

(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
2016 年 12 月 22 日(22.12.2016)



(10) 国際公開番号

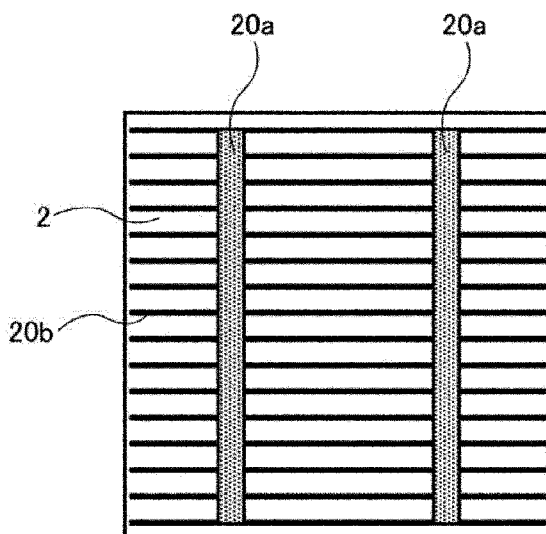
WO 2016/203986 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 1/22 (2006.01) H01L 21/288 (2006.01)
C03C 8/18 (2006.01) H01L 31/0224 (2006.01)
H01L 21/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/066552
- (22) 国際出願日: 2016 年 6 月 3 日(03.06.2016)
- (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 2015-121711 2015 年 6 月 17 日(17.06.2015) JP
- (71) 出願人: ナミックス株式会社(NAMICS CORPORATION) [JP/JP]; 〒9503131 新潟県新潟市北区濁川 3 9 9 3 番地 Niigata (JP).
- (72) 発明者: 今野 聖也(KONNO, Seiya); 〒9503131 新潟県新潟市北区濁川 3 9 9 3 番地 ナミックス株式会社内 Niigata (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 津国, 外(TSUKUNI & ASSOCIATES et al.); 〒1020083 東京都千代田区麹町 5-3-1 麹町ビジネスセンター 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, BN, 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, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ELECTROCONDUCTIVE PASTE, SOLAR CELL AND METHOD FOR MANUFACTURING SOLAR CELL

(54) 発明の名称: 導電性ペースト、太陽電池及び太陽電池の製造方法

【図2】



(57) Abstract: To obtain an electroconductive paste that can be used to form an electrode in a semiconductor device such as in a solar cell, wherein using the electroconductive paste to form an electrode makes it possible to maintain a high adhesive strength when a metal ribbon and the electrode are soldered to each other after an aging treatment is applied at a predetermined condition after the soldering. An electroconductive paste containing an electroconductive powder, a multiple oxide containing tellurium oxide, and an organic vehicle, wherein the electroconductive paste contains 0.1-0.6 parts by weight of tellurium oxide expressed in terms of TeO_2 in relation to 100 weight parts of the electroconductive powder.

(57) 要約: 太陽電池等の半導体デバイスの電極形成に用いることのできる導電性ペーストであって、その導電性ペーストを用いて電極を形成することによって、はんだ付け後に所定の条件でエージング処理を施した後に、金属リボンと、電極との間をはんだ付けしたときの接着強度を高く保つことのできる導電性ペーストを得る。導電性粉末と、酸化テルルを含む複酸化物と、有機ビヒクルとを含む

導電性ペーストであって、導電性ペーストが、導電性粉末 100 重量部に対して、酸化テルルを TeO_2 換算で 0.1~0.6 重量部含む、導電性ペーストである。

明 細 書

発明の名称：導電性ペースト、太陽電池及び太陽電池の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、半導体デバイス等の電極形成に用いられる導電性ペーストに関する。特に、本発明は、太陽電池の電極形成用の導電性ペーストに関する。また、本発明は、その電極形成用の導電性ペーストを用いる太陽電池の製造方法及びその製造方法によって製造される太陽電池に関する。

背景技術

[0002] 単結晶シリコン又は多結晶シリコンを平板状に加工した結晶系シリコンを基板に用いた結晶系シリコン太陽電池等の半導体デバイスは、デバイスの外部との電氣的接触のために、シリコン基板表面に、電極形成用の導電性ペーストを用いて電極が形成されることが一般的である。そのようにして電極が形成される半導体デバイスの中で、結晶系シリコン太陽電池は、近年、その生産量が大幅に増加している。これらの太陽電池は、結晶系シリコン基板の一方の表面に、不純物拡散層、反射防止膜及び光入射側電極を有し、他方の表面に裏面電極を有する。光入射側電極及び裏面電極によって、結晶系シリコン太陽電池により発電した電力を外部に取り出すことができる。

[0003] 従来の結晶系シリコン太陽電池の電極形成には、導電性粉末、ガラスフリット、有機バインダ、溶剤及びその他の添加物を含む導電性ペーストが用いられている。導電性粉末としては、主に銀粒子（銀粉末）が用いられている。このような導電性ペーストとして、特許文献1～12に記載されているような、酸化テルルを含む導電性ペーストが開発されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2011-96747号公報

特許文献2：特開2011-96748号公報

特許文献3：特表2013-531863号公報

特許文献4：特表2013-533187号公報

特許文献5：特表2013-533188号公報

特許文献6：特表2013-534023号公報

特許文献7：特開2013-254726号公報

特許文献8：特開2013-89600号公報

特許文献9：特開2014-28713号公報

特許文献10：特開2014-31294号公報

特許文献11：特開2014-93312号公報

特許文献12：米国特許第8512463号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 図1に、一般的な結晶系シリコン太陽電池の断面模式図の一例を示す。図1に示すように、結晶系シリコン太陽電池では、一般に、結晶系シリコン基板1（例えばp型結晶系シリコン基板1）の光入射側である表面（光入射側表面）に、不純物拡散層4（例えばn型不純物を拡散したn型不純物拡散層）を形成する。不純物拡散層4の上には、反射防止膜2を形成する。さらに、スクリーン印刷法などによって導電性ペーストを用いて光入射側電極20（表面電極）の電極パターンを反射防止膜2上に印刷し、導電性ペーストを乾燥及び焼成することによって光入射側電極20が形成される。この焼成の際、導電性ペーストが反射防止膜2をファイアスルーすることによって、光入射側電極20を、不純物拡散層4に接触するように形成することができる。なお、ファイアスルーとは、絶縁膜である反射防止膜2を導電性ペーストに含まれるガラスフリット等でエッチングし、光入射側電極20と不純物拡散層4とを導通させることである。p型結晶系シリコン基板1の裏面側からは光を入射させなくてもよいため、一般に、裏面のほぼ全面に裏面電極15を形成する。p型結晶系シリコン基板1と不純物拡散層4との界面にはpn接合が形成されている。結晶系シリコン太陽電池に入射した入射光の大部分は、反射防止膜2及び不純物拡散層4を透過して、p型結晶系シリコン

基板 1 に入射し、この過程で入射光が吸収され、電子－正孔対が発生する。これらの電子－正孔対は、 $p-n$ 接合による電界によって、電子は光入射側電極 20 へ、正孔は裏面電極 15 へと分離される。電子及び正孔（キャリア）は、これらの電極を介して、電流として外部に取り出される。

[0006] 図 2 に、一般的な結晶系シリコン太陽電池の光入射側表面の模式図の一例を示す。図 2 に示すように、結晶系シリコン太陽電池の光入射側表面には、光入射側電極 20 として、バスバー電極（光入射側バスバー電極 20 a）及びフィンガー電極 20 b が配置されている。図 1 及び図 2 に示す例では、結晶系シリコン太陽電池に入射した入射光によって発生した電子－正孔対のうち電子はフィンガー電極 20 b に集められ、さらに光入射側バスバー電極 20 a に集められる。光入射側バスバー電極 20 a には、はんだにより周囲を覆われたインターコネク用金属リボンがはんだ付けされ、この金属リボンにより電流は外部に取り出される。

[0007] 図 3 に、一般的な結晶系シリコン太陽電池の裏面の模式図の一例を示す。図 3 に示すように、裏面電極 15 として、裏面バスバー電極 15 a が配置されている。裏面バスバー電極 15 a が配置されている以外の裏面のほぼ全面に、裏面全面電極 15 b が配置されている。図 1 及び図 3 に示す例では、結晶系シリコン太陽電池に入射した入射光によって発生した電子－正孔対のうち正孔は、アルミニウムを主材料とする裏面電極 15 に集められ、さらに銀を主材料とする裏面バスバー電極 15 a に集められる。裏面電極 15 が、結晶系シリコンに対して p 型不純物となるアルミニウムを主材料とする導電性ペーストを原料として形成されることによって、導電性ペーストを焼成する際に結晶系シリコン太陽電池の裏面に、裏面電界（BSF : Back Surface Field）層を形成することができる。しかしながら、アルミニウムに対しては、はんだ付けが困難である。そのため、裏面にインターコネク用金属リボンをはんだ付けするためのエリアを確保するために、銀を主材料とするバスバー電極（裏面バスバー電極 15 a）が形成される。裏面バスバー電極 15 a と裏面全面電極 15 b とは重なる部分が存在するため、両者の間には電気

的接触が保たれている。銀を主材料とする裏面バスバー電極 15 a には、はんだにより周囲を覆われたインターコネク用金属リボンがはんだ付けされる。この金属リボンにより電流は外部に取り出される。

[0008] 本発明者らは、従来の導電性ペーストを用いて光入射側バスバー電極 20 a 又は裏面バスバー電極 15 a を形成した場合、インターコネク用金属リボンが光入射側バスバー電極 20 a 又は裏面バスバー電極 15 a にはんだ付けしたときの接着強度（はんだ付け初期接着強度）が、十分に高くない、という問題があることを見出した。金属リボンと、光入射側バスバー電極 20 a 又は裏面バスバー電極 15 a との間の接着強度が十分な高さではないことにより、複数の太陽電池セルを金属リボンにより接続して太陽電池モジュールを製造した場合に、太陽電池モジュール内で断線が生じる恐れがある。結晶系シリコン太陽電池以外の半導体デバイスでも、半導体デバイスを用いた装置内で、断線が生じる恐れがある。

[0009] さらに本発明者らは、従来の導電性ペーストを用いて光入射側バスバー電極 20 a 又は裏面バスバー電極 15 a を形成した場合、インターコネク用の金属リボンの、光入射側バスバー電極 20 a 又は裏面バスバー電極 15 a へのはんだ付け後、所定の条件でエージング処理を施した場合に、インターコネク用の金属リボンと、光入射側バスバー電極 20 a 又は裏面バスバー電極 15 a との間に断線が生じるという問題があることを見出した。なお、所定のエージング処理とは、150℃の熱風乾燥炉内で1時間のエージング処理のことである。本発明者らは、この問題は、所定の条件でのエージング処理により、金属リボンと、光入射側バスバー電極 20 a 又は裏面バスバー電極 15 a との間の接着強度が低下したことに起因するものであることを見出した。太陽電池モジュールを製造する際には、太陽電池セル及び金属リボン等の配線を封止するためのラミネーション工程を経る。ラミネーション工程では、通常、所定の温度に昇温した状態で、EVA（エチレン-酢酸ビニル共重合体）等の封止材を固化させるための加熱が行われる。したがって、所定の条件でのエージング処理によりインターコネク用の金属リボンと、

光入射側バスバー電極 20 a 又は裏面バスバー電極 15 a との間で断線が生じる可能性があるということは、太陽電池モジュールの製造の際のラミネーション工程において配線に不具合が生じる可能性があることを意味する。結晶系シリコン太陽電池以外の半導体デバイスでも、電極に対するはんだ付けにおいて、同様な断線が生じる恐れがある。

[0010] そこで、本発明は、太陽電池等の半導体デバイスの電極形成に用いることのできる導電性ペーストであって、その導電性ペーストを用いて電極を形成することによって、金属リボンと、電極との間をはんだ付けしたときの接着強度を高くすることができる導電性ペーストを得ることを目的とする。また、本発明は、太陽電池等の半導体デバイスの電極形成に用いることのできる導電性ペーストであって、その導電性ペーストを用いて電極を形成することによって、はんだ付け後に所定の条件でエージング処理を施した後に、金属リボンと、電極との間をはんだ付けしたときの接着強度を高く保つことができる導電性ペーストを得ることを目的とする。

[0011] また、本発明は、はんだ付け直後、又は、はんだ付け後に所定の条件でエージング処理を施した後に、金属リボンと、電極との間のはんだ付け接着強度が高い結晶系シリコン太陽電池、及びその製造方法を得ることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、所定の複酸化物を含む導電性ペーストを用いて、太陽電池を例とする半導体デバイスの電極を形成することにより、インターコネクタ用の金属リボン等を電極にはんだ付けしたときの接着強度を高くすることができることを見出し、本発明に至った。さらに、本発明者らは、所定の複酸化物を含む導電性ペーストを用いて、太陽電池を例とする半導体デバイスの電極を形成するならば、インターコネクタ用の金属リボン等の電極へのはんだ付け後、所定の条件でエージング処理を施した後に、金属リボンと、電極との間の接着強度を高く保つことができることを見出し、本発明に至った。

[0013] すなわち、上記課題を解決するため、本発明は以下の構成を有する。本発

明は、下記の構成 1 ～ 8 である導電性ペースト、下記の構成 9 及び 10 である導電性ペーストセット、下記の構成 11 ～ 14 である結晶系シリコン太陽電池の製造方法、及び下記の構成 15 及び 16 である結晶系シリコン太陽電池である。

[0014] (構成 1)

本発明の構成 1 は、導電性粉末と、酸化テルルを含む複酸化物と、有機ビヒクルとを含む導電性ペーストであって、導電性ペーストが、導電性粉末 100 重量部に対して、複酸化物を 0.1 ～ 10 重量部含み、複酸化物 100 重量%中の酸化テルルの含有割合が、 TeO_2 換算で 3 ～ 30 重量%である、導電性ペーストである。

[0015] 本発明の構成 1 の導電性ペーストを用いることにより、太陽電池等の半導体デバイスの電極形成において、金属リボンと、電極との間をはんだ付けしたときの接着強度を高くすることができる。また、本発明の構成 1 の導電性ペーストを用いることにより、太陽電池等の半導体デバイスの電極形成において、はんだ付け後に所定の条件でエージング処理を施した後に、金属リボンと、電極との間をはんだ付けしたときの接着強度を高く保つことができる。

[0016] (構成 2)

本発明の構成 2 は、複酸化物が、 Bi_2O_3 及び PbO から選択される少なくとも 1 種をさらに含む、構成 1 に記載の導電性ペーストである。

[0017] 複酸化物が、 Bi_2O_3 及び PbO から選択される少なくとも 1 種をさらに含むことにより、複酸化物の軟化点を低くすることができる。そのため、導電性ペーストの焼成中、複酸化物の流動性を調整することができる。そのため、構成 2 の導電性ペーストを結晶系シリコン太陽電池用の電極形成に用いた場合、良好な性能の結晶系シリコン太陽電池を得ることができる。

[0018] (構成 3)

本発明の構成 3 は、複酸化物 100 重量%中、 Bi_2O_3 及び PbO の含有量の合計が 50 ～ 97 重量%である、構成 2 に記載の導電性ペーストである。

。

[0019] 複酸化物が、 Bi_2O_3 及び PbO を所定量含むことにより、導電性ペーストを結晶系シリコン太陽電池用の電極形成に用いた場合、より良好な性能の結晶系シリコン太陽電池を得ることができる。

[0020] (構成4)

本発明の構成4は、複酸化物100重量%中、 PbO の含有割合が5～30重量%である、構成3に記載の導電性ペーストである。

[0021] 複酸化物中の PbO の含有割合が所定の値であることにより、導電性ペーストを結晶系シリコン太陽電池用の電極形成に用いた場合、より良好な性能の結晶系シリコン太陽電池を、歩留りよく得ることができる。

[0022] (構成5)

本発明の構成5は、複酸化物100重量%中、 Bi_2O_3 の含有割合が30～80重量%である、構成3又は4に記載の導電性ペーストである。

[0023] 複酸化物中の Bi_2O_3 の含有割合が所定の値であることにより、導電性ペーストを結晶系シリコン太陽電池用の電極形成に用いた場合、より良好な性能の結晶系シリコン太陽電池を、歩留りよく得ることができる。

[0024] (構成6)

本発明の構成6は、複酸化物の残部が SiO_2 、 B_2O_3 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 BaO 、 SrO 、 ZnO 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、及び ZrO_2 から選択される少なくとも1種からなる、構成2～6のいずれかに記載の導電性ペーストである。

[0025] 複酸化物が、所定の酸化物を残部として含むことにより、導電性ペーストを結晶系シリコン太陽電池用の電極形成に用いた場合、基本的に太陽電池の性能に悪影響を及ぼすことなく、良好な性能の結晶系シリコン太陽電池を得ることができる。

[0026] (構成7)

本発明の構成7は、導電性粉末が銀粉末である、構成1～6のいずれかに記載の導電性ペーストである。

[0027] 本発明の導電性ペーストの導電性粉末が、導電率の高い銀粉末であることにより、良好な太陽電池特性を有する太陽電池をさらに確実に得ることができる。

[0028] (構成8)

本発明の構成8は、導電性ペーストが、結晶系シリコン太陽電池のバスバー電極形成用の導電性ペーストである、構成1～7のいずれかに記載の導電性ペーストである。

[0029] 本発明の導電性ペーストを用いて結晶系シリコン太陽電池のバスバー電極を形成するならば、金属リボンと、バスバー電極との間をはんだ付けしたときの接着強度を高くすることができる。また、本発明の導電性ペーストを用いて結晶系シリコン太陽電池のバスバー電極を形成するならば、はんだ付け後に所定の条件でエージング処理を施した後に、金属リボンと、バスバー電極との間をはんだ付けしたときの接着強度を高く保つことができる。

[0030] (構成9)

本発明の構成9は、バスバー電極形成用導電性ペーストと、フィンガー電極形成用導電性ペーストとを含む、太陽電池用の導電性ペーストセットである。バスバー電極形成用導電性ペーストが、構成1～8のいずれかに記載の導電性ペーストである。フィンガー電極形成用導電性ペーストが、導電性粉末と、複酸化物と、有機ビヒクルとを含む。フィンガー電極形成用導電性ペーストが、導電性粉末100重量部に対して、複酸化物を0.1～10重量部含む。フィンガー電極形成用導電性ペースト中の複酸化物の酸化テルルの含有割合が、バスバー電極形成用導電性ペーストの複酸化物中の酸化テルルの含有割合より高い。

[0031] バスバー電極を形成するための導電性ペーストと、フィンガー電極を形成するための導電性ペーストとは、要求される性能が異なる。本発明の構成9の導電性ペーストセットであるフィンガー電極形成用導電性ペースト及びバスバー電極形成用導電性ペーストは、フィンガー電極及びバスバー電極にそれぞれ要求される性能に応じて、それらの電極の形成のために好適に用いる

ことができる。

[0032] (構成 10)

本発明の構成 10 は、フィンガー電極形成用導電性ペーストの複酸化物中の酸化テルルの含有割合が、 TeO_2 換算で 25～75 重量%である、構成 9 に記載の太陽電池用の導電性ペーストセットである。

[0033] 本発明の構成 10 のように、フィンガー電極形成用導電性ペーストの複酸化物中の酸化テルルの含有割合が、 TeO_2 換算で 25～75 重量%であることにより、フィンガー電極の形成のためにより適した導電性ペーストセットを得ることができる。

[0034] (構成 11)

本発明は、本発明の構成 11 は、構成 1～8 のいずれかに記載の導電性ペーストを、結晶系シリコン基板の不純物拡散層上、又は不純物拡散層上の反射防止膜上に印刷する工程と、

印刷した導電性ペーストを、乾燥し、及び焼成することによってバスバー電極を形成する工程と

を含む、結晶系シリコン太陽電池の製造方法である。

[0035] 本発明の構成 11 の結晶系シリコン太陽電池の製造方法により、金属リボンと、バスバー電極との間をはんだ付けしたときの接着強度を高くすることができる結晶系シリコン太陽電池を製造することができる。また、本発明の導電性ペーストを用いて結晶系シリコン太陽電池のバスバー電極を形成するならば、はんだ付け後に所定の条件でエージング処理を施した後に、金属リボンと、バスバー電極との間をはんだ付けしたときの接着強度を高く保つことができる結晶系シリコン太陽電池を製造することができる。

[0036] (構成 12)

本発明の構成 12 は、構成 9 又は 10 に記載の導電性ペーストセットの、バスバー電極用導電性ペースト及びフィンガー電極用導電性ペーストを、結晶系シリコン基板の不純物拡散層上、又は不純物拡散層上の反射防止膜上に印刷する電極印刷工程と、

印刷した導電性ペーストを、乾燥し、及び焼成することによってバスバー電極及びフィンガー電極を形成する工程と

を含む、結晶系シリコン太陽電池の製造方法である。

[0037] 本発明の構成 1 2 の結晶系シリコン太陽電池の製造方法では、所定の導電性ペーストセットであるフィンガー電極形成用導電性ペースト及びバスバー電極形成用導電性ペーストを用いることにより、適切なバスバー電極及びフィンガー電極を形成することができる。このため、金属リボンと、バスバー電極との間をはんだ付けしたときの接着強度を高くすることができる結晶系シリコン太陽電池を製造することができる。また、フィンガー電極と、結晶系シリコン基板との間の接触抵抗の小さい結晶系シリコン太陽電池を製造することができる。

[0038] (構成 1 3)

本発明の構成 1 3 は、電極印刷工程が、フィンガー電極用導電性ペーストを、フィンガー電極のパターンとなるように、結晶系シリコン基板の不純物拡散層上、又は不純物拡散層上の反射防止膜上に印刷する工程と、

バスバー電極用導電性ペーストを、バスバー電極のパターンとなるように、結晶系シリコン基板の不純物拡散層上、又は不純物拡散層上の反射防止膜上に印刷する工程と

を含む、構成 1 2 に記載の結晶系シリコン太陽電池の製造方法である。

[0039] フィンガー電極形成用導電性ペーストをフィンガー電極のパターンとなるように印刷し、バスバー電極形成用導電性ペーストをバスバー電極のパターンとなるように印刷することにより、それぞれフィンガー電極及びバスバー電極に適した電極を形成することができる。

[0040] (構成 1 4)

本発明の構成 1 4 は、電極印刷工程が、フィンガー電極用導電性ペーストを、フィンガー電極のパターンとなるように、結晶系シリコン基板の不純物拡散層上、又は不純物拡散層上の反射防止膜上に印刷する工程と、

バスバー電極用導電性ペーストを、フィンガー電極及びバスバー電極のパ

ターンとなるように、結晶系シリコン基板の不純物拡散層上、又は不純物拡散層上の反射防止膜上に印刷する工程と

をこの順序で含む、構成 1 2 に記載の結晶系シリコン太陽電池の製造方法である。

[0041] 本発明の構成 1 4 の製造方法によれば、バスバー電極用導電性ペーストを、フィンガー電極パターンとしても印刷するので、フィンガー電極の厚さを厚くすることができる。そのため、フィンガー電極用導電性ペーストのみでフィンガー電極を印刷する場合と比べて、フィンガー電極の電気抵抗を低くすることができる。

[0042] (構成 1 5)

本発明は、本発明の構成 1 5 は、構成 1 1 ~ 1 4 に記載の製造方法によって製造される結晶系シリコン太陽電池である。

[0043] 本発明の構成 1 5 の結晶系シリコン太陽電池では、上述の製造方法で製造されるため、金属リボンと、バスバー電極との間をはんだ付けしたときの接着強度を高くすることができる。また、本発明の構成 1 5 の結晶系シリコン太陽電池のバスバー電極は、はんだ付け後に所定の条件でエージング処理を施した後に、金属リボンと、バスバー電極との間をはんだ付けしたときの接着強度を高く保つことができる。

[0044] (構成 1 6)

本発明は、本発明の構成 1 6 は、バスバー電極が、Te 元素を TeO_2 換算で 0.05 ~ 1.2 重量%含む、結晶系シリコン太陽電池である。

[0045] 本発明の構成 1 6 の結晶系シリコン太陽電池は、バスバー電極が所定量の Te 元素を含むため、金属リボンと、バスバー電極との間をはんだ付けしたときの接着強度を高くすることができる結晶系シリコン太陽電池である。また、本発明の構成 1 6 の結晶系シリコン太陽電池のバスバー電極は、はんだ付け後に所定の条件でエージング処理を施した後に、金属リボンと、バスバー電極との間をはんだ付けしたときの接着強度を高く保つことができる。

発明の効果

[0046] 本発明によれば、太陽電池等の半導体デバイスの電極形成において、金属リボンと、電極との間をはんだ付けしたときの接着強度を高くすることができる導電性ペーストを得ることができる。また、本発明によれば、太陽電池等の半導体デバイスの電極形成において、はんだ付け後に所定の条件でエージング処理を施した後に、金属リボンと、電極との間をはんだ付けしたときの接着強度を高く保つことができる導電性ペーストを得ることができる。

[0047] また、本発明によれば、はんだ付け直後、又は、はんだ付け後に所定の条件でエージング処理を施した後に、金属リボンと、電極との間のはんだ付け接着強度が高い結晶系シリコン太陽電池、及びその製造方法を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0048] [図1]一般的な結晶系シリコン太陽電池の、光入射側電極近傍の断面模式図の一例である。

[図2]一般的な結晶系シリコン太陽電池の光入射側表面の模式図の一例である。

[図3]一般的な結晶系シリコン太陽電池の裏面の模式図の一例である。

発明を実施するための形態

[0049] 本明細書では、「結晶系シリコン」は単結晶及び多結晶シリコンを包含する。また、「結晶系シリコン基板」は、電気素子又は電子素子等の半導体デバイスの形成のために、結晶系シリコンを平板状など、素子形成に適した形状に成形した材料のことをいう。結晶系シリコンの製造方法は、どのような方法を用いても良い。例えば、単結晶シリコンの場合にはチョクラルスキー法、多結晶シリコンの場合にはキャスト法を用いることができる。また、その他の製造方法、例えばリボン引き上げ法により作製された多結晶シリコンリボン、ガラス等の異種基板上に形成された多結晶シリコンなども結晶系シリコン基板として用いることができる。また、「結晶系シリコン太陽電池」とは、結晶系シリコン基板を用いて作製された太陽電池のことをいう。また、太陽電池特性を表す指標として、光照射下での電流－電圧特性の測

定から得られる開放電圧 (V_{oc})、短絡電流 (I_{sc}) 及び曲線因子 (フィッファクター、以下、「FF」ともいう) を用いることができる。

[0050] 本発明の導電性ペーストは、導電性ペーストに含まれる複酸化物 (ガラスフリット) に、所定量の酸化テルル (例えば、 TeO_2) を含むことを特徴とする。以下、本発明の導電性ペーストを、結晶系シリコン太陽電池の電極形成に用いた場合を例に、説明する。なお、本発明の導電性ペーストの用途は、結晶系シリコン太陽電池の電極形成に限られるものではない。本発明の導電性ペーストは、一般的な半導体デバイスの電極形成に用いることができる。

[0051] 本明細書において、複酸化物とは、複数種類の酸化物、例えば金属酸化物を主材料とするものであり、一般的にガラス状の粒子の形態で用いる。本明細書において、複酸化物のことを「ガラスフリット」ともいう。

[0052] 本明細書では、本発明の導電性ペーストに含まれる複酸化物中の酸化テルルとして、二酸化テルル (TeO_2) を例に説明する。したがって、本明細書では、複酸化物中の酸化テルルの含有量は、酸化テルルが二酸化テルル (TeO_2) である場合の含有量である。本発明の導電性ペーストでは、酸化テルルが、二酸化テルル (TeO_2) 以外のもの、例えば、一酸化テルル及び三酸化テルルであってもよい。その場合には、テルルの含有量が同じようになるように、二酸化テルル (TeO_2) の含有量に基づいて、他の酸化テルルの含有量を換算することができる。

[0053] 図2に示すように、結晶系シリコン太陽電池の光入射側表面には、光入射側電極20として、バスバー電極 (光入射側バスバー電極20a) 及びフィンガー電極20bが配置されている。

[0054] 図2に示す例では、結晶系シリコン太陽電池に入射した入射光によって発生した電子-正孔対のうち電子は、n型拡散層4を経て、フィンガー電極20bに集められる。したがって、フィンガー電極20bと、n型拡散層4との間の接触抵抗は、低いことが求められる。さらに、フィンガー電極20bは、所定の導電性ペーストを、窒化チタン等を材料とする反射防止膜2の上

に印刷し、焼成の際に導電性ペーストが反射防止膜 2 をファイアスルーすることによって形成される。したがって、フィンガー電極 20 b を形成するための導電性ペーストは、反射防止膜 2 をファイアスルーする性能を有することが必要となる。

[0055] 光入射側バスバー電極 20 a は、フィンガー電極 20 b に電氣的に接触している。光入射側バスバー電極 20 a には、はんだにより周囲を覆われたインターコネクト用の金属リボンがはんだ付けされる。この金属リボンにより電流は外部に取り出される。したがって、光入射側バスバー電極 20 a の表面にはんだ付けされる金属リボンの、はんだ付けの接着強度は、高いことが必要となる。また、光入射側バスバー電極 20 a は、反射防止膜 2 をファイアスルーすること、及び n 型拡散層 4 との間の接触抵抗が低いことは、必要とされない。逆に、n 型拡散層 4 と p 型結晶系シリコン基板 1 との界面に形成された p n 接合を破壊しないために、光入射側バスバー電極 20 a の形成の際に用いられる導電性ペーストと、結晶系シリコン基板 1 との焼成時の反応性は、低い方が良い。

[0056] 上述のように、光入射側バスバー電極 20 a を形成するための導電性ペーストと、フィンガー電極 20 b を形成するための導電性ペーストとは、要求される性能が異なる。本発明の導電性ペーストを用いるならば、結晶系シリコン太陽電池の光入射側バスバー電極 20 a の形成において、金属リボンと、光入射側バスバー電極 20 a との間をはんだ付けしたときの接着強度を高くすることができる。また、本発明の導電性ペーストを用いるならば、結晶系シリコン太陽電池の光入射側バスバー電極 20 a の形成において、はんだ付け後に所定の条件でエージング処理を施した後に、金属リボンと、光入射側バスバー電極 20 a との間をはんだ付けしたときの接着強度を高く保つことができる。したがって、本発明の導電性ペーストは、光入射側バスバー電極 20 a の形成に好適に用いることができる。

[0057] 結晶系シリコン太陽電池のフィンガー電極 20 b の形成のために用いる導電性ペーストは、本発明の導電性ペーストとは異なる配合のものを用いるこ

とができる。ただし、本発明の導電性ペーストにおいて、複酸化物中の酸化テルル以外の酸化物の含有量、及びその他の添加物の含有量によっては、導電性ペーストの焼成の際に反射防止膜 2 をファイアスルーすること、及び焼成した電極と n 型拡散層 4 との間の接触抵抗が低いことという要求を満たすことができる。したがって、所定の複酸化物及びその他の添加物を用いることによって、本発明の導電性ペーストを、フィンガー電極 20b の形成の際にも用いることができる。この場合には、1 種類の導電性ペーストを用いて、一回のスクリーン印刷により、光入射側バスバー電極 20a 及びフィンガー電極 20b を印刷できるという利点がある。また、二種類の異なる配合の本発明の導電性ペーストを、光入射側バスバー電極 20a 及びフィンガー電極 20b のそれぞれに用いることができる。この場合には、光入射側バスバー電極 20a 及びフィンガー電極 20b のそれぞれに対して最適化した導電性ペーストを用いることができるとの利点がある。

[0058] 本発明の導電性ペーストは、裏面バスバー電極 15a の形成の際にも好ましく用いることができる。本発明の導電性ペーストを用いるならば、結晶系シリコン太陽電池の裏面バスバー電極 15a の形成において、金属リボンと、裏面バスバー電極 15a との間をはんだ付けしたときの接着強度を高くすることができる。また、本発明の導電性ペーストを用いるならば、結晶系シリコン太陽電池の裏面バスバー電極 15a の形成において、はんだ付け後に所定の条件でエージング処理を施した後に、金属リボンと、裏面バスバー電極 15a との間をはんだ付けしたときの接着強度を高く保つことができる。

[0059] また、本発明の導電性ペーストは、所定の複酸化物及びその他の添加物を用いることによって、結晶系シリコン太陽電池の裏面全面電極 15b を含む、裏面電極 15 の形成に用いることができる。

[0060] 上述の説明では、光入射側の表面に光入射側電極 20 が配置された結晶系シリコン太陽電池（両面電極太陽電池）について説明したが、本発明の導電性ペーストは、裏面電極型太陽電池の電極の形成にも用いることができる。裏面電極型太陽電池とは、光入射側表面に電極が存在せず、裏面に正負両方

の電極が配置される太陽電池である。

[0061] 複酸化物に酸化テルルが含まれることにより、はんだ付けの接着強度が高くなるメカニズムは、まだ明確ではない。本発明者らの知見によると、微量の酸化テルル及び／又は金属テルルが電極の表面に存在することにより、スズを主成分とするはんだとの接着強度が高くなるものと推測される。しかしながら、本発明は、この推測に拘束されるものではない。

[0062] 本発明の導電性ペーストについて、具体的に説明する。

[0063] 本発明の導電性ペーストは、導電性粉末と、酸化テルル (TeO_2) を含む複酸化物と、有機ビヒクルとを含む導電性ペーストである。本発明の導電性ペーストは、導電性粉末 100 重量部に対して、複酸化物を 0.1～10 重量部、好ましくは 0.5～8 重量部、より好ましくは 1～6 重量部、さらに好ましくは 2～4 重量部含む。本発明の導電性ペースト中の複酸化物 100 重量%中の酸化テルルの含有割合は、 TeO_2 換算で 3～30 重量%、好ましくは 5～30 重量%、より好ましくは 6～30 重量%、さらに好ましくは 6～25 重量%である。

[0064] 本発明の導電性ペーストに含まれる導電性粉末の主要成分は、導電性材料、例えば、金属材料を用いることができる。本発明の導電性ペーストは、導電性粉末として銀粉末である銀を用いることが好ましい。なお、本発明の導電性ペーストには、太陽電池電極の性能が損なわれない範囲で、銀以外の他の金属、例えば金、銅、ニッケル、亜鉛及びスズ等を含むことができる。しかし、低い電気抵抗及び高い信頼性を得る点から、導電性粉末は銀からなることが好ましい。

[0065] 導電性粉末の粒子形状及び粒子寸法は、特に限定されない。粒子形状としては、例えば、球状及びリン片状等のものを用いることができる。粒子寸法は、一粒子の最長の長さ部分の寸法をいう。導電性粉末の粒子寸法は、作業性の点等から、0.05～20 μm であることが好ましく、0.1～5 μm であることがさらに好ましい。

[0066] 一般的に、微小粒子の寸法は一定の分布を有するので、すべての粒子が上

記の粒子寸法である必要はなく、全粒子の積算値50%の粒子寸法(D50)が上記の粒子寸法の範囲であることが好ましい。また、粒子寸法の平均値(平均粒子)が、上記範囲にあってもよい。本明細書に記載されている導電性粉末以外の粒子の寸法についても同様である。なお、平均粒径は、マイクロトラック法(レーザー回折散乱法)にて粒度分布測定を行い、粒度分布測定の結果からD50値を得ることにより求めることができる。

[0067] また、導電性粉末の大きさを、BET値(BET比表面積)として表すことができる。導電性粉末のBET値は、好ましくは $0.1 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $0.2 \sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

[0068] 次に、本発明の導電性ペーストに含まれる複酸化物について説明する。

[0069] 本発明の導電性ペーストは、所定の複酸化物を含む。所定の複酸化物とは、酸化テルル(例えば、 TeO_2)を含む複酸化物である。本発明の導電性ペーストに含まれる複酸化物において、酸化テルルは必須成分である。

[0070] 所定の複酸化物の含有割合は、導電性粉末100重量部に対して、複酸化物を $0.1 \sim 10$ 重量部、好ましくは $0.5 \sim 8$ 重量部、より好ましくは $1 \sim 6$ 重量部、さらに好ましくは $2 \sim 4$ 重量部である。導電性粉末の含有量に対して、所定の複酸化物を所定量含むことにより、導電性粉末による電極の導電性を保ちつつ、電極と、基板及び金属リボンとの接着性を高くすることができる。

[0071] 所定の複酸化物100重量%中の酸化テルルの含有割合は、 TeO_2 換算で $3 \sim 30$ 重量%、好ましくは $5 \sim 30$ 重量%、より好ましくは $6 \sim 30$ 重量%、さらに好ましくは $6 \sim 25$ 重量%である。酸化テルルを所定量含む本発明の導電性ペーストを用いて半導体デバイスの電極を形成すれば、金属リボンと、電極との間のはんだ付け接着強度を高くし、また所定のエージング処理後もはんだ付け接着強度を高く保つことができる。なお、酸化テルルが所定量以上である場合には、太陽電池特性のうち、開放電圧(V_{oc})が低下する可能性がある。そのため、所定の複酸化物中の酸化テルルの含有割合は、上述の所定の範囲の上限以下であることが必要である。

- [0072] 本発明の導電性ペーストは、所定の複酸化物が、 Bi_2O_3 及び PbO から選択される少なくとも1種をさらに含むことが好ましい。複酸化物が、 Bi_2O_3 及び PbO から選択される少なくとも1種をさらに含むことにより、複酸化物の軟化点を低くすることができる。そのため、導電性ペーストの焼成中、複酸化物の流動性を調整することができる。そのため、本発明の導電性ペーストを結晶系シリコン太陽電池用の電極形成に用いた場合、良好な性能の結晶系シリコン太陽電池を得ることができる。
- [0073] 本発明の導電性ペーストは、所定の複酸化物100重量%中、 Bi_2O_3 及び PbO の含有量の合計が50～97重量%であることが好ましく、50～80重量%であることがより好ましく、50～70重量%であることがさらに好ましい。複酸化物が、 Bi_2O_3 及び PbO を所定量含む複酸化物を有する導電性ペーストを結晶系シリコン太陽電池用の電極形成に用いた場合、より良好な性能の結晶系シリコン太陽電池を得ることができる。
- [0074] 本発明の導電性ペーストは、所定の複酸化物100重量%中、 PbO の含有割合が5～30重量%であることが好ましく、5～20重量%であることがより好ましく、5～15重量%であることがさらに好ましい。
- [0075] 複酸化物が、 PbO の含有割合が所定の範囲であることにより、その複酸化物を含む導電性ペーストを結晶系シリコン太陽電池用の電極形成に用いた場合、複酸化物の軟化点をより良く制御することができる。そのため、より良好な性能の結晶系シリコン太陽電池を、歩留りよく得ることができる。
- [0076] 本発明の導電性ペーストは、所定の複酸化物100重量%中、 Bi_2O_3 の含有割合が30～80重量%であることが好ましく、35～70重量%であることがより好ましく、40～60重量%であることがさらに好ましい。
- [0077] 複酸化物が、 Bi_2O_3 の含有割合が所定の範囲であることにより、その複酸化物を含む導電性ペーストを結晶系シリコン太陽電池用の電極形成に用いた場合、複酸化物の軟化点をより良く制御することができる。そのため、より良好な性能の結晶系シリコン太陽電池を、歩留りよく得ることができる。
- [0078] 本発明の導電性ペーストは、複酸化物の残部が SiO_2 、 B_2O_3 、 Li_2O

、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 BaO 、 SrO 、 ZnO 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、及び ZrO_2 から選択される少なくとも1種からなることが好ましい。複酸化物の残部とは、必須成分である酸化テルル、並びに必要に応じて添加される Bi_2O_3 及び PbO 以外の酸化物であって、所定の複酸化物に含まれる酸化物のことをいう。

[0079] 本発明の導電性ペーストの複酸化物において、これらの残部の酸化物は必須成分ではない。しかしながら、これらの金属酸化物又はそれらの混合物は、得られる太陽電池の特性に対して悪影響を及ぼさない範囲で添加することができる。複酸化物が、上述の酸化物を残部として含む導電性ペーストを結晶系シリコン太陽電池用の電極形成に用いた場合、基本的に太陽電池の性能に悪影響を及ぼすことなく、良好な性能の結晶系シリコン太陽電池を得ることができる。

[0080] 複酸化物（ガラスフリット）の粒子の形状は特に限定されず、例えば球状、不定形等のものを用いることができる。また、粒子寸法も特に限定されないが、作業性の点等から、粒子寸法の平均値（ D_{50} ）は $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲がさらに好ましい。

[0081] 複酸化物（ガラスフリット）の粒子は、必要な複数の複酸化物をそれぞれ所定量含む1種類の粒子を用いることができる。また、単一の複酸化物からなる粒子を、必要な複数の複酸化物ごとに異なった粒子（例えば、複酸化物の成分が TeO_2 及び PbO の場合には、 TeO_2 粒子及び PbO 粒子の二種類の粒子）として用いることもできる。また、必要な複数の複酸化物の組成が異なる複数種類の粒子を組み合わせ用いることもできる。例えば、 SiO_2 、 B_2O_3 及び PbO をそれぞれ所定量含む粒子、並びに PbO 、 Bi_2O_3 、 TeO_2 及び BaO それぞれ所定量含む粒子それぞれ所定量含む粒子という二種類の粒子を所定量配合して、複酸化物（ガラスフリット）として用いることができる。

[0082] 本発明の導電性ペーストの焼成の際のガラスフリットの軟化性能を適正なものとするために、ガラスフリットの軟化点は、 $300 \sim 700^\circ\text{C}$ であるこ

とが好ましく、400～600℃であることがより好ましく、500～580℃であることがさらに好ましい。

[0083] 本発明の導電性ペーストは、有機ビヒクルを含む。有機ビヒクルとしては、有機バインダ及び溶剤を含むことができる。有機バインダ及び溶剤は、導電性ペーストの粘度調整等の役割を担うものであり、いずれも特に限定されない。有機バインダを溶剤に溶解させて使用することもできる。

[0084] 有機バインダとしては、セルロース系樹脂（例えばエチルセルロース、ニトロセルロース等）、（メタ）アクリル系樹脂（例えばポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート等）から選択して用いることができる。有機バインダの添加量は、導電性粉末100重量部に対し、通常0.2～30重量部であり、好ましくは0.4～5重量部である。

[0085] 溶剤としては、アルコール類（例えばターピネオール、 α -ターピネオール、 β -ターピネオール等）、エステル類（例えばヒドロキシ基含有エステル類、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールモノイソブチレート、ブチルカルビトールアセテート等）から1種又は2種以上を選択して使用することができる。溶剤の添加量は、導電性粉末100重量部に対し、通常0.5～30重量部であり、好ましくは5～25重量部である。

[0086] さらに、本発明の導電性ペーストには、添加剤として、可塑剤、消泡剤、分散剤、レベリング剤、安定剤及び密着促進剤などから選択したものを、必要に応じてさらに配合することができる。これらのうち、可塑剤としては、フタル酸エステル類、グリコール酸エステル類、リン酸エステル類、セバチン酸エステル類、アジピン酸エステル類及びクエン酸エステル類などから選択したものをを用いることができる。

[0087] 本発明の導電性ペーストは、得られる太陽電池の太陽電池特性に対して悪影響を与えない範囲で、上述したもの以外の添加粒子を含むことができる。しかしながら、良好な太陽電池特性、及び良好な金属リボンの接着強度を有する太陽電池を得るために、本発明の導電性ペーストは、導電性粉末と、上述の所定の複酸化物（ガラスフリット）と、有機ビヒクルとからなる導電性

ペーストであることが好ましい。また、ガラスフリットは、酸化テルル (TeO_2) を所定量含み、 Bi_2O_3 及び PbO をさらに含むことが好ましい。また、複酸化物として、組成の異なる複数種類の複酸化物を用いることができる。

[0088] 次に、本発明の導電性ペーストの製造方法について説明する。本発明の導電性ペーストは、有機バインダ及び溶剤に対して、導電性粉末、ガラスフリット及び必要に応じてその他の添加粒子を添加し、混合し、分散することにより製造することができる。

[0089] 混合は、例えばプラネタリーミキサーで行うことができる。また、分散は、三本ロールミルによって行うことができる。混合及び分散は、これらの方法に限定されるものではなく、公知の様々な方法を使用することができる。

[0090] 次に、本発明の結晶系シリコン太陽電池について説明する。本発明の導電性ペーストは、結晶系シリコン太陽電池の電極形成用の導電性ペーストとして、好適に用いることができる。

[0091] 図 1 に、光入射側及び裏面側の両表面に電極（光入射側電極 20 及び裏面電極 15）を有する一般的な結晶系シリコン太陽電池の、光入射側電極 20 付近の断面模式図を示す。図 1 に示す結晶系シリコン太陽電池は、光入射側に形成された光入射側電極 20、反射防止膜 2、 n 型不純物拡散層（ n 型シリコン層）4、 p 型結晶系シリコン基板 1 及び裏面電極 15 を有する。また、図 2 に、一般的な結晶系シリコン太陽電池の光入射側表面の模式図の一例を示す。図 3 に、一般的な結晶系シリコン太陽電池の裏面の模式図の一例を示す。

[0092] 本明細書において、結晶系シリコン太陽電池から電流を外部に取り出すための電極である光入射側電極 20 及び裏面電極 15 を合わせて、単に「電極」という場合がある。

[0093] 本発明の導電性ペーストは、結晶系シリコン太陽電池のバスバー電極形成用の導電性ペーストとして、好適に用いることができる。

[0094] 本発明の導電性ペーストに含まれる複酸化物には、酸化テルルが所定量添

加されている。そのため、本発明の導電性ペーストを用いて結晶系シリコン太陽電池のバスバー電極を形成するならば、金属リボンと、バスバー電極との間をはんだ付けしたときの接着強度を高くすることができる。また、本発明の導電性ペーストを用いて結晶系シリコン太陽電池のバスバー電極を形成するならば、はんだ付け後に所定の条件でエージング処理を施した後に、金属リボンと、バスバー電極との間をはんだ付けしたときの接着強度を高く保つことができる。なお、酸化テルルが所定量以上である場合には、太陽電池特性のうち、開放電圧（ V_{oc} ）の低下を招く可能性がある。そのため、所定の複酸化物中の酸化テルルの含有割合は、上述の所定の範囲の上限以下であることが必要である。

[0095] 次に、本発明の太陽電池電極形成用の導電性ペーストセットについて説明する。本発明の太陽電池電極形成用の導電性ペーストセットは、バスバー電極形成用導電性ペースト及びフィンガー電極形成用導電性ペーストの、二種類の導電性ペーストからなる導電性ペーストセットである。

[0096] 本発明の導電性ペーストセットのバスバー電極形成用導電性ペーストは、上述の本発明の導電性ペーストと同様の成分を有する。そのため、金属リボンと、バスバー電極形成用導電性ペーストを用いて形成したバスバー電極との間をはんだ付けしたときの接着強度を高くすることができる。

[0097] 本発明の導電性ペーストセットのフィンガー電極形成用導電性ペーストは、導電性粉末と、複酸化物と、有機ビヒクルとを含み、フィンガー電極形成用導電性ペースト中の複酸化物の酸化テルルの含有割合が、バスバー電極形成用導電性ペーストの複酸化物中の酸化テルルの含有割合より高いことを特徴とする。なお、フィンガー電極形成用導電性ペースト中の複酸化物の含有量は、導電性粉末100重量部に対して、0.1～10重量部、好ましくは0.5～8重量部、より好ましくは1～6重量部、さらに好ましくは2～4重量部である。

[0098] バスバー電極（光入射側バスバー電極20a）を形成するための導電性ペーストと、フィンガー電極（光入射側フィンガー電極20b）を形成するた

めの導電性ペーストとは、要求される性能が異なる。本発明の構成 9 の導電性ペーストセットであるフィンガー電極形成用導電性ペースト及びバスバー電極形成用導電性ペーストは、フィンガー電極 20b 及びバスバー電極 20a に要求される性能に応じて、それらの電極の形成のために好適に用いることができる。

[0099] 本発明の太陽電池用の導電性ペーストセットでは、フィンガー電極形成用導電性ペーストの複酸化物中の酸化テルルの含有割合が、 TeO_2 換算で 25 ～ 75 重量%であることが好ましい。

[0100] 本発明の太陽電池用の導電性ペーストセットにおいて、フィンガー電極形成用導電性ペーストの複酸化物中の酸化テルルの含有割合が、 TeO_2 換算で 25 ～ 75 重量%であることにより、より適した性能のフィンガー電極（光入射側バスバー電極 20a）を形成することができる。

[0101] 本発明の結晶系シリコン太陽電池では、バスバー電極の少なくとも一部が、上述の本発明の導電性ペーストを用いて形成した電極（以下、単に「所定成分の電極」という。）であることが好ましい。バスバー電極は、図 2 に示す光入射側バスバー電極 20a 及び図 3 に示すよう裏面バスバー電極 15a を含む。光入射側バスバー電極 20a 及び裏面バスバー電極 15a には、はんだにより周囲を覆われたインターコネクト用の金属リボンがはんだ付けされる。この金属リボンにより電流は、結晶系シリコン太陽電池セルの外部に取り出される。バスバー電極が所定成分の電極であることにより、複数の結晶系シリコン太陽電池の電極にインターコネクト用の金属リボンを接続する際に、バスバー電極と金属リボンとの接着強度、特にエージング処理後の接着強度が高い結晶系シリコン太陽電池を提供することができる。

[0102] バスバー電極（光入射側バスバー電極 20a 及び裏面バスバー電極 15a）の幅は、インターコネクト用の金属リボンと同程度の幅であることができる。バスバー電極が低い電気抵抗であるためには、幅は広い方が好ましい。一方、光入射側表面に対する光の入射面積を大きくするために、光入射側バスバー電極 20a の幅は狭い方が良い。そのため、バスバー電極幅は、0.

5～5 mm、好ましくは0.8～3 mm、より好ましくは1～2 mmとすることができる。また、バスバー電極の本数は、結晶系シリコン太陽電池の大きさに応じて決めることができる。具体的には、バスバー電極の本数は、1本、2本、3本又は4本とすることができる。すなわち、結晶系シリコン太陽電池の変換効率を最大にするように、太陽電池動作のシミュレーションによって、最適なバスバー電極の本数を決定することができる。なお、インターコネクト用の金属リボンによって、結晶系シリコン太陽電池を相互に直列に接続することから、光入射側バスバー電極20a及び裏面バスバー電極15aの本数は、同一であることが好ましい。

[0103] 結晶系シリコン太陽電池に対する光の入射面積を大きくするために、光入射側表面において光入射側電極20の占める面積は、なるべく小さい方がよい。そのため、光入射側表面のフィンガー電極20bはなるべく細い幅であることが好ましい。一方、電氣的損失（オーミックロス）を低減する点から、フィンガー電極20bの幅は広い方が好ましい。また、フィンガー電極20bと、結晶系シリコン基板1（不純物拡散層4）との間の接触抵抗を小さくする点からもフィンガー電極20bの幅は広い方が好ましい。以上のことから、フィンガー電極20bの幅は、30～300 μm 、好ましくは50～200 μm 、より好ましくは60～150 μm とすることができる。また、バスバー電極の本数は、結晶系シリコン太陽電池の大きさ、及びバスバー電極の幅に応じて決めることができる。すなわち、結晶系シリコン太陽電池の変換効率を最大にするように、太陽電池動作のシミュレーションによって、最適なフィンガー電極20bの間隔及び本数を決定することができる。

[0104] 本発明の結晶系シリコン太陽電池では、所定成分の導電性ペーストを用いて、裏面電極15を形成することができる。図3に示すように、裏面電極15は、一般にアルミニウムを含む裏面全面電極15bと、裏面全面電極15bに対して電氣的に接続する裏面バスバー電極15aとを含む。裏面全面電極15bが、結晶系シリコンに対してp型不純物となるアルミニウムを主材料とする導電性ペーストを原料として形成されることによって、導電性ペースト

トを焼成する際に結晶系シリコン太陽電池の裏面に、裏面電界（B S F : Back Surface Field）層を形成することができる。しかしながら、アルミニウムに対しては、はんだ付けが困難であるため、はんだ付けするためのエリアを確保するために、銀を主材料とする裏面バスバー電極 15 a が形成される。裏面バスバー電極 15 a と裏面全面電極 15 b とは重なる部分が存在するため、両者の間には電氣的接触が保たれている。裏面バスバー電極 15 a には、はんだにより周囲を覆われたインターコネクト用の金属リボンがはんだ付けされる。この金属リボンにより電流は外部に取り出される。本発明の結晶系シリコン太陽電池では、本発明の導電性ペーストを用いて裏面バスバー電極 15 a を形成することができる。本発明の導電性ペーストを用いることにより、裏面バスバー電極 15 a と金属リボンとの接着強度、特にエージング処理後の接着強度が高い結晶系シリコン太陽電池を提供することができる。

[0105] 次に、本発明の結晶系シリコン太陽電池の製造方法について説明する。

[0106] 本発明の製造方法は、上述の導電性ペーストを、結晶系シリコン基板 1 の不純物拡散層 4 上、又は不純物拡散層 4 上の反射防止膜 2 上に印刷し、乾燥し、及び焼成することによってバスバー電極を形成する工程を含む。以下、本発明の製造方法について、さらに詳しく説明する。

[0107] 本発明の結晶系シリコン太陽電池の製造方法は、一の導電型（p 型又は n 型の導電型）の結晶系シリコン基板 1 を用意する工程を含む。結晶系シリコン基板 1 としては、例えば、B（ホウ素）ドーパの p 型単結晶シリコン基板を用いることができる。

[0108] なお、高い変換効率を得るという観点から、結晶系シリコン基板 1 の光入射側の表面は、ピラミッド状のテクスチャ構造を有することが好ましい。

[0109] 次に、本発明の結晶系シリコン太陽電池の製造方法は、上述の工程で用意した結晶系シリコン基板 1 の一方の表面に、他の導電型の不純物拡散層 4 を形成する工程を含む。例えば結晶系シリコン基板 1 として、p 型結晶系シリコン基板 1 を用いる場合には、不純物拡散層 4 として n 型不純物拡散層 4 を形成することができる。なお、本発明の結晶系シリコン太陽電池では、p 型

結晶系シリコン基板 1 を用いることができる。その場合、不純物拡散層 4 として、n 型不純物拡散層 4 を形成する。なお、n 型結晶系シリコン基板を用いて結晶系シリコン太陽電池の製造することも可能である。その場合、不純物拡散層 4 として、p 型不純物拡散層を形成する。

[0110] 不純物拡散層 4 を形成する際には、不純物拡散層 4 のシート抵抗が $40 \sim 150 \Omega/\square$ 、好ましくは $45 \sim 120 \Omega/\square$ となるように形成することができる。

[0111] また、本発明の結晶系シリコン太陽電池の製造方法において、不純物拡散層 4 を形成する深さは、 $0.2 \mu\text{m} \sim 1.0 \mu\text{m}$ とすることができる。なお、不純物拡散層 4 の深さとは、不純物拡散層 4 の表面から p n 接合までの深さをいう。p n 接合の深さは、不純物拡散層 4 の表面から、不純物拡散層 4 中の不純物濃度が基板の不純物濃度となるまでの深さとするすることができる。

[0112] 次に、本発明の結晶系シリコン太陽電池の製造方法は、上述の工程で形成した不純物拡散層 4 の表面に反射防止膜 2 を形成する工程を含む。反射防止膜 2 としては、シリコン窒化膜 (SiN 膜) を形成することができる。シリコン窒化膜を反射防止膜 2 として用いる場合には、シリコン窒化膜の層が表面パッシベーション膜としての機能も有する。そのため、シリコン窒化膜を反射防止膜 2 として用いる場合には、高性能の結晶系シリコン太陽電池を得ることができる。また、反射防止膜 2 が窒化ケイ素膜であることにより、入射した光に対して反射防止機能を発揮することができる。シリコン窒化膜は、PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) 法などにより、成膜することができる。

[0113] 本発明の結晶系シリコン太陽電池の製造方法では、導電性ペーストを、反射防止膜 2 の表面に印刷し、及び焼成することによって光入射側電極 20 を形成する工程を含む。また、本発明の結晶系シリコン太陽電池の製造方法は、結晶系シリコン基板 1 の他方の表面に、導電性ペーストを印刷し、及び焼成することによって裏面電極 15 を形成する工程をさらに含む。具体的には、まず、所定の導電性ペーストを用いて印刷した光入射側電極 20 のパター

ンを、100～150℃程度の温度で数分間（例えば0.5～5分間）乾燥する。なお、光入射側電極20のパターンの印刷・乾燥に続いて、裏面電極15の形成のため、裏面に対しても所定の裏面バスバー電極15aを形成するための導電性ペースト、及び裏面全面電極15bを形成するための導電性ペーストを印刷し、乾燥することが好ましい。上述のように、本発明の結晶系シリコン基板1表面の電極形成用の導電性ペーストは、光入射側バスバー電極20a及び裏面バスバー電極15aの形成のために、好ましく用いることができる。

[0114] その後、印刷した導電性ペーストを乾燥したものを、管状炉などの焼成炉を用いて大気中で、所定の焼成条件で焼成する。焼成条件として、焼成雰囲気は大気中、焼成温度は、500～1000℃、より好ましくは600～1000℃、さらに好ましくは500～900℃、特に好ましくは700～900℃である。焼成の際は、光入射側電極20及び裏面電極15を形成するための導電性ペーストを同時に焼成し、両電極を同時に形成することが好ましい。このように、所定の導電性ペーストを光入射側表面及び裏面に印刷し、同時に焼成することにより、電極形成のための焼成を1回のみに行うことができるので、結晶系シリコン太陽電池を、より低コストで製造することができる。

[0115] なお、本発明の製造方法において、上述の本発明の太陽電池電極形成用の導電性ペーストセットを用いる場合には、バスバー電極用導電性ペースト及びフィンガー電極用導電性ペーストをそれぞれ用いて、結晶系シリコン基板1の不純物拡散層4上、又は不純物拡散層4上の反射防止膜2上に、バスバー電極パターン及びフィンガー電極パターンを印刷する（電極印刷工程）。

[0116] 具体的には、電極印刷工程において、フィンガー電極用導電性ペーストを、フィンガー電極（光入射側フィンガー電極20b）のパターンとなるように、結晶系シリコン基板1の不純物拡散層4上、又は不純物拡散層4上の反射防止膜2上に印刷することができる。また、バスバー電極用導電性ペーストを、バスバー電極（光入射側バスバー電極20a）のパターンとなるよう

に、結晶系シリコン基板 1 の不純物拡散層 4 上、又は不純物拡散層 4 上の反射防止膜 2 上に印刷することができる。その後、上述の製造方法と同様に、印刷した導電性ペーストを、乾燥し、及び焼成することによってバスバー電極及びフィンガー電極を形成することができる。

[0117] また、本発明の結晶系シリコン太陽電池の製造方法の電極印刷工程において、フィンガー電極用導電性ペーストを、フィンガー電極（光入射側バスバー電極 20a）のパターンとなるように、結晶系シリコン基板 1 の不純物拡散層 4 上、又は不純物拡散層 4 上の反射防止膜 2 上に印刷した後に、バスバー電極用導電性ペーストを、フィンガー電極（光入射側バスバー電極 20a）及びバスバー電極（光入射側バスバー電極 20a）のパターンとなるように、結晶系シリコン基板 1 の不純物拡散層 4 上、又は不純物拡散層 4 上の反射防止膜 2 上に印刷することができる。この方法の場合には、バスバー電極用導電性ペーストを、フィンガー電極パターンとしても印刷するので、フィンガー電極の厚さを厚くすることができる。そのため、フィンガー電極用導電性ペーストのみでフィンガー電極を印刷する場合と比べて、フィンガー電極の電気抵抗を低くすることができる。

[0118] 本発明の結晶系シリコン太陽電池の製造方法では、光入射側電極 20 を形成するための結晶系シリコン基板 1 の光入射側表面に印刷した導電性ペースト、特にフィンガー電極形成用導電性ペーストを焼成する際に、導電性ペーストが、反射防止膜 2 をファイアスルーすることによって、光入射側電極 20 が不純物拡散層 4 に対して接するように形成することが好ましい。この結果、光入射側電極 20 と、不純物拡散層 4 との間の接触抵抗を低減することができる。このような光入射側電極 20 形成用の導電性ペーストは、公知である。

[0119] 上述のような製造方法によって、本発明の結晶系シリコン太陽電池を製造することができる。

[0120] 上述のような製造方法によって製造することができる本発明の結晶系シリコン太陽電池は、バスバー電極中に Te 元素を TeO_2 換算で 0.05 ~ 1.

2重量%含む。そのため、本発明の結晶系シリコン太陽電池では、金属リボンと、バスバー電極との間をはんだ付けしたときの接着強度を高くすることができる。

[0121] 上述のようにして得られた本発明の結晶系シリコン太陽電池を、インターコネクト用の金属リボンによって電氣的に接続し、ガラス板、封止材及び保護シート等によりラミネートすることで、太陽電池モジュールを得ることができる。インターコネクト用の金属リボンとしては、はんだにより周囲を覆われた金属リボン（例えば、銅を材料とするリボン）を用いることができる。はんだとして、スズを主成分とするもの、具体的には鉛入りの有鉛はんだ及び鉛フリーはんだなど、市場で入手可能なはんだを用いることができる。本発明の結晶系シリコン太陽電池では、本発明の導電性ペーストを用いて電極の少なくとも一部を形成することによって、複数の結晶系シリコン太陽電池の電極にインターコネクト用の金属リボンを接続する際に、バスバー電極と金属リボンとの接着強度、特にエージング処理後の接着強度が高い結晶系シリコン太陽電池を提供することができる。

実施例

[0122] 以下、実施例により、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0123] <導電性ペーストの材料及び調製割合>

実施例及び比較例の太陽電池製造に用いた導電性ペーストの組成は、下記のとおりである。

[0124] (A) 導電性粉末

A g (100重量部)。球状、BET値が $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径D50が $1.4 \mu\text{m}$ のものを用いた。

[0125] (B) ガラスフリット

実施例及び比較例のそれぞれに、表1に示す配合のガラスフリットを用いた。実施例及び比較例の導電性ペースト中の、導電性粉末100重量部に対するガラスフリットの添加量は、表1に示すとおりである。なお、ガラスフ

リットの平均粒径 D_{50} は $2\mu\text{m}$ とした。

[0126] (C) 有機バインダ

エチルセルロース（1重量部）。エトキシ含有量48～49.5重量%のものをを用いた。

[0127] (D) 溶剤

ブチルカルビトールアセテート（11重量部）を用いた。

[0128] 次に、上述の所定の調製割合の材料を、プラネタリーミキサーで混合し、さらに三本ロールミルで分散し、ペースト化することによって導電性ペーストを調製した。

[0129] <はんだ付け接着強度の測定>

本発明の導電性ペーストの評価は、調製した導電性ペーストを用いて太陽電池を模擬したはんだ付け接着強度試験用基板を試作し、はんだ付け接着強度を測定することによって行った。試験用基板の試作方法は次のとおりである。

[0130] 基板は、B（ボロン）ドーパのP型Si単結晶基板（基板厚み $200\mu\text{m}$ ）を用いた。

[0131] まず、上記基板に酸化ケイ素層約 $20\mu\text{m}$ をドライ酸化で形成後、フッ化水素、純水及びフッ化アンモニウムを混合した溶液でエッチングし、基板表面のダメージを除去した。さらに、塩酸と過酸化水素を含む水溶液で重金属洗浄を行った。

[0132] 次に、この基板表面にウェットエッチングによってテクスチャ（凸凹形状）を形成した。具体的にはウェットエッチング法（水酸化ナトリウム水溶液）によってピラミッド状のテクスチャ構造を片面（光入射側の表面）に形成した。その後、塩酸及び過酸化水素を含む水溶液で洗浄した。

[0133] 次に、上記基板のテクスチャ構造を有する表面に、オキシ塩化リン（ POCl_3 ）を用い、拡散法によって、リンを温度 950°C で30分間拡散させ、n型拡散層を約 $0.5\mu\text{m}$ の深さにn型拡散層を形成した。n型拡散層のシート抵抗は、 $60\Omega/\square$ だった。

- [0134] 次に、 n 型拡散層を形成した基板の表面に、プラズマCVD法によってシランガス及びアンモニアガスを用いて窒化ケイ素薄膜を約60nmの厚みに形成した。具体的には、 $\text{NH}_3/\text{SiH}_4=0.5$ の混合ガス1Torr（133Pa）をグロー放電分解することにより、プラズマCVD法によって膜厚約60nmの窒化ケイ素薄膜（反射防止膜2）を形成した。
- [0135] このようにして得られた太陽電池基板を、15mm×15mmの正方形に切断して使用した。
- [0136] 光入射側（表面）電極形成用の導電性ペーストの印刷は、スクリーン印刷法によって行った。上述の基板の反射防止膜2上に、膜厚が約20 μm になるように、2mm幅の光入射側バスバー電極20aと、100 μm 幅の光入射側フィンガー電極20bとからなるパターンで印刷し、その後、150℃で約1分間乾燥した。
- [0137] なお、光入射側（表面）電極における接着強度の測定試験において、裏面電極15は不要である。したがって、裏面電極15は形成しなかった。
- [0138] 上述のように導電性ペーストを表面に印刷した基板を、ハロゲンランプを加熱源とする近赤外焼成炉（日本ガイシ社製 太陽電池用高速焼成試験炉）を用いて、大気中で所定の条件により焼成した。焼成条件は、775℃のピーク温度とし、大気中、焼成炉のインーアウト30秒で両面同時焼成した。以上のようにして、はんだ付け接着強度試験用基板を作製した。
- [0139] はんだ付けをした金属リボンの接着強度測定用の試料は以下のように作製し測定した。上述の15mm角のはんだ付け接着強度試験用基板のバスバー電極に、インターコネクト用の金属リボンである銅リボン（幅1.5mm×全厚み0.16mm、共晶はんだ〔スズ：鉛＝64：36の重量比〕を約40 μm の膜厚で被覆）を、フラックスを用いてはんだ付けパッド上に250℃の温度で3秒間のはんだ付けすることにより、接着強度測定用の試料を得た。その後、リボンの一端に設けたリング状部をデジタル引張りゲージ（エイアンドディー社製、デジタルフォースゲージAD-4932-50N）によって基板表面に対して90度方向に引っ張り、接着の破壊強度を測定するこ

とによって接着強度（はんだ付け初期接着強度）の測定を行った。なお、試料は10個作製し、測定値は10個の平均値として求めた。なお、金属リボンの接着強度が2 Nより大きい場合には、使用に耐える良好な接着強度であるといえる。

[0140] 次に、上述の金属リボンの接着強度測定用の試料を用意し、150℃の熱風乾燥炉内で1時間のエージング処理を行った。その後、上述のはんだ付け初期接着強度と同様の測定を行うことにより、エージング処理後のはんだ付け接着強度を測定した。

[0141] <単結晶シリコン太陽電池の試作>

裏面電極15を形成した以外は、上述のはんだ付け接着強度試験用基板と同様にして、単結晶シリコン太陽電池を試作した。

[0142] 裏面電極15の形成は、具体的には、裏面電極15用の導電性ペーストの印刷を、スクリーン印刷法によって行った。上述の基板の裏面に、アルミニウム粒子、ガラスフリット、エチルセルロース及び溶剤を主成分とする導電性ペーストを14 mm角で印刷し、150℃で約60秒間乾燥した。乾燥後の裏面電極15用の導電性ペーストの膜厚は約20 μmであった。その後、上述のはんだ付け接着強度試験用基板と同様の焼成条件で、両面同時焼成した。以上のようにして、単結晶シリコン太陽電池を作製した。

[0143] 単結晶シリコン太陽電池の電気的特性の測定は、次のように行った。すなわち、試作した太陽電池の電流－電圧特性を、ソーラーシミュレータ光（AM1.5、エネルギー密度100 mW/cm²）の照射下で測定し、測定結果から開放電圧（V_{oc}）を算出した。なお、試料は同じ条件のものを2個作製し、測定値は2個の平均値として求めた。

[0144] <実施例1～9及び比較例1～4>

表1に示す組成のガラスフリットを、表1に示す添加量になるように添加した導電性ペーストを、はんだ付け接着強度試験用基板及び単結晶シリコン太陽電池の作製のために用いて、上述のような方法で、実施例1～9及び比較例1～4のはんだ付け接着強度試験用基板及び単結晶シリコン太陽電池を

作製した。表2に、これらのはんだ付け接着強度試験用基板の、はんだ付け初期接着強度及びエージング処理後のはんだ付け接着強度の測定結果、並びに太陽電池特性である開放電圧（ V_{oc} ）を示す。

[0145] 表2に示す測定結果から明らかなように、本発明の実施例1～9のはんだ付け初期接着強度（N）は、すべて2.8 N（実施例7）以上であり、はんだ付け初期接着強度として、良好な接着強度といえる。また、本発明の実施例1～9のエージング処理後のはんだ付け接着強度（N）はすべて2.0 Nを超える値であり、エージング処理後のはんだ付け接着強度としては、使用に耐えるものであった。

[0146] これに対して、比較例1～4の金属リボンのはんだ付け初期接着強度（N）は、最高でも2.7 N（比較例1）であり、比較例2～4では2.0 N以下であった。したがって、比較例1～4の金属リボンのはんだ付け初期接着強度（N）は、上述の実施例1～9のはんだ付け初期接着強度より低く、はんだ付け初期接着強度として、良好な接着強度とはいえない。また、比較例のエージング処理後のはんだ付け接着強度（N）は、最高でも1.5 N（比較例2）であり、すべて2.0 N以下の値であり、エージング処理後のはんだ付け接着強度としては、使用に耐えるものではなかった。

[0147] 以上のことから、本発明の実施例1～9の場合には、比較例1～4と比較して、はんだ付け初期接着強度及びエージング処理後のはんだ付け接着強度の両方において、良好な接着強度を得ることができることが明らかとなった。

[0148] 開放電圧（ V_{oc} ）の測定結果について、ガラスフリット中に TiO_2 を38.87重量%含む比較例3、及び TiO_2 を64.00重量%含む比較例4の単結晶太陽電池の場合には、開放電圧（ V_{oc} ）が0.63 V未満であり、良好な開放電圧（ V_{oc} ）を得ることができなかった。これに対して、実施例1～9の単結晶太陽電池の場合には、開放電圧（ V_{oc} ）が最低でも0.635 V（実施例9）であり、良好な開放電圧（ V_{oc} ）を得ることができた。

[0149] なお、結晶系シリコン太陽電池を例に、本発明の導電性ペーストについて説明したが、本発明の導電性ペーストの用途は、結晶系シリコン太陽電池の電極形成に限られるものではない。本発明の導電性ペーストは、一般的な半導体デバイスの電極形成に用いることができる。

[0150]

[表1]

表 1

	比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 2	比較例 3	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 4
導電性粒子(重量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ガラスフリット(重量部)	1.94	2.14	2.34	2.54	2.94	3.94	4.94	2.4	2.5	2.8	3.2	3.8	2.45
(導電性粒子+ガラスフリット)中の TeO ₂ 含有量(重量%)	0.00	0.13	0.25	0.37	0.62	1.23	1.83	0.38	0.37	0.47	0.62	0.86	1.53
ガラスフリット中の SiO ₂ (重量%)	4.90	4.44	4.06	3.74	3.23	2.41	1.92	2.39	3.37	4.46	5.17	5.77	0.00
ガラスフリット中の B ₂ O ₃ (重量%)	8.54	7.74	7.08	6.52	5.63	4.20	3.35	6.37	6.48	6.27	5.91	5.45	0.00
ガラスフリット中の PbO(重量%)	11.22	10.26	9.47	8.80	7.74	6.03	5.01	5.58	7.92	10.55	12.31	13.84	1.00
ガラスフリット中の Bi ₂ O ₃ (重量%)	61.26	57.87	55.06	52.70	48.93	42.86	39.24	55.77	53.54	49.14	44.95	40.49	25.00
ガラスフリット中の TeO ₂ (重量%)	0.00	5.98	10.94	15.12	21.77	32.49	38.87	16.00	15.36	17.14	20.00	23.58	64.00
ガラスフリット中の BaO(重量%)	0.68	1.55	2.27	2.88	3.85	5.41	6.34	3.05	2.93	3.15	3.54	4.03	10.00
ガラスフリット中の Al ₂ O ₃ (重量%)	0.42	0.38	0.35	0.32	0.28	0.21	0.17	0.34	0.33	0.29	0.26	0.22	0.00
ガラスフリット中の SrO(重量%)	0.93	0.85	0.77	0.71	0.62	0.46	0.37	0.75	0.72	0.65	0.57	0.48	0.00
ガラスフリット中の ZnO(重量%)	12.05	10.92	9.99	9.20	7.95	5.93	4.73	9.74	9.35	8.35	7.30	6.15	0.00
ガラスフリット計(重量%)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
ガラスフリット中の PbO 及び Bi ₂ O ₃ の合計含有割合(重量%)	72.48	68.14	64.53	61.50	56.67	48.89	44.25	61.35	61.46	59.70	57.27	54.33	26.00

[0151]

[表2]

表 2

	比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 2	比較例 3	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 4
はんだ付け初期強度(N)	2.7	3.5	3.2	3.3	3.1	2.0	1.3	3.0	3.3	2.8	3.0	3.0	1.5
150℃、1時間のエージング処理後のはんだ付け強度(N)	0.4	2.5	2.5	2.4	2.3	1.5	1.2	2.1	2.2	2.1	2.2	2.4	0.9
はんだ付け強度の良否	不良	良	良	良	良	不良	不良	良	良	良	良	良	不良
Voc(焼成温度:775℃)(V)	0.637	0.636	0.637	0.637	0.636	0.630	0.628	0.636	0.636	0.636	0.636	0.635	0.627
Voc:良否	良	良	良	良	良	良	不良	良	良	良	良	良	不良

符号の説明

- [0152] 1 結晶系シリコン基板（p型結晶系シリコン基板）
- 2 反射防止膜
- 4 不純物拡散層（n型不純物拡散層）
- 1 5 裏面電極
- 1 5 a 裏面バスバー電極
- 1 5 b 裏面電極（裏面全面電極）
- 2 0 光入射側電極（表面電極）
- 2 0 a 光入射側バスバー電極
- 2 0 b 光入射側フィンガー電極

請求の範囲

- [請求項1] 導電性粉末と、酸化テルルを含む複酸化物と、有機ビヒクルとを含む導電性ペーストであって、
導電性ペーストが、導電性粉末100重量部に対して、複酸化物を0.1～10重量部含み、
複酸化物100重量%中の酸化テルルの含有割合が、 TeO_2 換算で3～30重量%である、導電性ペースト。
- [請求項2] 複酸化物が、 Bi_2O_3 及び PbO から選択される少なくとも1種をさらに含む、請求項1に記載の導電性ペースト。
- [請求項3] 複酸化物100重量%中、 Bi_2O_3 及び PbO の含有量の合計が50～97重量%である、請求項2に記載の導電性ペースト。
- [請求項4] 複酸化物100重量%中、 PbO の含有割合が5～30重量%である、請求項3に記載の導電性ペースト。
- [請求項5] 複酸化物100重量%中、 Bi_2O_3 の含有割合が30～80重量%である、請求項3又は4に記載の導電性ペースト。
- [請求項6] 複酸化物の残部が SiO_2 、 B_2O_3 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 BaO 、 SrO 、 ZnO 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、及び ZrO_2 から選択される少なくとも1種からなる、請求項2～5のいずれか1項に記載の導電性ペースト。
- [請求項7] 導電性粉末が銀粉末である、請求項1～6のいずれか1項に記載の導電性ペースト。
- [請求項8] 導電性ペーストが、結晶系シリコン太陽電池のバスバー電極形成用の導電性ペーストである、請求項1～7のいずれか1項に記載の導電性ペースト。
- [請求項9] バスバー電極形成用導電性ペーストと、フィンガー電極形成用導電性ペーストとを含む、太陽電池用の導電性ペーストセットであって、
バスバー電極形成用導電性ペーストが、請求項1～8のいずれか1項に記載の導電性ペーストであり、

フィンガー電極形成用導電性ペーストが、導電性粉末と、複酸化物と、有機ビヒクルとを含み、

フィンガー電極形成用導電性ペーストが、導電性粉末 100 重量部に対して、複酸化物を 0.1 ~ 10 重量部含み、

フィンガー電極形成用導電性ペースト中の複酸化物の酸化テルルの含有割合が、バスバー電極形成用導電性ペーストの複酸化物中の酸化テルルの含有割合より高い、太陽電池用の導電性ペーストセット。

[請求項10] フィンガー電極形成用導電性ペーストの複酸化物中の酸化テルルの含有割合が、 TeO_2 換算で 25 ~ 75 重量%である、請求項 9 に記載の太陽電池用の導電性ペーストセット。

[請求項11] 請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の導電性ペーストを、結晶系シリコン基板の不純物拡散層上、又は不純物拡散層上の反射防止膜上に印刷する工程と、

印刷した導電性ペーストを、乾燥し、及び焼成することによってバスバー電極を形成する工程と

を含む、結晶系シリコン太陽電池の製造方法。

[請求項12] 請求項 9 又は 10 に記載の導電性ペーストセットの、バスバー電極用導電性ペースト及びフィンガー電極用導電性ペーストを、結晶系シリコン基板の不純物拡散層上、又は不純物拡散層上の反射防止膜上に印刷する電極印刷工程と、

印刷した導電性ペーストを、乾燥し、及び焼成することによってバスバー電極及びフィンガー電極を形成する工程と

を含む、結晶系シリコン太陽電池の製造方法。

[請求項13] 電極印刷工程が、

フィンガー電極用導電性ペーストを、フィンガー電極のパターンとなるように、結晶系シリコン基板の不純物拡散層上、又は不純物拡散層上の反射防止膜上に印刷する工程と、

バスバー電極用導電性ペーストを、バスバー電極のパターンとなる

ように、結晶系シリコン基板の不純物拡散層上、又は不純物拡散層上の反射防止膜上に印刷する工程と
を含む、請求項 1 2 に記載の結晶系シリコン太陽電池の製造方法。

[請求項14]

電極印刷工程が、

フィンガー電極用導電性ペーストを、フィンガー電極のパターンとなるように、結晶系シリコン基板の不純物拡散層上、又は不純物拡散層上の反射防止膜上に印刷する工程と、

バスバー電極用導電性ペーストを、フィンガー電極及びバスバー電極のパターンとなるように、結晶系シリコン基板の不純物拡散層上、又は不純物拡散層上の反射防止膜上に印刷する工程と
をこの順序で含む、請求項 1 2 に記載の結晶系シリコン太陽電池の製造方法。

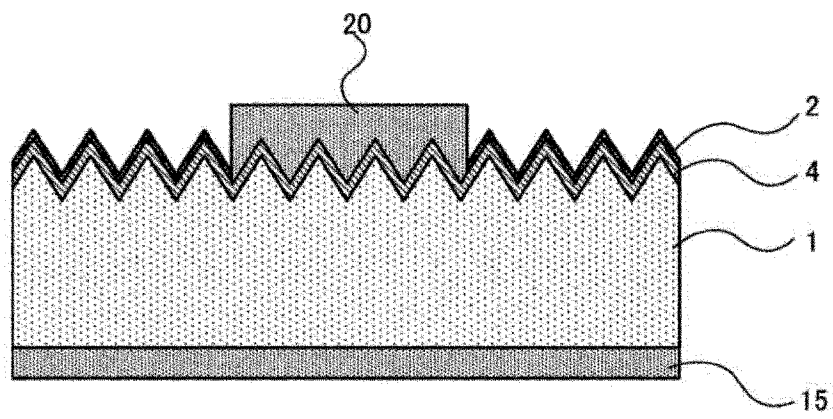
[請求項15]

請求項 1 1 ～ 1 4 に記載の製造方法によって製造される結晶系シリコン太陽電池。

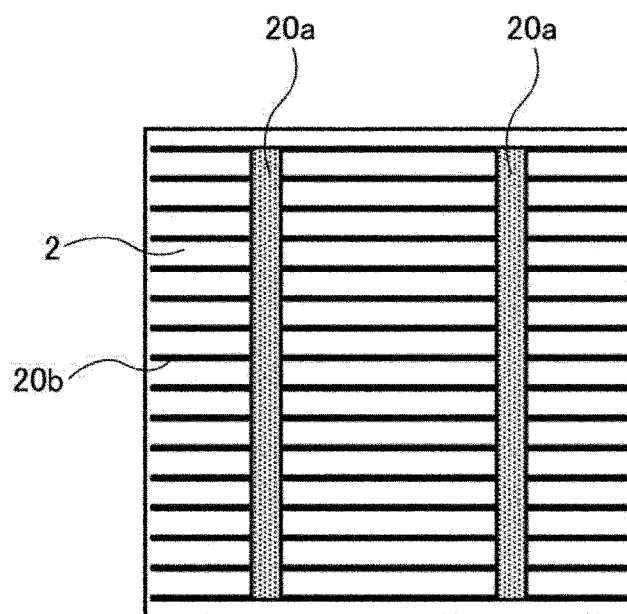
[請求項16]

バスバー電極が、T e 元素をT e O₂換算で0. 0 5 ～ 1. 2 重量%含む、結晶系シリコン太陽電池。

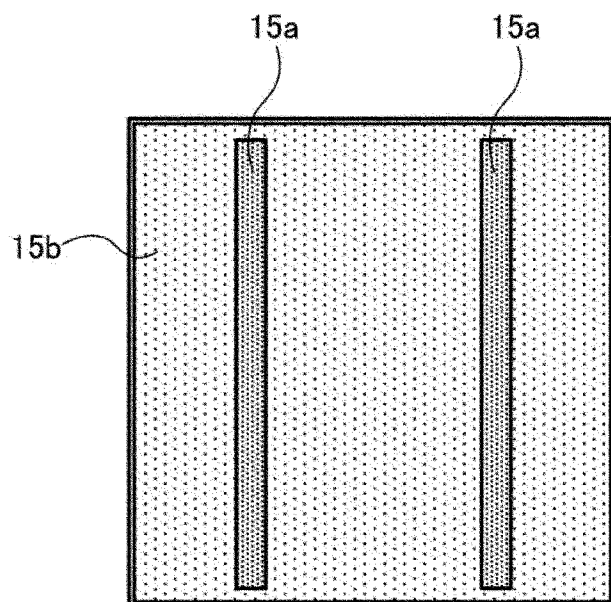
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/066552

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B1/22(2006.01)i, C03C8/18(2006.01)i, H01L21/28(2006.01)i, H01L21/288(2006.01)i, H01L31/0224(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)

H01B1/22, C03C8/18, H01L21/28, H01L21/288, H01L31/0224

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2014-049743 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 17 March 2014 (17.03.2014), paragraphs [0062] to [0090], [0116] to [0126]; fig. 1E & US 8969709 B2 column 10, line 31 to column 14, line 55; column 19, line 58 to column 22, line 8; table 4; fig. 1E & EP 2703368 A1 & CN 103681949 A & KR 10-2014-0030009 A	1-8, 11, 15-16 9-10, 12-14
X A	US 2014/0131629 A1 (CHOI, Young Wook), 15 May 2014 (15.05.2014), paragraphs [0020], [0057] to [0063] & DE 102013111563 A1 & KR 10-2014-0062573 A & CN 103811098 A & TW 201419311 A	1-8, 11, 15-16 9-10, 12-14

☐ 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
05 August 2016 (05.08.16)

Date of mailing of the international search report
16 August 2016 (16.08.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01B1/22(2006.01)i, C03C8/18(2006.01)i, H01L21/28(2006.01)i, H01L21/288(2006.01)i, H01L31/0224(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 (IPC))

Int.Cl. H01B1/22, C03C8/18, H01L21/28, H01L21/288, H01L31/0224

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2014-049743 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2014.03.17, 段落[0062]-[0090]、[0116]-[0126]、 [図1E] & US 8969709 B2, 第10欄第31行-第14欄第55行、第19 欄第58行-第22欄第8行、表4、図1E & EP 2703368 A1 & CN 103681949 A & KR 10-2014-0030009 A	1-8, 11, 15-16 9-10, 12-14
X A	US 2014/0131629 A1 (CHOI, Young Wook) 2014.05.15, 段落[0020]、 [0057]-[0063] & DE 102013111563 A1 & KR 10-2014-0062573 A & CN 103811098 A & TW 201419311 A	1-8, 11, 15-16 9-10, 12-14

☐ 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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

05.08.2016

国際調査報告の発送日

16.08.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/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)

山内 達人

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

3348