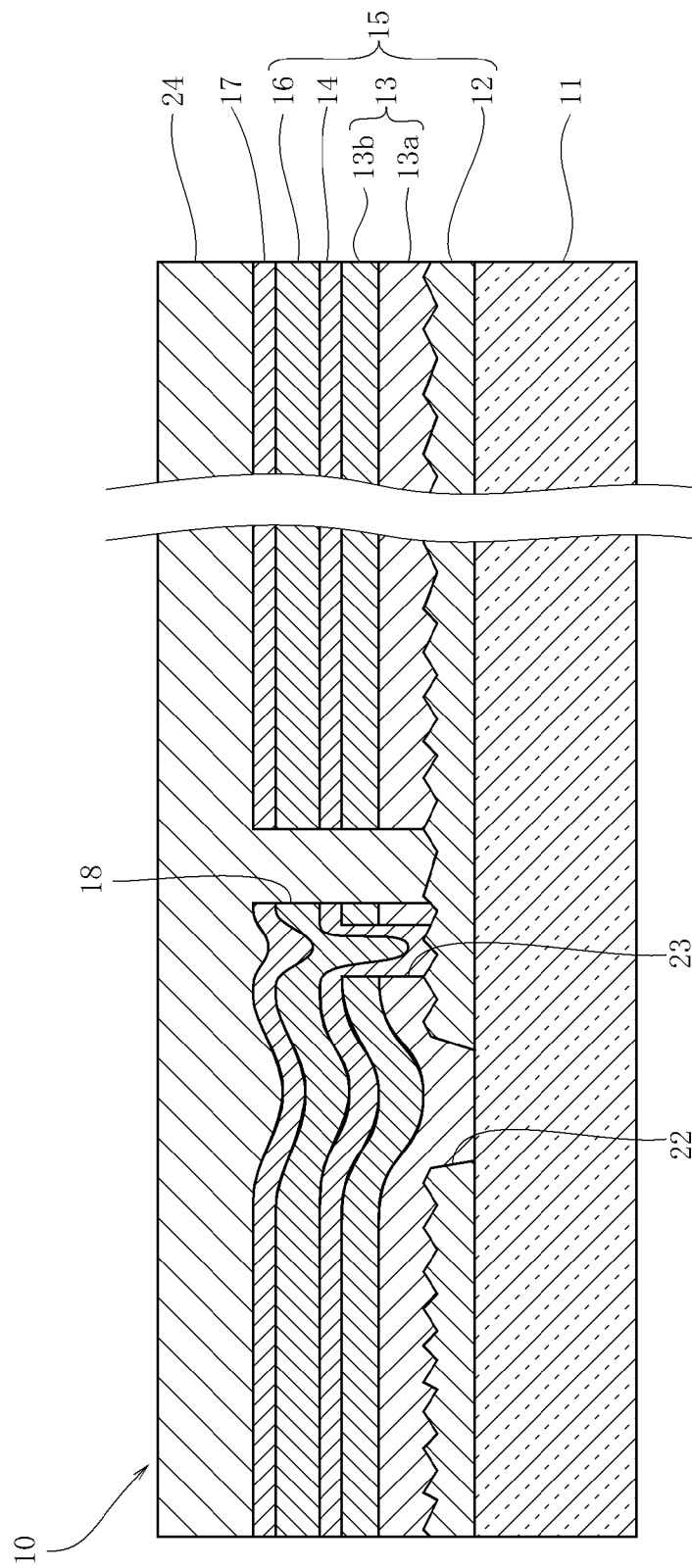
[図2]



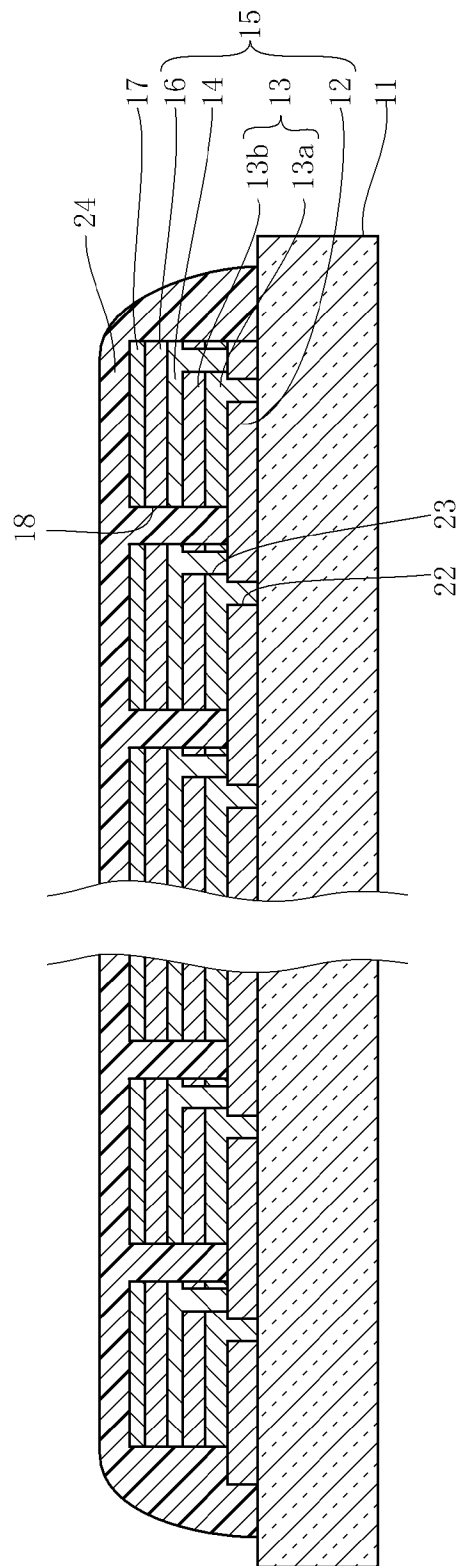
[図3]



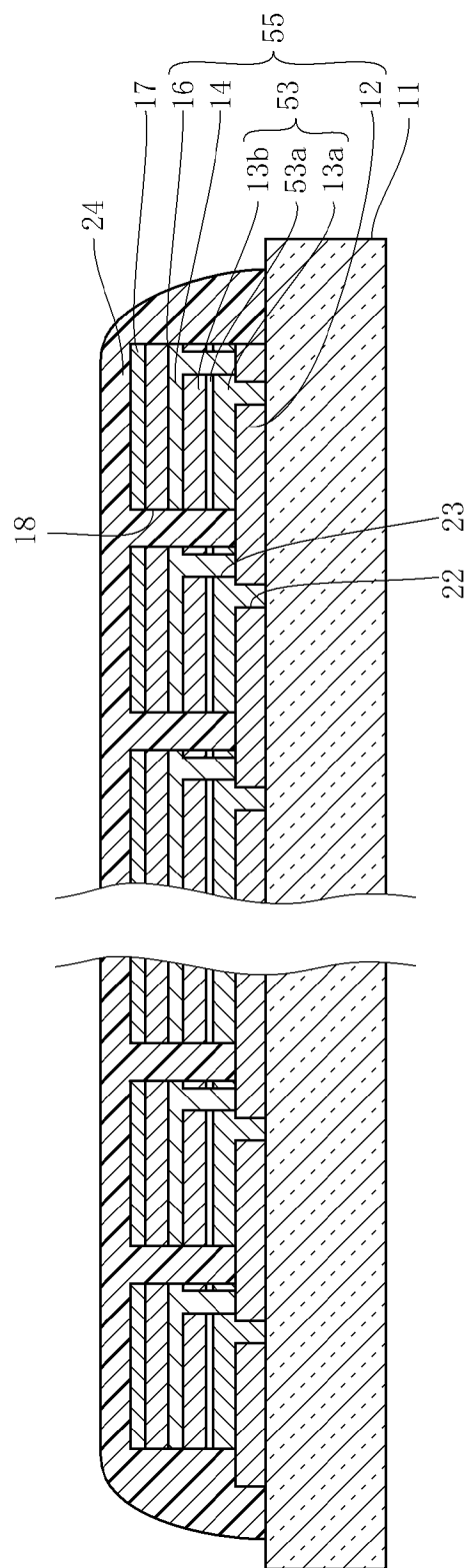
[図4]



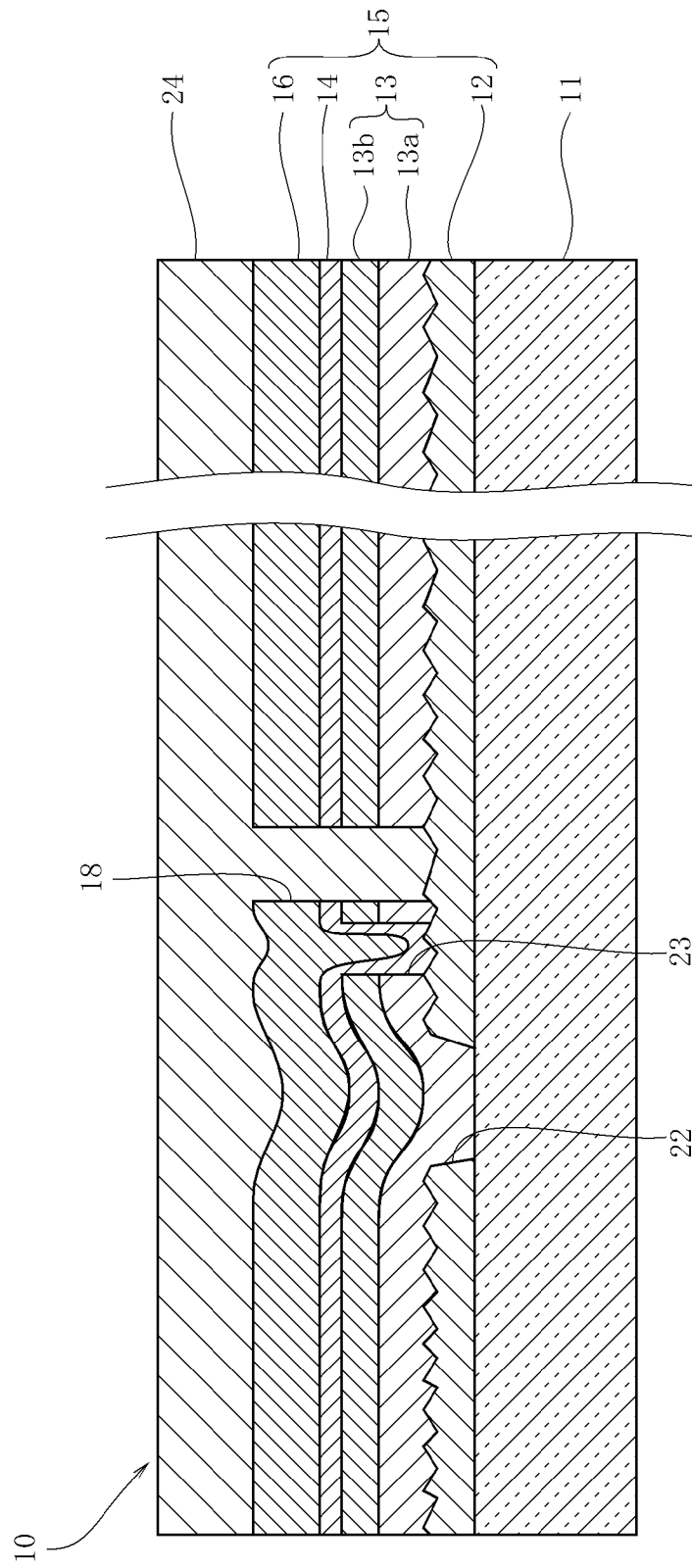
[図5]



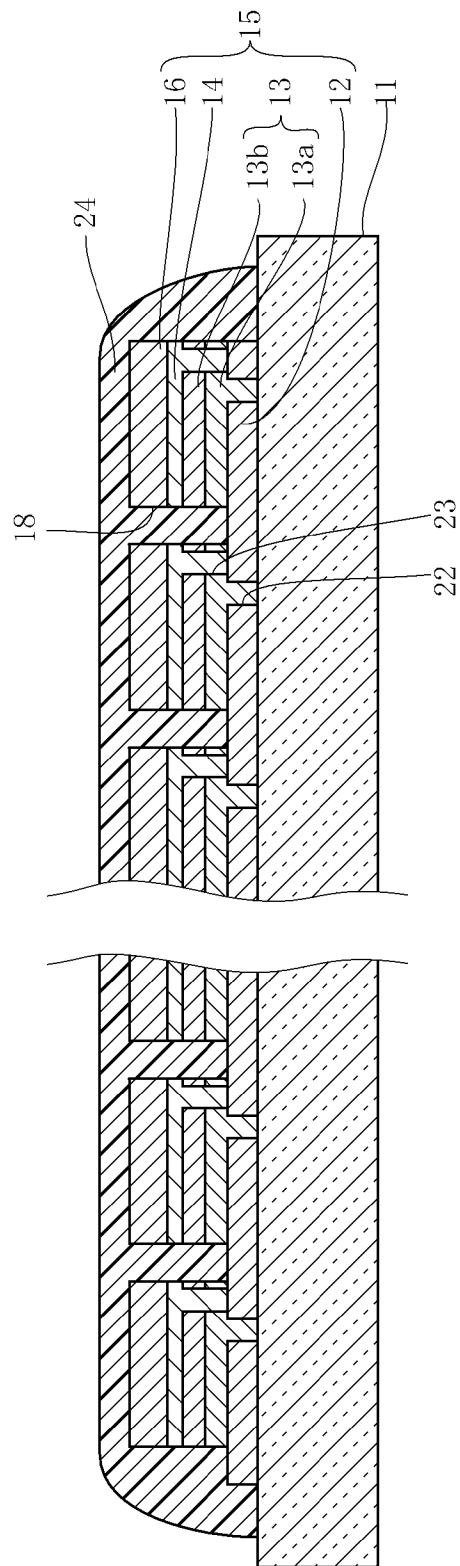
50



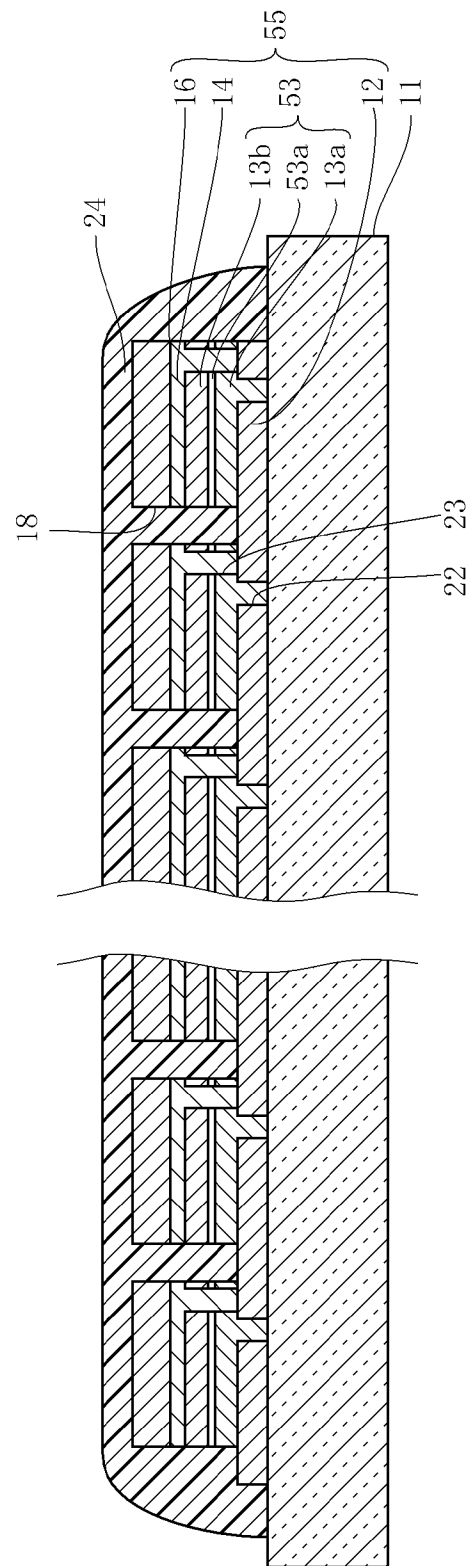
[図7]



[図8]



[図9]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/055013

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/04(2006.01)i, H01L21/28(2006.01)i, H01L21/288(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L31/04, H01L21/28, H01L21/288

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2010 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2010 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2010 |

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. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y<br>A    | JP 2001-53305 A (Kaneka Corp.),<br>23 February 2001 (23.02.2001),<br>paragraph [0031]; fig. 1<br>& US 6294722 B1 & EP 1039552 A2<br>& AU 1844100 A & AU 768057 B | 1-6, 8, 10-16<br>7, 9 |
| Y<br>A    | JP 2001-217441 A (Dainippon Printing Co.,<br>Ltd.),<br>10 August 2001 (10.08.2001),<br>paragraphs [0005], [0010], [0023] to [0032];<br>fig. 1                    | 1-6, 8, 10-16<br>7, 9 |

☒ 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  
20 April, 2010 (20.04.10)

Date of mailing of the international search report  
11 May, 2010 (11.05.10)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/055013

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                       | Relevant to claim No.      |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| Y<br>A    | Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 5107/1988 (Laid-open No. 749/1990) (Sanyo Electric Co., Ltd.), 05 January 1990 (05.01.1990), page 8, line 8 to page 14, line 7; fig. 1 to 3 | 4-6, 8, 10, 14, 16-25 7, 9 |
| Y         | JP 2008-140920 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 19 June 2008 (19.06.2008), paragraph [0001]; fig. 1, 3<br>& EP 2093803 A1 & WO 2008/065970 A1<br>& KR 10-2009-0086087 A & CN 101542750 A                                                                    | 17-25                      |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

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

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L31/04, H01L21/28, H01L21/288

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |                     |
|-------------|---------------------|
| 日本国実用新案公報   | 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 0 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 0 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 0 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<br>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<br>請求項の番号      |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| Y               | JP 2001-53305 A（鐘淵化学工業株式会社）<br>2001.02.23, 段落【0031】、【図1】<br>& US 6294722 B1 & EP 1039552 A2 & AU 1844100 A & AU 768057 B | 1 - 6、8、<br>10 - 16 |
| A               |                                                                                                                          | 7、9                 |
| Y               | JP 2001-217441 A（大日本印刷株式会社）<br>2001.08.10, 段落【0005】、【0010】、【0023】 - 【0032】、【図1】                                          | 1 - 6、8、<br>10 - 16 |
| A               |                                                                                                                          | 7、9                 |

☒ 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

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 0 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 1 . 0 5 . 2 0 1 0

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100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

瀬川 勝久

2 K

4 6 4 0

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                 |                           |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号            |
| Y                     | 日本国実用新案登録出願 63-5107 号(日本国実用新案登録出願公開<br>2-749 号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイク<br>ロフィルム(三洋電機株式会社)                                                    | 4-6、8、<br>10、14、<br>16-25 |
| A                     | 1990.01.05, 第8ページ第8行-第14ページ第7行、第1図-第<br>3図                                                                                                      | 7、9                       |
| Y                     | JP 2008-140920 A (三洋電機株式会社)<br>2008.06.19, 段落【0001】、【図1】、【図3】<br>& EP 2093803 A1 & WO 2008/065970 A1 & KR 10-2009-0086087 A & CN<br>101542750 A | 17-25                     |