

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-120873

(P2017-120873A)

(43) 公開日 平成29年7月6日(2017.7.6)

| (51) Int.Cl.             | F I                | テーマコード (参考) |
|--------------------------|--------------------|-------------|
| HO 1 L 21/312 (2006.01)  | HO 1 L 21/312 C    | 5 F 0 5 8   |
| HO 1 L 31/0216 (2014.01) | HO 1 L 21/312 N    | 5 F 1 5 1   |
| HO 1 L 31/068 (2012.01)  | HO 1 L 31/04 2 4 0 |             |
|                          | HO 1 L 31/06 3 0 0 |             |

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 22 頁)

|  |                               |
|--|-------------------------------|
| (21) 出願番号 特願2016-88824 (P2016-88824)   | (71) 出願人 000006633<br>京セラ株式会社 |
| (22) 出願日 平成28年4月27日 (2016.4.27)  | 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地            |
| (31) 優先権主張番号 特願2015-254634 (P2015-254634)  | (72) 発明者 石川 信哉                |
| (32) 優先日 平成27年12月25日 (2015.12.25)  | 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地            |
| (33) 優先権主張国 日本国(JP)  | 京セラ株式会社内                      |
| (出願人による申告)平成27年度、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「高性能・高信頼性太陽光発電の発電コスト低減技術開発／先端複合技術型シリコン太陽電池、高性能C I S太陽電池の技術開発／低コスト高效率セル及び高信頼性モジュールの実用化技術開発」委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願 | (72) 発明者 芝原 求己                |
|  | 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地            |
|  | 京セラ株式会社内                      |
|  | (72) 発明者 北山 賢                 |
|  | 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地            |
|  | 京セラ株式会社内                      |
|  | (72) 発明者 太田 大助                |
|  | 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地            |
|  | 京セラ株式会社内                      |

最終頁に続く

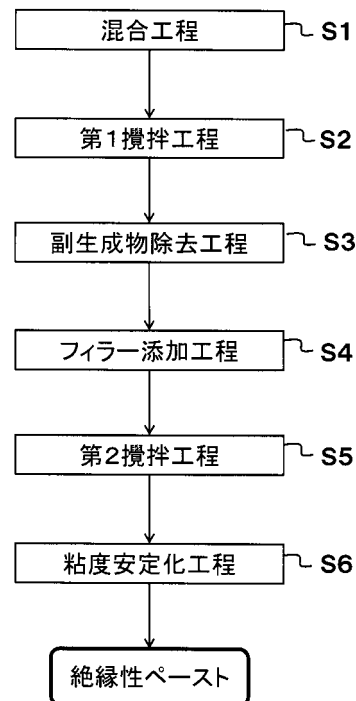
(54) 【発明の名称】 絶縁性ペーストおよびその製造方法並びに太陽電池素子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 塗布が容易にできる絶縁性ペーストおよびその製造方法並びに太陽電池素子の製造方法を提供すること。

【解決手段】 シロキサン樹脂と、有機溶剤と、主鎖中に8以上の炭素原子または8以上のシリコン原子を含む構造を有し、シロキサン樹脂とは異なる材料からなる有機被膜で表面が覆われた多数のフィラーとを含む絶縁性ペーストとする。シロキサン樹脂の前駆体と、水と、触媒と、有機溶剤と、多数の上記フィラーとを混合する混合工程を含む、絶縁性ペーストの製造方法とする。半導体基板の上にパッシベーション層を形成した後に、上記絶縁性ペーストをパッシベーション層の上に塗布し、絶縁性ペーストを焼成して、パッシベーション層の上に保護層を形成する保護層形成工程を有する、太陽電池素子の製造方法とする。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

シロキサン樹脂と、  
有機溶剤と、  
主鎖中に 8 以上の炭素原子または 8 以上のシリコン原子を含む構造を有し、前記シロキサン樹脂とは異なる材料からなる有機被膜で表面が覆われた多数のフィラーとを含む、絶縁性ペースト。

## 【請求項 2】

前記有機被膜は、オクチルシラン、ドデシル基を有する有機化合物およびジメチルポリシロキサンから選択される少なくとも 1 種を含んでいる、請求項 1 に記載の絶縁性ペースト。

## 【請求項 3】

有機バインダが実質的に含まれていない、請求項 1 または請求項 2 のいずれかに記載の絶縁性ペースト。

## 【請求項 4】

S i - O 結合または S i - N 結合を有する、縮合重合していない加水分解性の添加剤をさらに含む、請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の絶縁性ペースト。

## 【請求項 5】

シロキサン樹脂の前駆体と、水と、触媒と、有機溶剤と、主鎖中に 8 以上の炭素原子または 8 以上のシリコン原子を含む構造を有し、前記シロキサン樹脂とは異なる材料からなる有機被膜で表面が覆われた多数のフィラーとを混合する混合工程を含む、絶縁性ペーストの製造方法。

## 【請求項 6】

前記混合工程の後に、加水分解反応で生成された有機成分、水および触媒を揮発させる揮発工程を有する、請求項 5 に記載の絶縁性ペーストの製造方法。

## 【請求項 7】

半導体基板の上にパッシベーション層を形成した後に、請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の絶縁性ペーストを前記パッシベーション層の上に塗布し、前記絶縁性ペーストを焼成して、前記パッシベーション層の上に保護層を形成する保護層形成工程を有する、太陽電池素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、絶縁性ペーストおよびその製造方法並びに太陽電池素子の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

太陽電池素子の保護層は絶縁性ペーストを用いて形成される（例えば、下記の特許文献 1、特許文献 2 を参照）。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0003】

【特許文献 1】国際公開第 2008 / 7649 号

【特許文献 2】国際公開第 2011 / 40255 号

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

現在、上記絶縁性ペーストは、粘度調整がしやすく塗布が容易な材料が望まれている。本発明は、塗布が容易にできる絶縁性ペーストおよびその製造方法並びに太陽電池素子の

10

20

30

40

50

製造方法を提供することを1つの目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記課題を解決するために、本発明の一態様に係る絶縁性ペーストは、シロキサン樹脂と、有機溶剤と、主鎖中に8以上の炭素原子または8以上のシリコン原子を含む構造を有し、シロキサン樹脂とは異なる材料からなる有機被膜で表面が覆われた多数のフィラーとを含む。

【0006】

また、本発明の一態様に係る絶縁性ペーストの製造方法は、Si-O結合またはSi-N結合を有する、縮合重合していない加水分解性の化合物と、水と、触媒と、有機溶剤と、主鎖中に8以上の炭素原子または8以上のシリコン原子を含む構造を有し、シロキサン樹脂とは異なる材料からなる有機被膜で表面が覆われた多数のフィラーとを混合する混合工程を含む。

10

【0007】

さらに、本発明の一態様に係る太陽電池素子の製造方法は、半導体基板の上にパッシベーション層を形成した後に、前記絶縁性ペーストを前記パッシベーション層の上に塗布し、前記絶縁性ペーストを焼成して、前記パッシベーション層の上に保護層を形成する保護層形成工程を有する。

【発明の効果】

【0008】

上記の絶縁性ペーストおよびその製造方法並びに太陽電池素子の製造方法によれば、粘度調整がしやすく塗布が容易な保護層を形成できる。

20

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】図1は、本発明の一実施形態に係る絶縁性ペーストの製造方法を示すフローチャートである。

【図2】図2は、本発明の一実施形態に係る太陽電池素子の第1主面側の外観を示す平面図である。

【図3】図3は、本発明の一実施形態に係る太陽電池素子の第2主面側の外観を示す平面図である。

30

【図4】図4は、図2および図3のIV-IV線における断面図である。

【図5】図5(a)~(f)は、それぞれ本発明の実施形態に係る太陽電池素子の製造方法を示す拡大端面図である。

【図6】図6は、実施例のシロキサン樹脂とは異なる材料からなる有機被膜で表面が覆われたフィラーを模式的に示した図である。

【図7】図7は、比較例のシロキサン樹脂とは異なる材料からなる有機被膜で表面が覆われたフィラーを模式的に示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明に係る絶縁性ペーストおよびその製造方法並びに太陽電池素子の製造方法の実施形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。なお、図面は模式的に示している。また、図4では電極の一部を省略している。

40

【0011】

<絶縁性ペースト>

本実施形態の絶縁性ペーストは、シロキサン樹脂と、有機溶剤と、主鎖中に8以上の炭素原子または8以上のシリコン原子を含む構造を有し、シロキサン樹脂とは異なる材料からなる有機被膜で表面が覆われた多数のフィラーとを有する。

【0012】

シロキサン樹脂はSi-O-Si結合を有するシロキサン化合物である。また、シロキサン樹脂は、例えば、アルコキシシランまたはシラザン等を加水分解して縮合重合した、

50

分子量が1万以下の低分子量の樹脂である。このように、シロキサン樹脂は分子量が1万以下であるので、分子量が5万以上のシリコンオイルとは明確に区別できる。また、シロキサン樹脂は、酸素とアルキル基、および酸素とフェニル基等との結合状態を有する点でもシリコンオイルとは異なる。また、シロキサン樹脂は、Si-O-Si結合に加えて、Si-R結合、Si-OR結合、Si-OH結合等を有していてもよい。なお、上記結合における「R」はメチル基またはエチル基等である。これら結合のうち、特にSi-OR結合またはSi-OH結合を有することによって、反応性が高くなるので強い結合力を有するシロキサン樹脂にすることが期待できる。これにより、絶縁性ペーストを用いて形成された保護層は、保護層が形成される下地（例えば、シリコン基板またはそれとは異なる絶縁層等）または保護層上に形成される金属層等と高い密着性が実現しやすい。シロキサン樹脂は、密着性を向上させるために1個のSi原子に対してSi-O結合が3個または4個有することが望ましい。このため、シロキサン樹脂は、シロキサン樹脂の前駆体として、1つのSi原子に対してSi-OR結合を3個または4個有する材料が用いられる。これにより、シロキサン樹脂の前駆体を加水分解し、縮合重合して得られたシロキサン樹脂は、Si-OR結合またはSi-OH結合の数が増加して強い結合力が期待できる。さらに、保護層と、保護層が形成される下地（例えば、シリコン基板）、またはそれとは異なる絶縁層等からなる下地、または保護層上に形成される金属層等との間で、高い密着性が実現される。また、シロキサン樹脂は、加水分解するSi-N結合を有する官能性化合物を縮合重合した樹脂である場合には、加水分解されていないSi-H結合およびSi-N結合等を有してもよい。

10

20

## 【0013】

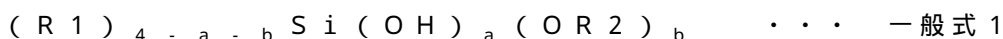
シロキサン樹脂は、絶縁性ペースト（100質量%）中に7～92質量%（より好ましくは40～90質量%）含まれているとよい。シロキサン樹脂が上記範囲内であれば、絶縁性ペーストを塗布・乾燥して形成された保護層は緻密になるので、バリア性の高い膜にすることができる。また、シロキサン樹脂が上記範囲であれば、絶縁性ペーストがゲル化しにくくなり、絶縁性ペーストの粘度が増加しすぎない。

## 【0014】

また、シロキサン樹脂中に、Si-O結合またはSi-N結合を有する、縮合重合していない加水分解性の添加剤がさらに含まれてもよい。このような添加剤は、例えば下記一般式1で表される。

30

## 【0015】



## 【0016】

一般式1中のR1およびR2は、例えば、メチル基(CH<sub>3</sub>)またはエチル基(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)などの官能基を表す。また、一般式1中のaおよびbは0～4のいずれかの整数で表され、a+bは1～4のいずれかの整数で表される。R1およびR2は、同一であっても異なってもよい。

## 【0017】

Si-O結合またはSi-N結合を有する、縮合重合していない加水分解性の添加剤を含有することによって、添加剤を添加しない場合と比較してSi-OR結合またはSi-OH結合の比率が増加する。このため、保護層は、保護層が形成される下地（例えば、シリコン基板またはそれとは異なる絶縁層等）、または保護層上に形成される金属層等と高い密着性が実現されやすい。また、絶縁性ペーストはその保管中でも縮合重合が徐々に生じて増粘してゲル化する。しかし、本実施形態では、上述した添加剤を含有することで、加水分解した添加剤が縮合重合した分子量の大きいシロキサン樹脂と縮合重合反応を発生させることができる。このため、分子量の大きいシロキサン樹脂同士による縮合重合反応が阻害されて絶縁性ペーストがゲル化しにくくなり、絶縁性ペーストの粘度が増加しすぎない。

40

## 【0018】

主鎖中に8以上の炭素原子または8以上のシリコン原子を含む構造を有し、シロキサン

50

樹脂とは異なる材料からなる有機被膜は、例えば、少なくともオクチルシラン ( $C_8H_{17}Si$ )、ドデシル基 ( $-C_{12}H_{25}$ ) または下記一般式 2 で示されるジメチルポリシロキサンの 1 種類からなる。

【0019】

$-(O-Si(CH_3)_2)_c-$  …… 一般式 2

【0020】

ここで、一般式 2 中のメチル基 ( $-CH_3$ ) の一部がフェニル基 ( $-C_6H_5$ ) であるメチルフェニルポリシロキサンまたはメチル基 ( $-CH_3$ ) の一部が水素 ( $H$ ) であるメチルヒドロジェンポリシロキサンであってもよい。また、一般式 2 中の  $c$  は 8 以上の整数で表される。

10

【0021】

ドデシル基を有する有機化合物は、例えばドデシルトリメトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン等が挙げられる。また、ジメチルポリシロキサンは  $Si-O-Si$  結合を有する高分子化合物である。

【0022】

フィラーは、主鎖中に 8 以上の炭素原子または 8 以上のシリコン原子を含む構造を有し、シロキサン樹脂とは異なる材料からなる有機被膜で表面が覆われている。これにより、帯電しているフィラーまたはシロキサン樹脂が反発しにくくなり、フィラー同士が一定の距離を保持して凝集する。そのため、フィラーが等分散されにくくなって、絶縁性ペーストを適度に増粘させることができる。また、フィラーの表面に  $OH$  基が形成されにくくなるため、シロキサン樹脂の  $OH$  基との反応が低減して、フィラーとシロキサン樹脂成分が近接した状態で結合する。これにより、絶縁性ペーストがゲル化しにくくなり、絶縁性ペーストの粘度が増加しすぎないようにし得る。また、上述する効果を奏するには、有機被膜における主鎖中の炭素原子またはシリコン原子の合計数は、例えば 1 万以下であることが好ましい。

20

【0023】

また、フィラーは互いに異なる有機被膜で表面が覆われた複数のフィラーを含んでもよい。互いに異なる有機被膜で表面が覆われた複数のフィラーを用いることによって、絶縁性ペーストの塗布時に表面張力の低下によるものと思われる製版と基板の貼りつきを低減できる。また、印刷時に任意のパターンに絶縁性ペーストを形成しやすくなり、印刷性を向上できる。この場合には、例えば、上記一般式 2 で示されるジメチルポリシロキサンからなる有機被膜で表面が覆われたフィラーと、上記オクチルシランからなる有機被膜で表面が覆われたフィラーとを用いればよい。

30

【0024】

また、フィラーの総質量は、絶縁性ペースト (100 質量%) 中に 3 ~ 30 質量%、より好ましくは 5 ~ 25 質量% 含まれていることが好ましい。上記の範囲内であれば、絶縁性ペーストの粘度をスクリーン印刷法などに適した粘度に調整でき、保護層が緻密になるのでバリア性が向上し得る。

【0025】

また、フィラーの総質量はシロキサン樹脂より少ないことが好ましい。例えば、フィラーの総質量は、シロキサン樹脂 100 質量部に対して 3 ~ 60 質量部、より好ましくは 25 ~ 60 質量部含有させることが好ましい。上記の範囲内であれば、絶縁性ペーストの粘度をスクリーン印刷法などに適した粘度に調整でき、保護層が緻密になるのでバリア性が向上し得る。

40

【0026】

さらに、上記フィラーに加えて、有機被膜で表面が覆われていない第 1 フィラーと、下記の官能基で覆われた第 2 フィラーとの 1 種以上が含まれているとよい。ここで、第 2 フィラーは、フィラーの表面がヒドロキシル基 ( $-OH$ )、カルボキシル基 ( $-COOH$ ) またはアミノ基 ( $-NH_2$ ) 等の親水基を有する官能基で被覆されているとよい。このように少なくとも第 1 フィラーまたは第 2 フィラーをシロキサン樹脂中に含有させてもよい。

50

これにより、絶縁性ペーストの粘度をスクリーン印刷法等に適した範囲（例えば5～400 Pa・秒）に維持することができて、ペースト表面でのフィラーの占有率を高くできる。この場合には、主鎖中に8以上の炭素原子または8以上のシリコン原子を含む構造を有し、有機被膜で表面が覆われているフィラーのみを含有している絶縁性ペーストよりも、低温または短時間で絶縁性ペーストを乾燥させて保護層を形成させることができる。

#### 【0027】

表面に有機被膜が覆われていない第1フィラーと、表面にヒドロキシ基（-OH）、カルボキシ基（-COOH）またはアミノ基（-NH<sub>2</sub>）等の親水基を有する官能基で被覆されている第2フィラーとを追加する場合には、これらの第1および第2フィラーと、主鎖中に8以上の炭素原子または8以上のシリコン原子を含む構造を有し、シロキサン樹脂とは異なる材料からなる有機被膜で表面が覆われている第3フィラーとの質量比は、例えば2：1～1：2が好ましい。上記の範囲内であれば、主鎖中に8以上の炭素原子または8以上のシリコン原子を含む構造を有し、シロキサン樹脂とは異なる材料からなる有機被膜で表面が覆われているフィラーのみを含有する場合よりも低温または短時間で絶縁性ペーストを乾燥し得る。よって、有機被膜で表面が覆われているフィラーのみを含有している場合よりも、低温またはより短時間で絶縁性ペーストを乾燥させることができる。また、フィラーの含有量が多い場合でも絶縁性ペーストをスクリーン印刷法に適した粘度の範囲内に容易に制御することができる。このため、絶縁性ペーストの粘度をスクリーン印刷法等に適した粘度に調整できて、乾燥して得られた保護層が緻密になることでバリア性が向上し得る。

10

20

#### 【0028】

本実施形態の絶縁性ペーストのフィラーは、例えば酸化シリコン、酸化アルミニウム、酸化チタン等からなる無機フィラーが用いられる。特にフィラーが酸化シリコンの場合には、相溶性が改善されるため顕著な効果を奏し得る。また、フィラーの形状は、粒子状、層形状、扁平状、中空構造状または繊維状などの構造を有する。これらの形状のフィラーを用いることによって、フィラーが等分散することによる粘度の低下を低減できる。

#### 【0029】

また、フィラーの平均粒径は例えば1000 nm以下である。なお、この平均粒径は、一次粒子の平均粒径でもよいし、一次粒子が凝集した二次粒子の平均粒径でもよい。

#### 【0030】

有機溶剤は、シロキサン樹脂およびフィラーを分散させる溶剤である。有機溶剤としては、例えば、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチルアルコール、2-（4-メチルシクロヘキサ-3-エニル）プロパン-2-オールまたは2-プロパノールを用いることができる。これらを1種類または複数混合している。

30

#### 【0031】

また、有機溶剤は、絶縁性ペースト中に5～90質量%、より好ましくは5～50質量%含まれていることが好ましい。上記範囲内であれば、絶縁性ペーストの粘度をスクリーン印刷法などに適した粘度に調整できる。

#### 【0032】

また、絶縁性ペーストは、有機バインダを実質的に含有していないことが好ましい。ただし、有機バインダを絶縁性ペースト100質量部に対して0.1質量部未満であれば含有させてもよいと考えられる。絶縁性ペーストに有機バインダが実質的に含有させないことによって、絶縁性ペーストを乾燥する工程において、有機バインダ等の分解による空隙の発生が低減され、保護層が緻密になるのでバリア性が向上し得る。

40

#### 【0033】

また、スクリーン印刷法を用いて、所望のパターンに絶縁性ペーストを塗布・乾燥して保護層を形成するために、絶縁性ペーストの粘度はせん断速度1 sec<sup>-1</sup>において5～400 Pa・sに調整されることが好ましい。上記範囲内の粘度に調整されることで、絶縁性ペーストの滲みを低減し、幅が数十μm程度の開口部を有する形状に絶縁性ペースト

50

を容易に塗布できる。絶縁性ペーストの粘度は、粘度・粘弾性測定装置 (viscosity-viscoelasticity measuring instrument) 等を用いて測定することができる。

【0034】

シロキサン樹脂および有機被膜の分子量は、例えば、ゲル浸透クロマトグラフィー (Gel Permeation Chromatography:GPC) 法、静的光散乱 (Static Light Scattering:SLS) 法、固有粘度 (Intrinsic Viscosity:IV) 法または蒸気圧浸透圧 (Vapor Pressure Osmometer:VPO) 法等によって測定することができる。また、シロキサン樹脂および有機被膜の組成は、例えば、核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance:NMR) 法、赤外線分光 (Infrared Spectroscopy:IR) 法または熱分解ガスクロマトグラフィー (Pyrolysis Gas Chromatography:PGC) 法等によって測定することができる。これらの測定方法によって、有機被膜における主鎖中の炭素原子またはシリコン原子数を測定することができる。また、上記の測定方法では、シロキサン樹脂と、有機被膜で表面が覆われた多数のフィラーとを分離して測定してもよい。シロキサン樹脂を有機被膜で表面が覆われた多数のフィラーは、例えば、有機溶剤で絶縁性ペーストを希釈して遠心分離でフィラーとシロキサン樹脂とを分離することができる。

10

【0035】

< 絶縁性ペーストの製造方法 >

以下に、本実施形態の絶縁性ペーストの製造方法について、図1を用いて説明する。

【0036】

絶縁性ペーストは、シロキサン樹脂の前駆体と、シロキサン樹脂の前駆体を加水分解反応させる水と、触媒と、有機溶剤と、主鎖中に8以上の炭素原子または8以上のシリコン原子を含む構造を有し、シロキサン樹脂とは異なる材料からなる有機被膜で表面が覆われた多数のフィラーとを混合して作製する。

20

【0037】

シロキサン樹脂の前駆体は、例えば Si-O 結合または Si-N 結合を有する加水分解性の化合物等が挙げられる。シロキサン樹脂の前駆体は、加水分解して縮合重合することによりシロキサン樹脂となる。

【0038】

まず、混合工程 (ステップ S1) を行なう。シロキサン樹脂の前駆体と、シロキサン樹脂の前駆体を加水分解反応させる水と、触媒と、有機溶剤とを容器内において混合して混合溶液を作製する。

30

【0039】

シロキサン樹脂の前駆体である Si-O 結合を有する加水分解性の化合物は、少なくとも1種のケイ素含有化合物からなる。ケイ素含有化合物は、下記一般式3で表される少なくとも一種のアルコキシシランを加水分解して縮合重合されたシロキサン樹脂からなる群より選択される。

【0040】

$(R1)_4 - d Si(OR2)_d \quad \dots$  一般式3

【0041】

一般式3中の d は、1~4のいずれかの整数で表される。

40

【0042】

Si-N 結合を有する加水分解性の化合物は、例えば、ポリシラザン -  $(H_2SiNH)_e -$  (eは2以上の整数で表される)、ヘキサメチルジシラザン  $((CH_3)_3SiNH)_3$  等が用いられる。

【0043】

水は、シロキサン樹脂の前駆体を加水分解反応させるために、例えば純水を用いる。

【0044】

有機溶剤は、シロキサン樹脂または後述するフィラーを分散させる溶剤である。有機溶剤としては、例えば、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチルアルコール、2-(4-メチルシクロヘキサ-3-エニル)プロ

50

パン - 2 - オールまたは 2 - プロパノールを用いることができる。これらを 1 種類または複数混合している。

【 0 0 4 5 】

触媒は、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、ホウ酸、リン酸、フッ化水素酸、酢酸等から選択される 1 種以上の無機酸または有機酸を用いることができる。また触媒は、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウム、ピリジン等から選択される 1 種以上の無機塩基または有機塩基を用いることもできる。さらに触媒は、無機酸と有機酸とを組み合わせ用いてもよく、または、無機塩基と有機塩基とを組み合わせ用いることもできる。

【 0 0 4 6 】

また、混合工程で混合する各材料の比率は、これらの材料を混合した総質量に対してシロキサン樹脂の前駆体が 1 0 ~ 9 0 質量%、水が 5 ~ 4 0 質量% (より好ましくは 1 0 ~ 2 0 質量%)、触媒が 1 ~ 1 0 0 0 p p m、有機溶剤が 5 ~ 5 0 質量%である。上記範囲とすることで、シロキサン樹脂の前駆体を加水分解して縮合重合したシロキサン樹脂を、絶縁性ペースト中に適切な質量比で含有させることができる。さらに、絶縁性ペーストがゲル化して絶縁性ペーストの粘度が増加しすぎないようにし得る。

【 0 0 4 7 】

また、混合工程において、シロキサン樹脂の前駆体と水とが反応して、シロキサン樹脂の前駆体の加水分解が始まる。また、加水分解したシロキサン樹脂の前駆体が縮合重合して、シロキサン樹脂が生成され始める。

【 0 0 4 8 】

次に、第 1 攪拌工程 (ステップ S 2 ) を行なう。混合工程で作製した混合溶液を、例えば、ミックスローター、スターラー等の方法で攪拌する。混合溶液を攪拌することによって、さらにシロキサン樹脂の前駆体は加水分解される。また、加水分解したシロキサン樹脂の前駆体が縮合重合し、シロキサン樹脂が生成され続ける。例えば、ミックスローターで攪拌を行なう場合には、回転数が 4 0 0 ~ 6 0 0 r p m、攪拌時間が 3 0 ~ 9 0 分の攪拌条件で行なう。上記攪拌条件で攪拌することによって、シロキサン樹脂の前駆体、水、触媒および有機溶剤を均一に混合できる。

【 0 0 4 9 】

次に、副生成物除去工程 (ステップ S 3 ) を行なう。この工程では、有機溶剤およびシロキサン樹脂の前駆体と水との反応によって発生したアルコール等の有機成分の副生成物、水および触媒を揮発させる。この副生成物を除去することによって、絶縁性ペースト保管時、または連続で塗布する場合には、上記有機成分の揮発に起因した絶縁性ペーストの粘度の変動を低減できる。また、スクリーン印刷法によって絶縁性ペーストを印刷する場合には、スクリーン製版の乳剤が有機成分によって溶解して、スクリーン製版のパターン寸法が変動することを低減できる。また、副生成物除去工程においても、加水分解したシロキサン樹脂の前駆体が縮合重合し、シロキサン樹脂が生成され続ける。また、水および触媒を揮発させることで、シロキサン樹脂の前駆体の縮合重合反応が低減され、混合物の粘度の変動を低減できる。

【 0 0 5 0 】

副生成物除去工程は、例えば、ホットプレートまたは乾燥炉等を用いて、処理温度が室温 ~ 9 0 (より好ましくは 5 0 ~ 9 0 )、処理時間が 1 0 ~ 6 0 0 分の条件で攪拌後の混合溶液を処理する。処理温度が上記温度範囲内であることで、副生成物を除去することができる。また、上記温度範囲内では、副生成物である有機成分をより揮発させやすいため、処理時間を短縮でき、生産性を向上させることができる。

【 0 0 5 1 】

なお、副生成物除去工程において、第 1 攪拌工程で加水分解せずに残存したシロキサン樹脂の前駆体を加水分解させてもよい。

【 0 0 5 2 】

次に、フィラー添加工程 (ステップ S 4 ) を行なう。主鎖中に 8 以上の炭素原子または

10

20

30

40

50

8以上のシリコン原子を含む構造を有し、シロキサン樹脂とは異なる材料からなる有機被膜で表面が覆われた多数のフィラーは、例えば酸化シリコンからなる無機フィラー等を用いる。このように、第1攪拌工程の後にフィラー添加工程を行なうことによって、混合溶液の粘度の調整を容易に行なえる。また、フィラーは、作製後の絶縁性ペースト中に3～30質量%含まれるように添加する。

【0053】

このとき、表面が有機被膜で覆われていない第1フィラーと、表面にヒドロキシル基(-OH)、カルボキシル基(-COOH)またはアミノ基(-NH<sub>2</sub>)等の親水基を有する官能基で被覆されている第2フィラーとの少なくとも一方をさらに含ませてもよい。この場合は、フィラー添加工程(ステップS4)において、第1フィラーおよび第2フィラーの少なくとも一方を、主鎖中に8以上の炭素原子または8以上のシリコン原子を含む構造を有し、シロキサン樹脂とは異なる材料からなる有機被膜で表面が覆われた多数の第3フィラーと同時に添加すればよい。

10

【0054】

次に、第2攪拌工程(ステップS5)を行なう。この攪拌は、フィラーを添加した混合溶液に対して、例えば、自転・公転ミキサー等を用いて行なう。例えば、自転・公転ミキサーで攪拌を行なう場合には、回転数が800～1000rpm、攪拌時間が1～10分の条件で行なう。上記条件で攪拌することによって、混合溶液中にフィラーを均一に分散させ得る。

【0055】

次に、粘度安定化工程(ステップS6)を行なう。攪拌後の混合溶液を、例えば、室温で2～24時間程度保管することによって、混合溶液の粘度が安定する。

20

【0056】

以上の工程によって、絶縁性ペーストを作製することができる。

【0057】

また、第1攪拌工程の後に、フィラー添加工程を行なうようにしているが、混合工程においてフィラーも同時に添加しても構わない。これにより、フィラー添加工程および第2攪拌工程が不要となるため、生産性が向上する。

【0058】

また、副生成物除去工程は行なわなくても構わない。副生成物除去工程を行なわずに作製した絶縁性ペーストは、スプレー法などで塗布することができる。

30

【0059】

<太陽電池素子>

本実施形態に係る太陽電池素子10を図2～4に示す。なお、以下では本発明の絶縁性ペーストをPERC(Passivated Emitter Rear Cell)型の太陽電池素子に適用した実施形態について説明する。

【0060】

太陽電池素子10は、図4に示すように、主に光が入射する受光面である第1主面10aと、この第1主面10aの反対側に位置する一方主面(裏面)である第2主面10bと、側面10cとを有する。また、太陽電池素子10は、半導体基板としてシリコン基板1を備えている。シリコン基板1も第1主面1aと、この第1主面1aの反対側に位置する第2主面1bと、側面1cとを有する。シリコン基板1は、一導電型(例えばp型)半導体領域である第1半導体層2と、第1半導体層2における第1主面1a側に設けられた逆導電型(例えばn型)半導体領域である第2半導体層3とを有する。さらに、太陽電池素子10は、第3半導体層4、反射防止層5、第1電極6、第2電極7、第3電極8、第1パッシベーション層9および保護層11を備えている。

40

【0061】

シリコン基板1は、例えば単結晶シリコンまたは多結晶シリコン基板である。シリコン基板1は、第1半導体層2と、この第1半導体層2の第1主面1a側に設けられた第2半導体層3とを備えている。なお、半導体基板は、上述したような第1半導体層2および第

50

2 半導体層 3 を有する半導体基板であれば、シリコン以外の材料を用いてもよい。

【0062】

以下、第 1 半導体層 2 として p 型半導体を用いる例について説明する。この場合には、例えば、シリコン基板 1 として p 型シリコン基板を用いる。シリコン基板 1 は、多結晶または単結晶の基板を用い、例えば厚さが  $250\ \mu\text{m}$  以下の基板、さらには  $150\ \mu\text{m}$  以下の薄い基板を用いることができる。シリコン基板 1 の形状は、特に限定されないが、平面視で略四角形状であれば、太陽電池素子 10 から太陽電池モジュールを製造する際に、素子間の隙間を小さくすることができる。多結晶シリコン基板 1 からなる第 1 半導体層 2 を p 型にする場合には、ドーパント元素として、ボロン、ガリウム等の不純物を含有させる。

10

【0063】

第 2 半導体層 3 は第 1 半導体層 2 に積層されている。第 2 半導体層 3 は、第 1 半導体層 2 に対して逆の導電型（本実施形態の場合は n 型）を有し、第 1 半導体層 2 における第 1 主面 1 a 側に設けられている。これにより、シリコン基板 1 は、第 1 半導体層 2 と第 2 半導体層 3 との界面に p n 接合部を有している。第 2 半導体層 3 は、例えば、シリコン基板 1 の第 1 主面 1 a 側にドーパントとしてリン等の不純物を拡散させることによって形成できる。

【0064】

図 4 に示すように、シリコン基板 1 の第 1 主面 1 a 側に、照射された光の反射率を低減するための微細な凹凸構造（テクスチャ）を設けてもよい。テクスチャの凸部の高さは  $0.1 \sim 10\ \mu\text{m}$  程度であり、隣り合う凸部の頂間の長さは  $0.1 \sim 20\ \mu\text{m}$  程度である。テクスチャは、例えば、凹部が略球面状であってもよいし、凸部がピラミッド形状であってもよい。なお、上述した「凸部の高さ」とは、例えば図 4 において、凹部の底面を通る直線を基準線とし、この基準線に対して垂直な方向において、この基準線から前記凸部の頂までの距離のことである。

20

【0065】

反射防止層 5 は、太陽電池素子 10 の第 1 主面 10 a に照射された光の反射率を低減する機能を有する。反射防止層 5 は、例えば、酸化シリコン、酸化アルミニウムまたは窒化シリコン層等からなる。反射防止層 5 の屈折率および厚みは、太陽光のうち、シリコン基板 1 に吸収されて発電に寄与し得る波長範囲の光に対して、低反射条件を実現できる屈折率および厚みを適宜採用すればよい。例えば、反射防止層 5 の屈折率は  $1.8 \sim 2.5$  程度とし、厚みは  $20 \sim 120\ \text{nm}$  程度とすることができる。

30

【0066】

第 3 半導体層 4 は、シリコン基板 1 の第 2 主面 1 b 側に配置されており、第 1 半導体層 2 と同一の導電型（本実施形態では p 型）であればよい。そして、第 3 半導体層 4 が含有するドーパントの濃度は、第 1 半導体層 2 が含有するドーパントの濃度よりも高い。すなわち、第 3 半導体層 4 中には、第 1 半導体層 2 において一導電型にするためにドーパされるドーパント元素の濃度よりも高い濃度でドーパント元素が存在する。第 3 半導体層 4 は、シリコン基板 1 の第 2 主面 1 b 側において内部電界を形成する。これにより、シリコン基板 1 の第 2 主面 1 b の表面近傍では、少数キャリアの再結合による光電変換効率の低下を生じにくくさせる。第 3 半導体層 4 は、例えば、シリコン基板 1 の第 2 主面 1 b 側に、ボロンまたはアルミニウムなどのドーパント元素を拡散させることによって形成できる。第 1 半導体層 2 および第 3 半導体層 4 が含有するドーパント元素の濃度は、それぞれ  $5 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{17}\ \text{atoms/cm}^3$ 、 $1 \times 10^{18} \sim 5 \times 10^{21}\ \text{atoms/cm}^3$  程度とすることができる。第 3 半導体層 4 は、後述する第 3 電極 8 とシリコン基板 1 との接触部分に存在するとよい。

40

【0067】

第 1 電極 6 は、シリコン基板 1 の第 1 主面 1 a 側に設けられた電極である。また、第 1 電極 6 は、図 2 に示すように、出力取出電極 6 a と、複数の線状の集電電極 6 b とを有する。出力取出電極 6 a は、発電によって得られた電気を外部に取り出すための電極であり

50

、その短手方向の長さ（以下、幅という）は、例えば1.3～2.5mm程度である。出力取出電極6aの少なくとも一部は、集電電極6bと交差して電氣的に接続されている。集電電極6bは、シリコン基板1から発電された電気を集めるための電極である。また、集電電極6bは複数の線状であって、これらの幅は、例えば50～200μm程度である。このように、集電電極6bの幅は、出力取出電極6aの幅よりも小さい。また、集電電極6bは、互いに1～3mm程度の間隔を空けて複数設けられている。第1電極6の厚みは10～40μm程度である。第1電極6は、例えば、銀を主成分とする金属ペーストをスクリーン印刷等によって所望の形状に塗布した後、焼成することによって形成できる。なお、本実施形態において、主成分とは、全体の成分に対して含有される比率が50%以上であることを意味する。なお、集電電極6bと同様の形状の補助電極6cをシリコン基板1の周縁部に設けて、集電電極6b同士を電氣的に接続するようにしてもよい。

10

**【0068】**

第2電極7および第3電極8は、図3および図4に示すように、シリコン基板1の第2主面1b側に設けられている。第2電極7は太陽電池素子10による発電によって得られた電気を外部に取り出すための電極である。第2電極7の厚みは10～30μm程度であり、その幅は1.3～7mm程度である。

**【0069】**

また、第2電極7は主成分として銀を含んでいる。このような第2電極7は、例えば、銀を主成分とする金属ペーストをスクリーン印刷等によって所望の形状に塗布した後、焼成することによって形成できる。

20

**【0070】**

第3電極8は、図3および図4に示すように、シリコン基板1の第2主面1b側において、シリコン基板1で発電された電気を集めるための電極であり、第2電極7と電氣的に接続するように設けられている。第2電極7の少なくとも一部が第3電極8に接続していればよい。第3電極8の厚みは15～50μm程度である。

**【0071】**

また、第3電極8は、主成分としてアルミニウムを含んでいる。第3電極8は、例えば、アルミニウムを主成分とする金属ペーストを所望の形状に塗布した後、焼成することによって形成できる。

**【0072】**

第1パッシベーション層9は、シリコン基板1の少なくとも第2主面1bに配置され、少数キャリアの再結合を低減する機能を有する。第1パッシベーション層9として、例えばALD（Atomic Layer Deposition）法で形成した酸化アルミニウムが採用される。酸化アルミニウムは負の固定電荷を有することから、この電界効果によって、シリコン基板1の第2主面1b側の少数キャリア（この場合は電子）が、p型の第1半導体層2と第1パッシベーション層9との界面（基板1の表面）から遠ざけられる。これによって、シリコン基板1の第2主面1b側での少数キャリアの再結合が低減されるので、太陽電池素子10の光電変換効率の向上を図ることができる。第1パッシベーション層9の厚みは10～200nm程度である。

30

**【0073】**

保護層11は第1半導体層2の上に配置された、酸化アルミニウムを含む第1パッシベーション層9の上に所望のパターンに配置されている。平面視した場合のパターンは、複数の開口部が設けられ、開口部はドット（点）状であってもよいし、帯（線）状であってもよい。この場合には、開口部の直径または幅は10～500μm程度であればよい。開口部のピッチ（平面視した際の互いに隣り合う開口部の中心同士の距離）は0.3～3mm程度であればよい。保護層11の上にアルミニウムを主成分とする金属ペーストを所望の形状に塗布して焼成する際に、保護層11が形成されていない開口部の第1パッシベーション層9上に塗布された金属ペーストは、焼成時に第1パッシベーション層9をファイヤースルーしてシリコン基板1と電氣的に接続して、第3半導体層4を形成する。また、第1パッシベーション層9上に保護層11が形成されている領域は、第1パッシベ

40

50

ン層 9 が金属ペーストによってファイヤースルーされないため、パッシベーション効果が低減されない。保護層 11 の厚みは、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$  程度である。なお、保護層 11 の厚みは、絶縁性ペーストに含まれる成分の種類またはその含有量、シリコン基板 1 の第 2 主面 1 b の凹凸形状の大きさ、金属ペーストに含まれるガラスフリットの種類またはその含有量、第 3 電極 8 形成時の焼成条件等によって適宜変更される。保護層 11 は、上述した絶縁性ペーストをスクリーン印刷法で塗布し、乾燥させることによって形成される。

【0074】

なお、保護層 11 は、シリコン基板 1 の第 2 主面 1 b 側に形成されている第 1 パッシベーション層 9 上だけでなく、太陽電池素子 10 の側面 10 c または第 1 主面 1 a の周囲の上に形成された反射防止層 5 上にも形成されていてもよい。この場合の保護層 11 の配置によって、太陽電池素子 10 のリーク電流を低減することができる。

10

【0075】

また、p 型半導体領域（本実施形態では第 1 半導体層 2）と、酸化アルミニウム層を含む第 1 パッシベーション層 9 との間に、酸化シリコンを含む第 2 パッシベーション層が形成されてもよい。これによって、パッシベーション性能を向上させることができる。特に、第 2 パッシベーション層は、厚みが  $0.1 \sim 1 \text{nm}$  程度であるとよい。酸化シリコンからなる第 2 パッシベーション層の膜厚が上記範囲内であることによって、第 2 パッシベーション層が正の固定電荷を有しても、第 2 パッシベーション層の存在によって、パッシベーション層 9 のパッシベーション効果が低下しにくくなる。

20

【0076】

さらに、第 3 電極 8 は、太陽電池素子 10 の第 2 主面 1 b 上に集電電極 6 a のような形状に形成されて第 2 電極 7 と接続されていてもよい。このような構造によって、太陽電池モジュールの裏面側へ入射した地面等からの反射光も発電に寄与させて太陽電池モジュールの出力を向上させることができる。

【0077】

< 太陽電池素子の製造方法 >

次に、太陽電池素子 10 の製造方法の各工程について、図 5 を用いて詳細に説明する。

【0078】

まず、図 5 ( a ) に示すようにシリコン基板 1 を用意する。シリコン基板 1 は、例えば、既存の Cz 法または鋳造法などによって形成される。なお、以下では、シリコン基板 1 として、p 型多結晶シリコン基板を用いた例について説明する。

30

【0079】

まず、例えば鋳造法によって多結晶シリコンのインゴットを作製する。次いで、そのインゴットを、例えば  $250 \mu\text{m}$  以下の厚みにスライスしてシリコン基板 1 を作製する。その後、シリコン基板 1 の切断面の機械的ダメージ層および汚染層を除去するために、シリコン基板 1 の表面を NaOH、KOH、フッ酸またはフッ硝酸などの水溶液でごく微量エッチングしてもよい。

【0080】

次に、図 5 ( b ) に示すように、シリコン基板 1 の第 1 主面 1 a にテクスチャを形成する。テクスチャの形成方法としては、NaOH 等のアルカリ溶液もしくはフッ硝酸等の酸溶液を使用したウエットエッチング方法、または RIE (Reactive Ion Etching) 法等を使用したドライエッチング方法を用いることができる。

40

【0081】

次に、図 5 ( c ) に示すように、上記工程によって形成されたテクスチャを有するシリコン基板 1 の第 1 主面 1 a に対して、n 型半導体領域である第 2 半導体層 3 を形成する工程を行なう。具体的には、テクスチャを有するシリコン基板 1 における第 1 主面 1 a 側の表層に n 型の第 2 半導体層 3 を形成する。

【0082】

このような第 2 半導体層 3 は、ペースト状にした  $\text{P}_2\text{O}_5$  をシリコン基板 1 の表面に塗布して熱拡散させる塗布熱拡散法、ガス状にした  $\text{POCl}_3$  (オキシ塩化リン) を拡散源

50

とした気相熱拡散法などを用いて形成する。第2半導体層3は0.1~2 $\mu$ m程度の深さ、40~200 / 程度のシート抵抗値を有するように形成される。例えば、気相熱拡散法では、 $\text{POCl}_3$ 等からなる拡散ガスを有する雰囲気中で600~800程度の温度においてシリコン基板1を5~30分程度熱処理して、燐ガラスをシリコン基板1の表面に形成する。その後、アルゴンまたは窒素等の不活性ガス雰囲気中で800~900程度の高い温度において、シリコン基板1を10~40分間程度熱処理をする。これにより、燐ガラスからシリコン基板1にリンが拡散して、シリコン基板1の第1主面1a側に第2半導体層3が形成される。

【0083】

次に、上記第2半導体層3の形成工程において、第2主面1b側にも第2半導体層が形成された場合には、第2主面1b側に形成された第2半導体層のみをエッチングして除去する。これにより、第2主面1b側にp型の導電型領域を露出させる。例えば、フッ硝酸溶液にシリコン基板1における第2主面1b側のみを浸して第2主面1b側に形成された第2半導体層を除去する。その後、第2半導体層3を形成する際にシリコン基板1の第1主面1a側に付着した燐ガラスをエッチングして除去する。

10

【0084】

このように、第1主面1a側に燐ガラスを残存させて、第2主面1b側に形成された第2半導体層をエッチング除去する。これにより、第1主面1a側の第2半導体層3が除去されたり、ダメージを受けたりするのを低減できる。この時、シリコン基板1の側面1cに形成された第2半導体層も併せて除去してもよい。

20

【0085】

また、上記第2半導体層3の形成工程において、予め第2主面1b側に拡散マスクを形成しておき、気相熱拡散法等によって第2半導体層3を形成し、続いて拡散マスクを除去してもよい。このようなプロセスによっても、同様の構造を形成することが可能である。この場合には、第2主面1b側に第2半導体層は形成されないため、第2主面1b側の第2半導体層を除去する工程が不要となる。

【0086】

以上により、第1主面1a側にn型半導体層である第2半導体層3が配置され、且つ、表面にテクスチャが形成された、第1半導体層2を含む多結晶のシリコン基板1を準備できる。

30

【0087】

次に、図5(d)に示すように、第1半導体層2の第1主面1aと、第2半導体層3の第2主面1bとの上に、酸化アルミニウムからなる第1パッシベーション層9を形成する。また、第1パッシベーション層9の上に窒化シリコン膜からなる反射防止層5を形成する。

【0088】

第1パッシベーション層9の形成方法としては、例えばALD法を用いる。これにより、シリコン基板1の側面1cを含む全周囲に第1パッシベーション層9が形成され得る。ALD法による第1パッシベーション層9の形成では、まず、成膜装置のチャンバー内に、上記第2半導体層3が形成されたシリコン基板1を載置する。そして、シリコン基板1を100~250の温度域に加熱した状態で、次の工程A~Dを複数回繰り返して酸化アルミニウムからなる第1パッシベーション層9を形成する。これにより、所望の厚さを有する第1パッシベーション層9が形成される。

40

【0089】

また、第1半導体層2と、酸化アルミニウム層を含む第1パッシベーション層9との間に、ALD法によって酸化シリコンを含む第2パッシベーション層を形成する場合においても、上記と同様な温度域にシリコン基板1を加熱した状態で、次の工程A~Dを複数回繰り返して酸化シリコンからなる第2パッシベーション層を形成する。工程A~Dの内容は次の通りである。

【0090】

50

【工程 A】酸化シリコン層を形成するためのビスジエチルアミノシラン ( B D E A S ) 等のシリコン原料、または酸化アルミニウムを形成するためのトリメチルアルミニウム ( T M A ) 等のアルミニウム原料が、Ar ガスまたは窒素ガス等のキャリアガスとともに、シリコン基板 1 上に供給される。これにより、シリコン基板 1 の全周囲にシリコン原料またはアルミニウム原料が吸着される。B D E A S または T M A が供給される時間は、例えば 15 ~ 3000 m 秒程度であればよい。

【0091】

なお、工程 A の開始時には、シリコン基板 1 の表面は OH 基で終端されているとよい。すなわち、シリコン基板 1 の表面が Si - O - H の構造であるとよい。この構造は、例えば、シリコン基板 1 を希フッ酸で処理した後に純水で洗浄することによって形成できる。

10

【0092】

【工程 B】窒素ガスによって成膜装置のチャンパー内の浄化が行なわれることで、チャンパー内のシリコン原料またはアルミニウム原料が除去される。さらに、シリコン基板 1 に物理吸着および化学吸着したシリコン原料またはアルミニウム原料の内、原子層レベルで化学吸着した成分以外のシリコン原料またはアルミニウム原料が除去される。窒素ガスによってチャンパー内が浄化される時間は、例えば 1 ~ 数十秒程度であればよい。

【0093】

【工程 C】水またはオゾンガス等の酸化剤が、成膜装置のチャンパー内に供給されることで、B D E A S または T M A に含まれるアルキル基が除去されて OH 基で置換される。これにより、シリコン基板 1 の上に酸化シリコンまたは酸化アルミニウムの原子層が形成される。なお、酸化剤がチャンパー内に供給される時間は、好適には 750 ~ 1100 m 秒程度であればよい。また、例えば、チャンパー内に酸化剤とともに H が供給されることで、酸化シリコンまたは酸化アルミニウムに水素原子がより含有されやすくなる。

20

【0094】

【工程 D】窒素ガスによって成膜装置のチャンパー内の浄化が行なわれることで、チャンパー内の酸化剤が除去される。このとき、例えば、シリコン基板 1 上における原子層レベルの酸化シリコンまたは酸化アルミニウムの形成時において反応に寄与しなかった酸化剤等が除去される。なお、窒素ガスによってチャンパー内が浄化される時間は、例えば 1 ~ 数十秒程度であればよい。

【0095】

以後、工程 A ~ D の一連の工程を複数回繰り返すことで、所望の膜厚の酸化シリコン層または酸化アルミニウム層が形成される。

30

【0096】

また、反射防止層 5 は、例えば、P E C V D 法またはスパッタリング法を用いて形成する。P E C V D 法を用いる場合であれば、事前にシリコン基板 1 を成膜中の温度よりも高い温度で加熱しておく。その後、加熱したシリコン基板 1 にシラン ( Si H<sub>4</sub> ) とアンモニア ( NH<sub>3</sub> ) との混合ガスを窒素 ( N<sub>2</sub> ) で希釈し、反応圧力を 50 ~ 200 Pa にしてグロー放電分解でプラズマ化させて堆積させて反射防止層 5 を形成する。このときの成膜温度は、350 ~ 650 程度とし、事前加熱する温度を成膜温度よりも 50 程度高くする。また、グロー放電に必要な高周波電源の周波数としては 10 ~ 500 k H z の周波数を使用する。

40

【0097】

また、ガス流量は反応室の大きさ等によって適宜決定されるが、例えばガスの流量としては、150 ~ 6000 m l / 分 ( s c c m ) の範囲とすることが望ましく、シランの流量 A とアンモニアの流量 B との流量比 B / A は 0 . 5 ~ 15 であればよい。

【0098】

次に、図 5 ( e ) に示すように、第 1 パッシベーション層 9 上の少なくとも一部に保護層 11 を形成する。保護層 11 は、例えば、スクリーン印刷法などを用いて第 1 パッシベーション層 9 上の少なくとも一部に本発明の絶縁性ペーストを塗布して所望のパターンに形成する。塗布後、絶縁性ペーストをホットプレートまたは乾燥炉等を用いて、最高温度

50

が150～350、加熱時間が1～10分の条件で乾燥させることによって、保護層11を第1パッシベーション層9上に所望のパターンに形成する。上記形成条件で保護層11が形成されることによって、後述する第3電極形成時にファイヤースルーされず、パッシベーション効果が低減されにくい。また、保護層11と第1パッシベーション層9および第3電極8との密着性が低減されにくい。

【0099】

保護層11は、第3電極8がシリコン基板1の第2主面1b側において接触する位置以外に形成されることが好ましい。保護層11が第1パッシベーション層9上に複数の開口部を有する所望のパターン通りに形成されることによって、保護層11をレーザービーム照射などで除去する工程が不要となり、太陽電池素子10の生産性を向上させることができる。

10

【0100】

なお、絶縁性ペーストの塗布量は、シリコン基板1の第2主面1bの凹凸形状の大きさ、後述するアルミニウムを主成分とする金属ペーストに含まれるガラスフリットの種類または含有量、および第3電極8形成時の焼成条件によって適宜変更される。

【0101】

次に、図5(f)に示すように、第1電極6、第2電極7および第3電極8を以下のようにして形成する。

【0102】

第1電極6は、例えば、主成分として銀を含む金属粉末、有機ビヒクルおよびガラスフリットを含有する金属ペースト(第1金属ペースト)を用いて作製する。まず、この第1金属ペーストを、シリコン基板1の第1主面1aに塗布する。その後、焼成炉内にて最高温度が600～850、加熱時間が数十秒～数十分程度の条件で、第1金属ペーストを焼成することによって第1電極6を形成する。この塗布法としては、スクリーン印刷法などを用いることができる。そして、塗布後、所定の温度で溶剤を蒸散させて乾燥してもよい。なお、第1電極6は、出力取出電極6aおよび集電電極6bを有するが、スクリーン印刷を用いることで、出力取出電極6aおよび集電電極6bを1つの工程で形成できる。

20

【0103】

第2電極7は、主成分として銀を含む金属粉末、有機ビヒクルおよびガラスフリット等を含有する金属ペースト(第2金属ペースト)を用いて作製する。第2金属ペーストのシリコン基板1への塗布法としては、例えば、スクリーン印刷法などを用いることができる。この塗布後、所定の温度で溶剤を蒸散させて乾燥させてもよい。その後、焼成炉内にて最高温度が600～850、加熱時間が数十秒～数十分程度程度の条件で、第2金属ペーストを焼成することによって、第2電極7がシリコン基板1の第2主面1b側に形成される。

30

【0104】

第3電極8は、主成分としてアルミニウムを含む金属粉末、有機ビヒクルおよびガラスフリットを含有する金属ペースト(第3金属ペースト)を用いて作製する。この第3金属ペーストを、予め塗布された第2金属ペーストの一部に接触するように、シリコン基板1の第2主面1b上に塗布する。このとき、第2電極7が形成される部位の一部を除いて、第2主面1bのほぼ全面に塗布してもよい。この塗布法としては、スクリーン印刷法などを用いることができる。この塗布後、所定の温度で溶剤を蒸散させて乾燥させてもよい。第3金属ペーストを、焼成炉内にて最高温度が600～850、加熱時間が数十秒～数十分程度程度の条件で焼成することによって、第3電極8がシリコン基板1の第2主面1b側に形成される。この焼成によって、第3金属ペーストは第1パッシベーション層9をファイヤースルーして、第1半導体層2と接続され、第3電極8が形成される。また、第3電極8の形成に伴い、第3半導体層4も形成される。ただし、保護層11上にある第3金属ペーストは、保護層11によってブロックされるので、第3金属ペーストの焼成の際には第1パッシベーション層9への焼成温度による悪影響はほとんど影響が無い。

40

【0105】

50

以上の工程によって、太陽電池素子 10 を迅速に作製することができる。このように、本実施形態の絶縁性ペーストおよび太陽電池素子 10 の製造方法によれば、粘度調整が容易で塗布しやすい絶縁性ペーストを提供できて、太陽電池素子 10 の生産性を向上させ得る。

【0106】

なお、第 3 電極 8 を形成した後に第 2 電極 7 を形成してもよい。第 2 電極 7 はシリコン基板 1 と直接接触する必要はなく、第 2 電極 7 とシリコン基板 1 との間にパッシベーション層 9 が存在する必要はない。第 2 電極 7 はシリコン基板 1 と直接接触していてもよい。また、第 2 電極 7 は保護層 11 の上に設けられていてもよい。

【0107】

また、第 1 電極 6、第 2 電極 7 および第 3 電極 8 は、各々の金属ペーストを塗布した後、同時に焼成して形成してもよい。これにより、太陽電池素子 10 の生産性がさらに向上するとともに、シリコン基板 1 の熱履歴を低減して、太陽電池素子 10 の出力特性を向上させることができる。

【実施例】

【0108】

< 絶縁性ペースト >

以下に、実施例 1 ~ 7 の絶縁性ペーストの製造方法について説明する。

【0109】

まず、混合工程において、シロキサン樹脂の前駆体としてメチルトリメトキシシランを 55 質量%、水を 25 質量%、有機溶剤としてジエチレングリコールモノブチルエーテルを 20 質量%、触媒として塩酸を 50 ppm の比率で混合して混合溶液を作製した。

【0110】

次に、第 1 攪拌工程において、混合溶液を、ミックスローターを用いて回転数が 550 rpm、攪拌時間が 45 分の条件で攪拌した。

【0111】

次に、副生成物除去工程において、乾燥炉を用いて処理温度 85℃、処理時間 180 分でメチルトリメトキシシランの加水分解で生成された副生成物である有機成分のメチルアルコール、水および触媒を揮発させた。

【0112】

次に、フィラー添加工程において、表 1 に示すように、ジメチルポリシロキサンで表面を処理したフィラー A、オクチルシランで表面を処理したフィラー B およびドデシルトリメトキシシランを用いてドデシル基で表面を処理したフィラー C (図 6 を参照) をそれぞれ混合溶液に添加した。ジメチルポリシロキサンの主鎖中のシリコン原子数は約 1500 であった。シリコン原子数は NMR 法および IV 法によって測定した。なお、表 1 に示すフィラーの含有量は、作製後の絶縁性ペーストに対する各フィラーの含有量であり、絶縁性ペースト中のフィラーの総質量が合計で 15 質量% になるように添加した。

【0113】

次に、第 2 攪拌工程において、混合溶液を、自転・公転ミキサーを用いて回転数が 850 rpm、攪拌時間が 8 分の条件で攪拌した。

【0114】

次に、粘度安定化工程において、混合溶液を室温で一定時間保管した。表 1 中の実施例 1 ~ 7 の絶縁性ペーストは、室温で 6 時間保管した。

【0115】

以上の工程によって、シロキサン樹脂が 60 質量%、ジエチレングリコールモノブチルエーテルが 25 質量%、主鎖中に 8 以上の炭素原子または 8 以上のシリコン原子を含む構造を有し、シロキサン樹脂とは異なる材料からなる有機被膜で表面が覆われた多数のフィラーの合計が 15 質量% である絶縁性ペーストを作製した。

【0116】

次に、表 1 中の比較例 1, 2 を以下のようにして作製した。比較例 1, 2 は、実施例 1

10

20

30

40

50

～ 7 と同様の工程を用いてフィラーの含有量が 15 質量%となる絶縁性ペーストを作製した。

【0117】

ただし、比較例 1 の絶縁性ペーストは、ジメチルジクロロシランを用いてジメチルシリル基でフィラーの表面を処理したフィラー D の含有量が 15 質量%であった。また、比較例 2 の絶縁性ペーストは、オクタメチルシクロテトラシロキサンのフィラーの表面を処理したフィラー E の含有量が 15 質量%であった。

【0118】

また、ジメチルシリル基でフィラーの表面を処理した比較例 1 ( 図 7 を参照 ) は、主鎖中のシリコン原子が 1 つ、炭素原子が 1 つであった。オクタメチルシクロテトラシロキサンのフィラーの表面を処理した比較例 2 は、主鎖中のシリコン原子が 3 つ、炭素原子が 2 つであった。

【0119】

< 太陽電池素子 >

次に、実施例 1 ～ 7 および比較例 1 , 2 の絶縁性ペーストを用いて太陽電池素子を作製した。

【0120】

まず、p 型の第 1 半導体層 2 を有するシリコン基板 1 として、平面視して正方形の一辺が約 156 mm、厚さが約 200  $\mu\text{m}$  の多結晶シリコン基板を用意した。このシリコン基板 1 を NaOH 水溶液でエッチングして表面のダメージ層を除去した。その後、シリコン基板 1 の洗浄を行なった。そして、シリコン基板 1 の第 1 主面 1 a 側に RIE 法を用いてテクスチャを形成した。

【0121】

次に、シリコン基板 1 に、オキシ塩化リン (  $\text{POCl}_3$  ) を拡散源とした気相熱拡散法によって、リンを拡散させた。これにより、シート抵抗が 90  $\Omega/\square$  程度となる n 型の第 2 半導体領域 3 を形成した。なお、シリコン基板 1 の側面 1 c および第 1 主面 1 a 側にも第 2 半導体層 3 が形成されたが、この第 2 半導体層 3 は、フッ硝酸溶液で除去した。その後、シリコン基板 1 に残留した燐ガラスをフッ酸溶液で除去した。

【0122】

次に、シリコン基板 1 の全面に ALD 法を用いて第 1 パッシベーション層 9 として酸化アルミニウム層を形成した。

【0123】

ALD 法は次の条件で行なった。成膜装置のチャンバー内にシリコン基板 1 を載置して、シリコン基板 1 の表面温度が 200  $^\circ\text{C}$  程度になるように維持した。そして、アルミニウム原料として TMA を使用し、約 30 nm の厚みの酸化アルミニウムからなる第 1 パッシベーション層 9 を形成した。

【0124】

その後、第 1 主面 1 a 側の第 1 パッシベーション層 9 の上に、PECVD 法によって窒化シリコン膜からなる反射防止層 5 を形成した。

【0125】

次に、第 2 主面 1 b 上に形成された第 1 パッシベーション層 9 上にスクリーン印刷法で実施例 1 ～ 7 および比較例 1 の絶縁性ペーストを複数の開口部を有するパターンに塗布して、膜厚 10  $\mu\text{m}$  の保護層 11 を形成した。絶縁性ペースト塗布後の乾燥は、乾燥炉で乾燥温度 300  $^\circ\text{C}$ 、乾燥時間 10 分で行なった。

【0126】

そして、第 1 主面 1 a 側には銀ペーストを第 1 電極 6 のパターンに塗布し、第 2 主面 1 b 側には銀ペーストを第 2 電極 7 のパターンに塗布した。また、第 2 主面 1 b 側に、アルミニウムペーストを第 3 電極 8 のパターンに塗布した。そして、これらの導電性ペーストを焼成することによって、第 3 半導体領域 4、第 1 電極 6、第 2 電極 7 および第 3 電極 8 を形成して、太陽電池素子 10 を作製した。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 2 7 】

各実施例および比較例において、粘度安定性、印刷性、緻密性の指標となるバリア性のそれぞれについて、次のように評価した。

## 【 0 1 2 8 】

粘度安定性：絶縁性ペーストを大気中で室温にて1週間保管して、粘度の変化が10%未満であった場合を○、粘度の変化が10%以上であった場合を×として判定した。

## 【 0 1 2 9 】

印刷性：平面視して矩形状の開口部の開口幅が80 μmのスリットパターンを有するスクリーン製版を用いて絶縁性ペーストを塗布した。この時、保護層11の開口部の平均の開口幅が35 μm以上の場合を良好(○)として、開口部の平均の開口幅が35 μm未満の場合をNG(×)として判定した。

## 【 0 1 3 0 】

バリア性：絶縁性ペーストを塗布して乾燥して形成した保護層11を光学顕微鏡で観察した。この時、クラックの発生が確認されなかった場合を良好(○)として、クラックの発生が確認された場合をNG(×)として判定した。また、クラックの発生が確認されていないが保護層11が形成された領域において、第3電極8を除去して少数キャリアの有効ライフタイムの測定を行なった。この時に、第3電極8との接触部と同様の低下が見られた場合も同様にNGとして判定した。

## 【 0 1 3 1 】

## 【表1】

|      | フィラー-A | フィラー-B | フィラー-C | フィラー-D | フィラー-E | 粘度安定性 | 印刷性 | バリア性 |
|------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-----|------|
|      | 質量%    |        |        |        |        |       |     |      |
| 実施例1 | 15     | 0      | 0      | 0      | 0      | ○     | ○   | ○    |
| 実施例2 | 0      | 15     | 0      | 0      | 0      | ○     | ○   | ○    |
| 実施例3 | 0      | 0      | 15     | 0      | 0      | ○     | ○   | ○    |
| 実施例4 | 7.5    | 7.5    | 0      | 0      | 0      | ○     | ○   | ○    |
| 実施例5 | 7.5    | 0      | 7.5    | 0      | 0      | ○     | ○   | ○    |
| 実施例6 | 0      | 7.5    | 7.5    | 0      | 0      | ○     | ○   | ○    |
| 実施例7 | 5      | 5      | 5      | 0      | 0      | ○     | ○   | ○    |
| 比較例1 | 0      | 0      | 0      | 15     | 0      | ×     | ×   | ×    |
| 比較例2 | 0      | 0      | 0      | 0      | 15     | ×     | ×   | ×    |

## 【 0 1 3 2 】

表1から分かるように、実施例1～3は、絶縁性ペーストの乾燥工程における保護層11のクラックの発生が低減した。

## 【 0 1 3 3 】

実施例4～7の複数のフィラーを含有する絶縁性ペーストを用いて保護層11を形成した太陽電池素子10では、実施例1～3の絶縁性ペーストを用いて保護層11を形成した場合と比較すれば印刷性が良好であった。また、実施例4～7の場合も、実施例1～3と同様に絶縁性ペーストの乾燥工程におけるクラックの発生が低減し、バリア性も良好であ

った。

【 0 1 3 4 】

また、実施例 1 ~ 7 において、室温で 1 週間保管した状態で粘度の変化が少なく、粘度安定性は良好であった。

【 0 1 3 5 】

一方、比較例 1 は、主鎖中に含まれるシリコン原子または炭素原子が 8 より少ないジメチルシリル基からなる有機被膜で覆われたフィラーを用いたことによって、粘度安定性、印刷性およびバリア性は不良であった。

【 0 1 3 6 】

また、比較例 2 も、主鎖中に含まれるシリコン原子または炭素原子が 8 より少ないオクタメチルシクロテトラシロキサンからなる有機被膜で覆われたフィラーを用いたことによって、粘度安定性、印刷性およびバリア性は不良であった。

10

【 0 1 3 7 】

以上により、実施例 1 ~ 7 は粘度が適度に調整できて塗布しやすいパターンニングの良好な絶縁性ペーストであることを確認できた。

【 符号の説明 】

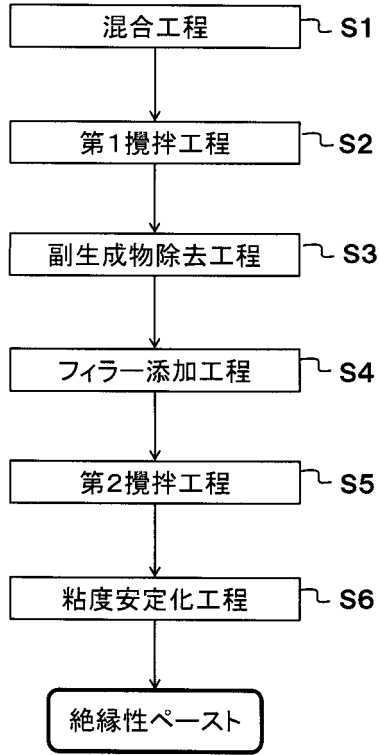
【 0 1 3 8 】

- 1 : シリコン基板
- 1 a : 第 1 主面
- 1 b : 第 2 主面
- 2 : 第 1 半導体層
- 3 : 第 2 半導体層
- 4 : 第 3 半導体層
- 5 : 反射防止層
- 6 : 第 1 電極
- 6 a : 出力取出電極
- 6 b : 集電電極
- 6 c : 補助電極
- 7 : 第 2 電極
- 8 : 第 3 電極
- 9 : 第 1 パッシベーション層
- 1 0 : 太陽電池素子
- 1 1 : 保護層

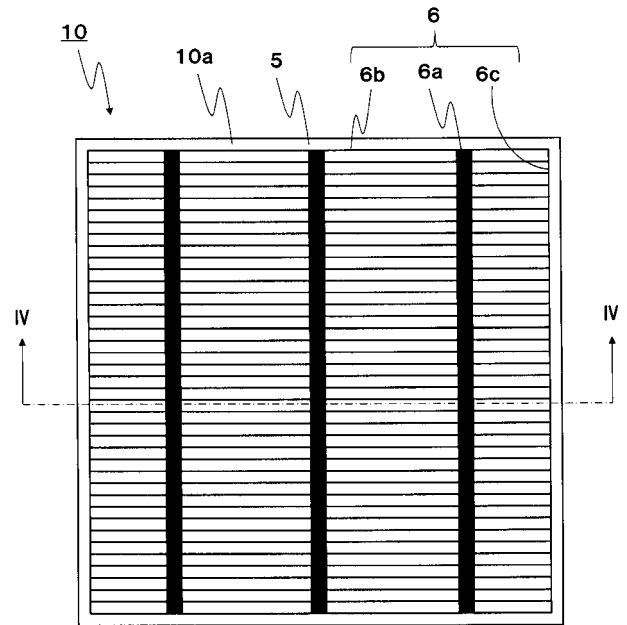
20

30

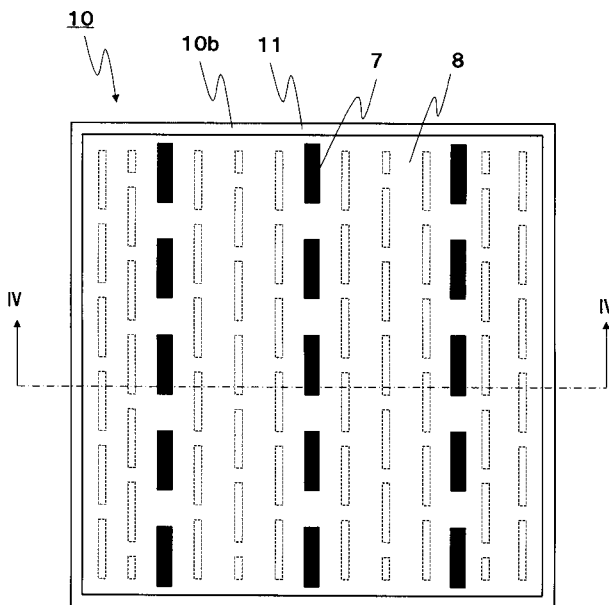
【図1】



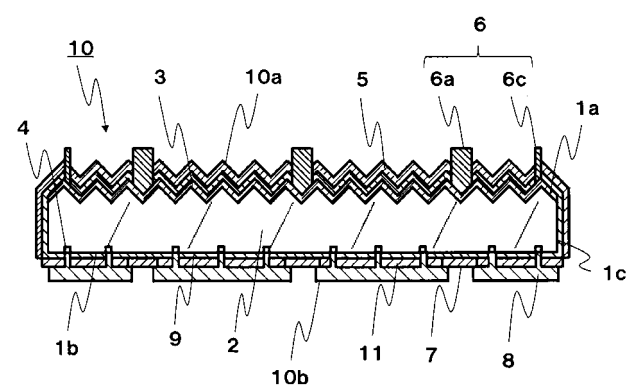
【図2】



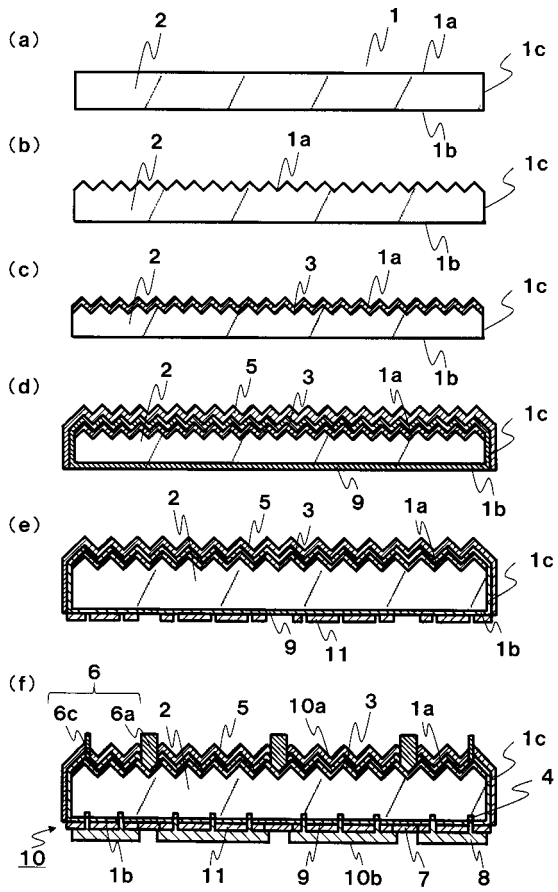
【図3】



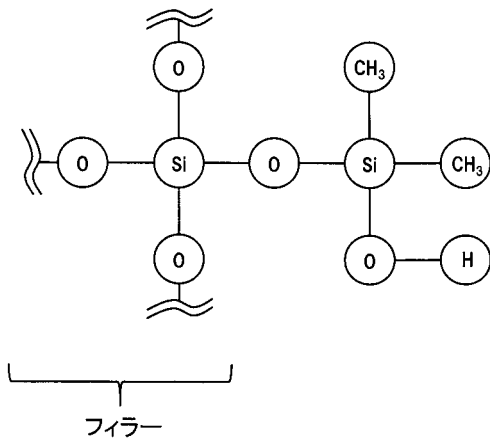
【図4】



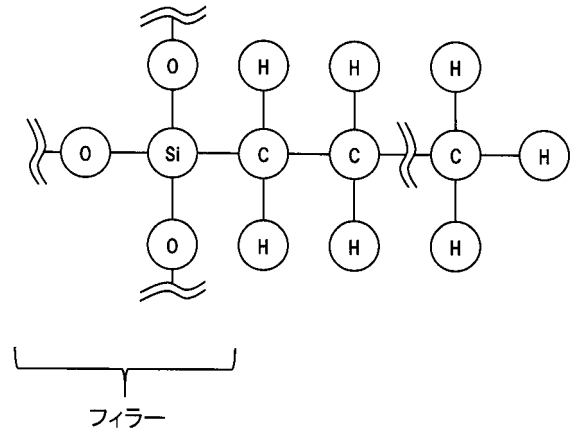
【 図 5 】



【 図 7 】



【 図 6 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 小出 崇志

京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 京セラ株式会社内

(72)発明者 木邨 剛

京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 京セラ株式会社内

Fターム(参考) 5F058 AC03 AD05 AD10 AF06 AG01 AH03

5F151 AA03 BA11 CB13 CB20 DA03 DA20 FA10 FA14 FA15 GA04