(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
2015 年 2 月 26 日(26.02.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/025799 A1

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

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/071462

(22) 国際出願日: 2014 年 8 月 15 日(15.08.2014)

(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 2013-172808 2013 年 8 月 23 日(23.08.2013) JP

(71) 出願人: 東洋アルミニウム株式会社(TOYO ALUMINIUM KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目６番８号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 辻　孝輔(TSUJI, Kosuke); 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目６番８号　東洋アルミニウム株式会社内 Osaka (JP). ダムリンマルワン(DHAMRIN, Marwan); 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目６番８号　東洋アルミニウム株式会社内 Osaka (JP). 松原　萌子(MATSUBARA, Moeko); 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目６番８号　東洋アルミニウム株式会社内 Osaka (JP). 中原　正博(NAKAHARA, Masahiro); 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目６番８号　東洋アルミニウム株式会社内 Osaka (JP). 和辻　隆(WATSUJI, Takashi); 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目６番８号　東洋アルミニウム株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所(SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町１－７－１　北浜ＴＮＫビル Osaka (JP).

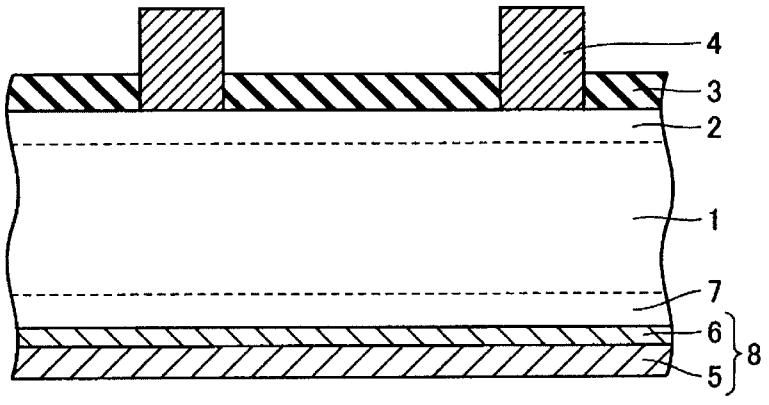
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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,

[続葉有]

(54) **Title**: PASTE COMPOSITION AND SOLAR CELL ELEMENT

(54) 発明の名称 : ペースト組成物と太陽電池素子



(57) **Abstract**: Provided are: a paste composition which is used for the purpose of forming an electrode on the back surface of a silicon semiconductor substrate, and which is capable of increasing open circuit voltage, while suppressing decrease in current density; and a solar cell element which is provided with a backside electrode that is formed using this paste composition. This paste composition is used for the purpose of forming an electrode on the back surface of a silicon semiconductor substrate that constitutes a crystalline silicon solar cell. This paste composition contains an aluminum powder, an Al-B alloy powder, a glass powder and an organic vehicle. The boron concentration in this paste composition is from 0.005% by mass to 0.05% by mass (inclusive).

(57) 要約:　シリコン半導体基板の裏面上に電極を形成するために用いられるペースト組成物であって、開放電圧を増大させるとともに、電流密度の減少を抑制することが可能なペースト組成物と、その組成物を用いて形成された裏面電極を備えた太陽電池素子を提供する。　当該ペースト組成物は、結晶系シリコン太陽電池を構成するシリコン半導体基板の裏面上に電極を形成するために用いられるペースト組成物であって、アルミニウム粉末、ＡＩ-Ｂ合金粉末、ガラス粉末、および、有機ビヒクルを含有する。当該ペースト組成物におけるホウ素の濃度は、０．００５質量%以上０．０５質量%以下である。

WO 2015/025799 A1

MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： ペースト組成物と太陽電池素子

技術分野

[0001] この発明は、一般的にはペースト組成物と太陽電池素子に関し、特定的には、結晶系シリコン太陽電池を構成するシリコン半導体基板の裏面上に電極を形成する際に用いられるペースト組成物、およびそれを用いて裏面電極が形成された太陽電池素子に関するものである。

背景技術

[0002] シリコン半導体基板の裏面上に電極が形成された電子部品として、特開２００３－６９０５６号公報（特許文献１）、特表２００９－５３０８４５号公報（特許文献２）に開示されているような太陽電池素子が知られている。

[0003] 図１は、太陽電池素子の一般的な断面構造を模式的に示す図である。

[0004] 図１に示すように、太陽電池素子は、厚みが２００μｍ程度のｐ型シリコン半導体基板１を用いて構成される。ｐ型シリコン半導体基板１の受光面側には、厚みが０．３～０．６μｍのｎ型不純物層としてｎ$^+$層２と、その上に反射防止膜３とグリッド電極４が形成されている。

[0005] また、ｐ型シリコン半導体基板１の裏面側には、アルミニウム電極層５が形成されている。アルミニウム電極層５は、アルミニウム粉末、ガラスフリットおよび有機質ビヒクルからなるペースト組成物をスクリーン印刷等によって塗布し、乾燥した後、６６０℃（アルミニウムの融点）以上の温度にて短時間焼成することによって形成されている。この焼成の際にアルミニウムがｐ型シリコン半導体基板１の内部に拡散することにより、アルミニウム電極層５とｐ型シリコン半導体基板１との間にＡｌ-Ｓｉ合金層６が形成されると同時に、アルミニウム原子の拡散による不純物層としてｐ$^+$層７が形成される。このｐ$^+$層７の存在により、電子の再結合を防止し、生成キャリアの収集効率を向上させるＢＳＦ（Back Surface Field）効果が得られる。

[0006] ｐ$^+$層７としてのＢＳＦ層が形成される仕組みについては、概略的に以下の

ように説明することができる。まず、ペースト組成物が塗布されたｐ型シリコン半導体基板１を状態図におけるＡｌ-Ｓｉ合金の固相線の温度（５７７℃）以上の高温（一般的には７００～９００℃）で熱処理するときに、ペーストに含まれるＡｌとセル由来のＳｉとが溶融することによってＡｌ-Ｓｉ合金の溶融物が形成される。その後、Ａｌ-Ｓｉ合金の溶融物が形成されたｐ型シリコン半導体基板１を室温付近まで急冷することによって、Ａｌ-Ｓｉ溶融物が再び固化される。このときに、シリコンへのアルミニウム原子の拡散がアルミニウムへのケイ素原子の拡散に比べて遅いことによってＡｌ-Ｓｉ合金の溶融物のうちのアルミニウム原子の一部がケイ素中に取り残されるため、Ａｌ-Ｓｉ合金層６が形成されると同時に、高濃度のアルミニウムを含むケイ素の層として、p^+層７（つまりＢＳＦ層）が形成される。

[0007] 一方、太陽電池の変換効率をより向上させる目的として、均一のＢＳＦ層を形成する方法、または、ＢＳＦ層に含まれる不純物の濃度を増加する方法等が従来から多く検討されている。たとえば、特開２００３－６９０５６号公報（特許文献１）に記載の太陽電池においては、ホウ素粉末、無機ホウ素化合物および有機ホウ素化合物からなる群より選ばれた少なくとも１種のホウ素含有物をペースト組成物に添加することによって、ＢＳＦ効果の向上が図られている。

[0008] 特表２００９－５３０８４５号公報（特許文献２）に記載の太陽電池においては、ＢＳＦ層の不純物の濃度を増加させるために、Ａｌ-Ｂ合金を含むペースト組成物が用いられている。これらのように、アルミニウムと同じ３価の価数を持つホウ素含有物をペースト組成物に添加することによって、ＢＳＦ層における不純物の濃度を増加させる方法が従来から検討されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開２００３－６９０５６号公報

特許文献2：特表２００９－５３０８４５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、特開２００３－６９０５６号公報（特許文献１）に記載される方法によれば、ホウ素含有物がペースト組成物において単体で分布しているため、ＢＳＦ層が形成される仕組みを考慮すると、ホウ素原子がＢＳＦ層に不均一に拡散すると考えられる。そして、ＢＳＦ層におけるホウ素の不均一な拡散は、開放電圧の増大の障害となる。

[0011] 特表２００９－５３０８４５号公報（特許文献２）に記載される太陽電池の実施例において用いられるホウ素を０．２質量％含むＡＩ-０．２質量％Ｂ合金については、状態図においてこの合金の液相線が示される位置が１０００℃付近であって、太陽電池素子を実際に焼成する温度（つまり、一般的に７００～９００℃）においては、金属間化合物であるAlB_2のままでホウ素とアルミニウムの液相とが混在するため、ＢＳＦ層にホウ素原子を拡散させることができない。

[0012] さらに、ペースト組成物を太陽電池素子の裏面に塗布した場合にペースト組成物のホウ素の量が多いときには、ＢＳＦ層に含まれる不純物の濃度の過多によって、裏面における光の反射率の低下を招くおそれがある。裏面における光の反射率の低下によれば、電流密度の減少を招く。

[0013] そこで、本発明の目的は、上記の課題を解決することであり、シリコン半導体基板の裏面上に電極を形成するために用いられるペースト組成物であって、開放電圧を増大させるとともに、電流密度の減少を抑制することが可能なペースト組成物と、その組成物を用いて形成された裏面電極を備えた太陽電池素子を提供することである。

課題を解決するための手段

[0014] 本願発明の発明者らは、従来技術の問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、シリコン半導体基板の裏面上に電極を形成するために、アルミニウム粉末とＡＩ-Ｂ合金粉末との混合粉末が含まれ、かつ、特定の量のホウ素を含有するペースト組成物を用いることにより、上記の目的を達成できることを見出した。この知見に基づいて、本発明に従ったペースト組成物は、次

のような特徴を備えている。

[0015] 本発明に従ったペースト組成物は、結晶系シリコン太陽電池を構成するシリコン半導体基板の裏面上に電極を形成するために用いられるペースト組成物であって、アルミニウム粉末、ＡＩ-Ｂ合金粉末、ガラス粉末、および、有機ビヒクルを含有する。当該ペースト組成物におけるホウ素の濃度は、０．００５質量％以上０．０５質量％以下である。

[0016] 好ましくは、ＡＩ-Ｂ合金粉末が０．０１質量％以上０．０７質量％以下のホウ素を含有する。

[0017] 本発明に従った太陽電池素子は、上述のいずれかの特徴を有するペースト組成物をシリコン半導体基板の裏面上に塗布した後、焼成することにより形成した電極を備える。

発明の効果

[0018] 以上のように、本発明によれば、シリコン半導体基板の裏面上に電極を形成するために、アルミニウム粉末とＡＩ-Ｂ合金粉末との混合粉末が含まれ、かつ、特定の量のホウ素を含有するペースト組成物を用いることにより、開放電圧を増大させるとともに、電流密度の減少を抑制することが可能なペースト組成物と、その組成物を用いて形成された裏面電極を備えた太陽電池素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]一つの実施の形態として本発明が適用される太陽電池素子の一般的な断面構造を模式的に示す図である。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明者らは、従来技術の問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、シリコン半導体基板の裏面上に電極を形成するために用いられるペースト組成物に、アルミニウム粉末とＡＩ-Ｂ合金粉末との混合粉末を含ませ、かつ、特定の量のホウ素を含ませることにより、上記の目的を達成できることを見出した。この知見に基づいて、本発明に従ったペースト組成物は、次のような特徴を備えている。

[0021] 本発明に従ったペースト組成物は、結晶系シリコン太陽電池を構成するシリコン半導体基板の裏面上に電極を形成するために用いられるペースト組成物であって、アルミニウム粉末、ＡＩ-Ｂ合金粉末、ガラス粉末、および、有機ビヒクルを含有する。本発明のペースト組成物におけるホウ素の濃度は、０．００５質量％以上０．０５質量％以下である。

[0022] 本発明のペースト組成物に用いられるＡＩ-Ｂ合金粉末は、０．０１質量％以上０．０７質量％以下のホウ素を含有することが好ましい。

[0023] シリコン半導体基板の裏面上に電極を形成するために用いられるペースト組成物として、アルミニウム粉末およびＡＩ-Ｂ合金粉末を含有するとともに、特定の量のホウ素を含む本発明に従ったペースト組成物によれば、ＢＳＦ層へのホウ素の拡散を均一化させることによって開放電圧の増大を図ることができるとともに、太陽電池素子の裏面における光の反射率の悪化による電流密度の減少を抑制することができる。

[0024] ＜太陽電池素子＞

図１に示すように、本発明に従った太陽電池素子の一つの実施の形態としてのｐ型の太陽電池素子は、たとえば、厚みが１８０～２５０μｍのｐ型のシリコン半導体基板１を用いて構成される。シリコン半導体基板１の受光面側の表面には、厚みが０．３～０．６μｍのｎ型不純物層としてｎ$^{+}$層２と、その上に、たとえば、窒化シリコン膜からなる反射防止膜（パッシベーション膜）３と、グリッド電極４とが形成されている。表面電極としてのグリッド電極４は、たとえば、銀ペーストをスクリーン印刷したうえで焼成することによって形成される。

[0025] また、シリコン半導体基板１の受光面と反対側の裏面には、アルミニウム電極層５が形成されている。アルミニウム電極層５は、本発明のペースト組成物をスクリーン印刷等によって塗布し、乾燥させた後、６６０℃（アルミニウムの融点）を超える温度にて短時間焼成すること（ファイヤースルー法）によって形成されている。本発明のペースト組成物は、アルミニウム粉末と、ＡＩ-Ｂ合金粉末と、ガラス粉末と、有機ビヒクルとを含む。この焼成の

際にアルミニウムがシリコン半導体基板１の内部に拡散することにより、アルミニウム電極層５とシリコン半導体基板１との間にＡｌ-Ｓｉ合金層６が形成されると同時に、アルミニウム原子の拡散による不純物層としてのｐ+層（ＢＳＦ層）７が形成される。このｐ+層７の存在により、電子の再結合を防止し、生成キャリアの収集効率を向上させるＢＳＦ（Back Surface Field）効果が得られる。このようにして、シリコン半導体基板１の裏面側には、アルミニウム電極層５とＡｌ-Ｓｉ合金層６とからなる裏面電極８が形成され、さらに、アルミニウム電極層５に対面するシリコン半導体基板１の領域にはＢＳＦ層７が形成されている。

[0026] ＜ペースト組成物＞

本発明のペースト組成物は、上記のアルミニウム電極層５を形成するためにシリコン半導体基板１の受光面と反対側の裏面に塗工されるペースト組成物であって、アルミニウム粉末と、Ａｌ-Ｂ合金粉末とを含有し、バインダーとして、ガラス粉末と、有機ビヒクルとを含有する。ペースト組成物におけるホウ素の濃度は、０．００５質量％以上０．０５質量％以下である。さらに、好ましくは、ペースト組成物に用いられるＡｌ-Ｂ合金粉末が０．０１質量％以上０．０７質量％以下のホウ素を含有する。

[0027] ＜アルミニウム粉末＞

ペースト組成物に含まれるアルミニウム粉末は、その導電性から電極としての効果を発揮する。また、アルミニウム粉末は、ペースト組成物を焼成した際にシリコン半導体基板１との間にＡｌ－Ｓｉ合金層６とｐ+層（ＢＳＦ層）７を形成するので、上述のＢＳＦ効果または所望のｐ+層が得られる。

[0028] アルミニウム粉末の形状は、特に限定されない。アルミニウム粉末の形状は、球状であることが好ましい。アルミニウム粉末を構成するアルミニウム粒子の短径に対する長径の比率は、１以上１．５以下であることが好ましい。このような形状のアルミニウム粒子を含む粉末を用いることによって、アルミニウム電極層５におけるアルミニウム粒子の充填性が増し、電極としての電気抵抗を効果的に低下させることができる。また、シリコン半導体基板

１とアルミニウム粒子との接点が増え、良好なＡｌ－Ｓｉ合金層６を形成することができる。

[0029] アルミニウム粉末を構成するアルミニウム粒子の平均粒径は、１μｍ以上１０μｍ以下であることが好ましい。アルミニウム粒子の平均粒径が１μｍ以上１０μｍ以下の範囲内であれば、良好な分散性を得ることができる。平均粒子径が１μｍ未満であると、アルミニウム粒子同士が凝集するおそれがある。平均粒子径が１０μｍを越えると、アルミニウム粒子の分散性が悪くなるおそれがある。

[0030] アルミニウム粉末におけるアルミニウムの純度は、９９．７％以上であることが好ましい。アルミニウム粉末に不純物が混入されているとしても、アルミニウム粉末においてＦｅとＳｉとを合わせて０．１％未満であれば、不純物の混入は許容される。

[0031] ＜Ａｌ-Ｂ合金粉末＞

本発明のペースト組成物がＡｌ-Ｂ合金粉末を含むことによって、ＢＳＦ層における不純物の濃度をホウ素によって増加させることができる。また、ペースト組成物におけるＡｌ-Ｂ合金粉末中のホウ素の含有量が０．０１質量％以上０．０７質量％以下であれば、太陽電池素子を焼成するときに液相を十分に形成することができるので、良好なＢＳＦ層を形成することができる。

[0032] Ａｌ-Ｂ合金粉末の形状は、特に限定されない。Ａｌ-Ｂ合金粉末の形状は、球状であることが好ましい。Ａｌ-Ｂ合金粉末の形状として、真球度が０．５以上であると、アルミニウム電極層５における充填の性能を増大させることができるので、電気抵抗の低下を抑制することができる。

[0033] なお、ここでいう真球度としては、たとえば、球状のＡｌ-Ｂ合金粉末の粒子を走査電子顕微鏡（Scanning Electron Microscopy：ＳＥＭ）で観察することによって得ることができる。任意に選んだ複数個（たとえば２０個）の粒子において、各粒子の最小径（この直径は、顕微鏡における観察用の視野上または当該視野の範囲が撮影された写真上で、各粒子を平行な２本の線分で挟むことによって得られる２本の線分の間の距離のうち、最短の距離のこ

とである）と、最大径（この直径は、顕微鏡における観察用の視野上または当該視野の範囲が撮影された写真上で、各粒子を平行な２本の線分で挟むことによって得られる２本の線分の間の距離のうち、最長の距離のことである）とを測定する。この最小径と最大径との平均を粒子ごとに算出する。さらに、任意に選んだ複数個の粒子における最小径と最大径との各平均の平均値を算出する（つまり、任意で選んだ複数個の粒子における最短径と最長径との各平均を加算した値を、用いられた粒子の個数で除算する）。

[0034] なお、本発明のペースト組成物におけるＡｌ-Ｂ合金粉末の平均粒子径は、好ましくは、１μｍよりも大きく１０μｍ未満である。平均粒子径が１μｍ以下であると、ペースト中における分散性が悪化し、１０μｍ以上であると、反応性が低下してしまう。

[0035] ＜ガラス粉末＞

ガラス粉末は、アルミニウム粉末とシリコン半導体基板との反応と、アルミニウム粉末自身の焼結とを助ける作用があるとされている。ガラス粉末は、鉛（Ｐｂ）、ビスマス（Ｂｉ）、バナジウム（Ｖ）、ホウ素（Ｂ）、シリコン（Ｓｉ）、スズ（Ｓｎ）、リン（Ｐ）、亜鉛（Ｚｎ）からなる群から選択される１種または２種以上を含有していてもよい。

[0036] さらに、ガラス粉末には、鉛を含むガラス粉末、もしくは、ビスマス系、バナジウム系、錫-燐系、ホウ珪酸亜鉛系、アルカリホウ珪酸系等の無鉛のガラス粉末を用いることができる。特に人体への影響、または、耐環境性能を鑑みると、無鉛のガラス粉末の利用が望ましい。

[0037] また、ガラス粉末の軟化点は７５０℃以下であることが好ましい。軟化点が７５０℃を超えるガラス粉末であると、特定のパッシベーション膜を用いた際にパッシベーション膜の性能を著しく損なわせてしまうおそれがある。

[0038] さらに、ガラス粉末を構成するガラス粒子の平均粒径は、１μｍ以上３μｍ以下であることが好ましい。

[0039] なお、本発明のペースト組成物に含まれるガラス粉末の含有量は、特に限定されないが、アルミニウム粉末１００重量部に対して、０．１重量部以上

１５重量部以下であることが好ましい。ガラス粉末の含有量が０．１重量部未満であると、シリコン半導体基板１との密着性が低下するおそれがある。ガラス粉末の含有量が１５重量部以上であると、形成されるアルミニウム電極層５の電気抵抗が増加してしまうおそれがある。

[0040] ＜有機ビヒクル＞

有機ビヒクルとしては、溶剤に、必要に応じて各種添加剤および樹脂を溶解したものが使用される。溶剤としては公知のものが使用可能であり、具体的には、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、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。各種添加剤としては、たとえば、酸化防止剤、腐食抑制剤、消泡剤、増粘剤、カップリング剤、静電付与剤、重合禁止剤、チキソトロピー剤、沈降防止剤等を使用することができる。具体的には、たとえば、ポリエチレングリコールエステル化合物、ポリエチレングリコールエーテル化合物、ポリオキシエチレンソルビタンエステル化合物、ソルビタンアルキルエステル化合物、脂肪族多価カルボン酸化合物、燐酸エステル化合物、ポリエステル酸のアマイドアミン塩、酸化ポリエチレン系化合物、脂肪酸アマイドワックス等を使用することができる。樹脂としては公知のものが使用可能であり、エチルセルロース、ニトロセルロース、ポリビニールブチラール、フェノール樹脂、メラニン樹脂、ユリア樹脂、キシレン樹脂、アルキッド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、フラン樹脂、ウレタン樹脂、イソシアネート化合物、シアネート化合物等の熱硬化樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ＡＢＳ樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンオキサイド、ポリスルフォン、ポリイミド、ポリエーテルスルフォン、ポリアリレート、ポリエーテルエーテルケトン、ポリ４フッ化エチレン、シリコン樹脂等の二種以上を組み合わせて用いることができる。本発明のペースト組成物に含

められる有機ビヒクルとして、溶剤に溶解させないで樹脂を用いてもよい。

[0041] なお、本発明のペースト組成物中に含まれる有機ビヒクルの含有量は、特に限定されないが、アルミニウム粉末１００重量部に対して、３０重量部以上１００重量部以下であることが好ましい。有機ビヒクルの含有量が３０重量部未満、または、１００重量部を越えると、ペースト組成物の印刷性が低下するおそれがある。

実施例

[0042] 以下、本発明の実施例と比較例について説明する。

[0043] （ペースト組成物の準備）

実施例１～４と比較例１～４のペースト組成物を次のようにして準備した。

[0044] （実施例１）

粒径が約３～６μｍの球状を有するアルミニウム粉末とＡｌ-０．０１１質量％Ｂ合金粉末とをそれぞれ用意する。合計で１００重量部のアルミニウム粉末およびＡｌ-０．０１１質量％Ｂ合金粉末に対して、１．５重量部のガラス粉末と、４０重量部の有機ビヒクルとを周知の混合機で混合し、ペースト組成物におけるホウ素の含有量が０．００５質量％のアルミニウムペーストを得た。

[0045] （実施例２）

粒径が約３～６μｍの球状を有するアルミニウム粉末とＡｌ-０．０３２質量％Ｂ合金粉末とをそれぞれ用意し、実施例１と同様の方法によって、合計で１００重量部のアルミニウム粉末およびＡｌ-０．０３２質量％Ｂ合金粉末に対して、１．５重量部のガラス粉末と、４０重量部の有機ビヒクルとを混合し、ペースト組成物におけるホウ素の含有量が０．０２質量％のアルミニウムペーストを得た。

[0046] （実施例３）

粒径が約３～６μｍの球状を有するアルミニウム粉末とＡｌ-０．０５１質量％Ｂ合金粉末とをそれぞれ用意し、実施例１，２と同様の方法によって、

合計で１００重量部のアルミニウム粉末およびＡｌ-０．０５１質量％Ｂ合金粉末に対して、１．５重量部のガラス粉末と、４０重量部の有機ビヒクルとを混合し、ペースト組成物におけるホウ素の含有量が０．０３４質量％のアルミニウムペーストを得た。

[0047] （実施例４）

粒径が約３～６μｍの球状を有するアルミニウム粉末とＡｌ-０．０７０質量％Ｂ合金粉末とをそれぞれ用意し、実施例１，２，３と同様の方法によって、合計で１００重量部のアルミニウム粉末およびＡｌ-０．０７０質量％Ｂ合金粉末に対して、１．５重量部のガラス粉末と、４０重量部の有機ビヒクルとを混合し、ペースト組成物におけるホウ素の含有量が０．０５質量％のアルミニウムペーストを得た。

[0048] （比較例１）

粒径が約３～６μｍの球状を有するアルミニウム粉末を用意する。１００重量部のアルミニウム粉末に対して、１．５重量部のガラス粉末と、４０重量部の有機ビヒクルとを周知の混合機で混合することにより、アルミニウムペーストを得た。

[0049] （比較例２）

粒径が約３～６μｍの球状を有するアルミニウム粉末とＡｌ-０．００６質量％Ｂ合金粉末とをそれぞれ用意する。合計で１００重量部のアルミニウム粉末およびＡｌ-０．００６質量％Ｂ合金粉末に対して、１．５重量部のガラス粉末と、４０重量部の有機ビヒクルとを周知の混合機にて混合し、ペースト組成物におけるホウ素の含有量が０．００２質量％のアルミニウムペーストを得た。

[0050] （比較例３）

粒径が約３～６μｍの球状を有するアルミニウム粉末とＡｌ-０．０８３質量％Ｂ合金粉末とをそれぞれ用意し、比較例２と同様の方法で、合計で１００重量部のアルミニウム粉末およびＡｌ-０．０８３質量％Ｂ合金粉末に対して、１．５重量部のガラス粉末と、４０重量部の有機ビヒクルとを混合し、

ペースト組成物におけるホウ素の含有量が０．０６質量％のアルミニウムペーストを得た。

[0051] （比較例４）

粒径が約５～８μｍの球状を有するアルミニウム粉末とＡｌ-０．２４０質量％Ｂ合金粉末とをそれぞれ用意し、比較例２，３と同様の方法で、合計で１００重量部のアルミニウム粉末およびＡｌ-０．２４０質量％Ｂ合金粉末に対して、１．５重量部のガラス粉末と、４０重量部の有機ビヒクルとを混合し、ペースト組成物におけるホウ素の含有量が０．２質量％のアルミニウムペーストを得た。

[0052] （アルミニウム電極層の形成）

５インチの単結晶セルにおいて、シリコン半導体基板１の表面（受光面）に予め銀ペーストが印刷されたシリコン半導体基板１の裏面上の全体に、スクリーン印刷機を用いて、上記で得られた実施例１～４と比較例１～４のペースト組成物を厚さ４０μｍで塗布した。スクリーンメッシュには、２５０Ｍｅｓｈを使用した。そして、各ペースト組成物が塗布されたセルのそれぞれを、１００℃の温度で１０分間乾燥させた後、赤外線焼成炉にて、空気雰囲気中で焼成した。焼成では、赤外線焼成炉の焼成ゾーンの温度を７５０～８００℃に設定した。この焼成により、各セルのシリコン半導体基板１に、図１に示すようにアルミニウム電極層５が形成された。このようにして、それぞれ異なるp^+層（ＢＳＦ層）７を有する８種の単結晶セルを得た。

[0053] （変換効率の評価）

上記のようにして得られた各セルのＩ－Ｖ特性を、株式会社ワコム電創製のソーラシミュレータを用いて測定した。当該ソーラシミュレータをＡＭ１．５の条件に設定した。各セルのＩ－Ｖ特性については、当該ソーラシミュレータに表示されたものを用いた。なお、変換効率Ｅｆｆ（％）は下記式によって算出する。

[0054]

変換効率Ｅｆｆ（％）＝（電流密度Ｉ×開放電圧Ｖ）×フィルファクタ

値Ｆ．Ｆ．

実施例１～４と比較例１～４の評価結果を表１に示す。

[0055] [表1]

実施例	ペースト組成物中のBの含有量(質量%)	電流密度 (mA／cm^2)	開放電圧 (V)	IV(電流密度×開放電圧)	F. F.	Eff(%)
実施例1	0.005	35.8	0.625	22.38	0.78	17.45
実施例2	0.02	35.8	0.627	22.45	0.779	17.49
実施例3	0.034	35.7	0.628	22.42	0.78	17.49
実施例4	0.05	35.6	0.628	22.36	0.78	17.44
比較例1	0	35.6	0.622	22.14	0.772	17.09
比較例2	0.002	35.6	0.623	22.18	0.77	17.08
比較例3	0.06	35.4	0.627	22.20	0.768	17.05
比較例4	0.2	35.6	0.620	22.07	0.77	17.00

[0056] 変換効率Ｅｆｆの向上を考える場合には、電流密度と開放電圧との積である電力値Ｗ（＝Ｉ・Ｖ）に着目すべきであるから、ペースト組成物においてホウ素を含有しない比較例１に比べて、実施例１～４と比較例２，３とのペースト組成物のようにＡＩ-Ｂ合金粉末またはアルミニウム粉末およびＡＩ-Ｂ粉末の混合物を用いることによって、電流密度の減少の抑制と開放電圧の増大との両立（つまり、電力値Ｉ・Ｖの増大）が可能であることが表１からわかる。

[0057] さらに、表１から、上記の実施例１～４のペースト組成物によれば、ペースト組成物におけるホウ素含有量の増大に従って電流密度の減少の抑制および開放電圧の増大が可能であることがわかる。一方、ペースト組成物におけるホウ素含有量が０．００５質量%未満であると、開放電圧の増大が顕著に現れないことがわかる（比較例２参照）。また、比較例１の変換効率Ｅｆｆと比較例２の変換効率Ｅｆｆとの間には殆ど差が無いことがわかる。また一方、ペースト組成物におけるホウ素含有量が０．０５質量%よりも多い場合（比較例３参照）には、ホウ素含有量の増大に伴って電流密度が著しく減少した。また、比較例３のペースト組成物においては、ホウ素を含有しない比較例１のペースト組成物に比べて、変換効率Ｅｆｆが同等以下であることが

確認された。さらに、ホウ素を過多に含有する比較例４のペースト組成物においては、ホウ素を含有しない比較例１のペースト組成物に比べて、開放電圧が著しく低下し、変換効率Ｅｆｆも著しく低下した。

[0058] 以上、表１に示す結果から、本発明のペースト組成物（実施例１～４）が塗布されたシリコン半導体基板１を用いることによって、太陽電池素子の変換効率のさらなる向上を図ることができることがわかる。

[0059] 以上に開示された実施の形態や実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考慮されるべきである。本発明の範囲は、以上の実施の形態や実施例ではなく、特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての修正や変形を含むものと意図される。

符号の説明

[0060] １：ｐ型シリコン半導体基板、２：ｎ型不純物層、３：反射防止膜、４：グリッド電極、５：アルミニウム電極層、６：Ａｌ-Ｓｉ合金層、７：p^+層、８：裏面電極。

請求の範囲

[請求項1] 結晶系シリコン太陽電池を構成するシリコン半導体基板の裏面上に電極を形成するために用いられるペースト組成物であって、

アルミニウム粉末、ＡＩ－Ｂ合金粉末、ガラス粉末、および、有機ビヒクルを含有し、

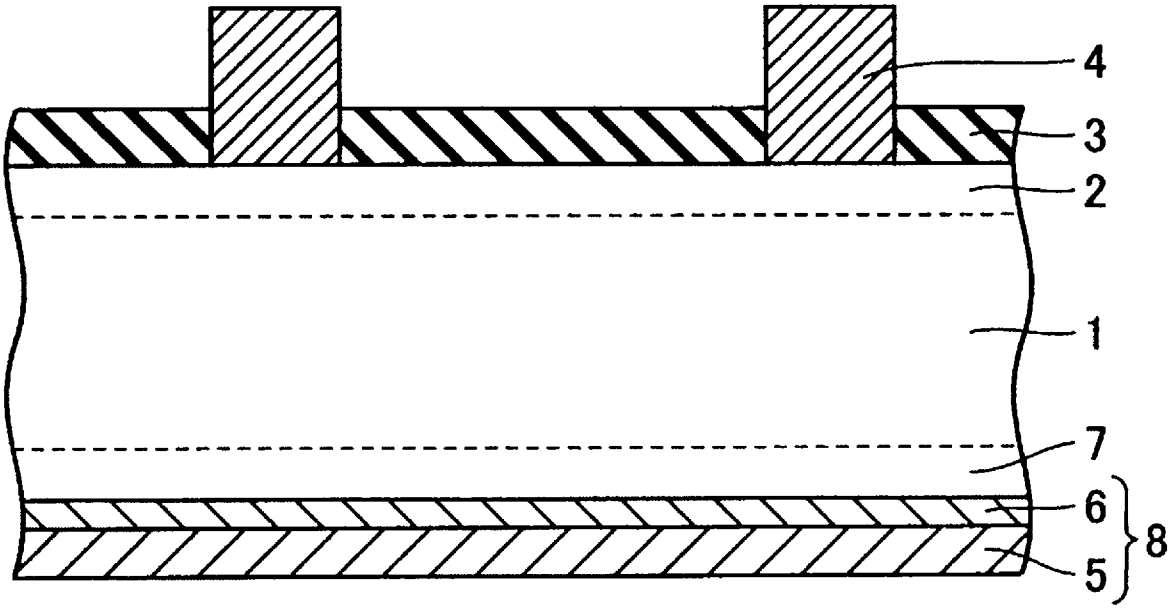
当該ペースト組成物におけるホウ素の濃度が０．００５質量％以上０．０５質量％以下である、ペースト組成物。

[請求項2] 前記ＡＩ－Ｂ合金粉末が０．０１質量％以上０．０７質量％以下のホウ素を含有する、請求項１に記載のペースト組成物。

[請求項3] 請求項１または請求項２に記載のペースト組成物をシリコン半導体基板の裏面上に塗布した後、焼成することにより形成した電極を備えた、太陽電池素子。

WO 2015/025799 PCT/JP2014/071462

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/071462

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L31/0224(2006.01)i, ***H01B1/22***(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)
H01L31, H01B1

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
X	JP 2009-530845 A (Ferro Corp.), 27 August 2009 (27.08.2009), & US 2007/0215202 A1 & WO 2007/111722 A2 & CA 2643655 A & TW 200742098 A & KR 10-2008-0104179 A & EP 1997123 A & CN 101401189 A	1-3
Y	JP 2003-69056 A (Toyo Aluminium Kabushiki Kaisha), 07 March 2003 (07.03.2003), (Family: none)	1-3
Y	G.Du, "Efficient Boron Doping in the Back Surface Field of Crystalline Silicon Solar Cells via Alloyed-Aluminum-Boron Paste", IEEE Electron Device Letters, Vol.33, No.4 (2012), p.573-575	1-3

☒ 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	Date of mailing of the international search report
08 September, 2014 (08.09.14)	16 September, 2014 (16.09.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/071462

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 468382 A1 (NUKEM), 29 January 1992 (29.01.1992), & DE 4023495 A	1-3

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０７１４６２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L31/0224(2006.01)i, H01B1/22(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L31, H01B1

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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
X	JP 2009-530845 A (フエロ) 2009.08.27, & US 2007/0215202 A1　& WO 2007/111722 A2 & CA 2643655 A　& TW 200742098 A & KR 10-2008-0104179 A　& EP 1997123 A & CN 101401189 A	1-3
Y	JP 2003-69056 A (東洋アルミニウム) 2003.03.07, (ファミリーなし)	1-3

☑　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	国際調査報告の発送日
０８．０９．２０１４	１６．０９．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　２Ｋ　９２０７
濱田　聖司
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２５５

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
Y	G.Du, "Efficient Boron Doping in the Back Surface Field of Crystalline Silicon Solar Cells via Alloyed-Aluminum-Boron Paste", IEEE Electron Device Letters, Vol.33, No.4 (2012), p.573-575	1-3
Y	EP 468382 A1 (NUKEM) 1992.01.29, & DE 4023495 A	1-3