明　細　書

発明の名称 ： 太陽電池及び太陽電池モジュール

技術分野

[0001] 本発明は、安価で高効率な太陽電池及び太陽電池モジュールに関する。

背景技術

[0002] 単結晶や多結晶シリコン基板を用いた一般的な量産型太陽電池の概観を図１に示す。単結晶シリコンにＢやＧａ等のドーパントを添加したｐ型シリコン基板１０１の受光面側には、シリコン基板１０１にｎ型の導電型を付与するＰやＳｂ等のドーパントを熱処理により高濃度拡散したエミッタ層１０２が形成され、前記エミッタ層１０２に接し、光生成された電荷を基板１０１から外部に取り出す、数百～数十μｍ幅の取出し電極１０４を多数有し、また、取出し電極１０４で集められた電荷を集約し太陽電池セルを連結するための電極として数ｍｍ幅の集電極１０５を数本有する。これら電極の形成方法としては、コストの面からＡｇ等の金属微粒子を有機バインダーに混ぜた金属ペーストを、スクリーン版等を用いて印刷し、数百～８５０℃程度で熱処理を行って基板と接着する方法が広く用いられている。また受光面の反対面には、受光面側電極とは逆極性となる裏面電極１０７が、ＡｌやＡｇ等の金属微粒子を有機バインダーに混ぜた金属ペーストを用い、スクリーン印刷と７００～８５０℃程度での焼成により形成される。また、シリコン基板１０１と裏面電極１０７の間には、裏面側で発生した電荷をより効率良く外部へ取り出すために、基板と同じｐ型の導電型を付与するＡｌやＢ又はＧａ等のドーパントが高濃度に含まれる電界層１０６が形成されている。また、光が太陽電池に入射する領域には、光閉じ込めのためのパッシベーション膜１０３が形成されている。パッシベーション膜は化学気相堆積（ＣＶＤ）等で形成される窒化シリコン膜等が広く用いられる。

[0003] また、パッシベーション膜の更に重要な機能として、シリコン表面の終端化がある。結晶内部のシリコン原子は隣接する原子同士で共有結合し安定な

状態にある。しかし、原子配列の末端である表面では結合すべき隣接原子が不在となることで、未結合手又はダングリングボンドといわれる不安定なエネルギー準位が出現する。ダングリングボンドは電気的に活性であるためシリコン内部で光生成された電荷を捕らえて消滅させてしまい、太陽電池の特性が損なわれる。そこで太陽電池では何らかの表面終端化処理又は電界を形成して光生成キャリアがダングリングボンドに捕獲されないようにする処理が施してある。ＣＶＤで形成される窒化シリコン膜が広く用いられているのは、光学的特性がシリコン太陽電池に適していることに加え、膜自体が正の固定電荷をもち、更にダングリングボンドの終端効果のある水素を多く含んでおり、高いパッシベーション効果を有するからである。

[0004] 一方で、エミッタ層においては、電荷が高密度で存在するためにオージェ再結合とよばれる電子と正孔の直接再結合が顕著になり、太陽電池の特性を低下させてしまう。また、フリーキャリア吸収とよばれる、自由電荷による光吸収現象も顕著になり、光生成される電荷量が減少してしまう。従って、エミッタ層のドーパント濃度はなるべく低くするか、あるいはエミッタ層の深さを浅くするのが望ましい。しかし、一方でドーパントの低濃度化はシリコンと金属電極の接触抵抗を増大させるため、発生した電力の抵抗損が大きくなるという問題があり、また浅いエミッタ層の形成は制御が難しいため量産レベルで高歩留まりを維持するのが困難であり、形成できたとしても焼成を伴う電極形成時に電極がエミッタ層を貫通し、太陽電池の特性さえも得られなくなる現象が頻発する。

[0005] これらの問題を回避する方法として、ドーパントを電極形成領域へ選択的に高濃度添加し、かつ電極の非形成領域にはドーパント添加を行わない手法（所謂局在ドーピング）や、あるいは比較的低濃度のドーピングを行う手法（所謂２重ドーピング）がある。

[0006] 局在ドーピング構造あるいは２重ドーピング構造の一般的な形成方法は、基板表面に膜厚数百ｎｍのシリコン酸化膜やシリコン窒化膜等の誘電体膜を拡散バリアとして形成し、電極形成部分の誘電体膜をフォトリソグラフィー

（例えば、Ｊ．Ｋｎｏｂｌｏｃｈ，Ａ．Ｎｏｅｌ，Ｅ．Ｓｃｈａｆｆｅｒ，Ｕ．Ｓｃｈｕｂｅｒｔ，Ｆ．Ｊ．Ｋａｍｅｒｅｗｅｒｄ，Ｓ．Ｋｌｕｓｓｍａｎｎ，Ｗ．Ｗｅｔｔｌｉｎｇ，Ｐｒｏｃ．ｔｈｅ２３ｒｄＩＥＥＥＰｈｏｔｏｖｏｌｔａｉｃＳｐｅｃｉａｌｉｓｔｓＣｏｎｆｅｒｅｎｃｅ，ｐ．２７１，１９９３．）やエッチングペースト（例えば、特表２００３－５３１８０７号公報）、あるいはレーザー照射によって開口し、熱処理炉で前記開口部にのみドーパントを気相拡散させる方法等がある。しかしながらこの方法は工程が複雑であったり、材料や設備のコストが高かったりするので、量産には全く不適である。

[0007] より簡素で、量産に適した方法として、電極の材料である導電性ペーストに予めドーパントを混合しておく方法が提案されている（例えば、Ｄ．Ｌ．Ｍｅｉｅｒ，Ｈ．Ｐ．Ｄａｖｉｓ，Ｒ．Ａ．Ｇａｒｃｉａ，Ｊ．Ａ．Ｊｅｓｓｕｐ，Ｐｒｏｃ．ｔｈｅ２８ｔｈＩＥＥＥＰｈｏｔｏｖｏｌｔａｉｃＳｐｅｃｉａｌｉｓｔｓＣｏｎｆｅｒｅｎｃｅ，ｐ．６９，２０００．）。この方法によれば、Ａｇペーストに例えばドーパントとしてＰを添加し、シリコン基板に印刷後、ＡｇとＳｉの共融点以上で焼成することで、Ａｇペーストを塗付した部分のシリコンが融解し、冷却時に再結晶化する過程でＡｇペースト中のＰがシリコンに取り込まれ、電極形成部分直下に高濃度Ｐドーピング領域が形成される。この方法は一般にセルフドーピングとよばれ、これを実現する導電性ペーストはセルフドーピングペーストとよばれる。上記文献では、実際にこの手法により、ＡｇとＳｉの良好な電気的接触が得られることが報告されている。

[0008] 一方で、セルフドーピングペーストは、セルフドーピング領域形成のためのドーパントや、高濃度ドーピング層を良好に形成するための添加物等を比較的高い割合で含有している。このため、セルフドーピングペーストでは、電極とシリコンの良好な電気的接触が得られる反面、シリコン基板から取り出された電荷の伝導を担う金属粒子の含有割合を低くせざるを得ず、結果と

してセルフドーピングペーストの焼結体では配線抵抗が高くなってしまい、太陽電池の出力を低下させてしまうという問題があった。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は上記事情に鑑みなされたもので、シリコン基板と取出し電極との電気的接触が良好で、かつ電極配線抵抗損が低減され、高い電池特性を有する太陽電池及び太陽電池モジュール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

[0010] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、取出し電極としてシリコン導電性を付与するドーパントを含有した導電性ペーストの焼結体によって形成した第１電極を用いると共に、集電極として前記第１電極より高導電性の第２電極を用いることが、シリコン基板と取出し電極との接触抵抗損及び電極抵抗での抵抗損が低減され、太陽電池特性の大幅向上が可能になることを知見し、本発明をなすに至った。

[0011] 従って、本発明は下記太陽電池及び太陽電池モジュールを提供する。

［１］：

結晶シリコン基板の受光面側において、前記シリコン基板と逆の導電型を有するドーパントが添加されたエミッタ層が形成され、前記シリコン基板の表面にパッシベーション膜が形成され、光生成された電荷をシリコン基板から取出す取出し電極と、前記取出し電極に少なくとも部分的に接し、前記取出し電極で集められた電荷を集める集電極が形成された太陽電池において、前記取出し電極は、シリコンに導電性を付与するドーパントを含有した導電性ペーストの焼結体である第１電極を含み、少なくとも前記第１電極が前記パッシベーション層を貫通するように形成され、前記集電極は、前記第１電極より高い導電性を持つ第２電極を含むことを特徴とする太陽電池。

［２］：

前記シリコン基板のエミッタ層と前記第１電極の接触面に、前記第１電極に含有された前記ドーパントが前記焼成工程を経て拡散されたセルフドーピ

ング領域が形成されている［１］記載の太陽電池。

［３］：

前記セルフドーピング領域の抵抗率は、前記セルフドーピング領域に隣接するエミッタ層の抵抗率よりも低い［１］又は［２］記載の太陽電池。

［４］：

前記第１電極は、ドーパントとしてＢ、Ａｌ、Ｇａ、Ｐ、Ａｓ、Ｉｎ、Ｓｂの単体又はこれらの化合物、あるいはその組合せを含有し、Ａｇを主成分とする導電性ペーストで形成される［１］～［３］のいずれかに記載の太陽電池。

［５］：

前記第１電極は、第２電極と部分的に接触しているか、又は全体が重なり合っている［１］～［４］のいずれかに記載の太陽電池。

［６］：

取出し電極が第１電極と第２電極の積層構造からなり、集電極が第２電極のみの単層構造からなる［１］～［５］のいずれかに記載の太陽電池。

［７］：

取出し電極及び集電極がそれぞれ第１電極と第２電極の積層構造からなる［１］～［５］のいずれかに記載の太陽電池。

［８］：

取出し電極が第１電極からなり、集電極が第２電極からなる［１］～［５］のいずれかに記載の太陽電池。

［９］：

前記パッシベーション膜は、酸化シリコン、窒化シリコン、炭化シリコン、酸化アルミニウム、アモルファスシリコン、微結晶シリコン、酸化チタンのいずれか又はその組み合わせからなる［１］～［８］のいずれかに記載の太陽電池。

［１０］：

結晶シリコン基板の非受光面において、パッシベーション膜が形成され、

光生成された電荷をシリコン基板から取出す取出し電極と、前記取出し電極に少なくとも部分的に接し、前記取出し電極で集められた電荷を集める集電極が形成された太陽電池において、前記取出し電極は、シリコンに導電性を付与するドーパントを含有した導電性ペーストの焼結体である第１電極を含み、少なくとも前記第１電極が前記パッシベーション層を貫通するように形成され、前記集電極は、前記第１電極より高い導電性を持つ第２電極を含むことを特徴とする太陽電池。

［１１］：

前記シリコン基板と前記第１電極の接触面に、前記第１電極に含有された前記ドーパントが前記焼成工程を経て拡散されたセルフドーピング領域が形成されている［１０］記載の太陽電池。

［１２］：

前記セルフドーピング領域の抵抗率は、前記セルフドーピング領域に隣接するセルフドーピング非形成領域の抵抗率よりも低い［１０］又は［１１］記載の太陽電池。

［１３］：

前記第１電極は、Ｂ、Ａｌ、Ｇａ、Ｐ、Ａｓ、Ｉｎ、Ｓｂの単体又はこれらの化合物、あるいはその組合せを含有し、Ａｇを主成分とする導電性ペーストで形成される［１０］～［１２］のいずれかに記載の太陽電池。

［１４］：

前記第１電極は、第２電極と部分的に接触しているか、又は全体が重なり合っている［１０］～［１３］のいずれかに記載の太陽電池。

［１５］：

取出し電極が第１電極と第２電極の積層構造からなり、集電極が第２電極のみの単層構造からなる［１０］～［１４］のいずれかに記載の太陽電池。

［１６］：

取出し電極及び集電極がそれぞれ第１電極と第２電極の積層構造からなる［１０］～［１４］のいずれかに記載の太陽電池。

［１７］：

取出し電極が第１電極からなり、集電極が第２電極からなる［１０］～［１４］のいずれかに記載の太陽電池。

［１８］：

前記パッシベーション膜は、酸化シリコン、窒化シリコン、炭化シリコン、酸化アルミニウム、アモルファスシリコン、微結晶シリコン、酸化チタンのいずれか又はその組み合わせからなる［１０］～［１７］のいずれかに記載の太陽電池。

［１９］：

［１］～［１８］のいずれかに記載の太陽電池を電気的に接続してなることを特徴とする太陽電池モジュール。

発明の効果

[0012] 太陽電池の電極としてセルフドーピング電極と高導電率電極をそれぞれ取出し電極と集電極に用いることで、シリコンと電極の接触抵抗損と電極抵抗での抵抗損が低減されると同時に、エミッタ層における光学的及び電気的な損失を低減することが可能になり、太陽電池特性を大幅に向上させることができる。また、工程は従来のスクリーン印刷技術等で実現可能であり、コスト削減に極めて有効である。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]一般的な太陽電池の構造の一例を示す概略斜視図である。

[図2]本発明に係る太陽電池の構造の一例を示す概略斜視図である。

[図3]本発明に係る太陽電池の他の構造の例を示す概略斜視図である。

[図4]本発明に係る太陽電池の別の構造の例を示す概略斜視図である。

[図5]本発明の電極形成に用いる印刷製版の一例を示す平面図であり、（ａ）は取出し電極のみのパターン、（ｂ）は集電極のみのパターン、（ｃ）は取出し電極と集電極の両方がパターニングされた例を示す。

[図6]本発明に係る太陽電池の構造の他の例を示す概略斜視図である。

[図7]本発明に係る太陽電池の更に他の構造の例を示す概略斜視図である。

[図8]実施例と比較例の配線抵抗と接触抵抗を説明した図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の一実施形態について図２以下を参照して説明する。なお、以下の図において、同一構成部分については同一の参照符号を付し、その説明を省略することがある。

図２は、本発明の一実施例を示す太陽電池であり、この太陽電池は、結晶シリコン基板２０１上に、少なくとも前記シリコン基板と逆の導電型を付与するドーパントが添加されたエミッタ層２０２が形成され、前記エミッタ層２０２の表面にパッシベーション膜２０３が形成され、導電性ペーストの印刷と焼成の工程を経て、光生成された電荷をシリコン基板２０１から取出す取出し電極と前記取出し電極で集められた電荷を集める集電極が形成される太陽電池において、前記取出し電極は、シリコンにエミッタ層と同じ導電型を付与するドーパントを含有した電極ペーストの焼結体である第１電極２０４を含み、前記第１電極２０４が前記パッシベーション層２０３を貫通するように形成され、同時に第１電極２０４に含まれるドーパントが第１電極２０４の直下に高濃度拡散されたセルフドーピング領域２０８を形成することにより、第１電極２０４とシリコン基板２０１の良好な電気的接触を実現しつつ、エミッタ層２０２のドーパント濃度あるいはエミッタ層深さを低減することが可能になり、エミッタ層におけるキャリア再結合とフリーキャリア吸収による太陽電池特性の低下を改善することが可能となる。更に前記集電極は、第１電極２０４より高い導電性を持つ第２電極２０５を含むことで、配線抵抗による太陽電池の出力電力損失を大幅に軽減させることが可能になる。

なお、２０６は電界層であり、２０７は裏面電極である。

[0015] 次に、本発明の太陽電池の作製方法の一例を以下に述べる。但し、本発明はこの方法で作製された太陽電池に限られるものではない。

[0016] 高純度シリコンにＢあるいはＧａのようなＩＩＩ族元素をドープし、抵抗率０．１～５Ω・ｃｍとしたアズカット単結晶｛１００｝ｐ型シリコン基板

表面のスライスダメージを、濃度５～６０質量％の水酸化ナトリウムや水酸化カリウムのような高濃度のアルカリ、もしくは、フッ酸と硝酸の混酸等を用いてエッチングする。単結晶シリコン基板は、ＣＺ法、ＦＺ法いずれの方法によって作製されてもよい。

[0017] 引き続き、基板表面にテクスチャとよばれる微小な凹凸形成を行う。テクスチャは太陽電池の反射率を低下させるための有効な方法である。テクスチャは、加熱した水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド等のアルカリ溶液（濃度１～１０質量％、温度６０～１００℃）中に１０～３０分程度浸漬することで容易に作製される。上記溶液中に、所定量の２－プロパノールを溶解させ、反応を制御することが多い。

[0018] テクスチャ形成後、塩酸、硫酸、硝酸、フッ酸等、もしくはこれらの混合液の酸性水溶液中で洗浄する。コスト的及び特性的観点から、塩酸中での洗浄が好ましい。清浄度を向上するため、塩酸溶液中に、０．５～５質量％の過酸化水素水を混合させ、６０～９０℃に加温して洗浄してもよい。

[0019] この基板上に、オキシ塩化リンを用いた気相拡散法によりエミッタ層を形成する。エミッタ層のＰ濃度と深さは、エミッタ層を流れる電流に対する抵抗と、表面パッシベーションの効果の兼ね合い等で決定されるものである。一般的には、４探針法で測定したエミッタ層のシート抵抗が５０～４００Ω／□になるようにするのがよい。

[0020] 一般的なシリコン太陽電池は、ＰＮ接合を受光面にのみ形成する必要があり、これを達成するために基板同士を２枚重ね合わせた状態で拡散したり、片面の拡散層をアルカリ水溶液等でエッチングしたりして、裏面にＰＮ接合ができないような工夫を施す必要がある。拡散後、表面にできたガラスをフッ酸等で除去する。

[0021] 次に、受光面の反射防止・パッシベーション膜を形成する。成膜には化学気相堆積装置を用い窒化シリコン膜等を８０～１２５ｎｍ、通常約１００ｎｍ程度成膜する。反応ガスとして、モノシラン（SiH_4）及びアンモニア（

NH_3）を混合して用いることが多いが、NH_3の代わりに窒素を用いることも可能であり、また、H_2ガスによる成膜種の希釈やプロセス圧力の調整、反応ガスの希釈を行い所望の屈折率を実現する。窒化シリコンに限らず、化学気相堆積法のほか、熱処理や原子層堆積等の方法による酸化シリコン、炭化シリコン、酸化アルミニウム、アモルファスシリコン、微結晶シリコン、酸化チタン等を替わりに用いてもよい。

[0022] 次いで上記エミッタ層上に第１電極を形成する。第１電極には、例えばＡｇ粉末とガラスフリット及びドーパントを有機バインダーで混合したＡｇペーストを使用する。

[0023] 本例におけるエミッタ層の導電型はｎ型であるので、ドーパントとしてはＰ、Ｉｎ、Ｓｂいずれかの５族元素の単体、あるいはこれらの化合物やこれらを組合せたものを用いる。またその配合割合は、太陽電池の構造や種類等により調整が必要であるが、例えば５酸化２リンを用いる場合の一般的な配合割合は０．１～３０質量％程度、好ましくは２～１５質量％である。有機バインダーの種類、量は公知の通りである。

[0024] このペーストをスクリーン印刷し、この後、焼成熱処理により電極とシリコンを導通させるが、これはＡｇペーストの焼成時に窒化シリコン膜等がガラスフリットと反応し、分解され、Ａｇ粉が窒化シリコン膜等を貫通して基板と電気的に接触するという、所謂ファイアースルーによる。ファイアースルー技術は、結晶シリコン太陽電池の製造方法として一般的に広く用いられているものである。

[0025] Ａｇペースト中のドーパントは、一般的な電極焼成の温度帯である７００～８００℃程度の熱処理でも一部がシリコン基板へ拡散し、セルフドーピングが行われるが、より効果的なセルフドーピング領域の形成には、ＡｇとＳｉの共融点である８３５℃以上で焼成を行うのがよい。この温度以上で焼成することにより、シリコンがＡｇと反応して融解し、添加不純物を取り込んで再結晶化することでより高濃度のドーピングが実現し、Ａｇの焼結体とシリコンのより良好な電気的接触が得られる。

[0026] シリコンと電極の電気的接触抵抗は、シリコン表面のキャリア濃度、即ちドーパント濃度と電極材料に関係し、一般的な印刷Ａｇ電極においてシリコンと電気的接触をとる場合、シリコン表面のドーパント濃度は少なくとも１×１０^{19}ｃｍ$^{-3}$以上が必要であり、好ましくは５×１０^{19}ｃｍ$^{-3}$以上が必要といわれる。

[0027] ドーパント濃度を直接計測する方法としては二次イオン質量分析法等があるが、この定量方法は試料の準備が煩わしく、しかも測定には習熟した技術が必要であることから生産現場で使用されることはほとんどない。

[0028] そこで、より簡便な方法として、広がり抵抗法が利用されている。具体的には、２本の金属探針をシリコン基板に当て、これら２点間において電流を流したときに生じる電圧降下を測定する。広がり抵抗は、このときの電圧降下を電流値で割った値として求められる。この方法によれば、電圧降下は原理的に探針の接触点近傍の微小な領域で起こるため、特に微小領域の評価が可能であり、更に探針とシリコン基板の接触面積を把握することによりシリコン表面のドーパント濃度に対する抵抗率を知ることができる。

[0029] セルフドーピング領域を好適に機能させるためには、この領域の表面における抵抗率を少なくとも１０ｍΩ・ｃｍ以下、好ましくは２ｍΩ・ｃｍ以下にするのがよい。なお、その下限は特に制限されないが、通常０．５ｍΩ・ｃｍ以上である。

[0030] これに対し、受光部に形成されるエミッタ層表面の抵抗率は、先述の光学的損失とキャリア再結合損失を抑制する観点ではなるべく高くしたほうがよいが、一方で光起電力を高めるためにはある程度低くした方がよい。即ちエミッタ層表面の抵抗率にはある程度最適な領域が存在する。この最適領域は太陽電池の構造にもよるが、５～５０ｍΩ・ｃｍである。しかし一方で、２重ドーピング構造の効果を最大限引き出すために、エミッタ層表面の抵抗率がセルフドーピング領域のそれに比べて高くなるように設計、制御されなければならない。

[0031] このように第１電極を形成した後、第１電極の上に、第２電極をスクリー

ン印刷し、焼成する。

[0032] 第２電極には、シリコン基板から第１電極に取り出された電荷が集電極へ流れる際の配線抵抗損失を抑えるため、第１電極より高い導電性を持たせるようにする。このような電極は、例えばＡｇ粒子配合割合を高くしたＡｇペーストを使用することで得られる。また、このときの第２電極の抵抗率は低いほどよいが、高くとも５μΩ・ｃｍ以下、好ましくは３μΩ・ｃｍ以下であることが望ましい。

[0033] 第１電極と第２電極の焼成手順は、上記のように第１電極の印刷及び焼成と第２電極の印刷及び焼成を分けて行ってもよいし、第１電極の印刷及び乾燥後に第２電極を印刷し、１回の熱処理で両者を同時に焼成してもよい。

[0034] 取出し電極と集電極は、図２に示すように取出し電極を第１電極と第２電極の積層構造とし、集電極を第２電極のみの単層構造にしてもよいし、図３に示すように取出し電極と集電極をそれぞれ第１電極及び第２電極の単層構造としてもよい。

[0035] また図４に示すように取出し電極と集電極の両方を第１電極と第２電極の積層構造にしてもよい。

[0036] これらの電極構造は、例えば電極ペーストのスクリーン印刷において、第１電極は図５（ａ）に示すような取出し電極のみのパターン又は図５（ｃ）に示すような取出し電極と集電極両方のパターニングがされているもので印刷し、第２電極は図５（ｃ）又は図５（ｂ）のように集電極のみのパターンで印刷することで作製が可能である。

[0037] また電極の形成方法は、スクリーン印刷に限らず、インクジェット、ディスペンサー、凹版印刷、又はエアゾル堆積等でも可能である。また図４のような構造の場合、第１電極をシードとして第２電極を金属めっきすることでも作製可能である。金属めっきは、電気めっき法や無電解めっき法、又は光めっき法でも適用可能である。

[0038] 集電極を第２電極の単層構造にする場合、第２電極は図２、３に示すように、例えばファイアースルーによりパッシベーション層２０３を貫通してエ

ミッタ層２０２に接していてもよいし、図６のようにパッシベーション層２０３を貫通しなくてもよい。

[0039] 図６の場合、集電極の直下にあるパッシベーション膜がそのまま残るので、この部分のシリコン表面におけるキャリアの再結合を抑制し、太陽電池の特性を改善することが可能である。電極ペーストのパッシベーション膜貫通性は、低軟化点ガラスフリットの添加量で調整される。従って、この場合の第２電極の形成には、ガラスフリット添加量が比較的少ないか、あるいは全く含有しない高温焼成型ペーストや、低温硬化型の樹脂ペースト等が用いられる。

[0040] 裏面電極は、ＡＩ粉末を有機物バインダーで混合したペーストをスクリーン印刷して形成する。印刷後、５～３０分間７００～９００℃の温度で焼成して、裏面電極と電界層が形成される。

[0041] なお、電界層の形成には例えば臭化ホウ素の気相拡散等により行うことも可能である。この場合には、配線抵抗を抑制する観点から、裏面電極形成にはＡｇペーストを使用するのが好ましい。

[0042] 裏面電極及び受光面電極の焼成は一度に行うことも可能である。また各面の電極を形成する順番は入れ替えてもよい。

[0043] ≪裏に適用する場合≫

本発明による第１電極と第２電極の組合せで構成される電極は、太陽電池の非受光面に適用することも可能である。図７は本発明の電極を受光面と非受光面の両方に適用した場合の一例である。ｐ型シリコン太陽電池では、シリコン基板４０１の導電型がｐ型であるのに対して、例えば非受光面側第１電極４０４ｂの直下に形成されるセルフドーピング領域４０７ｂの導電型をｐ型にし、かつ受光面側セルフドーピング領域４０７ａはｎ型にする。このため受光面側第１電極４０４ａにはＶ族元素を含有したセルフドーピングペーストを用い、非受光面側第１電極４０４ｂにはＩＩＩ族元素を含有したセルフドーピングペーストを用いる。なお、４０２はエミッタ層、４０３ａはパッシベーション層である。また、４０５ａ，４０５ｂは集電極である。

[0044] 非受光面をこのような構造にすることで、非電極形成面を電界層４０６とパッシベーション膜４０３ｂで覆うことができ、光生成キャリアの収集効率を上げることができる。尚、パッシベーション効果が十分高いパッシベーション膜が得られる場合には、電界層４０６は形成しなくてもよい。

[0045] 非受光面の第１電極４０４ｂと非受光面の第２電極４０５ｂの形状や構成は、図２～６の受光面電極と同様にすることができる。即ち、非受光面において取出し電極を第１電極と第２電極の積層構造とし、集電極を第２電極のみの単層構造にしてもよいし、取出し電極と集電極をそれぞれ第１電極及び第２電極の単層構造としてもよいし、取出し電極と集電極の両方を第１電極と第２電極の積層構造にしてもよい。

[0046] また、図７のように非受光面集電極を第２電極４０５ｂの単層構造にする場合、第２電極４０５ｂは図７に示すようにパッシベーション層４０３ｂを貫通して電界４０６あるいはシリコン基板４０１に接していてもよいし、パッシベーション層を貫通しなくてもよい。

[0047] 非受光面には、基板を透過した光を再度取り込むために反射材を設けることが好ましい（図不示）。反射材には、真空蒸着等で成膜されるＡｌやＡｇ等を用いてもよいが、付加的な処理を行わず、太陽電池モジュールに白色バックシート等を用いるだけでも十分に効果は得られる。一方、反射材を用いずに、裏面からも散乱光等を入射させて発電することも可能で、更には上記非受光面を受光面側になるように太陽電池を配置して発電させることも可能である。

[0048] ≪ｎ型基板の場合≫

以上、ｐ型シリコン基板を用いた場合を例に挙げて本発明の太陽電池についての実施形態を説明したが、本発明は、ｎ型シリコン基板を用いた太陽電池に適用することもできる。

[0049] この場合には、図７を例に説明すると、シリコン基板４０１、電界層４０６及び非受光面側セルフドーピング領域４０７ｂをｎ型とし、エミッタ層４０２と受光面側セルフドーピング領域４０７ａをｐ型にする。

[0050] ここでシリコン基板４０１には、一般には高純度シリコンにＰあるいはＳｂのようなＶ族元素をドープし、抵抗率０．１～５Ω・ｃｍとしたｎ型結晶シリコンを用いる。またエミッタ層４０２は、例えば臭化ホウ素を用いた気相拡散法によりＢをドーピングすることにより形成でき、また電界層はオキシ塩化燐を用いた気相拡散法等により形成することができる。受光面側セルフドーピング層４０７ａはＢ、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎいずれかのｌｌｌ族元素の単体、あるいはこれらの化合物やこれらを組合せたものを含有するセルフドーピングペーストを使用して形成され、非受光面側セルフドーピング領域４０７ｂはＰ、Ａｓ、Ｓｂいずれかのｖ族元素の単体、あるいはこれらの化合物やこれらを組合せたものを含有するセルフドーピングペーストを使用して形成される。

[0051] 本発明に係る太陽電池は、その複数を電気的に接続して太陽電池モジュールとして使用することができる。この場合、その接続方法としては公知の方法が採用し得る。

実施例

[0052] 以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

[0053] ［実施例、比較例］

本発明の有効性を確認するため、一般的な電極構造の太陽電池と、本発明の電極構造の太陽電池の発電性能比較を行った。

[0054] 拡散厚さ２５０μｍ、１２５ｍｍ角、比抵抗１Ω・ｃｍの、ボロンドープ｛１００｝ｐ型アズカットシリコン基板９０枚に対し、熱濃水酸化カリウム水溶液によりダメージ層を除去後、水酸化カリウム／２－プロパノール水溶液中に浸漬しテクスチャ形成を行い、引き続き塩酸／過酸化水素混合溶液中で洗浄を行った。次に、オキシ塩化リン雰囲気下、８７０℃で裏面同士を重ねた状態で熱処理し、受光面にリンを高濃度ドーピングしてシート抵抗９０Ω／□のＰＮ接合を形成した。この後、非受光面の拡散層をフッ硝酸でエッチング除去し、フッ酸にてリンガラスを除去し、純水洗浄の後、乾燥させた

。

[0055] この後、パッシベーション膜として、プラズマＣＶＤ装置を用いて窒化シリコン膜を受光面の試料全面に形成した。

[0056] ここで、上記基板を、（１）、（２）、（３）の３組各３０枚に分け、受光面電極として以下のように異なるＡｇペーストを、図５（ｃ）にあるような取出し電極と集電極が同一スクリーンにパターニングされた製版を用いて印刷した。また、電極ペーストの印刷条件については予め条件だしを行い、各条件とも焼成後に同等の線幅と断面積が得られるように印圧やスキージ角度等の印刷条件を制御した。

[0057] 条件（１）は従来技術による比較例の一つであり、第１電極として一般的なファイアースルー型高温焼成ペースト（ペーストＡ）をスクリーン印刷及び乾燥した後、第２電極として高導電性Ａｇペースト（ペーストＢ）を第１電極と完全に重なるようにスクリーン印刷した。この後、最適化された条件である８３０℃の焼成を大気雰囲気で行った。

[0058] 条件（２）は従来技術による他の比較例であり、第１電極として、セルフドーピング領域の抵抗率が２ｍΩ・ｃｍになるようにリン化合物を添加した、ファイアースルー型のセルフドーピングＡｇペースト（ペーストＣ）をスクリーン印刷及び乾燥した後、第２電極として再度ペーストＣを用いて第１電極と完全に重なるように再度スクリーン印刷した。この後、最適化された条件である８８０℃の焼成を大気雰囲気で行った。

[0059] 条件（３）は本発明の適用例であり、第１電極としてペーストＣをスクリーン印刷及び乾燥した後、第２電極としてペーストＢを第１電極と完全に重なるように再度スクリーン印刷した。この後、最適化された条件である８８０℃の焼成を大気雰囲気で行った。

[0060] 次に上記全ての太陽電池の裏面にＡｌペーストを試料全面に塗付し、この後、最適化された条件である７８０℃の焼成を大気雰囲気で行った。

[0061] 上記３条件の太陽電池について、受光面電極の形状を確認するため、各条件から５試料を抽出し、試料面内９箇所の取出し電極線幅と断面積をレーザ

一顕微鏡により測定した。表１は各条件における測定値の平均値を示しており、全条件で同等の電極形状が得られていることが確認できた。

[0062] [表1]

条件No.	第１電極ペースト	第２電極ペースト	線幅［μm］	断面積［μm^2］
(1)(従来)	A	B	109	1107
(2)(従来)	C	C	111	1079
(3)(本発明)	C	B	106	1083

[0063] 次に、全ての太陽電池を、エアマス１．５の擬似太陽光を用いた電流電圧測定機で特性測定を行った。表２は各条件における太陽電池特性の平均値を示したものであるが、本発明を実施した条件（３）において最も高い太陽電池特性が得られた。

[0064] [表2]

条件No.	短絡電流［mA/cm^2］	開放電圧［V］	曲線因子［%］	変換効率［%］
(1)(従来)	35.0	0.636	76.6	17.1
(2)(従来)	35.1	0.635	78.2	17.4
(3)(本発明)	35.0	0.635	79.4	17.6

[0065] 次に、各条件からそれぞれ１５枚を抽出し、シリコン基板と電極の接触抵抗と配線抵抗を測定した。接触抵抗定量はラダー法で行い、配線抵抗定量は取出し電極部分を太陽電池から部分的に切り出した試料において、電極両端に探針を置いたときの電流電圧値から求めた。

[0066] 図８は各条件に対する各抵抗の相対値を示したもので、条件（１）の平均値を１とした。本発明における電極構造である条件（３）では、接触抵抗が低くなっていることが判る。従って、表２において条件（３）が最も高い曲線因子となったのは、接触抵抗と配線抵抗が抑制された結果であるといえる。

請求の範囲

［請求項1］ 結晶シリコン基板の受光面側において、前記シリコン基板と逆の導電型を有するドーパントが添加されたエミッタ層が形成され、前記シリコン基板の表面にパッシベーション膜が形成され、光生成された電荷をシリコン基板から取出す取出し電極と、前記取出し電極に少なくとも部分的に接し、前記取出し電極で集められた電荷を集める集電極が形成された太陽電池において、前記取出し電極は、シリコンに導電性を付与するドーパントを含有した導電性ペーストの焼結体である第１電極を含み、少なくとも前記第１電極が前記パッシベーション層を貫通するように形成され、前記集電極は、前記第１電極より高い導電性を持つ第２電極を含むことを特徴とする太陽電池。

［請求項2］ 前記シリコン基板のエミッタ層と前記第１電極の接触面に、前記第１電極に含有された前記ドーパントが前記焼成工程を経て拡散されたセルフドーピング領域が形成されている請求項１記載の太陽電池。

［請求項3］ 前記セルフドーピング領域の抵抗率は、前記セルフドーピング領域に隣接するエミッタ層の抵抗率よりも低い請求項１又は２記載の太陽電池。

［請求項4］ 前記第１電極は、ドーパントとしてＢ、Ａｌ、Ｇａ、Ｐ、Ａｓ、Ｉｎ、Ｓｂの単体又はこれらの化合物、あるいはその組合せを含有し、Ａｇを主成分とする導電性ペーストで形成される請求項１乃至３のいずれか１項記載の太陽電池。

［請求項5］ 前記第１電極は、第２電極と部分的に接触しているか、又は全体が重なり合っている請求項１乃至４のいずれか１項記載の太陽電池。

［請求項6］ 取出し電極が第１電極と第２電極の積層構造からなり、集電極が第２電極のみの単層構造からなる請求項１乃至５のいずれか１項記載の太陽電池。

［請求項7］ 取出し電極及び集電極がそれぞれ第１電極と第２電極の積層構造からなる請求項１乃至５のいずれか１項記載の太陽電池。

[請求項8] 取出し電極が第１電極からなり、集電極が第２電極からなる請求項１乃至５のいずれか１項記載の太陽電池。

[請求項9] 前記パッシベーション膜は、酸化シリコン、窒化シリコン、炭化シリコン、酸化アルミニウム、アモルファスシリコン、微結晶シリコン、酸化チタンのいずれか又はその組み合わせからなる請求項１乃至８のいずれか１項記載の太陽電池。

[請求項10] 結晶シリコン基板の非受光面において、パッシベーション膜が形成され、光生成された電荷をシリコン基板から取出す取出し電極と、前記取出し電極に少なくとも部分的に接し、前記取出し電極で集められた電荷を集める集電極が形成された太陽電池において、前記取出し電極は、シリコンに導電性を付与するドーパントを含有した導電性ペーストの焼結体である第１電極を含み、少なくとも前記第１電極が前記パッシベーション層を貫通するように形成され、前記集電極は、前記第１電極より高い導電性を持つ第２電極を含むことを特徴とする太陽電池。

[請求項11] 前記シリコン基板と前記第１電極の接触面に、前記第１電極に含有された前記ドーパントが前記焼成工程を経て拡散されたセルフドーピング領域が形成されている請求項１０記載の太陽電池。

[請求項12] 前記セルフドーピング領域の抵抗率は、前記セルフドーピング領域に隣接するセルフドーピング非形成領域の抵抗率よりも低い請求項１０又は１１記載の太陽電池。

[請求項13] 前記第１電極は、Ｂ、Ａｌ、Ｇａ、Ｐ、Ａｓ、Ｉｎ、Ｓｂの単体又はこれらの化合物、あるいはその組合せを含有し、Ａｇを主成分とする導電性ペーストで形成される請求項１０乃至１２のいずれか１項記載の太陽電池。

[請求項14] 前記第１電極は、第２電極と部分的に接触しているか、又は全体が重なり合っている請求項１０乃至１３のいずれか１記載の太陽電池。

[請求項15] 取出し電極が第１電極と第２電極の積層構造からなり、集電極が第

２電極のみの単層構造からなる請求項１０乃至１４のいずれか１項記載の太陽電池。

[請求項16] 取出し電極及び集電極がそれぞれ第１電極と第２電極の積層構造からなる請求項１０乃至１４のいずれか１項記載の太陽電池。

[請求項17] 取出し電極が第１電極からなり、集電極が第２電極からなる請求項１０乃至１４のいずれか１項記載の太陽電池。

[請求項18] 前記パッシベーション膜は、酸化シリコン、窒化シリコン、炭化シリコン、酸化アルミニウム、アモルファスシリコン、微結晶シリコン、酸化チタンのいずれか又はその組み合わせからなる請求項１０乃至１７のいずれか１項記載の太陽電池。

[請求項19] 請求項１乃至１８のいずれか１項記載の太陽電池を電気的に接続してなることを特徴とする太陽電池モジュール。