

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4726354号  
(P4726354)

(45) 発行日 平成23年7月20日(2011.7.20)

(24) 登録日 平成23年4月22日(2011.4.22)

(51) Int.Cl. F I  
**HO 1 L 31/04 (2006.01)** HO 1 L 31/04 H

請求項の数 6 (全 8 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2001-251166 (P2001-251166)                  (22) 出願日 平成13年8月22日 (2001.8.22)                  (65) 公開番号 特開2003-69056 (P2003-69056A)                  (43) 公開日 平成15年3月7日 (2003.3.7)                  審査請求日 平成20年6月17日 (2008.6.17)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 399054321                  東洋アルミニウム株式会社                  大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号</p> <p>(74) 代理人 110001195                  特許業務法人深見特許事務所</p> <p>(72) 発明者 和辻 隆                  滋賀県八日市市清水2丁目12番12号</p> <p>(72) 発明者 頼 高潮                  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</p> <p>審査官 加藤 昌伸</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ペースト組成物およびそれを用いた太陽電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

p型シリコン半導体基板の上に電極を形成するためのペースト組成物であって、アルミニウム粉末と、有機質ビヒクルと、ガラスフリットと、無機ホウ素化合物および有機ホウ素化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種とを含む、ペースト組成物。

【請求項2】

無機ホウ素化合物および有機ホウ素化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種を、ホウ素換算で0.01質量%以上5.0質量%以下含む、請求項1に記載のペースト組成物。

【請求項3】

アルミニウム粉末を60質量%以上75質量%以下、ガラスフリットを0.3質量%以上5.0質量%以下、有機質ビヒクルを20質量%以上30質量%以下、無機ホウ素化合物および有機ホウ素化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種を、ホウ素換算で0.01質量%以上5.0質量%以下含む、請求項1に記載のペースト組成物。

【請求項4】

前記無機ホウ素化合物は、炭化物、酸化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、弗化物、窒化物およびホウ酸から選ばれた少なくとも1種である、請求項1から請求項3までのいずれか1項に記載のペースト組成物。

【請求項5】

前記有機ホウ素化合物は、トリメトキシボロン、トリエトキシボロン、トリプロポキシ

ボロンおよびトリプトキシボロンからなる群から選ばれた少なくとも1種である、請求項1から請求項3までのいずれか1項に記載のペースト組成物。

【請求項6】

請求項1から請求項5までのいずれか1項に記載のペースト組成物をp型シリコン半導体基板の上に塗布した後、焼成することにより形成した電極を備えた、太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、一般的にはペースト組成物およびそれを用いた太陽電池に関し、特定的には、結晶系シリコン太陽電池を構成するp型シリコン半導体基板の上に電極を形成する際に用いられるペースト組成物、およびそれを用いた太陽電池に関するものである。

10

【0002】

【従来の技術】

p型シリコン半導体基板の上に電極が形成された電子部品として、太陽電池が知られている。図1に示すように、太陽電池は、厚みが300～400 $\mu\text{m}$ 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0.3～0.5 $\mu\text{m}$ のn型不純物層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。

【0003】

また、p型シリコン半導体基板1の裏面側には、裏面電極層5が形成されている。裏面電極層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、裏面電極層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拡散層としてp<sup>+</sup>層7が形成される。このp<sup>+</sup>層7の存在により、生成キャリアの収集効率が向上するBSF（Back Surface Field）効果が得られる。実際の裏面電極は、焼成後の裏面電極層5、Al-Si合金層6およびp<sup>+</sup>層7の三層をそのままを使用する場合と、電気抵抗を低減させるために、焼成後の裏面電極層5、または焼成後の裏面電極層5とAl-Si合金層6を化学的方法等によって除去した後、銀や銅からなる電極層を形成して使用する場合がある。いずれの場合においても、p<sup>+</sup>層7がBSF効果を発揮する。

20

30

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

近年、太陽電池の出力を向上させることが強く要求されている。太陽電池の出力の向上を図るための一つの対策として、BSF効果の向上や電極の電気抵抗の低減が望まれている。この目的のために、上記のp<sup>+</sup>層を形成するために用いられるペースト組成物について種々検討されている。

【0005】

たとえば、特開2000-90734号公報には、アルミニウム粉末、ガラスフリット、有機質ビヒクルに加えて、さらにアルミニウム含有有機化合物を含有する導電性ペーストが開示されている。また、特開平8-148447号公報には、ペースト全体に対する配合比率が60～90wt%の範囲内にある固形分と、10～40wt%の範囲内にある有機質ビヒクルからなり、かつ、固形分は、固形分全体に対する配合比率が85～98.5wt%の範囲内にある銀粉末と、0.5～10wt%の範囲内にあるアルミニウム粉末と、1～10wt%の範囲内にあるガラスフリットを含んだものであることを特徴とした導電性ペーストが開示されている。しかしながら、これらの公報で開示されたペーストを用いても、太陽電池の出力のさらなる向上という要求を充分満足するほど、BSF効果の向上や電極の電気抵抗の低減を達成できていないのが現状である。

40

【0006】

そこで、この発明の目的は、BSF効果をさらに向上させることが可能なペースト組成物

50

と、その組成物を用いて形成された電極を備えた太陽電池を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、特定の組成を有するペースト組成物を使用することにより、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。

【0008】

この発明に従ったペースト組成物は、p型シリコン半導体基板の上に電極を形成するためのペースト組成物であって、アルミニウム粉末と、有機質ビヒクルと、ガラスフリットと、無機ホウ素化合物および有機ホウ素化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種とを含む。

10

【0009】

好ましくは、この発明のペースト組成物は、無機ホウ素化合物および有機ホウ素化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種を、ホウ素換算で0.01質量%以上5.0質量%以下含む。

【0010】

さらに好ましくは、この発明のペースト組成物は、アルミニウム粉末を60質量%以上75質量%以下、ガラスフリットを0.3質量%以上5.0質量%以下、有機質ビヒクルを20質量%以上30質量%以下、無機ホウ素化合物および有機ホウ素化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種を、ホウ素換算で0.01質量%以上5.0質量%以下含む。

20

【0011】

この発明のペースト組成物において、無機ホウ素化合物は、炭化物、酸化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、弗化物、窒化物およびホウ酸から選ばれた少なくとも1種であるのが好ましい。

【0012】

また、この発明のペースト組成物において、有機ホウ素化合物は、トリメトキシボロン、トリエトキシボロン、トリプロボキシボロンおよびトリプトキシボロンからなる群から選ばれた少なくとも1種であるのが好ましい。

【0013】

この発明に従った太陽電池は、上述の特徴を有するペースト組成物をp型シリコン半導体基板の上に塗布した後、焼成することにより形成した電極を備える。

30

【0014】

【発明の実施の形態】

この発明のペースト組成物は、アルミニウム粉末、ガラスフリット、有機質ビヒクルに加えて、さらに、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含有することを特徴としている。従来の組成にホウ素含有物を加えることにより、BSF効果をさらに向上させることが可能な電極形成材料としてのペースト組成物が得られる。

【0015】

上記のホウ素含有物を含有させることにより、BSF効果が向上する理由は明らかではないが、次のように推測される。ホウ素原子の存在によって、ペーストの焼成時にアルミニウム原子がp型シリコン半導体基板の表面から内部に拡散しやすくなるので、BSF効果が向上する。あるいは、ペーストの焼成時にホウ素原子そのものがp型シリコン半導体基板の内部に拡散することによって、BSF効果が向上する。

40

【0016】

本発明のペースト組成物に含められる無機ホウ素化合物としては、炭化物、酸化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、弗化物、窒化物またはホウ酸が挙げられるが、これらの化合物に限定されるものではない。また、本発明のペースト組成物に含められる有機ホウ素化合物としては、トリメトキシボロン、トリエトキシボロン、トリプロボキシボロンまたはトリ

50

プトキシボロンが挙げられるが、これらの化合物に限定されるものではない。

【0017】

本発明のペースト組成物に含められる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種のホウ素含有物の含有量は、ホウ素換算で0.01質量%以上5.0質量%以下であることが好ましい。ホウ素含有物の含有量が0.01質量%未満では、BSF効果を高めるほどの十分な添加効果を得ることができない。ホウ素含有物の含有量が5.0質量%を超えると、スクリーン印刷等におけるペーストの塗布性が低下する。

【0018】

また、本発明のペースト組成物に含められるアルミニウム粉末の含有量は、60質量%以上75質量%以下であることが好ましい。アルミニウム粉末の含有量が60質量%未満では、焼成後の裏面電極の電気抵抗が高くなり、太陽電池の特性低下を招くおそれがある。アルミニウム粉末の含有量が75質量%を超えると、スクリーン印刷等におけるペーストの塗布性が低下する。

【0019】

さらに、本発明のペースト組成物に含められるガラスフリットの含有量は、0.3質量%以上5.0質量%以下であることが好ましい。ガラスフリットは、焼成後の裏面電極とp型シリコン半導体基板との密着性を向上させるために添加されているものである。ガラスフリットの含有量が0.3質量%未満では、焼成後の裏面電極の接着強度が低下する。ガラスフリットの含有量が5.0質量%を超えれば、ガラスの偏析が生じるおそれがある。

【0020】

本発明のペースト組成物に含まれるガラスフリットとしては、 $\text{SiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ 系の他に、 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZnO}$ 系、 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-PbO}$ 系等のホウ素を含んだものも挙げられる。しかし、本発明のペースト組成物では、ガラスフリット中のホウ素の有無にかかわらず、上記のホウ素含有物を含有させることによって、BSF効果を確実に向上させることができる。

【0021】

本発明のペースト組成物に含められる有機質ビヒクルとしては、エチルセルロース、アクリル樹脂、アルキッド樹脂等を溶剤に溶解したものが使用される。有機質ビヒクルの含有量は20質量%以上30質量%以下であることが好ましい。有機質ビヒクルの含有量が20質量%未満では、ペーストの印刷性が低下する。有機質ビヒクルの含有量が30質量%を超えれば、焼成後の裏面電極の密度が低下し、電極の電気抵抗が増大する。

【0022】

【実施例】

以下、本発明の一つの実施例について説明する。

【0023】

まず、アルミニウム粉末を60~75質量%、ガラスフリットを0.3~5.0質量%、有機質ビヒクルを20~30質量%の範囲内で含有するとともに、ホウ素粉末、無機ホウ素化合物または有機ホウ素化合物のホウ素(B)含有物を表1に示す割合(ホウ素(B)換算添加量)で含有する各種のペースト組成物を作製した。

【0024】

具体的には、エチルセルロースをグリコールエーテル系有機溶剤に溶解した有機質ビヒクルに、アルミニウム粉末と $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-PbO}$ 系のガラスフリットを加え、さらに表1に示す各種のホウ素含有物を加えて、周知の混合機にて混合し、ペースト組成物を得た。

【0025】

ここで、アルミニウム粉末は、p型シリコン半導体基板との反応性の確保、塗布性、および塗布膜の均一性の点から、平均粒径2~20 $\mu\text{m}$ の球形、または球形に近い形状を有する粒子からなる粉末を用いるのが好ましい。上記のペースト組成物の作製で用いたアルミニウム(Al)粉末の平均粒径を表1に示す。

10

20

30

40

50

## 【0026】

表1に示すホウ素(B)含有物として、ホウ素(B)粉末は試薬の250メッシュ通過品、ホウ酸は試薬の250メッシュ通過品、酸化ホウ素は試薬の250メッシュ通過品、炭化ホウ素は共立マテリアル株式会社製のB4C-J5、トリエトキシボロンは試薬を用いた。

## 【0027】

上記の各種のペースト組成物を厚みが300 $\mu$ m、大きさが2インチ(50.8mm)×2インチ(50.8mm)のp型シリコン半導体基板に180メッシュのスクリーン印刷版を用いて塗布・印刷し、乾燥させた。

## 【0028】

塗布量は、焼成後の電極の厚みが40~60 $\mu$ mになるように設定した。スクリーン印刷の評価は、シリコン(Si)基板に100%印刷できれば、スクリーン印刷版にペースト組成物が残留し、シリコン基板への印刷面積が100%未満から95%の範囲であれば、95%未満であればxとした。この評価は表1のスクリーン印刷性で示している。

## 【0029】

ペーストが印刷されたp型シリコン半導体基板を乾燥した後、赤外線焼成炉にて、空気雰囲気中で400 /分の加熱速度で加熱し、710~720 の温度で30秒間保持する条件で焼成した。焼成後、冷却することにより、図1に示すようにp型シリコン半導体基板1に裏面電極層5を形成した構造を得た。

## 【0030】

その後、裏面電極層5を形成したp型シリコン半導体基板を塩酸水溶液に浸漬することによって、裏面電極層5とAl-Si合金層6を溶解除去した後、p<sup>+</sup>層7が形成されたp型シリコン半導体基板の表面抵抗を、4探針式表面抵抗測定器にて測定した。p<sup>+</sup>層7の表面抵抗とBSF効果との間には相関関係があり、その表面抵抗が小さいほど、BSF効果が高いとされている。シリコン(Si)基板のp<sup>+</sup>層の表面抵抗を表1に示す。

## 【0031】

## 【表1】

10

20

試料No.	Al 粉末平均 粒径	B 含有物	B 換算 添加量	スクリーン 印刷性	Si 基板 p <sup>+</sup> 層 表面抵抗
従来例	4.5 μm	無添加	0%	○	13.9 Ω・□
従来例	3.2 μm	無添加	0%	○	12.2 Ω・□
従来例	8.2 μm	無添加	0%	○	12.7 Ω・□
1	4.5 μm	酸化ホウ素	0.008%	○	12.0 Ω・□
2	4.5 μm	酸化ホウ素	0.01%	○	9.8 Ω・□
3	4.5 μm	酸化ホウ素	0.10%	○	9.5 Ω・□
4	4.5 μm	酸化ホウ素	0.40%	○	7.4 Ω・□
5	4.5 μm	酸化ホウ素	0.80%	○	5.5 Ω・□
6	4.5 μm	酸化ホウ素	2.00%	○	7.7 Ω・□
7	3.2 μm	酸化ホウ素	0.10%	○	9.8 Ω・□
8	3.2 μm	酸化ホウ素	0.40%	○	6.4 Ω・□
9	3.2 μm	酸化ホウ素	0.80%	○	5.9 Ω・□
10	8.2 μm	酸化ホウ素	0.10%	○	9.7 Ω・□
11	8.2 μm	酸化ホウ素	0.40%	○	8.2 Ω・□
12	8.2 μm	酸化ホウ素	0.80%	○	6.5 Ω・□
参考例	4.5 μm	B 粉末	0.50%	○	5.7 Ω・□
参考例	4.5 μm	B 粉末	2.00%	○	6.7 Ω・□
15	4.5 μm	ホウ酸	0.20%	○	7.2 Ω・□
16	4.5 μm	炭化ホウ素	1.00%	○	6.5 Ω・□
17	4.5 μm	炭化ホウ素	4.90%	△	9.8 Ω・□
18	4.5 μm	炭化ホウ素	5.50%	×	11.2 Ω・□
19	4.5 μm	トリエトキシボロン	0.80%	○	6.1 Ω・□

10

20

30

## 【0032】

表1に示す結果から、アルミニウム粉末の平均粒径に関係なく、無添加の従来例においては焼成後のp<sup>+</sup>層の表面抵抗が12.0 Ω以上であったのに対して、ホウ素含有物を0.01質量%以上添加した場合にはp<sup>+</sup>層の表面抵抗を10.0 Ω以下まで低減させることができる。また、ホウ素含有物は、ホウ酸、酸化ホウ素またはトリエトキシボロンのいずれの形態で添加しても上記の効果を達成できることがわかる。

## 【0033】

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。

40

## 【0034】

## 【発明の効果】

以上のように、この発明によれば、ホウ素含有物を含む本発明のペースト組成物を塗布したp型シリコン半導体基板を焼成することにより、p<sup>+</sup>層の表面抵抗を低減させることができるので、BSF効果をより一層高めることができ、結果として太陽電池の出力を向上させることができる。

## 【図面の簡単な説明】

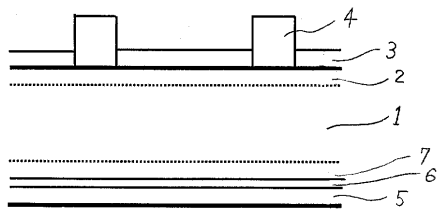
50

【図1】 この発明が適用される太陽電池の断面構造を模式的に示す図である。

【符号の説明】

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 : 裏面電極層、6 : Al-Si合金層、7 : p<sup>+</sup>層。

【図1】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第00/054341(WO, A1)  
特開昭59-168669(JP, A)  
特開2000-090734(JP, A)  
特開平07-073731(JP, A)  
特開平11-097726(JP, A)  
特開2001-093326(JP, A)  
特開2001-257371(JP, A)  
特表2001-504996(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01L 31/04