

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6502147号
(P6502147)

(45) 発行日 平成31年4月17日(2019.4.17)

(24) 登録日 平成31年3月29日(2019.3.29)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 31/0224 (2006.01)

H O 1 L 31/04 2 6 2

H O 1 L 31/0747 (2012.01)

H O 1 L 31/06 4 5 5

H O 1 L 21/288 (2006.01)

H O 1 L 21/288 E

請求項の数 11 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2015-74566 (P2015-74566)
 (22) 出願日 平成27年3月31日(2015.3.31)
 (65) 公開番号 特開2016-195188 (P2016-195188A)
 (43) 公開日 平成28年11月17日(2016.11.17)
 審査請求日 平成30年1月22日(2018.1.22)

(73) 特許権者 000000941
 株式会社カネカ
 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号
 (74) 代理人 100152571
 弁理士 新宅 将人
 (74) 代理人 100141852
 弁理士 吉本 力
 (72) 発明者 宮本 稔
 兵庫県豊岡市神美台157-34 株式会
 社カネカ内
 (72) 発明者 柳原 豊
 兵庫県豊岡市神美台157-34 株式会
 社カネカ内
 審査官 山本 元彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 太陽電池の製造方法および太陽電池モジュールの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

光電変換部と、前記光電変換部の一主面上に設けられ、一定間隔を隔てて互いに平行に延在する複数のフィンガー電極を含む集電極とを備える太陽電池を製造する方法であって、

前記光電変換部の一主面上に金属シード層を形成する工程と、

前記光電変換部をめっき液中に浸した状態で、前記金属シード層上に第1めっき層を形成する工程と、

前記光電変換部を前記めっき液中に浸した状態で、前記第1めっき層上に第2めっき層を形成する工程とを有し、

前記金属シード層を形成する工程では、前記複数のフィンガー電極を構成する複数のフィンガーシード層が、一定間隔を隔てて互いに平行に延在するように形成され、

前記第1めっき層を形成する際の第1電流密度を DK_1 、前記第2めっき層を形成する際の第2電流密度を DK_2 としたとき、 $DK_1 < DK_2$ であり、 DK_2 が $1.7 \sim 3.8 \text{ A/dm}^2$ であり、

前記第2めっき層を形成する工程では、前記めっき液中、前記複数のフィンガーシード層の延在方向の両端部を覆うように、前記光電変換部の主面法線上に絶縁性の遮蔽板が配置された状態で、前記第2めっき層が形成される、太陽電池の製造方法。

【請求項2】

前記第1電流密度 DK_1 は、 $1 \text{ A/dm}^2 < DK_1 < 1.2 \text{ A/dm}^2$ を満たす、請求項

1 に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項 3】

前記集電極は、前記フィンガー電極と接続されるバスバー電極をさらに含み、

前記金属シード層を形成する工程では、前記バスバー電極を構成するバスバーシード層も形成され、

前記バスバーシード層の幅が前記フィンガーシード層の幅より大きくなるように、前記バスバーシード層が形成される、請求項 1 または 2 に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項 4】

前記第 1 めっき層を形成する工程では、前記バスバーシード層に給電を行うことにより、前記バスバーシード層および前記フィンガーシード層上に前記第 1 めっき層が形成される、請求項 3 に記載の太陽電池の製造方法。

10

【請求項 5】

前記バスバーシード層 1 本あたりに、複数の給電点を配置して給電が行われる、請求項 4 に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項 6】

前記第 1 めっき層を形成する工程においても、前記めっき液中、前記フィンガーシード層の端部を覆うように、前記遮蔽板が配置された状態で前記第 1 めっき層が形成される、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項 7】

前記複数のフィンガーシード層が延在方向の両端部のそれぞれで連結されており、

20

前記第 2 めっき層を形成する工程では、前記めっき液中、前記フィンガーシード層の延在方向の両端部において、フィンガー電極の端部を連結する金属シード層も覆うように、前記遮蔽板が配置された状態で前記第 2 めっき層が形成される、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項 8】

前記光電変換部は、導電型単結晶シリコン基板の一主面上に、シリコン系薄膜および透明電極層をこの順に有し、

前記透明電極層上に前記集電極が形成される、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項 9】

30

前記光電変換部の一主面のうち、前記金属シード層が形成されていない領域上に絶縁層が形成される、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項 10】

前記金属シード層上にも前記絶縁層が形成され、

前記絶縁層に設けられた開口を介して、前記第 1 めっき層が前記金属シード層と導通される、請求項 9 に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の製造方法により太陽電池を製造し、

前記太陽電池を、配線部材を介して、他の太陽電池または外部回路と接続する、太陽電池モジュールの製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、太陽電池の製造方法および太陽電池モジュールの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

エネルギー問題や地球環境問題が深刻化する中、化石燃料にかわる代替エネルギーとして、太陽電池が注目されている。太陽電池では、半導体接合等からなる光電変換部への光照射により発生したキャリア（電子および正孔）を外部回路に取り出すことにより、発電が行われる。光電変換部で発生したキャリアを効率的に外部回路へ取り出すために、太陽

50

電池の光電変換部上には集電極が設けられる。

【0003】

太陽電池の受光面側に集電極が形成された領域は、光電変換部に光が入射せず、発電に寄与しない領域である。そのため、集電極による遮光損を低減される観点から、集電極の線幅に対する厚みの比（アスペクト比）を高くすることが求められている。

【0004】

太陽電池の集電極を形成する方法としては、スクリーン印刷法により、銀ペースト等をパターン印刷することにより形成する方法や、めっき法により集電極を形成する方法等が挙げられる。銀ペースト等は、樹脂材料を含有するため導電率が小さいのに対して、めっき法により形成される金属層は導電率が高い。そのため、めっき法により集電極を形成することにより、太陽電池の高効率化が期待できる。例えば、特許文献1および2では、めっきの起点となるシード層上に、集電極の形状に対応する開口を有するレジストパターンを形成した後、レジスト開口にめっき層を形成し、レジストを除去する方法が開示されている。

10

【0005】

めっき層を形成する技術としては、めっき層を幅方向および厚み方向に同程度成長させる「等方性めっき」のほか、めっき層を幅方向に成長させる割合よりも厚み方向に成長させる割合を大きくする「異方性めっき」が知られている。特許文献3では、相対的に低い電流密度でめっき層を等方的に成長させた後、相対的に高い電流密度でめっき層を異方的に成長させる方法が開示されている。特許文献3では、高電流密度でめっきを行う際、パドル翼等を用いてめっき液を攪拌させる。特許文献3によれば、めっき液の攪拌によって、めっき層の表面に形成される金属イオン希薄層が破壊され、金属イオン希薄層が破壊された箇所にめっき層が形成されると考えられている。特許文献3の実施例では、電流密度 5 A/dm^2 で膜厚 $18 \mu\text{m}$ のめっき層を形成した後、電流密度 50 A/dm^2 で全体の膜厚 $140 \mu\text{m}$ のめっき層を形成している。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平11-204361号公報

【特許文献2】特開平11-204337号公報

【特許文献3】特開2014-80674号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献3に記載の方法によれば、めっきの表面状態、異方性成長、パターン間隔等を高精度に制御でき、アスペクト比の高いめっき層を形成することができるとされている。本発明者らは、アスペクト比の高い集電極を形成するために、特許文献3に記載されているめっき法により、太陽電池の集電極を形成することを考えた。しかし、特許文献3に記載されているめっき法により太陽電池の集電極を形成した場合、厚み方向にめっき層が均一に成長しないだけでなく、幅方向にめっき層が成長してしまう箇所が生じることが判明した。さらに、意図しない箇所に金属が析出した。めっき層の表面形状が不均一となる状態は、「めっきヤケ」と呼ばれている。

40

【0008】

本発明は、上記に鑑みてなされたものであり、めっきヤケの発生が抑制され、アスペクト比の高い集電極をめっき法により形成できる太陽電池の製造方法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】

【0009】

本発明は、光電変換部と、光電変換部の一主面上に設けられ、複数のフィンガー電極を含む集電極とを備える太陽電池を製造する方法に関する。本発明の製造方法は、光電変換

50

部の一主面上に金属シード層を形成する工程と、光電変換部をめっき液中に浸した状態で、金属シード層上に第1めっき層を形成する工程と、光電変換部を上記めっき液中に浸した状態で、第1めっき層上に第2めっき層を形成する工程とを有する。

【0010】

金属シード層を形成する工程では、フィンガー電極を構成するフィンガーシード層が形成される。第1めっき層を形成する際の第1電流密度を DK_1 、第2めっき層を形成する際の第2電流密度を DK_2 としたとき、 $DK_1 < DK_2 < 40 \text{ A/dm}^2$ を満たすことが好ましい。第2めっき層を形成する工程では、上記めっき液中、フィンガーシード層の端部を覆うように、光電変換部の主面法線上に絶縁性の遮蔽板が配置された状態で、第2めっき層が形成される。

10

【0011】

第1電流密度 DK_1 は、 $1 \text{ A/dm}^2 < DK_1 < 12 \text{ A/dm}^2$ を満たすことが好ましい。第2電流密度 DK_2 は、 $15 \text{ A/dm}^2 < DK_2 < 38 \text{ A/dm}^2$ を満たすことが好ましい。

【0012】

一実施形態において、集電極は、フィンガー電極と接続されるバスバー電極をさらに含む。この場合、金属シード層を形成する工程では、バスバー電極を構成するバスバーシード層も形成される。バスバーシード層は、バスバーシード層の幅がフィンガーシード層の幅より大きくなるように形成される。

【0013】

20

上記実施形態において、第1めっき層を形成する工程では、バスバーシード層に給電を行うことにより、バスバーシード層およびフィンガーシード層上に第1めっき層が形成されることが好ましい。この場合、バスバーシード層1本あたりに、複数の給電点を配置して給電が行われることが好ましい。

【0014】

第1めっき層を形成する工程においても、上記めっき液中、フィンガーシード層の端部を覆うように、遮蔽板が配置された状態で第1めっき層が形成されることが好ましい。

【0015】

一実施形態においては、フィンガーシード層の端部が連結されている。第2めっき層を形成する工程では、上記めっき液中、フィンガーシード層の端部を連結する金属シード層も覆うように、遮蔽板が配置された状態で第2めっき層が形成されることが好ましい。

30

【0016】

一実施形態において、光電変換部は、導電型単結晶シリコン基板の一主面上に、シリコン系薄膜および透明電極層をこの順に有する。この場合、透明電極層上に集電極が形成される。

【0017】

一実施形態においては、光電変換部の一主面のうち、金属シード層が形成されていない領域上に絶縁層が形成される。絶縁層は金属シード層上にも形成されてもよい。この場合、絶縁層に設けられた開口を介して、めっき層が金属シード層と導通される。

【0018】

40

本発明は、上記の製造方法により製造した太陽電池を、配線部材を介して、他の太陽電池または外部回路と接続する太陽電池モジュールの製造方法に関する。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、相対的に低い電流密度 DK_1 で第1めっき層を形成した後、相対的に高い電流密度 DK_2 で第2めっき層を形成することにより、めっき層が幅方向に成長する割合よりも厚み方向に成長する割合を大きくできる。さらに、少なくとも第2めっき層を形成する際、めっき用電極からの電界に対して、フィンガー電極を構成する金属シード層の端部を遮蔽板によって遮蔽することにより、金属シード層の端部に電界が集中することを低減できる。その結果、めっきヤケの発生が抑制され、アスペクト比の高い集電極を形

50

成することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 0 】

【図 1】一実施形態に係る太陽電池の模式的平面図である。

【図 2】他の実施形態に係る太陽電池の模式的平面図である。

【図 3】光電変換部準備工程の一実施形態を示す概念図である。

【図 4】金属シード層形成工程の一実施形態を示す概念図である。

【図 5】絶縁層形成工程の一実施形態を示す概念図である。

【図 6】第 1 めっき層形成工程の一実施形態を示す概念図である。

【図 7】第 2 めっき層形成工程の一実施形態を示す概念図である。

【図 8】めっき装置の構造模式図である。

【図 9】金属シード層の端部が遮蔽された状態の一例を示す模式的平面図である。

【図 10】各バスバーシード層の両端部に給電点を配置した例を示す模式的平面図である。

。

【図 11】給電点間の距離が均等になるように各バスバーシード層上に給電点を配置した例を示す模式的平面図である。

【図 12】一実施形態に係るヘテロ接合太陽電池の模式的断面図である。

【図 13】めっき時間と電流密度の関係を示すグラフである。

【図 14】各実施例および比較例のフィンガー電極の表面を示す光学顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 1 】

図 1 は、一実施形態に係る太陽電池の模式的平面図である。図 1 に示すように、本発明の太陽電池は、光電変換部 50 の一主面上に集電極 7 を備える。図 1 に示す例では、集電極 7 は、一定間隔を隔てて互いに平行に延在する複数のフィンガー電極 7a と、フィンガー電極 7a により収集された電流を集めるバスバー電極 7b とによって構成されている。フィンガー電極 7a は、バスバー電極 7b の延在方向に略垂直になるように形成されることが好ましい。バスバー電極 7b は、フィンガー電極 7a よりも幅が大きく、フィンガー電極 7a の延在方向に略垂直になるように形成されることが好ましい。バスバー電極は直線状でなくてもよく、ジグザグ状等の非直線状であってもよい。バスバー電極が非直線状である場合も、バスバー電極の延在方向に略垂直になるようにフィンガー電極が形成されることが好ましい。「略垂直」とは、フィンガー電極とバスバー電極とのなす角が 85 度以上 95 度以下であることを意味する。中でも、フィンガー電極とバスバー電極とのなす角が 90 度、すなわち、フィンガー電極に直交するようにバスバー電極が形成されることが好ましい。なお、バスバー電極 7b は必ずしも必要ではなく、集電極 7 は、フィンガー電極 7a のみによって構成されていてもよい。

【 0 0 2 2 】

図 2 は、他の実施形態に係る太陽電池の模式的平面図である。図 2 に示すように、集電極 70 は、複数のフィンガー電極 70a の端部が連結電極 70c により連結されていることが好ましい。このように、フィンガー電極 70a の端部が連結されていると、連結電極 70c に電気が流れるため、フィンガー電極 70a の端部に電界が集中することを防止できる。また、フィンガー電極 70a の端部が連結されていると、フィンガー電極 70a の一部が断線している場合であっても、連結電極 70c を介して他の電極に電気が流れる。上記の実施形態では、少なくとも 1 組のフィンガー電極の端部が連結されていればよく、すべてのフィンガー電極の端部が連結されていることが好ましい。なお、フィンガー電極 70a の端部が連結電極 70c により連結されている場合、フィンガー電極 70a と連結電極 70c との交差部を、フィンガー電極 70a の端部とみなす。

【 0 0 2 3 】

[集電極の形成方法]

図 3 ~ 図 7 は、光電変換部 50 上へ集電極 7 を形成する方法の一実施形態を示す工程概念図である。本実施形態では、まず、光電変換部 50 が準備される（光電変換部準備工程

10

20

30

40

50

、図３）。例えば、ヘテロ接合太陽電池の場合、導電型単結晶シリコン基板上に、シリコン系薄膜および透明電極層を備える光電変換部が準備される。

【００２４】

光電変換部５０の一主面上には、金属シード層７１が形成される（金属シード層形成工程、図４）。

【００２５】

本実施形態では、光電変換部５０の一主面のうち、金属シード層７１が形成されていない領域（金属シード層非形成領域）上に絶縁層９が形成される（絶縁層形成工程、図５）。ヘテロ接合太陽電池のように、光電変換部の表面に透明電極層が形成されている場合、透明電極層上への金属の析出を抑制するために、透明電極層上に絶縁層が形成されることが好ましい。図５では、金属シード層７１上にも絶縁層９が形成されている。金属シード層７１上に、めっき法により後述の第１めっき層７２１を形成するためには、金属シード層７１とめっき液とを導通させる必要がある。そのため、金属シード層７１上の絶縁層９には、開口９ｈが設けられている。

10

【００２６】

金属シード層７１上には、めっき法により第１めっき層７２１が形成される（第１めっき層形成工程、図６）。さらに、第１めっき層７２１上に第２めっき層７２２が形成される（第２めっき層形成工程、図７）。本実施形態では、金属シード層７１は絶縁層９により被覆されているが、絶縁層９に開口９ｈが形成された部分では、金属シード層７１が露出した状態である。そのため、金属シード層７１がめっき液に曝されることとなり、この開口９ｈを起点として金属の析出が可能となる。

20

【００２７】

本発明では、相対的に低い電流密度 DK_1 で第１めっき層７２１が形成された後、相対的に高い電流密度 DK_2 で第２めっき層７２２が形成される。金属シード層７１の表面に第１めっき層７２１を形成することにより、第２めっき層７２２を形成するための下地層の抵抗を下げることができる。そのため、第２めっき層７２２を形成するために高電流密度でめっきを行っても、金属シード層７１の一部に電界が集中することを低減でき、めっきヤケの発生を抑制することができる。

【００２８】

前述の特許文献３に記載されているように、めっきを行う際の電流密度を高くするほど、めっき層を異方的に成長させる、すなわち、幅方向よりも厚み方向にめっき層を成長させることができる。したがって、金属シード層７１に対して高電流密度でめっきを行うことにより、アスペクト比の高い集電極を形成することができると考えられる。しかし、金属シード層７１に対して高電流密度でめっきが行われると、金属シード層７１の抵抗がめっき層７２に比べて高いため、金属シード層７１内の一部、特に、金属シード層７１の端部に電界が集中しやすい。その結果、電界が集中する箇所では金属の析出量が多くなり、めっきヤケが発生しやすくなる。

30

【００２９】

本発明では、めっき用電極（陽極）からの電界に対し、金属シード層７１の端部が遮蔽された状態で、少なくとも第２めっき層７２２の形成が行われる。これにより、金属シード層７１の端部に電界が集中することを低減できる。

40

【００３０】

以下、各工程について詳細に説明する。

【００３１】

（金属シード層形成工程）

金属シード層７１は、めっき法によりめっき層が形成される際の導電性下地層として機能する。金属シード層７１は、複数の層から構成されてもよい。金属シード層７１の材料は特に限定されず、例えば、銀、銅、アルミニウム等を用いることができる。

【００３２】

金属シード層７１は、インクジェット法、スクリーン印刷法、スプレー法等の各種印刷

50

法または塗布法等によって形成できる。生産性の観点からは、スクリーン印刷法が好ましい。スクリーン印刷法においては、金属粒子と樹脂バインダーからなる導電性ペーストをスクリーン印刷によって印刷する工程が好ましく用いられる。

【0033】

図1に示したように、フィンガー電極7aおよびバスバー電極7bを含む集電極7を形成する場合、金属シード層71として、フィンガー電極7aを構成するフィンガーシード層と、バスバー電極7bを構成するバスバーシード層とが形成される。

【0034】

図2に示したように、複数のフィンガー電極70aの端部が連結電極70cにより連結された集電極70を形成する場合、端部が連結されたフィンガーシード層が形成される。上記のとおり、金属シード層の端部への電界の集中を防止する観点からは、複数のフィンガーシード層の端部が連結されるように金属シード層を形成することが好ましい。

10

【0035】

金属シード層71の膜厚 d_1 は、コスト的な観点から、 $20\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $15\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。一方、ライン抵抗を所望の範囲とする観点から、金属シード層71の膜厚 d_1 は、 $0.5\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。集電極がフィンガー電極およびバスバー電極を含む場合、バスバーシード層の膜厚は、フィンガーシード層の膜厚と同程度であってもよいし、フィンガーシード層の膜厚より大きくてもよいし、フィンガーシード層の膜厚より小さくてもよい。

【0036】

20

遮光損を低減させる観点から、めっき層形成後の集電極の幅はできる限り小さいことが好ましい。金属シード層71の幅 W_1 を小さくすることで、めっき層形成後の集電極7の幅 W を小さくすることができる。以上より、金属シード層71の幅 W_1 は、 $5\sim 200\mu\text{m}$ が好ましく、 $30\sim 100\mu\text{m}$ がより好ましい。集電極がフィンガー電極およびバスバー電極を含む場合、フィンガーシード層の幅が上記の範囲であることが好ましい。

【0037】

(第1めっき層形成工程)

第1めっき層721は、金属シード層71を起点として、めっき法により形成される。第1めっき層721として析出させる金属は、めっき法で形成できる材料であれば特に限定されず、例えば、銅、ニッケル、錫、アルミニウム、クロム、銀、金、亜鉛、鉛、パラジウム等、あるいはこれらの混合物を用いることができる。

30

【0038】

図8は、めっき層の形成に用いられるめっき装置の概念図である。光電変換部50上に金属シード層71が形成された基板12と、陽極13とが、めっき槽11中のめっき液16に浸されている。陽極13は、光電変換部50上の金属シード層71と対向するように配置されている。基板12上の金属シード層71は、基板ホルダ14を介して電源15と接続されている。基板12と陽極13との間には、絶縁性の遮蔽板20が配置されている。

【0039】

陽極13と基板12との間に電圧を印加することにより、金属シード層71上に金属を析出させることができる。この際、陽極13からの電界は、金属シード層71の端部に集中する傾向があり、印加電圧が高くなるほど、その傾向は顕著となる。そこで、基板12と陽極13との間に遮蔽板20を配置し、陽極13からの電界に対して金属シード層71の端部を遮蔽することにより、金属シード層71の端部に電界が集中することを低減できる。

40

【0040】

図9は、金属シード層の端部が遮蔽された状態の一例を示す模式的平面図である。図9は、光電変換部50(基板12)と陽極13とが対向する方向における、陽極13側からの平面図を示している。図9に示す例では、光電変換部50の主面法線上に遮蔽板20が配置されている。具体的には、光電変換部と陽極とが対向する方向において、フィンガー

50

シード層 71 a の端部およびバスバーシード層 71 b の端部を覆うように遮蔽板 20 が配置されている。

【0041】

本発明では、フィンガーシード層の少なくとも端部が遮蔽されればよく、フィンガーシード層の端部以外は、遮蔽されてもよいし、遮蔽されなくてもよい。また、バスバーシード層の端部は、遮蔽されてもよいし、遮蔽されなくてもよい。例えば、6 インチ角のシリコンウェハを用いて太陽電池を製造する場合、主面の端縁から 5 mm ~ 40 mm 程度の領域が遮蔽されてもよい。

【0042】

端部が連結されたフィンガーシード層を形成する場合、フィンガーシード層の端部に加えて、フィンガーシード層の端部を連結する金属シード層も遮蔽されることが好ましい。

10

【0043】

フィンガーシード層の少なくとも端部が遮蔽される限り、遮蔽板の形状や大きさは特に限定されない。また、遮蔽板に開口が設けられる場合、開口の形状も特に限定されない。遮蔽板の材質は、絶縁性の材料であれば特に限定されないが、めっき液に対して安定であることが好ましく、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエチレン、アクリル系樹脂、フッ素系樹脂等を用いることができる。

【0044】

遮蔽板 20 は、基板 12 と陽極 13 との間に配置される限り、基板 12 (金属シード層 71) と接触してもよいし、接触しなくてもよいが、基板 12 の破損を防ぐ観点から、遮蔽板 20 は基板 12 と接触しないことが好ましい。基板 12 と陽極 13 との間に遮蔽板 20 を配置する位置は特に限定されないが、基板 12 から遠すぎると十分な遮蔽効果が得られず、遮蔽板 20 が基板 12 に接触すると基板 12 が破損するおそれがある。そのため、遮蔽板 20 と基板 12 (金属シード層 71) との距離 (図 8 中、L で表される距離) は、0.5 ~ 5 cm 程度が好ましい。

20

【0045】

めっき装置を用いてめっきを行う際、電極端子を金属シード層に接触させる必要がある。集電極がフィンガー電極およびバスバー電極を含む場合、フィンガーシード層およびバスバーシード層の一方または両方に給電を行うことによりめっきを行うことができるが、少なくともバスバーシード層に給電を行うことによりめっきを行うことが好ましい。バスバーシード層に給電を行うことにより、バスバーシード層上にめっき層を形成できるだけでなく、フィンガーシード層上にもめっき層を形成できる。

30

【0046】

金属シード層と接触する電極端子 (給電点) との距離が近い箇所ほどめっき層の膜厚は大きくなり、給電点との距離が遠い箇所ほどめっき層の膜厚は小さくなる傾向がある。そのため、均一な膜厚のめっき層を形成する観点からは、金属シード層上に複数の給電点を配置することが好ましい。集電極がフィンガー電極およびバスバー電極を含む場合、各バスバーシード層上に複数の給電点を配置することが好ましい。バスバーシード層上に配置する給電点が多すぎるとめっき層が形成されない箇所が多くなるため、各バスバーシード層上に、2 ~ 5 個の給電点を配置することが好ましい。

40

【0047】

各バスバーシード層上に複数の給電点を配置する場合、給電点間の距離が均等になるように給電点を配置することが好ましい。この場合、図 10 に示すように、各バスバーシード層 71 b の両端部に給電点 17 が配置されていてもよいし、図 11 (a) および図 11 (b) に示すように、給電点 17 間の距離が均等になるように、各バスバーシード 71 b 層の等分点上に給電点 17 が配置されていてもよい。図 11 (a) に示す例では、2 個の給電点 17 間の距離が均等になるように、各バスバーシード 71 b 層の 4 等分点のうちの 2 点上に給電点 17 が配置されており、図 11 (b) に示す例では、3 個の給電点 17 間の距離が均等になるように、各バスバーシード 71 b 層の 6 等分点のうちの 3 点上に給電点 17 が配置されている。上記のとおり、給電点との距離が遠い箇所ほどめっき層の膜厚

50

は小さくなる傾向がある。例えば、図 10 に示すように各バスバーシード層の両端部に 2 個の給電点を配置する場合、給電点から最も遠い箇所までの距離は、バスバーシード層の長さの $1/2$ である。一方、図 11 (a) に示すように各バスバーシード層の 4 等分点のうちの 2 点上に給電点を配置する場合、給電点から最も遠い箇所までの距離は、バスバーシード層の長さの $1/4$ である。このように、給電点との距離を小さくでき、めっき層の膜厚を均一にできる点から、各バスバーシード層の等分点上に複数の給電点が配置されることが好ましい。

【0048】

第 1 めっき層形成工程では、第 1 めっき層 721 を等方的に成長させることが好ましい。つまり、第 1 めっき層 721 を、厚み方向および幅方向に同程度成長させることが好ましい。そのため、第 1 めっき層 721 の断面形状は、上部が湾曲した形状となることが好ましい。

10

【0049】

第 1 めっき層 721 を形成する際の電流密度 DK_1 は、第 2 めっき層 722 を形成する際の電流密度 DK_2 より小さければ特に限定されない。めっきヤケの発生を抑制する観点から、電流密度 DK_1 は、 12 A/dm^2 以下が好ましく、 10 A/dm^2 以下がより好ましい。一方、金属の析出速度を大きくする観点から、電流密度 DK_1 は、 1 A/dm^2 以上が好ましく、 3 A/dm^2 以上がより好ましい。

【0050】

第 1 めっき層形成工程におけるめっき時間は、集電極の面積、電流密度、陰極電流効率、設定膜厚等に応じて適宜設定されるが、例えば、 $10 \sim 60$ 秒間程度とすることができる。

20

【0051】

第 1 めっき層形成工程におけるめっき液の温度は、例えば、 $20 \sim 40$ 程度とすることができる。

【0052】

(第 2 めっき層形成工程)

第 2 めっき層形成工程では、第 1 めっき層を形成するために使用しためっき液 16 に基板 12 を浸した状態のまま、第 1 めっき層 721 を形成する際の電流密度よりも高い電流密度でめっきが行われる。これにより、第 2 めっき層 722 を異方的に成長させることができる。

30

【0053】

高電流密度でめっきを行うことにより、めっき層が異方的に成長するメカニズムの詳細は明らかではないが、例えば、以下のように推定される。図 6 において、第 1 めっき層 721 の頂部は、陽極との距離が近いのに対して、第 1 めっき層 721 の底部（光電変換部 50 付近）は、陽極から離れている。そのため、第 2 めっき層形成工程の初期段階では、めっき層の底部に比べて頂部に電界が集中しやすく、底部付近よりも頂部付近から先にめっき層が成長する。ここで、第 2 めっき層形成工程では第 1 めっき層形成工程よりも高い電流密度でめっきが行われるため、めっき層を形成するための金属イオンの消費速度が大きい。したがって、第 2 めっき層形成工程では、めっき層の頂部付近に存在するめっき液中の金属イオン濃度が急速に低下し、金属イオン濃度の低下を補填するように、頂部の周囲に存在するめっき液中の金属イオンがめっき層の頂部に向かって移動する。これにより、頂部付近においては、めっき層がさらに成長し、以後、金属イオンの消費と、周囲からの金属イオンの補填が繰り返される。一方、めっき層の底部付近においては、金属イオンが供給されにくく、金属イオン濃度は低いままの状態となる。その結果、めっき層の頂部付近における成長が促進され、底部付近における成長が抑制される。以上より、図 7 に示すように、第 2 めっき層 722 は、幅方向よりも厚み方向に成長すると考えられる。

40

【0054】

第 2 めっき層 722 を形成する際の電流密度 DK_2 は、第 1 めっき層 721 を形成する際の電流密度 DK_1 より大きく、 40 A/dm^2 未満であれば特に限定されない。めっき

50

ヤケの発生を抑制する観点から、電流密度 DK_2 は、 38 A/dm^2 以下が好ましく、 35 A/dm^2 以下がより好ましく、 32 A/dm^2 以下がさらに好ましい。一方、めっき層を異方的に成長させる観点から、電流密度 DK_2 は、 15 A/dm^2 以上が好ましく、 17 A/dm^2 以上がより好ましく、 18 A/dm^2 以上がさらに好ましい。

【0055】

第2めっき層形成工程におけるめっき時間は、集電極の面積、電流密度、陰極電流効率、設定膜厚等に応じて適宜設定されるが、例えば、100～300秒間程度とすることができる。

【0056】

第2めっき層形成工程におけるめっき液の温度は、例えば、20～40 程度とすることができる。

10

【0057】

第1めっき層形成工程から第2めっき層形成工程への移行時には、陽極13と基板12との間に印加する電圧を低電圧から高電圧に瞬間的に切り替えることが好ましい。これにより、めっき層の幅方向への成長を抑制することが可能となる。

【0058】

上記の例では、フィンガーシード層71aの端部が遮蔽された状態で、第1めっき層721および第2めっき層722の形成が行われる場合について説明したが、金属シード層71の端部の遮蔽は、第1めっき層721を形成する際には行われなくてもよく、少なくとも第2めっき層722を形成する際に行われればよい。上記のとおり、第1めっき層形成工程から第2めっき層形成工程への移行時には、陽極13と基板12との間に印加する電圧を低電圧から高電圧に瞬間的に切り替えることが好ましいため、予めフィンガーシード層71aの端部が遮蔽された状態で第1めっき層721を形成し、その状態で第2めっき層722を形成することが好ましい。

20

【0059】

第1めっき層および第2めっき層を形成するために用いられるめっき液の組成は、特に限定されない。例えば、銅めっきの場合、めっき液として、硫酸銅、硫酸、および水を主成分とする公知の組成の酸性銅めっき液を使用することができる。めっき液には、添加剤が添加されていてもよい。添加剤としては、例えば、析出を促進するための促進剤、均一な膜厚となるように析出を抑制するための抑制剤、部分的に析出を抑制し、表面を平滑化するための平滑剤、めっき層に光沢を与えるための光沢剤等が挙げられる。

30

【0060】

(絶縁層形成工程)

図5に示す例では、金属シード層71上および金属シード層非形成領域上に絶縁層9が形成される。上述のとおり、ヘテロ接合太陽電池のように、光電変換部の表面に透明電極層が形成されている場合、透明電極層上への金属の析出を抑制するために、透明電極層上に絶縁層が形成されることが好ましい。

【0061】

絶縁層の材料は、無機絶縁性材料でも、有機絶縁性材料でもよい。無機絶縁性材料としては、例えば、酸化シリコン、窒化シリコン、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛等の材料を用いることができる。有機絶縁性材料としては、例えば、ポリエステル、エチレン酢酸ビニル共重合体、アクリル、エポキシ、ポリウレタン等の材料を用いることができる。中でも、無機絶縁性材料が好ましく、酸化シリコンまたは窒化シリコンがより好ましく、酸化シリコンが特に好ましい。

40

【0062】

絶縁層は、公知の方法を用いて形成できる。例えば、酸化シリコンや窒化シリコン等の無機絶縁性材料の場合は、プラズマCVD法、スパッタ法等の乾式法が好ましく用いられる。また、有機絶縁性材料の場合は、スピンコート法、スクリーン印刷法等の湿式法が好ましく用いられる。中でも、緻密な構造の膜を形成する観点から、絶縁層はプラズマCVD法で形成されることが好ましい。また、例えば、示すヘテロ接合太陽電池のように、光

50

電変換部の表面にテクスチャ構造（凹凸構造）を有する場合、テクスチャの凹部や凸部にも精度よく膜形成できる観点からも、絶縁層はプラズマCVD法により形成されることが好ましい。

【0063】

絶縁層の膜厚は、絶縁層の材料や形成方法に応じて適宜設定することができ、1000nm以下が好ましく、500nm以下がより好ましい。また、金属シード層非形成領域における絶縁層の光学特性や膜厚を適宜設定することで、光反射特性を改善し、太陽電池内部へ導入される光量を増加させ、変換効率をより向上させることが可能となる。このように絶縁層に好適な反射防止特性を付与する観点から、金属シード層非形成領域上の絶縁層9の膜厚 d_0 は30nm~250nmであることが好ましく、50nm~250nmであることがより好ましい。なお、金属シード層上の絶縁層の膜厚と金属シード層非形成領域上の絶縁層の膜厚は異なってもよい。

10

【0064】

金属シード層71上に、めっき法により第1めっき層721を形成するためには、金属シード層とめっき液とを導通させる必要がある。そのため、金属シード層71上の絶縁層9には、開口9hを設ける必要がある。絶縁層に開口を形成する方法としては、レジストを用いて絶縁層をパターニングする方法が挙げられる。また、レーザー照射、機械的な孔あけ、化学エッチング等の方法により、絶縁層に開口を形成してもよい。

【0065】

上記の他に、絶縁層の開口を介してめっき層を形成する方法として、下記の技術等を採用できる。

20

透明電極層上に絶縁層を形成後、絶縁層を貫通する溝を設けて透明電極層の表面または側面を露出させ、透明電極層の露出面に光めっき等により金属シード層を析出させた後、この金属シード層を起点としてめっきによりめっき層を形成する（特開2011-199045号参照）。

凹凸を有する金属シード層上に、絶縁層を形成することにより、絶縁層が不連続となるため、開口が形成される。この開口を起点としてめっきによりめっき層を形成する（WO2011/045287号）。

低融点材料を含有する金属シード層上に絶縁層を形成後、または絶縁層形成時に、加熱により低融点材料を熱流動させて、金属シード層上の絶縁層に開口を形成し、この開口を起点としてめっきによりめっき層を形成する（WO2013/077038号）。

30

絶縁層として自己組織化単分子膜を形成後、金属シード層上の自己組織化単分子膜が剝離除去されることにより、絶縁層に開口が形成される（金属シード層が露出した状態となる）。露出した金属シード層を起点としてめっきによりめっき層を形成する。透明電極層上には自己組織化単分子膜が形成されているため、透明電極層上へのめっき層の析出が抑制される（WO2014/097829号）。

【0066】

これらの方法によれば、レジストを用いる必要がないため、材料コストおよびプロセスコスト面でより有利である。また、低抵抗の金属シード層を設けることにより、透明電極層と集電極との間の接触抵抗を低下させることができる。

40

【0067】

第1めっき層形成工程および第2めっき層形成工程を経て、図7に示すように、金属シード層71上に、第1めっき層721および第2めっき層722を含むめっき層72を形成することができる。以上より、光電変換部50の一主面上に、金属シード層71およびめっき層72を含む集電極7を形成することができる。このように形成される集電極7は、膜厚が均一であり、かつ、アスペクト比が高い。金属シード層71の幅および膜厚をそれぞれ W_1 および d_1 、めっき層72の幅および膜厚をそれぞれ W_2 および d_2 としたとき、 $W_2 - W_1 < 2 \times d_2$ を満たすことが好ましい。なお、めっき層72の膜厚 d_2 は、金属シード層71の頂部とめっき層72の頂部との間の距離を意味する。

【0068】

50

めっき層 7 2 の膜厚 d_2 は、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましく、 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ がより好ましい。また、めっき層 7 2 の幅 W_2 は、 $10 \sim 220 \mu\text{m}$ が好ましく、 $35 \sim 120 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $40 \sim 100 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。

【0069】

さらに、金属シード層非形成領域上に絶縁層 9 が形成される場合、金属シード層非形成領域上の絶縁層 9 の膜厚を d_0 としたとき、 $100 \times d_0 < d_1 + d_2$ を満たすことが好ましい。

【0070】

(その他の工程)

第 2 めっき層を形成した後、第 1 めっき層および第 2 めっき層を形成するために使用しためっき液 1 6 に基板 1 2 を浸した状態のまま、第 2 めっき層 7 2 2 を形成する際の電流密度よりも高い電流密度で段階的にめっきが行われてもよい。その場合、電流密度の切り替えは、陽極 1 3 と基板 1 2 との間に印加する電圧を低電圧から高電圧に瞬間的に切り替えることが好ましい。また、第 2 めっき層を形成した後、第 1 めっき層および第 2 めっき層を形成するために使用しためっき液 1 6 に基板 1 2 を浸した状態のまま、第 2 めっき層 7 2 2 を形成する際の電流密度よりも低い電流密度でめっきが行われてもよい。

【0071】

さらに、第 1 めっき層および第 2 めっき層を形成するために使用しためっき液と異なるめっき液に基板を浸し、第 1 めっき層および第 2 めっき層と異なる金属からなるめっき層が形成されてもよい。例えば、銅等の導電率の高い材料からなるめっき層を金属シード層上に形成した後、錫等の化学的安定性に優れる材料からなるめっき層を形成することにより、低抵抗かつ化学的安定性に優れた集電極を形成することができる。複数種類の金属からなるめっき層を形成する場合、すべての金属について上述した第 1 めっき層形成工程および第 2 めっき層形成工程を行う必要はなく、金属シード層上に形成するめっき層以外は、従来のめっき法により形成されてもよい。

【0072】

めっき層を形成した後には、めっき液除去工程を設けて、光電変換部の表面に残留しためっき液を除去することが好ましい。また、めっき層を形成した後には、絶縁層除去工程が行われてもよい。

【0073】

[太陽電池]

以下、ヘテロ接合太陽電池を例として、太陽電池の構成をより詳細に説明する。ヘテロ接合太陽電池は、導電型の単結晶シリコン基板の表面に、単結晶シリコンとはバンドギャップの異なるシリコン系薄膜を有することで、拡散電位が形成された結晶シリコン太陽電池である。シリコン系薄膜としては非晶質のものが好ましい。中でも、拡散電位を形成するための導電型非晶質シリコン系薄膜と単結晶シリコン基板との間に、薄い真性の非晶質シリコン層を介在させたものは、変換効率の最も高い結晶シリコン太陽電池の形態の一つとして知られている。

【0074】

図 1 2 は、一実施形態に係るヘテロ接合太陽電池の模式的断面図である。図 1 2 に示す太陽電池 1 0 1 は、光電変換部 5 0 として、基板 1 の一方の面（光入射側の面、受光面）に、導電型シリコン系薄膜 3 a および透明電極層 6 a をこの順に有し、基板 1 の他方の面（光入射側と反対側の面、裏面）に、導電型シリコン系薄膜 3 b および透明電極層 6 b をこの順に有する。太陽電池 1 0 1 は、基板 1 と導電型シリコン系薄膜 3 a , 3 b との間には、それぞれ真性シリコン系薄膜 2 a , 2 b を有することが好ましい。

【0075】

光入射側の透明電極層 6 a 上には、金属シード層 7 1 およびめっき層 7 2 を含む集電極 7 が形成されている。裏面側の透明電極層 6 b 上には、裏面電極 8 が形成されている。図 2 に示す例では、金属シード層 7 1 が形成されていない透明電極層 6 a 上には、絶縁層 9 が形成されており、金属シード層 7 1 とめっき層 7 2 との間にも、開口 9 h を有する絶縁

10

20

30

40

50

部 9 が形成されている。

【 0 0 7 6 】

単結晶シリコン基板 1 の導電型は、n 型でも p 型でもよい。正孔と電子とを比較した場合、電子の方が移動度が大きいので、シリコン基板 1 が n 型単結晶シリコン基板である場合は、特に変換特性が高い。シリコン基板 1 は、少なくとも第一主面側、好ましくは両面にテクスチャを有する。テクスチャは、例えば、異方性エッチング技術を用いて形成される。異方性エッチングにより形成されたテクスチャは、四角錐状の凹凸構造を有する。

【 0 0 7 7 】

単結晶シリコン基板 1 と導電型シリコン系薄膜 3 a , 3 b との間に、真性シリコン系薄膜 2 a , 2 b が設けられていることが好ましい。単結晶シリコン基板の表面に真性シリコン系薄膜が設けられることにより、単結晶シリコン基板への不純物の拡散を抑えつつ表面パッシベーションを有効に行うことができる。単結晶シリコン基板 1 の表面パッシベーションを有効に行うために、真性シリコン系薄膜 2 a , 2 b は、真性非晶質シリコン薄膜が好ましい。

【 0 0 7 8 】

上記真性シリコン系薄膜 2 a , 2 b の製膜方法としては、プラズマ C V D 法が好ましい。プラズマ C V D 法による真性シリコン系薄膜の製膜条件としては、基板温度 1 0 0 ~ 3 0 0 、圧力 2 0 ~ 2 6 0 0 P a 、高周波パワー密度 0 . 0 0 4 ~ 0 . 8 W / c m ² が好ましく用いられる。シリコン系薄膜の形成に使用される原料ガスとしては、S i H ₄、S i ₂ H ₆ 等のシリコン含有ガスと H ₂ との混合ガスが好ましく用いられる。

【 0 0 7 9 】

導電型シリコン系薄膜 3 a , 3 b の導電型は、いずれか一方が p 型であり、他方が n 型である。p 型または n 型の導電型シリコン系薄膜 3 a , 3 b としては、非晶質シリコン、微結晶シリコン（非晶質シリコンと結晶質シリコンを含む材料）や、非晶質シリコン合金、微結晶シリコン合金等が用いられる。シリコン合金としては、シリコンオキサイド、シリコンカーバイド、シリコンナイトライド、シリコンゲルマニウム等が挙げられる。これらの中でも、導電型シリコン系薄膜は、非晶質シリコン薄膜であることが好ましい。

【 0 0 8 0 】

導電型シリコン系薄膜 3 a , 3 b も、真性シリコン系薄膜 2 a , 2 b と同様に、プラズマ C V D 法により製膜されることが好ましい。導電型シリコン系薄膜の製膜時には、導電型（n 型または p 型）を調整するためのドーパントガスとして、P H ₃ や B ₂ H ₆ 等が用いられる。導電型決定不純物の添加量は微量でよいので、予め S i H ₄ や H ₂ で希釈されたドーパントガスを用いることが好ましい。導電型シリコン系薄膜の製膜時に、C O ₂、C H ₄、N H ₃、G e H ₄ 等の異種元素を含むガスを添加すれすることにより、シリコン系薄膜を合金化して、エネルギーギャップを変更することもできる。

【 0 0 8 1 】

導電型シリコン系薄膜 3 a , 3 b 上には、それぞれ透明電極層 6 a , 6 b が形成される。透明電極層 6 a , 6 b は、導電性酸化物を主成分とすることが好ましい。導電性酸化物としては、例えば、酸化亜鉛や酸化インジウム、酸化錫等を単独で、あるいは複合酸化物として用いることができる。導電性、光学特性、および長期信頼性の観点から、インジウム系酸化物が好ましく、中でも酸化インジウム錫（I T O）を主成分とするものがより好ましく用いられる。透明電極層 6 a , 6 b の膜厚は、透明性、導電性、および光反射低減の観点から、1 0 n m 以上 1 4 0 n m 以下であることが好ましい。

【 0 0 8 2 】

これらの透明電極層は、ドライプロセス（C V D 法や、スパッタ法、イオンプレーティング法等の P V D 法）により製膜される。インジウム系酸化物を主成分とする透明電極層の製膜には、スパッタ法やイオンプレーティング法等の P V D 法が好ましい。

【 0 0 8 3 】

ヘテロ接合太陽電池では、光生成キャリアを有効に取り出すために、透明電極層 6 a , 6 b 上に、金属集電極が形成される。

【0084】

光入射側の集電極7は、所定のパターン状に形成される。集電極7は、これまでに説明した方法により形成することができる。上記のとおり、金属シード層71の幅および膜厚をそれぞれ W_1 および d_1 、めっき層72の幅および膜厚をそれぞれ W_2 および d_2 としたとき、 $W_2 - W_1 < 2 \times d_2$ を満たすことが好ましい。また、金属シード層非形成領域上に絶縁層9が形成される場合、金属シード層非形成領域上の絶縁層9の膜厚を d_0 としたとき、 $100 \times d_0 < d_1 + d_2$ を満たすことが好ましい。

【0085】

裏面側の裏面電極8は、パターン状でもよく、透明電極層上の略全面に形成されていてもよい。裏面電極8を形成する方法としては、各種PVD法やCVD法等のドライプロセス、ペーストの塗布、めっき法等が挙げられる。裏面電極8としては、近赤外から赤外域の波長領域の光の反射率が高く、かつ導電性や化学的安定性が高い材料を用いることが望ましい。このような特性を満たす材料としては、銀、銅、アルミニウム等が挙げられる。

【0086】

以上、ヘテロ接合太陽電池の光入射側に集電極7が設けられる場合を中心に説明したが、裏面側にも同様の集電極が形成されてもよい。ヘテロ接合太陽電池のように単結晶シリコン基板を用いた太陽電池は、電流量が大きいと、一般に、透明電極層/集電極間の接触抵抗の損失による発電ロスが顕著となる傾向がある。これに対して、本発明では、金属シード層とめっき層を含む集電極は、透明電極層との接触抵抗が低いため、接触抵抗に起因する発電ロスを低減することが可能となる。

【0087】

また、本発明は、ヘテロ接合太陽電池以外の結晶シリコン太陽電池や、GaAs等のシリコン以外の半導体基板が用いられる太陽電池、非晶質シリコン系薄膜や結晶質シリコン系薄膜のp-i-n接合あるいはp-n接合上に透明電極層が形成されたシリコン系薄膜太陽電池や、CIS、CIGS等の化合物半導体太陽電池、色素増感太陽電池や有機薄膜（導電性ポリマー）等の有機薄膜太陽電池のような各種の太陽電池に適用可能である。

【0088】

結晶シリコン太陽電池としては、一導電型（例えばp型）結晶シリコン基板の一主面上に逆導電型（例えばn型）の拡散層を有し、拡散層上に上記集電極を有する構成が挙げられる。このような結晶シリコン太陽電池は、一導電型層の裏面側にp⁺層等の導電型層を備えるのが一般的である。シリコン系薄膜太陽電池としては、例えば、p型薄膜とn型薄膜との間に非晶質の真性（i型）シリコン薄膜を有する非晶質シリコン系薄膜太陽電池や、p型薄膜とn型薄膜との間に結晶質の真性シリコン薄膜を有する結晶質シリコン系半導体太陽電池が挙げられる。また、複数のp-i-n接合が積層されたタンデム型の薄膜太陽電池も好適である。

【0089】

本発明の太陽電池は、実用に供するに際して、封止材により封止して、モジュール化されることが好ましい。太陽電池のモジュール化は、適宜の方法により行われる。例えば、集電極にタブ等のインターコネクタを介してバスバー電極が接続されることによって、複数の太陽電池が直列または並列に接続され、封止材およびガラス板により封止されることによりモジュール化が行われる。

【実施例】

【0090】

以下、ヘテロ接合太陽電池に関する実施例を挙げて、本発明を具体的に説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0091】

(実施例1)

実施例1のヘテロ接合太陽電池を、以下のように製造した。一導電型単結晶シリコン基板として、入射面の面方位が(100)で、大きさが156mm角、厚みが200μmのn型単結晶シリコンウェハを用い、このシリコンウェハを2重量%のHF水溶液に3分間

浸漬し、表面の酸化シリコン膜が除去された後、超純水によるリンスが2回行われた。このシリコン基板を、70℃に保持された5/15重量%のKOH/イソプロピルアルコール水溶液に15分間浸漬し、ウェハの表面をエッチングすることでテクスチャが形成された。その後に超純水によるリンスが2回行われた。原子間力顕微鏡（AFM パシフィックナノテクノロジー社製）により、ウェハの表面観察を行ったところ、ウェハの表面はエッチングが進行しており、(111)面が露出したピラミッド型のテクスチャが形成されていた。

【0092】

エッチング後のウェハがCVD装置へ導入され、その光入射側に、真性シリコン系薄膜2aとしてi型非晶質シリコンが5nmの膜厚で製膜された。i型非晶質シリコンの製膜条件は、基板温度：170℃、圧力：100Pa、 SiH_4/H_2 流量比：3/10、投入パワー密度：0.011W/cm²であった。なお、本実施例における薄膜の膜厚は、ガラス基板上に同条件にて製膜された薄膜の膜厚を、分光エリプソメーター（商品名M2000、ジェー・エー・ウーラム社製）にて測定することにより求められた製膜速度から算出された値である。

【0093】

i型非晶質シリコン層2a上に、逆導電型シリコン系薄膜3aとしてp型非晶質シリコンが7nmの膜厚で製膜された。p型非晶質シリコン層3aの製膜条件は、基板温度が170℃、圧力60Pa、 $\text{SiH}_4/\text{B}_2\text{H}_6$ 流量比が1/3、投入パワー密度が0.01W/cm²であった。なお、上記でいう B_2H_6 ガス流量は、 H_2 により B_2H_6 濃度が5000ppmまで希釈された希釈ガスの流量である。

【0094】

次に、ウェハの裏面側に、真性シリコン系薄膜2bとしてi型非晶質シリコン層が6nmの膜厚で製膜された。i型非晶質シリコン層2bの製膜条件は、上記のi型非晶質シリコン層2aの製膜条件と同様であった。i型非晶質シリコン層2b上に、一導電型シリコン系薄膜3bとしてn型非晶質シリコン層が4nmの膜厚で製膜された。n型非晶質シリコン層3bの製膜条件は、基板温度：170℃、圧力：60Pa、 SiH_4/PH_3 流量比：1/2、投入パワー密度：0.01W/cm²であった。なお、上記でいう PH_3 ガス流量は、 H_2 により PH_3 濃度が5000ppmまで希釈された希釈ガスの流量である。

【0095】

導電型シリコン系薄膜3aおよび3b上に透明電極層6aおよび6bとして、各々酸化インジウム錫（ITO、屈折率：1.9）が100nmの膜厚で製膜された。ターゲットとして酸化インジウムを用い、基板温度：室温、圧力：0.2Paのアルゴン雰囲気中で、0.5W/cm²のパワー密度を印加して透明電極層の製膜が行われた。裏面側の透明電極層6b上には、裏面金属電極8として、スパッタ法により銀が500nmの膜厚で形成された。光入射側の透明電極層6a上には、金属シード層71およびめっき層72を有する集電極7が以下のように形成された。金属シード層71およびめっき層72の形成には、前述のWO2013/077038号に記載されている低融点材料を用いる方法を採用した。

【0096】

金属シード層71の形成には、導電性材料として低融点材料（粒径 $D_L = 0.3 \sim 0.7 \mu\text{m}$ の銀微粒子）を含み、さらにバインダー樹脂としてエポキシ系樹脂を含む印刷ペースト（粘度 = 80Pa・s）が用いられた。この印刷ペーストを、集電極パターンに対応する開口幅（ $L = 60 \mu\text{m}$ ）を有する#230メッシュのスクリーン版を用いて、スクリーン印刷し、130℃で乾燥が行われた。

【0097】

金属シード層71が形成されたウェハが、CVD装置に投入され、絶縁層9として酸化シリコン層（屈折率：1.7～1.9）が、プラズマCVD法により100nmの厚みで光入射面側に形成された。

【0098】

絶縁層9の製膜条件は、基板温度：135、圧力133Pa、 SiH_4/CO_2 流量比：1/20、投入パワー密度：0.05W/cm²（周波数13.56MHz）であった。絶縁層形成後のウェハが熱風循環型オープンに導入され、大気雰囲気において、180で20分間、アニール処理が実施された。

【0099】

以上のようにアニール処理までが行われた基板12が、図8に示すように、めっき槽11に投入された。基板12と陽極13との間には、ポリ塩化ビニル製の遮蔽板20（厚みmm）が配置された。遮蔽板20には100mm角の開口が形成されており、基板12と遮蔽板20との間の距離Lは約1cmとした。遮蔽板20により、シリコンウェハの全周縁を絶縁した。

10

【0100】

めっき液16には、硫酸銅五水和物、硫酸、および塩化ナトリウムが、それぞれ120g/l、130g/l、および70mg/lの濃度となるように調製された溶液に、添加剤として促進剤、抑制剤、平滑剤および光沢剤が添加されたものが用いられた。

【0101】

図13は、めっき時間と電流密度の関係を示すグラフである。上記めっき液を用いて、温度40、電流密度6.6A/dm²の条件で第1めっき層形成工程を30秒間行った後、瞬時に電圧を変更し、温度40、電流密度23A/dm²条件で第2めっき層形成工程を210秒間行った。これにより、金属シード層71上に、10μm程度の厚みでめっき層72として銅が析出した。金属シード層71が形成されていない領域への銅の析出はほとんど見られなかった。

20

【0102】

その後、レーザー加工機によりセル外周部のシリコンウェハが0.5mmの幅で除去され、ヘテロ接合太陽電池が作製された。

【0103】

（実施例2）

温度40、電流密度6.6A/dm²の条件で第1めっき層形成工程を30秒間行った後、瞬時に電圧を変更し、温度40、電流密度35A/dm²条件で第2めっき層形成工程を120秒間行った。第2めっき層を形成する条件が変更された点を除いて、実施例1と同様にしてヘテロ接合太陽電池が作製された。

30

【0104】

（比較例1）

温度40、電流密度6.6A/dm²の条件で第1めっき層形成工程を30秒間行った後、瞬時に電圧を変更し、温度40、電流密度44A/dm²条件で第2めっき層形成工程を85秒間行った。第2めっき層を形成する条件が変更された点を除いて、実施例1と同様にしてヘテロ接合太陽電池が作製された。

【0105】

（比較例2）

第1めっき層形成工程を行うことなく、温度40、電流密度23A/dm²条件で第2めっき層形成工程を210秒間行った。第1めっき層形成工程が行われなかった点を除いて、実施例1と同様にしてヘテロ接合太陽電池が作製された。

40

【0106】

（比較例3）

第1めっき層形成工程を行うことなく、温度40、電流密度35A/dm²条件で第2めっき層形成工程を120秒間行った。第1めっき層形成工程が行われなかった点を除いて、実施例2と同様にしてヘテロ接合太陽電池が作製された。

【0107】

各実施例および比較例のフィンガー電極について、光学顕微鏡（OLS3000、オリンパス社製）を用いて各フィンガー電極の中央部および端部を観察した。図14は、各実

50

施例および比較例に係るフィンガー電極の表面を示す光学顕微鏡写真である。図 1 4 では、紙面の上下方向が電極の幅方向、紙面の垂直方向が電極の厚み方向である。

【 0 1 0 8 】

さらに、光学顕微鏡写真を用いて、各フィンガー電極の中央部および端部の幅を測定し、めっきヤケの有無を評価した。めっきヤケの評価は、電極の幅方向において、金属が不均一に析出している場合を「有」、金属が略均一に析出している場合を「無」とした。上記の結果をまとめたものを表 1 に示す。

【 0 1 0 9 】

【表 1】

	めっき条件				フィンガー電極			
	第1めっき層		第2めっき層		中央部		端部	
	電流密度 [A/dm ²]	時間 [秒]	電流密度 [A/dm ²]	時間 [秒]	幅 [μm]	めっき ヤケ	幅 [μm]	めっき ヤケ
実施例1	6.6	30	23	210	51.2	無	58.6	無
実施例2	6.6	30	35	120	51.9	無	55.6	無
比較例1	6.6	30	44	85	46.1	有	57.1	有
比較例2	－	－	23	210	88.9	有	76.8	有
比較例3	－	－	35	120	83.4	有	77.8	有

【 0 1 1 0 】

図 1 4 および表 1 より、低電流密度でめっきを行った後に高電流密度でめっきを行った実施例 1 および実施例 2 では、フィンガー電極の端部の幅が中央部の幅よりやや大きいものの、幅方向へのめっき成長は抑制できていることが確認できる。また、実施例 1 および実施例 2 では、幅方向への不均一な金属析出はなく、めっきヤケが発生していないことが確認できる。

【 0 1 1 1 】

一方、低電流密度でめっきを行わずに高電流密度でのみめっきを行った比較例 2 および比較例 3 では、実施例 1 および実施例 2 に比べて幅方向へのめっき成長が大きいことが確認できる。さらに、比較例 2 および比較例 3 では、幅方向へ金属が不均一に析出し、めっきヤケが発生することが確認できる。めっきヤケの発生は、フィンガー電極の端部よりも中央部に顕著に確認された。これは、比較例 2 および比較例 3 では、遮蔽板によりシリコンウェハの全周縁が絶縁された状態で高電流密度のめっきが行われたため、フィンガー電極の中央部に電界が集中したためと考えられる。

【 0 1 1 2 】

以上の結果から、低電流密度でめっきを行った後に高電流密度でめっきを行うことにより、めっき層を異方的に成長させることができると考えられる。

【 0 1 1 3 】

また、第 2 めっき層を形成する際の電流密度が 44 A/dm^2 である比較例 1 では、実施例 1 および実施例 2 と同様に、幅方向へのめっき成長は抑制できているものの、実施例 1 および実施例 2 と異なり、幅方向へ金属が不均一に析出し、めっきヤケが発生することが確認できる。この結果から、第 2 めっき層を形成する際の電流密度が高すぎると、めっきヤケが発生するため、第 2 めっき層を形成する際の電流密度は 40 A/dm^2 未満であることが好ましいと考えられる。

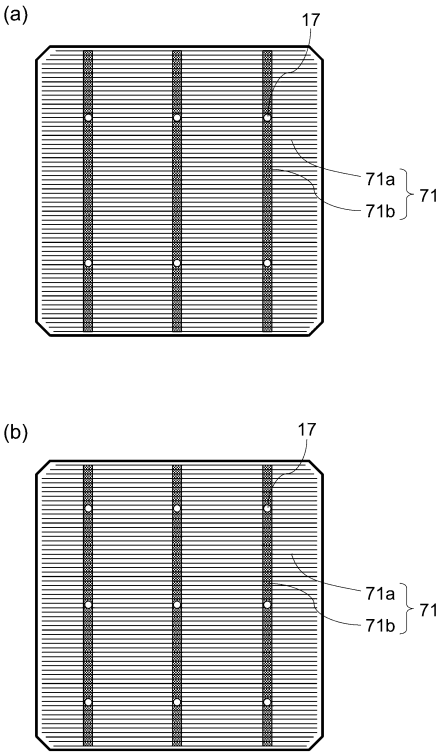
【符号の説明】

【 0 1 1 4 】

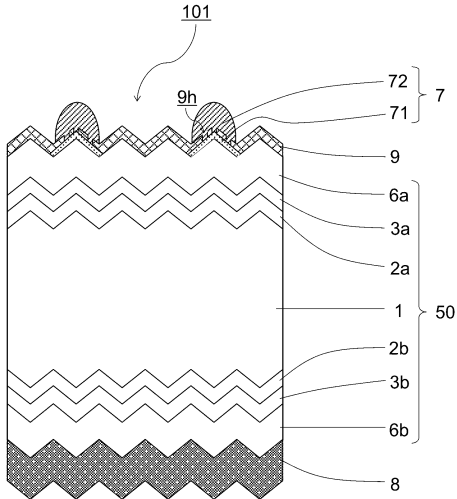
- 1 導電型単結晶シリコン基板

2 a , 2 b	真性シリコン系薄膜	
3 a , 3 b	導電型シリコン系薄膜	
6 a , 6 b	透明電極層	
7 , 7 0	集電極	
7 a , 7 0 a	フィンガー電極	
7 b , 7 0 b	バスバー電極	
7 0 c	連結電極	
7 1	金属シード層	
7 1 a	フィンガーシード層	
7 1 b	バスバーシード層	10
7 2	めっき層	
7 2 1	第 1 めっき層	
7 2 2	第 2 めっき層	
8	裏面電極	
9	絶縁層	
9 h	開口	
1 0	めっき装置	
1 1	めっき槽	
1 2	基板	
1 3	陽極	20
1 4	基板ホルダ	
1 5	電源	
1 6	めっき液	
1 7	給電点	
2 0	遮蔽板	
1 0 1	太陽電池	

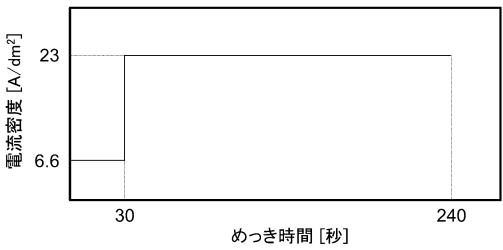
【図 1 1】



【図 1 2】



【図 1 3】



【図 1 4】

	中央部	端部
実施例1		
実施例2		
比較例1		
比較例2		
比較例3		

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2011 - 204955 (JP, A)
特開 2012 - 074442 (JP, A)
特表 2009 - 534813 (JP, A)
国際公開第 2013 / 077038 (WO, A1)
国際公開第 2013 / 031296 (WO, A1)
米国特許出願公開第 2014 / 0097091 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 31 / 02 - 31 / 078、31 / 18 - 31 / 20