

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5590191号
(P5590191)

(45) 発行日 平成26年9月17日(2014.9.17)

(24) 登録日 平成26年8月8日(2014.8.8)

(51) Int. Cl. F I
 HO 1 L 31/0224 (2006.01) HO 1 L 31/04 2 6 4
 HO 1 B 1/22 (2006.01) HO 1 B 1/22 A
 HO 1 B 13/00 (2006.01) HO 1 B 13/00 Z

請求項の数 1 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2013-128470 (P2013-128470)	(73) 特許権者	000006264
(22) 出願日	平成25年6月19日(2013.6.19)		三菱マテリアル株式会社
(62) 分割の表示	特願2009-206709 (P2009-206709) の分割		東京都千代田区大手町一丁目3番2号
原出願日	平成21年9月8日(2009.9.8)	(74) 代理人	100085372 弁理士 須田 正義
(65) 公開番号	特開2013-236092 (P2013-236092A)	(72) 発明者	植杉 隆二
(43) 公開日	平成25年11月21日(2013.11.21)		茨城県那珂市向山1002番地14 三菱 マテリアル株式会社 中央研究所内
審査請求日	平成25年6月19日(2013.6.19)	(72) 発明者	西元 修司
(31) 優先権主張番号	特願2008-229662 (P2008-229662)		茨城県那珂市向山1002番地14 三菱 マテリアル株式会社 中央研究所内
(32) 優先日	平成20年9月8日(2008.9.8)	(72) 発明者	林 年治
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		茨城県那珂市向山1002番地14 三菱 マテリアル株式会社 中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性組成物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

銀粉末と、 Bi_2O_3 、 B_2O_3 、 ZnO 及びアルカリ土類金属酸化物を含む無鉛ガラス粉末と、有機物からなるビヒクルとを含む導電性組成物の焼き付けにより、窒化ケイ素層を貫通して前記窒化ケイ素層の下に形成されたn型半導体層と導通する太陽電池の電極を形成するための導電性組成物を製造する方法であって、

前記アルカリ土類金属酸化物の前記ガラス粉末中の比率が10モル%以上50モル%以下であり、

前記ガラス粉末の塩基度が0.3以上0.8以下であって、ガラス転移点が300~450であり、

前記 Bi_2O_3 の前記ガラス粉末中の比率が10モル%以上65モル%以下であり、前記 B_2O_3 の前記ガラス粉末中の比率が20モル%以上50モル%以下であり、かつ前記 ZnO の前記ガラス粉末中の比率が0.1モル%以上50モル%以下であり、

前記アルカリ土類金属酸化物が、 MgO 、 BaO 、 CaO 、 SrO からなる群より選ばれた1又は2以上を含み、

前記ガラス粉末の微量成分として SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 NiO からなる群より選ばれた1又は2以上を0モル%を越えて2モル%以下含み、

- テルピネオール及びブチルカルビトールアセテートを混合した溶剤とエチルセルロース樹脂と分散剤とを混合することにより前記ビヒクルを調製し、前記銀粉末と前記ガラス粉末とを前記ビヒクルに混合した後、この混合物を混練する導電性組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、主に太陽電池の電極を形成するための導電性組成物を製造する方法に関する。更に詳しくは、太陽電池の窒化ケイ素層を貫通して電極を形成するための導電性組成物を製造する方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、太陽電池としてp型半導体基板を有するものが知られている。この太陽電池にはpn接合が作成され、このpn接合に向かう適切な波長の放射線は、この太陽電池内に正孔・電子対を発生させる外部エネルギーの供給源として働くようになっている。そして、pn接合に存在する電位差のため、正孔と電子とはこの接合部を反対方向に横断し、それによって、電力を外部回路に送出することが可能な電流の流れを引き起こすようになっている。そして、このような構成を有するほとんどの太陽電池は、メタライズされているシリコンウェーハ、すなわち導電性である金属接点が設けられているシリコンウェーハの形をとる。

10

【0003】

ここで、現在、地球上で使用されているほとんどの発電太陽電池は、シリコン太陽電池である。この太陽電池ではp型半導体基板が用いられ、そのp型半導体基板の上面にn型半導体層を形成してpn接合とし、そのn型半導体層の上に反射防止用のコーティングとして窒化ケイ素層を更に形成している。そして、その窒化ケイ素層を貫通してn型半導体層と導通する電極をその窒化ケイ素層の上に形成している。ここで、このようなシリコン太陽電池を生産するためのプロセスでは、一般に、大量生産を可能とすべく単純化を最大限に実現すること、および製造コストを最小限に抑えることが目標とされている。このため、電極の形成に関してはいわゆる「ファイアスルー」と呼ばれる手順により行われている。

20

【0004】

この電極を形成する「ファイアスルー」と呼ばれる具体的な手順は、まず、スクリーン印刷などの方法を使用して窒化ケイ素層の上にペースト状の導電性組成物を直線状又は櫛歯状に印刷する。この導電性組成物中には銀粉末及びガラス粉末が含まれており、これを焼成することにより、まず、ガラス粉末が軟化し、電極と基板界面に流動する。次に、このガラスと窒化ケイ素層が反応し、窒化ケイ素膜が除去される。更に、除去後、界面に現れるn型半導体層と銀とが接触することにより、導通を得ることができる。そして、このような電極を作るためのものとして、環境負荷を軽減するためにPbフリーであると同時に電気性能が維持される組成物が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2006-332032号公報（明細書[0014]及び[0015]）

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ここで、上記「ファイアスルー」と呼ばれる電極の形成においては、ペースト状の導電性組成物を焼成することにより得られた電極とn型半導体層の間に窒化ケイ素層が残存すると電極とn型半導体層との導通が確保されないという不具合が生じる。また、ペースト状の導電性組成物を焼成することにより得られた電極が、窒化ケイ素層を貫通し、更にn型半導体層をも貫通してしまうと、太陽電池として動作しなくなるという不具合がある。窒化ケイ素とガラスとの反応性を示す指標としてガラスの塩基度なる指標が知られている。また、焼成中においてペースト中のガラスは流動して、基板界面に達することが必要と

50

なり、焼成中のガラスの流動性を示す指標としてガラス転移点 T_g なる指標が知られている。そこで、「ファイヤースルー」を実現するためには、適切な範囲の塩基度とガラス転移点 T_g を有するガラスを含有したペーストが求められる。しかし、上記特許文献 1 における組成物においては、塩基度が低くなることが予想され、焼成後、窒化ケイ素膜が残存して電極と n 型半導体との導通が得られないことが予想される。

【0007】

本発明の目的は、適切な範囲内にある塩基度とガラス転移点 T_g を有するガラスを含有することにより、良好な「ファイヤースルー」が実現可能な導電性ペーストを得ることにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の第 1 の観点は、図 1 に示すように、銀粉末と、 Bi_2O_3 、 B_2O_3 、 ZnO 及びアルカリ土類金属酸化物を含む無鉛ガラス粉末と、有機物からなるビヒクルとを含む導電性組成物の焼き付けにより、窒化ケイ素層 11 を貫通して窒化ケイ素層 11 の下に形成された n 型半導体層 12 と導通する電極 13 を形成するための導電性組成物を製造する方法である。

その特徴ある点は、アルカリ土類金属酸化物のガラス粉末中の比率が 10 モル%以上 50 モル%以下であり、ガラス粉末の塩基度が 0.3 以上 0.8 以下であって、ガラス転移点が 300 ~ 450 であり、 Bi_2O_3 のガラス粉末中の比率が 10 モル%以上 65 モル%以下であり、 B_2O_3 のガラス粉末中の比率が 20 モル%以上 50 モル%以下であり、かつ ZnO のガラス粉末中の比率が 0.1 モル%以上 50 モル%以下であり、アルカリ土類金属酸化物が、 MgO 、 BaO 、 CaO 、 SrO からなる群より選ばれた 1 又は 2 以上を含み、ガラス粉末の微量成分として SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 NiO からなる群より選ばれた 1 又は 2 以上を 0 モル%を越えて 2 モル%以下含み、-テルピネオール及びブチルカルビトールアセテートを混合した溶剤とエチルセルロース樹脂と分散剤とを混合することにより前記ビヒクルを調製し、前記銀粉末と前記ガラス粉末とを前記ビヒクルに混合した後、この混合物を混練することを特徴とする。なお、本明細書で無鉛ガラスとは微量成分として PbO を 2 モル%以下含むガラスをいう。

【0009】

この第 1 の観点の導電性組成物の製造方法では、アルカリ土類金属酸化物のガラス粉末中の比率を 10 モル%以上 50 モル%以下とすることにより、ガラス粉末が無鉛ガラスであるにもかかわらず、ガラス粉末の塩基度を高めることができる。このため、この方法により得られた導電性組成物を用いれば、焼成により太陽電池 10 における窒化ケイ素層 11 を確実に貫通させることができ、得られた電極の密着性を確保することができる。

【0010】

また、ガラス粉末が無鉛ガラスであるが、ガラス粉末の塩基度を 0.3 以上とするので、焼成により太陽電池 10 における窒化ケイ素層 11 を確実に貫通させることができ、得られた電極の密着性を確保することができる。また、その塩基度を 0.8 以下とするので、焼成により得られた電極が n 型半導体層 12 を越えて直接 p 型半導体基板と導通するような事態を回避して、得られた電極と n 型半導体層 12 の十分な導電性を得ることができる。そして、ガラスの転移点を 300 ~ 450 とするので、焼成中にガラスが軟化して電極と基板界面に流動し、ガラスと窒化ケイ素層が反応することが可能となる。

【0011】

また、焼成後の電極 13 の n 型半導体層 12 に対する密着性を向上させることができる。

【発明の効果】

【0014】

本発明の第 1 の観点の電極を形成するための導電性組成物の製造方法では、アルカリ土類金属酸化物のガラス粉末中の比率が 10 モル%以上 50 モル%以下とするので、ガラス粉末が無鉛ガラスであるにもかかわらず、ガラス粉末の塩基度を高めることができる。ま

10

20

30

40

50

た、ガラス粉末の塩基度を0.3以上0.8以下とし、ガラス転移点を300 ~ 450 とすれば、焼成により太陽電池における窒化ケイ素層を確実に貫通させるとともに、得られた電極がn型半導体層を越えて直接p型半導体基板と導通するような事態を回避して、その電極とn型半導体層の十分な導電性を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明実施形態の導電性組成物を用いた太陽電池の断面図である。

【図2】その太陽電池の焼成前の状態を示す図1に対応する断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

次に本発明を実施するための最良の形態を図面に基づいて説明する。

本発明の導電性組成物は、図1に示すように、太陽電池10における窒化ケイ素層11を貫通してその窒化ケイ素層11の下に形成されたn型半導体層12と導通する電極13を形成するためのものである。そしてこの導電性組成物は、銀粉末と、無鉛ガラス粉末と、有機物からなるビヒクルとを含む。ここで、銀粉末の組成物中の比率は70質量%以上95質量%以下であることが好ましい。この銀粉末が70質量%未満であると、焼成後の電極13の電気抵抗が高くなり、太陽電池10の特性低下を招くおそれがあるためであり、また、95質量%を超えると、塗布性が低下する傾向にあるためである。ここで、銀粉末の組成物中の比率は75質量%以上90質量%以下であることが更に好ましい。また、その銀粉末は、その塗布性および塗布膜の均一性の観点からは、その平均粒径は、レーザー析散乱法により得られるところの平均粒径が0.1 ~ 2.0 μmであるのが好ましく、0.5 ~ 1.5 μmであることが更に好ましい。

【0019】

無鉛ガラス粉末は、銀粉末100質量部に対して1質量部以上10質量部以下含まれる。このガラス粉末は、焼成後の電極13における密着性を向上させるために添加されるものであり、このガラス粉末が銀粉末100質量部に対して1質量部未満であると、焼成後の電極13の接着強度が低下する不具合があり、このガラス粉末が銀粉末100質量部に対して10質量部を超えると、ガラスの偏析が生じるおそれを生じる。このガラス粉末は、銀粉末100質量部に対して2質量部以上9質量部以下であることが更に好ましい。そして、このガラス粉末を無鉛ガラスに限定するのは、環境への負荷を軽減するためである。

【0020】

また、この無鉛ガラス粉末は、 Bi_2O_3 、 B_2O_3 、 ZnO 及びアルカリ土類金属酸化物を含む。アルカリ土類金属酸化物を含ませるのは、このガラス粉末の塩基度を高めるためである。ここで、無鉛ガラス粉末中の Bi_2O_3 の比率が10モル%以上65モル%以下であり、無鉛ガラス粉末中の B_2O_3 の比率が20モル%以上50モル%以下であり、かつ無鉛ガラス粉末中の ZnO の比率が0.1モル%以上50モル%以下である。

【0021】

一方、アルカリ土類金属酸化物の無鉛ガラス粉末中の比率が10モル%以上50モル%以下であることを要件とする。これにより、ガラス粉末が無鉛ガラスであるにもかかわらず、ガラス粉末の塩基度を高めることができる。このため、焼成により太陽電池10における窒化ケイ素層11を確実に貫通させることができ、得られた電極の密着性を確保することができることになる。そして、このガラス粉末の塩基度は0.3以上0.8以下である。

ここで、「塩基度」は、森永健次らにより提案されたものであり、例えば彼の著書「K. Morinaga, H. Yoshida And H. Takebe: J. Am. Ceram. Soc., 77, 3113 (1994)」の中で以下に示すような式を用いてガラス粉末の塩基度を規定している。この抜粋を以下に示す。

【0022】

「酸化物 M_iO の $\text{M}_i - \text{O}$ 間の結合力は陽イオン - 酸素イオン間引力 A_i として次式で与えられる。

10

20

30

40

50

$$A_i = Z_i \cdot Z_{O_2} / (r_i + r_{O_2})^2 = Z_i \cdot 2 / (r_i + 1.40)^2$$

Z_i : 陽イオンの価数, 酸素イオンは 2

R_i : 陽イオンのイオン半径 (), 酸素イオンは 1.40

この A_i の逆数 $B_i (1/A_i)$ を単成分酸化物 M_iO の酸素供与能力とする。

$$B_i = 1/A_i$$

この B_i を $B_{CaO} = 1$ 、 $B_{SiO_2} = 0$ と規格化すると、各単成分酸化物の B_i - 指標が与えられる。この各成分の B_i - 指標を陽イオン分率により多成分系へ拡張すると、任意の組成のガラス酸化物の融体の B - 指標 (= 塩基度) が算出できる。 $B = \sum n_i \cdot B_i$

n_i : 陽イオン分率

このようにして規定された塩基度は上記のように酸素供与能力をあらわし、値が大きいほど酸素を供与し易く、他の金属酸化物との酸素の授受が起こり易い。」

10

【0023】

上記記載から明らかなように、「塩基度」とはガラス融体中への溶解の程度を表すものといふことができ、上記式により得られるガラス粉末の塩基度が 0.3 以上であれば、焼成により太陽電池 10 における窒化ケイ素層 11 を確実に貫通させることができ、得られた電極の密着性を確保することができる。一方、ガラス粉末の塩基度が 0.8 以下であれば、焼成により得られた電極が n 型半導体層 12 を越えて直接 p 型半導体基板と導通するような事態を回避して、得られた電極と n 型半導体層 12 の十分な導電性を得ることができる。このような塩基度の範囲を要件とするのは、無鉛ガラスであるからである。なお、この塩基度は 0.3 以上 0.8 未満であることが更に好ましい。また、ガラス粉末のガラス転移点は 300 ~ 450 である。ガラス転移点を 300 ~ 450 とすることにより、焼成中にガラスが軟化して電極と基板界面に流動し、ガラスと窒化ケイ素層が反応することが可能となる。なお、ガラス転移点 T_g は、次のように測定した。示差熱天秤 (株式会社マックスイェンス社製 TG-DTA2000S) を用いて、この示差熱天秤に、試料となるガラス粉末と基準物質とをセットし、測定条件として昇温速度 10 / min にて室温から 900 まで昇温させた。この時、試料であるガラス粉末と基準物質の温度差を温度に対してプロットした曲線 (DTA 曲線) を得た。このようにして得られた DTA 曲線より、基線に沿う接線と第 1 の変曲点から第 2 の変曲点までの曲線に沿う接線との交点をガラス転移点 T_g とした。

20

【0024】

ビヒクルは、印刷に適した流体力学的性質を有する「ペースト」と呼ばれる粘性組成物を形成するためのものであり、有機物であることを要件とする。そして、このビヒクルとしては、エチルセルロース、アクリル樹脂、アルキッド樹脂などを溶剤に溶解したものが例示される。その他、エチルヒドロキシエチルセルロース、ウッドロジン、エチルセルロースとフェノール樹脂の混合物、低級アルコールのポリメタクリレート、エチレングリコールモノアセテートのモノブチルエーテルを含めたポリマーも例示することができる。そして、このビヒクルには、増粘剤、安定剤、又はその他の一般的な添加剤を含んでも含まなくてもよい。

30

【0025】

次に、本発明の導電性組成物を用いた太陽電池の製造手順を説明する。

40

図 2 に示すように、先ず、p 型半導体基板 14 を準備する。この基板として Si 基板を用いる場合、単結晶基板、多結晶基板のいずれであってもよい。この場合、最初に所望の厚さにスライスされた基板 14 のスライスダメージを除去するため、10 ~ 20 μm 程度表面をフッ酸 (フッ化水素酸) と硝酸との混酸または水酸化ナトリウムなどのアルカリ溶液でエッチングすることが好ましい。単結晶基板を用いる場合、上面の反射を抑えるためにその上面にテクスチャ構造を形成するのが好ましい。このテクスチャ構造は、1 ~ 5% の水酸化ナトリウムなどのアルカリ溶液に IPA を 3 ~ 10% 加え、80 前後で 30 ~ 60 分エッチングすることにより形成することができる。また、テクスチャエッチングを行う前に p 型半導体基板 14 の下面に数百 nm の酸化膜を成膜することによって受光面のみをテクスチャ構造とすることができる。

50

【0026】

このp型半導体基板14の下面には、従来から公知適宜の方法によりp+層16を形成する。図ではAlペーストを用いる場合を示し、図2に示すように、Alペースト17をp型半導体基板14の下面に印刷し、その後焼成する。Alペースト17は、焼成によって、乾燥状態から図1に示すアルミニウム裏面電極18へと変換される。焼成中、裏面のAlペースト17とp型半導体基板14の裏面との境界は合金状態を成し、焼成後にその境界にAl-Si合金層19を形成する。そして、そのAl-Si合金層19のp型半導体基板14側にp+層16が形成される。

【0027】

なお、このp+層16の形成方法としては、Alペースト17を必ずしも用いなくても良く、他の方法であっても良い。例えば、700~1000 で数十分間 Br_3 を気相拡散する方法により、p型半導体基板14の下面にp+層16を形成しても良い。この方法によりp+層16を形成する場合、受光面側に拡散されないように予め受光面側に酸化膜などを形成しておく必要がある。また、ホウ素化合物を含む薬液をp型半導体基板14にスピコートしてから700~1000 でアニールする方法やイオン注入によりp+層16を拡散して形成する方法であっても良い。

【0028】

一方、p型半導体基板14の上面上にはn型半導体層12が形成される。このn型半導体層12は、リン(P)などの熱拡散によって形成することができ、この場合オキシ塩化リン($POCl_3$)がリン拡散源として一般に使用される。例えば、この半導体層12をp型半導体基板14の全面に形成した後、その上面をレジストなどで保護した後、n型半導体層12が上面にのみ残るよう、エッチングによってほとんどの面から除去する。次いで有機溶媒などを使用して、レジストを除去することにより、p型半導体基板14の上面上にn型半導体層12を形成することができる。なお、このn型半導体層12は、平方当たりが数十オーム程度の面積抵抗率と、約0.3から0.5 μm の厚さとを有することが好ましい。

【0029】

次に、このn型半導体層12の上に反射防止用のコーティングとしての窒化ケイ素層11を形成する。この窒化ケイ素層11は、プラズマ化学気相成長法(CVD)などのプロセスにより、約700から900 の厚さになるまでn型半導体層12上に形成することができる。

【0030】

そして、前述した導電性組成物を用い、窒化ケイ素層11を貫通してこの下に形成されたn型半導体層12と導通する電極13をいわゆる「ファイアスルー」と呼ばれる手順により形成する。具体的には、図2に示すように、前述した導電性組成物からなるペースト21を、窒化ケイ素層11上に直線状又は櫛歯状に印刷する。このペースト21の印刷にあってはスクリーン印刷が好ましいが、他の印刷方法であっても良い。その後、約700から975 の温度範囲の赤外炉内で、数分から数十分間焼成を行う。この焼成によりペースト21中の銀を窒化ケイ素層11に浸透させ、図1に示すように、焼成することにより得られた電極13が窒化ケイ素層11を貫通してその窒化ケイ素層11の下のn型半導体層12と導通する。このように、焼成することにより得られた電極13は、その適切な電気的性能とn型半導体層12との密着性を確保することができる。

【0031】

このようにして、p型半導体基板14と、そのp型半導体基板14の上面上に形成されたn型半導体層12と、そのn型半導体層12の上に形成された窒化ケイ素層11と、その窒化ケイ素層11を貫通してn型半導体層12と導通する直線状又は櫛歯状の電極13とを備える太陽電池10を得る。

このように構成された太陽電池10では、窒化ケイ素層11を貫通する電極13とn型半導体層12との適切な導通性が確保される結果、その性能を増大させることができる。

【実施例】

10

20

30

40

50

【0032】

次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

<実施例1>

導電性ペーストを下記のように作製した。

まず、 α -テルピネオール及びブチルカルビトールアセテートを2:1で混合した溶剤を90質量部、エチルセルロース樹脂を10質量部及び分散剤としてジカルボン酸系分散剤を40質量部とを混合したビヒクルを得た。

次に、平均粒径が $0.8\ \mu\text{m}$ のAg粉末を82.5質量%と、平均粒径が $0.7\ \mu\text{m}$ 、組成が Bi_2O_3 :45モル%、 B_2O_3 :25モル%、 ZnO :5モル%、 BaO :25モル%であって、塩基度が0.530、ガラス転移点が368のガラス粉末を2.5質量%と、上記ビヒクルを15質量%とを混合した後、3本ロールミルにて混練することにより導電性ペーストを得た。なお、このとき使用したガラス粉末の定性・定量分析を下記の方法により行った。まず、主成分の定性分析を行うため、ガラス粉末を四ホウ酸リチウムの圧粉体の上に載せプレスして試料付き圧粉体を作製した後、波長分散型傾向エックス線分析装置(ZSX-Primus II型 RIGAKU社製)を用いて測定を行った。更に、微量成分の分析を行う為、カーボン粉末とガラス粉末を同量秤量・混合した後、DCアーク固体発光分析装置(AURORA Thermo Jarrel ash社製)を用いて測定を行った。

10

【0033】

次に、定性分析にて検出された元素に関して、定量分析を行う為、サンプル1gを濃硝酸10ml、50%弗酸水溶液3mlの混酸中に溶解させ分析用の試料を作製した後(加圧酸化分解)、誘導結合プラズマ(ICP)発光分析装置(SPS3100 SIIナノテクノロジー社製)を用いて測定を行った。

20

【0034】

その結果、ガラス粉末には、主成分のほかに、微量成分として、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 及び NiO を、合計で1.9mol%検出したが、 PbO は検出されなかった。

【0035】

次に、電極付き基板を下記のように作製した。

20mm角、0.2mm厚のn型Siウェハの片面に、リンドープしたn層を $0.4\ \mu\text{m}$ 形成し、n層上に、プラズマCVDにより厚さ $0.07\ \mu\text{m}$ の窒化珪素膜を形成した基板を作製した。その基板の上に、ライン幅 $100\ \mu\text{m}$ 、スペース幅2mmの長さ15mmのパターンを有した、メッシュ#325、乳剤厚 $30\ \mu\text{m}$ のスクリーン版を用いて、上記導電性ペーストをスクリーン印刷し、幅約 $120\ \mu\text{m}$ 、厚さ約 $25\ \mu\text{m}$ の印刷パターンを形成した。また、基板の裏面に20mmのベタパターンを有した、メッシュ#325、乳剤厚 $15\ \mu\text{m}$ のスクリーン版を用いて、アルミペーストをスクリーン印刷し、厚さ $10\ \mu\text{m}$ の裏面電極パターンを形成した。続いて、ベルト式乾燥炉にて150で、10分間、乾燥した。更に、赤外線ランプ加熱炉を用いて、大気中で、室温から800まで、15秒で昇温した後、15秒で室温まで冷却して、印刷パターンを焼成し、電極付き基板を得た。この電極付き基板を実施例1とした。

30

【0036】

<実施例2>

ガラス粉末として、組成が Bi_2O_3 :60モル%、 B_2O_3 :25モル%、 ZnO :5モル%、 BaO :10モル%であり、塩基度が0.443、ガラス転移点が334であるものを用いたこと以外は実施例1と同様にして導電性ペーストを作製し、更にそのペーストを用いて実施例1と同様の手順により電極付き基板を作製した。この電極付き基板を実施例2とした。なお、このとき使用したガラス粉末について、実施例1と同様の分析を行った。その結果、ガラス粉末には主成分のほかに、微量成分として、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 及び NiO を、合計で1.7mol%検出したが、 PbO は検出されなかった。

40

【0037】

50

< 実施例 3 >

ガラス粉末として、組成が Bi_2O_3 : 15 モル%、 B_2O_3 : 25 モル%、 ZnO : 5 モル%、 BaO : 55 モル%であり、塩基度が 0.758、ガラス転移点が 437 であるものを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして導電性ペーストを作製し、更にそのペーストを用いて実施例 1 と同様の手順により電極付き基板を作製した。この電極付き基板を実施例 3 とした。なお、このとき使用したガラス粉末について、実施例 1 と同様の分析を行った。その結果、ガラス粉末には主成分のほかに、微量成分として、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 及び NiO を、合計で 1.9 mol% 検出したが、 PbO は検出されなかった。含まれていた。

【 0038 】

10

< 実施例 4 >

ガラス粉末として、組成が Bi_2O_3 : 40 モル%、 B_2O_3 : 45 モル%、 ZnO : 5 モル%、 BaO : 10 モル%であり、塩基度が 0.338、ガラス転移点が 416 であるものを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして導電性ペーストを作製し、更にそのペーストを用いて実施例 1 と同様の手順により電極付き基板を作製した。この電極付き基板を実施例 4 とした。なお、このとき使用したガラス粉末について、実施例 1 と同様の分析を行った。その結果、ガラス粉末には主成分のほかに、微量成分として、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 及び NiO を、合計で 1.5 mol% 検出したが、 PbO は検出されなかった。

【 0039 】

20

< 実施例 5 >

ガラス粉末として、組成が Bi_2O_3 : 45 モル%、 B_2O_3 : 25 モル%、 ZnO : 5 モル%、 SrO : 25 モル%であり、塩基度が 0.487、ガラス転移点が 379 であるものを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして導電性ペーストを作製し、更にそのペーストを用いて実施例 1 と同様の手順により電極付き基板を作製した。この電極付き基板を実施例 4 とした。なお、このとき使用したガラス粉末について、実施例 1 と同様の分析を行った。その結果、ガラス粉末には主成分のほかに、微量成分として、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 及び NiO を、合計で 1.7 mol% 検出したが、 PbO は検出されなかった。

【 0040 】

30

< 実施例 6 >

ガラス粉末として、組成が Bi_2O_3 : 45 モル%、 B_2O_3 : 25 モル%、 ZnO : 5 モル%、 CaO : 25 モル%であり、塩基度が 0.447、ガラス転移点が 362 であるものを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして導電性ペーストを作製し、更にそのペーストを用いて実施例 1 と同様の手順により電極付き基板を作製した。この電極付き基板を実施例 4 とした。なお、このとき使用したガラス粉末について、実施例 1 と同様の分析を行った。その結果、ガラス粉末には主成分のほかに、微量成分として、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 及び NiO を、合計で 1.6 mol% 検出したが、 PbO は検出されなかった。

【 0041 】

40

< 実施例 7 >

ガラス粉末として、組成が Bi_2O_3 : 45 モル%、 B_2O_3 : 25 モル%、 ZnO : 5 モル%、 MgO : 25 モル%であり、塩基度が 0.394、ガラス転移点が 351 であるものを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして導電性ペーストを作製し、更にそのペーストを用いて実施例 1 と同様の手順により電極付き基板を作製した。この電極付き基板を実施例 4 とした。なお、このとき使用したガラス粉末について、実施例 1 と同様の分析を行った。その結果、ガラス粉末には主成分のほかに、微量成分として、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 及び NiO を、合計で 1.9 mol% 検出したが、 PbO は検出されなかった。

【 0042 】

50

< 比較例 1 >

ガラス粉末として、組成が Bi_2O_3 : 75 モル%、 B_2O_3 : 20 モル%、 ZnO : 2.5 モル%、 BaO : 2.5 モル% であり、塩基度が 0.428、ガラス転移点が 290 であるものを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして導電性ペーストを作製し、更にそのペーストを用いて実施例 1 と同様の手順により電極付き基板を作製した。この電極付き基板を比較例 1 とした。なお、このとき使用したガラス粉末について、実施例 1 と同様の分析を行った。その結果、ガラス粉末には主成分のほかに、微量成分として、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 及び NiO を、合計で 1.6 mol% 検出したが、 PbO は検出されなかった。

【 0 0 4 3 】

< 比較例 2 >

ガラス粉末として、組成が Bi_2O_3 : 40 モル%、 B_2O_3 : 50 モル%、 ZnO : 5 モル%、 BaO : 5 モル% であり、塩基度が 0.289、ガラス転移点が 425 であるものを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして導電性ペーストを作製し、更にそのペーストを用いて実施例 1 と同様の手順により電極付き基板を作製した。この電極付き基板を比較例 2 とした。なお、このとき使用したガラス粉末について、実施例 1 と同様の分析を行った。その結果、ガラス粉末には主成分のほかに、微量成分として、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 及び NiO を、合計で 1.6 mol% 検出したが、 PbO は検出されなかった。

【 0 0 4 4 】

< 比較例 3 >

ガラス粉末として、組成が Bi_2O_3 : 5 モル%、 B_2O_3 : 30 モル%、 ZnO : 60 モル%、 BaO : 5 モル% であり、塩基度が 0.429、ガラス転移点が 485 であるものを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして導電性ペーストを作製し、更にそのペーストを用いて実施例 1 と同様の手順により電極付き基板を作製した。この電極付き基板を比較例 3 とした。なお、このとき使用したガラス粉末について、実施例 1 と同様の分析を行った。その結果、ガラス粉末には主成分のほかに、微量成分として、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 及び NiO を、合計で 1.8 mol% 検出したが、 PbO は検出されなかった。

【 0 0 4 5 】

< 比較例 4 >

ガラス粉末として、組成が Bi_2O_3 : 2.5 モル%、 B_2O_3 : 25 モル%、 ZnO : 2.5 モル%、 BaO : 70 モル% であり、塩基度が 0.901、ガラス転移点が 466 であるものを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして導電性ペーストを作製し、更にそのペーストを用いて実施例 1 と同様の手順により電極付き基板を作製した。この電極付き基板を比較例 4 とした。なお、このとき使用したガラス粉末について、実施例 1 と同様の分析を行った。その結果、ガラス粉末には主成分のほかに、微量成分として、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 及び NiO を、合計で 1.4 mol% 検出したが、 PbO は検出されなかった。

【 0 0 4 6 】

< 比較試験及び評価 >

実施例 1 ~ 7、比較例 1 ~ 4 における電極付き基板の表面電極と裏面電極とを I・V テスタにて接続し、直列抵抗値の測定を行った。評価については、I・V 曲線から算出される直流抵抗値が基準値より低く、且つ、I・V 曲線がダイオード特性を示す場合を合格とし、I・V 曲線から算出される直流抵抗値が基準値より高く、且つ、I・V 曲線がダイオード特性を示さない場合を不合格とした。この評価結果をガラスの組成とともに表 1 に示す。

【 0 0 4 7 】

10

20

30

40

【表 1】

	無鉛ガラス粉末										評価結果
	組成 [モル%]								塩基度	転移点 [°C]	
	Bi ₂ O ₃	B ₂ O ₃	ZnO	アルカリ土類金属酸化物				微量成分			
				BaO	SrO	CaO	MgO				
実施例 1	45	25	5	25	—	—	—	1.9	0.530	368	合格
実施例 2	60	25	5	10	—	—	—	1.7	0.443	334	合格
実施例 3	15	25	5	55	—	—	—	1.9	0.758	437	合格
実施例 4	40	45	5	10	—	—	—	1.5	0.338	416	合格
実施例 5	45	25	5	—	25	—	—	1.7	0.487	379	合格
実施例 6	45	25	5	—	—	25	—	1.6	0.447	362	合格
実施例 7	45	25	5	—	—	—	25	1.9	0.394	351	合格
比較例 1	75	20	2.5	2.5	—	—	—	1.6	0.428	290	不合格
比較例 2	40	50	5	5	—	—	—	1.6	0.289	425	不合格
比較例 3	5	30	60	5	—	—	—	1.8	0.429	485	不合格
比較例 4	2.5	25	2.5	70	—	—	—	1.4	0.901	466	不合格

表 1 から明らかなように、実施例 1 ~ 7 においては、I・V 曲線から算出される直流抵抗値が基準値より低く、且つ、I・V 曲線がダイオード特性を示している。これに対して、比較例 1 ~ 4 では、I・V 曲線から算出される直流抵抗値が基準値より高く、且つ、I・V 曲線がダイオード特性を示さないことが判る。

よって、無鉛ガラス粉末である場合には、アルカリ土類金属酸化物のガラス粉末中の比率が 10 モル%以上 50 モル%以下であって、その塩基度が 0.3 ~ 0.8 である導電性組成物を用いることにより、太陽電池における窒化ケイ素層を貫通する電極と n 型半導体層との適切な導通性を確保できることが判る。

【符号の説明】

【0048】

- 10 太陽電池
- 11 窒化ケイ素層
- 12 n 型半導体層
- 13 電極
- 14 p 型半導体基板

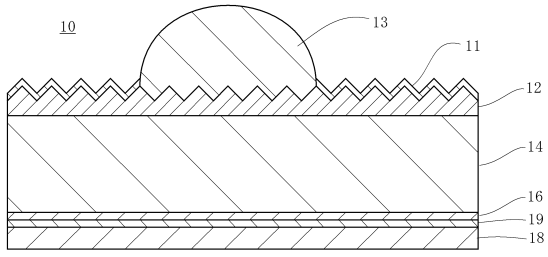
10

20

30

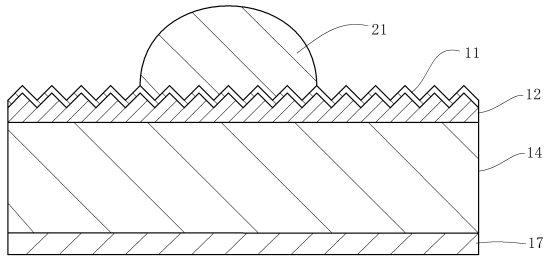
40

【図1】



- 10 太陽電池
- 11 窒化ケイ素層
- 12 n型半導体層
- 13 電極
- 14 p型半導体基板

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 黒光 祥郎

茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内

審査官 門 良成

(56)参考文献 特開2005-070079(JP,A)

特開2006-332032(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 31/0224

H01L 31/18-20

H01B 1/22

H01B 13/00