

(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  
2013年5月23日(23.05.2013)



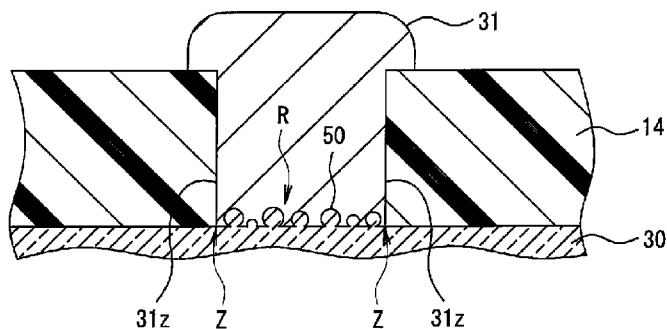
(10) 国際公開番号  
WO 2013/073045 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01L 31/04 (2006.01)
  - (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/076623
  - (22) 国際出願日: 2011年11月18日(18.11.2011)
  - (25) 国際出願の言語: 日本語
  - (26) 国際公開の言語: 日本語
  - (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三洋電機株式会社(SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 Osaka (JP).
  - (72) 発明者: および
  - (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): ▲徳 ▼岡望(TOKUOKA, Nozomu) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内 Osaka (JP).
  - (74) 代理人: 特許業務法人Y K I 国際特許事務所(YKI Patent Attorneys); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目3 4 番 1 2 号 Tokyo (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), 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))

(54) Title: SOLAR CELL AND PRODUCTION METHOD FOR SOLAR CELL

(54) 発明の名称: 太陽電池及び太陽電池の製造方法

[図3]



(57) Abstract: A solar cell (10), comprising: a photoelectric conversion unit (11); a transparent conductive layer (30) comprising a transparent, conductive oxide (TCO), and formed upon the main surface of the photoelectric conversion unit (11); and a finger section (31) and a busbar section (32) that are formed upon the transparent conductive layer (30). The transparent conductive layer (30) has particles (50) in a surface region (R) where the finger section (31) and the busbar section (32) are formed. The particle diameter of the particles (50) is, for example, 10-200 nm.

(57) 要約: 太陽電池10は、光電変換部11と、光電変換部11の主面上に形成され、透明導電性酸化物(TCO)から構成された透明導電層30と、透明導電層30上に形成されたフィンガー部31及びバスバー部32とを備える。そして、透明導電層30は、フィンガー部31及びバスバー部32が形成される表面領域Rに粒子50を有する。粒子50の粒径は、例えば、10nm以上200nm以下である。

WO 2013/073045 A1

## 明 細 書

**発明の名称**：太陽電池及び太陽電池の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、太陽電池及び太陽電池の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 太陽電池は、光電変換部の主面上に形成された透明導電層と、透明導電層上に形成された集電極とを備える（特許文献1参照）。特許文献1には、透明導電層の集電極と接する部分を低抵抗領域とした太陽電池が開示されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開2000-58888号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] ところで、集電極が透明導電層上から剥離する恐れがあるため、集電極と透明導電層との密着力の向上が求められている。

#### 課題を解決するための手段

[0005] 本発明に係る太陽電池は、光電変換部と、光電変換部の主面上に形成され、透明導電性酸化物から構成された透明導電層と、透明導電層上に形成された集電極とを備え、透明導電層は、集電極が形成される表面領域に粒子を有する。

[0006] 本発明に係る太陽電池の製造方法は、光電変換部の主面上に、透明導電性酸化物から構成される透明導電層を形成する第1の工程と、透明導電層上に集電極を形成する第2の工程とを備え、第1の工程と第2の工程との間で、集電極を形成する透明導電層の表面領域における透明導電性酸化物を還元して粒子を形成する。

## 発明の効果

[0007] 本発明に係る太陽電池及びその製造方法によれば、透明導電膜と集電極との密着力を向上させることができる。

## 図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明に係る第1の実施形態である太陽電池を受光面側から見た平面図である。

[図2]図1のA-A線断面の一部を模式的に示す図である。

[図3]図2のB部拡大図である。

[図4]本発明に係る第1の実施形態である太陽電池において、集電極が形成される透明導電層の表面領域を模式的に示す平面図である。

[図5]本発明に係る第1の実施形態である太陽電池の製造工程の一例を模式的に示す図である。

[図6]本発明に係る第2の実施形態である太陽電池において、集電極が形成される透明導電層の表面領域を模式的に示す平面図である。

[図7]本発明に係る第2の実施形態である太陽電池の製造工程の一例を模式的に示す図である。

[図8]本発明に係る実施形態である太陽電池において、光電変換部の変形例を模式的に示す断面図である。

[図9]本発明に係る実施形態である太陽電池において、光電変換部の他の変形例を模式的に示す断面図である。

## 発明を実施するための形態

[0009] 図面を参照して、本発明に係る実施形態を詳細に説明する。

本発明は、以下の実施形態に限定されない。また、実施形態において参照する図面は、模式的に記載されたものであり、図面に描画された構成要素の寸法比率などは、現物と異なる場合がある。具体的な寸法比率等は、以下の説明を参酌して判断されるべきである。

[0010] 本明細書では、「第1のオブジェクト（例えば、光電変換部の主面）上に、第2のオブジェクト（例えば、透明導電層）が形成される（設けられる・

存在する)」との記載は、特に限定を付さない限り、第1及び第2のオブジェクトが直接接触して形成される場合のみを意図しない。すなわち、この記載は、第1及び第2のオブジェクトの間に、その他のオブジェクトが存在する場合を含むものである。

[0011] 図1及び図2を参照し、第1の実施形態である太陽電池10の構成について詳説する。

図1は、太陽電池10を受光面側から見た平面図である。図2は、図1のA-A線断面の一部を示す図であって、フィンガー部31に直交する方向に沿って太陽電池10を厚み方向に切断した断面を示す。

[0012] 太陽電池10は、太陽光を受光することでキャリアを生成する光電変換部11と、光電変換部11の受光面上に形成された受光面電極12と、光電変換部11の裏面上に形成された裏面電極13とを備える。太陽電池10では、光電変換部11で生成されたキャリアが受光面電極12及び裏面電極13により収集される。

[0013] ここで、「受光面」とは、太陽電池10の外部から太陽光が主に入射する主面を意味する。例えば、太陽電池10に入射する太陽光のうち50%超過～100%が受光面側から入射する。また、「裏面」とは、受光面と反対側の主面を意味する。なお、太陽電池10の厚み方向に沿った面であって、主面に垂直な面が側面である。

[0014] 光電変換部11は、例えば、半導体の基板20と、基板20の受光面側に形成された非晶質半導体層21と、基板20の裏面側に形成された非晶質半導体層22とを有する。非晶質半導体層21、22は、それぞれ基板20の受光面及び裏面の全域（実質的に全域とみなせる状態、例えば、受光面の95%が覆われた状態を含む。以下同様。）を覆う。

[0015] 基板20の具体例としては、n型単結晶シリコン基板が挙げられる。非晶質半導体層21は、例えば、i型非晶質シリコン層と、p型非晶質シリコン層とが順に形成された層構造である。非晶質半導体層22は、例えば、i型非晶質シリコン層と、n型非晶質シリコン層とが順に形成された層構造であ

る。なお、光電変換部 11 は、n 型単結晶シリコン基板の受光面上に i 型非晶質シリコン層と、n 型非晶質シリコン層とが順に形成され、n 型単結晶シリコン基板の裏面上に、i 型非晶質シリコン層と、p 型非晶質シリコン層とが順に形成された構造でもよい。

[0016] 基板 20 の受光面及び裏面は、テクスチャ構造（図示せず）を有することが好適である。テクスチャ構造とは、表面反射を抑制し、光電変換部 11 の光吸収量を増大させる表面凹凸構造である。テクスチャ構造の凹凸高さは、 $1\ \mu\text{m}\sim 15\ \mu\text{m}$  程度である。非晶質半導体層 21、22、及び後述の透明導電層 30、40 の厚みは、数 nm $\sim$ 数百 nm 程度であるから、透明導電層 30、40 上にもテクスチャ構造の凹凸が現れる。

[0017] 受光面電極 12 は、光電変換部 11 の受光面上に形成された透明導電層 30 を含む。透明導電層 30 は、例えば、酸化インジウム ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) や酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ ) 等の金属酸化物に、錫 (Sn) やアンチモン (Sb) 等をドーピングした透明導電性酸化物（以下、「TCO」とする）から構成される。透明導電層 30（透明導電層 40 も同様）は、非晶質半導体層 21 上の全域に覆ってもよいが、図 1 に示す形態では、非晶質半導体層 21 上において、その端縁部を除く全域を覆っている。透明導電層 30 の厚みは、 $30\ \text{nm}\sim 500\ \text{nm}$  程度が好適であり、 $50\ \text{nm}\sim 200\ \text{nm}$  程度が特に好適である。

[0018] さらに、受光面電極 12 は、透明導電層 30 を介してキャリアを集める集電極として、透明導電層 30 上に形成された複数（例えば、50 本）のフィンガー部 31 を含む。本実施形態では、さらに、フィンガー部 31 と交差する方向に延びて透明導電層 30 上に形成された複数（例えば、2 本）のバスバー部 32 を含む。フィンガー部 31 は、透明導電層 30 上の広範囲に形成される細線状の電極である。バスバー部 32 は、フィンガー部 31 からキャリアを収集する電極であって、例えば、太陽電池 10 をモジュール化する際に配線材が接続される電極である。

[0019] 本実施形態において、フィンガー部 31 及びバスバー部 32 は、電解めっき法により形成されるめっき電極である。以下、フィンガー部 31 及びバス

バー部32を総称して「集電極」又は「めっき電極」という場合がある。めっき電極は、透明導電層30上のコーティング層14が形成されていない部分に形成されている。めっき電極は、例えば、ニッケル(Ni)や銅(Cu)、銀(Ag)等の金属から構成されるが、ニッケルめっき層と、銅めっき層との積層構造が好適である。

[0020] また、透明導電層30上には、絶縁性のコーティング層14が形成されている。コーティング層14は、めっき電極が形成された領域を除く受光面上の全域に形成されることが好適であり、本実施形態では、非晶質半導体層21の端縁部上にも形成されている。コーティング層14の厚みは、例えば、 $20\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ であり、めっき電極の厚みよりもやや薄い。コーティング層14を構成する材料は、生産性や絶縁性、モジュール充填材との密着性等の観点から、エポキシ樹脂等を含む光硬化性樹脂であることが好ましい。

[0021] 裏面電極13は、非晶質半導体層22上に形成される透明導電層40と、透明導電層40上の全域に形成される金属層41と、金属層41上に形成される複数のバスバー部42(後述の図5参照)とを含んで構成されることが好適である。金属層41は、光の反射率が高く、且つ高い導電性を有する銀(Ag)等の金属材料からなる薄膜である。金属層41の厚みは、例えば、 $0.1\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ 程度である。なお、裏面電極13は、金属層41をフィンガー部に変更して、当該フィンガー部とバスバー部42とを電解めっきにより形成してもよい。

[0022] 以下、図3及び図4を参照し、透明導電層30の構成について、さらに詳説する。図3は、透明導電層30の表面近傍の断面を拡大して示す図(図2のB部拡大図)であり、図4は、透明導電層30の表面領域Rを示す平面図である。

[0023] 透明導電層30は、集電極が形成される表面領域Rに複数の粒子50を有する(図3参照)。粒子50は、集電極とTCOとの接合部分に選択的に存在する。例えば、表面領域Rにおいて、集電極とTCOとが接合しない部分がある場合、その部分には粒子50が存在しなくてもよい。一方、表面領域

R以外の領域、すなわち太陽光を受光する領域には、粒子50を有さないことが好適である。粒子50は、透明導電層30の表面から突出している。粒子50は、ドーム状、半球状、球状、又は紡錘状など、曲面を有する形状を呈しており、特に半球状又は球状のものが多く存在する。詳しくは後述するが、粒子50は、透明導電層30を構成するTCOを還元することにより形成できる。つまり、本実施形態では、粒子50が透明導電層30の一部から構成されており、粒状突起とも言える。

[0024] 本実施形態では、粒子50の組成はTCOの還元物である。例えば、TCOが酸化インジウム ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) を主成分とする金属酸化物である場合、粒子50の組成は、表面領域R以外の領域を構成する  $\text{In}_2\text{O}_3$  と比較してInリッチな酸化インジウム、或いはInである。

[0025] 粒子50の粒径Dは、10nm以上200nm以下であることが好ましく、少なくとも粒子50の平均粒径が、10nm以上200nm以下であることが好ましい。なお、粒径Dは、走査型電子顕微鏡 (SEM) 又は透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて測定される。粒子50が紡錘状等の非真球状である場合は、長径が粒径Dである。粒子50の長径は、2次元顕微鏡画像において規定される粒子50の外接長方形の長辺として定義される (外接長方形の短辺を粒子50の短径と定義する)。平均粒径は、粒径Dの平均値であって、いわゆる個数平均径に該当する。平均粒径は、表面領域Rにおける  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  の範囲内に存在する全粒子50の粒径Dの平均値である。

[0026] 粒子50は、表面領域Rの全体に亘って一様に存在している (図4参照)。図4に示す例では、表面領域Rにおいて、粒子50の個数が極端に多い部分や少ない部分がなく、粒子50がまんべんなくランダムに存在している。より詳しくは、粒子50の密度Kが、表面領域Rの全体に亘って同等 (実質的に同等とみなせる状態、例えば、表面領域Rの2次元顕微鏡画像を同じ面積を有する複数の区画に分割した場合に各区画の密度Kの差が5%以内の状態を含む。以下同様。) である。なお、密度Kとは、表面領域Rの面積  $A_r$  に対する粒子50が存在する面積  $A_p$  の割合、すなわち  $K\% = (A_p / A_r$

) × 100を意味し、SEM又はTEMを用いて測定できる。

[0027] 密度Kは、10%~100%が好ましく、20%~80%がより好ましく、25%~75%が特に好ましい。また、密度Kと数平均粒径D<sub>n</sub>との関係から、シート抵抗の大幅な上昇を抑えながら透明導電層30と集電極との密着力を十分に向上させることができる。

[0028] 透明導電層30では、粒子50が存在する部分、すなわち表面領域Rのシート抵抗が、その他の部分のシート抵抗よりも高くなっている。表面領域Rのシート抵抗は、例えば、その他の表面領域のシート抵抗と比べて、1.05倍~5倍程度高い。表面領域Rのシート抵抗は、密度Kが高くなるほど、又は数平均粒径D<sub>n</sub>が大きくなるほど、高くなる傾向にある。シート抵抗は、公知の方法（例えば、四探針法）により測定できる。

なお、集電極の直下、すなわち表面領域Rのシート抵抗は高くても構わない。それは、集電極に流れるキャリアは、透明導電層30のうち集電極の側面31zの直下領域Z（表面領域Rと上記その他の部分との境界領域ともいえる）より収集できるからである。

[0029] なお、透明導電層40の表面に粒子が設けられてもよい。金属層41は、透明導電層40上の全域に形成されているため、例えば、透明導電層40の表面全域に粒子を設けて、透明導電層40と金属層41との密着力を向上させることができる。

[0030] 次に、図5を参照しながら、上記構成を備えた太陽電池10の製造工程について詳説する。図5は、太陽電池10の製造工程の一例を示す図である。図5では、粒子50が形成された表面領域Rを網目ハッチングで示す。ここでは、コーティング層14をマスクとしてニッケルめっき工程及び銅めっき工程を含む2回の電解めっき工程により集電極を形成し、導電ペーストを用いたスクリーン印刷法によりバスバー部42を形成するものとして説明する。

[0031] 太陽電池10の製造工程では、まず、光電変換部11が公知の方法により製造される（光電変換部11の製造工程について詳しい説明は省略する）。



光電変換部 11 が準備されると、光電変換部 11 の受光面上に受光面電極 12 を、光電変換部 11 の裏面上に裏面電極 13 をそれぞれ形成する。図 5 に示す例では、光電変換部 11 の受光面上及び裏面上に、それぞれ透明導電層 30、40 を形成し、続いて、透明導電層 40 上に金属層 41 を形成する（図 5（a））。透明導電層 30、40 及び金属層 41 は、例えば、スパッタリング法を用いて形成できる。

[0032] 図 5（b）～（d）は、マスク形成工程、粒子化工程、電解めっき工程をそれぞれ示している。マスク形成工程では、透明導電層 30 上に、マスクとして光硬化性樹脂からなるコーティング層 14 を形成する。マスク形成工程では、例えば、受光面上の全域にパターニングしたコーティング層 14 を形成する。パターニングしたコーティング層 14 は、公知の方法により形成できる。例えば、受光面上に光硬化性樹脂からなる薄膜層をスピコート、スプレー等により形成した後、フォトリソプロセスによりパターニングしたコーティング層 14 を形成する。また、スクリーン印刷等の印刷法を用いて、パターニングしたコーティング層 14 を形成してもよい。

[0033] コーティング層 14 は、集電極を形成する透明導電層 30 の表面領域 R を露出させるようにパターニングされる。すなわち、コーティング層 14 には、表面領域 R に対応する開口部 33 が形成されている。また、コーティング層 14 は、粒子化工程におけるマスクとしても機能する。

[0034] マスク形成工程と電解めっき工程との間に、粒子化工程が設けられる。粒子化工程は、開口部 33 から露出した表面領域 R における TCO を還元して粒子 50 を形成する工程である。TCO を還元すると、還元初期においては TCO の酸素量が減少してシート抵抗が低くなるが、本工程では、さらに還元を進める。これにより、シート抵抗は還元前よりも高くなり、粒子 50 が表面領域 R 上に析出する。例えば、TCO が酸化インジウム ( $In_2O_3$ ) の場合、インジウム (In) の比率が高くなった粒子 50 が析出する。つまり、粒子化工程は、粒子 50 が析出するまで還元処理を行う工程である。

[0035] 還元処理の方法は、表面領域 R を選択的に還元して粒子 50 を析出させる

ことができる方法であれば特に限定されない。例えば、水素プラズマ処理による還元や電解還元が挙げられる。前者は気相還元法であり、後者は液相還元法である。電解還元を行う場合、例えば、電解質溶液に硫酸アンモニウム水溶液を用いて、コーティング層14が形成された光電変換部11を陰極、白金板を陽極とする。そして、光電変換部11と、白金板とを電解質溶液に浸漬し、両者の間に電流を印加する。光電変換部11には、例えば、開口部33から露出した表面領域R上の一部に、電源装置のマイナス極が接続される。

[0036] 粒子50の粒径Dや密度Kは、例えば、印加する電流量（電流×時間）により調整することができる。電流量が増加するほど、通常、粒径Dは大きくなり、密度Kは高くなる。

[0037] 電解めっき工程では、コーティング層14が形成された光電変換部11を陰極、ニッケル板を陽極として電解めっきを行う。光電変換部11には、例えば、開口部33から露出した表面領域R上の一部に、電源装置のマイナス極が接続される。電解めっきは、光電変換部11の裏面上に金属めっき層が堆積しないように裏面上を絶縁被覆（例えば、裏面上を覆う絶縁樹脂層を形成し、電解めっき工程後に除去する）した状態で、光電変換部11と、ニッケル板とをめっき液に浸漬し、両者の間に電流を印加することで行う。めっき液には、硫酸ニッケルや塩化ニッケルを含有する公知のニッケルめっき液を用いることができる。こうして、開口部33から露出し、多数の粒子50が形成された表面領域R上にニッケルめっき層が形成される。

[0038] 続いて、銅板を陽極とし、硫酸銅やシアン化銅を含有する公知の銅めっき液を用いて、電解めっきを行う。これにより、先に形成されたニッケルめっき層上に銅めっき層が形成されて、ニッケルめっき層と、銅めっき層とから構成されるフィンガー部31及びバスバー部32が形成される。なお、金属めっき層の厚みは、例えば、いずれも30 $\mu$ m～50 $\mu$ m程度であり、印加する電流量（電流×時間）により調整することができる。

[0039] 続いて、スクリーン印刷法により、金属層41上にバスバー部42を形成

する（図5（e））。本工程では、金属層41上に導電性ペースト（例えば、銀ペースト）を所望のパターンでスクリーン印刷した後、ペースト中に含まれる溶剤を揮発させてバスバー部42を形成する。導電性ペーストとしては、例えば、エポキシ樹脂等のバインダー樹脂、バインダー樹脂中に分散した銀やカーボン等の導電性フィラー、及びブチルカルビトールアセテート（BCA）等の溶剤を含むものである。すなわち、バスバー部42は、導電性フィラーが分散したバインダー樹脂からなる。

[0040] 導電性ペースト中の溶剤を揮発させるときには、例えば、 $200^{\circ}\text{C} \times 60$ 分の条件で熱処理が行われる。透明導電層30、40を構成するTCOは、この熱処理工程において結晶化して導電性が向上する。つまり、この熱処理工程は、溶剤除去工程であると共に、TCOを結晶化させるアニール工程である。なお、粒子化工程後、電解めっき工程前に、当該アニール工程、すなわちバスバー部42の形成工程を設けてもよい。

[0041] 以上のようにして、表面領域Rに多数の粒子50を設けることができる。つまり、表面領域Rには、粒子50による数十～数百nmオーダーの凹凸が形成され、表面領域Rの表面積が大幅に増加する。このため、透明導電層30と集電極との接触面積が大幅に増加し、両者の密着力を向上させることができる。一方、粒子50は、コーティング層14の存在により表面領域Rのみに選択的に設けられるため、粒子50に起因して受光ロスが発生することを防止できる。

[0042] また、太陽電池10は、電解めっき法により集電極を形成するため、他の方法（例えば、スパッタリング法やスクリーン印刷法）と比較してより安価に製造できる。めっき電極は、通常、他の方法により形成された電極と比較して透明導電層との密着性に劣るが、太陽電池10によれば、めっき電極と透明導電層30との密着力を向上させて、めっき電極の剥離を十分に抑制できる。

[0043] さらに、太陽電池10では、表面領域Rの全体に亘って均等な密度Kで粒子50が存在しているため、めっき電極と透明導電層30との密着力を飛躍

的に向上させることができる。この形態は、上記のように、アモルファス状態のTCOを還元処理して粒子50を析出させた後、TCOを結晶化させることにより形成できる。

[0044] 図6及び図7を参照し、第2の実施形態である太陽電池10xについて詳説する。

図6は、透明導電層30xの表面領域Rxを示す平面図であり、図7は、太陽電池10xの製造工程の一例を示す図である。図7では、粒子50xが形成された表面領域Rxを網目ハッチングで示す。

[0045] 太陽電池10xは、透明導電層30xを除いて太陽電池10と同じ構成を有する。ここでは、太陽電池10との相違点（透明導電層30x）について詳説するものとし、太陽電池10と同じ構成要素には同じ符号を付して重複する説明を省略する。また、太陽電池10xの製造工程は、工程の順序が太陽電池10の場合と異なるが、個々の工程における処理方法については太陽電池10の場合と同様である。

[0046] 透明導電層30xでは、表面領域Rxのうち、透明導電層30xを構成するTCOの結晶粒界51が形成される部分において、その他の部分よりも高密度で粒子50xが存在する（図6参照）。結晶粒界51は、例えば、透明導電層30xの全体に亘って網目状に形成される。図6に示す例では、大部分の粒子50xが結晶粒界51に沿って線状に並んで存在し、少数の粒子50xが結晶粒界51から離れた表面領域に存在している。また、結晶粒界51に沿って存在する粒子50xは、結晶粒界51から離れて存在する粒子50xよりも大きな粒径Dxを有する傾向にある。

[0047] 上記構成を備えた太陽電池10xは、TCOをアニール処理した後、結晶化したTCOを還元処理して粒子50xを析出させることにより製造できる（図7参照）。TCOは、第1の実施形態と同様に、バスバー部42の形成工程における熱処理工程により結晶化する（図7（b））。そして、本実施形態では、結晶化したTCO上にコーティング層14を形成してマスクとし、表面領域Rxを粒子50xが析出するまで選択的に還元処理する（図7（

c) (d) )。結晶化したTCOを還元処理すると、結晶粒界51において選択的に粒子50xが析出する。換言すると、結晶粒界51以外の領域ではTCOが還元され難くなっている。こうして、結晶粒界51に粒子50xが集まった透明導電層30xが得られる。

[0048] 太陽電池10xによれば、粒子50xにより表面領域Rxの表面積が増加して、透明導電層30xと集電極との密着力を向上させることができる。

[0049] 上記実施形態は、本発明の目的を損なわない範囲で適宜設計変更できる。例えば、粒子50, 50xをTCOの還元処理により析出させるものとして説明したが、透明導電層上に粒子を添加してもよい。この場合、粒子として、銀やニッケル等の導電性のナノ粒子を用いることが好適である。例えば、ナノ粒子が分散した分散液を透明導電層上に塗工して、透明導電層上にナノ粒子が付着した構造を得ることができる。

[0050] また、上記実施形態では、フィンガー部31及びバスバー部32が電解めっき法により形成されるめっき電極として説明したが、スパッタリング法やスクリーン印刷法により形成される電極であってもよい。

[0051] また、光電変換部11は、上述した構造以外にも適宜、変更可能である。

例えば、光電変換部60として、図8に示されるように、n型単結晶シリコン基板61の表面側にi型非晶質シリコン層62及びn型非晶質シリコン膜63が形成され、n型単結晶シリコン基板61の裏面側に、i型非晶質シリコン層64とp型非晶質シリコン層65とで構成されたp型領域と、i型非晶質シリコン層66とn型非晶質シリコン層67とで構成されたn型領域とから構成されたものでもよい。また、p型領域とn型領域との間には、この場合、n型単結晶シリコン基板61の裏面側のみに電極が設けられる。電極は、p型領域上に形成されたp側集電極68と、n型領域上に形成されたn側集電極69とを含む。そして、p型領域とp側集電極68との間、n型領域とn側集電極69との間には、それぞれ粒子(図示せず)を有する透明導電層70が形成されている。

また、別の光電変換部80として、図9に示されるように、p型多結晶シ

リコン基板 8 1 と、 p 型多結晶シリコン基板 8 1 の表面側に形成された n 型拡散層 8 2 と、 p 型多結晶シリコン基板 8 1 の裏面上に形成されたアルミニウム金属膜 8 3 とから構成されたものでもよい。

### 符号の説明

[0052] 1 0, 1 0 x 太陽電池、 1 1 光電変換部、 1 2 受光面電極、 1 3 裏面電極、 1 4 コーティング層、 2 0 基板、 2 1, 2 2 非晶質半導体層、 3 0, 3 0 x, 4 0 透明導電層、 3 1 フィンガー部、 3 1 z 側面、 3 2, 4 2 バスバー部、 3 3 開口部、 4 1 金属層、 5 0, 5 0 x 粒子、 5 1 結晶粒界、 R, R x 表面領域、 Z 直下領域。

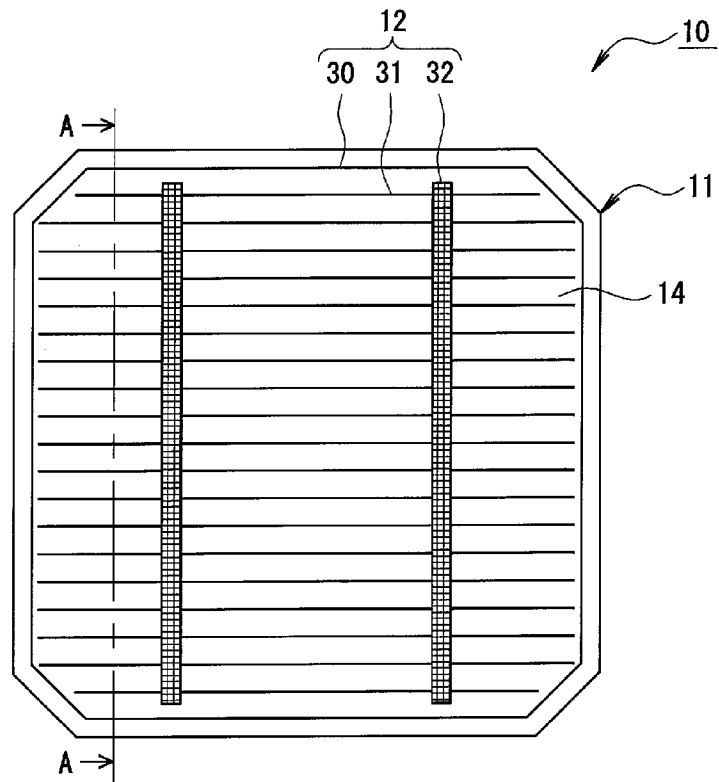
## 請求の範囲

- [請求項1] 光電変換部と、  
前記光電変換部の主面上に形成され、透明導電性酸化物から構成された透明導電層と、  
前記透明導電層上に形成された集電極と、  
を備え、  
前記透明導電層は、前記集電極が形成される表面領域に粒子を有する太陽電池。
- [請求項2] 前記粒子の組成は、前記透明導電性酸化物の還元物である請求項1記載の太陽電池。
- [請求項3] 前記粒子は、前記集電極と前記透明導電性酸化物との接合部分に選択的に存在する請求項1又は2記載の太陽電池。
- [請求項4] 前記粒子の粒径は、10nm以上200nm以下である請求項1～3のいずれか1項に記載の太陽電池。
- [請求項5] 前記粒子は、前記表面領域の全体に亘って一様に存在する請求項1～4のいずれか1項に記載の太陽電池。
- [請求項6] 前記粒子は、前記表面領域のうち、前記透明導電性酸化物の結晶粒界が形成される部分において、その他の部分よりも高密度で存在する請求項1～5のいずれか1項に記載の太陽電池。
- [請求項7] 光電変換部の主面上に、透明導電性酸化物から構成される透明導電層を形成する第1の工程と、  
前記透明導電層上に集電極を形成する第2の工程と、  
を備え、  
前記第1の工程と前記第2の工程との間で、前記集電極を形成する前記透明導電層の表面領域における前記透明導電性酸化物を還元して粒子を形成する太陽電池の製造方法。
- [請求項8] 前記粒子の形成後に、前記透明導電性酸化物を結晶化させるアニール工程を備えた請求項7記載の太陽電池の製造方法。

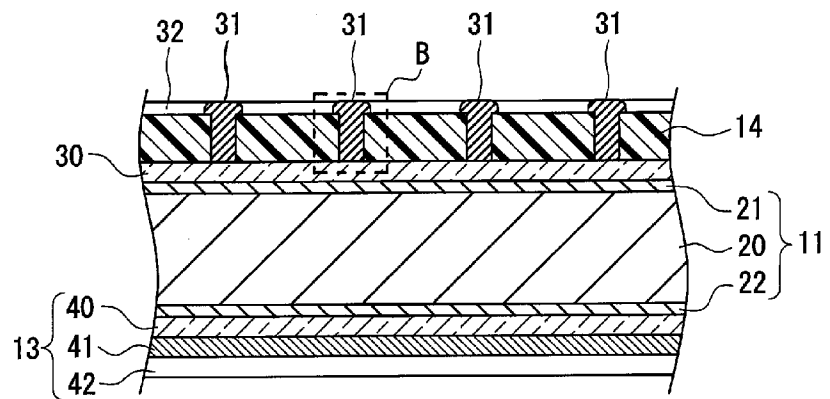
[請求項9] 前記透明導電性酸化物を結晶化させるアニール工程を備え、  
前記粒子を形成する工程では、結晶化された前記透明導電性酸化物  
を還元して前記粒子を形成する請求項7記載の太陽電池の製造方法。



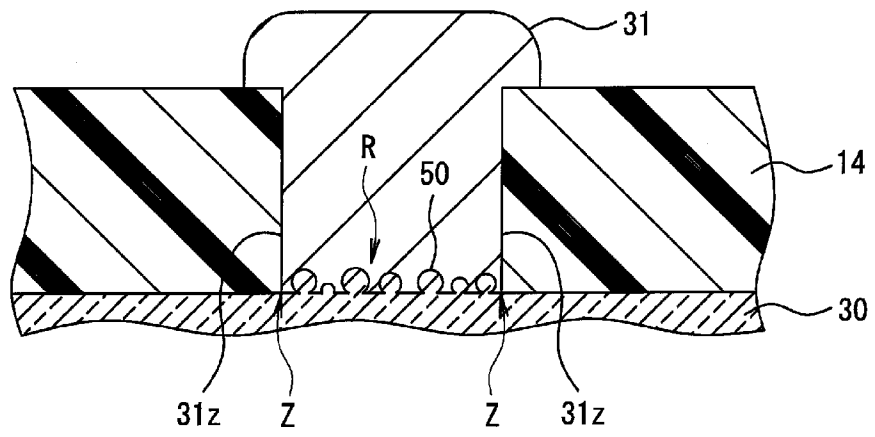
[図1]



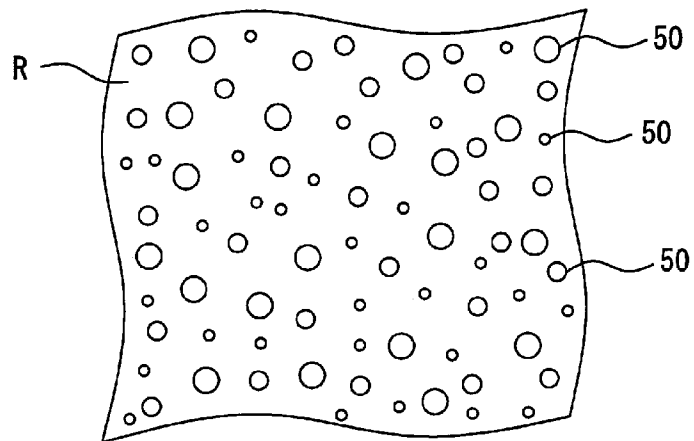
[図2]



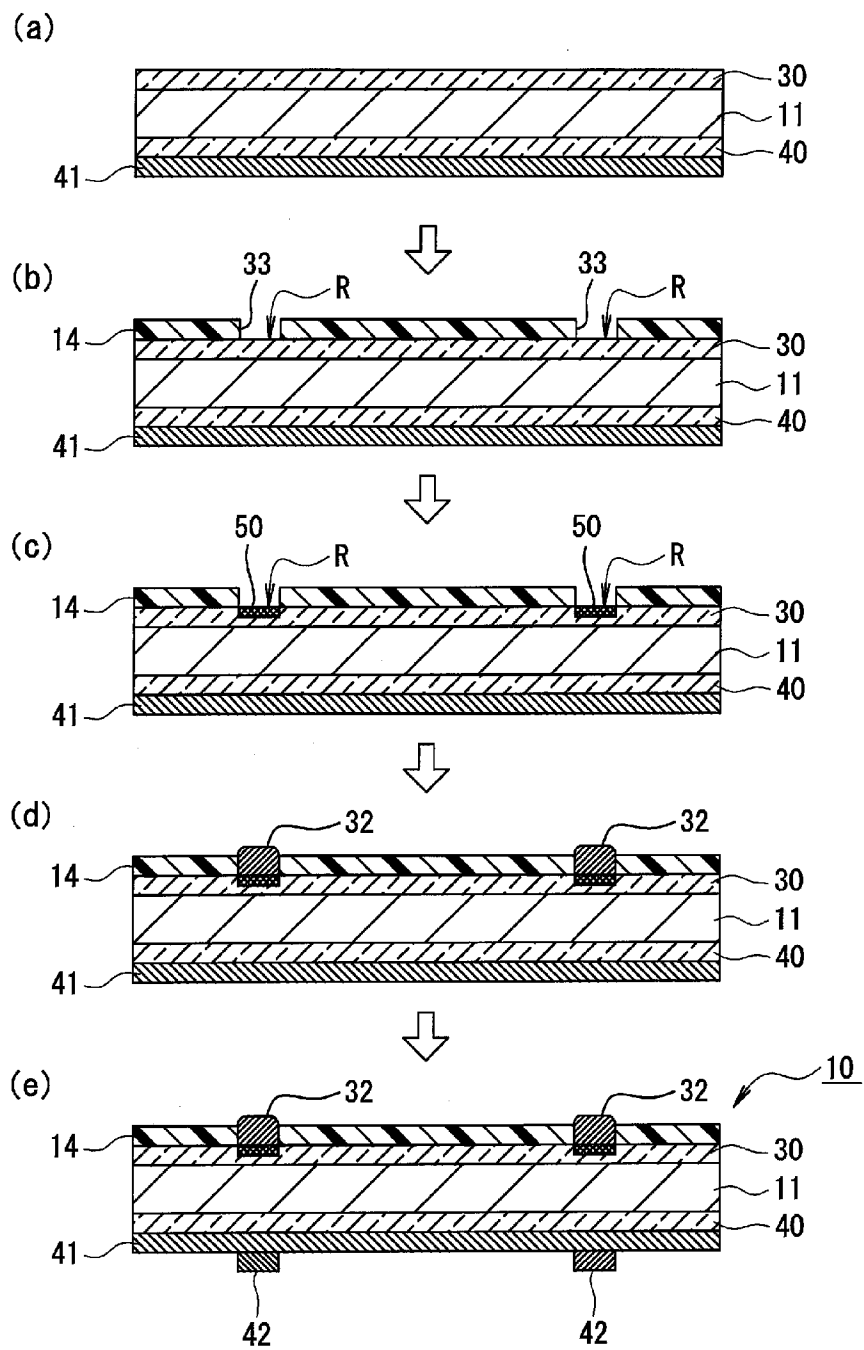
[図3]



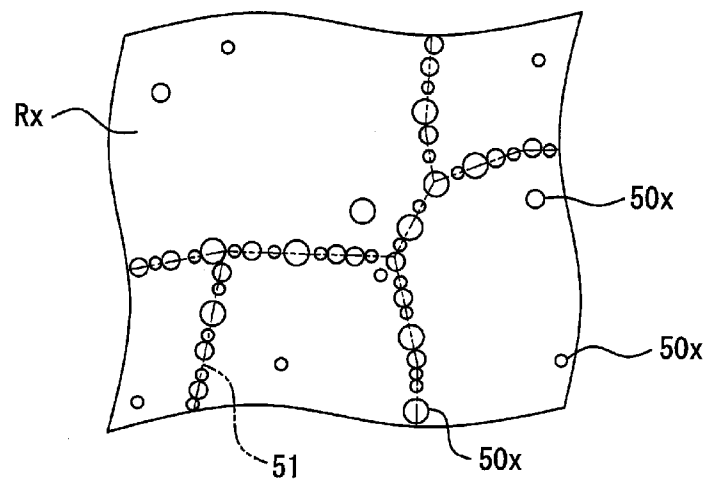
[図4]



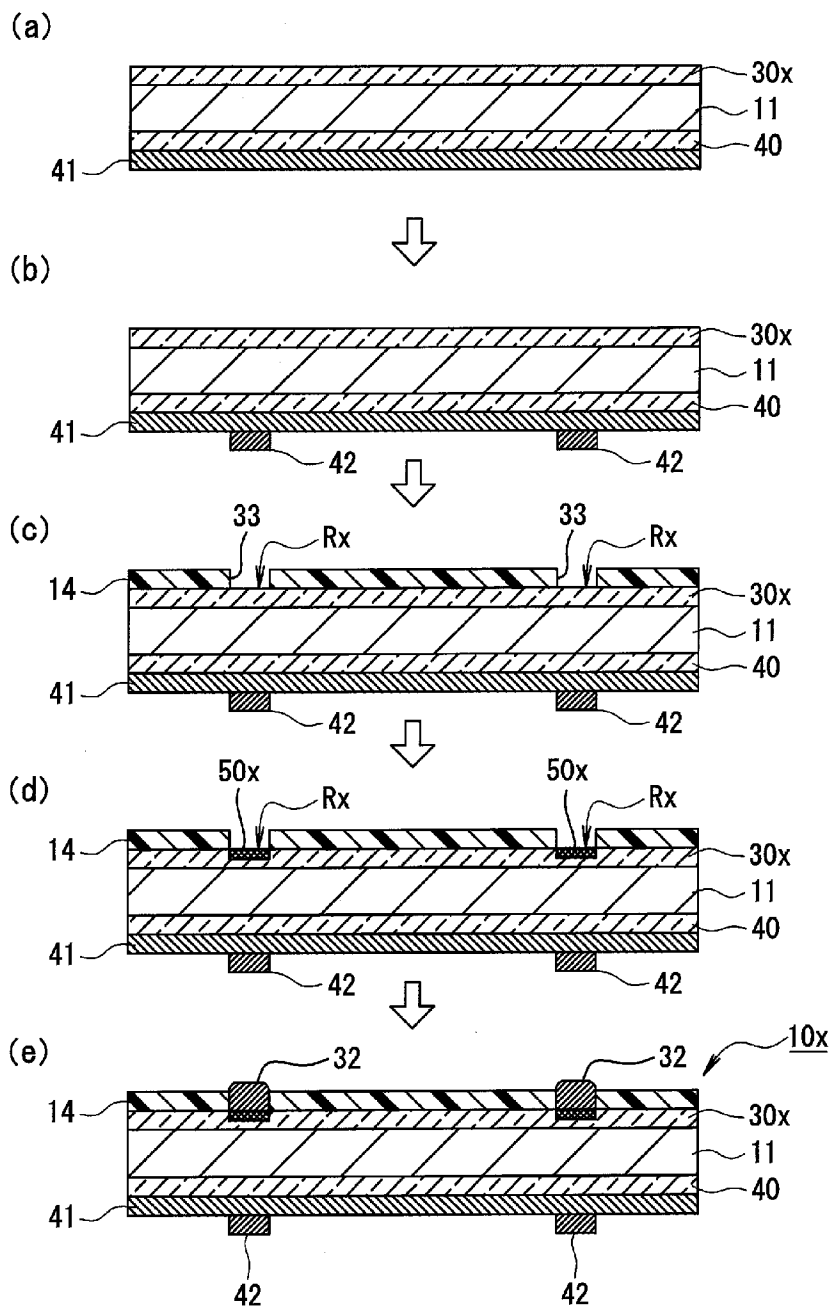
[図5]



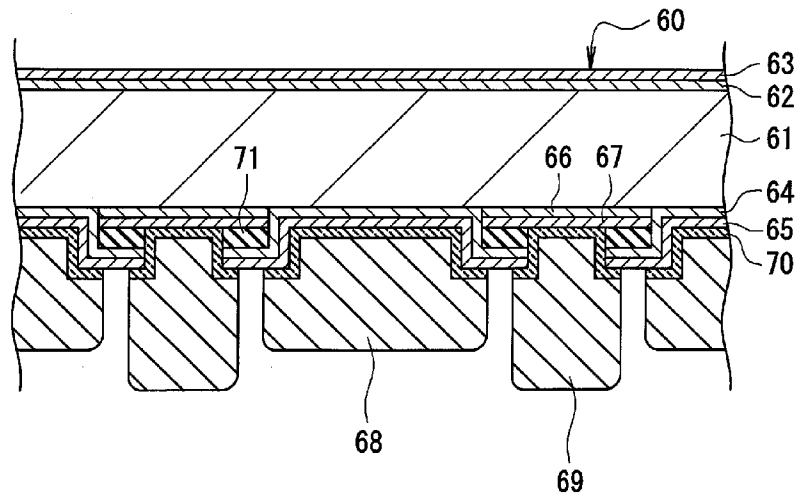
[図6]



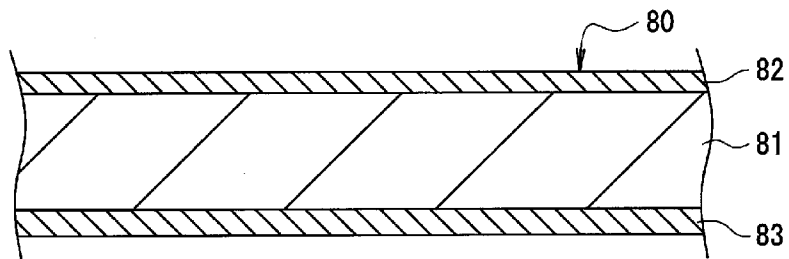
[図7]



[図8]



[図9]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2011/076623

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

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)

H01L31/04-31/078

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 2006-286822 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 19 October 2006 (19.10.2006), entire text; all drawings (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  
23 January, 2012 (23.01.12)

Date of mailing of the international search report  
31 January, 2012 (31.01.12)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. 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 (IPC))

Int.Cl. H01L31/04 - 31/078

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	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012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 2006-286822 A (三洋電機株式会社) 2006. 10. 19, 全文、全図 (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

23. 01. 2012

国際調査報告の発送日

31. 01. 2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 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)

岡田 吉美

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

2K

9315