(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104854708 B
(45)授权公告日 2016.05.18

(21)申请号 201480003515.5
(22)申请日 2014.05.17
(30)优先权数据
2013-105530 2013.05.17 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.06.15
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2014/063130 2014.05.17
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2014/185537 JA 2014.11.20
(73)专利权人 株式会社钟化
地址 日本大阪府
(72)发明人 日野将志 足立大辅
(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 赵曦 金世煜
(51)Int.Cl.
H01L 31/0224(2006.01)

(56)对比文件
JP 2002076398 A,2002.03.15,
US 2009056803 A1,2009.03.05,
WO 2010016186 X,2012.01.12,
US 2011140226 A1,2011.06.16,
CN 102668108 A,2012.09.12,

审查员 罗慧晶

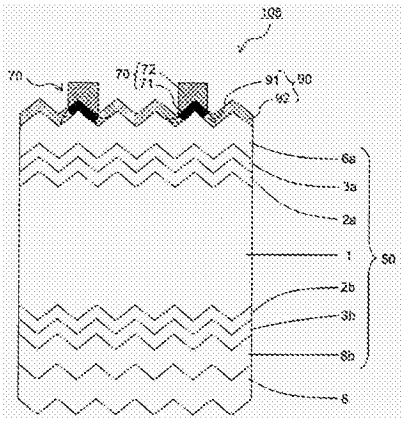
权利要求书2页 说明书20页 附图6页

(54)发明名称

太阳能电池及其制造方法和太阳能电池模块

(57)摘要

本发明的太阳能电池在光电转换部(50)的第一主面上具备集电极(70)。集电极(70)从光电转换部(50)侧依次包含第一导电层(71)和第二导电层(72)。在光电转换部(50)的第一主面上没有形成第一导电层(70)的第一导电层非形成区域形成有绝缘层(90)。绝缘层(90)在光电转换部(50)的第一主面上具备第一绝缘层(91)和第二绝缘层(92),该第一绝缘层(91)与第一导电层(71)相接,该第二绝缘层(92)以覆盖第一绝缘层(91)上的至少一部分的方式形成。



CN 104854708 B

1. 一种太阳能电池，具有光电转换部和所述光电转换部的第一主面上的集电极，

所述集电极从所述光电转换部一侧依次包含第一导电层和第二导电层，

在所述光电转换部的第一主面上没有形成所述第一导电层的第一导电层非形成区域具有绝缘层，

所述绝缘层在光电转换部的第一主面上具备第一绝缘层和第二绝缘层，所述第一绝缘层与所述第一导电层相接，所述第二绝缘层以覆盖所述第一绝缘层上的至少一部分的方式形成，

所述第一导电层含有导电性微粒和绝缘性材料，所述第一绝缘层由与所述第一导电层的所述绝缘性材料相同的材料形成，

在所述光电转换部的第一主面上，从所述第一导电层与所述第一绝缘层的边界到所述第一绝缘层的端部的宽度为 0.2 ～ 1.0mm。

2. 一种太阳能电池，具有光电转换部和所述光电转换部的第一主面上的集电极，

所述集电极从所述光电转换部一侧依次包含第一导电层和通过镀覆形成的第二导电层，所述第一导电层含有导电性微粒和绝缘性材料，

在所述光电转换部的第一主面上具有涂布层，

所述涂布层由所述第一导电层和与所述第一导电层的外缘相接而形成的第一绝缘层构成，

还具有以覆盖所述第一绝缘层上的至少一部分的方式形成的第二绝缘层，在没有形成所述第一导电层的第一导电层非形成区域也形成有所述第二绝缘层，

在所述光电转换部的第一主面上，从所述第一导电层与所述第一绝缘层的边界到所述第一绝缘层的端部的宽度为 0.2 ～ 1.0mm。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的太阳能电池，其中，所述第二绝缘层在所述光电转换部的第一主面上的所述第一导电层非形成区域的几乎整面形成。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的太阳能电池，其中，所述光电转换部在晶体硅基板的第一主面上依次具有硅系薄膜和透明电极层，在所述透明电极层上具有所述集电极。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的太阳能电池，其中，所述第二绝缘层也形成在所述第一导电层上，

在所述第一导电层上的所述第二绝缘层形成有开口，

所述第二导电层通过所述第二绝缘层的所述开口与所述第一导电层导通。

6. 根据权利要求 5 所述的太阳能电池，其中，所述第一导电层含有低熔点材料，所述低熔点材料的热流动开始温度 T_1 比所述光电转换部的耐热温度低。

7. 一种太阳能电池模块，具备权利要求 1 ～ 6 中任 1 项所述的太阳能电池。

8. 一种太阳能电池的制造方法，其特征在于，所述太阳能电池具有光电转换部和所述光电转换部的第一主面上的集电极，所述集电极从所述光电转换部一侧依次包含第一导电层和第二导电层，在所述光电转换部的第一主面上没有形成所述第一导电层的第一导电层非形成区域具有绝缘层，所述绝缘层在光电转换部的第一主面上具备第一绝缘层和第二绝缘层，所述第一绝缘层与所述第一导电层相接，所述第二绝缘层以覆盖所述第一绝缘层上的至少一部分的方式形成；

所述制造方法依次具有如下工序：

导电性糊料涂布工序，在光电转换部的第一主面上涂布含有导电性微粒和绝缘性材料的导电性糊料，使所述绝缘性材料从所述导电性糊料的涂布区域渗出而形成由第一导电层和第一绝缘层构成的涂布层，所述第一导电层含有导电性微粒和绝缘性材料，所述第一绝缘层与所述第一导电层的外缘相接，

第二绝缘层形成工序，以覆盖所述第一绝缘层上的至少一部分和所述第一导电层上的方式形成第二绝缘层，

在所述第一导电层上的所述第二绝缘层形成开口的工序，以及

镀覆工序，利用镀覆法在所述第一导电层上形成第二导电层；

所述第一导电层含有低熔点材料，

在形成所述开口的工序中，通过在比所述低熔点材料的热流动开始温度 T_1 高的退火温度 Ta 进行加热处理，从而在所述第二绝缘层形成所述开口，

在所述镀覆工序中，以形成于所述第二绝缘层的所述开口为起点，析出第二导电层。

9. 一种太阳能电池的制造方法，是权利要求 1 ～ 6 中任 1 项所述的太阳能电池的制造方法，依次具有如下工序：

导电性糊料涂布工序，在光电转换部的第一主面上涂布含有导电性微粒和绝缘性材料的导电性糊料而形成第一导电层，和

镀覆工序，利用镀覆法在所述第一导电层上形成第二导电层；

所述绝缘性材料从所述导电性糊料的涂布区域渗出而形成由第一导电层和第一绝缘层构成的涂布层，所述第一导电层含有导电性微粒和绝缘性材料，所述第一绝缘层与所述第一导电层的外缘相接，

在所述导电性糊料涂布工序后、所述镀覆工序前，具有以覆盖所述第一绝缘层上的至少一部分的方式形成第二绝缘层的第二绝缘层形成工序。

10. 根据权利要求 9 所述的太阳能电池的制造方法，其中，在所述第二绝缘层形成工序中，在所述第一导电层上的至少一部分没有形成所述第二绝缘层，所述第二绝缘层在第一导电层形成区域上具有开口部，

在所述镀覆工序中，以所述第二绝缘层的所述开口部为起点，析出第二导电层。

11. 根据权利要求 9 所述的太阳能电池的制造方法，其中，在所述第二绝缘层形成工序中，所述第二绝缘层也形成在所述第一导电层上，

在所述镀覆工序前具有在所述第一导电层上的所述第二绝缘层形成开口的工序，

在所述镀覆工序中，以形成于所述第二绝缘层的所述开口为起点，析出第二导电层。

12. 根据权利要求 11 所述的太阳能电池的制造方法，其中，所述第一导电层含有低熔点材料，

在所述第二绝缘层形成工序后，通过在比所述低熔点材料的热流动开始温度 T_1 高的退火温度 Ta 进行加热处理，从而在所述第二绝缘层形成所述开口。

13. 根据权利要求 8 ～ 12 中任 1 项所述的太阳能电池的制造方法，其中，所述导电性糊料在 25℃的粘度为 50 ～ 400Pa・s。

14. 根据权利要求 8 ～ 12 中任 1 项所述的太阳能电池的制造方法，其中，所述光电转换部在晶体硅基板的第一主面上依次具有硅系薄膜和透明电极层，

在所述透明电极层上形成所述集电极。

太阳能电池及其制造方法和太阳能电池模块

技术领域

[0001] 本发明涉及太阳能电池及其制造方法。本发明还涉及太阳能电池模块。

背景技术

[0002] 能源问题、地球环境问题越来越深刻，作为代替化石燃料的能源，太阳能电池逐渐备受注目。在太阳能电池中，通过将对由半导体接合等形成的光电转换部进行光照射而产生的载流子（电子和空穴）导出到外部电路，从而进行发电。为了将光电转换部中产生的载流子有效地导出到外部电路，在太阳能电池的光电转换部上设置集电极。

[0003] 例如，在使用了单晶硅基板、多晶硅基板的晶体硅系太阳能电池中，在受光面设置由细的金属形成的集电极。另外，就连在晶体硅基板上具有非晶硅层和透明电极层的异质结太阳能电池中，也在透明电极层上设置集电极。

[0004] 太阳能电池的集电极通常是通过利用丝网印刷法对银糊料进行图案印刷而形成的。该方法的工序本身简单，但存在银的材料成本高以及由于使用含有树脂的银糊料材料而集电极的电阻率增高的问题。为了减小使用银糊料形成的集电极的电阻，需要较厚地印刷银糊料。然而，如果印刷厚度变大，则电极的线宽度也变大，因此电极的细线化困难，由集电极带来的遮光损失增大。

[0005] 作为用于解决这些课题的方法，已知有利用在材料成本和工艺成本方面优异的镀覆法形成集电极的方法。例如，专利文献 1 中，公开了利用镀覆法在构成光电转换部的透明电极上形成由铜等构成的金属层的太阳能电池。该方法中，首先，在光电转换部的透明电极层上形成具有与集电极的形状对应的开口部的抗蚀剂材料层（绝缘层），通过电镀在透明电极层上的抗蚀剂开口部形成金属层。其后，通过除去抗蚀剂而形成规定形状的集电极。

[0006] 专利文献 2 中，公开了在光电转换部的透明电极层上通过使用折射率与玻璃大致相等的材料作为具有与集电极的形状对应的开口部的抗蚀剂材料层（绝缘层），从而不需要集电极形成后的抗蚀剂除去。专利文献 3 中，公开了在导电性糊料等的基底（籽晶层）电极层形成后使用掩模形成镀覆电极层，从而使镀覆电极的线宽度在基底电极层的线宽度以下的技术。

[0007] 专利文献 4 中，公开了在透明电极层上设置 SiO_2等的绝缘层后，设置贯通绝缘层的槽使透明电极层的表面或者侧面露出，以与透明电极层的露出部导通的方式形成金属集电极的方法。具体而言，提出了利用光镀覆法等在透明电极层的露出部形成金属籽晶层，以该金属籽晶层为起点通过电镀形成金属电极的方法。根据这样的方法，不需要像专利文献 1、2 那样使用抗蚀剂，因此在材料成本和工艺成本方面更有利。另外，通过设置低电阻的金属籽晶层，能够降低透明电极层与集电极之间的接触电阻。

[0008] 专利文献 5 中，记载了通过在凹凸大的导电性籽晶层上将绝缘层制膜，从而在导电性籽晶层上的绝缘层形成不连续的开口部，通过该开口部形成镀覆电极层的内容。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献 1 :日本特开昭 60 － 66426 号公报

[0012] 专利文献 2 :日本特开 2000 － 58885 号公报

[0013] 专利文献 3 :日本特开 2010 － 98232 号公报

[0014] 专利文献 4 :日本特开 2011 － 199045 号公报

[0015] 专利文献 5 :国际公开 WO2011/045287 号小册子

发明内容

[0016] 像专利文献 1 那样使用抗蚀剂材料形成细线图案的集电极时，存在抗蚀剂材料价格高，并且用于籽晶层电极层形成、抗蚀剂除去等电极形成的作业量繁杂，制造成本增大这样的问题。像专利文献 2 那样如果利用具有与玻璃大致相等的折射率的抗蚀剂材料，则能够省略抗蚀剂除去工序。但是，由于透明电极层与金属相比电阻率高，所以如果不设置籽晶电极层，而通过电镀在透明电极层上形成由金属电极层构成的图案集电极，则存在透明电极层的面内的电压下降，导致集电极（金属电极层）的膜厚变得不均匀的问题。另外，像专利文献 3 那样使用具有与集电极图案对应的开口形状的掩模时，将绝缘层形成时的掩模、在该绝缘层的开口部形成集电极时的丝网版高精度地对位非常困难。

[0017] 像上述专利文献 4 那样采用以贯通绝缘层和透明电极层的槽内为起点进行镀覆的方法，能够在不使用高价的抗蚀剂材料的情况下利用镀覆法形成细线图案的集电极。然而，透明电极层的厚度一般为 100nm 左右，透明电极层的侧面与金属集电极的接触面积小。因此，存在透明电极与集电极之间的接触电阻变高，无法充分发挥作为集电极的功能的问题。

[0018] 专利文献 5 中，介由导电性籽晶层上的绝缘层的开口部通过镀覆形成了金属电极层。根据本发明人等的研究，明确了在导电性籽晶层形成区域的附近，特别是导电性籽晶层形成区域的外缘附近，绝缘层的膜厚比其它区域小，因此容易产生针孔等。如果镀覆液介由该针孔侵蚀导电性籽晶层正下方的透明导电层，则导电性籽晶层容易从透明电极层剥落，太阳能电池的特性（特别是填充因子）降低。

[0019] 本发明的目的在于解决如上所述的关于利用镀覆法形成太阳能电池的集电极的现有技术的问题点，提高太阳能电池的转换效率和减少太阳能电池的制造成本。

[0020] 本发明人等鉴于上述课题进行了深入研究，结果发现通过使第一导电层（籽晶层）附近的绝缘层成为双层结构，并利用镀覆法在第一导电层上形成第二导电层（金属电极），从而能够提高太阳能电池的转换效率，并且能够以低成本形成具备该构成的集电极，从而完成了本发明。

[0021] 本发明涉及具有光电转换部和光电转换部的第一主面上的集电极的太阳能电池及其制造方法和具备该太阳能电池的太阳能电池模块。集电极从光电转换部一侧依次包含第一导电层和第二导电层。优选第一导电层通过涂布导电性糊料来形成，优选第二导电层通过镀覆来形成。

[0022] 本发明的太阳能电池在光电转换部的第一主面上的第一导电层非形成区域具有绝缘层。绝缘层在光电转换部的第一主面上具备与第一导电层相接的第一绝缘层和覆盖第一绝缘层上的至少一部分的第二绝缘层。第二绝缘层优选在光电转换部的第一主面上的第一导电层非形成区域的几乎整面形成。

[0023] 优选集电极的第一导电层含有导电性微粒和绝缘性材料。优选第一绝缘层由与第一导电层的绝缘性材料相同的材料形成。例如，在光电转换部上绝缘性材料从含有导电性微粒和绝缘性材料的导电性糊料的涂布区域渗出（润湿扩展）而形成由第一导电层和第一绝缘层构成的涂布层，上述第一导电层含有导电性微粒和绝缘性材料，上述第一绝缘层与第一导电层的外缘相接。在光电转换部的第一主面上，从第一导电层与第一绝缘层的边界到第一绝缘层的端部的宽度优选为 0.2 ～ 1.0mm。

[0024] 在本发明的一个实施方式中，在第一导电层上的至少一部分形成具有开口部的第二绝缘层。例如，利用印刷法等能够形成具有规定形状的开口部的第二绝缘层。另外，通过以用掩模等覆盖第一导电层上的状态进行制膜，可形成具有规定形状的开口部的第二绝缘层。能够以该开口部为起点，通过镀覆使金属析出，通过第二绝缘层的开口部能够形成与第一导电层导通的第二导电层。

[0025] 在本发明的一个实施方式中，在第一导电层上的第二绝缘层形成有开口。能够以该开口为起点，通过镀覆使金属析出，通过第二绝缘层的开口能够形成与第一导电层导通的第二导电层。例如，通过将第一导电层含有的低熔点材料加热（退火）至其热流动开始温度 T_1 以上而使第一导电层的表面形状发生变化，从而能够在形成于其上的第二绝缘层形成开口。在该形态中，优选第一导电层中的低熔点材料的热流动开始温度 T_1 比光电转换部的耐热温度低。

[0026] 在本发明的太阳能电池的一个实施方式中，光电转换部在晶体硅基板的第一主面上依次具有硅系薄膜和透明电极层，在透明电极层上具有集电极。

[0027] 根据本发明，由于能够利用镀覆法形成集电极，所以集电极低电阻化，能够提高太阳能电池的转换效率。另外，由于与第一导电层相接地设置了第一绝缘层，所以在形成第二绝缘层时，即便不进行用于图案形成的精确对位，也能够利用镀覆法形成图案电极。另外，由于第一导电层附近的绝缘层为双层结构，所以抑制镀覆液浸蚀集电极形成区域附近的光电转换部，抑制集电极从光电转换部剥离。因此，根据本发明，能够以高效率低廉地提供可靠性高的太阳能电池。

附图说明

[0028] 图 1A 是表示本发明的一个实施方式涉及的太阳能电池的截面示意图。

[0029] 图 1B 是表示本发明的一个实施方式涉及的太阳能电池的截面示意图。

[0030] 图 2 是表示本发明的一个实施方式涉及的异质结太阳能电池的截面示意图。

[0031] 图 3 是镀覆装置的结构示意图。

[0032] 图 4 是本发明的第一实施方式中的太阳能电池的制造工序的概念图。

[0033] 图 5 是用于说明导电层与绝缘层的边界的示意图。

[0034] 图 6 是本发明的第二实施方式中的太阳能电池的制造工序的概念图。

[0035] 图 7A 是制作例的太阳能电池中的导电层附近的光学显微镜照片。

[0036] 图 7B 是制作例的太阳能电池中的导电层附近的光学显微镜照片。

[0037] 图 8A 是制作例的太阳能电池中的导电层附近的光学显微镜照片。

[0038] 图 8B 是制作例的太阳能电池中的导电层附近的光学显微镜照片。

具体实施方式

[0039] 以下，基于附图对本发明的优选的实施方式进行说明。如图 1A 和图 1B 示意所示，本发明的太阳能电池在光电转换部 50 的第一主面上具备集电极 70。集电极 70 从光电转换部 50 侧依次包含第一导电层 71 和第二导电层 72。

[0040] 本发明的太阳能电池在光电转换部的第一主面上没有形成第一导电层的区域（第一导电层非形成区域）的至少一部分具有绝缘层 90。绝缘层 90 具有第一绝缘层 91 和第二绝缘层 92，该第一绝缘层 91 与第一导电层 71 相接，该第二绝缘层 92 以覆盖第一绝缘层 91 上的至少一部分的方式形成。

[0041] 以下，以作为本发明的一个实施方式的异质结晶体硅太阳能电池（以下，有时记载为“异质结太阳能电池”）为例，对本发明进一步详细说明。异质结太阳能电池是使单晶硅基板的表面具有与单晶硅带隙不同的硅系薄膜而形成了扩散电位的晶体硅系太阳能电池。作为硅系薄膜，优选非晶的硅系薄膜。其中，已知在用于形成扩散电位的导电型非晶硅系薄膜与晶体硅基板之间夹有薄的本征非晶硅层的太阳能电池是转换效率最高的晶体硅太阳能电池的形态之一。

[0042] 图 2 是本发明的一个实施方式涉及的异质结太阳能电池的截面示意图。异质结太阳能电池 105，作为光电转换部 50，在单晶硅基板 1 的第一主面（受光面）依次具有导电型硅系薄膜 3a 和受光面侧透明电极层 6a。在单晶硅基板 1 的第二主面（受光面的相反面）依次具有导电型硅系薄膜 3b 和背面侧透明电极层 6b。在光电转换部 50 表面的受光面侧透明电极层 6a 上形成有包含第一导电层 71 和第二导电层 72 的集电极 70。

[0043] 优选在单晶硅基板 1 与导电型硅系薄膜 3a、3b 之间具有本征硅系薄膜 2a、2b。优选在背面侧透明电极层 6b 上具有背面金属电极 8。

[0044] [光电转换部的构成]

[0045] 首先，对异质结太阳能电池中使用的一导电类型单晶硅基板进行说明。一般而言单晶硅基板为了具有导电性而含有对硅供给电荷的杂质。单晶硅基板有 n 型和 p 型，n 型含有用于向硅原子导入电子的原子（例如磷），p 型含有用于向硅原子导入空穴的原子（例如硼）。即，本发明中的“一导电类型”是指 n 型或者 p 型中的任一方。

[0046] 在异质结太阳能电池中，通过使最多吸收射向单晶硅基板的光的入射侧的异质结为反向结（逆接合）来设置强的电场，从而能够有效地分离回收电子 • 空穴对。因此，优选光入射侧的异质结为反向结。另一方面，比较空穴和电子时，有效质量和散射截面积小的电子通常迁移率更大。从以上观点考虑，优选异质结太阳能电池中使用的单晶硅基板 1 为 n 型单晶硅基板。从光封闭的观点考虑，优选单晶硅基板 1 在其表面具有纹理结构。

[0047] 在形成有纹理的单晶硅基板的表面将硅系薄膜制膜。作为硅系薄膜的制膜方法，优选等离子体 CVD 法。作为利用等离子体 CVD 法形成硅系薄膜的条件，优选采用基板温度 100 ～ 300℃、压力 20 ～ 2600Pa、高频功率密度 0.004 ～ 0.8W/cm^2。作为硅系薄膜的形成中使用的原料气体，优选使用 SiH_4、Si_2H_6 等含有硅的气体，或者硅系气体和 H_2 的混合气体。

[0048] 导电型硅系薄膜 3a、3b 是一导电类型或者相反导电类型的硅系薄膜。例如，使用 n 型单晶硅基板作为一导电类型单晶硅基板 1 时，一导电类型硅系薄膜和相反导电类型硅系薄膜分别成为 n 型和 p 型。作为用于形成 p 型或者 n 型硅系薄膜的掺杂气体，优选使用 B_2H_6 或者 PH_3 等。另外，由于 P、B 之类的杂质的添加量微量即可，所以优选使用预先用 SiH_4、

H_2稀释而得的混合气体。在导电型硅系薄膜的制膜时，通过添加 CH_4、CO_2、NH_3、GeH_4等含有不同种类元素的气体，使硅系薄膜合金化，也能够改变硅系薄膜的能隙。

[0049] 作为硅系薄膜，可举出非晶硅薄膜、微晶硅（含有非晶硅和晶体硅的薄膜）等。其中优选使用非晶硅系薄膜。例如，作为使用 n 型单晶硅基板作为一导电类型单晶硅基板 1 时的光电转换部 50 的优选构成，可举出透明电极层 6a/p 型非晶硅系薄膜 3a/i 型非晶硅系薄膜 2a/n 型单晶硅基板 1/i 型非晶硅系薄膜 2b/n 型非晶硅系薄膜 3b/ 透明电极层 6b 的顺序的层叠构成。此时，从前面叙述的理由出发，优选将 p 层侧作为受光面。

[0050] 作为本征硅系薄膜 2a、2b，优选由硅和氢构成的 i 型氢化非晶硅。如果利用 CVD 法在单晶硅基板上将 i 型氢化非晶硅制膜，则能够抑制杂质向单晶硅基板的扩散，并且有效进行表面钝化。另外，通过改变膜中的氢量，能够使能隙具有在进行载流子回收的方面有效的分布。

[0051] 优选 p 型硅系薄膜为 p 型氢化非晶硅层、p 型非晶碳化硅层、或者 p 型非晶氧化硅层。从抑制杂质扩散、降低串联电阻的观点考虑，优选为 p 型氢化非晶硅层。另一方面，由于 p 型非晶碳化硅层和 p 型非晶氧化硅层为宽带隙的低折射率层，所以从能够减少光学损失的角度出发优选。

[0052] 异质结太阳能电池的光电转换部 50 在导电型硅系薄膜 3a、3b 上具备透明电极层 6a、6b。透明电极层 6a、6b 以导电性氧化物为主成分。作为导电性氧化物，例如，可以单独或混合使用氧化锌、氧化铟、氧化锡。从导电性、光学特性和长期可靠性的观点考虑，优选含有氧化铟的铟系氧化物，其中更优选使用以氧化铟锡 (ITO) 为主成分的氧化物。透明电极层可以是单层，也可以是由多层构成的层叠结构。

[0053] 在此，本说明书中，以特性的成分为“主成分”是指含量大于 50 重量%，优选为 70 重量%以上，更优选为 90％重量以上。

[0054] 可以向透明电极层中添加掺杂剂。例如，使用氧化锌作为透明电极层时，作为掺杂剂，可举出铝、镓、硼、硅、碳等。使用氧化铟作为透明电极层时，作为掺杂剂，可举出锌、锡、钛、钨、钼、硅等。使用氧化锡作为透明电极层时，作为掺杂剂，可举出氟等。

[0055] 掺杂剂可以向受光面侧透明电极层 6a 和背面侧透明电极层 6b 中的一方或两方中添加。特别优选将掺杂剂添加到受光面侧透明电极层 6a 中。通过将掺杂剂添加到受光面侧透明电极层 6a 中，能够使透明电极层本身低电阻化，并且能够抑制透明电极层 6a 与集电极 70 之间的电阻所致的损失。

[0056] 从透明性、导电性和减少光反射的观点考虑，受光面侧透明电极层 6a 的膜厚优选为 10nm ～ 140nm。透明电极层 6a 的作用是向集电极 70 输送载流子，因此只要具有所需的导电性即可，膜厚优选为 10nm 以上。通过使膜厚为 140nm 以下，能够减少在透明电极层 6a 的光吸收所致的损失，抑制与透射率的降低相伴的光电转换效率的降低。另外，只要透明电极层 6a 的膜厚在上述范围内，还能够防止透明电极层内的载流子浓度上升，因此还抑制与红外区域的透射率降低相伴的光电转换效率的降低。

[0057] 透明电极层的制膜方法没有特别限定，优选溅射法等物理气相沉积法、利用有机金属化合物与氧或水的反应的化学气相沉积 (MOCVD) 法等。在任一制膜方法中，都可利用热、等离子体放电所产生的能量。

[0058] 透明电极层制作时的基板温度适当地设定。例如，使用非晶硅系薄膜作为硅系薄

膜时，优选为200℃以下。通过使基板温度成为200℃以下，能够抑制氢从非晶硅层的脱离以及与其相伴的硅原子的悬空键的产生，结果能够提高转换效率。

[0059] 优选在背面侧透明电极层6b上形成背面金属电极8。作为背面金属电极8，优选使用从近红外区到红外区的反射率高且导电性、化学稳定性高的材料。作为满足这样的特性的材料，可举出银、铝等。背面金属电极层的制膜方法没有特别限定，可以使用溅射法、真空蒸镀法等物理气相沉积法，丝网印刷等印刷法等。

[0060] ［集电极］

[0061] 在受光面侧透明电极层6a上形成集电极70。集电极70从光电转换部50侧包含第一导电层71和第二导电层72。第二导电层72利用镀覆法形成。

[0062] （第一导电层）

[0063] 第一导电层71是作为利用镀覆法形成第二导电层时的导电性基底层发挥功能的层。因此，第一导电层只要具有能够作为电镀的基底层发挥功能的程度的导电性即可。应予说明，本说明书中，只要体积电阻率为$10^{2}\Omega\cdot cm$以下就定义为导电性。另外，只要体积电阻率为$10^{2}\Omega\cdot cm$以上，就定义为绝缘性。

[0064] 第一导电层71可以利用喷墨法、丝网印刷法、导线粘接法、喷雾法、真空蒸镀法、溅射法等公知技术制作。优选第一导电层71以梳形等规定形状图案化。从生产率的观点考虑，丝网印刷法适合图案化的第一导电层的形成。丝网印刷法中，使用导电性的印刷糊料和具有与集电极的图案形状对应的开口图案的丝网版来印刷集电极图案。

[0065] 优选第一导电层71使用含有导电性微粒和绝缘性材料的导电性糊料形成。作为绝缘性材料，可以使用粘结剂树脂等。特别是如下所述，通过使第一导电层的形成材料含有的绝缘性材料渗出而形成第一绝缘层时，优选使用粘结剂树脂作为绝缘性材料。

[0066] 作为粘结剂树脂，优选使用环氧系树脂、酚醛系树脂、丙烯酸系树脂等热固性树脂。这些树脂可以是固态的树脂，也可以是液态树脂。另外，导电性糊料可以含有有机溶剂、无机溶剂。通过使导电性糊料含有液态树脂、有机溶剂等液态材料，能够提高涂布性（印刷性）。

[0067] 作为导电性微粒，可以使用银、铝、铜、铟、铋、镓等金属材料的单质或者多种金属材料。导电性微粒710的粒径优选为0.25μm以上，更优选为0.5μm以上。第一导电层71利用丝网印刷等印刷法形成时，导电性微粒的粒径可以根据丝网版的网眼尺寸等适当地设定。优选粒径比网眼尺寸小，更优选为网眼尺寸的1/2以下。应予说明，粒子为非球形时，粒径被定义为与粒子的投影面积相等面积的圆的直径（投影面积圆相当直径，Heywood直径）。

[0068] 另外，为了充分提高利用丝网印刷形成的第一导电层的导电性，优选通过热处理使树脂材料固化。例如，通过使含有导电性微粒和绝缘性材料的导电性糊料固化，形成第一导电层。使用含有溶剂的材料作为导电性糊料时，优选实施用于除去溶剂的干燥工序。此时的干燥温度考虑到光电转换部的透明电极层、非晶硅系薄膜的耐热性，优选为250℃以下，更优选为200℃以下，进一步优选为180℃以下。干燥时间例如可以被适当地设定成5分钟～1小时左右。

[0069] 从成本的观点考虑，第一导电层71的膜厚优选为20μm以下，更优选为10μm以下。另一方面，从使第一导电层71的线性电阻成为理想的范围的观点考虑，第一导电层71

的膜厚优选为0.5μm以上，更优选为1μm以上。

[0070] 第一导电层71可以由多个层构成。例如，可以是由光电转换部表面的与透明电极层的接触电阻低的下层和含有粘结剂树脂含量多的材料的上层构成的层叠结构。采用这样的结构，可以期待与透明电极层的接触电阻的降低伴随的太阳能电池的填充因子的提高。

[0071] 以上，以利用丝网印刷形成第一导电层的情况为中心进行了说明，但第一导电层的形成方法不限于印刷法，也可以利用喷墨法等形成图案。

[0072] （第二导电层）

[0073] 利用镀覆法在第一导电层71上形成第二导电层72。作为第二导电层析出的金属，只要是用镀覆法能够形成的材料就没有特别限定，例如，可以使用铜、镍、锡、铝、铬、银、金、锌、铅、钯等或者它们的混合物。

[0074] 太阳能电池工作时（发电时），电流主要流过第二导电层。因此，从抑制第二导电层中的电阻所致的电流损失的观点考虑，优选第二导电层的线性电阻尽可能小。具体而言，第二导电层的线性电阻优选为1Ω/cm以下，更优选为0.5Ω/cm以下。另一方面，如上所述，第一导电层的线性电阻只要低至能够作为电镀时的基底层发挥功能的程度即可，只要为5Ω/cm以下即可。

[0075] 第二导电层利用非电镀法、电镀法均可形成。从生产率的观点考虑，优选电镀法。电镀法中，由于能够加快金属的析出速度，所以能够以短时间形成第二导电层。

[0076] 以酸性镀铜为例对利用电镀法形成第二导电层的方法进行说明。图3是第二导电层的形成中使用的镀覆装置10的概念图。将在光电转换部上形成有第一导电层的基板12和阳极13浸在镀覆槽11中的镀覆液16中。基板12上的第一导电层71介由基板支架14与电源15连接。通过在阳极13与基板12间施加电压，从而能够在第一导电层上析出铜。

[0077] 酸性镀铜中使用的镀覆液16含有铜离子。例如可以使用以硫酸铜、硫酸、水为主成分的公知组成的镀覆液，通过对其流通0.1～10A/dm^2的电流，能够使金属层析出而成为第二导电层。适当的镀覆时间根据集电极的面积、电流密度、阴极电流效率、设定膜厚等适当地设定。

[0078] 第二导电层可以由多个层构成。例如，介由绝缘层的开口部在第一导电层上形成由Cu等导电率高的材料构成的第一镀覆层后，在第一镀覆层的表面形成化学稳定性优异的第二镀覆层，由此能够形成低电阻且化学稳定性优异的集电极。

[0079] [绝缘层]

[0080] 如上所述，本发明中，利用镀覆法在第一导电层上形成第二导电层。在形成第二导电层时，如果光电转换部上的没有形成第一导电层的区域（第一导电层非形成区域）露出，则光电转换部与镀覆液接触，镀覆液中的金属离子侵入光电转换部的内部（硅基板等），导致太阳能电池特性的降低。另外，像异质结太阳能电池这样在光电转换部的最表面形成有透明电极层的情况下，电镀时，除第一导电层以外还对透明电极层进行通电，所以金属还在第一导电层非形成区域析出。

[0081] 本发明中，为了保护光电转换部，在光电转换部的第一导电层非形成区域形成绝缘层90，在绝缘层形成后，通过镀覆形成第二导电层。绝缘层90具有第一绝缘层91和第二绝缘层92，该第一绝缘层91与第一导电层71相接，该第二绝缘层92以覆盖第一绝缘层91上的至少一部分的方式形成。

[0082] ＜第一实施方式＞

[0083] 以下，作为第一实施方式，对在形成第一绝缘层后使用掩模等形成以规定形状图案化的第二绝缘层的方式进行说明。图 4 是表示利用本发明的第一实施方式在太阳能电池的光电转换部 50 上形成绝缘层 90 和集电极 70 的方法的工序概念图。

[0084] 该实施方式中，首先，准备光电转换部 50（光电转换部准备工序，图 4(A)）。例如，为异质结太阳能电池的情况下，如上所述，准备在硅基板上具备硅系薄膜和透明电极层的光电转换部。

[0085] 为了在光电转换部 50 的第一主面上形成第一导电层，涂布含有导电性微粒 710 和绝缘性材料 712 的导电性糊料。例如，使用具有与集电极的形状对应的开口图案的丝网版，进行导电性糊料的涂布（印刷）。使用开口宽度为 W_0 的丝网版 85 进行导电性糊料印刷时，在光电转换部上形成宽度与 W_0 大致相等的导电性糊料涂布区域 80（图 4(B)）。应予说明，导电性糊料中的绝缘性材料与导电性微粒的比率以成为所谓的渗透（パーコレーション）的阈值（与呈现导电性的导电性微粒含量相当的比率的临界值）以上的方式设定。

[0086] 糊料从涂布在光电转换部上的糊料的涂布区域向光电转换部的表面润湿扩展，形成宽度比丝网版的开口宽度 W_0 大的涂布层 81（图 4(C)）。此时，糊料中的绝缘性材料通过从涂布区域渗出并在光电转换部上润湿扩展，从而与含有导电性微粒 710 和绝缘性材料 712 的第一导电层 71 的外缘相接地形成第一绝缘层 91。这种情况下，第一绝缘层 91 由与第一导电层 71 中的绝缘性材料相同的材料形成。

[0087] 例如，通过适当地调整第一导电层形成用的导电性糊料含有的导电性微粒和粘结剂树脂的含量，从而使粘结剂树脂从涂布区域渗出而形成与第一导电层的外缘相接的第一绝缘层。从第一导电层 71 与第一绝缘层 91 相接的边界 7B 到第一绝缘层的端部 9B 的宽度 L_g，即第一绝缘层的线宽度优选为 0.2mm ～ 1.0mm，更优选为 0.5mm ～ 1.0mm。通过使第一绝缘层的线宽度在上述范围，使得形成第二绝缘层时的对位容易。另外，通过镀覆在第一导电层上形成第二导电层时，能够保护第一导电层形成区域与第一导电层非形成区域的边界附近免受镀覆液损害。

[0088] 应予说明，绝缘性材料（粘结剂树脂）从第一导电层形成用的导电性糊料中渗出而形成第一绝缘层 91 时，如图 5 所示，在与光电转换部 50 的表面平行的方向，多个导电性微粒 710 彼此接触而在电学上具有导电性的区域是第一导电层 71，与第一导电层 71 的外缘相接的区域是第一绝缘层 91。即便导电性糊料中的导电性微粒的一部分与绝缘性材料一起渗出时，也像图 5 的导电性微粒 718、719 那样，与第一导电层 71 的导电性微粒 710 分开而在电学上不显示导电性的情况下，将包含这些分开的导电性微粒的区域视为第一绝缘层。导电性微粒“在电学上不显示导电性”典型的是渗出部分中的导电性微粒被绝缘性材料覆盖，与其它的导电性微粒分开的状态。从抑制导电性微粒所致的遮光的观点考虑，优选第一绝缘层 91 含有的导电性微粒少，更优选第一绝缘层不含导电性微粒。

[0089] 通过适当地调整导电性糊料含有的导电性微粒的粒径、导电性微粒与绝缘性材料的含量的比、导电性糊料的粘度等，能够将第一绝缘层 91 的线宽度控制在理想的范围。从抑制导电性微粒向第一绝缘层渗出的观点考虑，导电性微粒的粒径优选为 0.25μm 以上，更优选为 0.5μm 以上。导电性微粒的粒径更优选为 2 ～ 3μm。导电性糊料在 25℃的粘度优选为 50 ～ 400Pa•s，更优选为 100 ～ 350Pa•s，进一步优选为 200 ～ 300Pa•s。优选导

电性糊料中的绝缘性树脂材料的含量以糊料的粘度成为上述范围的方式调整。根据树脂的种类等含量的最佳值不同，例如，优选为 5wt％～ 20wt％。

[0090] 导电性糊料含有溶剂时，根据需要进行干燥。另外，含有光固性、热固性的树脂材料作为导电性糊料中的树脂材料时，可以通过光照射、加热进行导电性糊料的固化。

[0091] 通过在光电转换部的第一主面上涂布导电性糊料，形成第一导电层 71 和第一绝缘层 91 后，在第一导电层非形成区域上形成第二绝缘层 92（第二绝缘层形成工序）。第二绝缘层 92 以覆盖第一绝缘层 91 的至少一部分的方式形成（图 4(D)）。优选第二绝缘层 92 以覆盖第一绝缘层 91 上的整面的方式形成。第二绝缘层 92 也可以形成在第一导电层 71 上。但是，在第一导电层形成区域的至少一部分没有形成第二绝缘层。即，第二绝缘层 92 在第一导电层形成区域上具有开口部 92h。

[0092] 在本发明的第一实施方式中，以在第一导电层形成区域的至少一部分没有形成第二绝缘层的方式进行制膜。作为第二绝缘层的制膜方法，可举出 CVD、溅射、蒸镀等干式法，丝网印刷、喷墨、喷涂等湿式法。例如，干式法中，以第一导电层上不形成第二绝缘层的方式在用掩模 95 覆盖第一导电层 71 上的状态下制膜。湿式法中，通过在用掩模 95 覆盖第一导电层 71 上的状态下制膜，能够在第一导电层形成区域上形成开口部 92h。通过丝网印刷形成第二绝缘层时，使用具有开口图案的丝网版进行绝缘性材料的涂布（印刷），该开口图案与和第一导电层形成区域的形状（即集电极的形状）相反的图案（负片图案）对应。

[0093] 在光电转换部的第一主面上，第二绝缘层 92 以覆盖第一绝缘层 91 的至少一部分的方式形成。另外，优选第二绝缘层 92 形成在没有形成涂布层 81 的区域的整面。由此，第一主面上的第一导电层非形成区域的整面被绝缘层 90 覆盖。即，优选第一主面上的第一导电层非形成区域至少被第一绝缘层 91 和第二绝缘层 92 中的一方覆盖。

[0094] 形成第二绝缘层 92 后，利用镀覆法形成第二导电层 72（镀覆工序，图 4(E)）。在本实施方式中，在没有形成第二绝缘层 92 的开口部 92h，第一导电层 71 是露出的状态。因此，在镀覆工序中，第一导电层暴露于镀覆液，能够以该开口部 92h 为起点析出金属。

[0095] 如果在第一导电层非形成区域的整面形成绝缘层 90，则利用镀覆法形成第二导电层时，绝缘层 90 成为保护层，能够化学及电保护光电转换部 50 免受镀覆液损害。例如，像异质结太阳能电池这样在光电转换部 50 的表面形成透明电极层 6a 时，通过在透明电极层的表面形成绝缘层 90，能够抑制透明电极层与镀覆液的接触，防止透明电极层的溶解、金属层（第二导电层）向透明电极层上的析出。

[0096] 由于要求太阳能电池的受光面侧的集电极线宽度小（遮光面积小）且低电阻，所以优选厚度与宽度的比（长宽比）大。如前面叙述的专利文献 3（日本特开 2010 － 98232 号公报）所述，如果导电性糊料流动而润湿扩展，则集电极的线宽度变大，因此长宽比变小，遮光面积变大。因此，使用导电性的糊料形成集电极、导电性籽晶层时，一般而言，使用高粘度且不易发生润湿扩展所致的渗出的导电性糊料。另一方面，根据本发明人等的研究，发现了利用这样的导电性糊料形成导电层时，如果在导电层的附近的绝缘层产生针孔等，则镀覆时，导电层正下方的透明电极层等溶解于镀覆液，导电层容易从光电转换部剥落。

[0097] 与此相对，本发明中，导电性糊料在光电转换部上润湿扩展，绝缘性材料渗出，由此第一导电层 71 和与其外缘相接的第一绝缘层 91 形成为连续一体的涂布层 81。因此，在第一导电层与绝缘层之间没有形成空隙，即便在形成于第一绝缘层上的第二绝缘层存在针

孔、局部膜厚小的部分的情况下，也能抑制第一导电层附近的光电转换部与镀覆液的接触，第一导电层不易从光电转换部剥离。

[0098] 另外，本发明中，由于在与第一导电层 71 的外缘相接的第一绝缘层 91 上形成第二绝缘层 92，所以在第一导电层 71 的附近，绝缘层 90 成为双层结构。第一导电层形成区域及其附近的光电转换部的表面（异质结太阳能电池中，指透明电极层）是光电转换部与集电极的接触区域。由于该接触区域上的绝缘层 90 是双层结构，所以镀覆工序中大幅减少了镀覆液与光电转换部的接触区域的接触。另外，在太阳能电池的实际使用时，可抑制光电转换部的接触区域与环境因子（水分、有机气体等）的接触。因此，采用本发明的构成，在提高太阳能电池特性的基础上，对提高太阳能电池的可靠性也有利。

[0099] 一般而言，为了利用镀覆法使金属层在导电性籽晶层上选择性析出，需要根据导电性籽晶层的形状（导电性籽晶层的宽度）配置掩模，要求精确的对位精度。例如，现有技术中，在对导电性籽晶层进行丝网印刷时的丝网版 85 的开口部的位置与形成绝缘层时的掩模 95 所致的遮挡区域的对位精度低时，在导电性籽晶层与绝缘层之间形成空隙，镀覆液从此处渗透，导致特性降低。

[0100] 与此相对，本发明中，由于与第一导电层 71 的外缘相接地形成有第一绝缘层 91，所以在第二绝缘层形成时，只要以覆盖第一导电层形成区域的至少一部分的方式配置掩模即可，存在与第一绝缘层 91 的宽度 L_9 相当的对位精度的盈余。因此，在第二绝缘层形成时，不需要掩模配置、印刷位置的精确对位，能够提高生产率。

[0101] 作为第二绝缘层 92 的材料，使用电学上显示绝缘性的材料。另外，优选第二绝缘层 92 是对镀覆液具有化学稳定性的材料。通过使用对镀覆液的化学稳定性高的材料，从而在第二导电层形成时的镀覆工序中，光电转换部被第二绝缘层 92 保护免受镀覆液损害，不容易产生对光电转换部表面造成的损伤。

[0102] 优选第二绝缘层 92 与光电转换部 50 的附着强度大。例如，在异质结太阳能电池中，优选第二绝缘层 92 与光电转换部 50 表面的受光面侧透明电极层 6a 的附着强度大。通过增加透明电极层与绝缘层的附着强度，从而在镀覆工序中，第二绝缘层不容易剥离，能够防止金属向透明电极层上的析出。

[0103] 优选第二绝缘层 92 使用光吸收少的材料。由于第二绝缘层 92 在光电转换部 50 的受光面侧形成，所以如果绝缘层的光吸收小，则能够将更多的光射入光电转换部。例如，第二绝缘层 92 具有透射率 90％以上的充分的透明性时，在第二绝缘层的光吸收所致的光学损失小，可以在形成第二导电层后不除去绝缘层而直接作为太阳能电池使用。因此，能够使太阳能电池的制造工序简单，进一步提高太阳能电池的生产率。在不除去第二绝缘层 92 而直接作为太阳能电池使用时，更优选第二绝缘层 92 使用不仅具有透明性还具有充分的耐候性和对热・湿度的稳定性的材料形成。

[0104] 第二绝缘层的材料可以是无机绝缘性材料，也可以是有机绝缘性材料。作为无机绝缘性材料，例如，可以使用氧化硅、氮化硅、氧化钛、氧化铝、氧化镁、氧化锌等材料。作为有机绝缘性材料，例如，可以使用聚酯、乙烯－乙酸乙烯酯共聚物、丙烯酸、环氧树脂、聚氨酯、有机硅氧烷等材料。另外，还可以使用有机－无机混合绝缘性材料。

[0105] 由氧化硅、氮化硅等无机材料构成的绝缘层的形成优选采用等离子体 CVD 法、溅射法等干式法。另外，用以等离子体 CVD 等为代表的干式法形成第二绝缘层 92 时，从对第

二绝缘层 92 赋予理想的反射防止特性的观点考虑，膜厚优选设定在 30nm ～ 250nm 的范围内，更优选设定在 50nm ～ 250nm 的范围内。

[0106] 由有机材料构成的绝缘层的形成优选采用丝网印刷法等湿式法。采用这些方法，能够形成针孔等缺陷少、致密结构的膜。

[0107] 第二绝缘层 92 的膜厚根据第二绝缘层的材料、形成方法适当地设定。利用丝网印刷法等湿式法形成第二绝缘层 92 时，优选第二绝缘层的厚度达到在绝缘层印刷时完全覆盖透明导电层的表面凹凸的程度。从该观点考虑，第二绝缘层的膜厚优选为 10μm 以上，更优选为 15μm 以上。另外，要求作为镀覆工序的起点的集电极形成区域不被第二绝缘层覆盖。从该观点考虑，第二绝缘层的膜厚优选为 40μm 以下，更优选为 30μm 以下。

[0108] ＜第二实施方式＞

[0109] 如上所述，第一实施方式中，采用使用掩模等覆盖第一导电层上的方法、印刷法等在第一导电层形成区域上形成具有开口部 92h 的第二绝缘层 92。另一方面，在本发明的第二实施方式中，在第一导电层 71 上的整面形成第二绝缘层 92 后，在第一导电层 71 上的第二绝缘层 92 形成开口，以该开口为起点利用镀覆法形成第二导电层 72。

[0110] 第二实施方式中，在第二绝缘层形成开口的方法没有特别限制，可以采用使用锉刀等的研磨、机械开孔、使用粘性胶带等局部剥离绝缘层的方法、激光照射、化学蚀刻等。

[0111] 优选通过使第一导电层中的低熔点材料热流动，从而在第一导电层上的第二绝缘层形成开口。例如，通过在含有低熔点材料的第一导电层上形成第二绝缘层后，加热（退火）至低熔点材料的热流动开始温度 T_1 以上使第一导电层的表面形状发生变化，由此在形成于第一导电层上的第二绝缘层形成开口（裂缝）。

[0112] 以下，根据附图对利用第一导电层中的低熔点材料的热流动在绝缘层上形成开口，并以该开口为起点形成第二导电层的方法进行说明。图 6 是表示利用本发明的第二实施方式在太阳能电池的光电转换部 50 上形成绝缘层 90 和集电极 70 的方法的工序概念图。

[0113] 首先，与第一实施方式同样地准备光电转换部 50（光电转换部准备工序，图 6(A)）。接着，为了在光电转换部 50 的第一主面上形成第一导电层，而涂布含有低熔点材料 711 和绝缘性材料 712 的导电性糊料（图 6(B)）。

[0114] 低熔点材料 711 优选为导电性微粒。低熔点材料 711 具有导电性时，导电性糊料含有低熔点材料 711 和绝缘性材料（树脂材料）712。低熔点材料具有绝缘性时，导电性糊料在含有低熔点材料和树脂材料的基础上还含有导电性材料。另外，如下所述，导电性糊料除含有低熔点材料 711 以外，还可以含有高熔点材料 713 等其它的材料。在本实施方式中，与第一实施方式同样地也通过使糊料中的绝缘性材料从导电性糊料的涂布区域 83 渗出在光电转换部上润湿扩展，从而与第一导电层 71 的外缘相接地形成第一绝缘层 91（图 6(C)）。

[0115] 通过在光电转换部的第一主面上涂布导电性糊料而形成第一导电层 71 和第一绝缘层 91 后，在第一导电层非形成区域上形成第二绝缘层 92（第二绝缘层形成工序）。第二绝缘层 92 以覆盖涂布层 84 的大致整体，即覆盖第一导电层 71 和第一绝缘层 91 的大致全体的方式形成（图 6(D)）。在此，覆盖大致整体除覆盖第一导电层和第一绝缘层的整体的情况以外，还包括存在局部的针孔的情况以及绝缘层局部形成岛状的状态。在本实施方式中，也优选第二绝缘层 92 在没有形成涂布层 84 的区域的整面形成，第一主面上的第一导电层非形成区域的整面被绝缘层 90 覆盖。

[0116] 形成第二绝缘层后，通过加热进行退火处理（退火工序，图6(E)）。通过退火处理，将第一导电层71加热至退火温度Ta，低熔点材料711热流动从而使第一导电层71的表面形状发生变化。随着该变化形成于第一导电层71上的第二绝缘层92发生变形，形成开口90h。开口例如形成为裂缝状。

[0117] 在第二绝缘层92上形成开口90h后，利用镀覆法形成第二导电层72（镀覆工序，图6(F)）。第一导电层71被第二绝缘层92覆盖，但在第二绝缘层92的开口90h，第一导电层71是露出的状态。因此，在镀覆工序中第一导电层暴露于镀覆液，能够以该开口90h为起点析出金属。

[0118] 在本实施方式中，在第一导电层71的附近，绝缘层90也是双层构成，因此在镀覆工序中，能够防止光电转换部与镀覆液的接触。另外，在本实施方式中，由于只要在整面形成第二绝缘层即可，所以在形成第二绝缘层时，不需要集电极形成区域附近的掩模、丝网版的对位等，能够提高生产率。

[0119] 本实施方式中，第一导电层71含有热流动开始温度T_1的低熔点材料711。热流动开始温度是指材料因加热而热流动，从而引起含有低熔点材料的层的表面形状发生变化的温度，典型的是熔点。高分子材料、玻璃有时在比熔点低的温度下材料软化而热流动。对于这样的材料，可以定义为热流动开始温度＝软化点。软化点是粘度为4.5×10^6Pa·s的温度（与玻璃的软化点的定义相同）。

[0120] 优选低熔点材料在退火处理中产生热流动，使第一导电层71的表面形状发生变化。因此，优选低熔点材料的热流动开始温度T_1比退火工序中的加热温度（退火温度）Ta低。

[0121] 低熔点材料的热流动开始温度T_1的下限没有特别限定。为了增大退火处理时的第一导电层的表面形状的变化量，从而在第二绝缘层92容易形成开口90h，优选在形成第一导电层时，低熔点材料不发生热流动。使用导电性糊料形成第一导电层71（和第一绝缘层91）时，为了糊料的干燥有时进行加热。这种情况下，优选低熔点材料的热流动开始温度T_1比用于干燥导电性糊料的加热温度高。从该观点考虑，优选低熔点材料的热流动开始温度T_1为80℃以上，更优选为100℃以上。

[0122] 只要低熔点材料的热流动开始温度T_1为上述范围，则可以是有机物，也可以是无机物。低熔点材料在电学上可以为导电性，也可以为绝缘性，但优选为具有导电性的金属材料。如果低熔点材料为金属材料，则能够减少第一导电层的电阻值，因此利用电镀法形成第二导电层时，能够提高第二导电层的膜厚的均匀性。另外，如果低熔点材料为金属材料，还能够降低光电转换部50与集电极70之间的接触电阻。

[0123] 作为导电性的低熔点材料，可优选使用低熔点金属材料的单质或合金、多个低熔点金属材料的混合物。作为低熔点金属材料，例如，可举出铟、铋、镓等。低熔点材料为金属微粒等粒子状材料时，从使利用退火处理在第二绝缘层形成开口变得容易的观点考虑，优选低熔点材料的粒径D_L为第一导电层71的膜厚的1/20以上，更优选为1/10以上。

[0124] 低熔点材料的粒子的形状没有特别限定，优选为扁平状等非球形。另外，还优选利用烧结等方法使球形的粒子结合而成为非球形。一般而言，如果金属粒子成为液相状态，则为了减少表面能，表面形状容易变成球形。如果退火处理前的第一导电层的低熔点材料为非球形，则通过退火处理加热至热流动开始温度T_1以上时，粒子近似球形，因此第一导电层

的表面形状的变化量更大。因此，在第一导电层 71 上的第二绝缘层 92 形成开口变得容易。

[0125] 优选第一导电层 71 在含有上述的低熔点材料的基础上，还含有与低熔点材料相比具有相对较高的热流动开始温度的高熔点材料。通过使第一导电层 71 具有高熔点材料 713，能够使第一导电层与第二导电层高效地导通，能够提高太阳能电池的转换效率。例如，使用表面能大的材料作为低熔点材料时，如果由于退火处理使第一导电层 71 暴露在高温下，低熔点材料变成液相状态，则低熔点材料的粒子集合而成为粗大的粒状，第一导电层 71 有时发生断线。与此相对，由于高熔点材料即便在退火处理时被加热也不会变成液相状态，所以通过使第一导电层形成材料中含有高熔点材料，能够抑制低熔点材料的粗大化所致的第一导电层的断线。

[0126] 优选高熔点材料的热流动开始温度 T_2 比退火温度 Ta 高。即，第一导电层 71 含有低熔点材料和高熔点材料时，优选低熔点材料的热流动开始温度 T_1、高熔点材料的热流动开始温度 T_2 和退火处理中的退火温度 Ta 满足 $T_1 < Ta < T_2$。高熔点材料可以为绝缘性材料也可以为导电性材料，但从进一步减少第一导电层的电阻的观点考虑，优选导电性材料。另外，低熔点材料的导电性低时，通过使用导电性高的材料作为高熔点材料，能够减少第一导电层整体的电阻。作为导电性的高熔点材料，例如，可优选使用银、铝、铜等金属材料的单质或者多种金属材料。

[0127] 第一导电层 71 含有低熔点材料和高熔点材料时，其含有比从抑制如上所述的低熔点材料粗大化所致的断线、第一导电层的导电性、在绝缘层形成开口的容易性（增大第二导电层的金属析出的起点数）等观点考虑适当地调整。其最佳值根据使用的材料、粒径的组合而不同，例如，低熔点材料与高熔点材料的重量比（低熔点材料：高熔点材料）为 5:95 ～ 67:33 的范围。低熔点材料：高熔点材料的重量比更优选为 10:90 ～ 50:50，进一步优选为 15:85 ～ 35:65。

[0128] 如上所述，只要第一导电层 71 为导电性，体积电阻率为 $10^2 \Omega \cdot cm$ 以下即可。第一导电层 71 的体积电阻率优选为 $10^4 \Omega \cdot cm$ 以下。第一导电层仅具有低熔点材料时，只要低熔点材料具有导电性即可。第一导电层含有低熔点材料和高熔点材料时，只要低熔点材料和高熔点材料中的至少一方具有导电性即可。例如，作为低熔点材料 / 高熔点材料的组合，可举出绝缘性 / 导电性、导电性 / 绝缘性、导电性 / 导电性，但为了使第一导电层成为更低电阻，优选低熔点材料和高熔点材料这两者均为具有导电性的材料。

[0129] 应予说明，退火处理中，第二绝缘层 92 的开口 90h 主要形成在第一导电层 71 的低熔点材料 711 上。低熔点材料为绝缘性材料时，开口的正下方为绝缘性，但镀覆液还会渗透到存在于低熔点材料周边的导电性的高熔点材料，因此能够使第一导电层与镀覆液导通。

[0130] 除使用如上所述的低熔点材料和高熔点材料的组合以外，通过调整第一导电层 71 中的导电性材料的大小（例如，粒径）等，也能够抑制退火处理时的加热所致的第一导电层的断线，提高转换效率。例如，银、铜、金等具有高熔点的材料如果是粒径为 1 μm 以下的微粒，则由于在比熔点低的 200℃左右或其以下的温度 T_1' 也发生烧结颈缩（微粒的融合），所以也可以作为本发明的“低熔点材料”使用。发生这样的烧结颈缩的材料如果被加热至烧结颈缩开始温度 T_1' 以上，则在微粒的外周部附近发生变形，引发第一导电层的表面形状发生变化，能够在第二绝缘层形成开口。另外，即便微粒被加热至烧结颈缩开始温度以上时，由于只要为低于熔点 T_2' 的温度微粒就能维持固相状态，所以不易发生材料的粗大化所致

的断线。即，可以说发生金属微粒等的烧结颈缩的材料是本发明中的“低熔点材料”，同时还具有作为“高熔点材料”的一面。这样的发生烧结颈缩的材料可以定义为烧结颈缩开始温度 T_1’＝热流动开始温度 T_1。

[0131] 本实施方式中，优选第二绝缘层 92 的膜厚薄至利用伴随退火处理中的第一导电层的表面形状的变化而产生的界面的应力等能够在第二绝缘层形成开口的程度。从该观点考虑，第二绝缘层 92 的膜厚优选为 1000nm 以下，更优选为 500nm 以下。应予说明，第一导电层形成区域上的第二绝缘层的膜厚与第一导电层非形成区域上的第二绝缘层的膜厚可以不同。例如，在第一导电层形成区域，可以从使利用退火处理形成开口变得容易的观点考虑设定第二绝缘层的膜厚，在第一导电层非形成区域，可以按成为具有适当的反射防止特性的光学膜厚的方式设定第二绝缘层的膜厚。

[0132] 在本实施方式中，与第一实施方式同样地第二绝缘层的材料可以为无机绝缘性材料，也可以为有机绝缘性材料。从利用伴随退火处理中的第一导电层的表面形状的变化而产生的界面的应力等容易在绝缘层上形成开口的观点考虑，本实施方式中，优选绝缘层的材料是断裂伸长率小的无机材料。

[0133] 第一导电层形成区域上的第二绝缘层 92 不一定为连续的层状，可以为岛状。应予说明，本说明书中的“岛状”的用语是指在表面的一部分具有没有形成绝缘层的区域的状态。

[0134] 本实施方式中，第一导电层形成区域上的第二绝缘层 92 也有助于提高第一导电层 71 与第二导电层 72 的附着力。例如，利用镀覆法在作为基底电极层的 Ag 层上形成 Cu 层时，Ag 层与 Cu 层的附着力小，但通过在由氧化硅等构成的第二绝缘层上形成 Cu 层，可以期待第二导电层的附着力提高，太阳能电池的可靠性提高。

[0135] 优选退火处理时的退火温度（加热温度）Ta 比低熔点材料的热流动开始温度 T_1高，即 $T_1 < Ta$。更优选退火温度 Ta 满足 $T_1+1℃ \leqslant Ta \leqslant T_1+100℃$，进一步优选满足 $T_1+5℃ \leqslant Ta \leqslant T_1+60℃$。退火温度可以根据第一导电层的材料的组成、含量等适当地设定。

[0136] 优选退火温度 Ta 比光电转换部 50 的耐热温度低。随之，优选第一导电层 71 的低熔点材料的热流动开始温度 T_1也比光电转换部的耐热温度低。

[0137] 光电转换部的耐热温度是具备该光电转换部的太阳能电池、或者使用太阳能电池制作的太阳能电池模块的特性不可逆地降低的温度，根据光电转换部的构成而不同。例如，异质结太阳能电池中，构成光电转换部的晶体硅基板即便被加热至 500℃以上的高温也不易发生特性变化，但如果透明电极层、非晶硅系薄膜被加热至 250℃左右，则有时发生热劣化，或者发生掺杂杂质的扩散，发生太阳能电池特性的不可逆的降低。

[0138] 即，像异质结太阳能电池、硅系薄膜太阳能电池这样具有透明电极层、非晶硅系薄膜时的耐热温度为 250℃左右。因此，为光电转换部具备非晶硅系薄膜的异质结太阳能电池、硅系薄膜太阳能电池时，从抑制非晶硅系薄膜及其界面的热损伤的观点考虑，退火温度优选设定在 250℃以下。为了实现更高性能的太阳能电池，退火温度更优选为 200℃以下，进一步优选为 180℃以下。

[0139] 另一方面，由于在一导电类型晶体硅基板的第一主面上具有相反导电类型的扩散层的晶体硅太阳能电池不具有非晶硅薄膜、透明电极层，所以耐热温度为 800℃～ 900℃左右。因此，可以在比 250℃高的退火温度 Ta 进行退火处理。

[0140] 应予说明，在第二实施方式中，在第二绝缘层形成开口的方法不限定于在绝缘层形成后进行退火处理的方法。例如，也可以通过边加热基板边形成第二绝缘层而在形成绝缘层的几乎同时形成开口。在此，“形成绝缘层的几乎同时”是指除绝缘层形成工序以外，没有进行退火处理等另外的工序的状态，即，绝缘层制膜中或者刚制膜后的状态。刚制膜后也包括从绝缘层的制膜结束后（加热停止后）到基板冷却返回至室温等期间。另外，在低熔点材料上的绝缘层形成开口还包括在低熔点材料上的绝缘层的制膜结束后，随着在其周边将绝缘层制膜而使低熔点材料周边的绝缘层发生变形从而形成开口的情况。

[0141] 作为在形成绝缘层的同时形成开口的方法，例如，采用如下方法，即，在绝缘层形成工序中，边将基板加热至比第一导电层 71 的低熔点材料 711 的热流动开始温度 T_1 高的温度 Tb，边在第一导电层 71 上将第二绝缘层 92 制膜的方法。由于在低熔点材料成为流动状态的第一导电层上将第二绝缘层 92 制膜，所以制膜的同时在制膜界面产生应力，例如在绝缘层上形成裂缝状的开口。

[0142] 应予说明，绝缘层形成时的基板温度 Tb（以下，也称为“绝缘层形成温度”）表示绝缘层制膜开始时刻的基板表面温度（也称为“基板加热温度”）。一般而言，绝缘层制膜中的基板表面温度的平均值通常是制膜开始时刻的基板表面温度以上。因此，如果绝缘层形成温度 Tb 比低熔点材料的热流动开始温度 T_1 高，则能够在绝缘层形成开口等变形。

[0143] 例如，第二绝缘层 92 利用 CVD 法、溅射法等干式法形成时，通过使绝缘层制膜中的基板表面温度比低熔点材料的热流动开始温度 T_1 高，能够形成开口。另外，第二绝缘层 92 利用湿式法形成时，通过使干燥溶剂时的基板表面温度比低熔点材料的热流动开始温度 T_1 高，能够形成开口。应予说明，利用湿式法形成绝缘层时的“制膜开始时刻”是指溶剂的干燥开始时刻。绝缘层形成温度 Tb 的优选范围与上述退火温度 Ta 的优选范围相同。

[0144] 基板表面温度例如可以通过在基板表面贴附温度显示材料（也称为 THERMO LABEL、THERMO SEAL）、热电偶来测定。另外，加热部（加热器等）的温度可以按基板的表面温度成为规定范围的方式适当地调整。

[0145] 在形成绝缘层的几乎同时形成开口后，开口的形成存在不充分的位置时等，可以进一步进行前面叙述的退火工序。

[0146] [集电极形成后的附加工序]

[0147] 如上所述，在本发明的第一实施方式和第二实施方式中，均以第一导电层上的绝缘层的开口（部）为起点，通过镀覆形成第二导电层。优选在镀覆后，除去残留在基板 12 的表面的镀覆液。通过除去镀覆液，能够除去在第一导电层非形成区域析出的金属。作为在第一导电层非形成区域析出的金属，例如可举出以第二绝缘层 92 的针孔等为起点析出的金属。利用镀覆液除去工序除去这样的金属，能够减少遮光，进一步提高太阳能电池特性。

[0148] 本发明中，可以在集电极形成后（镀覆工序后），除去光电转换部上的绝缘层。特别是使用光吸收大的材料作为第二绝缘层时，为了抑制绝缘层的光吸收所致的太阳能电池特性的降低，优选进行绝缘层除去工序。第二绝缘层的除去方法根据绝缘层材料的特性适当地选择。例如，可以通过化学蚀刻、机械研磨除去第二绝缘层。另外，根据材料也可以采用灰化 (ashing) 法。此时，从进一步提高光导入效果的观点考虑，更优选除去全部第一导电层非形成区域上的第二绝缘层。应予说明，使用光吸收小的材料作为第二绝缘层时，不需要进行绝缘层除去工序。

[0149] 以上，以在异质结太阳能电池的受光面侧设置集电极 70 的方式为中心进行了说明，但也可以在背面侧形成相同的集电极。像异质结太阳能电池这样使用晶体硅基板的太阳能电池由于电流量大，一般有透明电极层 / 集电极间的接触电阻所致的发电损失明显的趋势。与此相对，由于具有第一导电层和第二导电层的集电极与透明电极层的接触电阻低，所以根据本发明，能够减小由接触电阻产生的发电损失。

[0150] [异质结太阳能电池以外的应用例]

[0151] 本发明可用于异质结太阳能电池以外的晶体硅太阳能电池、使用 GaAs 等硅以外的半导体基板的太阳能电池、在非晶硅系薄膜或晶体硅系薄膜的 pin 结或 pn 结上形成有透明电极层的硅系薄膜太阳能电池、CIS、CIGS 等化合物半导体太阳能电池、色素敏化太阳能电池、有机薄膜（导电性聚合物）等的有机薄膜太阳能电池这样的各种太阳能电池。

[0152] 作为晶体硅太阳能电池，可举出在一导电类型（例如 p 型）晶体硅基板的第一主面上具有相反导电类型（例如 n 型）的扩散层，并在扩散层上具有上述集电极的构成。这样的晶体硅太阳能电池一般在一导电类型层的背面侧具备 p^+ 层等导电类型层。这样，光电转换部不包含非晶硅层、透明电极层时，低熔点材料的热流动开始温度 T_1 和退火温度 Ta 可以高于 250℃。

[0153] 作为硅系薄膜太阳能电池，例如，可举出在 p 型薄膜与 n 型薄膜之间具有非晶质的本征（i 型）硅薄膜的非晶硅系薄膜太阳能电池、在 p 型薄膜与 n 型薄膜之间具有结晶质的本征硅薄膜的晶体硅系半导体太阳能电池。另外，还优选多个 pin 结层叠而成的串联式的薄膜太阳能电池。在这样的硅系薄膜太阳能电池中，考虑到透明电极层、非晶硅系薄膜的耐热性，低熔点材料的热流动开始温度 T_1 和退火温度 Ta 优选为 250℃以下，更优选为 200℃以下，进一步优选为 180℃以下。

[0154] [太阳能电池模块]

[0155] 本发明的太阳能电池在供于实际使用时，优选将其模块化。太阳能电池的模块化利用适当的方法进行。例如，介由引线等互连器将汇流排与集电极连接，由此多个太阳能电池单元以串列或并联的方式连接，并利用密封材和玻璃板进行密封而进行模块化。

[0156] 实施例

[0157] 以下，举出异质结太阳能电池的制作例，对本发明进行具体说明，但本发明不限于以下的例子。

[0158] (制作例 1)

[0159] 使用入射面的晶面指数为 (100) 且厚度为 200μm 的 n 型单晶硅晶片作为一导电类型单晶硅基板，将该硅晶片浸渍在 2 重量％的 HF 水溶液中 3 分钟，除去表面的氧化硅膜后，利用超纯水进行 2 次冲洗。将该硅基板浸渍于保持在 70℃的 5/15 重量％的 KOH/ 异丙醇水溶液中 15 分钟，通过对晶片的表面进行蚀刻而形成纹理。其后利用超纯水进行 2 次冲洗。利用原子力显微镜 (AFM，Pacific Nanotechnology 公司制) 进行晶片的表面观察，结果进行了晶片的表面的蚀刻，形成了 (111) 面露出的金字塔形的纹理。

[0160] 将蚀刻后的晶片导入 CVD 装置，在其受光面侧以 5nm 的膜厚将 i 型非晶硅制膜，制成本征硅系薄膜 2a。i 型非晶硅的制膜条件是基板温度 :150℃、压力 :120Pa、SiH_4/H_2 流量比 :3/10、输入功率密度 :0.011W/cm^2。应予说明，本制作例中的薄膜的膜厚是由制膜速度算出的值，该制膜速度是利用光谱椭偏仪 (商品名 M2000，J.A.Woollam 公司制) 测定以相

同条件在玻璃基板上制膜而得的薄膜的膜厚而求出的。

[0161] 在 i 型非晶硅层 2a 上以 7nm 的膜厚将 p 型非晶硅制膜，制成相反导电类型硅系薄膜 3a。p 型非晶硅层 3a 的制膜条件是基板温度为 150℃、压力 60Pa、SiH_4/B_2H_6流量比为 1/3、输入功率密度为 0.01W/cm^2。应予说明，上述提及的 B_2H_6气体流量是利用 H_2将 B_2H_6浓度稀释至 5000ppm 而得的稀释气体的流量。

[0162] 接下来在晶片的背面侧以 6nm 的膜厚将 i 型非晶硅层制膜，制成本征硅系薄膜 2b。i 型非晶硅层 2b 的制膜条件与上述的 i 型非晶硅层 2a 的制膜条件相同。在 i 型非晶硅层 2b 上以 4nm 的膜厚将 n 型非晶硅层制膜，制成一导电类型硅系薄膜 3b。n 型非晶硅层 3b 的制膜条件是基板温度：150℃、压力：60Pa、SiH_4/PH_3流量比：1/2、输入功率密度：0.01W/cm^2。应予说明，上述提及的 PH_3气体流量是利用 H_2将 PH_3浓度稀释至 5000ppm 而得的稀释气体的流量。

[0163] 在其上以 100nm 的膜厚将各氧化铟锡（ITO，折射率：1.9）制膜，制成透明电极层 6a 和 6b。使用氧化铟作为靶，在基板温度：室温、压力：0.2Pa 的氩气氛中，施加 0.5W/cm^2的功率密度而进行透明电极层的制膜。利用溅射法以 500nm 的膜厚在背面侧透明电极层 6b 上形成银作为背面金属电极 8。在受光面侧透明电极层 6a 上如下形成具有第一导电层 71 和第二导电层 72 的集电极 70。

[0164] 形成第一导电层 71 时，使用如下组成的印刷糊料（涂布材料），即，作为导电性微粒 710，以 20:80 的重量比含有作为低熔点材料的 SnBi 金属粉末（粒径 D_L＝ 25 ～ 35 μm，熔点 T_1＝ 141℃）和作为高熔点材料的银粉末（粒径 D_H＝ 2 ～ 3 μm，熔点 T_2＝ 971℃），进一步含有 5wt％作为绝缘性材料（粘结剂树脂）的环氧系树脂。使用具有与集电极图案对应的开口宽度（L ＝ 80 μm）的 #230 网眼（开口宽度：1 ＝ 85 μm）的丝网版，对该印刷糊料进行丝网印刷，在 180℃进行干燥。用光学显微镜观察该样品，结果是第一导电层含有的粘结剂树脂的一部分渗出，利用该渗出部分以与第一导电层 71 相接的方式形成 0.5mm 宽度的第一绝缘层 91。

[0165] 将形成有第一导电层 71 和第一绝缘层 91 的晶片投入 CVD 装置，利用等离子体 CVD 法以 45nm 的厚度在受光面侧形成氧化硅层（折射率：1.5）作为第二绝缘层 92。此时，第二绝缘层在第一导电层非形成区域上和第一导电层上的整面形成。即，第一导电层上和第一绝缘层上的整面被第二绝缘层覆盖。

[0166] 第二绝缘层 92 的制膜条件是基板温度：135℃、压力 133Pa、SiH_4/CO_2流量比：1/20、输入功率密度：0.05W/cm^2（频率 13.56MHz）。其后，将形成绝缘层后的晶片导入热风循环型烘箱，在大气气氛中，在 180℃实施 20 分钟退火处理。

[0167] 如图 3 所示，将如上进行至退火工序的基板 12 投入镀覆槽 11。镀覆液 16 使用如下制备的溶液，即，向以五水硫酸铜、硫酸和氯化钠分别为 120g/l、150g/l 和 70mg/l 的浓度的方式制备的溶液中加入添加剂（上村工业制：物料编号 ESY － 2B、ESY － H、ESY － 1A）而得的溶液。使用该镀覆液，在温度 40℃、电流 3A/dm^2的条件下进行镀覆，铜在第一导电层 71 上的绝缘层上以 10 μm 左右的厚度均匀析出而形成第二导电层 72。在没有形成第一导电层的区域几乎没有看到铜析出。

[0168] 使用该基板，其后，进一步在电流密度 5A/dm^2的条件下过度实施镀覆，使 Cu 在第一导电层非形成区域呈针孔状析出。将过度镀覆后的集电极附近的平面观察照片示于图

7A。图7A中，照片下端的白色部分是铜在第一导电层形成区域上析出形成第二导电层的集电极部分。图中的黑色箭头的下侧的区域a是在第一绝缘层（印刷糊料中的粘结剂树脂的渗出部分）上形成了第二绝缘层（氧化硅层）的区域，黑线箭头的上侧的区域b是在透明电极层上直接形成了第二绝缘层的区域。由图7A可知，在第一绝缘层非形成区域b，看到铜的析出，与此相对，在第一导电层附近的第一绝缘层形成区域a，铜几乎没有析出。

[0169] （制作例2）

[0170] 与制作例1同样地在受光面侧透明电极层6a上对印刷糊料（涂布材料）进行丝网印刷，以与第一导电层71相接的方式形成第一绝缘层91。利用在第一导电层形成图案的负片图案具有开口部的丝网版对硅氧烷系丙烯酸树脂进行丝网印刷，在400mJ的条件下使其UV固化，由此形成第二绝缘层92。第二绝缘层在没有形成印刷糊料的涂布层84的区域的整面形成。第二绝缘层以覆盖通过糊料中的粘结剂树脂的渗出而形成的第一绝缘层上的几乎整面的方式形成，在第一导电层上没有形成。

[0171] 其后，与制作例1同样地使铜在第一导电层71上析出形成第二导电层72。几乎没有看到铜在没有形成第一导电层的区域析出。图8A中，中央的白色部分是铜在第一导电层上析出的区域，其周围的黑色部分是第二绝缘层的膜厚小的区域。

[0172] （制作例3）

[0173] 作为第一导电层（和第一绝缘层）形成用的印刷糊料，使用粘结剂树脂的含量为20wt％的糊料，除此之外，与制作例1同样地制作异质结太阳能电池。

[0174] （制作例4）

[0175] 制作例4中，作为第一导电层（和第一绝缘层）形成用的印刷糊料，使用粘结剂树脂的含量为4wt％的糊料，除此之外，与制作例1同样地制作异质结太阳能电池。对印刷糊料进行丝网印刷，用光学显微镜观察干燥后的样品，结果没有观察到粘结剂树脂从第一导电层渗出。即，制作例4中，没有形成第一绝缘层91。

[0176] 与制作例1同样地实施第二绝缘层（氧化硅层）的制膜和退火后，在电流3A/dm^2的条件下进行镀覆，使铜在第一导电层71上的绝缘层上以10μm左右的厚度均匀析出而形成第二导电层72。几乎没有看到铜在没有形成第一导电层的区域析出。另一方面，与制作例1同样地实施过度镀覆，结果如图7B所示，在第一导电层形成区域的附近看到铜的析出。

[0177] （制作例5）

[0178] 制作例5中，与制作例4同样地使用粘结剂树脂的含量为4wt％的糊料形成第一导电层后，与制作例2同样地利用第一导电层形成图案的负片图案的丝网版对硅氧烷系丙烯酸树脂进行丝网印刷，并使其固化，由此形成第二绝缘层92。其后，使铜在第一导电层71上析出而形成第二导电层72，结果在第一导电层的附近看到铜的析出。图8B中，中央的白色部分是铜在第一导电层上析出的区域，其外缘的黑色部分是第二绝缘层的膜厚小的区域。可知铜在第一导电层形成区域附近的绝缘层的膜厚小的部分也有析出。

[0179] 将制作例1～5中使用的导电性糊料的树脂含量和粘度、第一导电层的线性电阻和线宽度、第一绝缘层的线宽度（糊料的渗出宽度）以及第二绝缘层的形成方法和材料示于表1。应予说明，粘度是用Brookfield株式会社制的HB型旋转粘度计，并采用14号转子，在试样温度25℃、转子旋转速度4rpm的条件下测定的值。

[0180] 表1

[0181]

	导电性糊料		第一导电层		第一绝缘层	第二绝缘层	
	环氧树脂含量 [wt%]	粘度 [Pa·s]	线性电阻 [Ω/cm]	线宽度 [μm]	线宽度 [mm]	形成方法	第二绝缘层
制作例1	5	202	0.08	105	0.5	CVD整面制膜	SiOx
制作例2	5	202	0.08	105	0.5	丝网印刷	丙烯酸树脂
制作例3	20	80	1.3	140	1.0	CVD整面制膜	SiOx
制作例4	4	461	0.06	100	0	CVD整面制膜	SiOx
制作例5	4	461	0.06	100	0	丝网印刷	丙烯酸树脂

[0182] 在第一导电层形成所使用的导电性糊料中的环氧树脂（粘结剂树脂）的含量为5wt%的制作例1和制作例2以及环氧树脂的含量为20wt%的制作例3中，由于环氧树脂从导电性糊料的涂布区域渗出而形成第一绝缘层，与此相对，在环氧树脂的含量为4wt%的制作例4和制作例5中，环氧树脂没有渗出，没有形成第一绝缘层。

[0183] 在不具有第一绝缘层的制作例4（图7B）中，过度镀覆后，铜在第一导电层形成区域附近也析出了，与此相对，在第一绝缘层上形成第二绝缘层的制作例1（图7A）和制作例3中，可知由于第一导电层附近（区域a）的绝缘层是双层，所以与第二绝缘层为单层的位置（区域b）相比较，绝缘层起到的免受镀覆液损害的保护能力高。另外，在制作例5（图8B）中，铜在第一导电层形成区域附近的第二绝缘层的膜厚小的区域析出了，与此相对，在制作例2（图8A）中，没有看到铜在第一导电层非形成区域的析出。

[0184] 由这些结果可知第二导电层在利用干式法形成（制作例1、3）和利用印刷法形成的情况下（制作例2），均通过导电性糊料的绝缘材料渗出而形成第一绝缘层，抑制了不需要的金属在第一导电层非形成区域上析出。

[0185] 在环氧树脂的含量为20%的制作例3中，第一导电层的线性电阻为1.3Ω/cm，与制作例1、2相比，电阻增加。认为这是由于糊料中的树脂含量多。另外，与制作例3相比，制作例1、2中第一导电层的线宽度约细40μm。认为这是由于液态树脂的含量小，金属粒子的含量相对较大，使得导电性糊料的粘度上升。因此，认为通过调整导电性糊料的树脂含量等，能够调整导电性糊料的粘度，抑制第一导电层的线宽度的增大、电阻的增大，能够进一步提高太阳能电池特性。

[0186] 以上，像利用制作例说明的那样，根据本发明，能够在不使用抗蚀剂等进行精确的图案形成的情况下形成用于保护光电转换部免受镀覆液损害的绝缘层。另外，由于第一导电层附近的绝缘层是双层结构，所以能够抑制不需要的金属的析出，以低成本提供高输出的太阳能电池。

[0187] 符号说明

[0188] 1. 晶体硅基板

[0189] 2a、3a. 本征硅系薄膜

[0190] 3a、3b. 导电型硅系薄膜

[0191] 6a、6b. 透明电极层

[0192] 70. 集电极

[0193] 71. 第一导电层

[0194] 710. 导电性微粒

[0195] 711. 低熔点材料

[0196] 712. 绝缘性材料

[0197] 713. 高熔点材料

[0198] 72. 第二导电层

[0199] 8. 背面金属电极

[0200] 90. 绝缘层

[0201] 91. 第一绝缘层

[0202] 92. 第二绝缘层

[0203] 90h. 开口

[0204] 92h. 开口部

[0205] 50. 光电转换部

[0206] 101、102. 太阳能电池

[0207] 105. 异质结太阳能电池

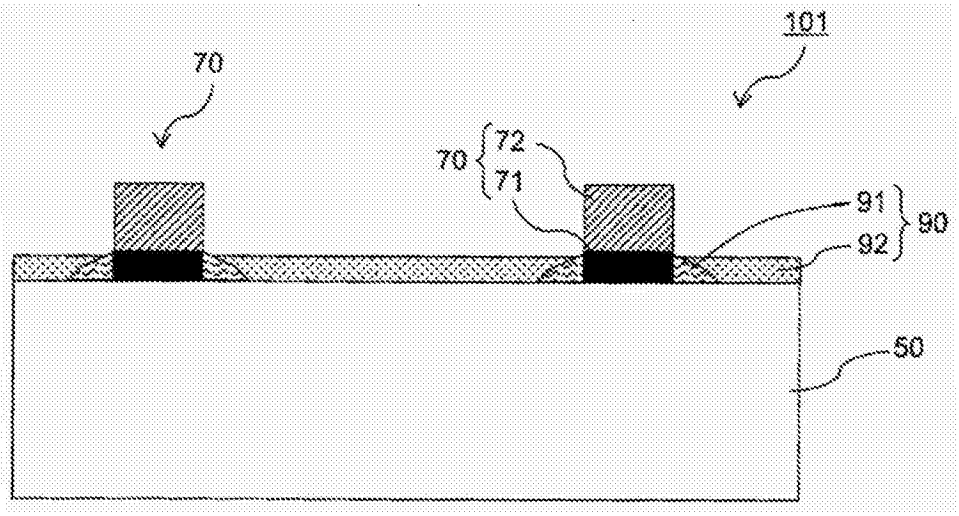


图 1A

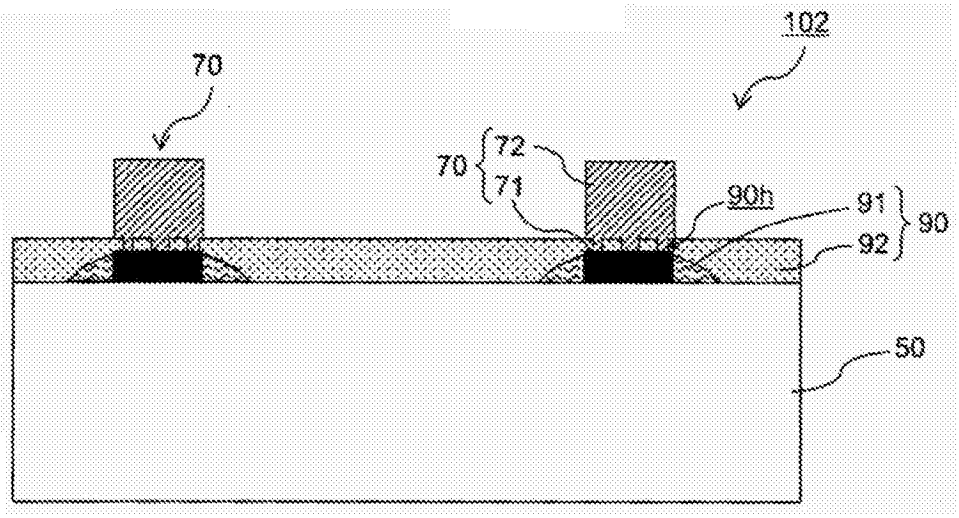


图 1B

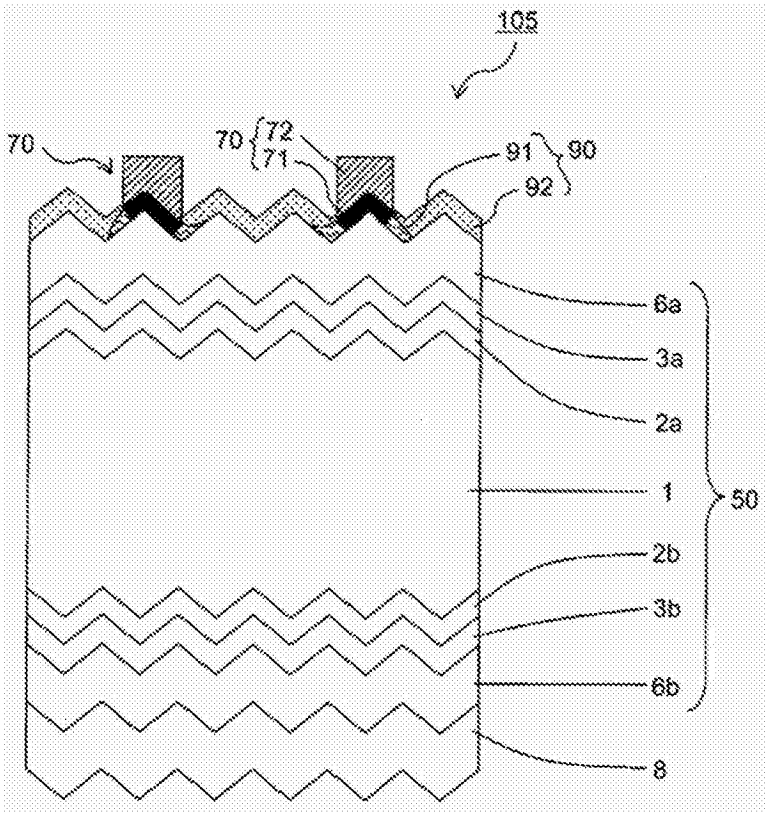


图 2

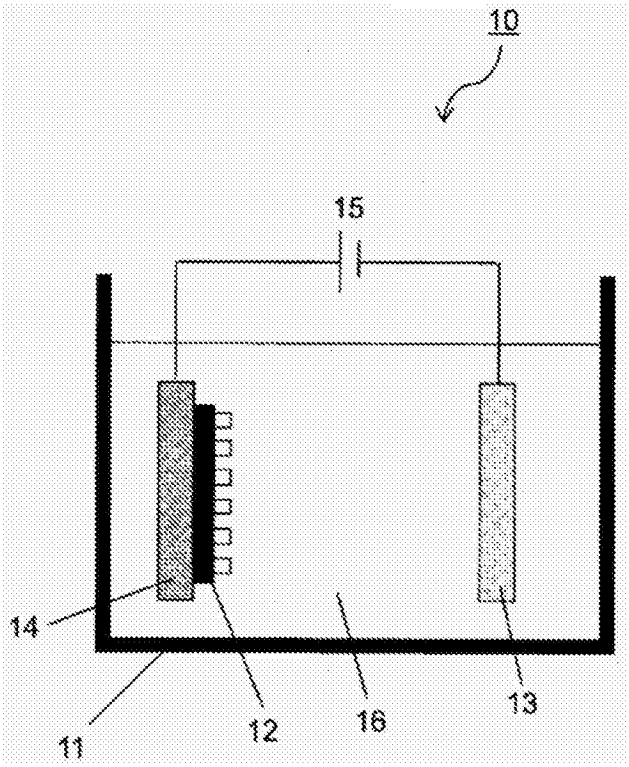


图 3

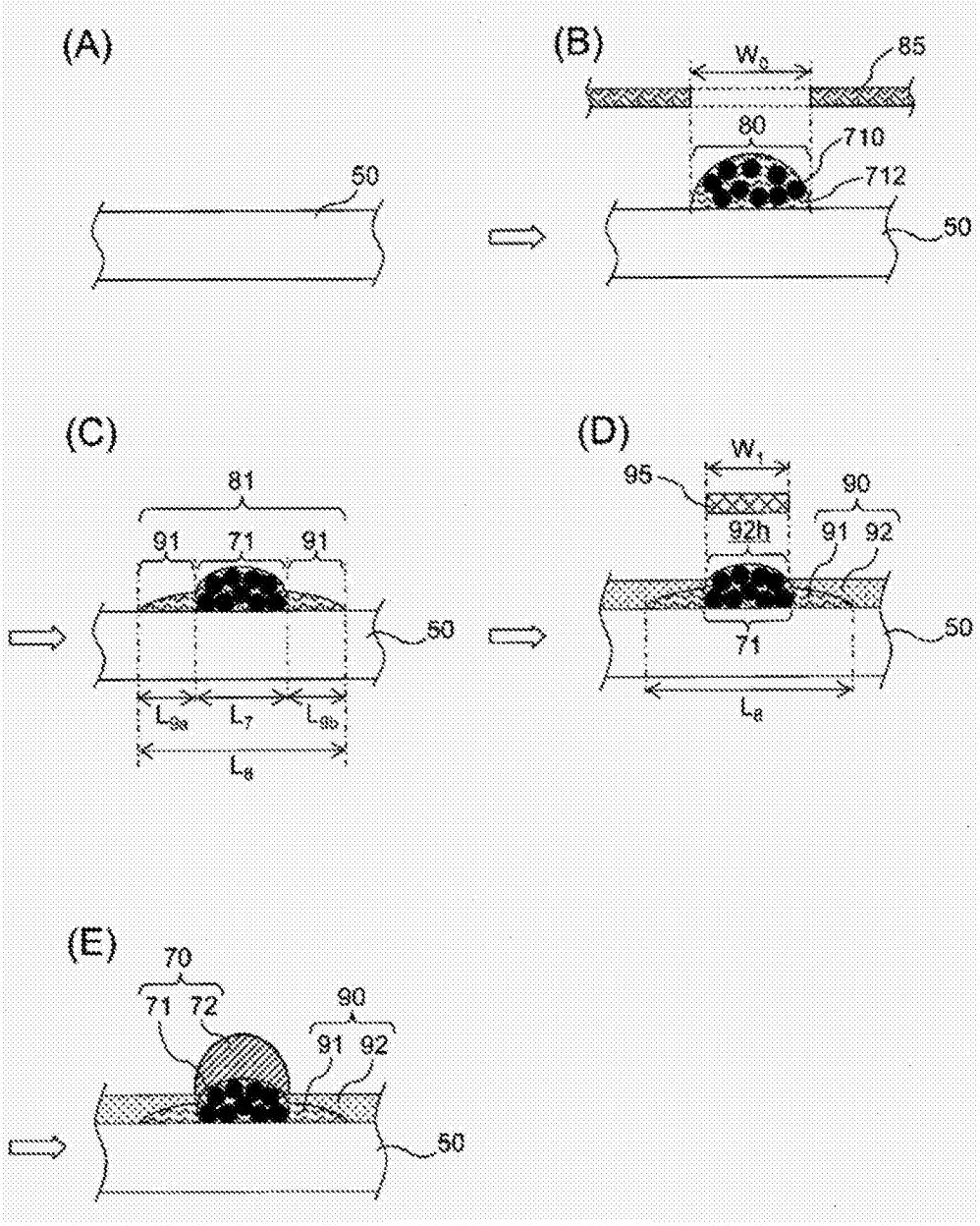

(A)
50
(B)
W5
85
80
710
712
50
(C)
81
91
71
91
50
L9a
L7
L9b
L8
(D)
W1
95
90
92h
91
92
71
50
L8
(E)
70
71
72
90
91
92
50

图 4

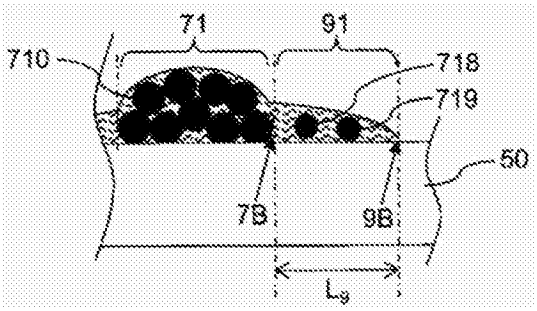

71
91
710
718
719
50
7B
9B
L9

图 5

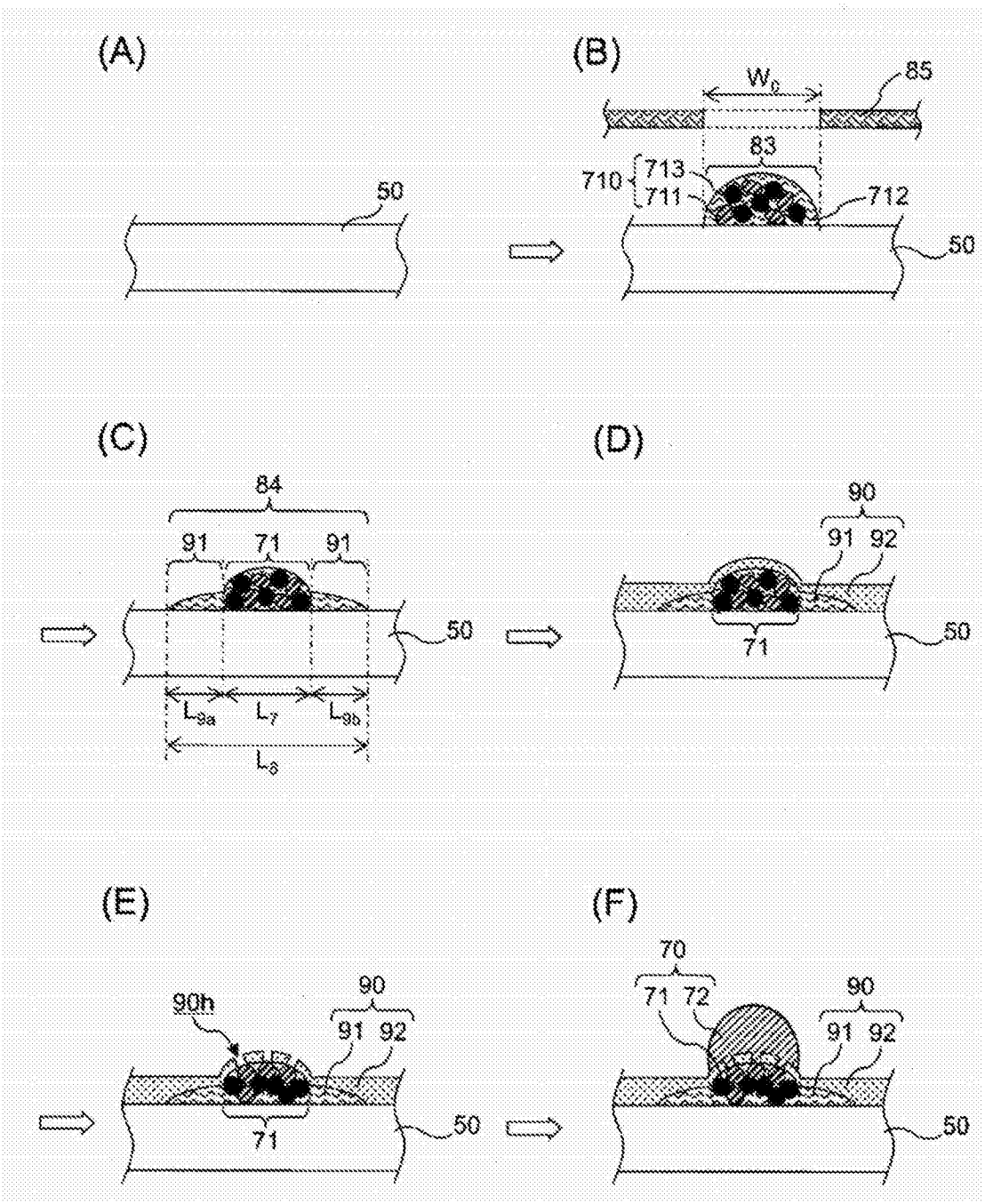

(A)
50
(B)
W_0
85
83
710
713
711
712
50
(C)
84
91
71
91
50
L_{9a}
L_7
L_{9b}
L_9
(D)
90
91
92
71
50
(E)
90h
90
91
92
71
50
(F)
70
71
72
90
91
92
50

图 6

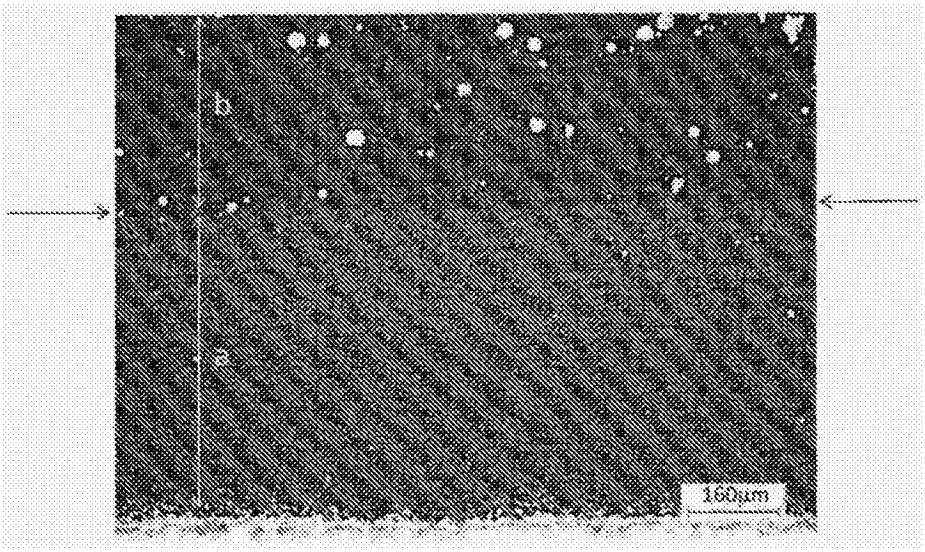


图 7A

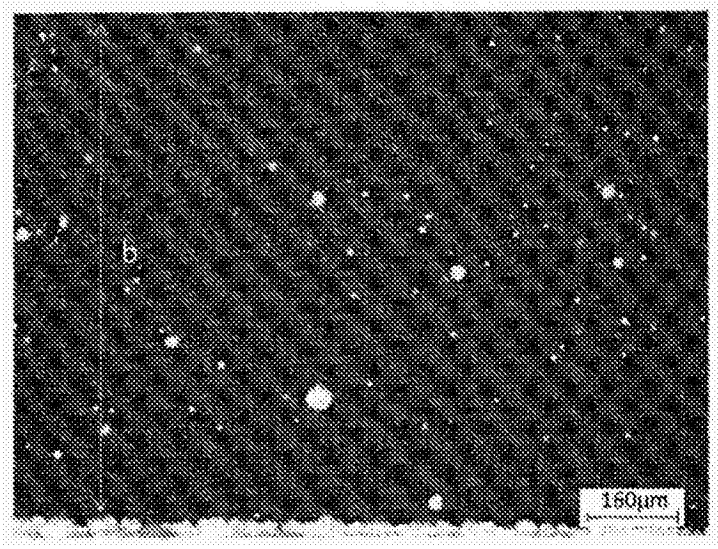


图 7B

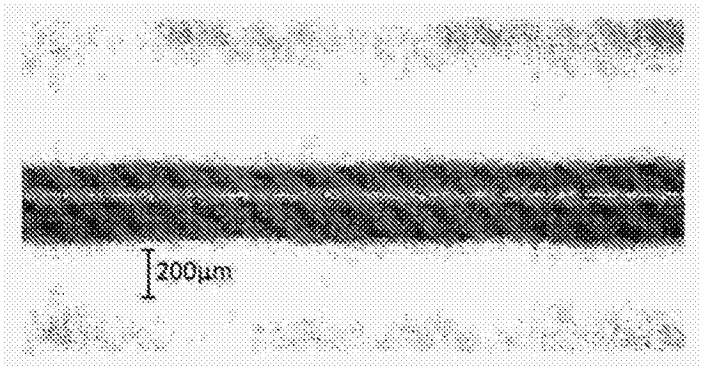


图 8A

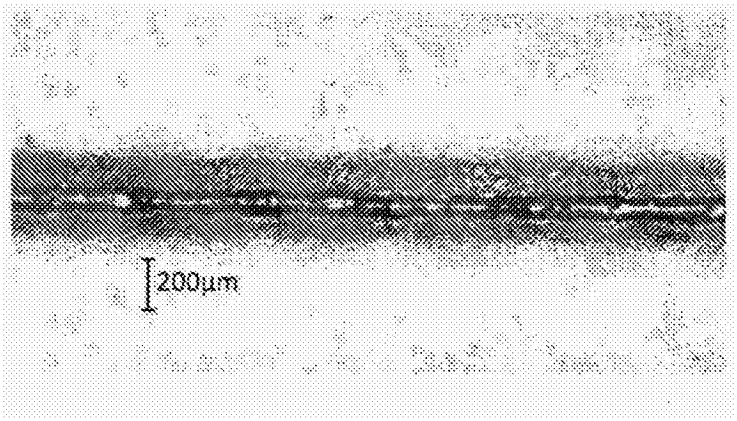


图 8B