

(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
2012 年 8 月 23 日(23.08.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/111477 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 1/22 (2006.01) *H01L 31/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/052705
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 7 日(07.02.2012)
- (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 2011-033352 2011 年 2 月 18 日(18.02.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 村田製作所(Murata Manufacturing Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 野口 真純 (NOGUCHI Masumi) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP). 川口 義博(KAWAGUCHI Yoshihiro) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP). 竹井 正道(TAKEI Shodo) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP). 西野 耕輔(NISHINO Kosuke) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長

岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP).

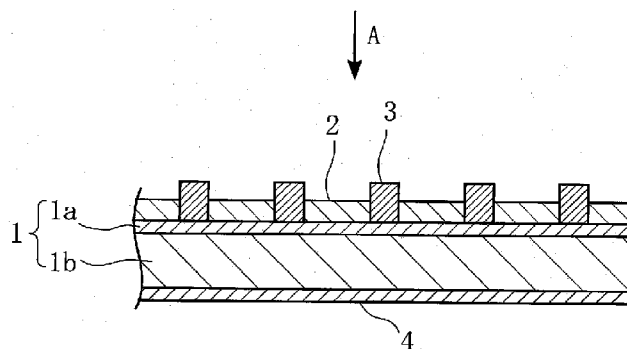
- (74) 代理人: 國弘 安俊(KUNIHIRO Yasutoshi); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島 5 丁目 1 4 - 1 〇 サムティ新大阪フロントビル 1 〇 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: CONDUCTIVE PASTE AND SOLAR CELL

(54) 発明の名称: 導電性ペースト及び太陽電池

[図1]



(57) Abstract: A conductive paste which contains an Ag powder, a glass frit and an organic vehicle. The glass frit is free from lead and contains at least B, Bi and Si, with the molar ratio of B₂O₃ relative to SiO₂ being 0.4 or less. The molar quantity of Bi contained in the glass frit is 20-30% by mole in terms of Bi₂O₃, and the glass frit has a D₉₀ diameter of 5 μm or less. A light-receiving surface electrode (3) is formed using the conductive paste. Consequently there can be achieved: a lead-free conductive paste which is capable of securing good conduction between a semiconductor substrate and a light-receiving surface electrode even in cases where the electrode width of the light-receiving surface electrode is very narrow; and a solar cell which is manufactured using the conductive paste.

(57) 要約:

[続葉有]



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

導電性ペーストが、Ag 粉末と、ガラスフリットと、有機ビヒクルとを含有し、前ガラスフリットは、非鉛系で少なくともB、Bi 及びSi を含有すると共に、 SiO_2 に対する B_2O_3 のモル比率が0.4 以下であり、ガラスフリット中のBi の含有モル量は、 Bi_2O_3 に換算して20~30モル%であり、かつ、前記ガラスフリットは、 D_{90} 径が5 μm 以下である。この導電性ペーストを使用して受光面電極3を形成する。これにより受光面電極の電極幅が微細であっても、半導体基板と受光面電極との間で良好な導通性を確保できる非鉛系の導電性ペースト、及びこの導電性ペーストを使用して製造された太陽電池を実現する。

明 細 書

発明の名称：導電性ペースト及び太陽電池

技術分野

[0001] 本発明は、導電性ペースト及び太陽電池に関し、より詳しくは太陽電池の電極形成に適した導電性ペースト、及びこの導電性ペーストを使用して製造された太陽電池に関する。

背景技術

[0002] 太陽電池は、通常、半導体基板の一方の主面に所定パターンの受光面電極を形成している。また、前記受光面電極を除く半導体基板には反射防止膜が形成されており、入射される太陽光の反射損失を前記反射防止膜で抑制し、これにより太陽光の電気エネルギーへの変換効率を向上させている。

[0003] 前記受光面電極は、通常、導電性ペーストを使用して以下のようにして形成される。すなわち、導電性ペーストは、導電性粉末、ガラスフリット、及び有機ビヒクルを含有しており、半導体基板上に形成された反射防止膜の表面に導電性ペーストを塗布し、所定パターンの導電膜を形成する。そして、焼成過程でガラスフリットを溶融させ、導電膜下層の反射防止膜を分解・除去し、これにより導電膜が焼結されて受光面電極を形成すると共に、該受光面電極と半導体基板とを接着させ、両者を導通させている。

[0004] このように焼成過程で反射防止膜を分解・除去し、半導体基板と受光面電極とを接着させる方法は、ファイヤースルー（焼成貫通）と呼ばれ、太陽電池の変換効率は、ファイヤースルー性に大きく依存する。すなわち、ファイヤースルー性が不十分であると変換効率が低下し、太陽電池としての基本性能に劣ることが知られている。

[0005] また、この種の太陽電池では、受光面電極と半導体基板との接着強度を高めるために、低軟化点のガラスフリットを使用するのが好ましいとされている。

[0006] 低軟化点のガラスフリットとしては、従来より、鉛系のガラスフリットが

使用されていたが、鉛（Pb）は環境負荷が大きいことから、鉛系ガラスフリットに代わる新たな材料の出現が求められている。

[0007] このような観点から特許文献1には、ガラスフリットの軟化点が570～760℃であり、該ガラスフリットは、モル比で B_2O_3/SiO_2 が0.3以下の割合となるように B_2O_3 及び SiO_2 を含有し、かつ Bi_2O_3 を20モル%未満含有した導電性ペーストが提案されている。

[0008] Bi_2O_3 はファイヤースルー性の促進に有効なガラス成分であるが、ガラスフリット中の Bi_2O_3 の含有量が20モル%を超えると、軟化点が低下してガラス粘度が低くなる。そしてその結果、受光面電極と半導体基板との界面にガラス成分が過剰に滞留し（以下、この現象を「界面ガラス溜まり」という。）、接触抵抗が高くなる。

[0009] そこで、特許文献1では、 Bi_2O_3 の含有量を20モル%未満に抑制し、これによりPbを含まない非鉛系導電性ペーストでありながら、受光面電極と半導体基板との間の接触抵抗の低い太陽電池を得ようとしている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：国際公開2007/102287号（請求項2、段落番号〔0016〕、〔0036〕）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] しかしながら、特許文献1では界面ガラス溜まりの発生を回避するため、ファイヤースルー性の向上に有効な Bi_2O_3 の含有モル量を20モル%未満に抑制している。このため受光面電極の電極幅が100 μm 以下に微細になると、ファイヤースルー性を十分に確保することができなくなり、接触抵抗の増大を招き、太陽電池の電池特性が低下するおそれがある。

[0012] 本発明はこのような事情に鑑みなされたものであって、受光面電極の電極幅が微細であっても、半導体基板と受光面電極との間で良好な導通性を確保

できる非鉛系の導電性ペースト、及びこの導電性ペーストを使用して製造された太陽電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0013] Bi_2O_3 は、上述したようにファイヤースルー性の促進に有効な成分であり、受光面電極の電極幅が小さくとも十分なファイヤースルー性を得るためには Bi_2O_3 の含有モル量を20モル%以上に増量させるのが望ましいと考えられる。
- [0014] そこで、本発明者らは、 $\text{Si}-\text{B}-\text{Bi}$ 系ガラスフリットにおいて、 Bi_2O_3 の含有モル量を20モル%以上に増大させつつ、軟化点低下に伴う界面ガラス溜まりの発生を回避すべく鋭意研究を行ったところ、ガラスフリットにおける累積粒度分布の微粒側からの累積90%粒径を $5\mu\text{m}$ 以下とすることにより、導電性ペースト中でガラスフリットを均一乃至略均一に分散させることができ、これにより Bi_2O_3 の含有モル量が20～30モル%の範囲であれば、導電性ペーストを焼成しても界面ガラス溜まりの形成を抑制することが可能であるという知見を得た。
- [0015] また、 SiO_2 に対する B_2O_3 のモル比率を0.4以下とすることにより、導電性粉末を半導体基板上に容易に析出させることができ、これによっても接触抵抗を効果的に低減でき、受光面電極と半導体基板との間の導通性を向上させることができることが分かった。
- [0016] 本発明はこのような知見に基づきなされたものであって、本発明に係る導電性ペーストは、太陽電池の電極を形成するための導電性ペーストであって、導電性粉末と、ガラスフリットと、有機ビヒクルとを含有し、前ガラスフリットは、 Pb を含有せず、少なくとも B 、 Bi 及び Si を含有すると共に、 Si に対する B のモル比率が、 SiO_2 及び B_2O_3 にそれぞれ換算して0.4以下であり、前記ガラスフリット中の Bi の含有モル量は、 Bi_2O_3 に換算して20～30モル%であり、かつ、前記ガラスフリットは、累積粒度分布における微粒側からの累積90%粒径（以下、「 D_{90} 径」という。）が $5\mu\text{m}$ 以下であることを特徴としている。

- [0017] これにより界面ガラス溜まりの形成を抑制して反射防止膜のファイヤースルー性を向上させることができ、受光面電極と半導体基板との間の接触抵抗が低減された導通性の良好な変換効率の高い太陽電池を得ることが可能となる。
- [0018] また、本発明者らの更なる鋭意研究の結果、比表面積が $6.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の ZnO を含有させることにより、ファイヤースルー性のより一層の向上が可能であることが分かった。
- [0019] すなわち、本発明の導電性ペーストは、比表面積が $6.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の ZnO を含有しているのが好ましい。
- [0020] これにより界面ガラス溜まりが形成されることもなく、適度な大きさの溶融ガラスが前記界面に流れ込み、これにより界面の接着強度も向上し接触抵抗のより一層の低減化が可能となり、ファイヤースルー性をより一層向上させることができる。
- [0021] さらに、本発明者らが鋭意研究を重ねたところ、比表面積が $6.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の ZnO を含有させることにより、上述したようにファイヤースルー性をより一層向上させることができる一方で、比表面積が $12.5 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、はんだ付け性を損なうことも分かった。
- [0022] したがって、本発明の導電性ペーストは、前記 ZnO は、比表面積が $12.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるのが好ましく、前記 ZnO は、比表面積が $9.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるのがより好ましい。
- [0023] これによりはんだ付け性の劣化を招くことなく所望の低い接触抵抗を得ることが可能となる。
- [0024] また、半導体基板と受光面電極との界面では焼成時に複雑な酸化還元反応が生じていると考えられる。材料の物性定数である塩基度は、溶融ガラスの酸化還元反応を考える上で重要な指標である。そして、従来の鉛系導電性ペーストで良好なファイヤースルー性が得られていることから、 Pb と同程度の塩基度を有するアルカリ土類金属酸化物、特に BaO を含むのが好ましく、さらにアルカリ土類金属酸化物を 5 モル%以上含むのがより好ましい。

- [0025] すなわち、本発明の導電性ペーストは、前記ガラスフリットが、アルカリ土類金属酸化物を含有しているのが好ましい。
- [0026] また、本発明の導電性ペーストは、前記アルカリ土類金属酸化物が、BaOであるのが特に好ましい。
- [0027] さらに、本発明の導電性ペーストは、前記アルカリ土類金属酸化物は、含有量が5モル%以上であるのがより好ましい。
- [0028] このように導電性ペースト中にこれらのアルカリ土類金属酸化物を含むことにより、接触抵抗をより一層低くすることができ、より良好な所望のファイヤースルー性を得ることができる。
- [0029] また、本発明の導電性ペーストは、前記導電性粉末が、Ag粉末であるのが好ましい。
- [0030] また、本発明に係る太陽電池は、半導体基板の一方の主面に反射防止膜及び該記反射防止膜を貫通する電極が形成され、前記電極が、上記いずれかに記載の導電性ペーストが焼結されてなることを特徴としている。
- [0031] これにより非鉛系導電性ペーストを使用した場合であっても、微細な電極幅を有する受光面電極に対し、該受光面電極と半導体基板との間の接触抵抗を低くすることができ、導通性の良好な変換効率の高い太陽電池を得ることが可能となる。

発明の効果

- [0032] 本発明の導電性ペーストによれば、Ag粉末等の導電性粉末と、ガラスフリットと、有機ビヒクルとを含有し、前記ガラスフリットは、Pbを含有せず、少なくともB、Bi及びSiを含有すると共に、Siに対するBのモル比率が、SiO₂及びB₂O₃にそれぞれ換算して0.4以下であり、前記ガラスフリット中のBiの含有モル量は、Bi₂O₃に換算して20～30モル%であり、かつ、前記ガラスフリットは、D₉₀径が5μm以下であるので、界面ガラス溜まりの形成を抑制して反射防止膜のファイヤースルー性を向上させることができ、受光面電極と半導体基板との間の接触抵抗が低減された導通性の良好な変換効率の高い太陽電池を得ることが可能となる。

[0033] また、本発明の太陽電池によれば、半導体基板の一方の主面に反射防止膜及び該記反射防止膜を貫通する電極が形成され、前記電極が、上記いずれかに記載の導電性ペーストが焼結されてなるので、非鉛系導電性ペーストを使用した場合であっても、微細な電極幅を有する受光面電極に対し、該受光面電極と半導体基板との間の接触抵抗を低くすることができ、導通性の良好な変換効率の高い太陽電池を得ることが可能となる。

図面の簡単な説明

[0034] [図1]本発明に係る導電性ペーストを使用して製造された太陽電池の一実施形態を示す要部断面図である。

[図2]受光面電極側を模式的に示した拡大平面図である。

[図3]裏面電極側を模式的に示した拡大平面図である。

[図4]粒径バラツキのあるガラスフリットを含有した導電膜周辺の要部拡大断面図である。

[図5]図4の導電膜を焼成した場合の受光面電極周辺の要部拡大断面図である。

[図6]所定粒径以下に粒度調整されたガラスフリットを含有した導電膜周辺の要部拡大断面図である。

[図7]図6の導電膜を焼成した場合の受光面電極周辺の要部拡大断面図である。

[図8]比表面積の小さいZnO粒子を含有した場合の受光面電極周辺の要部拡大断面図である。

[図9]比表面積の大きいZnO粒子を含有した場合の受光面電極周辺の要部拡大断面図である。

[図10]実施例で作製された電極パターンを模式的に示した平面図である。

発明を実施するための形態

[0035] 次に、本発明の実施の形態を詳説する。

[0036] 図1は、本発明に係る導電性ペーストを使用して製造された太陽電池の一実施の形態を示す要部断面図である。

[0037] この太陽電池は、S i を主成分とした半導体基板 1 の一方の主面に反射防止膜 2 及び受光面電極 3 が形成されると共に、該半導体基板 1 の他方の主面に裏面電極 4 が形成されている。

[0038] 半導体基板 1 は、p 型半導体層 1 b と n 型半導体層 1 a とを有し、p 型半導体層 1 b の上面に n 型半導体層 1 a が形成されている。該半導体基板 1 は、例えば、単結晶又は多結晶の p 型半導体層 1 b の一方の主面に不純物を拡散させ、薄い n 型半導体層 1 a を形成することにより得ることができるが、p 型半導体層 1 b の上面に、n 型半導体層 1 a が形成されているのであれば、その構造及び製法は特に限定されるものではない。また、半導体基板 1 は、n 型半導体層 1 a の一方の主面に薄い p 型半導体層 1 b が形成された構造のものや、半導体基板 1 の一方の主面の一部に p 型半導体層 1 b と n 型半導体層 1 a の両方が形成されている構造のものを用いてもよい。いずれにしても、反射防止膜 2 が形成された半導体基板 1 の主面であれば、本発明に係る導電性ペーストを有効に用いることができる。

[0039] 尚、図 1 では、半導体基板 1 の表面はフラット状に記載しているが、太陽光を半導体基板 1 に効果的に閉じ込めるために、表面は微小凹凸構造を有するように形成されている。

[0040] 反射防止膜 2 は、窒化ケイ素 (S i N_x) 等の絶縁性材料で形成され、矢印 A に示す太陽光の受光面への光の反射を抑制し、太陽光を半導体基板 1 に迅速かつ効率よく導く。この反射防止膜 2 を構成する材料としては、上述した窒化ケイ素に限定されるものではなく、他の絶縁性材料、例えば酸化ケイ素や酸化チタンを使用してもよく、2 種類以上の絶縁性材料を併用してもよい。また、結晶 S i 系であれば単結晶 S i 及び多結晶 S i のいずれを使用してもよい。

[0041] 受光面電極 3 は、半導体基板 1 上に反射防止膜 2 を貫通して形成されている。この受光面電極 3 は、スクリーン印刷等を使用し、後述する本発明の導電性ペーストを半導体基板 1 上に塗布して導電膜を作製し、焼成することによって形成される。すなわち、受光面電極 3 を形成する焼成過程で、導電膜

下層の反射防止膜 2 が分解・除去されてファイヤースルーされ、これにより反射防止膜 2 を貫通する形態で半導体基板 1 上に受光面電極 3 が形成される。

[0042] 受光面電極 3 は、具体的には、図 2 に示すように、多数のフィンガー電極 5 a、5 b、… 5 n が櫛歯状に並設されると共に、フィンガー電極 5 a、5 b、… 5 n と交差状にバスバー電極 6 が設けられ、フィンガー電極 5 a、5 b、… 5 n とバスバー電極 6 とが電氣的に接続されている。そして、受光面電極 3 が設けられている部分を除く残りの領域に、反射防止膜 2 が形成されている。このようにして半導体基板 1 で発生した電力をフィンガー電極 5 n によって集電するとともにバスバー電極 6 によって外部へ取り出している。

[0043] 裏面電極 4 は、具体的には、図 3 に示すように、p 型半導体層 1 b の裏面に形成された A l 等からなる集電電極 7 と、該集電電極 7 の裏面に形成されて該集電電極 7 と電氣的に接続された A g 等からなる取出電極 8 とで構成されている。そして、半導体基板 1 で発生した電力は集電電極 7 に集電され、取出電極 8 によって電力を取り出している。

[0044] 次に、受光面電極 3 を形成するための本発明の導電性ペーストについて詳述する。

[0045] 本発明の導電性ペーストは、導電性粉末と、P b を含有しない非鉛系ガラスフリットと、有機ビヒクルとを含有している。

[0046] そして、ガラスフリットは、少なくとも B、B i 及び S i を含有し、下記数式 (1) ~ (3) を満足している。

[0047] $\alpha / \beta \leq 0.4 \quad \cdots (1)$

$20 \text{ モル} \% \leq \gamma \leq 30 \text{ モル} \% \cdots (2)$

$D_{90} \text{ 径} \leq 5 \mu \text{ m} \quad \cdots (3)$

[0048] ここで、 α はガラスフリット中の B_2O_3 の含有モル量、 β はガラスフリット中の SiO_2 の含有モル量、 γ はガラスフリット中の Bi_2O_3 の含有モル量である。

[0049] すなわち、本発明の導電性ペーストは、少なくとも B、B i 及び S i を含

有する非鉛系ガラスフリットを含み、 SiO_2 に対する B_2O_3 のモル比率 α/β が0.4以下とされ、ガラスフリット中の B_2O_3 が20～30モル%とされ、 D_{90} 径が $5\mu\text{m}$ 以下とされている。そしてこれによりガラスフリットは導電性ペースト中で偏析して存在することもなく、均一乃至略均一に分散させることができる。したがって、焼成時に大きな塊状の溶融ガラスを形成することもない。その結果、界面ガラス溜まりが生じることもなく、受光面電極3の電極幅が $100\mu\text{m}$ 以下の微細な場合であっても、ファイヤースルー性を向上させることができる。そしてこれにより半導体基板1と受光面電極3との間の接触抵抗を低減することができ、変換効率の向上を図ることができる。

[0050] 以下、ガラスフリットが上記数式(1)～(3)を満足するようにした理由を述べる。

[0051] (1) B_2O_3 と SiO_2 の含有モル比 α/β

ガラスは、非晶質化して網目状のネットワーク構造を形成する網目状酸化物と、網目状酸化物を修飾して非晶質化する修飾酸化物と、両者の中間的な中間酸化物とで構成される。このうち SiO_2 及び B_2O_3 はいずれも網目状酸化物として作用し、重要な構成成分である。

[0052] そして、太陽電池の電極形成用導電性ペーストでは、導電膜の焼成時に導電性粉末がガラスフリット中に溶解し、この溶解した導電性粉末が半導体基板1上で還元されて金属粒子として析出することにより、導電性粉末と半導体基板1との間の電氣的接触の形成を促進する。

[0053] しかしながら、 B_2O_3 の含有モル量 α と SiO_2 の含有モル量 β とのモル比 α/β が0.4を超えると、 B_2O_3 の含有モル量が過剰となり、導電性粉末のガラスフリット中への溶解量は増加するものの、ガラスフリット中に溶解した導電性粉末が半導体基板1上に析出しに難くなり、却って電氣的接触の形成を阻害する。

[0054] そこで、本実施の形態では、 SiO_2 に対する B_2O_3 のモル比率 α/β を0.4以下としている。

[0055] (2) Bi_2O_3 の含有モル量 γ

Bi_2O_3 は、修飾酸化物としてガラスの流動性を調整する作用を有し、さらには、ファイヤースルー性を促進することから、特に非鉛系導電性ペーストの場合はガラスフリット中に好んで含有される。

[0056] しかしながら、ガラスフリット中の Bi_2O_3 の含有モル量 γ が20モル%未満になると、軟化点が上昇する。このため界面ガラス溜まりの発生抑制には寄与するものの、電極幅を微細にした場合にファイヤースルー性の低下が顕著となり、接触抵抗の上昇を招くおそれがある。

[0057] そこで、本実施の形態では、後述するように、界面ガラス溜まりの発生抑制をガラスフリットの粒径調整で行う一方で、 Bi_2O_3 の含有モル量 γ を20モル%以上とし、これにより電極幅が100 μm 以下の微細な場合であっても、良好なファイヤースルー性を確保している。

[0058] ただし、 Bi_2O_3 の含有モル量 γ が30モル%を超えると、軟化点が過度に低下し、ガラスフリットの粒径調整を行っても界面ガラス溜まりの発生を抑制するのが困難となる。すなわち、 Bi_2O_3 の含有モル量 γ が30モル%を超えると、軟化点が低下し過ぎてガラス粘度が過度に低下し、このためガラスフリットの流動性が高くなって界面ガラス溜まりが生じ、接触抵抗の上昇を招くおそれがある。また、このように Bi_2O_3 の含有モル量 γ が30モル%を超えると、 Bi_2O_3 が半導体基板1中に拡散してしまうおそれがあり好ましくない。

[0059] そこで、本実施の形態では、ガラスフリット中の Bi_2O_3 の含有モル量 γ を20～30モル%としている。

[0060] (3) D_{90} 径

太陽電池は、上述したように半導体基板1上に反射防止膜2を塗付した後、ガラスフリットを含有した導電性ペーストを塗布し、焼成過程でファイヤースルーすることにより半導体基板1上に受光面電極3を形成している。すなわち、ガラスフリットを溶融させた溶融ガラスが反射防止膜2を破壊し、反射防止膜2を分解・除去してファイヤースルーさせている。したがって、

界面ガラス溜まりの発生を抑制するためには、大きな塊状の溶融ガラスが形成されるのを回避するのが好ましく、そのためにガラスフリットの粒径を微細にしてガラスフリットを導電性ペースト中に均一乃至略均一に分散させるのが有効であると考えられる。

[0061] 例えば、ガラスフリットの粒径に大きなバラツキがある場合、導電性ペースト中には大粒径のガラスフリットと小粒径のガラスフリットが混在する。

[0062] そして、図4に示すように、微小凹凸構造を有する半導体基板1のn型半導体層1aの表面に反射防止膜2が形成され、該反射防止膜2の表面に導電性ペーストが塗付され、乾燥状態の導電膜9が形成される。この場合、導電膜9中には粒径の大きなガラスフリット10と粒径の小さなガラスフリット11とが混在することとなる。

[0063] この導電膜9を、高速焼成炉を通過させて焼成すると、図5に示すように、大粒径のガラスフリット10と小粒径のガラスフリット11が集合して大きな塊状の溶融ガラスとなる。そして、n型半導体層1a上の反射防止膜2は分解・除去されるものの、反射防止膜2が分解・除去された部分に界面ガラス溜まり部12a、12bが形成される。一方、界面ガラス溜まり部12aと界面ガラス溜まり部12bとの間はガラス成分が少なく、このためファイヤースルーされずに反射防止膜2が残存し、反射防止膜残存部13が形成される。すなわち、界面ガラス溜まり部12a、12bでは、反射防止膜2は分解・除去されるものの、該界面ガラス溜まり部12a、12bによって導電性粉末と半導体基板1との接触性が低下し、接触抵抗が高くなる。一方、反射防止膜残存部13は、ファイヤースルーされずに反射防止膜2が残存するため、接触抵抗が大きくなる。

[0064] このように導電性ペースト中に大粒径のガラスフリット10が混在している場合は、ファイヤースルー性が低下し、受光面電極3と半導体基板1との導通性低下を招くおそれがある。

[0065] 一方、図6は、所定粒径以下に粒度調整されたガラスフリットのみを含有した導電膜周辺の要部拡大断面図である。

- [0066] すなわち、導電性ペースト中には所定粒径以下に粒度調整されたガラスフリット14のみが含有されており、有機ビヒクルに混練される工程で、ガラスフリットは均一乃至略均一に分散される。したがって、導電膜15中でもガラスフリット13は均一乃至略均一に分散して存在する。
- [0067] この導電膜15を、高速焼成炉を通過させて焼成すると、図7に示すように、ガラスフリット14が溶融しても溶融ガラス16は偏析することもなく、したがって界面ガラス溜まりを形成することもない。さらに、ガラスフリットが極端に少なくなる領域も存在せず、良好なファイヤースルー性を確保することができる。そしてこれにより、受光面電極3と半導体基板1との接触抵抗を低減することが可能となる。
- [0068] このようにガラスフリットを導電性ペースト中で均一乃至略均一に分散させたための所定粒径としては、 D_{90} 径を $5\mu\text{m}$ 以下とする必要がある。すなわち、 D_{90} 径が $5\mu\text{m}$ を超えて大きくなると、ガラスフリットを導電性ペースト中で均一乃至略均一に分散させることができず、焼成後に界面ガラス溜まりが生じ、十分に接触抵抗を低減させることができなくなる。
- [0069] 尚、ガラスフリットの平均粒径 D_{50} は、 D_{90} 径が $5\mu\text{m}$ 以下であれば特に限定されるものではないが、通常は、 $0.1\sim 1.5\mu\text{m}$ 程度のものが使用される。
- [0070] また、ガラスフリットの総含有量も、特に限定されるものではないが、導電性粉末100重量部に対し1～6重量部が好ましい。
- [0071] このように本実施の形態では、上記数式(1)～(3)を満足するガラスフリットが導電性ペースト中に含有されているので、導電性ペースト中にガラスフリットを均一乃至略均一に分散させることができ、焼成過程で大きな溶融ガラスが形成されるのを抑制できる。したがって、界面ガラス溜まりが生じることもなく、ファイヤースルー性を向上させることができ、これにより接触抵抗を低減でき、変換効率の向上を図ることが可能となる。
- [0072] また、ファイヤースルー性の更なる向上を図るためには、導電性ペースト中に導電性粉末100重量部に対し1～15重量部の ZnO を含有させるの

が好ましい。ZnOは、焼成過程で反射防止膜2の分解・除去を促進して円滑なファイヤースルーを可能とし、受光面電極3と半導体基板1との接触抵抗を低くする。

[0073] 特に、導電性ペースト中に比表面積が $6.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のZnOを含有させるのが好ましく、これにより Bi_2O_3 が20～30モル%と多いガラスフリットの界面ガラス溜まりの形成を抑制し、ファイヤースルー性を向上させることができる。この場合、反射防止膜の分解作用は、導電性粉末とZnOが接触している箇所で生じていると考えられる。

[0074] 図8は、比表面積が $6.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満のZnOを使用した場合の要部拡大断面図であり、図9は比表面積が $6.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のZnOを使用した場合の要部拡大断面図である。

[0075] 比表面積が $6.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満のZnOを使用した場合は、図8に示すように、ZnO粒子17の粒径が大きすぎるため、半導体基板1と受光面電極3との界面に空隙が発生し、溶融ガラス18がZnO粒子17とZnO粒子17との間に流れ込みやすくなり、このため界面ガラス溜まりを形成して電気的接続性の低下を招くおそれがある。

[0076] これに対し、比表面積が $6.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のZnOを使用した場合は、図9に示すように、ZnO粒子19の粒径が適度に小さいので、適度な大きさの溶融ガラス20が半導体基板1と受光面電極3との界面に流れ込み、良好な電気的接触を得ることができる。

[0077] ただし、ZnOの比表面積が $12.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上になると、比表面積が大きくなり過ぎ、このため受光面電極3へのはんだ付け性が低下するおそれがある。このようにはんだ付け性が低下する場合には、受光面電極3を2層構造とし、はんだ付け性に優れる電極を表面に形成すればよいが、製造工程の簡略化とコスト低減の観点からは1層ではんだ付け性を確保できることが好ましい。

[0078] したがって、ZnOの比表面積は、 $6.5 \sim 12.5 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、より好ましくは $6.5 \sim 9.5 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

[0079] 尚、比表面積が上述の範囲内であれば、異なる比表面積を有する2種類以上のZnOを含有させてもよい。

[0080] また、半導体基板1と受光面電極3との界面では焼成時に複雑な酸化還元反応が起こっていると考えられる。ここで、塩基度は溶融ガラスの酸化還元反応を考える上で重要な指標であり、塩基度が1.31のPbOを含む鉛系導電性ペーストで良好なファイヤースルー性が得られることから、同程度の塩基度を有するBaO（塩基度：1.56）、SrO（塩基度：1.27）、CaO（塩基度：1.00）はファイヤースルー性の向上に寄与することができる。BaOは特に接触抵抗の低減に寄与することができる。具体的には、これらアルカリ土類金属酸化物、特にBaOを5モル%以上含有させることにより、より効果的に接触抵抗の低減を図ることができる。

[0081] 導電性粉末としては、良好な導電性を有する金属粉であれば特に限定されるものではないが、焼成処理を大気中で行った場合であっても酸化されることなく良好な導電性を維持することができるAg粉末を好んで使用することができる。尚、この導電性粉末の形状も、特に限定されるものではなく、例えば、球形状、扁平状、不定形状、或いはこれらの混合粉であってもよい。

[0082] また、導電性粉末の平均粒径も、特に限定されるものではないが、導電性粉末と半導体基板1との間で、所望の接触点を確保する観点からは、球形粉換算で、1.0～5.0μmが好ましい。

[0083] 有機ビヒクルは、バインダ樹脂と有機溶剤とが、例えば体積比率で、1～3：7～9となるように調製されている。尚、バインダ樹脂としては、特に限定されるものではなく、例えば、エチルセルロース樹脂、ニトロセルロース樹脂、アクリル樹脂、アルキド樹脂、又はこれらの組み合わせを使用することができる。また、有機溶剤についても特に限定されるものではなく、α-テルピネオール、キシレン、トルエン、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテ

ルアセテート等を単独、或いはこれらを組み合わせて使用することができる。

[0084] また、導電性ペーストには、必要に応じて、フタル酸ジ２－エチルヘキシル、フタル酸ジブチル等の可塑剤を１種又はこれらの組み合わせを添加するのも好ましい。また、脂肪酸アミドや脂肪酸等のレオロジー調整剤を添加するのも好ましく、さらにはチクソトロピック剤、増粘剤、分散剤などを添加してもよい。

[0085] そして、この導電性ペーストは、導電性粉末、上述したガラスフリット、有機ビヒクル、必要に応じて各種添加剤を所定の混合比率となるように秤量して混合し、三本ロールミル等を使用して分散・混練することにより、容易に製造することができる。

[0086] このように本実施の形態は、A g 粉末等の導電性粉末と、ガラスフリットと、有機ビヒクルとを含有し、上記数式（１）～（３）を満足するので、界面ガラス溜まりの形成を抑制すると共に、反射防止膜２のファイヤースルー性を向上させることができ、受光面電極と半導体基板との間の接触抵抗が低下した導通性の良好な変換効率の高い太陽電池を得ることが可能となる。

[0087] また、比表面積が $6.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のZnOを含有することにより、界面ガラス溜まりが生じることもなく、適度な大きさの溶融ガラスが前記界面に流れ込み、界面の接着強度も向上し接触抵抗のより一層の低減化が可能となる。

[0088] また、前記ZnOは、比表面積が $12.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $9.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である場合は、はんだ付け性の劣化を招くことなく所望の低い接触抵抗を得ることができる。

[0089] また、前記ガラスフリットが、アルカリ土類金属酸化物、好ましくは５モル％以上のBaOを含有した場合は、接触抵抗をより一層低くすることができる、より良好な所望のファイヤースルー性を得ることができる。

[0090] そして、上記太陽電池は、受光面電極３と半導体基板１との間の接触抵抗が低減された導通性の良好な変換効率の高いものとなる。

[0091] 尚、本発明は上記実施の形態に限定されるものではなく、必要に応じ、ガラスフリット中に種々の酸化物を含有させるのも好ましい。

[0092] 例えば、 TiO_2 や ZrO_2 は、ガラスフリット中に少量含有させるだけで、ガラスの化学的耐久性を飛躍的に向上させることが可能である。ただし、大量に含有させると核発生剤として作用するおそれがあるため、これら TiO_2 や ZrO_2 をガラスフリットに含有させる場合は、ガラスフリット中の含有量は5モル%以下とするのが好ましい。

[0093] また、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 等のアルカリ金属酸化物は、 Bi_2O_3 と同様、ガラスの軟化点を調整する機能を有することから、適宜含有させるのも好ましい。ただし、アルカリ金属酸化物をガラスフリット中に大量に含有させると、ガラスフリットの化学的耐久性が低下するおそれがあることから、ガラスフリット中のアルカリ金属酸化物の含有量は10モル%以下とするのが好ましい。

[0094] また、 Al_2O_3 は、ガラスの中間酸化物として作用することから、ガラスフリット中に適量含有させるのも好ましい。 Al_2O_3 をガラスフリット中に含有させることにより、ガラスの結晶化を抑制し、安定した非晶質ガラスを得られ、化学的耐久性を向上させることが可能となる。

[0095] 次に、本発明の実施例を具体的に説明する。

実施例 1

[0096] [試料の作製]

(ガラスフリットの作製)

SiO_2 、 B_2O_3 、 Bi_2O_3 、 BaO 、 Al_2O_3 を、モル%で表1のような配合比率となるように調合し、ガラスフリットA～Hを作製した。そして、TG-DTA（熱重量－示差熱分析装置）を使用して熱分析を行い、各ガラスフリットA～Lの軟化点を測定した。すなわち、アルミナ製容器に試料5mgを収容し、標準試料に α アルミナを使用し、流量100mL/分で測定装置内に空気を供給しながら、該測定装置を1分間に20℃上昇するような焼成プロファイルで加熱し、温度に対する重量変化からTG曲線及びDT

A曲線を作成した。そして斯かるTG曲線及びDTA曲線から各試料における軟化点を測定した。

[0097] 表1は、ガラスフリットA～Hの成分組成、 SiO_2 に対する B_2O_3 のモル比率 α/β （以下、「 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 」と記す。）、及び軟化点 T_s を示している。

[0098] [表1]

ガラスフリット種	ガラス組成(モル%)					$\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (—)	軟化点 T_s (°C)
	SiO_2	B_2O_3	Bi_2O_3	BaO	Al_2O_3		
A	43.5	13.5	25.0	17.6	0.4	0.31	550
B	43.1	10.8	24.9	20.8	0.4	0.25	542
C	43.6	15.3	24.6	16.1	0.4	0.35	551
D ^{*1)}	40.2	19.3	25.2	15.3	0.4	0.48	560
E ^{*1)}	32.9	8.9	41.0	17.2	0.4	0.27	511
F	40.7	11.8	29.6	17.5	0.4	0.29	530
G	46.6	14.5	20.9	17.6	0.4	0.31	566
H ^{*1)}	50.1	13.8	16.8	18.9	0.4	0.28	582

*1)は、本発明(請求項1)範囲外

[0099] この表1から明らかなように、ガラスフリットA～C、F及びGは、 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ が0.4以下、 Bi_2O_3 が20～30モル%であり、本発明範囲内のガラスフリット組成を示している。

[0100] これに対しガラスフリットDは、 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ が0.48であり、0.4を超えており、また、ガラスフリットEは Bi_2O_3 が41モル%、ガラスフリットHは Bi_2O_3 が16.8モル%であり、20～30モル%の範囲内に入っておらず、本発明範囲外のガラスフリット組成を示している。

[0101] (導電性ペーストの作製)

導電性粉末として平均粒径が $1.6\mu\text{m}$ の球形Ag粉末、比表面積が $6\text{m}^2/\text{g}$ のZnOを用意した。

[0102] 次に、有機ビヒクルを作製した。すなわち、バインダ樹脂としてエチルセルロース樹脂10重量%、有機溶剤としてテキサノール90重量%となるようにエチルセルロース樹脂とテキサノールとを混合し、有機ビヒクルを作

製した。

[0103] そして、A g 粉末が 83.0 重量%、Z n O が 4.6 重量%、ガラスフリットが 2.1 重量%、有機ビヒクルが 10.3 重量%となるように配合し、プラネタリーミキサーで混合した後に、三本ロールミルで混練し、これにより試料番号 1 ~ 11 の導電性ペーストを作製した。

[0104] 尚、導電性ペースト中に含有されるガラスフリットは、平均粒径 (D_{50} 径) が $0.8 \mu\text{m}$ 、 D_{90} 径が $2.1 \sim 6.2 \mu\text{m}$ のものを使用した。

[0105] [試料の評価]

図 10 に示すように反射防止膜上に所定の電極パターンを作製し、T L M (Transmission Line Model) 法により接触抵抗 R_c を求めた。

[0106] すなわち、横 X が 5.0 mm、縦 Y が 5.0 mm、厚み T が 0.2 mm の多結晶の S i 系半導体基板 21 の表面全域に膜厚 $0.1 \mu\text{m}$ の反射防止膜 22 をプラズマ化学気相成長法 (P E C V D) で形成した。尚、この S i 系半導体基板 21 は、p 型 S i 系半導体層の上面に n 型 S i 系半導体層が形成されている。

[0107] 次いで、上記導電性ペーストを使用してスクリーン印刷を行い、所定パターンを有する膜厚 $20 \mu\text{m}$ の導電膜を作製した。次いで、各試料を温度 150°C に設定したオーブン中に入れて導電膜を乾燥させた。

[0108] その後、ベルト式近赤外炉 (デスパッチ社製、C D F 7 2 1 0) を使用し、試料が入口 ~ 出口間を約 1 分で通過するように搬送速度を調整し、大気雰囲気下、焼成最高温度 750°C で焼成し、電極 23 a ~ 23 f が形成された試料番号 1 ~ 11 の試料を作製した。

[0109] ここで、各電極 23 a ~ 23 f の距離 $L_1 \sim L_5$ を測定したところ、電極 23 a と電極 23 b との間の距離 L_1 は $200 \mu\text{m}$ 、電極 23 b と電極 23 c との間の距離 L_2 は $400 \mu\text{m}$ 、電極 23 c と電極 23 d との間の距離 L_3 は $600 \mu\text{m}$ 、電極 23 d と電極 23 e との間の距離 L_4 は $800 \mu\text{m}$ 、電極 23 e と電極 23 f との間の距離 L_5 は $1000 \mu\text{m}$ であった。また、電極の長さ Z はいずれも 3.0 mm であった。

[0110] 次いで、試料番号 1 ～ 11 の各試料について、TLM法を使用して接触抵抗 R_c を求めた。

[0111] このTLM法は、薄膜試料の接触抵抗を評価する方法として広く知られており、伝送線理論を使用し、電極と下層の半導体基板をいわゆる伝送線回路と等価と考える接触抵抗 R_c を算出する。すなわち、電極 23a ～ 23f の長さ Z 、 n 型 Si 系半導体層のシート抵抗 R_{sh} 、電極間距離 L 、電極間抵抗 R との間には、数式 (4) が成立する。

$$[0112] \quad R = (L / Z) \times R_{sh} + 2 R_c \cdots (4)$$

[0113] 数式 (4) から明らかなように、電極間抵抗 R と電極間距離 L とは直線関係を有する。したがって、電極間距離 L_n ($n = 1 \sim 5$) における各抵抗 R を測定し、 L を 0 に外挿することによって $2 R_c$ を求め、この $2 R_c$ から接触抵抗 R_c を算出することができる。

[0114] そこで、本実施例では、電極間距離 L_n における各抵抗 R を測定し、試料番号 1 ～ 11 の各試料について接触抵抗 R_c を算出した。尚、 n 型 Si 系半導体層のシート抵抗 R_{sh} は、上記の数式 (4) から導き出される直線について、横軸を L 、縦軸を R としたときの傾きから算出できる。ここでは $30 \Omega / \text{cm}$ であった。

[0115] 表 2 は試料番号 1 ～ 11 の各試料のガラスフリット種、 D_{50} 径、 D_{90} 径、及び接触抵抗 R_c を示している。

[0116]

[表2]

試料 No.	ガラスフリット種	D ₅₀ 径 (μm)	D ₉₀ 径 (μm)	接触抵抗R _c (Ω)
1	A	0.8	2.1	1.54
2	B	0.8	2.7	1.59
3	C	0.8	2.7	1.98
4 ^{*1)}	D	0.8	2.7	3.51
5 ^{*1)}	E	0.8	2.7	4.41
6	F	0.8	2.7	1.62
7	G	0.8	2.7	2.44
8 ^{*1)}	H	0.8	2.7	3.62
9	A	0.8	2.7	1.51
10	A	0.8	4.9	1.88
11 ^{*1)}	A	0.8	6.2	3.25

* 1)は、本発明(請求項1)範囲外

[0117] 試料番号4は、接触抵抗R_cが3.51 Ω と高くなった。これはガラスフリットDを使用しており、B₂O₃/SiO₂が0.48であり、0.4を超えているため、Ag粉末がSi系半導体基板21上に析出し難くなり、界面ガラス溜まりが生じ、電氣的接触の形成を阻害したためと思われる。

[0118] 試料番号5は、接触抵抗R_cが4.41 Ω と高くなった。これはガラスフリットEを使用しており、Bi₂O₃の含有モル量が41.0モル%であり、30モル%を超えているため、軟化点が511℃と低くなってガラス粘度が低下し、このためガラスフリットの流動性が過度に高くなり、その結果界面ガラス溜まりが生じたためと思われる。

[0119] 試料番号8は、接触抵抗R_cが3.62 Ω と高くなった。これはガラスフリットHを使用しており、Bi₂O₃の含有モル量が16.8モル%と少なく、軟化点が582℃と高いため、ファイヤースルー性が低下したためと思われる。

[0120] 一方、試料番号11は、ガラスフリットAを使用しており、B₂O₃/SiO₂及びBi₂O₃の含有モル量は本発明範囲を満足しているが、接触抵抗R_cが3.25 Ω と高くなった。これはD₉₀径が6.2 μm と大きく、ガラスフリットの分散性に欠けるため、焼成後に界面ガラス溜まりが生じたためと思わ

れる。

[0121] これに対し試料番号1～3、6、7、9、10は、 B_2O_3/SiO_2 が0.4以下、 B_2O_3 の含有モル量が20～30モル%のガラスフリットA～C、F、Gを使用しており、かつ D_{90} 径が5 μm 未満のガラスフリットを使用しているので、接触抵抗 R_c は1.51～2.44 Ω であり、3 Ω 以下に低減でき、高変換効率の太陽電池を作製できることが分かった。

実施例 2

[0122] 実施例1の試料番号9と同一仕様のガラスフリットA (D_{50} 径: 0.8 μm 、 D_{90} 径: 2.7 μm) を用意した。そして、Ag粉末が83.0重量%、ZnOが4.6重量%、ガラスフリットAが2.1重量%、有機ビヒクルが10.3重量%となるように配合し、プラネタリーミキサーで混合した後に、三本ロールミルで混練し、これにより試料番号21～28の導電性ペーストを作製した。尚、導電性ペースト中に含有されるZnOは、比表面積が3.4～15.6 m^2/g のものを使用した。

[0123] 次に、試料番号21～28について、〔実施例1〕と同様の方法・手順でTLM法により接触抵抗 R_c を測定した。

[0124] また、試料番号21～28について、以下の方法ではんだ付け性を評価した。

[0125] すなわち、〔実施例1〕と同様、半導体基板の表面に反射防止膜を形成し、次いで試料番号21～28の導電性ペーストをスクリーン印刷し、導電膜を作製した。その後、これら各試料を150℃の温度に設定されたオーブンで乾燥した後、ベルト式近赤外炉を通過させ、大気雰囲気下、最高温度780℃で焼成して受光面電極を形成し、試料番号21～28の接着強度測定用試料を作製した。尚、作製された受光面電極の外形寸法は、縦50 mm、横2 mm、膜厚20 μm の矩形形状であった。

[0126] 次いで、これら試料番号21～28の各試料について、約250℃に加熱されたはんだゴテを使用し、はんだリボンに電極表面に押し付けてはんだ付けし、その後、はんだリボンを引っ張った。

[0127] はんだリボンをはんだゴテで電極表面に接着できない場合を、はんだ付け性が不可（×）、接着後にはんだリボンを引っ張ったときに電極表面で剥離する場合を、はんだ付け性が可（△）、接着後にはんだリボンを引っ張っても電極剥離が生じなかった場合を、はんだ付け性が良（○）とし、はんだ付け性を評価した。

[0128] 表3は、ZnOの比表面積、接触抵抗 R_c 、はんだ付け性を示している。

[0129] [表3]

試料 No.	ZnOの比表面積 (m^2/g)	接触抵抗 R_c (Ω)	はんだ付け性
21 ^{*2)}	3.4	3.66	○
22	6.6	1.51	○
23	7.5	1.15	○
24	8.3	1.06	○
25	9.2	1.09	○
26 ^{*4)}	10.3	1.15	△
27 ^{*4)}	12.1	0.99	△
28 ^{*3)}	15.6	0.95	×

*2)は、本発明(請求項2)範囲外

*3)は、本発明(請求項3)範囲外

*4)は、本発明(請求項4)範囲外

[0130] 試料番号21は、ZnOの比表面積が $3.4 \text{ m}^2/\text{g}$ と小さく、このため接触抵抗 R_c が 3.66Ω と高くなった。これはZnOの比表面積が過度に小さいため、Si系半導体基板21と電極23との界面に空隙が発生し、ZnO粒子とZnO粒子との間に熔融ガラスが流れ込みやすくなり、その結果、界面ガラス溜まりが生じ、このため接触抵抗 R_c が高くなったものと思われる。

[0131] 一方、試料番号28は、接触抵抗 R_c は良好であったが、ZnOの比表面積が $15.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上となって過度に大きいため、はんだ付けすることができなかった。

[0132] また、試料番号26、27は、接触抵抗 R_c は良好であり、またZnOの比表面積が $10.3 \sim 12.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、はんだ付けすることはできたが、はんだリボンを引っ張ったときに電極表面で剥離した。

[0133] これに対し試料番号22～25は、ZnOの比表面積が6.5～9.5 m²/gの範囲内にあるので、接触抵抗R_cが低減でき、かつ良好なはんだ付け性を得ることができた。

[0134] 以上より導電性ペースト中にZnOを含有させる場合は、ZnOの比表面積は6.5～12.5 m²/g、好ましくは6.5～9.5 m²/gであることが確認された。

実施例 3

[0135] 実施例2の試料番号24のZnO（比表面積：8.3 m²/g）を用意した。そして、Ag粉末が83.0重量%、ZnOが4.6重量%、表4に示す組成のガラスフリットが2.1重量%、有機ビヒクルが10.3重量%となるように配合し、プラネタリーミキサーで混合した後に、三本ロールミルで混練し、これにより試料番号31～37の導電性ペーストを作製した。

[0136] 次に、試料番号31～37について、〔実施例1〕と同様の方法・手順で軟化点、及び接触抵抗R_cを測定した。

[0137] 表4は、ガラスフリットのガラス組成、B₂O₃/SiO₂、軟化点T_s、及び接触抵抗R_cを示している。

[0138] [表4]

試料 No.	ガラス組成(モル%)							B ₂ O ₃ /SiO ₂ (—)	軟化点T _s (°C)	接触抵抗R _c (Ω)
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	BaO	SrO	CaO	Al ₂ O ₃			
31	43.5	13.5	25.0	17.6	0	0	0.4	0.31	550	1.06
32 ^{*6)}	43.5	13.5	25.0	0	17.6	0	0.4	0.31	556	1.88
33 ^{*6)}	43.5	13.5	25.0	0	0	17.6	0.4	0.31	551	2.08
34 ^{*5)}	56.4	18.2	25.0	0	0	0	0.4	0.32	560	2.93
35	47.8	14.8	25.0	12.0	0	0	0.4	0.31	543	1.13
36	51.3	15.5	25.0	7.8	0	0	0.4	0.30	556	0.89
37 ^{*7)}	53.8	16.9	25.0	3.9	0	0	0.4	0.31	559	2.12

* 5)は、本発明(請求項5)範囲外

* 6)は、本発明(請求項6)範囲外

* 7)は、本発明(請求項7)範囲外

[0139] 試料番号31～33は、ガラスフリット中のアルカリ土類金属酸化物としてBaO、SrO、CaOを使用したものであり、試料番号34は、アルカ

リ土類金属酸化物を含有していない試料である。

[0140] この試料番号 3 1 ～ 3 4 から明らかなように、アルカリ土類金属酸化物を含有した試料番号 3 1 ～ 3 3 は、アルカリ土類金属酸化物を含有していない試料番号 3 4 に比べて接触抵抗 R_c を低減できることが分かった。特に、BaO（試料番号 3 1）は、他のアルカリ土類金属酸化物（試料番号 3 2、3 3）に比べ、接触抵抗 R_c の低減に寄与することが確認できた。

[0141] 試料番号 3 5 ～ 3 7 は、アルカリ土類金属酸化物として BaO を使用し、ガラスフリット中の含有モル量を異ならせたものである。

[0142] BaO を 5 モル％以上含有させた試料番号 3 5、3 6 は、BaO の含有モル量が 5 モル％未満の試料番号 3 7 に比べて接触抵抗 R_c を低減できることが確認された。

産業上の利用可能性

[0143] 受光面電極の電極線幅が微細な場合であっても、良好なファイヤースルー性を有する非鉛系導電性ペーストを使用することにより、接触抵抗が低く変換効率の高い太陽電池を実現することができる。

符号の説明

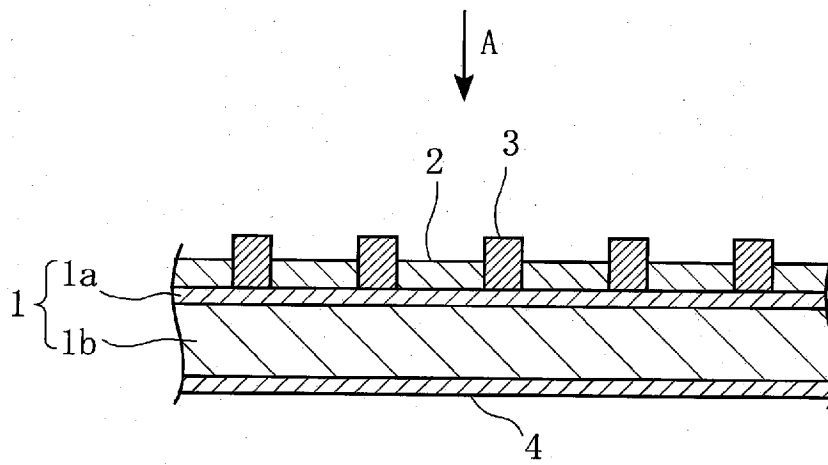
- [0144]
- 1 半導体基板
 - 2 反射防止膜
 - 3 受光面電極（電極）

請求の範囲

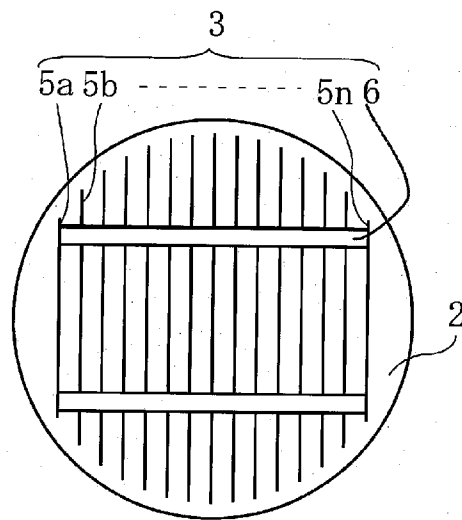
- [請求項1] 太陽電池の電極を形成するための導電性ペーストであって、
導電性粉末と、ガラスフリットと、有機ビヒクルとを含有し、
前ガラスフリットは、Pbを含有せず、少なくともB、Bi及びSiを含有すると共に、Siに対するBのモル比率が、 SiO_2 及び B_2O_3 にそれぞれ換算して0.4以下であり、前記ガラスフリット中のBiの含有モル量は、 Bi_2O_3 に換算して20～30モル%であり、
かつ、前記ガラスフリットは、累積粒度分布における微粒側からの累積90%粒径が $5\mu m$ 以下であることを特徴とする導電性ペースト。
- [請求項2] 比表面積が $6.5 m^2/g$ 以上のZnOを含有していることを特徴とする請求項1記載の導電性ペースト。
- [請求項3] 前記ZnOは、比表面積が $12.5 m^2/g$ 以下であることを特徴とする請求項2記載の導電性ペースト。
- [請求項4] 前記ZnOは、比表面積が $9.5 m^2/g$ 以下であることを特徴とする請求項3記載の導電性ペースト。
- [請求項5] 前記ガラスフリットは、アルカリ土類金属酸化物を含有していることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の導電性ペースト。
- [請求項6] 前記アルカリ土類金属酸化物は、BaOであることを特徴とする請求項5記載の導電性ペースト。
- [請求項7] 前記アルカリ土類金属酸化物は、含有量が5モル%以上であることを特徴とする請求項5又は請求項6記載の導電性ペースト。
- [請求項8] 前記導電性粉末は、Ag粉末であることを特徴とする請求項1乃至請求項7のいずれかに記載の導電性ペースト。
- [請求項9] 半導体基板の一方の主面に反射防止膜及び該反射防止膜を貫通する電極が形成され、

前記電極が、請求項 1 乃至請求項 8 のいずれかに記載の導電性ペー
ストが焼結されてなることを特徴とする太陽電池。

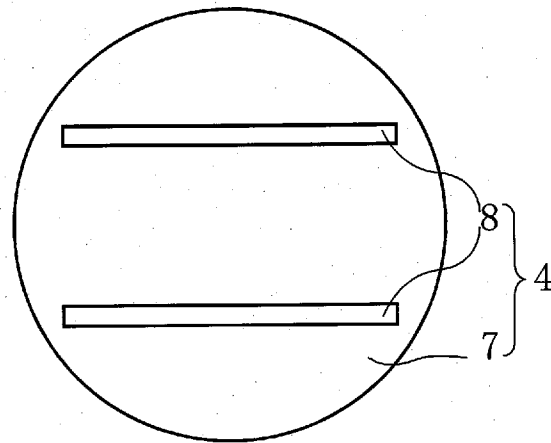
[図1]



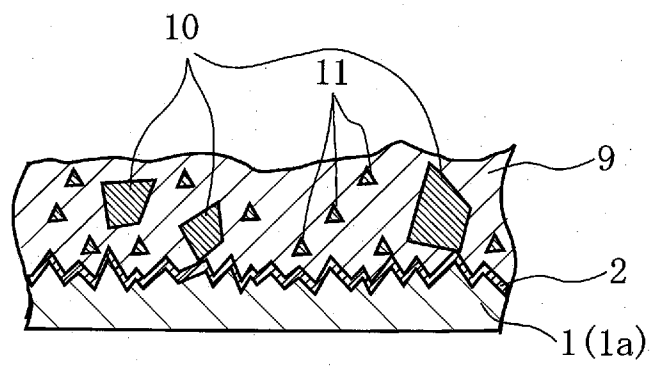
[図2]



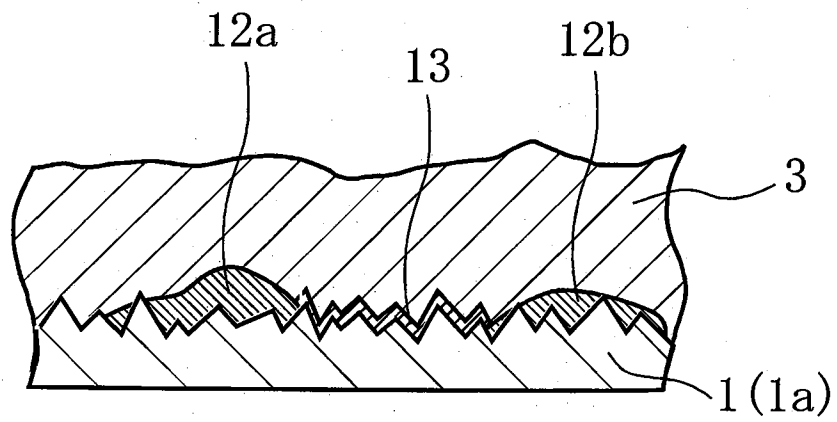
[図3]



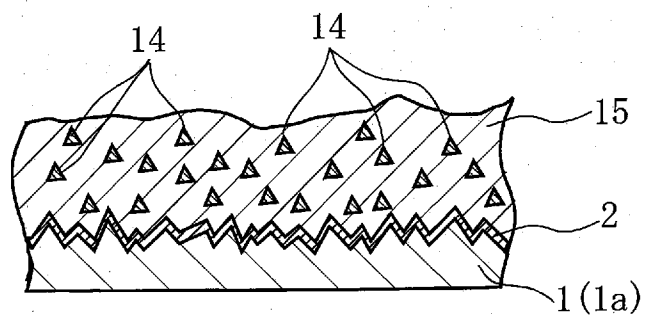
[図4]



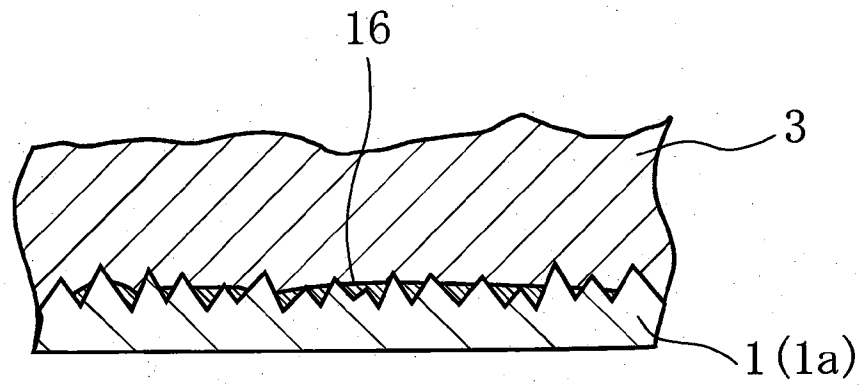
[図5]



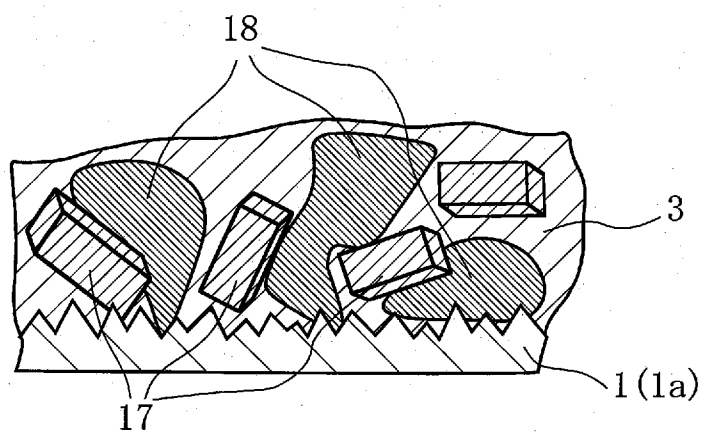
[図6]



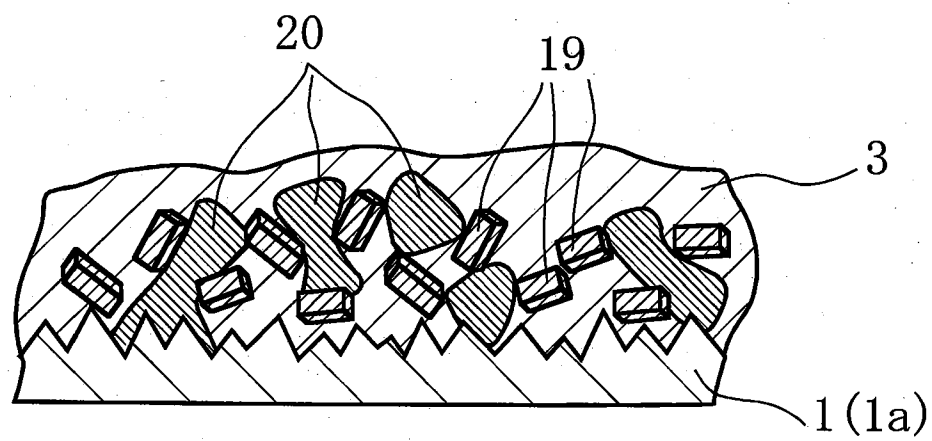
[図7]



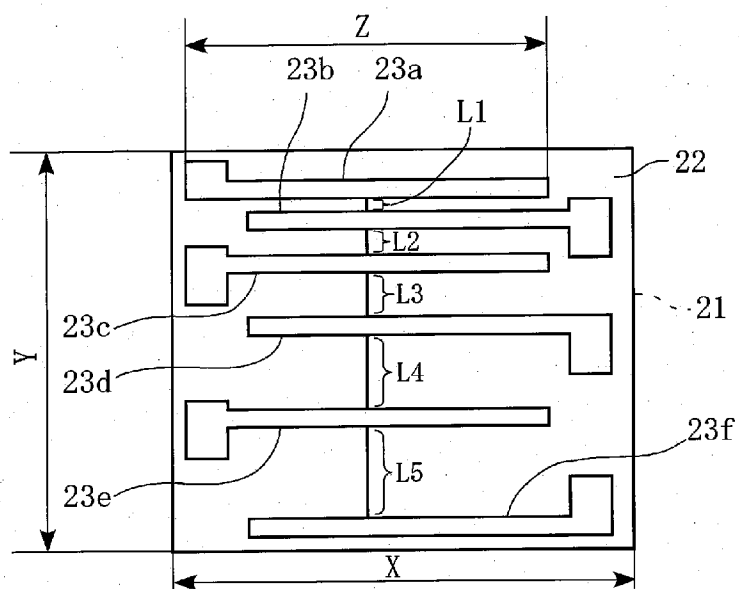
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052705

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B1/22(2006.01) i, H01L31/04(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01B1/22, H01L31/04

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
A	JP 2000-90733 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 31 March 2000 (31.03.2000), entire text; all drawings (Family: none)	1-9
A	WO 2009/041182 A1 (Murata Mfg. Co., Ltd.), 02 April 2009 (02.04.2009), entire text; all drawings & US 2010/0170568 A1 & EP 2200091 A1 & CN 101809758 A & KR 10-2010-0069699 A	1-9
A	JP 2002-100526 A (Shoei Chemical Inc.), 05 April 2002 (05.04.2002), paragraphs [0007] to [0009], [0030] (Family: none)	1-9

☒ 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
04 April, 2012 (04.04.12)

Date of mailing of the international search report
17 April, 2012 (17.04.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052705

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-10495 A (Noritake Co., Ltd.), 14 January 2010 (14.01.2010), paragraph [0018] (Family: none)	1-9
A	WO 2009/149438 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.), 10 December 2009 (10.12.2009), entire text; all drawings & US 2009/0301553 A1 & US 2009/0301554 A1 & EP 2315728 A & EP 2307326 A & EP 2307327 A & CN 102056853 A & KR 10-2011-0015051 A & KR 10-2011-0016986 A & KR 10-2011-0018413 A & CN 102026927 A & CN 102056854 A	1-9
A	WO 2010/011429 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.), 28 January 2010 (28.01.2010), entire text; all drawings & US 2009/0301553 A1 & US 2009/0301554 A1 & EP 2307326 A & EP 2307327 A & EP 2315728 A & CN 102026927 A & KR 10-2011-0015051 A & KR 10-2011-0016986 A & KR 10-2011-0018413 A & CN 102056853 A & CN 102056854 A	1-9
A	WO 2010/011430 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.), 28 January 2010 (28.01.2010), entire text; all drawings & US 2009/0301553 A1 & US 2009/0301554 A1 & EP 2307327 A & EP 2307326 A & EP 2315728 A & CN 102056854 A & KR 10-2011-0015051 A & KR 10-2011-0016986 A & KR 10-2011-0018413 A & CN 102026927 A & CN 102056853 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01B1/22(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01B1/22, H01L31/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
A	JP 2000-90733 A（株式会社村田製作所）2000.03.31, 全文、全図 （ファミリーなし）	1 - 9
A	WO 2009/041182 A1（株式会社村田製作所）2009.04.02, 全文、全図 & US 2010/0170568 A1 & EP 2200091 A1 & CN 101809758 A & KR 10-2010-0069699 A	1 - 9
A	JP 2002-100526 A（昭栄化学工業株式会社）2002.04.05, 【000 7】～【0009】、【0030】（ファミリーなし）	1 - 9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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

0 4 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

岡田 吉美

2 K

9 3 1 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5

C (続き) . 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	JP 2010-10495 A (株式会社ノリタケカンパニーリミテド) 2010.01.14, 【0018】 (ファミリーなし)	1 — 9
A	WO 2009/149438 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 2009.12.10, 全文、全図 & US 2009/0301553 A1 & US 2009/0301554 A1 & EP 2315728 A & EP 2307326 A & EP 2307327 A & CN 102056853 A & KR 10-2011-0015051 A & KR 10-2011-0016986 A & KR 10-2011-0018413 A & CN 102026927 A & CN 102056854 A	1 — 9
A	WO 2010/011429 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 2010.01.28, 全文、全図 & US 2009/0301553 A1 & US 2009/0301554 A1 & EP 2307326 A & EP 2307327 A & EP 2315728 A & CN 102026927 A & KR 10-2011-0015051 A & KR 10-2011-0016986 A & KR 10-2011-0018413 A & CN 102056853 A & CN 102056854 A	1 — 9
A	WO 2010/011430 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 2010.01.28, 全文、全図 & US 2009/0301553 A1 & US 2009/0301554 A1 & EP 2307327 A & EP 2307326 A & EP 2315728 A & CN 102056854 A & KR 10-2011-0015051 A & KR 10-2011-0016986 A & KR 10-2011-0018413 A & CN 102026927 A & CN 102056853 A	1 — 9