

(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
2023年10月5日(05.10.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/190282 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 31/0224 (2006.01) H01L 31/068 (2012.01)
H01B 1/22 (2006.01) H01L 31/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/012085

(22) 国際出願日: 2023年3月27日(27.03.2023)

(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 2022-051760 2022年3月28日(28.03.2022) JP
特願 2022-178203 2022年11月7日(07.11.2022) 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3993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3993番地 ナミックス株式会社内 Niigata (JP). 田辺 秀雄 (TANABE Hideo); 〒9503131 新潟県新潟市北区濁川3993番地 ナミックス株式会社内 Niigata (JP). 齋藤 元希 (SAITO Genki); 〒9503131 新潟県新潟市北区濁川3993番地 ナミックス株式会社内 Niigata (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ELECTRICALLY CONDUCTIVE 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

(57) Abstract: Provided is an electrically conductive paste that is for manufacturing a crystalline silicon solar cell and that is suitable for formation of an electrode by a laser process. This electrically conductive paste is for formation of an electrode for a solar cell, the paste comprising: (A) electrically conductive particles; (B) organic vehicles; and (C) a glass frit, wherein the product $B_{GF} \cdot G$ of the basicity B_{GF} of the glass frit (C) and the contained amount G of the glass frit (C), where the unit of the contained amount G of the glass frit (C) is expressed as parts by weight in the electrically conductive paste with respect to 100 parts by weight of the electrically conductive particles (A) contained in the electrically conductive paste, is in the range of 0.25-1.45.

(57) 要約: 結晶系シリコン太陽電池の製造のために、レーザー処理プロセスによる電極の形成に適した導電性ペーストを提供する。太陽電池の電極形成用の導電性ペーストであって、(A) 導電性粒子と、(B) 有機ビヒクルと、(C) ガラスフリットを含み、前記(C) ガラスフリットの塩基度 B_{GF} と、前記導電性ペースト中の前記(A) 導電性粒子の含有量を100重量部としたときの前記導電性ペースト中の重量部を単位とした前記(C) ガラスフリットの含有量Gとの積 $B_{GF} \cdot G$ が0.25~1.45の範囲である、導電性ペーストである。

WO 2023/190282 A1

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て製造される太陽電池、及び太陽電池の製造方法に関する。

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表面電極を有し、他方の表面に裏面電極を有する。光入射側表面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。

[0004] 特許文献1には、シリコン太陽電池のコンタクトグリッドとエミッタ層との間のオーミックコンタクト挙動を改善するための方法が記載されている。具体的には、特許文献1に記載の方法は、次のことが記載されている。すなわち、シリコン太陽電池（1）に前記エミッタ層、前記コンタクトグリッド（5）及び裏面コンタクト（3）が最初に設けられる。前記コンタクトグリッド（5）は、電圧源の一方の極へ電氣的に接続される。前記電圧源の他方

の極へ電氣的に接続された接触デバイスは、前記裏面コンタクト（３）へ接続される。前記電圧源によって、降伏電圧より低い前記シリコン太陽電池（１）の順方向とは反対方向の電圧が印加される。この電圧が印加される間に、前記シリコン太陽電池（１）の太陽に面する側にわたって点光源（１３）が誘導される。太陽に面する側の小区分が点照射されて、部分的領域に流れる電流を誘起する。この電流が前記小区分に１ｍ秒～１００ｍ秒間にわたって作用する。前記電流は、標準試験条件下で測定された前記シリコン太陽電池（１）の短絡電流の大きさの１０～３０倍を前記小区分の面積対前記シリコン太陽電池（１）の面積の比で削減したのに相当する大きさである。

[0005] 特許文献２には、シリコンソーラセルにおけるコンタクトグリッドと、エミッタレイヤとの間のオーミックコンタクト挙動を改善するプロセスが記載されている。具体的には、特許文献２のプロセスとして、所定の電圧を、シリコンソーラセルの順方向と逆向きに印加し、点光源を、シリコンソーラセルの太陽面側にガイドして、それにより前記太陽面側のサブセクションの断面に照射することが記載されている。

[0006] 特許文献３には、無機材料を含む結晶系シリコン太陽電池の電極形成用導電性ペーストを用いる結晶系シリコン太陽電池の製造方法が記載されている。特許文献３には、無機材料として、導電性粒子とガラスフリットとを含む導電性ペーストが記載されている。特許文献３の導電性ペーストに含まれるガラスフリットが、ガラスフリット１００重量％中、 PbO を７０～９０重量％含み、 Al_2O_3 を含まないことが記載されている。

[0007] 特許文献４には、銀粉末と PbO を含有する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が記載されている。特許文献４には、導電性組成物が、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電極を形成するための導電性組成物であることが記載されている。また、特許文献４には、導電性組成物に含まれるガラス粉末の塩基度が０．６以上０．８以下であって、ガラスの転移点が３００℃～４５０℃であることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特表2019-525471号公報

特許文献2：特表2021-513218号公報

特許文献3：特開2011-86754号公報

特許文献4：特開2009-231826号公報

発明の開示

[0009] 図5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5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n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p型不純物を拡散したp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。反射防止膜2は、パッシベーション膜としての機能も有するので、反射防止膜2のことをパッシベーション膜2という場合がある。更に、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表面電極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し、所定の温度で焼成することによって光入射側表面電極20が形成される。一般的な結晶系シリコン太陽電池では、この所定の温度での焼成の際、導電性ペーストが反射防止膜2をファイアースルーする。このファイアースルーによって、光入射側表面電極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、ファイアースルーとは、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、光入射側表面電極20と不純物拡散層4とを導通させることである。図5に示す例では、電極パターンの焼成の際に、電極パターンが反射防止膜2をファイアースルーしたことにより、反射防止膜2が消失して、光入射側表面電極20と、不純物拡散層4とが接している。n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、n型結晶系シ

リコン基板 1 に入射する。この過程で n 型結晶系シリコン基板 1 において光が吸収され、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 n 型結晶系シリコン基板 1 から裏面電極 15 へ、正孔は p 型不純物拡散層 4 から光入射側表面電極 20 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。

[0010] 図 2 に、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、光入射側表面電極 20 として、バスバー電極（光入射側バスバー電極 20 a）及び光入射側フィンガー電極 20 b（単に、「フィンガー電極 20 b」という場合がある。）が配置されている。図 5 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、更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。

[0011] 高い変換効率の結晶系太陽電池を得るために、光入射側表面電極 20 と不純物拡散層 4 との間の接触抵抗は、低いことが求められる。

[0012] 光入射側表面電極 20 と不純物拡散層 4 との間の低い接触抵抗を得るために、レーザー処理プロセスを用いた太陽電池の製造方法が提案されている。特許文献 1 及び 2 には、レーザー処理プロセスの具体例が記載されている。本明細書において、レーザー処理プロセスとは、光入射側表面電極 20 を形成した後、所定の電圧を、結晶系シリコン太陽電池の順方向とは逆向きの電流が流れるように印加し、点光源からの光を、太陽電池の光入射側表面に照射することにより、低い接触抵抗を得る技術を意味する。一般的に、レーザー処理プロセスを行うことにより、太陽電池特性の特性である開放電圧（Open Circuit Voltage : V_{oc} ）を低下させることなく、曲線因子（Fill Factor : FF ）を向上させることができる。なお、レーザー処理プロセスでは、導

電性ペーストの電極パターンを所定の温度で焼成する際に、電極パターンと接する反射防止膜 2 の大部分において、導電性ペーストが反射防止膜 2 をファイアスルーしないことが好ましい。図 1 に、結晶系シリコン太陽電池の光入射側表面に、レーザー処理プロセスを用いて光入射側表面電極 20 を形成した構造を示す断面模式図の一例を示す。図 1 に示すように、レーザー処理プロセスを用いた場合、光入射側表面電極 20 と、不純物拡散層 4 との間の大部分に、反射防止膜 2 が存在する。レーザー処理プロセスでは、上述の所定の電圧を p n 接合において順方向とは逆向きの電流が流れるように印加して、点光源からの光を照射してキャリア（電子及び正孔）を発生させることにより、光入射側表面電極 20 と不純物拡散層 4 との間のわずかな領域に電流が流れ、局所的に加熱される。局所的な加熱により、光入射側表面電極 20 と不純物拡散層 4 との間には、局所的に不純物拡散層 4 が存在しない微小な部分ができる。この結果、図 13 に示すように、光入射側表面電極 20 に接する不純物拡散層 4 に、局所的に微小な電氣的導通部分（局所導通部）である Ag Si 合金 30（銀及びシリコンの合金）が形成されることが考えられる。なお、Ag Si 合金 30 は限られた部分に局所的に形成されるので、図 1 では図示を省略している。この局所的に形成された微小な電氣的導通部分により、光入射側表面電極 20 と不純物拡散層 4 との間の良好な電氣的導通が可能になると考えられる。また、局所導通部が形成された部分以外の光入射側表面電極 20 と不純物拡散層 4 との間の大部分には、反射防止膜 2（パッシベーション膜）が存在する。この結果、太陽電池の性能として、開放電圧（ V_{oc} ）を低下させることなく、曲線因子（FF）を向上させることができる。したがって、レーザー処理プロセスによる光入射側表面電極 20 の形成に用いる導電性ペーストは、従来の導電性ペースト（反射防止膜 2 をファイアスルーすることのできる導電性ペースト）とは異なる性質を有することが必要である。

[0013] また、従来の結晶系シリコン太陽電池の場合、光入射側表面電極 20 を形成する際に、導電性ペーストの電極パターンが焼成されることにより、反射

防止膜 2 をファイアスルーして、不純物拡散層 4 に接触する。このファイアスルーの際に、不純物拡散層 4 にダメージが生じ、結晶系シリコン太陽電池の性能が低下するという問題がある。これに対して、レーザー処理プロセスでは、光入射側表面電極 20 を形成する際に、反射防止膜 2 を基本的にファイアスルーしない。そのため、レーザー処理プロセスを用いることにより、不純物拡散層 4 にダメージが生じることを抑制することができる。

[0014] そこで、本発明は、結晶系シリコン太陽電池の製造のために、レーザー処理プロセスによる電極の形成に適した導電性ペーストを提供することを目的とする。

[0015] また、本発明は、レーザー処理プロセスによる電極の形成に適した導電性ペーストを用いた、高い性能の結晶系シリコン太陽電池の製造方法を提供することを目的とする。また、本発明は、レーザー処理プロセスによる電極の形成を含む製造方法で製造された、高い性能の結晶系シリコン太陽電池を提供することを目的とする。

[0016] 上記課題を解決するため、本発明は以下の構成を有する。

[0017] (構成 1)

構成 1 は、太陽電池の電極形成用の導電性ペーストであって、

- (A) 導電性粒子と、
- (B) 有機ビヒクルと、
- (C) ガラスフリットを含み、

前記 (C) ガラスフリットの塩基度 B_{GF} と、前記導電性ペースト中の前記 (A) 導電性粒子の含有量を 100 重量部としたときの前記導電性ペースト中の重量部を単位とした前記 (C) ガラスフリットの含有量 G との積 $B_{GF} \cdot G$ が、0.25～1.45 の範囲である、導電性ペーストである。

[0018] (構成 2)

構成 2 は、前記 (A) 導電性粒子が、銀粒子を含む、構成 1 の導電性ペーストである。

[0019] (構成 3)

構成3は、(B)有機ビヒクルが、エチルセルロース、ロジンエステル、アクリル及び有機溶剤から選択される少なくとも1つを含む、構成1又は2の導電性ペーストである。

[0020] (構成4)

構成4は、前記(C)ガラスフリット中の $m o l \%$ を単位とした $P b O$ の含有量 $C_{P b O}$ と、前記(C)ガラスフリットの前記含有量 G との積 $C_{P b O} \cdot G$ が、 $20 \sim 139$ の範囲である、構成1～3のいずれかの導電性ペーストである。

[0021] (構成5)

構成5は、前記(C)ガラスフリットの前記含有量 G が $0.3 \sim 4.0$ 重量部である、構成1～4のいずれかの導電性ペーストである。

[0022] (構成6)

構成6は、前記(C)ガラスフリットの前記含有量 G が $0.5 \sim 1.5$ 重量部である、構成1～4のいずれかの導電性ペーストである。

[0023] (構成7)

構成7は、前記(C)ガラスフリットのガラス転移点が $300 \sim 600^{\circ}C$ である、構成1～6のいずれかの導電性ペーストである。

[0024] (構成8)

構成8は、前記(C)ガラスフリットが、 $Z n O$ 、 $V_2 O_5$ 、 $W O_3$ 及び $N b_2 O_3$ から選択される少なくとも1つを含む、構成1～7のいずれかの導電性ペーストである。

[0025] (構成9)

構成9は、導電性ペーストが(D)アルミニウム粒子を更に含む、構成1～8のいずれかの導電性ペーストである。

[0026] (構成10)

構成10は、前記導電性ペースト中の前記(A)導電性粒子の含有量を100重量部としたときの前記導電性ペースト中の前記(D)アルミニウム粒子の含有量が、 $0.1 \sim 2.0$ 重量部である、構成9の導電性ペーストであ

る。

[0027] (構成 1 1)

構成 1 1 は、太陽電池の電極形成用の導電性ペーストであって、

太陽電池が、

第 1 の導電型の半導体基板と、

前記第 1 の導電型の半導体基板の一方の表面に配置された第 2 の導電型の半導体層と、

前記第 1 の導電型の半導体基板の他方の表面に対して電氣的に接続するように配置された裏面電極と、

前記第 2 の導電型の半導体層の表面に接して配置されたパッシベーション膜と、

前記パッシベーション膜の表面の少なくとも一部に配置される光入射側表面電極と

を含み、

前記光入射側表面電極が、前記第 2 の導電型の半導体層と、前記第 1 の導電型の半導体基板との間で順方向とは逆向きの電流が流れるように、前記裏面電極と、前記光入射側表面電極との間に電圧を印加しながら、点光源からの光を前記太陽電池の光入射側表面に照射する処理をした前記光入射側表面電極であり、

前期導電性ペーストが、前記光入射側表面電極を形成するための導電性ペーストである、構成 1 ～ 1 0 のいずれかに記載の導電性ペーストである。

[0028] (構成 1 2)

構成 1 2 は、第 1 の導電型の半導体基板と、

前記第 1 の導電型の半導体基板の一方の表面に配置された第 2 の導電型の半導体層と、

前記第 1 の導電型の半導体基板の他方の表面に対して電氣的に接続するように配置された裏面電極と、

前記第 2 の導電型の半導体層の表面に接して配置されたパッシベーション

膜と、

前記パッシベーション膜の表面の少なくとも一部に配置された光入射側表面電極と

を含む太陽電池であって、

前記光入射側表面電極が、前記第2の導電型の半導体層と、前記第1の導電型の半導体基板との間で順方向とは逆向きの電流が流れるように、前記裏面電極と、前記光入射側表面電極との間に電圧を印加しながら、点光源からの光を前記太陽電池の光入射側表面に照射する処理をした前記光入射側表面電極であり、

前記光入射側表面電極が、構成1～10のいずれか1項に記載の導電性ペーストの焼成体である、太陽電池である。

[0029] (構成13)

構成13は、

第1の導電型の結晶系シリコン基板と、

前記第1の導電型の結晶系シリコン基板の一方の表面に配置された第2の導電型のシリコンエミッタ層と、

前記第1の導電型の結晶系シリコン基板の他方の表面に対して電氣的に接続するように配置された裏面電極と、

前記第2の導電型のシリコンエミッタ層の表面に接して配置されたパッシベーション膜と、

前記パッシベーション膜の表面の少なくとも一部に配置された銀を含む光入射側表面電極と

を含む太陽電池であって、

前記第2の導電型のシリコンエミッタ層が、パッシベーション膜を介さずに前記光入射側表面電極と直接に接する局所導通部を有し、

局所導通部が、銀及びシリコンの合金を含み、

前記光入射側表面電極が、構成1～10のいずれかの導電性ペーストの焼成体である、太陽電池である。

[0030] (構成 1 4)

構成 1 4 は、太陽電池の製造方法であって、
第 1 の導電型の半導体基板を用意することと、
前記第 1 の導電型の半導体基板の一方の表面に第 2 の導電型の半導体層を形成することと、
前記第 1 の導電型の半導体基板の他方の表面に対して電氣的に接続するように裏面電極を形成することと、
前記第 2 の導電型の半導体層の表面に接するようにパッシベーション膜を形成することと、
前記パッシベーション膜の表面の少なくとも一部に光入射側表面電極を形成することと、
前記第 2 の導電型の半導体層と、前記第 1 の導電型の半導体基板との間で順方向とは逆向きの電流が流れるように、前記裏面電極と、前記光入射側表面電極との間に電圧を印加しながら、点光源からの光を前記太陽電池の光入射側表面に照射することと、を含み、
前記光入射側表面電極が、構成 1 ～ 1 0 のいずれかに記載の導電性ペーストの焼成体である、太陽電池の製造方法である。

[0031] (構成 1 5)

構成 1 4 は、太陽電池の電極を形成するための構成 1 ～ 1 1 のいずれかの導電性ペーストの使用である。

[0032] 本発明によれば、結晶系シリコン太陽電池の製造のために、レーザー処理プロセスによる電極の形成に適した導電性ペーストを提供することができる。

[0033] また、本発明によれば、レーザー処理プロセスによる電極の形成に適した導電性ペーストを用いた、高い性能の結晶系シリコン太陽電池の製造方法を提供することができる。また、本発明によれば、レーザー処理プロセスによる電極の形成を含む製造方法で製造された、高い性能の結晶系シリコン太陽電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0034] [図1]本実施形態の導電性ペーストを用いて、レーザー処理プロセスにより、結晶系シリコン太陽電池の光入射側表面に、光入射側表面電極を形成した構造を示す断面模式図の一例である。

[図2]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]結晶系シリコン太陽電池の裏面の模式図の一例である。

[図4]本実施形態の導電性ペーストを用いて、両面受光型の結晶系シリコン太陽電池の断面模式図の一例である。

[図5]一般的な結晶系シリコン太陽電池の、光入射側表面電極（フィンガー電極）が存在する近傍の断面模式図の一例であり、電極と、不純物拡散層との間の反射防止膜（パッシベーション膜）がファイアースルーにより、消失している状態を示す断面模式図である。

[図6]導電性ペーストを用いて形成した電極のための比抵抗測定用パターンを示す平面模式図である。

[図7]導電性ペーストを用いて形成した電極のための接触抵抗測定用パターンを示す平面模式図である。

[図8]導電性ペーストを用いて形成した電極のためのフォトルミネッセンスイメージング法（PL法）の測定用のパターンを示す平面模式図である。

[図9]実施例4の試料の、フォトルミネッセンスイメージング法（PL法）にて測定したフォトルミネッセンスの発光強度のイメージである。

[図10]比較例1の、フォトルミネッセンスイメージング法（PL法）にて測定したフォトルミネッセンスの発光強度のイメージである。

[図11]図9に示される試料と同じ導電性ペーストを用いて光入射側表面電極20を形成した試料の、光入射側表面のパッシベーション膜の近傍の断面SEM写真（倍率：2万倍）である。

[図12]図10に示される試料と同じ導電性ペーストを用いて光入射側表面電極20を形成した試料の、光入射側表面のパッシベーション膜の近傍の断面SEM写真（倍率：2万倍）である。

[図13]実施例5と同じ条件で作製した試料の光入射側表面電極と接する不純物拡散層に、局所的に微小な電氣的導通部分（局所導通部）であるAgSi合金が形成されることを示す断面SEM写真（倍率2万倍）である。

発明を実施するための形態

[0035] 以下、本発明の実施形態について、具体的に説明する。なお、以下の実施形態は、本発明を具体化する際の形態であって、本発明をその範囲内に限定するものではない。

[0036] 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。

[0037] 本明細書において、ガラスフリットとは、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ものである。

[0038] 本実施形態は、太陽電池の電極形成用の導電性ペーストである。本実施形態の導電性ペーストは、（A）導電性粒子と、（B）有機ビヒクルと、（C）ガラスフリットを含む。本実施形態の導電性ペーストは、（C）ガラスフリットの塩基度及び導電性ペースト中の（C）ガラスフリットの含有量を適切に制御することを特徴とする。

[0039] 太陽電池の光－電気変換効率（単に「変換効率」という場合がある。）は、曲線因子（Fill Factor：FF）、開放電圧（Open Circuit Voltage：V_o

c)、及び短絡電流 (Short Circuit Current: J_{sc}) の積で表される。基本的に FF と V_{oc} はトレードオフの関係になっており、 FF と V_{oc} の両方を同時に高くすることは困難である。例えば、特許文献 1 及び 2 には、結晶系シリコン太陽電池の製造の際にレーザー処理プロセスを採用することにより、光入射側表面電極であるグリッド形状の電極と、不純物拡散層 (エミッタ層) との間のオーミックコンタクト挙動を改善し、光入射側表面電極と、不純物拡散層との間の接触抵抗を大幅に低くすることができることが記載されている。そのため、レーザー処理プロセスを行うことにより、 V_{oc} を低下させることなく、 FF を向上させることができる。

[0040] 本発明者らは、従来の導電性ペースト (例えば、特許文献 3 に記載されている導電性ペースト) を用いて光入射側表面電極を形成した太陽電池に対してレーザー処理プロセスに適用した場合、反射防止膜 (パッシベーション膜) 及び不純物拡散層 (及び基板) へ悪影響を及ぼし、太陽電池の変換効率が低下してしまうことを見出した。また、本発明者らは、その原因は、従来の導電性ペーストの反射防止膜 (パッシベーション膜) に対するファイアースルー性 (反応性) が強すぎるためであることを見出した。更に、本発明者らは、ガラスフリットの塩基度及び含有量を適切な範囲にすることにより、ガラスフリットの反射防止膜 (パッシベーション膜) に対する反応性を適切なものとすることができることを見出した。上述の知見を得た本発明者らは、レーザー処理プロセスを用いた結晶系シリコンの製造の際に、好ましく用いることのできる導電性ペーストを見出し、本発明に至った。

[0041] 本実施形態の導電性ペーストを用いて結晶系シリコン太陽電池の電極を形成し、レーザー処理プロセスを行うことにより、反射防止膜のパッシベーション膜としての機能を損なわずに、電極と、太陽電池の不純物拡散層との間に、低い接触抵抗を得ることができる。そのため、本実施形態の導電性ペーストを用いてレーザー処理プロセスを行うことにより、高い変換効率の結晶系シリコン太陽電池を得ることができる。本実施形態の導電性ペーストは、結晶系シリコン太陽電池を製造する際に、レーザー処理プロセスによって光

入射側表面電極を形成するために、好ましく用いることができる。

[0042] 本実施形態の導電性ペーストを用いたレーザー処理プロセスでは、光入射側表面電極20を形成する際に、反射防止膜2（パッシベーション膜）を基本的にファイアスルーしない。また、光入射側表面電極20に対してレーザー処理プロセスを行っても、光入射側表面電極20と接する反射防止膜2（パッシベーション膜）の大部分は消失しない。すなわち、局所的に微小な電氣的導通部分（局所導通部）が形成された部分以外の光入射側表面電極20と不純物拡散層4との間の大部分（例えば界面の面積の90%以上の部分、好ましくは95%以上の部分、更に好ましくは99%以上の部分）には、反射防止膜2（パッシベーション膜）が存在する。そのため、光入射側表面電極20を形成する際にレーザー処理プロセスを用いることにより、不純物拡散層4にダメージが生じることを抑制することができる。

[0043] 図1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、光入射側表面電極20として、フィンガー電極20bが配置されている。図1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、不純物拡散層4（例えば、p型の不純物拡散層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、不純物拡散層4との間の接触抵抗は、低いことが求められる。本実施形態の導電性ペーストは、フィンガー電極20bの形成のために好ましく用いることができる。

[0044] なお、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表面電極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。

[0045] 結晶系シリコン太陽電池の1種には、2つの表面（第1及び第2の光入射側表面）から光を入射して発電をするという両面発電型結晶系シリコン太陽電池がある。この場合、本実施形態の導電性ペーストを用いて、第1及び第2の光入射側表面に形成される電極を好ましく用いることができる。

[0046] 本実施形態の導電性ペーストは、不純物拡散層の上に形成された反射防止

膜 2（パッシベーション膜）の表面（光入射側表面）に形成される光入射側表面電極 20 を形成するために好ましく用いることができるが、それに限定されない。例えば、本実施形態の導電性ペーストを用いて、光入射側表面とは反対側の表面（裏面）に、裏面電極 15 を形成しても良い。結晶系シリコン太陽電池の裏面には、パッシベーション膜が形成され、パッシベーション膜の上に裏面電極 15 を形成する場合がある。その構造の太陽電池の場合、上述の説明と同様に、本実施形態の導電性ペーストを用いて、裏面のパッシベーション膜を介して、裏面電極 15 と、太陽電池の結晶系シリコン基板 1 との間に、電気的な接触を形成することができる。

[0047] 以下、本発明の導電性ペーストを、 n 型の結晶系シリコン基板 1 を用いた結晶系シリコン太陽電池の、光入射側電極 20（表面電極）を形成する場合を例に説明する。この結晶系シリコン太陽電池の場合には、光入射側表面に形成される不純物拡散層 4 は、 p 型不純物拡散層 4 である。なお、本明細書では、結晶系シリコン基板 1 を用いた太陽電池の場合の不純物拡散層 4 のことを「シリコンエミッタ層」という場合がある。また、 p 型不純物拡散層 4 の表面には、反射防止膜 2 が形成される。

[0048] パッシベーション膜（反射防止膜 2）は、単層又は複数層からなる膜であることができる。パッシベーション膜が単層の場合には、シリコン基板の表面のパッシベーションを効果的に行うことができる点から、窒化ケイ素（ SiN ）を材料とする薄膜（ SiN 膜）であることが好ましい。また、パッシベーション膜が複数層の場合には、窒化ケイ素を材料とする薄膜及び酸化シリコンを材料とする薄膜の積層膜（ SiN/SiO_x 膜）であることができる。なお、 SiN/SiO_x 膜がパッシベーション膜の場合には、シリコン基板の表面のパッシベーションをより効果的に行うことができる点から、シリコン基板 1 に SiO_x 膜が接するように SiN/SiO_x 膜を形成することが好ましい。 SiO_x 膜は、シリコン基板の自然酸化膜であることができる。

[0049] 結晶系シリコン太陽電池は、光入射側バスバー電極 20a 及び／又は裏面 TAB 電極 15a を有することができる。光入射側バスバー電極 20a は、

太陽電池により発電された電流を集めるためのフィンガー電極 20 b と、インターコネク用金属リボンとを、電氣的に接続するという機能を有する。同様に、裏面 T A B 電極 15 a は、太陽電池により発電された電流を集めるための裏面全面電極 15 b と、インターコネク用金属リボンとを、電氣的に接続するという機能を有する。フィンガー電極 20 b が結晶系シリコン基板 1 に接してしまうと、フィンガー電極 20 b が接する部分の結晶系シリコン基板 1 の表面（界面）の表面欠陥密度が増加してしまい、太陽電池性能が低下してしまう。本発明の導電性ペーストは、特にフィンガー電極 20 b 向けの導電性ペーストとして、反射防止膜 2 に対するファイアスルー性（反応性）が低いため、反射防止膜 2 を完全にファイアスルーしない。そのため、本発明の導電性ペーストを用いてフィンガー電極 20 b を形成した場合には、結晶系シリコン基板 1 に接する部分のパッシベーション膜は、そのままの状態を保つことができ、キャリアの再結合の原因となる表面欠陥密度の増加を防止することができる。したがって、上述の本実施形態の導電性ペーストは、結晶系シリコン太陽電池のフィンガー電極 20 b の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。なお、本実施形態の導電性ペーストは、図 4 のように、両面受光型の結晶系シリコン太陽電池の裏面電極 15（裏面フィンガー電極 15 c）としても好適に用いることができる。また、本実施形態の導電性ペーストを用いて、電極 20 の全体を形成することができる。

[0050] 本実施形態の導電性ペーストは、レーザー処理プロセスでは、上述の所定の電圧を印加して、点光源からの光を照射することにより、光入射側表面電極 20 と不純物拡散層 4（シリコンエミッタ層）との間のわずかな領域に電流が流れ、局所的に加熱される。この結果、図 13 に示すように、光入射側表面電極 20 に接する不純物拡散層 4（シリコンエミッタ層）に、局所的な電氣的導通部分（局所導通部）である A g S i 合金 30 が形成される。この局所的に形成された電氣的導通部分により、光入射側表面電極 20 と不純物拡散層 4（シリコンエミッタ層）との間の良好な電氣的導通が可能になると

考えられる。したがって、レーザー処理プロセスによる光入射側表面電極の形成に用いる導電性ペーストは、従来の導電性ペースト（反射防止膜2をファイアスルーすることのできる導電性ペースト）とは異なる性質を有することが必要である。

[0051] 本実施形態の導電性ペーストについて、具体的に説明する。

[0052] <（A）導電性粒子>

本実施形態の導電性ペーストは、（A）導電性粒子を含む。

[0053] 本実施形態の導電性ペーストでは、導電性粒子としては、金属粒子又は合金粒子を用いることができる。金属粒子又は合金粒子に含まれる金属としては、銀、金、銅、ニッケル、亜鉛及びスズ等を挙げることができる。金属粒子として、銀粒子（Ag粒子）を用いることができる。なお、本実施形態の導電性ペーストには、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。低い電気抵抗及び高い信頼性を得る点から、導電性粒子は銀からなる銀粒子であることが好ましい。なお、銀からなる銀粒子には、不可避免的に含まれる不純物としての他の金属元素を含有することができる。また、多数の銀粒子（Ag粒子）のことを銀粉末（Ag粉末）という場合がある。他の粒子についても同様である。

[0054] 導電性粒子の粒子形状及び粒子寸法（粒径又は粒子径ともいう）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。導電性粒子の粒子寸法は、全粒子の積算値50%の粒子寸法（D50）により規定することができる。本明細書では、D50のことを平均粒子径ともいう。なお、平均粒子径（D50）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求めることができる。

[0055] 導電性粒子の平均粒子径（D50）は、0.5～2.5 μm であることが好ましく、0.8～2.2 μm であることがより好ましい。導電性粒子の平均粒子径（D50）が所定の範囲であることにより、導電性ペーストの焼成中、パッシベーション膜に対する導電性ペーストの反応性を抑制することが

できる。なお、平均粒子径（ D_{50} ）が上記範囲より大きい場合には、スクリーン印刷の際に目詰まり等の問題が生じることがある。

[0056] また、銀粒子の大きさを、BET比表面積（単に「比表面積」ともいう。）として表すことができる。銀粒子のBET比表面積は、好ましくは $0.1 \sim 1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $0.2 \sim 1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ である。BET比表面積は、例えば全自動比表面積測定装置Macsoeb（MOUNTEC社製）を用いて測定することができる。

[0057] <（B）有機ビヒクル>

本実施形態の導電性ペーストは、（B）有機ビヒクルを含む。

[0058] 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。

[0059] 本実施形態の導電性ペーストは、（B）有機ビヒクルが、エチルセルロース、ロジンエステル、アクリル及び有機溶剤から選択される少なくとも1つを含むことが好ましい。（B）有機ビヒクルが、エチルセルロース、ロジンエステル、アクリル及び有機溶剤から選択される少なくとも1つを含むことにより、導電性ペーストのスクリーン印刷を好適に行うことができ、印刷されるパターンの形状を適切な形状とすることができる。

[0060] 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。本実施形態の導電性ペーストに含まれる有機ビヒクルが、エチルセルロース、ロジンエステル、ブチラール、アクリル及び有機溶剤から選択される少なくとも1つを含むことが好ましい。有機バインダの添加量は、銀粒子100重量部に対し、通常 $0.1 \sim 30$ 重量部であり、好ましくは $0.2 \sim 5$ 重量部である。

[0061] 有機溶剤としては、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-ペンタンジオールモノイソブチラート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート(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、銀粒子100重量部に対し、通常0.5~30重量部であり、好ましくは2~25重量部である。有機溶剤の具体例としては、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート(ブチルカルビトールアセテート)を挙げることができる。

[0062] <(C) ガラスフリット>

本実施形態の導電性ペーストは、(C) ガラスフリットを含む。

[0063] 本実施形態の導電性ペーストは、(C) ガラスフリットの塩基度 B_{GF} と、導電性ペースト中の(A) 導電性粒子の含有量を100重量部としたときの導電性ペースト中の重量部を単位とした(C) ガラスフリットの含有量 G との積 $B_{GF} \cdot G$ が、0.25~1.45の範囲であり、0.3~1.4の範囲が好ましく、0.4~1.2の範囲がより好ましい。ガラスフリットの塩基度 B_{GF} と含有量 G との積 $B_{GF} \cdot G$ を適切な範囲にすることにより、ガラスフリットの反射防止膜2(パッシベーション膜)に対する反応性を適切なものとすることができる。そのため、レーザー処理プロセスを用いた結晶系シリコンの製造の際に、実施形態の導電性ペーストを好ましく用いることができる。

[0064] ガラスフリットの塩基度は、特許文献4(特開2009-231826号公報)に記載されている方法により、算出することができる。すなわち、「塩基度」は、「K.Morinaga, H.Yoshida And H.Takebe: J.AmCerm.Soc., 77, 3113 (1994)」に示される式を用いてガラス粉末の塩基度を規定することができる。具体的には、以下の通りである。

[0065] 酸化物 M_iO の M_i-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。

[0066]
$$A_i = Z_i \cdot Z_{O^{2-}} / (r_i + r_{O^{2-}})^2 = Z_i \cdot 2 / (r_i + 1.40)^2$$

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 (Å)

[0067] 酸素イオンのイオン半径 r_i は 1.40 nm である。上記式の 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。

$$B_i \equiv 1 / A_i$$

[0068] この B_i を $BCaO = 1$ 、 $BSiO_2 = 0$ 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（ガラスフリット）の融体の塩基度 ($= B_{GF}$) を算出することができる。

$$B_{GF} = \sum n_i \cdot B_i$$

n_i : 陽イオン分率

[0069] このようにして規定された塩基度 (B_{GF}) は、上記のように酸素供与能力を表し、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。すなわち、「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うことができる。

[0070] (C) ガラスフリットの含有量 G は、(A) 導電性粒子の含有量に対する比なので、無次元の数である。また、上述のように、 B_i は、 $BCaO = 1$ 、 $BSiO_2 = 0$ と規格化した値なので、(C) ガラスフリットの塩基度 B_{GF} ($= \sum n_i \cdot B_i$) は、無次元の数である。したがって、(C) ガラスフリットの塩基度 B_{GF} と含有量 G との積 $B_{GF} \cdot G$ も無次元の数である。

[0071] 本実施形態のガラスフリットの塩基度 (B_{GF}) は、0.30～0.80 未満であることが好ましく、0.35～0.75 であることがより好ましく、0.40～0.70 であることが更に好ましい。塩基度 (B_{GF}) がこのような範囲である場合には、導電性ペースト中のガラスフリットの添加量を調節することにより、ガラスフリットによるパッシベーション膜に対する反応性を適当なものにすることができる。

[0072] 本実施形態の導電性ペースト中のガラスフリットの含有量 G は、導電性粒子 100 重量部に対して、0.3～4.0 重量部であることが好ましく、0

、4～3.0重量部であることがより好ましく、0.5～2.0重量部であることが更に好ましく、0.5～1.5重量部であることが特に好ましい。導電性ペースト中のガラスフリットの含有量Gを、塩基度(B_{GF})と共に、適切に調節することにより、ガラスフリットによるパッシベーション膜に対する反応性を適切なものにすることができる。

[0073] 本実施形態の導電性ペーストに含まれるガラスフリットは、 PbO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 ZnO 、 V_2O_5 、 WO_3 及び Nb_2O_3 から選択される1種以上を含むことが好ましい。本実施形態の導電性ペーストに含まれるガラスフリットは、 PbO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 及び ZnO を含むことがより好ましい。

[0074] 本実施形態の導電性ペーストは、(C)ガラスフリットが、 ZnO 、 V_2O_5 、 WO_3 及び Nb_2O_3 から選択される少なくとも1つを含むことが好ましい。ガラスフリットがこれらの酸化物の少なくとも1つを含むことにより、ガラスフリットの塩基度を適切な範囲に調整することができる。

[0075] ガラスフリットは、 PbO を含むことが好ましい。ガラスフリット(100mol%)中の PbO の含有量は、25～60mol%であることが好ましく、30～55mol%であることがより好ましく、40～55mol%であることが更に好ましい。ガラスフリットが PbO を含むことにより、パッシベーション膜への反応性を抑制するとともに、接触抵抗を低減することができる。

[0076] ガラスフリットは、 SiO_2 を含むことが好ましい。ガラスフリット(100mol%)中の SiO_2 の含有量は、20～65mol%であることが好ましく、25～60mol%であることがより好ましい。ガラスフリットが SiO_2 を含むことにより、パッシベーション膜への反応性を抑制することができる。

[0077] ガラスフリットは、 Al_2O_3 を含むことが好ましい。ガラスフリット(100mol%)中の Al_2O_3 の含有量は、3.0～6.8mol%であることが好ましく、3.5～6mol%であることがより好ましい。ガラスフリ

ットが Al_2O_3 を含むことにより、パッシベーション膜への反応性を抑制することができる。

[0078] ガラスフリットは、 B_2O_3 を含むことが好ましい。ガラスフリット（100mol%）中の B_2O_3 の含有量は、3.0～15mol%であることが好ましく、3.5～12mol%であることがより好ましい。

[0079] ガラスフリットは、 ZnO を含むことが好ましい。ガラスフリット（100mol%）中の ZnO の含有量は、5～20mol%であることが好ましく、8～15mol%であることがより好ましい。ガラスフリットが ZnO を含むことにより、ガラスフリットの塩基度を適切な範囲に調整することができる。

[0080] 本実施形態の導電性ペーストは、（C）ガラスフリット中のmol%を単位とした PbO の含有量 C_{PbO} と、（C）ガラスフリットの含有量 G との積 $C_{\text{PbO}} \cdot G$ が20～139の範囲であることが好ましく、22～130の範囲であることがより好ましく、26～105の範囲であることが更に好ましい。積 $C_{\text{PbO}} \cdot G$ が139を超える場合には、ガラスフリットと、パッシベーション膜との反応性が高くなりすぎる。また、積 $C_{\text{PbO}} \cdot G$ が20未満の場合には、得られる電極と、不純物拡散層との間の接触抵抗が高くなりすぎる。

[0081] 本実施形態の導電性ペーストは、（C）ガラスフリットのガラス転移点（ T_g ）が300～600℃であることが好ましく、320～500℃であることがより好ましく、350～450℃であることが更に好ましい。（C）ガラスフリットのガラス転移点（ T_g ）を300℃以上にするによりパッシベーション膜に対する反応性を抑制することができる。また、ガラス転移点（ T_g ）を600℃以下にすることにより、得られる電極と、不純物拡散層との間の接触抵抗を低減することができる。

[0082] ガラス転移点（ T_g ）は、次のように測定することができる。すなわち、示差熱天秤（株式会社マックサイエンス社製 TGA-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℃/分にて室温から900℃まで昇温させ、

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（D T A 曲線）を得る。このようにして得られた D T A 曲線の第 1 の変曲点をガラス転移点 T_g とすることができる。

[0083] 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。作業性の点等から、粒子の平均粒子径（ D_{50} ）は $0.1 \sim 10 \mu m$ の範囲が好ましく、 $0.5 \sim 5 \mu m$ の範囲が更に好ましい。

[0084] ガラスフリットの粒子は、必要な複数の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、単一の酸化物からなる粒子を、必要な複数の酸化物ごとに異なった粒子として用いることもできる。また、必要な複数の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。

[0085] <アルミニウム粒子>

本実施形態の導電性ペーストは、導電性ペーストが（D）アルミニウム粒子を更に含むことができる。（D）アルミニウム粒子は、（A）導電性粒子とは別の粒子として含むことができる。

[0086] 結晶系シリコン基板の中で、アルミニウムは、p 型の不純物としての性質を有する。結晶系シリコンの上に印刷された導電性ペーストを焼成したときに、導電性ペースト中のアルミニウムは、結晶系シリコン中に拡散し、p 型の不純物となる。したがって、結晶系シリコン基板の p 型不純物拡散層の表面に電極を形成する場合には、導電性ペーストがアルミニウム粒子を含むことにより、電極と、p 型不純物拡散層との間に低い接触抵抗を得ることができる。したがって、結晶系シリコン基板の p 型不純物拡散層の表面に電極を形成する場合には、導電性ペーストがアルミニウム粒子を含むことが好ましい。

[0087] 本実施形態の導電性ペーストが（D）アルミニウム粒子を含む場合には、導電性ペースト中の（A）導電性粒子の含有量を 100 重量部としたときの導電性ペースト中の（D）アルミニウム粒子の含有量が、 $0.1 \sim 2.0$ 重

量部であることが好ましく、0.5～2.0重量部であることがより好ましい。導電性ペーストがアルミニウム粒子を所定量含むことにより、電極と、p型不純物拡散層との間に低い接触抵抗を得ることができる。

[0088] 一方、結晶系シリコン基板のn型不純物拡散層又はn型結晶系シリコン基板の表面に電極を形成する場合には、導電性ペースト中のアルミニウムがn型不純物拡散層等へ拡散することにより、太陽電池特性に対して悪影響を及ぼす。したがって、結晶系シリコン基板のn型不純物拡散層又はn型結晶系シリコン基板の表面に電極を形成する場合には、本実施形態の導電性ペーストは、(D)アルミニウム粒子を含まないこと((D)アルミニウム粒子の含有量がゼロであること)が好ましい。

[0089] アルミニウム粒子は、主にアルミニウムの元素を含む。アルミニウム粒子におけるアルミニウムの純度は、例えば、99.7%以上であることが好ましく、99.9%以上であることがより好ましい。アルミニウム粒子には、アルミニウム以外の不純物、例えば、不可避免的に含まれる他の金属元素を含有することができる。また、アルミニウム粒子には、アルミニウムと他の金属元素との合金、及びアルミニウムの酸化物等を含むことができる。

[0090] アルミニウム粒子の形状は、球状又は楕円球状が例示されるが、これらに限定されるわけではない。印刷性が良く、半導体基板との反応が良いという観点からは、アルミニウム粒子の形状は球状であることが好ましい。

[0091] アルミニウム粒子の平均粒子径(D50)も特に限定的ではない。アルミニウム粒子の平均粒子径(D50)が1 μ m以上、20 μ m以下であれば、ペースト組成物の印刷性が向上し、半導体基板との反応性も向上するという点で好ましい。より好ましいアルミニウム粒子の平均粒子径(D50)は2～4 μ mである。

[0092] <その他の成分>

本実施形態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剤及び添加物を含むことができる。

[0093] 本実施形態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、必要に応じて更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少なくとも1つを用いることができる。

[0094] 本実施形態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物を含むことができる。例えば、本実施形態の導電性ペーストは、チタンレジネート、酸化チタン、酸化コバルト、酸化セリウム、窒化ケイ素、銅マンガンス、アルミノケイ酸塩及びケイ酸アルミニウムから選択される少なくとも1つの添加物を更に含むことができる。これらの添加物を含むことにより、電極のパッシベーション膜に対する接着強度を向上させることができる。これらの添加物は、粒子の形態（添加物粒子）であることができる。銀粒子100重量部に対する添加物の添加量は、好ましくは0.01～5重量部であり、より好ましくは0.05～2重量部である。より高い接着強度を得るために、添加物は、銅マンガンス、アルミノケイ酸塩又はケイ酸アルミニウムであることが好ましい。添加物は、アルミノケイ酸塩及びケイ酸アルミニウムの両方を含むことができる。

[0095] <導電性ペーストの製造方法>

次に、本実施形態の導電性ペーストの製造方法について説明する。本実施形態の導電性ペーストは、有機バインダ及び溶剤に対して、銀粒子、ガラスフリット、並びに必要に応じてその他の添加剤及び／又は添加物を添加し、混合し、分散することにより製造することができる。

[0096] 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。

[0097] <太陽電池>

次に、本実施形態の太陽電池について説明する。本実施形態は、上述の導電性ペーストを用いて、少なくとも電極の一部が形成された太陽電池である。図1及び図4に、結晶系シリコン太陽電池の断面模式図を示す。

[0098] 本実施形態の太陽電池では、半導体基板の材料として、結晶系シリコン、炭化シリコン、ゲルマニウム、ガリウムヒ素などを用いることができる。太陽電池としての安全性及びコストの点から、半導体基板の材料は、結晶系シリコン（単結晶シリコン及び多結晶シリコン等）であることが好ましい。

[0099] 本実施形態の太陽電池は、第1の導電型の半導体基板と、第1の導電型の半導体基板の一方の表面に配置された第2の導電型の半導体層と、第2の導電型の半導体層の表面に接して配置されたパッシベーション膜（反射防止膜2）と、パッシベーション膜の表面の少なくとも一部に配置される光入射側表面電極20とを含む。また、本実施形態の太陽電池は、第1の導電型の半導体基板の他方の表面に電氣的に接続するように配置された裏面電極15を含むことができる。図1の例では、第1の導電型の半導体基板は結晶系シリコン基板1であり、第2の導電型の半導体層は不純物拡散層4であり、パッシベーション膜は反射防止膜2である。

[0100] 第1の導電型の半導体基板とは、n型半導体基板又はp型半導体基板である。第2の導電型の半導体層とは、p型半導体層又はn型半導体層である。半導体基板がn型半導体基板である場合には、半導体基板の一方の表面にp型半導体層（p型の不純物拡散層4）が配置される。半導体基板がp型半導体基板である場合には、半導体基板の一方の表面にn型半導体層（n型の不純物拡散層4）が配置される。半導体基板の材料は、シリコンであることが好ましい。したがって、半導体基板は、結晶系シリコン基板であることが好ましい。

[0101] パッシベーション膜は、反射防止膜2であることができる。パッシベーション膜は、窒化ケイ素を材料とした薄膜であることが好ましい。

[0102] 本実施形態の太陽電池の光入射側表面電極20は、本実施形態の導電性ペーストの焼成体であることができる。本実施形態の導電性ペーストは、この

構造の太陽電池を製造するために用いることができる。

[0103] 本実施形態の導電性ペーストは、レーザー処理プロセスを用いて結晶系シリコン太陽電池の光入射側表面電極 20 を形成するために、好ましく用いることができる。レーザー処理プロセスとは、前記第 2 の導電型の半導体層と、前記第 1 の導電型の半導体基板との間で、 $p-n$ 接合において順方向とは逆向きの電流が流れるように、裏面電極 15 及び光入射側表面電極 20 に電圧を印加しながら、点光源からの光を太陽電池の光入射側表面に照射する処理のことをいう。点光源からの光により、半導体基板の内部には、キャリア（電子－正孔対）が生じ、電圧の印加によりキャリアの移動、すなわち電流を流すことが可能になる。電圧は、 $p-n$ 接合において電流の流れる方向が順方向とは逆向きになるように印加する。したがって、半導体基板が n 型半導体基板であり、半導体層が p 型半導体層である場合には、電流が、 n 型半導体基板から p 型半導体層へ流れるように、裏面電極 15 及び光入射側表面電極 20 に電圧を印加する。また、半導体基板が p 型半導体基板であり、半導体層が n 型半導体層である場合には、電流が、 n 型半導体層から p 型半導体基板へ流れるように、裏面電極 15 及び光入射側表面電極 20 に電圧を印加する。

[0104] 本実施形態の太陽電池の第 1 の導電型の半導体基板は、 n 型半導体基板であることが好ましく、 n 型結晶系シリコン基板であることがより好ましい。また、本実施形態の太陽電池の第 2 の導電型の半導体層は、 p 型半導体層であることが好ましく、結晶系シリコンを材料とした p 型不純物拡散層 4 であることがより好ましい。一般的に、 n 型結晶系シリコン基板中のキャリアである電子の移動度は、 p 型結晶系シリコン基板中のキャリアである正孔の移動度よりも高い。そのため、高い変換効率の太陽電池を得るためには、 n 型結晶系シリコン基板を用いた方が有利である。

[0105] 以下の説明では、第 1 の導電型の半導体基板が n 型結晶系シリコン基板 1 であり、第 2 の導電型の半導体層が p 型不純物拡散層 4（単に「不純物拡散層 4」という場合がある。）である太陽電池を例にして説明する。

[0106] 図1に示すように、レーザー処理プロセスを用いた場合、光入射側表面電極20と、不純物拡散層4との間の大部分に、反射防止膜2（パッシベーション膜）が存在する。レーザー処理プロセスでは、上述の所定の電圧を、pn接合において順方向とは逆向きの電流が流れるように印加して、点光源からの光（例えばレーザー光）を照射することにより、光入射側表面電極20と不純物拡散層4との間のわずかな領域に電流が流れ、局所的に加熱される。この結果、図13に示すように、光入射側表面電極20と不純物拡散層4との間に、局所的に電氣的導通部分（局所導通部）であるAgSi合金30（銀及びシリコンの合金）が形成される。すなわち、局所導通部は、銀及びシリコンの合金を含む。また、局所導通部では、不純物拡散層4（第2の導電型のシリコンエミッタ層）が、反射防止膜2（パッシベーション膜）を介さずに前記光入射側表面電極と直接、接している。この局所的に形成された電氣的導通部分（局所導通部）により、光入射側表面電極20と不純物拡散層4との間の良好な電氣的導通が可能になる。本実施形態の導電性ペーストは、従来の導電性ペーストと比べて反射防止膜2に対する反応性が低く、レーザー処理プロセスのために適切な反射防止膜2（パッシベーション膜）との反応性を有する。そのため、本実施形態の導電性ペーストは、レーザー処理プロセスを用いて結晶系シリコン太陽電池の光入射側表面電極20を形成するために、好ましく用いることができる。

[0107] 図1に示す結晶系シリコン太陽電池は、図3に示す構造の裏面電極15を有することができる。裏面電極15は、第1の導電型の半導体基板の他方の表面に対して電氣的に接続するように配置される。図3に示すように、裏面電極15は、一般的に、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TAB電極15aとを含むことができる。

[0108] 図4に、両面受光型の結晶系シリコン太陽電池の断面模式図の一例を示す。図4に示す両面受光型の結晶系シリコン太陽電池は、不純物拡散層4、反射防止膜2及び裏面パッシベーション膜14を有している。両面受光型の結晶系シリコン太陽電池では、光入射側表面の光入射側表面電極20（特に、

フィンガー電極 20b)、及び裏面電極 15 (裏面フィンガー電極 15c) を形成するために、本実施形態の導電性ペーストを用いることにより、レーザー処理プロセスを用いて光入射側表面のパッシベーション膜 (反射防止膜 2) 及び裏面パッシベーション膜 14 に電氣的に導通する部分 (局所導通部) を形成することができる。

[0109] したがって、上述の本実施形態の導電性ペーストは、結晶系シリコン太陽電池のフィンガー電極 20b の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。また、本実施形態の導電性ペーストは、両面受光型の結晶系太陽電池の裏面電極 15 の形成用の導電性ペーストとしても用いることができる。

[0110] 図 1 に示す結晶系シリコン太陽電池のバスバー電極は、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 TAB 電極 15a を含む。光入射側バスバー電極 20a 及び裏面 TAB 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、太陽電池により発電された電流は、結晶系シリコン太陽電池セルの外部に取り出される。図 4 に示す両面受光型の結晶系太陽電池も、光入射側バスバー電極 20a、及び光入射側バスバー電極 20a と同様の形状の裏面 TAB 電極を有することができる。

[0111] バスバー電極 (光入射側バスバー電極 20a 及び裏面 TAB 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、0.05~5mm、好ましくは 0.08~3mm、より好ましくは 0.1~2mm、更に好ましくは、0.15~1mm 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。バスバー電極の本数は任意である。具体的には、バスバー電極の本数は、3本又は 4本、又はそれ以上とすることができる。最適なバスバー電極の

本数は、太陽電池動作のシミュレーションによって、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 TAB 電極 15a の本数は、同一であることが好ましい。同様の理由により、光入射側バスバー電極 20a 及び裏面 TAB 電極 15a の幅は、同一であることが好ましい。

[0112] 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表面電極 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り、少ない本数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 の幅は広く、本数は多い方が好ましい。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、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。最適なフィンガー電極 20b の幅及び本数（フィンガー電極 20b の間隔）は、太陽電池動作のシミュレーションによって、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決定することができる。なお、図 4 に示す両面受光型の結晶系シリコン太陽電池の裏面電極 15 の裏面フィンガー電極 15c の幅及び本数についても、同様に決定することができる。

[0113] <太陽電池の製造方法>

次に、本実施形態の太陽電池の製造方法について説明する。太陽電池は、結晶系シリコン太陽電池であることができる。以下の説明では、太陽電池が結晶系シリコン太陽電池である例について説明する。

[0114] 本実施形態の太陽電池の製造方法は、上述の導電性ペーストを、第 2 の導電型の半導体層（不純物拡散層 4）の上の反射防止膜 2 の表面に印刷し、乾燥し、及び焼成することによって電極（光入射側表面電極）を形成する工程を含む。以下、本実施形態の太陽電池の製造方法について、更に詳しく説明

する。

[0115] 本実施形態の太陽電池の製造方法は、第1の導電型（p型又はn型）の半導体基板（例えば、結晶系シリコン基板1）を用意する工程を含む。第1の導電型の半導体基板としては、n型結晶系シリコン基板1を用いることが好ましい。以下では、n型結晶系シリコン基板1を用いて結晶系シリコン太陽電池を製造する場合を例に説明する。

[0116] 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。

[0117] 次に、本実施形態の太陽電池の製造方法は、第1の導電型の半導体基板の一方の表面に第2の導電型の半導体層を形成する工程を含む。

[0118] 本実施形態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、第2の導電型の半導体層（不純物拡散層4）を形成する工程を含む。結晶系シリコン基板1として、n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、例えばp型不純物であるB（ホウ素）などを拡散したp型不純物拡散層4を形成することができる。なお、p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、不純物拡散層として、n型不純物であるP（リン）などを拡散したn型不純物拡散層4を形成する。

[0119] 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 $40 \sim 150 \Omega/\square$ （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。

[0120] また、本実施形態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、 $0.3 \mu\text{m} \sim 1.0 \mu\text{m}$ 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pn接合までの深さをいう。pn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してすることができる。

[0121] 本実施形態の太陽電池の製造方法は、第1の導電型の半導体基板（n型結

晶系シリコン基板）の他方の表面に対して電氣的に接続するように裏面電極 15 を形成する工程を含む。なお、裏面電極 15 は、光入射側表面電極 20 を形成する前、又は形成した後のいずれかであることができる。また、裏面電極 15 を形成するための焼成は、光入射側表面電極 20 を形成するための焼成と、同時に、又は別々に行うことができる。

[0122] 具体的には、本実施形態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（裏面）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。

[0123] なお、図 4 に示すような両面受光型の結晶系の太陽電池を製造する場合には、第 2 の不純物拡散層 16 を形成することができる。一方、本実施形態の導電性ペースト（導電性組成物）を用いて裏面電極 15 を形成し、レーザー処理プロセスを行うことにより、裏面電極 15 と、結晶系シリコン基板 1 との間に、低抵抗の導通部を形成することができる。したがって、両面受光型の結晶系の太陽電池の場合には、本実施形態の導電性ペーストを用いて裏面電極 15 を形成することが好ましい。この場合、裏面電極 15 は、本実施形態の導電性ペーストの焼成体である。

[0124] 次に、本実施形態の太陽電池の製造方法は、第 2 の導電型の半導体層（不純物拡散層 4）の表面に接するようにパッシベーション膜を形成することを含む。パッシベーション膜は、反射防止膜 2 であることができる。

[0125] 具体的には、本実施形態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、パッシベーション膜としての機能を兼ねる反射防止膜 2 を形成する。反射防止膜 2 としては、窒化ケイ素膜（SiN 膜）を形成することができる。窒化ケイ素膜を反射防止膜 2 として用いる場合には、窒化ケイ素膜の層が光入射側表面のパッシベーション膜としての機能も有する。そのため、窒化ケイ素膜を反射防止膜 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。窒化ケイ素膜は、PECVD（Plasma Enhance

d Chemical Vapor Deposition) 法などにより、成膜することができる。

[0126] 本実施形態の太陽電池の製造方法は、パッシベーション膜（反射防止膜 2）の表面の少なくとも一部に光入射側表面電極 20 を形成する工程を含む。本実施形態の製造方法では、光入射側表面電極 20 の形成のために、上述の導電性ペーストを用いる。したがって、光入射側表面電極 20 は、上述の導電性ペーストの焼成体である。

[0127] 本実施形態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表面電極 20 を形成する。なお、光入射側表面電極 20 を形成するための焼成の際に、裏面電極 15 を形成するための焼成を同時に行うことができる。

[0128] 具体的には、まず、本実施形態の導電性ペーストを用いて印刷した光入射側表面電極 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。なおこのときに、光入射側表面電極 20 の光入射側バスバー電極 20a 及び光入射側フィンガー電極 20b を本実施形態の導電性ペーストを用いて形成することができる。

[0129] 光入射側表面電極 20 のパターンの印刷・乾燥に続いて、裏面電極 15 の形成のための導電性ペーストを印刷し、乾燥する。本実施形態の導電性ペーストは、結晶系のシリコン太陽電池などの太陽電池の電極（光入射側表面電極 20、及び場合によっては裏面電極 15）を形成するために、好ましく使用することができる。

[0130] 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℃、更に好ましくは 500～900℃、特に好ましくは 700～900℃である。焼成は短時間で行うことが好ましく、焼成の際の温度プロファイル（温度－時間曲線）は、ピーク状であることが好ましい。例えば、前記温度をピーク温度として、焼成炉のイン－アウト時間を 10～100 秒であることが好ましく、20～80 秒で焼成することがより好ましく、40～60 秒で焼成することが最も好ましい。

0秒で焼成することが更に好ましい。

[0131] 焼成の際は、光入射側表面電極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。そのため、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。

[0132] 本実施形態の太陽電池の製造方法は、上述のレーザー処理プロセスを行うことを含む。すなわち、本実施形態の太陽電池の製造方法は、第2の導電型の半導体層（p型不純物拡散層4）と、第1の導電型の半導体基板（n型結晶系シリコン基板1）との間で順方向とは逆向きの電流が流れるように、裏面電極15と、光入射側表面電極20との間に電圧を印加しながら、点光源からの光（例えばレーザー光）を太陽電池の光入射側表面に照射することを含む。レーザー処理プロセスにより、光入射側表面電極20と不純物拡散層4との間の良好な電氣的導通が可能になる。

[0133] 上述のようにして、本実施形態の結晶系シリコン太陽電池を製造することができる。

[0134] 上述のようにして得られた本実施形態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。

[0135] 本実施形態の結晶系シリコン太陽電池では、本実施形態の導電性ペーストを用いて太陽電池の所定の電極を形成し、レーザー処理プロセスを行うことによって、高性能の結晶系シリコン太陽電池を得ることができる。

実施例

[0136] 以下、実施例により、本実施形態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。

[0137] 実施例及び比較例では、単結晶シリコン太陽電池を模擬した測定用基板を用いて、フォトルミネッセンスイメージング法（PL法）によるパッシベーション膜の劣化の程度、並びに形成した電極の接触抵抗及び比抵抗を評価することにより、本実施形態の実施例及び比較例の導電性ペーストの性能を評価した。

[0138] <導電性ペーストの材料及び調製割合>

表1～3に、実施例1～14及び比較例1～4の導電性ペーストの組成を示す。表1～3に示す組成、及び下記の各成分の組成は、（A）銀粒子を100重量部としたときの各成分の重量部として示す。導電性ペーストに含まれる各成分は、下記の通りである。

[0139] （A）銀粒子

表4に、実施例及び比較例の導電性ペーストに用いた銀粒子A1及びA2の品番、製造会社、形状、平均粒子径（D50）、TAP密度、及びBET比表面積を示す。表1～3に、実施例及び比較例の導電性ペーストの銀粒子A1及びA2の配合量を示す。なお、平均粒子径（D50）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メジアン径（D50）の値を得ることにより求めた。他の成分の平均粒子径（D50）についても同様である。また、BET比表面積の測定には、全自動比表面積測定装置Macsoeb（MOUNTEC社製）を用いた。BET比表面積は、100℃で予備乾燥し、10分間窒素ガスを流したのち、窒素ガス吸着によるBET1点法により測定した。

[0140] （B）有機ビヒクル

有機ビヒクルとして、有機バインダ及び溶剤を用いた。有機バインダとして、エトキシ含有量48～49.5重量%のエチルセルロース（0.4重量部）を用いた。溶剤として、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセ

テート（ブチルカルビトールアセテート）（3重量部）を用いた。

[0141] （C）ガラスフリット

表5に、実施例及び比較例の導電性ペーストに用いたガラスフリットA～Gの組成、塩基度及びガラス転移点を示す。なお、ガラスフリットA～Gの平均粒径（D50）は2 μ mとした。表1～3に、実施例及び比較例の導電性ペーストの（C）ガラスフリットの種類（A～Gのいずれか）及び含有量G（重量部）を示す。

[0142] ガラスフリットA～Gのガラス転移点を測定した。表5にガラスフリットA～Gのガラス転移点の測定値を示す。ガラスフリットのガラス転移点の測定は、次のようにして行った。すなわち、約50mgのガラスフリットA～Gを試料として白金セルに入れ、アルミナ粉末を標準試料として、大気雰囲気下、示差熱分析装置（株式会社リガク製、TG-8120）を用いて室温から800℃まで20℃/分の昇温速度でDTA曲線を得た。DTA曲線の第1の吸熱の開始点（外挿点）をガラス転移点とした。

[0143] ガラスフリットA～Gは、次のようにして製造した。すなわち、まず、原料となる酸化物の粉末を計量し、混合して、るつぼに投入した。このるつぼを、加熱したオーブンに入れ、るつぼの内容物を溶融温度（Melt temperature）まで昇温し、溶融温度で原料が十分に溶融するまで維持した。次に、るつぼをオーブンから取り出し、溶融した内容物を均一に攪拌した。次に、るつぼの内容物をステンレス製の2本ロールを用いて室温で急冷して、板状のガラスを得た。最後に板状のガラスを乳鉢で粉砕しながら均一に分散し、メッシュのふるいでふるい分けることによって所望の粒度を持ったガラスフリットを得ることができた。100メッシュのふるいを通過し200メッシュのふるい上に残るものにふるい分けることによって、平均粒子径（D50）が149 μ mのガラスフリットを得ることができる。このガラスフリットを更に粉砕することにより、平均粒子径（D50）が2 μ mのガラスフリットを得ることができた。

[0144] （D）アルミニウム粒子

表 6 に、実施例及び比較例の導電性ペーストに用いたアルミニウム粒子 D 1 及び D 2 の品番、製造会社、形状及び平均粒子径 (D 5 0) を示す。表 1 ～ 3 に、実施例及び比較例の導電性ペーストのアルミニウム粒子 D 1 及び D 2 の配合量 (重量部) を示す。

[0145] 次に、表 1 ～ 3 に示す重量割合の材料を、プラネタリーミキサーで混合し、更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、実施例及び比較例の導電性ペーストを調製した。

[0146] < P L 法による導電性ペーストのパッシベーション膜に対する反応性の評価 >

導電性ペーストのパッシベーション膜に対する反応性の評価を、フォトルミネッセンスイメージング法 (「 P L 法」という。) により行った。 P L 法は、非破壊・非接触かつ、短時間で、導電性ペーストのパッシベーション膜に対する反応性を評価することが可能である。具体的には、 P L 法は、試料に対して禁制帯幅より大きいエネルギーの光を照射して発光させ、その発光の状況から、結晶中の欠陥及び表面・界面欠陥の様子を評価する方法である。試料が単結晶シリコン基板中の欠陥及び表面・界面欠陥を有する場合には、欠陥が、光を照射により発生した電子-正孔対の再結合中心として働き、これと対応してフォトルミネッセンスによるバンド端発光強度が低下する。つまり、印刷／焼成された電極によりパッシベーション膜が侵食され、パッシベーション膜と単結晶シリコン基板との界面 (すなわち、単結晶シリコン基板の表面) に表面欠陥が形成された場合、表面欠陥が形成された部分 (すなわち、試料に形成された電極の部分) のフォトルミネッセンスの発光強度が低下する。このフォトルミネッセンスの発光強度の強弱により、試作した導電性ペーストのパッシベーションとの反応性を評価することができる。

[0147] P L 法による評価のための基板の試作方法は次の通りである。

[0148] 基板は、 n 型単結晶シリコン基板 (基板厚み 2 0 0 μ m) を用いた。

[0149] まず、上記基板に酸化ケイ素層約 2 0 μ 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。更に、塩酸と過酸化水素を含む水溶液で重金属洗浄を行った。

[0150] 次に、この基板の両面にウェットエッチングによってテクスチャ構造（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両面（光入射側表面及び裏面）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。次に、上記基板のテクスチャ構造を有する一方の表面（光入射側表面）にホウ素を注入して、p型拡散層を約 $0.5\mu\text{m}$ の深さに形成した。p型拡散層のシート抵抗は、 $60\Omega/\square$ だった。また、上記基板のテクスチャ構造を有する他方の表面（裏面）に、リンを注入して、n型拡散層を約 $0.5\mu\text{m}$ の深さに形成した。n型拡散層のシート抵抗は、 $20\Omega/\square$ だった。ホウ素及びリンの注入は同時に熱拡散法によって行った。

[0151] 次に、p型拡散層を形成した基板の表面（光入射側表面）、及びn型拡散層を形成した基板の表面（裏面）に、 $1\sim 2\text{nm}$ の薄い酸化膜層を形成した後、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 70nm の窒化ケイ素膜（反射防止膜2）を形成した。

[0152] このようにして得られた基板を、 $25\text{mm}\times 25\text{mm}$ の正方形に切断した基板1を用意した。

[0153] 次に、図8に示すように、電極形成用の導電性ペーストを用いて、基板1の表面に $13\text{mm}\times 13\text{mm}$ の正方形の電極パターン22を印刷し、乾燥した。

[0154] 上述のように導電性ペーストにより電極パターン22を表面に印刷した基板1を、Despatch Industries, Inc.製のベルト炉（焼成炉）CDF7210を用いて、ピーク温度 720°C 、焼成炉のインーアウト時間を50秒で焼成した。

- [0155] 以上のようにして、PL法測定用の基板（試料）を作製した。
- [0156] PL法による測定は、BT Imaging社製Photoluminescence Imaging System装置（型番LIS-R2）を用いて行った。励起用の光源（波長650nm、出力3mW）からの光を基板の裏面（光入射側表面電極20の電極パターンが形成されていない方の表面）に照射し、フォトルミネッセンスの発光強度のイメージを得た。
- [0157] 図9及び図10にPL法にて測定したフォトルミネッセンスの発光強度のイメージを示す。
- [0158] 図9には、実施例4の導電性ペーストを用いて電極パターン22を形成した試料のPL法にて測定したフォトルミネッセンスの発光強度のイメージを示す。図9から明らかなように、電極パターン22が形成された部分のイメージは、後述する図10と比べて明るくなっている。このことは、光入射側表面電極20の電極パターンが形成された部分のフォトルミネッセンスの発光強度の低下が抑制されたことを示している。したがって、図9に示す試料の場合には、光入射側表面電極20の電極パターンを形成したことにより、パッシベーション膜によるパッシベーションの機能が保たれたといえる。したがって、図9に示す実施例4の導電性ペーストを用いた試料の場合には、単結晶シリコン基板1の表面の表面欠陥密度が増大しなかったといえる。
- [0159] 一方、図10に示す試料の作製には、光入射側表面電極20を形成するために比較例1の導電性ペーストを用いた。図10から明らかなように、図9に示す試料と比べて、光入射側表面電極20の電極パターンが形成された部分のイメージは暗くなっている。このことは、光入射側表面電極20の電極パターンが形成された部分のフォトルミネッセンスの発光強度が低下したことを示している。したがって、図10に示す比較例1の導電性ペーストを用いた試料の場合には、光入射側表面電極20の電極パターンを形成したことにより、パッシベーション膜によるパッシベーションの機能が損なわれ、単結晶シリコン基板1の表面の表面欠陥密度が増大したといえる。
- [0160] 表1～表3に、実施例及び比較例のフォトルミネッセンスの発光強度の測

定値（PL 値）を示す。PL 値は、電極近傍のフォトルミネッセンスの発光強度の平均値である。なお、PL 値は、励起用の光源からの照射光のスペクトル及び強度、並びに測定のための光学系などにより異なる数値であり、任意の単位の値である。照射光のスペクトル及び強度、並びに測定のための光学系などの PL 値を測定するための条件を同じにした場合には、各々の試料の PL 値の大きさを比較することにより、各々の試料におけるキャリアの再結合の程度（パッシベーション機能の劣化の程度）を評価することができるといえる。PL 値が高いほど、パッシベーション膜によるパッシベーションの機能が優れているといえる。

[0161] なお、確認のため、図 9 及び図 10 に示す試料の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）によって観察した。図 11 に、図 9 に示される試料と同じ導電性ペーストを用いて同じ条件で光入射側表面電極 20 を形成した試料（実施例 4 に相当）の、パッシベーション膜の近傍の断面 SEM 写真（倍率：2 万倍）を示す。また、図 12 に、図 10 に示される試料と同じ導電性ペーストを用いて条件で光入射側表面電極 20 を形成した試料（比較例 1 に相当）の、パッシベーション膜の近傍の断面 SEM 写真（倍率：2 万倍）を示す。図 11 から明らかなように、PL 値が高い試料の場合には、光入射側表面電極 20 の形成後も、反射防止膜 2（パッシベーション膜）がほぼそのままの形状を維持しており、反射防止膜 2（パッシベーション膜）はガラスフリットにより侵食されていない。一方、図 12 から明らかなように、PL 値が低い試料の場合には、反射防止膜 2（パッシベーション膜）がガラスフリットにより侵食され、反射防止膜 2（パッシベーション膜）のほとんどが消失している。すなわち、比較例 1 の導電性ペーストは、パッシベーション膜をファイアスルーすることが可能な導電性ペーストであるといえる。なお、図 12 に「Glass」と記載した部分は、導電性ペーストに含まれるガラスフリットに起因したガラス成分である。以上のことから、上述の PL 法による PL 値の測定により、導電性ペーストの反射防止膜 2（パッシベーション膜）に対する反応性の有無を評価できることは明らかである。

[0162] 表 1～3 から明らかなように、本実施形態の実施例 1～14 の導電性ペースト（導電性組成物）を用いて得られた試料の PL 値は、5522（実施例 2）以上だった。これに対して、比較例 1 の PL 値は 4900 であり、比較例 2 の PL 値は 4800 という低い値だった。したがって、比較例 1 及び 2 では、本実施形態の実施例と比べて、パッシベーション膜によるパッシベーションの機能が低いため、太陽電池の性能が低下してしまうといえる。また、このことから、比較例 1 及び 2 の導電性ペーストを用いて電極を形成した場合には、太陽電池特性のうち、開放電圧（ V_{oc} ）が低下することを示唆している。

[0163] なお、PL 値が 4800 の比較例 2 の試料の、電極とシリコン基板との界面付近の断面を SEM 観察したところ、PL 値が 4900 の比較例 1 と同様に（図 12 参照）、比較例 2 の試料では、反射防止膜 2（パッシベーション膜）が残っていないことを確認した。一方、PL 値が 5522 の実施例 2 の試料の、電極とシリコン基板との界面付近の断面を SEM 観察したところ、実施例 4 と同様に（図 11 参照）、実施例 2 の試料では、電極とシリコン基板との間に、反射防止膜 2（パッシベーション膜）が残っていたことを確認した。したがって、実施例 1～14 及び比較例 1～4 の評価に用いたフォトルミネッセンスイメージング法（PL 法）による評価結果から、PL 値が 5000 以上である場合、好ましくは PL 値が 5500 以上である場合には、電極とシリコン基板との間に、反射防止膜 2（パッシベーション膜）が残り、高い性能（特に、高い V_{oc} ）の太陽電池を得ることを期待できることが明らかになった。

[0164] なお、レーザー処理プロセス前後において、PL 値は大きく変化しないことを確認した。レーザー処理プロセスによる処理は、局所的に微小な電氣的導通部分を形成するための処理であり、反射防止膜 2（パッシベーション膜）の大部分には影響を与えないためであると考えられる。

[0165] <レーザー処理プロセス前の接触抵抗の測定>

PL 法による測定のための試料と同様に、n 型結晶系シリコン基板（基板

厚み $200\mu\text{m}$)の一方の表面に、 p 型不純物拡散層を形成し、更に、 p 型不純物拡散層の上に、膜厚約 60nm の窒化ケイ素膜(パッシベーション膜である反射防止膜2)を形成して、接触抵抗の測定用の基板を得た。

[0166] 実施例及び比較例の単結晶シリコン太陽電池の、 p 型拡散層を形成した基板の表面(光入射側表面)の電極形成用の導電性ペーストは、表1~3に示すものを用いた。

[0167] 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 $20\mu\text{m}$ になるように、 1.5mm 幅の光入射側バスバー電極20aと、 $60\mu\text{m}$ 幅の光入射側フィンガー電極20bからなるパターンで印刷し、その後、 150°C で約1分間乾燥した。

[0168] 裏面電極15(n 型拡散層を形成した表面の電極)として、市販のAgペーストをスクリーン印刷法によって印刷した。なお、裏面電極15の電極パターンは、光入射側電極20と同様の電極パターン形状である。その後、 150°C 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 $20\mu\text{m}$ であった。その後、Despatch Industries, Inc.製のベルト炉(焼成炉)CDF7210を用いて、ピーク温度 720°C 、焼成炉のインーアウト時間を50秒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。

[0169] このようにして得られた太陽電池セルを、図7に示すように、 $15\text{mm}\times 15\text{mm}$ の正方形に切断して、接触抵抗測定用試料を得た。図7に示すように、この切断した太陽電池セル(接触抵抗測定用試料)の光入射側表面には、幅 $60\mu\text{m}$ 、長さ 15.0mm の光入射側フィンガー電極20bが、 1.5mm の間隔で配置される。この光入射側フィンガー電極20bを、接触抵抗測定用パターンとして用いた。実施例及び比較例の接触抵抗測定用パターンの、レーザー処理プロセス前の接触抵抗をGP Solar社製GP 4 TEST Proを用い、TLM法(Transfer length Method)により求めた。

[0170] 接触抵抗測定用試料として、同じ条件のものを3個作製し、測定値は3個の平均値として求めた。

[0171] <レーザー処理プロセス後の接触抵抗の測定>

上述のレーザー処理プロセス前の接触抵抗の測定と同様に、単結晶シリコン太陽電池を作製し、この太陽電池セルの光入射側表面に対してレーザー処理プロセスを行った。すなわち、太陽電池セルのp型不純物拡散層4と、n型結晶系シリコン基板1との間で順方向とは逆向きの電流が流れるように、裏面電極15にマイナス、光入射側表面に形成された図2に示すパターンの光入射側電極20の各々にプラスの電圧を印加しながら、レーザー光を太陽電池の光入射側表面に照射した。レーザー処理プロセスの際の印加電圧は20Vであり、照射したレーザー光強度は100W/cm²であり、電圧の印加及びレーザー光の照射時間は、2秒間とした。

[0172] このようにして得られた太陽電池セルを、図7に示すように、15mm×15mmの正方形に切断し、レーザー処理プロセス前の接触抵抗測定と同じ方法で、レーザー処理プロセス後の接触抵抗を求めた。

[0173] まず、レーザー処理プロセス前の接触抵抗の値は、450mΩ・cm²以下である場合には、レーザー処理プロセス処理することで太陽電池の電極として使用可能である。同じく、接触抵抗が300Ω・cm²以下である場合には、レーザー処理プロセス処理することで、太陽電池の電極としてより好ましく使用することができる。

[0174] 次に、レーザー処理プロセス後の接触抵抗の値は、20mΩ・cm²以下であることにより、太陽電池の電極20として好ましく用いることができる。同じく、接触抵抗が9mΩ・cm²以下であることが、太陽電池の電極としてより好ましく使用することができる。

[0175] 表1～3から明らかなように、本実施形態の実施例1～14の導電性ペースト（導電性組成物）を用いて得られた試料のレーザー処理プロセス前の接触抵抗は、440mΩ・cm²（実施例1）以下だった。これに対して、比較例3の接触抵抗は640mΩ・cm²であり、比較例4の接触抵抗は804mΩ・cm²という高い値だった。また、本実施形態の実施例1～14の導電性ペースト（導電性組成物）を用いて得られた試料のレーザー処理プロセス後

の接触抵抗は、 $18 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ （実施例1）以下だった。これに対して、比較例3の接触抵抗は $21 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ であり、比較例4の接触抵抗は $32 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ という高い値だった。したがって、比較例3及び4では、本実施形態の実施例と比べて、接触抵抗が高いため、太陽電池の性能が低下してしまうといえる。すなわち、比較例3及び4の場合には、太陽電池の電極として好ましく用いることができないといえる。

[0176] [比抵抗の測定]

実施例及び比較例の導電性ペーストを焼成して得られた比抵抗測定用の導電膜パターンの比抵抗を測定した。

[0177] 実施例及び比較例の比抵抗は、以下の手順で測定した。すなわち、幅15 mm、長さ15 mm、厚さ $180 \mu\text{m}$ のシリコン基板を準備した。この基板上に、325メッシュのステンレス製スクリーンを用いて、図6に示すような導電性ペーストからなるパターンを印刷した。

[0178] 次に、基板上に塗布した実施例及び比較例のパターンを表面に印刷したシリコン基板を、Despatch Industries, Inc.製のベルト炉（焼成炉）CDF 7210を用いて、ピーク温度 720°C 、焼成炉のインーアウト時間を50秒で両面同時焼成した。以上のようにして、比抵抗測定用の試料を作製した。

[0179] 実施例及び比較例の導電性ペーストを焼成して得られた、比抵抗測定用の試料の導電膜パターンの比抵抗を測定した。まず、東陽テクニカ社製マルチメーター2001型を用いて、4端子法で抵抗値を測定した。導電膜パターンの断面積は、レーザーテック社製コンフォーカル顕微鏡OPTELICS H1200及び表面粗さ形状測定機1500SD2を用いて行った。1.6 mmの範囲を50カ所測定し、平均値を求めた。断面積と測定した抵抗値を用いて比抵抗を算出した。

[0180] なお、比抵抗測定用の試料として、同じ条件のものを4個作製し、測定値は4個の平均値として求めた。測定結果を表1～3に示す。

[0181] 表1～3から明らかなように、本実施形態の実施例1～14及び比較例1～4の導電性ペースト（導電性組成物）を用いて得られた導電膜の比抵抗は

、 $8\mu\Omega\cdot\text{cm}$ （実施例11及び18）以下だった。一般的に、 $15\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の比抵抗であれば、電極として好適に使用できるといえる。したがって、本実施形態の導電性ペーストを用いることにより、好ましい比抵抗の電極を得ることができるといえる。

[0182] なお、上述のように、比較例1及び2の導電性ペーストを用いた場合には、PL値が低いという問題がある。また、比較例3及び4の導電性ペーストを用いた場合には、電極と、不純物拡散層との間の接触抵抗が高いという問題がある。したがって、比較例1～4の導電性ペーストを用いた場合には、高性能の太陽電池を製造することができないことは明らかである。

[0183] これに対して、本実施形態の導電性ペーストを用いて形成した電極の場合には、PL値が十分高く、接触抵抗が低く、比抵抗も低い。したがって、本実施形態の導電性ペーストを用いることにより、高い性能の結晶系シリコン太陽電池を得ることができるといえる。

[0184] 上述のように、本実施形態の導電性ペーストを用いて形成した電極の場合には、レーザー処理プロセスを行うことにより、接触抵抗が低くなることを確認した。接触抵抗が低い場合には、曲線因子（FF）が増加する。また、上述のPL法による評価の結果から、本実施形態の導電性ペーストを用いた場合には、電極20と不純物拡散層4との間の反射防止膜2（パッシベーション膜）の残存率が高いので、キャリアの再結合が低く抑えられる。そのため、本実施形態の導電性ペーストを用いた場合には、開放電圧（ V_{oc} ）の低下の恐れは低いといえる。以上のことから、本実施形態の導電性ペーストを用いて電極を形成した場合には、開放電圧（ V_{oc} ）を低下させることなく、曲線因子（FF）を向上させることができるという特性を有する太陽電池を得ることができるといえる。

[0185] 図13に、実施例5と同じ条件で作製した太陽電池の、レーザー処理プロセス後の断面を高倍率の走査型電子顕微鏡（SEM）によって観察したSEM写真（倍率：2万倍）を示す。図13に示すように、実施例5と同じ条件で作製した太陽電池の光入射側表面電極と接する不純物拡散層4（シリコン

エミッタ層)に、局所的に微小な電氣的導通部分(局所導通部)である Ag Si 合金 30 (局所導通部)が形成されることが理解できる。本実施形態の太陽電池では、電極(光入射側表面電極 20)を形成するために、本実施形態の導電性ペーストを用いたので、不純物拡散層 4 に局所導通部を形成することができたといえる。そのため、本実施形態の導電性ペーストを用いて電極(光入射側表面電極 20)を形成することにより、電極と、太陽電池の不純物拡散層 4 との間に、低い接触抵抗を得ることができたといえる。

[0186] [表1]

(含有量は重量部)		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	実施例 1	実施例 2
(A)導電性粒子	導電性粒子 A1	100	100	100	100	100	100
	導電性粒子 A2						
(C)ガラスフリット	(C)種類	B	C	D	E	A	A
	(C)含有量 G	5.0	2.0	1.0	0.5	0.5	2.0
(D)Al 粒子	Al 粒子 D1	2.0	2.0	2.0	2.0	1.0	1.0
	Al 粒子 D2						
塩基度 $B_{GF} \times (C)$ 含有量 G		1.50	1.60	0.20	0.19	0.34	1.36
PbO 含有量 $C_{PbO}(\text{mol}\%) \times (C)$ 含有量 G		140	144	18	16	26	102
PL 値		4900	4800	32000	28200	17600	5522
レーザー処理プロセス前の接触抵抗($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)		120	12	640	804	440	78
比抵抗($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)		6	6	6	8	7	6
レーザー処理プロセス後の接触抵抗($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)		3	2	21	32	18	3

[0187] [表2]

(含有量は重量部)		実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
(A)導電性粒子	導電性粒子 A1	100	100	100	100	100	100
	導電性粒子 A2						
(C)ガラスフリット	(C)種類	A	A	A	A	A	F
	(C)含有量 G	2.0	1.0	1.0	1.0	0.5	1.0
(D)Al 粒子	Al 粒子 D1	2.0	1.0	—	2.0	2.0	2.0
	Al 粒子 D2						
塩基度 $B_{GF} \times (C)$ 含有量 G		1.36	0.68	0.68	0.68	0.34	0.61
PbO 含有量 $C_{PbO}(\text{mol}\%) \times (C)$ 含有量 G		102	51	51	51	26	52
PL 値		6500	9868	8600	11480	20090	9315
レーザー処理プロセス前の接触抵抗($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)		16	289	374	35	140	293
比抵抗($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)		7	6	5	7	8	7
レーザー処理プロセス後の接触抵抗($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)		2	6	14	2	3	6

[0188] [表3]

(含有量は重量部)		実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
(A)導電性粒子	導電性粒子 A1	100	100	100	100		100
	導電性粒子 A2					100	
(C)ガラスフリット	(C)種類	G	E	E	E	A	A
	(C)含有量 G	1.0	1.0	2.0	3.0	1.0	1.0
(D)Al 粒子	Al 粒子 D1	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
	Al 粒子 D2						2.0
塩基度 $B_{GF} \times (C)$ 含有量 G		0.68	0.38	0.76	1.14	0.68	0.68
PbO 含有量 C_{PbO} (mol%) $\times (C)$ 含有量 G		54	32	64	96	51	51
PL 値		10370	27140	20300	11070	10700	10420
レーザー処理プロセス前の接触抵抗($m\Omega \cdot cm^2$)		58	425	326	174	50	90
比抵抗($\mu\Omega \cdot cm$)		7	7	7	7	7	8
レーザー処理プロセス後の接触抵抗($m\Omega \cdot cm^2$)		3	17	12	4	2	3

[0189] [表4]

	品番	製造会社	形状	平均粒子径 D:50(μm)	TAP 密度 (g/cm^3)	BET 比表面積 (m^2/g)
銀粒子 A1	AG-SNA-190	DOWA エレクトロニクス	球状	2	5	0.4
銀粒子 A2	AG-SNA-188	DOWA エレクトロニクス	球状	1	5	1

[0190] [表5]

(C)ガラスフリットの種類	ガラスフリット A	ガラスフリット B	ガラスフリット C	ガラスフリット D	ガラスフリット E	ガラスフリット F	ガラスフリット G
PbO (mol%)	51.0	28.0	72.0	18.0	32.0	52.0	54.0
SiO ₂ (mol%)	31.0	62.0	18.0	72.0	58.0	37.0	28.0
Al ₂ O ₃ (mol%)	4.0				0.5	4.0	4.0
B ₂ O ₃ (mol%)	4.0	10.0	10.0	10.0	9.5	4.0	4.0
ZnO (mol%)	10.0						10.0
V ₂ O ₅ (mol%)						1.0	
WO ₃ (mol%)						1.0	
Nb ₂ O ₃ (mol%)						1.0	
合計(mol%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
塩基度 B_{GF}	0.68	0.30	0.80	0.20	0.38	0.61	0.68
ガラス転移点 ($^{\circ}C$)	356	462	320	542	449	405	394

[0191]

[表6]

	品番	製造会社	形状	平均粒子径 D:50(μm)
Al 粒子 D1	TFH-A02P	東洋アルミニウム	球状	2
Al 粒子 D2	TFH-A05P	東洋アルミニウム	球状	5

符号の説明

- [0192]
- 1 結晶系シリコン基板
 - 2 反射防止膜（パッシベーション膜）
 - 4 不純物拡散層
 - 1 4 裏面パッシベーション膜
 - 1 5 裏面電極
 - 1 5 a 裏面 T A B 電極（裏面バスバー電極）
 - 1 5 b 裏面電極（裏面全面電極）
 - 1 5 c 裏面フィンガー電極
 - 1 6 第 2 の不純物拡散層
 - 2 0 光入射側表面電極（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
 - 2 2 電極パターン
 - 3 0 A g S i 合金（局所導通部）

請求の範囲

- [請求項1] 太陽電池の電極形成用の導電性ペーストであって、
- (A) 導電性粒子と、
 - (B) 有機ビヒクルと、
 - (C) ガラスフリットを含み、
- 前記 (C) ガラスフリットの塩基度 B_{GF} と、前記導電性ペースト中の前記 (A) 導電性粒子の含有量を 100 重量部としたときの前記導電性ペースト中の重量部を単位とした前記 (C) ガラスフリットの含有量 G との積 $B_{GF} \cdot G$ が、0.25～1.45 の範囲である、導電性ペースト。
- [請求項2] 前記 (A) 導電性粒子が、銀粒子を含む、請求項 1 に記載の導電性ペースト。
- [請求項3] (B) 有機ビヒクルが、エチルセルロース、ロジンエステル、アクリル及び有機溶剤から選択される少なくとも 1 つを含む、請求項 1 又は 2 に記載の導電性ペースト。
- [請求項4] 前記 (C) ガラスフリット中の mol % を単位とした PbO の含有量 C_{PbO} と、前記 (C) ガラスフリットの前記含有量 G との積 $C_{PbO} \cdot G$ が、20～139 の範囲である、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の導電性ペースト。
- [請求項5] 前記 (C) ガラスフリットの前記含有量 G が 0.3～4.0 重量部である、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の導電性ペースト。
- [請求項6] 前記 (C) ガラスフリットの前記含有量 G が 0.5～1.5 重量部である、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の導電性ペースト。
- [請求項7] 前記 (C) ガラスフリットのガラス転移点が 300～600℃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] 前記 (C) ガラスフリットが、 ZnO 、 V_2O_5 、 WO_3 及び Nb_2O_3 から選択される少なくとも 1 つを含む、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] 導電性ペーストが（D）アルミニウム粒子を更に含む、請求項1～8のいずれか1項に記載の導電性ペースト。
- [請求項10] 前記導電性ペースト中の前記（A）導電性粒子の含有量を100重量部としたときの前記導電性ペースト中の前記（D）アルミニウム粒子の含有量が、0.1～2.0重量部である、請求項9に記載の導電性ペースト。
- [請求項11] 太陽電池の電極形成用の導電性ペーストであって、
太陽電池が、
第1の導電型の半導体基板と、
前記第1の導電型の半導体基板の一方の表面に配置された第2の導電型の半導体層と、
前記第1の導電型の半導体基板の他方の表面に対して電氣的に接続するように配置された裏面電極と、
前記第2の導電型の半導体層の表面に接して配置されたパッシベーション膜と、
前記パッシベーション膜の表面の少なくとも一部に配置される光入射側表面電極と
を含み、
前記光入射側表面電極が、前記第2の導電型の半導体層と、前記第1の導電型の半導体基板との間で順方向とは逆向きへ電流が流れるように、前記裏面電極と、前記光入射側表面電極との間に電圧を印加しながら、点光源からの光を前記太陽電池の光入射側表面に照射する処理をした前記光入射側表面電極であり、
前期導電性ペーストが、前記光入射側表面電極を形成するための導電性ペーストである、請求項1～10のいずれか1項に記載の導電性ペースト。
- [請求項12] 第1の導電型の半導体基板と、
前記第1の導電型の半導体基板の一方の表面に配置された第2の導

電型の半導体層と、

前記第 1 の導電型の半導体基板の他方の表面に対して電氣的に接続するように配置された裏面電極と、

前記第 2 の導電型の半導体層の表面に接して配置されたパッシベーション膜と、

前記パッシベーション膜の表面の少なくとも一部に配置された光入射側表面電極と

を含む太陽電池であって、

前記光入射側表面電極が、前記第 2 の導電型の半導体層と、前記第 1 の導電型の半導体基板との間で順方向とは逆向きの電流が流れるように、前記裏面電極と、前記光入射側表面電極との間に電圧を印加しながら、点光源からの光を前記太陽電池の光入射側表面に照射する処理をした前記光入射側表面電極であり、

前記光入射側表面電極が、請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の導電性ペーストの焼成体である、太陽電池。

[請求項13]

第 1 の導電型の結晶系シリコン基板と、

前記第 1 の導電型の結晶系シリコン基板の一方の表面に配置された第 2 の導電型のシリコンエミッタ層と、

前記第 1 の導電型の結晶系シリコン基板の他方の表面に対して電氣的に接続するように配置された裏面電極と、

前記第 2 の導電型のシリコンエミッタ層の表面に接して配置されたパッシベーション膜と、

前記パッシベーション膜の表面の少なくとも一部に配置された銀を含む光入射側表面電極と

を含む太陽電池であって、

前記第 2 の導電型のシリコンエミッタ層が、パッシベーション膜を介さずに前記光入射側表面電極と直接、接する局所導通部を有し、

局所導通部が、銀及びシリコンの合金を含み、

前記光入射側表面電極が、請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の導電性ペーストの焼成体である、太陽電池。

[請求項14]

太陽電池の製造方法であって、

第 1 の導電型の半導体基板を用意することと、

前記第 1 の導電型の半導体基板の一方の表面に第 2 の導電型の半導体層を形成することと、

前記第 1 の導電型の半導体基板の他方の表面に対して電氣的に接続するように裏面電極を形成することと、

前記第 2 の導電型の半導体層の表面に接するようにパッシベーション膜を形成することと、

前記パッシベーション膜の表面の少なくとも一部に光入射側表面電極を形成することと、

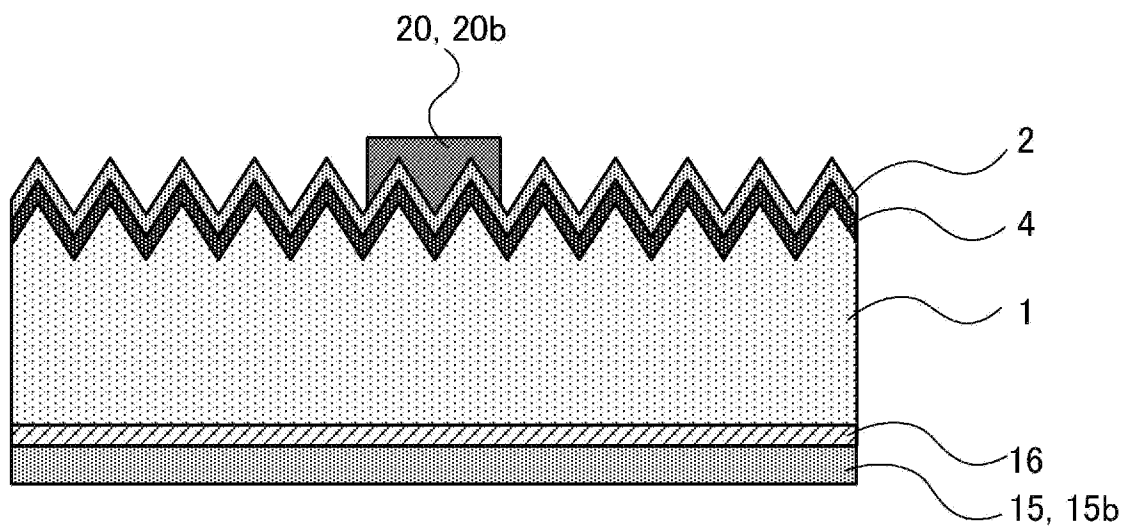
前記第 2 の導電型の半導体層と、前記第 1 の導電型の半導体基板との間で順方向とは逆向きの電流が流れるように、前記裏面電極と、前記光入射側表面電極との間に電圧を印加しながら、点光源からの光を前記太陽電池の光入射側表面に照射することと、を含み、

前記光入射側表面電極が、請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の導電性ペーストの焼成体である、太陽電池の製造方法。

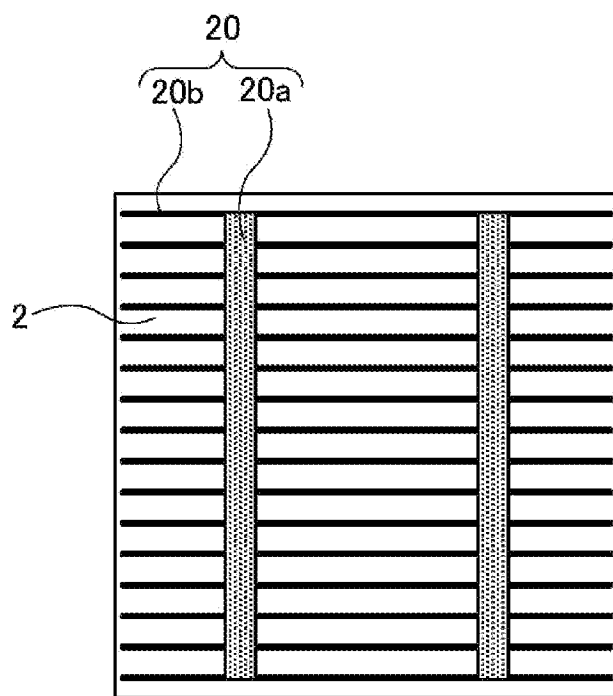
[請求項15]

太陽電池の電極を形成するための請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の導電性ペーストの使用。

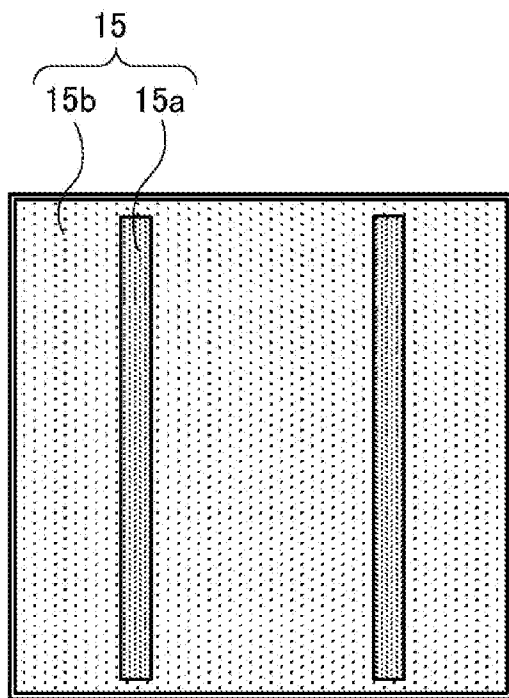
[図1]



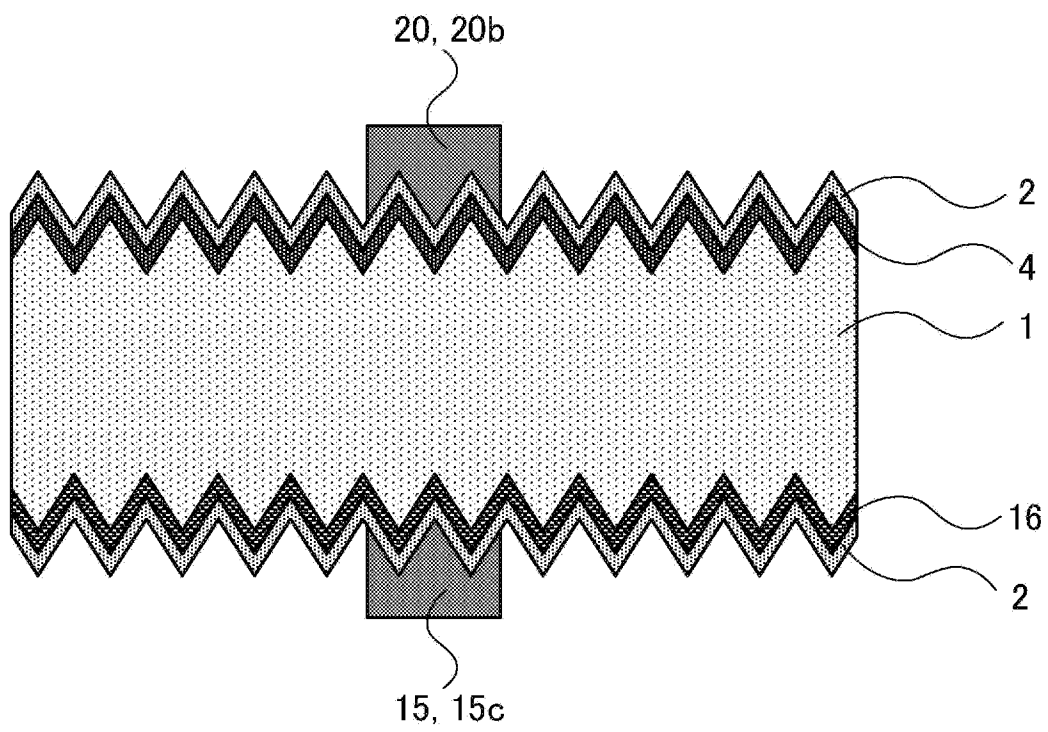
[図2]



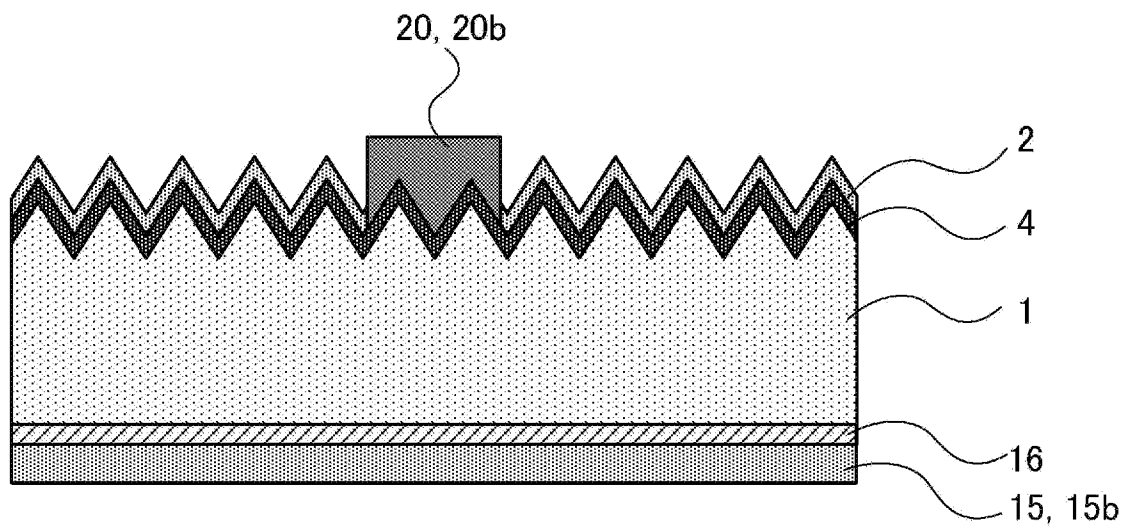
[図3]



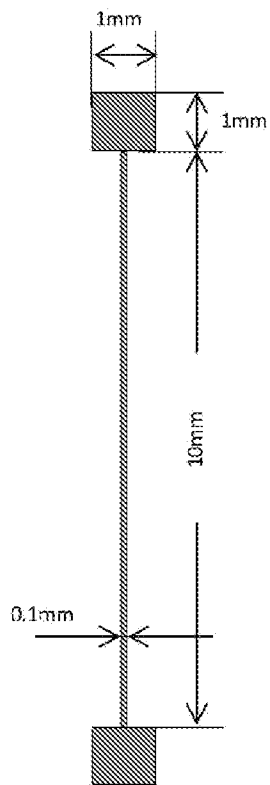
[図4]



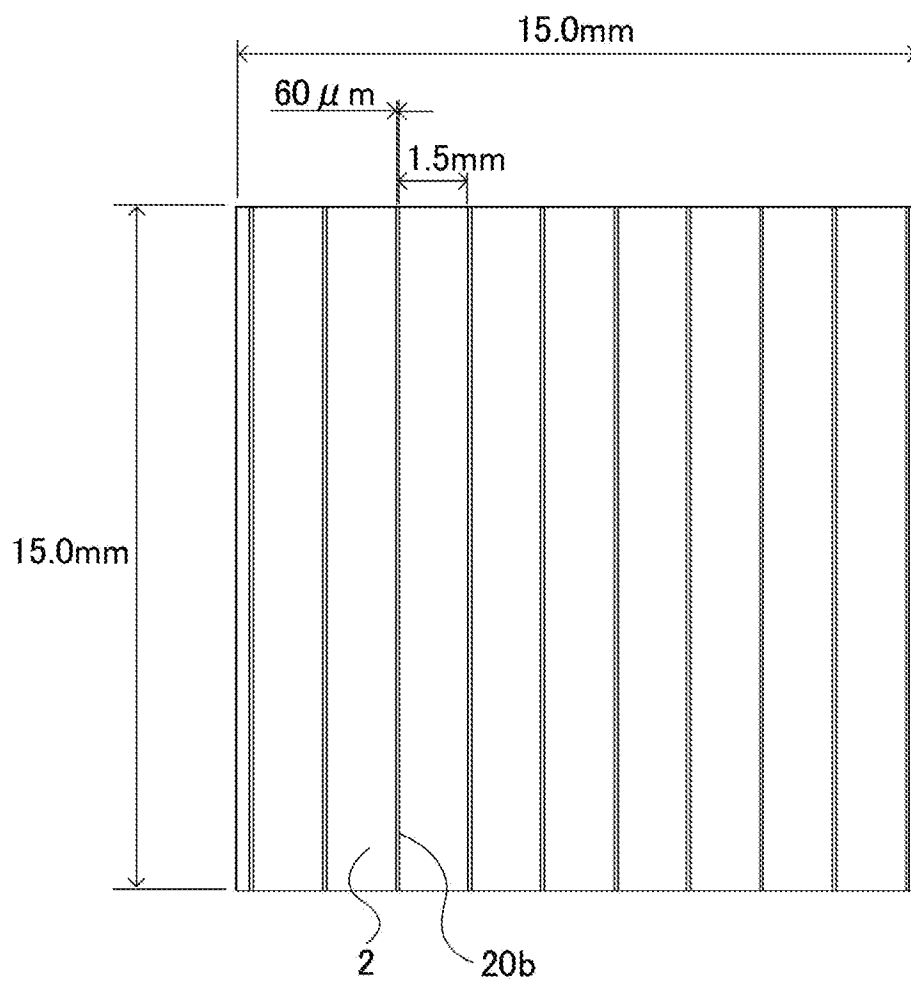
[図5]



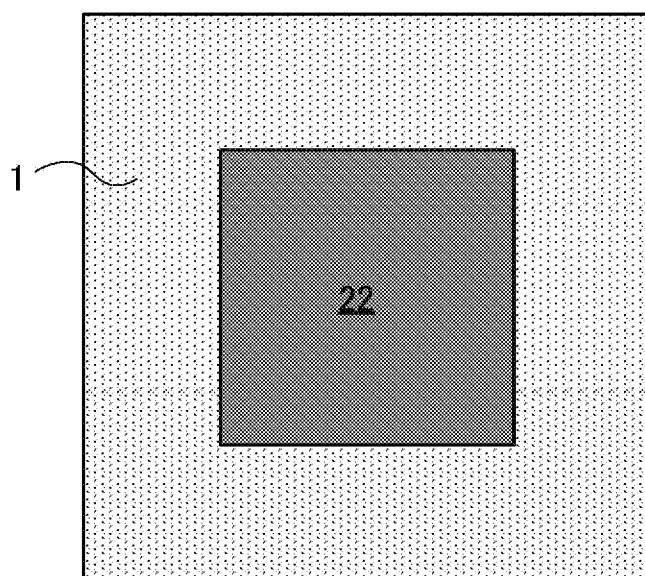
[図6]



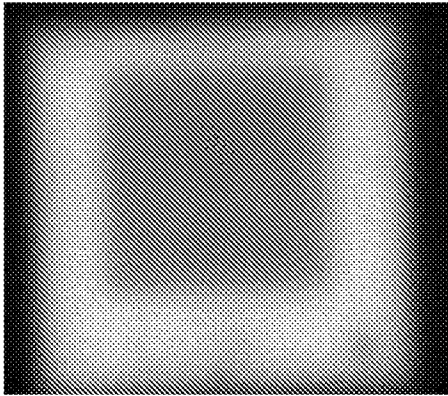
[図7]



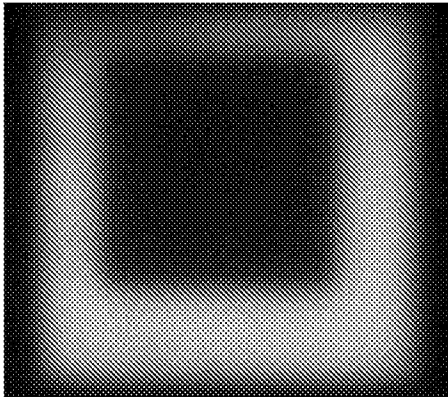
[図8]



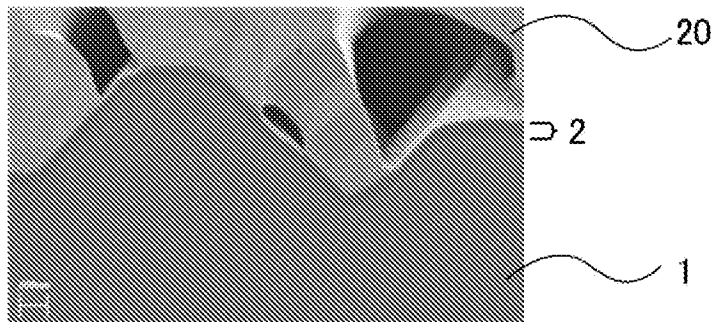
[図9]



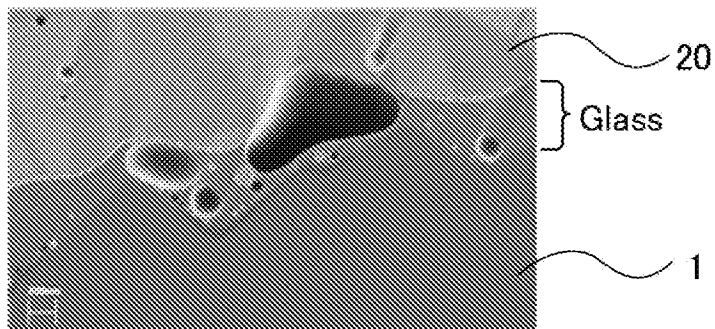
[図10]



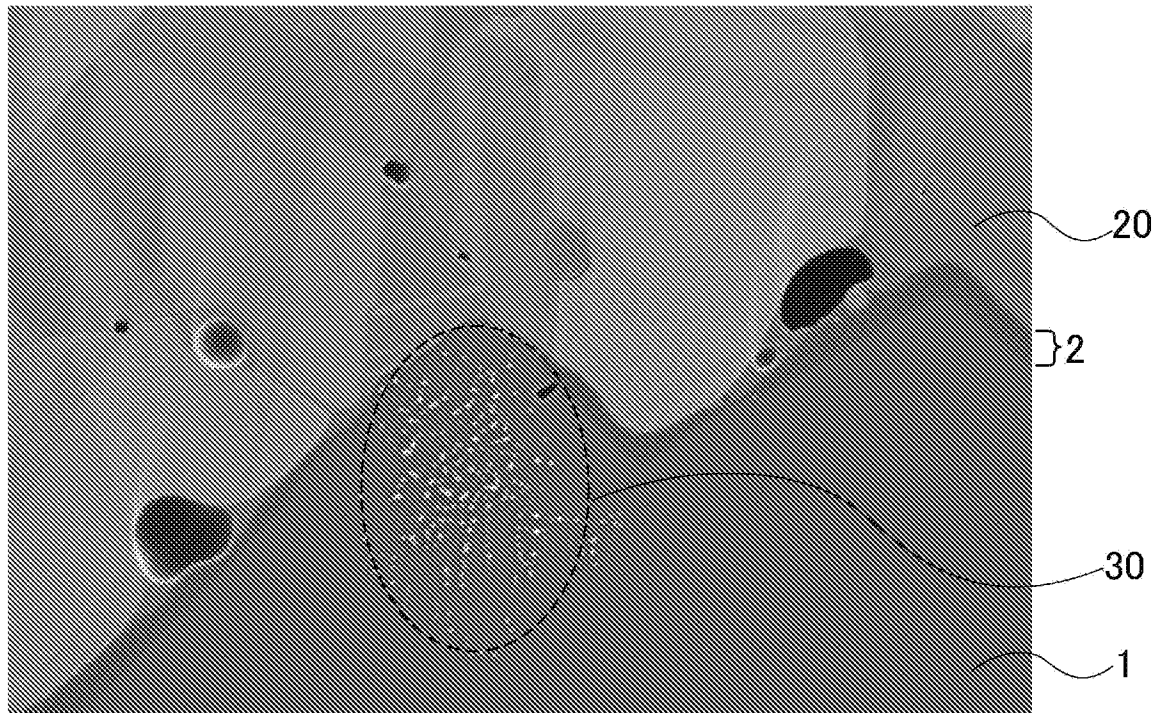
[図11]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/012085

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01L 31/0224**(2006.01)i; **H01B 1/22**(2006.01)i; **H01L 31/068**(2012.01)i; **H01L 31/18**(2006.01)i

FI: H01L31/04 264; H01B1/22 A; H01L31/04 400; H01L31/06 300

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)

H01L31/00-31/078; H01L31/18-31/20

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023

Registered utility model specifications of Japan 1996-2023

Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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	JP 2014-150015 A (NAMICS CO.) 21 August 2014 (2014-08-21) paragraphs [0013], [0060], [0066], [0071], [0079], [0080], [0083], [0086], [0090], [0092]-[0094], [0113], fig. 1	1-15
Y	JP 2009-231826 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 08 October 2009 (2009-10-08) paragraphs [0006], [0025], [0027], [0030], [0036], fig. 1	1-15
Y	JP 2017-162636 A (NAMICS CO.) 14 September 2017 (2017-09-14) paragraphs [0040], [0041], [0046], [0124], fig. 3	9-15
Y	JP 2019-525471 A (AIC HOERMANN GMBH & CO. KG) 05 September 2019 (2019-09-05) paragraphs [0030], [0032], fig. 5	11-15
A	JP 2011-129884 A (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 30 June 2011 (2011-06-30) entire text, all drawings	1-15
A	JP 2007-273256 A (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 18 October 2007 (2007-10-18) entire text, all drawings	1-15



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

12 May 2023

Date of mailing of the international search report

06 June 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/012085

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/046903 A1 (NORITAKE CO., LTD.) 04 April 2013 (2013-04-04) entire text, all drawings	1-15
A	JP 2009-231827 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 08 October 2009 (2009-10-08) entire text, all drawings	1-15
A	US 2016/0284892 A1 (LG ELECTRONICS INC.) 29 September 2016 (2016-09-29) entire text, all drawings	1-15
A	MORINAGA, Kenji et al. Compositional Dependence of Absorption Spectra of Ti ³⁺ in Silicate, Borate, and Phosphate Glasses. Journal of the American Ceramic Society, 1994, vol. 77, no. 12, pp. 3113-3118, DOI: 10.1111/j.1151-2916.1994.tb04557.x particularly, table 3	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/012085

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2014-150015	A	21 August 2014	(Family: none)	
JP	2009-231826	A	08 October 2009	(Family: none)	
JP	2017-162636	A	14 September 2017	US 2019/0044005 A1 paragraphs [0052], [0053], [0058], table 1, fig. 3 CN 108701504 A KR 10-2018-0116424 A	
JP	2019-525471	A	05 September 2019	US 2021/0288208 A1 paragraphs [0032]-[0034], fig. 5 CN 109673171 A KR 10-2019-0035850 A	
JP	2011-129884	A	30 June 2011	(Family: none)	
JP	2007-273256	A	18 October 2007	(Family: none)	
WO	2013/046903	A1	04 April 2013	US 2014/0239238 A1 entire text, all drawings CN 103827052 A KR 10-2014-0090607 A	
JP	2009-231827	A	08 October 2009	(Family: none)	
US	2016/0284892	A1	29 September 2016	KR 10-2015-0054352 A CN 104637567 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01L 31/0224(2006.01)i; H01B 1/22(2006.01)i; H01L 31/068(2012.01)i; H01L 31/18(2006.01)i FI: H01L31/04 264; H01B1/22 A; H01L31/04 400; H01L31/06 300										
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）） H01L31/00-31/078; H01L31/18-31/20										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2023年	日本国実用新案登録公報	1996-2023年	日本国登録実用新案公報	1994-2023年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2023年									
日本国実用新案登録公報	1996-2023年									
日本国登録実用新案公報	1994-2023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								
Y	JP 2014-150015 A（ナミックス株式会社）21.08.2014（2014-08-21） [0013]、[0060]、[0066]、[0071]、[0079]－ [0080]、[0083]、[0086]、[0090]、[0092]－ [0094]、[0113] 及び図1	1-15								
Y	JP 2009-231826 A（三菱マテリアル株式会社）08.10.2009（2009-10-08） 段落 [0006]、[0025]、[0027]、[0030]、[0036] 及び図1	1-15								
Y	JP 2017-162636 A（ナミックス株式会社）14.09.2017（2017-09-14） 段落 [0040]－[0041]、[0046]、[0124] 及び図3	9-15								
Y	JP 2019-525471 A（アーイーツェー ヘルマン ゲーエムペーハー ウント コンパニー カーゲー）05.09.2019（2019-09-05） 段落 [0030]－[0032] 及び図5	11-15								
A	JP 2011-129884 A（株式会社村田製作所）30.06.2011（2011-06-30） 全文、全図	1-15								
A	JP 2007-273256 A（株式会社村田製作所）18.10.2007（2007-10-18） 全文、全図	1-15								
☒ 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、一般的な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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献										
国際調査を完了した日 12.05.2023		国際調査報告の発送日 06.06.2023								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 桂城 厚 2K 1764 電話番号 03-3581-1101 内線 3255								

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
A	WO 2013/046903 A1 (株式会社ノリタケカンパニーリミテド) 04.04.2013 (2013 - 04 - 04) 全文、全図	1-15
A	JP 2009-231827 A (三菱マテリアル株式会社) 08.10.2009 (2009 - 10 - 08) 全文、全図	1-15
A	US 2016/0284892 A1 (LG ELECTRONICS INC.) 29.09.2016 (2016 - 09 - 29) 全文、全図	1-15
A	MORINAGA, Kenji et al., Compositional Dependence of Absorption Spectra of Ti3+ in Silicate, Borate, and Phosphate Glasses, Journal of the American Ceramic Society, 1994, Vol. 77, No. 12, p.3113-3118, DOI: 10.1111/j.1151-2916.1994.tb04557.x 特に、表 3	1-15

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/012085

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2014-150015	A	21.08.2014	(ファミリーなし)	
JP	2009-231826	A	08.10.2009	(ファミリーなし)	
JP	2017-162636	A	14.09.2017	US 2019/0044005 A1	
				段落 [0052] - [0053]、[0058]、表1及び図3	
				CN 108701504 A	
				KR 10-2018-0116424 A	
JP	2019-525471	A	05.09.2019	US 2021/0288208 A1	
				段落 [0032] - [0034] 及び図5	
				CN 109673171 A	
				KR 10-2019-0035850 A	
JP	2011-129884	A	30.06.2011	(ファミリーなし)	
JP	2007-273256	A	18.10.2007	(ファミリーなし)	
WO	2013/046903	A1	04.04.2013	US 2014/0239238 A1	
				全文、全図	
				CN 103827052 A	
				KR 10-2014-0090607 A	
JP	2009-231827	A	08.10.2009	(ファミリーなし)	
US	2016/0284892	A1	29.09.2016	KR 10-2015-0054352 A	
				CN 104637567 A	