

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-235082

(P2007-235082A)

(43) 公開日 平成19年9月13日(2007.9.13)

(51) Int.C1.

H01L 31/04

(2006.01)

F 1

H01L 31/04

テーマコード(参考)

H

5 F 0 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2006-163751 (P2006-163751)
 (22) 出願日 平成18年6月13日 (2006. 6. 13)
 (31) 優先権主張番号 特願2006-26340 (P2006-26340)
 (32) 優先日 平成18年2月2日 (2006. 2. 2)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100077481
 弁理士 谷 義一
 (74) 代理人 100088915
 弁理士 阿部 和夫
 (72) 発明者 今野 卓哉
 栃木県宇都宮市清原工業団地19番地2
 デュポン株式会社 中央技術研究所内
 最終頁に続く

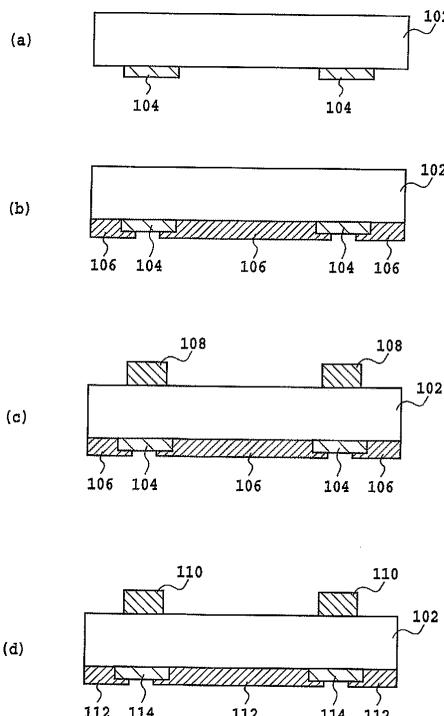
(54) 【発明の名称】太陽電池電極用ペースト

(57) 【要約】

【課題】太陽電池の発電効率の向上に寄与する導電ペー
 ストを提供する。

【解決手段】銀粒子、ガラスフリット、樹脂バインダー
 、およびシンナーを含む、太陽電池受光面電極用ペース
 トにおいて、銀粒子として、比表面積が $0.20 \sim 0.60 \text{ m}^2 / \text{g}$ である銀粒子を用いる。銀粒子は、好まし
 くはペースト中に含まれる銀粒子の総量に対して80質
 量%以上含まれる。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

比表面積が $0.20 \sim 0.60 \text{ m}^2 / \text{g}$ である銀粒子、
ガラスフリット、
樹脂バインダー、および
シンナー、
を含む、太陽電池受光面電極用ペースト。

【請求項 2】

前記銀粒子は、ペースト中に含まれる銀粒子の総量に対して 80 質量 % 以上含まれる、
請求項 1 に記載の太陽電池受光面電極用ペースト。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、太陽電池電極用ペーストに関する。より詳しくは、太陽電池における電極の
製造に用いられる太陽電池受光面用電極ペーストに関する。

【背景技術】

【0002】

太陽電池用電極を作製する際には、反射防止膜が形成された側に、電極が形成される。
電極の製造方法としては、銀粒子などの導電性金属、ガラスフリット、樹脂バインダー、
シンナー、および必要に応じて添加剤を含むペーストを、反射防止層上に塗布して焼成す
る手法が一般的である。

【0003】

太陽電池における発電特性を高めるためには、電極の特性が重要である。例えば、電極
の抵抗値を低めることによって、発電効率が高まる。この目的を達成するために、種々の
手法が提案されている。

【0004】

太陽電池の電極における導電性金属としては、銀粒子が一般的に知られている。ただし
、用いる銀粒子の比表面積と発電特性との関係については深く検討されていない。銀粒子
の比表面積については、特許文献 1 の段落「0009」には、「BET 法で測定した粒子
の比表面積 (m^2 / g) をもとに、粒子が球状であるとして求めた粒子径」として定義さ
れる「BET 径」が開示されている。該文献によれば、用いる銀粒子の BET 径は 0.1
 $0 \mu\text{m}$ より大きく、 $0.50 \mu\text{m}$ 以下である。実施例および比較例としては、BET 径が
 $0.02 \sim 0.50 \mu\text{m}$ の銀粉が開示されている。

【0005】

ここで、

$$\text{銀の密度} = 10.5 \text{ g} / \text{cm}^3 = 10.5 \times 10^6 \text{ g} / \text{m}^3$$

$$\text{半径} = R (\mu\text{m}) = R \times 10^{-6} \text{ m}$$

$$\text{比表面積} = S (\text{m}^2 / \text{g})$$

とすると、以下の式が成立する。

$$\text{銀粒子 1 つの重さ} = 4 (R \times 10^{-6})^2 / S = (4 (R \times 10^{-6})^3 / 3) \times 10.5 \times 10^6$$

40

これを S について解くと、

$$S = 3 / (10.5 \times R)$$

【0006】

BET 径は直径を意味するため、半径 R はその半分となる。これを考慮して、BET 径
 $0.02 \sim 0.50 \mu\text{m}$ の銀粉の比表面積を求めるとき、以下のように、 $1.1 \sim 28.6$
 m^2 / g となる。

【0007】

$$\text{BET 径 } 0.02 \mu\text{m} = \text{半径 } 0.01 \mu\text{m} = \text{比表面積 } 28.6 \text{ m}^2 / \text{g}$$

$$\text{BET 径 } 0.10 \mu\text{m} = \text{半径 } 0.05 \mu\text{m} = \text{比表面積 } 5.7 \text{ m}^2 / \text{g}$$

$$\text{BET 径 } 0.50 \mu\text{m} = \text{半径 } 0.25 \mu\text{m} = \text{比表面積 } 1.1 \text{ m}^2 / \text{g}$$

50

【特許文献 1】特開 2003-257243 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

太陽電池の発電効率の向上に寄与する導電ペーストを提供する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の一実施態様は、比表面積が $0.20 \sim 0.60 \text{ m}^2 / \text{g}$ である銀粒子、ガラスフリット、樹脂バインダー、およびシンナーを含む、太陽電池受光面電極用ペーストである。銀粒子は、好ましくはペースト中に含まれる銀粒子の総量に対して 80 質量 % 以上含まれる。

10

【発明の効果】

【0010】

本発明の太陽電池電極用ペーストを用いて作製された電極を有する太陽電池は、優れた発電効率を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

導電性金属としてペースト中に含まれる銀として、比表面積の小さな銀粒子を用いることによって、得られる太陽電池の発電特性が向上することが明らかになった。本発明は、かような知見に基づく。

20

【0012】

本発明は、比表面積が $0.20 \sim 0.60 \text{ m}^2 / \text{g}$ である銀粒子、ガラスフリット、樹脂バインダー、およびシンナーを含む、太陽電池受光面電極用ペーストに関する。本発明の導電性ペーストは、太陽電池セルの受光面電極（表側電極）の形成に用いられる。

【0013】

以下に本発明の導電性ペーストの各成分について説明する。

【0014】

1. 導電性金属

本発明のペーストにおいては、導電性金属として銀 (Ag) 粒子が用いられる。本発明の銀粒子は一般に用いられている銀粒子よりも小さい比表面積を有する。具体的には、銀粒子の比表面積は、 $0.20 \sim 0.60 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、好ましくは $0.25 \sim 0.50 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。発電特性は比表面積が小さいほど向上する傾向があるが、比表面積が小さすぎると接着強度が低下するおそれがある。比表面積が小さい銀粒子を用いることによって、得られる太陽電池の発電特性が向上する。

30

【0015】

比表面積は、BET 一点法 (JIS-Z-8830) によって求めることができる。市販の装置を用いてもよく、例えば、Quantachrome 社製 NOVA 3000 を用いて測定されうる。本願においては、測定装置によって比表面積に有意差が生じる場合には、Quantachrome 社製 NOVA 3000 で測定された値を採用する。

【0016】

銀粒子の含有量は、特に限定されない。本発明で規定する比表面積を有する銀粒子を 1 種または 2 種以上を用いることができる。場合によっては、他の銀粒子を用いても良い。本発明で規定する比表面積から外れる銀粒子を用いる場合には、その使用量は、銀粒子の総量に対して 20 wt % 以下であることが好ましい。逆にいえば、本発明で規定する比表面積を満たす銀粒子の含有量は、ペースト中に含まれる銀粒子の総量に対して 80 質量 % 以上である。好ましくは 90 質量 % 以上、より好ましくは 95 質量 % 以上、さらに好ましくは 100 質量 % である。本願で規定する比表面積を有する銀粒子の含有量が多いほど、得られる発電特性が向上する傾向がある。

40

【0017】

本発明で規定する比表面積を満たす銀粒子は、アトマイズ法、湿式還元法などによって

50

製造することができる。各製法において条件を制御することによって、比表面積を制御することが可能である。一般的には、粒径が大きくなるように条件設定することによって、比表面積を減少させることができる。

【0018】

従来、太陽電池の受光面電極に用いられる銀粒子は、微細で比表面積が大きいものが好ましいと思われていた。理由は微細で比表面積が大きな銀粒子ほど、反射を防止するためのウェハ表面の凹凸に入り込みやすく、好ましいと考えられていたことによる。ところが、本発明者らによれば、逆に、比表面積が小さな銀粒子を用いることによって、得られる太陽電池の発電特性が向上することが明らかになった。具体的には、 E_{ff} ：変換効率（%）、 R_s ：直列抵抗（ $\Omega \cdot cm^2$ ）、 FF ：フィルファクター（%）、 V_{oc} ：開放電圧（mV）、 J_{sc} ：短絡電流（mA・cm²）、 R_{sh} ：シャント抵抗（ $\Omega \cdot cm^2$ ）などの特性が向上する。本発明は、このような知見に基づくものである。10

【0019】

銀粒子の粒径と比表面積とは一定の関連性があり、銀粒子の粒径が大きいと、比表面積が小さくなる傾向がある。このため、本発明のような比表面積が小さい銀粒子を得たい場合には、粒径が大きくなりがちである。また、銀粒子の粒径は、一般的な導電性ペーストとして使用される場合、技術的な効果の見地からは、特に限定されないが、粒径は銀の焼結特性に影響を与える（例えば、粒径の大きな銀粒子は粒径の小さな銀粒子よりもゆっくりした速度で焼結される。）。更に、銀粒子は導電性ペーストを塗布するための方法（例えばスクリーン印刷）に適した粒径を有することも必要である。20

【0020】

これらの要件を考慮すると、銀粒子の平均粒径は、好ましくは0.1～14μm、より好ましくは2.0～8.0μmである。このような粒径を有する銀粒子を用いることで、導電性ペーストの塗布に適するペーストを形成できる。また、焼結特性に優れる銀粒子となりやすい。平均粒径は、例えば、株式会社堀場製作所社製、LA-920による測定値で、平均粒径（50%点）として算出される。20

【0021】

銀は通常高純度（99.9%）であることが好ましい。しかし、電極パターンの電気的な要求により、純度の低い物質も使用することができる。

【0022】

ペーストにおける銀粒子の含有量は、特に限定されないが、ペーストの重量に基づいて好ましくは70～90重量%である。30

【0023】

2. ガラスフリット

本発明の導電性ペーストは、無機バインダーとしてのガラスフリットを含むことが好ましい。本発明で使用可能なガラスバインダーは、導電性ペーストが600～800で焼成され、適切に焼結および湿潤され、更に適切にシリコン基体へ接着が行われるように、450～550の軟化点を有するガラスフリットである。軟化点が450よりも低いと焼結が進んで、本発明の効果を十分に得ることができないことがある。一方、軟化点が550よりも高いと、焼成時に十分な溶融流動が起こらないため、十分な接着強度が発現せず、かつ銀の液相焼結を促すこともできない場合がある。40

【0024】

ここで、「軟化点」とは、ASTM C338-57の纖維伸び法（fiber elongation method）により得られる軟化点である。

【0025】

ガラスフリットの化学組成は本発明では重要ではないので、電子材料用の導電性ペーストに用いられるガラスフリットであれば使用することができる。例えば、鉛ボロシリケートガラスなどを好適に使用できる。鉛シリケートガラスおよび鉛ボロシリケートガラスは、軟化点の範囲およびガラス溶着性の両方の見地から、本発明において優れた材料である。加えて、ジンクボロシリケート等の無鉛ガラスも使用することができる。50

【0026】

ガラスフリットの含有量は、本発明の目的を達成できる量であれば特に限定されないが、導電性ペーストの重量に基づいて、好ましくは0.5～10.0重量%、より好ましくは1.0～3.0重量%である。

【0027】

ガラスフリットの量が0.5重量%よりも少ないと、接着強度が不十分となる場合がある。ガラスフリットの量が10.0重量%を超えると、ガラス浮きなどにより、後の工程であるはんだ付けに支障をきたす場合がある。

【0028】

3.樹脂バインダー

本発明の導電性ペーストは、樹脂バインダーを含む。本明細書において「樹脂バインダー」は、ポリマーとシンナーの混合物を含む概念である。従って、樹脂バインダー中には、有機液体（シンナーとも称される）が含まれていてもよい。本発明では、有機液体が含まれている樹脂バインダーが好ましく、粘度が高い場合に、必要に応じて別途、有機液体を粘度調整剤として追加することができる。

【0029】

本発明では、任意の樹脂バインダーを使用することができる。本発明では、樹脂（ポリメタクリレートなど）またはエチルセルロースの、パイン油溶液またはエチレングリコールモノブチルエーテルモノアセテート溶液、エチルセルロースのテルピネオール溶液などを挙げることができる。本発明では、エチルセルロースのテルピネオール溶液（エチルセルロース含量=5重量%～50重量%）を使用することが好ましい。なお、本発明では、ポリマーを含まない溶媒、例えば水または有機液体を粘度調節剤として使用することができる。使用しうる有機液体には、例えば、アルコール；アルコールのエステル（例えばアセテートまたはプロピオネート）；テルペン（例えばパイン油、テルピネオールなど）を挙げることができる。

【0030】

樹脂バインダーの含有量は、好ましくは、導電性ペーストの重量に基づいて5～50重量%である。

【0031】

4.添加剤

本発明の導電性ペーストには、濃化剤（シックナー）および／または安定化剤および／またはその他の一般的な添加剤を加えてよいし、または加えなくてもよい。添加剤を加える場合、増粘剤（濃化剤）、安定化剤などを添加することができる。あるいは、その他の一般的な添加剤として、分散剤、粘度調整剤などを添加することもできる。添加剤の量は、最終的に求められる導電性ペーストの特性に依存して決定される。添加剤の量は当業者によって適宜決定することができる。なお、添加剤は複数種類を添加してもよい。

【0032】

本発明の導電性ペーストは、以下に説明するように、所定範囲の粘度を有することが好ましい。導電性ペーストに適切な粘度を付与するために、必要に応じて増粘剤（濃化剤）を添加することができる。増粘剤の例としては、例えば、上述したものを持げることができる。増粘剤などの添加量は最終的な導電性ペーストの粘度に依存して変化するが、当業者により適宜決定することができる。

【0033】

本発明の導電性ペーストは、上述の各成分を三本ロール練り機で混合することにより都合よく製造される。本発明の導電性ペーストは、好ましくはスクリーン印刷で太陽電池の受光面側の所望の部位に塗布されるが、このような印刷で塗布される場合、所定の範囲の粘度を有することが好ましい。本発明の導電性ペーストの粘度は、ブルックフィールドH B T粘度計で#14スピンドルを用い、ユーティリティカップを使用して、10 rpmおよび25で測定した場合に、50～300 PaSであることが好ましい。

【0034】

10

20

30

40

50

上述したように、本発明の導電性を有するペーストは、太陽電池の受光面側における銀を主成分とする電極を形成するために用いられる。すなわち、本発明のペーストは、太陽電池セルの受光面側に印刷して乾燥される。別途、太陽電池セルの裏面側にも、アルミや銀などからなる裏面電極が形成される。これらの電極は、同時に焼成されることが好ましい。

【0035】

続いて、本発明のペーストを用いた太陽電池について説明する。本発明のペーストを用いた太陽電池は、比表面積が $0.20 \sim 0.60 \text{ m}^2/\text{g}$ である銀粒子、ガラスフリット、樹脂バインダー、およびシンナー、を含む、太陽電池受光面電極用ペーストから形成された受光面電極を有する。好ましくは、銀粒子は、電極中に含まれる銀粒子の総量に対して80質量%以上含まれる。銀粒子やガラスフリットの説明に関しては、上述の通りであるため、以下においては、説明を省略する。

【0036】

本発明の導電性ペーストを使用して太陽電池セルを作成する例を、図1を参照して説明する。

【0037】

まず、Si基板102を準備する。この基板の裏面側に、半田接続用の導電性ペースト104をスクリーン印刷により塗布し、乾燥する(図1(a))。この導電性ペーストは、従来のもの、例えば、銀粒子、ガラス粒子、および樹脂バインダーを含む銀導電性ペーストを用いることができる。次に、太陽電池用裏面電極用アルミペースト(太陽電池用であれば特に限定されないが、例えばPV333、PV322(本件特許出願人)106などをスクリーン印刷などにより塗布し、乾燥する(図1(b))。各ペーストの乾燥温度は、180以下であることが好ましい。また、裏面の各電極の膜厚は、乾燥後膜厚で、アルミペーストが $20 \sim 40 \mu\text{m}$ 、銀導電性ペーストが $15 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが好ましい。また、アルミペーストと銀導電性ペーストの重なり部分は、約 $0.5 \text{ mm} \sim 2.5 \text{ mm}$ であることが好ましい。

【0038】

次に、Si基板の受光側表面(表面)上に、本発明による導電性ペースト108をスクリーン印刷などにより塗布し、乾燥する(図1(c))。得られた基板を、赤外線焼成炉で例えば約600～約900の温度で、約2～15分アルミペーストと銀導電性ペーストを同時焼成し、目的の太陽電池セルを得ることができる(図1(d))。

【0039】

本発明の導電性ペーストを用いて得られる太陽電池セルは、図1(d)に示されるように、基板(例えばSi基板)102の受光面(表面)側に本発明の導電性ペーストから形成された電極110を有し、裏面側にA1を主成分とするA1電極(第1電極)112およびAgを主成分とする銀電極(第2電極)114を有する。

【実施例】

【0040】

1. 導電性ペーストの調製

(実施例1)

比表面積が $0.25 \text{ m}^2/\text{g}$ である銀粒子、Si・B・Pb・O系ガラスフリット、および焼結補助材料を含む混合物を準備した。この混合物に、有機ビヒクルとして、エチルセルロースを20wt%含むテルピネオール溶液を加えた。さらに、粘度を調整するために、シンナーとしてテルピネオールを加えた。各成分の含有量は、表1に示すとおりである。すなわち、銀粒子が83.4wt%、ガラスフリットが1.6wt%、有機ビヒクルが10.0wt%、焼結補助材料が3.5質量%、および粘度調整のためにシンナーとして加えられたテルピネオールが0.9wt%である。

【0041】

この混合物を万能混合機で予備混合した後、三本ロール混練機で混練し、太陽電池電極用ペーストを得た。使用した材料の粒径、含有量、特徴などは表1に示した。

10

20

20

30

30

40

50

【0042】

(実施例2～4、比較例1～3)

使用する銀粒子の種類および使用量を表1に示す量に変更した以外は、実施例1と同様にして、太陽電池電極用ペーストを得た。

【0043】

【表1】

表 1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
銀粒子A	比表面積 (m ² /g)	0.25	0.30	0.51	0.59	0.62	0.84	0.84
	重量%	83.4	83.4	71.0	71.0	71.0	83.4	71.0
	重量% vs Ag total	100.0	100.0	85.1	85.1	85.1	100.0	85.1
銀粒子B	比表面積 (m ² /g)	—	—	1.9	1.9	1.9	—	1.9
	重量%	—	—	12.4	12.4	12.4	—	12.4
	重量% vs Ag total	—	—	14.9	14.9	14.9	—	14.9
ガラス フリット	重量%	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
有機 ビヒクル	重量%	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
添加剤	重量%	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
シンナー	重量%	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9

【0044】

3. 太陽電池セルの作製

得られた4種類のペーストを用いて、太陽電池セルを作製した。まず、Si基板を準備した。このSi基板の裏面側に、半田接続用の導電性ペースト(銀ペースト)をスクリーン印刷により塗布し、乾燥した。次いで、乾燥した銀ペーストと一部重なるように裏面電極用アルミペースト(PV333(イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー製)をスクリーン印刷により塗布し、乾燥した。各ペーストの乾燥温度は、120とした。また、裏面の各電極の膜厚は、乾燥後膜厚で、アルミペーストが35μm、銀ペーストが20μmとなるように塗布した。

【0045】

さらに本発明のペーストを、受光側表面(表面)上にスクリーン印刷により塗布し、乾燥した。印刷機はプライス社製、マスクは8インチ×10インチフレームのステンレスワイヤー250メッシュのものを使用した。パターンは100ミクロン幅のフィンガーラインと2mm幅のバスバーで構成される1.5インチ角の評価用パターンであり、膜厚は焼成後で13μmとした。

【0046】

次に、得られた基板を、赤外線焼成炉でピーク温度約730で、IN-OUT約5分の条件で、塗布されたペーストを同時焼成し、目的の太陽電池セルを得た。

【0047】

本発明の導電性ペーストを用いて得られる太陽電池セルは、図1に示されるように、基板(例えばSi基板)102の受光面(表面)側にAg電極110を有し、裏面側にAlを主成分とするAl電極(第1電極)112およびAgを主成分とする銀電極(第2電極)

10

20

30

40

50

) 114 を有する。

【0048】

4. セルの評価

得られた太陽電池セル基板の電気特性 (I - V 特性) の評価をセルテスターによりおこなった。セルテスターは N P C 社製の機器 (N C T - M - 150 A A) を使用した。

【0049】

E_{ff} : 変換効率 (%) および R_s : 直列抵抗 ($\Omega \cdot cm^2$) を測定した。 E_{ff} は高いほうが太陽電池としての発電性能に優れる。 R_s は低いほうが太陽電池としての発電性能に優れる。結果を表 2 に示す。表 2 に示す各電気特性の数値は、5 枚の太陽電池セル基板サンプルの測定値の平均であり、比較例 1 の各数値を 1 とした場合の相対値である。

10

【0050】

【表 2】

表 2

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
E_{ff}	1.123	1.221	1.034	1.048	1	0.641	0.464
R_s	0.552	0.432	0.817	0.799	1	2.492	5.611

【0051】

上記示したように、比表面積の小さな銀粒子を用いることによって、得られる太陽電池の特性が向上する。

20

【産業上の利用可能性】

【0052】

本発明は、太陽電池に適用可能である。

【図面の簡単な説明】

【0053】

【図 1】(a) ~ (d) は、本発明の導電性ペーストを使用して太陽電池セルを製造する際の製造工程を説明するための図である。

30

【符号の説明】

【0054】

102 Si 基板

102 裏面 A g 電極用導電性ペースト組成物

106 裏面 A l 電極用ペースト組成物

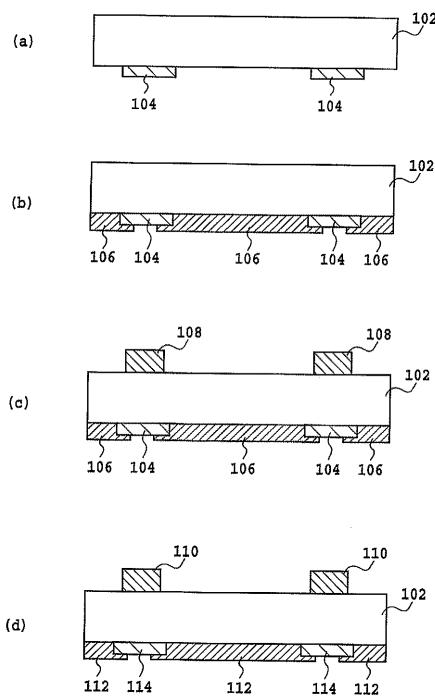
108 受光面側電極用導電性ペースト組成物

110 受光面側 A g 電極

112 裏面 A l 電極

114 裏面 A g 電極

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 北垣 高志
栃木県宇都宮市清原工業団地19番地2 デュポン株式会社 中央技術研究所内

(72)発明者 小城 宏樹
栃木県宇都宮市清原工業団地19番地2 デュポン株式会社 中央技術研究所内

F ターム(参考) 5F051 AA02 FA06 FA10