(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2010-186862
(P2010-186862A)
(43)公開日　平成22年8月26日(2010.8.26)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
H01L 31/04	*(2006.01)*	H01L 31/04	H	5F051
				5F151

審査請求 未請求　請求項の数 4　ＯＬ　（全 9 頁）

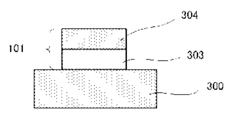
(21)出願番号　特願2009-29835 (P2009-29835)
(22)出願日　平成21年2月12日 (2009.2.12)

(71)出願人　000002060
信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町二丁目６番１号
(74)代理人　100079304
弁理士　小島　隆司
(74)代理人　100114513
弁理士　重松　沙織
(74)代理人　100120721
弁理士　小林　克成
(74)代理人　100124590
弁理士　石川　武史
(72)発明者　渡部　武紀
群馬県安中市磯部二丁目１３番１号　信越化学工業株式会社精密機能材料研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】太陽電池

(57)【要約】
【解決手段】ＰＮ接合が形成された半導体基板と、該半導体基板の少なくとも片面上に櫛歯状に形成されたフィンガー電極と、該フィンガー電極に接続するバスバー電極とを具備する太陽電池であって、少なくともフィンガー電極が銅もしくは銅化合物の微粒子を含有する導電性ペーストが印刷され焼成されたもので構成されることを特徴とする太陽電池。
【効果】本発明により、太陽電池の性能を損なうことなく、また、配線とのはんだ付けの信頼性も維持したまま、太陽電池の製造コストを大幅に低減することが可能となる。また、本発明はペーストの変更を行うのみであり、設備の変更が不要であるため、実施が極めて容易である。
【選択図】図３



【特許請求の範囲】
【請求項１】
ＰＮ接合が形成された半導体基板と、該半導体基板の少なくとも片面上に櫛歯状に形成されたフィンガー電極と、該フィンガー電極に接続するバスバー電極とを具備する太陽電池であって、少なくともフィンガー電極が銅もしくは銅化合物の微粒子を含有する導電性ペーストが印刷され焼成されたもので構成されることを特徴とする太陽電池。
【請求項２】
前記導電性ペーストとして、銅もしくは銅化合物の微粒子含有量が、銅換算で３０～９０質量％である導電性ペーストが印刷され焼成されたものであることを特徴とする請求項１記載の太陽電池。
【請求項３】
少なくとも前記バスバー電極が２層以上の多層構造を有するものであり、前記フィンガー電極がバスバー電極のいずれかの層と同一のペーストを用いて形成されることを特徴とする請求項１又は２記載の太陽電池。
【請求項４】
少なくとも前記半導体基板に直接接合するバスバー電極の第一電極層及び／又はフィンガー電極の第一電極層が銅もしくは銅化合物の微粒子を含有する導電性ペーストにより構成されることを特徴とする請求項３記載の太陽電池。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、安価で高効率を有する太陽電池に関する。
【背景技術】
【０００２】
単結晶や多結晶シリコン基板を用いた量産用太陽電池の概観を図１に示す。受光面の集電電極として、フィンガー電極（１０１）とよばれる数百～数十μｍ幅の電極を多数有し、また、太陽電池セルを連結するための集電電極としてバスバー電極（１０２）を数本有するのが一般的である。この電極の形成方法としては、蒸着法、スパッタ法などを利用してもよいが、コストの面から、銀など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、スクリーン版などを用いて印刷し、数百度で熱処理を行って基板と接着する方法が広く利用されている。
【０００３】
太陽電池の光電変換効率の高効率化のためには、電池の内部直列抵抗を極力低下させる必要があり、電極には高い電気伝導性が求められる。このためには、電気伝導率が高い銅もしくは銀を用いるのが有効である。銅は銀に比べ非常に安価であることから、コスト低下に極めて有効であるが、下記理由から銅は殆ど用いられていない。
【０００４】
太陽電池はセル１枚の発電量が小さいため、普通数枚連結して使用される。連結には、製造コストや作業の容易性等の観点から、連結用の配線をバスバー電極にはんだ付けするのが一般的である。銅は銀に比べはんだ濡れ性が悪いため、セル連結の際の信頼性が低下してしまうおそれがあった。
【０００５】
特開平７－９０２０４号公報（特許文献１）では銀銅合金を、特開２００１－１５７８２号公報（特許文献２）では銀ペーストに銅微粒子を加えるなどの提案がなされているが、いずれも銀を使用しており、コスト高につながってしまう。
【０００６】
一方、特開２００８－４２０９５号公報（特許文献３）に示される方法は、同一装置・同一製版でペースト印刷を積層していく手法であり、半導体基板に直接接合する第一電極層及び配線と接合される最表層の電極層を銀にし形成するものであるが、更にコストの低下が望まれる。

【先行技術文献】
【特許文献】
【０００７】
【特許文献１】特開平７－９０２０４号公報
【特許文献２】特開２００１－１５７８２号公報
【特許文献３】特開２００８－４２０９５号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
本発明は、上記要望に応えたもので、製造コストを大幅に低減することを可能にした太陽電池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】
本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を行った結果、ＰＮ接合が形成された半導体基板と、該半導体基板の少なくとも片面上に櫛歯状に形成されたフィンガー電極と、該フィンガー電極に接続するバスバー電極とを具備する太陽電池において、上記フィンガー電極を銅もしくは銅化合物の微粒子を含有する導電性ペーストにて形成すること、この場合、特に基板に直接接着する第一電極層を銅ペーストで形成し、連結用配線と接着する最表層電極を銀ペーストで形成すれば、性能を損なうことなくはんだ付け可能な太陽電池が製造でき、更にコスト低下を達成することができることを知見し、本発明をなすに至ったものである。
【００１０】
従って、本発明は、ＰＮ接合が形成された半導体基板と、該半導体基板の少なくとも片面上に櫛歯状に形成されたフィンガー電極と、該フィンガー電極に接続するバスバー電極とを具備する太陽電池であって、少なくともフィンガー電極が銅もしくは銅化合物の微粒子を含有する導電性ペーストが印刷され焼成されたもので構成されることを特徴とする太陽電池を提供する。電極ペーストとして銅を含有するペーストを用いることで、銀ペーストの場合に比べ、内部抵抗を維持したままコスト低下が可能となる。
【００１１】
この場合、前記導電性ペーストとして、銅もしくは銅化合物の微粒子の含有量が、銅換算で３０～９０質量％である導電性ペーストが印刷され焼成されたものであることが好ましい。即ち、ペースト中の銅もしくは銅化合物の微粒子の含有量は多いほどコスト低下につながり好ましいが、印刷性の観点からは、３０～９０質量％であることが望ましい。
【００１２】
また、少なくとも前記バスバー電極が２層以上の多層構造を有するものであり、前記フィンガー電極がバスバー電極のいずれかの層と同一のペーストを用いて形成されることが好ましい。電極の多層化によりフィンガー電極を形成する場合は、いずれかの印刷でフィンガー及びバスバーを同時に形成すると、生産性が向上し、コスト低下につながる。
【００１３】
更に、少なくとも前記半導体基板に直接接合するバスバー電極の第一電極層及び／又はフィンガー電極の第一電極層が銅もしくは銅化合物の微粒子を含有する導電性ペーストにより構成されることが好ましい。この際、基板と接触する第一電極層を銅ペーストで形成し、配線と接合される最表層の電極層を銀等の銅以外の物質を含有するペーストを用いて形成すれば、太陽電池の性能を損なうことなく配線との接着強度が維持される。
【発明の効果】
【００１４】
本発明により、太陽電池の性能を損なうことなく、また、配線とのはんだ付けの信頼性も維持したまま、太陽電池の製造コストを大幅に低減することが可能となる。また、本発明はペーストの変更を行うのみであり、設備の変更が不要であるため、実施が極めて容易である。

【図面の簡単な説明】

【００１５】

【図１】本発明に係る、一般的な太陽電池の電極の配置図である。

【図２】本発明に係る、フィンガー電極の一例を示す断面図である。

【図３】本発明に係る、バスバー電極の一例を示す断面図である。

【図４】本発明に係る、フィンガー電極の他の例を示す断面図である。

【図５】本発明に係る、フィンガー電極の別の例を示す断面図である。

【図６】本発明に係る、バスバー電極の他の例を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【００１６】

本発明の太陽電池は、ＰＮ接合が形成された半導体基板と、該半導体基板の少なくとも片面上に櫛歯状に形成されたフィンガー電極と、該フィンガー電極に接続するバスバー電極とを具備する太陽電池であって、少なくともフィンガー電極が銅もしくは銅化合物の微粒子を含有する導電性ペーストが印刷され焼成されたもので構成されたものである。

【００１７】

この場合、バスバー電極も銅もしくは銅化合物の微粒子を含有する導電性ペーストにて形成することができ、また、少なくともバスバー電極、場合によってはフィンガー電極も２層以上の多層構造を有するように形成することができ、この際、少なくとも前記半導体基板に直接接合するバスバー電極の第一電極層及び／又はフィンガー電極の第一電極層が銅もしくは銅化合物の微粒子を含有する導電性ペーストにより構成されることが好ましく、この場合、配線と接合される最表層の電極層は、銀等の物質を含有するペーストを用いて形成してもよい。また、フィンガー電極がバスバー電極のいずれかの層と同一のペーストを用いて形成することができる。

【００１８】

ここで、上記銅もしくは銅化合物の微粒子を含有する導電性ペーストとしては、銅もしくは銅化合物の微粒子の含有量が銅換算で３０～９０質量％、特に６０～８０質量％のものが好ましい。銅化合物としては、金、銀、亜鉛、錫、ニッケル等の遷移金属のうちの１以上からなる合金等が挙げられ、上記微粒子の平均粒径としては、走査型電子顕微鏡による測定法で、０．１５～１５μｍ、特に１～５μｍであることが好ましい。

【００１９】

上記導電性ペーストのその他の成分としては、公知の成分が用いられ、例えば、エチルセルロース、ターピオネール等のバインダーを１～２０質量％、特に２～１５質量％の割合で用いられる他、基板との密着性を確保するためガラス粉末等を１～２０質量％の割合で使用することができる。

【００２０】

また、上記銀等の物質を含有するペーストとしては、導電性材料として銀、チタン、ニッケル、パラジウム、白金、金等の銅又は銅化合物以外のものが使用でき、その他の成分は上記銅含有導電性ペーストと同様である。

【００２１】

以下、本発明の太陽電池の作製方法の一例を述べる。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。

【００２２】

高純度シリコンにホウ素あるいはガリウムのようなＩＩＩ族元素をドープし、比抵抗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、ふっ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。

【００２３】

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、反応を促進させることが多い。

【００２４】

テクスチャ形成後、塩酸、硫酸、硝酸、ふっ酸等、もしくはこれらの混合液の酸性水溶液中で洗浄する。経済的及び効率的見地から、塩酸中での洗浄が好ましい。清浄度を向上させるため、塩酸溶液中に、０．５～５％の過酸化水素を混合させ、６０～９０℃に加温して洗浄してもよい。

【００２５】

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。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、拡散前に裏面にSiO_2膜やSiN_x膜等を拡散マスクとして形成して、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ふっ酸等で除去する。なお、窒化珪素膜（SiN_x膜）は化学量論比ではSi_3N_4の組成をとるが、マスク性を高めたり、後述のように反射防止膜として有効となるよう、通常化学量論比よりＳｉを多めにして使用することが多く、本発明においては便宜上SiN_xと記述してある。

【００２６】

次に、受光面の反射防止膜形成を行う。製膜にはプラズマＣＶＤ装置等を用いSiN_x膜を約１００ｎｍ製膜する。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、プロセス圧力の調整、反応ガスの希釈、更には、基板に多結晶シリコンを用いた場合には基板のバルクパッシベーション効果を促進するため、反応ガスに水素を混合することもある。ＣＶＤの反応ガスの励起方法としては、前述のプラズマによるもののほか、熱ＣＶＤや光ＣＶＤ等を用いてもよい。

【００２７】

次いで、裏面電極及び受光面の電極をスクリーン印刷法で形成する。上記基板の裏面に、Ａｌ粉末を有機物バインダで混合したペーストをスクリーン印刷する。印刷後、３～３０分間６００～８００℃の温度で焼成して、裏面電極が形成される。裏面電極形成は製造コストの観点から印刷法によるほうが好ましいが、蒸着法、スパッタ法等で作製することも可能である。

【００２８】

受光面電極もスクリーン印刷法を用いる。印刷製版として、バスバー・フィンガーが同時に印刷できる製版を用いるのが生産性が向上し、好ましい。第一電極層には銅を含有するペーストを用い、コスト低下を図る。第二電極層には、第一電極層と同一の製版を用いて銀を含有するペーストを印刷する。結果として、フィンガー電極の断面は図２に示す構造となり、１層のみの場合に比べ電気抵抗は大幅に低下する。なお、図２中、２００は基板、２０３は銅又は銅化合物の微粒子を含有する導電性ペースト（以下、銅ペーストという）にて形成されたフィンガー第一電極層、２０４は銀を含有する導電性ペースト（以下、銀ペーストという）にて形成されたフィンガー第二電極層である。また、バスバー電極の断面は図３に示す構造となり、最表層に銅が露出しないため、はんだ付けによる配線との接着強度信頼性が高まる。なお、図３中、３００は基板、３０３は銅ペーストにて形成されたバスバー第一電極層、３０４は銀ペーストにて形成されたバスバー第二電極層である。第一電極層・第二電極層の印刷用製版のパターンをそれぞれ異なるものにすれば、フィンガー電極は図４や図５に示す構造をとることも可能である。バスバー電極上には配線が接続されるから、バスバーの配線抵抗は下げる必要はないため、バスバーは図６に示す構造としてもよい。

【００２９】

ここで、図４中、４００は基板、４０３は銅ペーストにて形成されたフィンガー第一電

極層、図５中、５００は基板、５０４は銀ペーストにて形成されたフィンガー第一電極層、５０３は銅ペーストにて形成されたフィンガー第二電極層、図６中、６００は基板、６０４は銀ペーストにて形成されたバスバー第一電極層である。

【００３０】

これらの印刷の後、熱処理によりＳｉＮ$_x$膜に銀粉末を貫通させ（ファイアースルー）、電極とシリコンを導通させる。なお、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。

【００３１】

金属ペーストの単価はほぼ材料金属の単価で決定されている。銀に比べ銅は５０分の１程度の単価であるから、ペーストの単価もおよそ５０分の１となる。従来の製法による太陽電池セル製造の際の全材料費に占める銀ペーストの割合は１２％程度であるが、本発明により、受光面の電極ペーストの占める割合は６％程度まで半減することができる。本発明によれば、製版や印刷機等は現状設備から変更する必要はないため、製造コストには設備投資は積み増しされず単純に材料費の低減分太陽電池の製造コストが低減され、非常に有効である。

【実施例】

【００３２】

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。

【００３３】

［実施例、比較例］

本発明の有効性を確認するため、第一電極層に銅ペーストを使用した場合の条件Ａ（実施例）と銀ペーストを使用した場合の条件Ｂ（比較例）で特性の比較を行った。第二電極層は両条件とも銀ペーストとした。

１００×１００ｍｍ^2、厚さ２５０μｍ、比抵抗１Ω・ｃｍの、ホウ素ドープ｛１００｝ｐ型アズカットシリコン基板６０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、エミッタ層を形成した。拡散後、ふっ酸にてガラスを除去し、洗浄、乾燥させた。

以上の処理の後、プラズマＣＶＤ装置を用いてＳｉＮ$_x$膜を受光面反射防止膜として全試料に対し形成した。

【００３４】

次に、裏面電極としてＡｌペーストを裏面全面にスクリーン印刷し、１８０℃のホットプレート上で乾燥した。

次いで、上記のうち３０枚に対し、受光面の第一電極層として銅ペーストを印刷し、乾燥した（条件Ａ）。銅ペーストの粘度は有機溶剤で１８０Ｐａ・ｓ程度に調整し、断線やにじみは殆ど発生しなかった。残りの３０枚には、比較例として銀ペーストを印刷し乾燥した（条件Ｂ）。

【００３５】

引き続き第一電極層と同じ製版を使用して、全試料に対して第二電極層として銀ペーストを印刷した。この際、第二電極層が第一電極層の真上にのるよう適宜ステージの微調整を行った。印刷後乾燥し、最後に７８０℃の空気雰囲気下で焼成した。

【００３６】

なお、銅ペーストの組成は以下の通りであった。銅約７６質量％、エチルセルロース約８質量％、ターピオネール約４質量％、ガラス粉末約５質量％、有機溶媒約７質量％を追加して粘度調整して使用した。

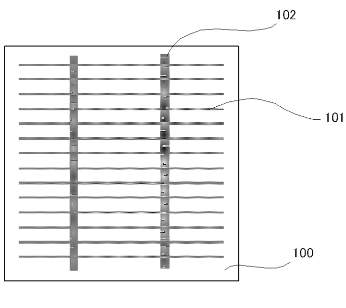
また、銀ペーストの組成は以下の通りであった。銀約８６質量％、エチルセルロース約５質量％、ターピオネール約２質量％、ガラス粉末約３質量％、有機溶媒約４質量％を追加して粘度調整して使用した。

【００３７】
山下電装社製ソーラーシミュレータを用いてＡＭ１．５スペクトル、照射強度１００ｍＷ／ｃｍ^2、２５℃の条件下で、作製されたセルの太陽電池特性を測定した。得られた結果の平均値を表１に示す。
【００３８】
【表１】

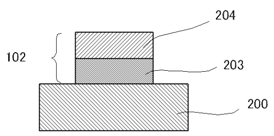
	短絡電流 (mA／cm^2)	開放電圧 (mV)	形状因子 (%)	変換効率 (%)
条件A(実施例)	34.8	623	77.9	16.9
条件B(比較例)	34.6	625	78.4	17.0

【００３９】
条件Ａは形状因子がわずかに低下したが、短絡電流が向上して変換効率は比較例と同等となった。
各条件からそれぞれ任意の１０枚を抜取り、連結用の配線をはんだ付けして引っ張り強度試験を実施した。どのセルも配線の剥離は認められなかった。
【符号の説明】
【００４０】
１００、２００、３００、４００、５００、６００　基板
１０１　フィンガー電極
１０２　バスバー電極
２０３、３０３、４０３、５０３　銅ペースト
２０４、３０４、５０４、６０４　銀ペースト

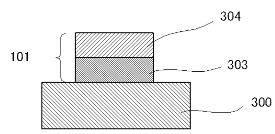
【図１】



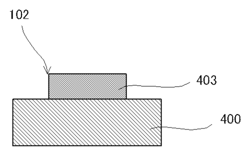
【図２】



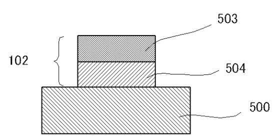
【図３】



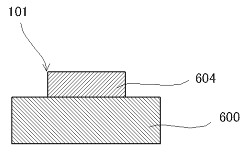
【図４】



【図５】



【図６】



フロントページの続き

(72)発明者　大塚　寛之
群馬県安中市磯部二丁目１３番１号　信越化学工業株式会社精密機能材料研究所内
(72)発明者　石川　直揮
群馬県安中市磯部二丁目１３番１号　信越化学工業株式会社精密機能材料研究所内

Ｆターム(参考) 5F051 AA02 CB27 DA03 FA06 FA10 FA14 GA04
5F151 AA02 CB27 DA03 FA06 FA10 FA14 GA04

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) Gazette of Unexamined Patent Applications (A)

(11) Publication Number 2010-186862 (P2010-186862A)

(43) Publication Date August 26, 2010 (2010.8.26)

(51) Int.Cl.		FI		Theme Codes (Ref.)
H01L 31/04	(2006.01)	H01L 31/04	H	5F051
				5F151

Examination Request Not Yet Received No. of Claims 4 OL (Total of 9 Pages)

(21) Application No. 2009-29835 (P2009-29835)

(22) Filing Date February 12, 2009 (2009.2.12)

(71) Applicant 000002060
Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.
2-6-1, Otemachi, Chiyoda-ku, Tokyo

(74) Agent 100079304
Attorney Takashi KOJIMA

(74) Agent 100114513
Attorney Saori SHIGEMATSU

(74) Agent 100120721
Attorney Kasei KOBAYASHI

(74) Agent 100124590
Attorney Takeshi ISHIKAWA

(72) Inventor
Takenori WATANABE
Precision Function Materials Research Center, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., 13-1, Isobe 2-chome, Annaka-shi, Gunma-ken

Continued on Last Page

(54) [Title of the Invention] Solar Cell

(57) [Abstract]

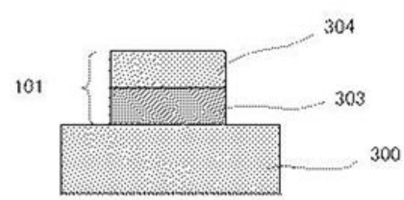
[Solution]

A solar cell provided with a semiconductor substrate on which a PN junction has been formed, a finger electrode formed in a comb-like shape on at least one side of the semiconductor substrate, and a bus bar electrode connected to the finger electrode, the solar cell characterized in that at least the finger electrode is composed of a printed and fired conductive paste containing copper or copper compound fine particles.

[Effect]

The present invention makes it possible to significantly reduce the manufacturing cost of solar cells without compromising the performance of the solar cell and while maintaining the reliability of soldering to wiring. The present invention is also very easy to implement because it only requires a change in paste and does not require any change in equipment.

[Selected Drawing] FIG. 3



[Claims]
[Claim 1]
A solar cell provided with a semiconductor substrate on which a PN junction has been formed, a finger electrode formed in a comb-like shape on at least one side of the semiconductor substrate, and a bus bar electrode connected to the finger electrode, the solar cell characterized in that at least the finger electrode is composed of a printed and fired conductive paste containing copper or copper compound fine particles.
[Claim 2]
The solar cell according to claim 1, wherein the conductive paste is a printed and fired conductive paste having a copper or copper compound fine particle content of 30 to 90 mass% in terms of copper.
[Claim 3]
The solar cell according to claim 1 or 2, wherein at least the bus-bar electrode has a multilayer structure with two or more layers, and the finger electrode is formed using the same paste as one of the layers of the bus-bar electrode.
[Claim 4]
The solar cell according to claim 3, wherein at least the first electrode layer of the bus bar electrode and/or the first electrode layer of the finger electrode directly bonded to the semiconductor substrate is composed of a conductive paste containing copper or copper compound fine particles.
[Detailed Description of the Invention]
[Technical Field]
[0001]
The present invention relates to solar cells that are inexpensive and that have high efficiency.
[Background Art]
[0002]
FIG. 1 shows a mass produced solar cell using a monocrystalline or polycrystalline silicon substrate. Generally, a mass produced solar cell has a plurality of electrodes with a width of several hundred to several tens of μm known as finger electrodes (101) to serve as the current collecting electrodes on the light-receiving surface, and a plurality of bus bar electrodes (102) to serve as current collecting electrodes connected to the solar cells. These electrodes may be formed using, for example, the vapor deposition method or the sputtering method. However, from a cost standpoint, one widely used method is to print a metal paste composed of metal fine particles such as silver fine particles and an organic binder on the substrate using a screen plate, and then bonding the metal paste by performing heat treatment at several hundred degrees Celsius.
[0003]
In order to improve the photoelectric conversion efficiency of solar cells, the internal series resistance of these cells must be reduced as much as possible, and high electrical conductivity is required of electrodes. For this purpose, therefore, use of copper or silver is effective as these metals have high electrical conductivity. Copper is very inexpensive compared to silver and is therefore very effective at lowering costs, but copper is rarely used for the following reason.
[0004]
Because the amount of electricity generated by a single solar cell is small, several cells are usually connected together. The wiring used to connect cells is usually soldered to the bus bar electrode from the standpoint of lowering production costs and making the process easier to perform. However, copper has poor solder wettability compared to that of silver, and this often compromises reliability when connecting cells.
[0005]
Use of a silver-copper alloy has been proposed in JP H07-90204 A (Patent Document 1) and the addition of copper fine particles to silver paste has been proposed in JP 2001-15782 A (Patent Document 2), but both of these proposals use silver, which leads to higher costs.
[0006]
Meanwhile, the method disclosed in JP 2008-42095 A (Patent Document 3) is a technique in which paste printing is performed in a layered manner using the same equipment and plates. In this technique, the first electrode layer directly bonded to the semiconductor substrate and the uppermost electrode layer bonded to the wiring are made of silver, so further cost reduction is desired.

[Prior Art Documents]
[Patent Documents]
[0007]
[Patent Document 1] JP H07-90204 A
[Patent Document 2] JP 2001-15782 A
[Patent Document 3] JP 2008-42095 A
[Summary of the Invention]
[Problem to Be Solved by the Invention]
[0008]
An object of the present invention is to provide a solar cell that enables a significant reduction in production cost in response to demand.
[Means for Solving the Problem]
[0009]
As a result of extensive research conducted to achieve this object, the present inventors discovered that a solderable solar cell could be produced without loss of performance and lower costs can be realized by using a solar cell provided with a semiconductor substrate on which a PN junction has been formed, a finger electrode formed in a comb-like shape on at least one side of the semiconductor substrate, and a bus bar electrode connected to the finger electrode, in which the finger electrode is composed of a printed and fired conductive paste containing copper or copper compound fine particles, and in which the first electrode layer that is bonded directly to the substrate is formed with a copper paste and the uppermost electrode that is bonded to the connecting wiring is formed with a silver paste. The present invention is a result of this discovery.
[0010]
Therefore, the present invention provides a solar cell provided with a semiconductor substrate on which a PN junction has been formed, a finger electrode formed in a comb-like shape on at least one side of the semiconductor substrate, and a bus bar electrode connected to the finger electrode, the solar cell characterized in that at least the finger electrode is composed of a printed and fired conductive paste containing copper or copper compound fine particles. The use of a copper-containing paste as an electrode paste allows for cost reduction while maintaining internal resistance compared to silver paste.
[0011]
The conductive paste is preferably a printed and fired conductive paste having a copper or copper compound fine particle content of 30 to 90 mass% in terms of copper. In other words, a higher copper or copper compound particle content in the paste results in lower costs, but from the standpoint of printability, 30 to 90 mass% is desirable.
[0012]
Preferably, at least the bus-bar electrode has a multilayer structure with two or more layers, and the finger electrode is formed using the same paste as one of the layers of the bus-bar electrode. When the finger electrode is formed as a multilayered electrode and the finger electrode and bus bar electrode are formed at the same time, productivity is improved, which lowers costs.
[0013]
Preferably, at least the first electrode layer of the bus bar electrode and/or the first electrode layer of the finger electrode directly bonded to the semiconductor substrate is composed of a conductive paste containing copper or copper compound fine particles. If the first electrode layer that makes contact with the substrate is formed using a copper paste and the uppermost electrode layer that is bonded to the wiring is formed using a paste containing a substance other than copper such as silver, the bonding strength to the wiring is maintained without compromising solar cell performance.
[Effect of the Invention]
[0014]
The present invention allows for a significant reduction in solar cell production costs without compromising solar cell performance and while maintaining the reliability of soldering to the wiring. The present invention is also very easy to implement because it only requires a change in paste and does not require any change in equipment.

[Brief Description of the Drawings]
[0015]
[FIG. 1] FIG. 1 is a diagram showing the electrode arrangement in a solar cell of the present invention.
[FIG. 2] FIG. 2 is a cross-sectional view of an example of a finger electrode used in the present invention.
[FIG. 3] FIG. 3 is a cross-sectional view of an example of a bus bar electrode used in the present invention.
[FIG. 4] FIG. 4 is a cross-sectional view of another example of a finger electrode used in the present invention.
[FIG. 5] FIG. 5 is a cross-sectional view of yet another example of a finger electrode used in the present invention.
[FIG. 6] FIG. 6 is a cross-sectional view of another example of a bus bar electrode used in the present invention.
[Mode for Carrying Out the Invention]
[0016]
The present invention is a solar cell provided with a semiconductor substrate on which a PN junction has been formed, a finger electrode formed in a comb-like shape on at least one side of the semiconductor substrate, and a bus bar electrode connected to the finger electrode, the solar cell characterized in that at least the finger electrode is composed of a printed and fired conductive paste containing copper or copper compound fine particles.
[0017]
Here, the bus bar electrode can be formed with conductive paste containing copper or copper compound particles, and at least the bus bar electrode and in some cases the finger electrode can be formed with a multilayer structure of two or more layers. In this case, at least the first electrode layer of the bus bar electrode and/or the first electrode layer of the finger electrode directly bonded to the semiconductor substrate is preferably composed of a conductive paste containing copper or copper compound fine particles. Here, the electrode layer in the uppermost layer bonded to the wiring may be formed using a paste containing a substance such as silver. The finger electrode can also be formed using the same paste as one of the layers of the bus bar electrode.
[0018]
The conductive paste containing copper or copper compound fine particles contains 30 to 90 mass%, and preferably 60 to 80 mass%, copper or copper compound fine particles in terms of copper. Copper compounds include alloys composed of one or more of transition metals such as gold, silver, zinc, tin, and nickel. The average particle size of the fine particles is 0.15 to 15 μm, and preferably 1 to 5 μm, as measured under a scanning electron microscope.
[0019]
Other components in the conductive paste may be components commonly used in the art. These include, for example, a binder such as ethyl cellulose and terpineol used at a ratio of 1 to 20 mass%, preferably 2 to 15 mass%, and glass powder used at a ratio of 1 to 20 mass% to ensure adhesion with the substrate.
[0020]
In a paste containing a substance such as silver, a conductive material other than copper or a copper compound can be used, such as silver, titanium, nickel, palladium, platinum, or gold, and the rest of components may be the same as those in the copper-containing conductive paste.
[0021]
A method for producing a solar cell of the present invention will now be described, but it should be noted that the present invention is not limited to the solar cell produced using this method.
[0022]
Slice damage on the surface of an as-cut single-crystal {100} p-type silicon substrate composed of high-purity silicon doped with a group III element such as boron or gallium to achieve a specific resistance of 0.1 to 5 Ω·cm is etched using a high concentration of a solution of an alkali such as sodium hydroxide or potassium hydroxide with a concentration of 5 to 60 mass% or an acid mixture such as hydrofluoric acid and nitric acid. The single-crystal silicon substrate may be produced using either the CZ method or the FZ method.
[0023]
Minute irregularities known as texturing are then formed on the substrate surface. Texturing is an effective way to reduce the reflectance in solar cells. Texturing is easily produced by immersion in a heated solution of an alkali such as sodium hydroxide, potassium hydroxide, potassium carbonate,

sodium carbonate, or sodium bicarbonate (concentration 1 to 10 mass%, temperature 60 to 100°C) for about 10 to 30 minutes. A predetermined amount of 2-propanol is often dissolved in the solution to accelerate the reaction.

[0024]

After texturing, the substrate is washed in an acidic solution of hydrochloric acid, sulfuric acid, nitric acid, hydrofluoric acid, or a mixture of these acids. From the standpoint of economy and efficiency, washing in hydrochloric acid is preferred. In order to improve cleanliness, 0.5 to 5% hydrogen peroxide may be mixed into the hydrochloric acid solution and the mixture heated to 60 to 90°C for cleaning.

[0025]

An emitter layer is formed on the substrate by vapor phase diffusion using phosphorus oxychloride. A typical silicon solar cell requires a PN junction to be formed only on the light-receiving surface. In order to do so, two substrates must be stacked in an overlapping state or a SiO_2 film or SiN_x film formed on the back surface as a diffusion mask prior to diffusion so that a PN junction cannot be formed on the back surface. After diffusion, the glass formed on the surface is removed with fluoric acid, etc. The composition of the silicon nitride film (SiN_x film) is Si_3N_4 in terms of the stoichiometric ratio, but more Si than the stoichiometric ratio requires is commonly used to improve masking properties and make it effective as an antireflection film. Therefore, SiN_x is used in the present invention as a term of convenience.

[0026]

Next, an antireflection film is formed on the light-receiving surface. A plasma CVD system is used to form SiN_x film of approximately 100 nm. A mixture of monosilane (SiH_4) and ammonia (NH_3) is often used as the reaction gas, but nitrogen can be used instead of NH_3, and hydrogen may be mixed with the reaction gas to adjust the processing pressure, dilute the reaction gas, and, when polycrystalline silicon is used as the substrate, to boost the bulk passivation effect of the substrate. In addition to the plasma described above, thermal CVD and optical CVD may be used as the reaction gas excitation method in CVD.

[0027]

Next, electrodes are formed on the back surface and light-receiving surface using screen-printing. A paste consisting of Al powder mixed with an organic binder is screen-printed on the back surface of the substrate. After printing, the back surface electrodes are formed by firing at a temperature of 600 to 800°C for 3 to 30 minutes. Printing is the preferred method for forming the back surface electrode from the standpoint of product costs, but vapor deposition, sputtering, and other methods can also be used to create the electrodes.

[0028]

A screen printing method is also used to form light-receiving surface electrodes. A printing plate that can print bus bars and fingers at the same time is preferred in order to improve productivity. For the first electrode layer, a paste containing copper is used in order to reduce costs. For the second electrode layer, a paste containing silver is printed using the same plate as the one used for the first electrode layer. As a result, the cross-section of the finger electrode has the structure shown in FIG. 2, and the electrical resistance is much lower than when a single layer is used. In FIG. 2, 200 is the substrate, 203 is the finger first electrode layer formed with a conductive paste containing copper or copper compound particles ("copper paste" below), and 204 is the finger second electrode layer formed with a conductive paste containing silver ("silver paste" below). The cross-section of the bus bar electrode has the structure shown in FIG. 3, and since copper is not exposed on the uppermost surface layer, the reliability of the bonding strength to wiring by soldering is enhanced. In FIG. 3, 300 is the substrate, 303 is the bus bar first electrode layer formed with copper paste, and 304 is the bus bar second electrode layer formed with silver paste. If the patterns on the plates used to print the first and second electrode layers are different, the finger electrodes can have the structure shown in FIG. 4 or FIG. 5. The wiring is connected to the bus bar electrode, so the bus bar may have the structure shown in FIG. 6, since the wiring resistance of the bus bar does not have to be lowered.

[0029]

In FIG. 4, 400 is the substrate and 403 is the first finger electrode layer formed with copper paste. In

FIG. 5, 500 is the substrate, 504 is the first finger electrode layer formed with silver paste, 503 is the second finger electrode layer formed with copper paste. In FIG. 6, 600 is the substrate and 604 is the first busbar electrode layer formed with silver paste.

[0030]

After printing, silver powder penetrates into the SiN_x film during heat treatment ("fire-through") to render the electrodes and silicon conductive. The back surface electrodes and light-receiving surface electrodes can be fired at the same time.

[0031]

The unit price of the metal pastes is almost always determined by the unit price of the constituent metal. Since the unit price of copper is about 1/50th that of silver, the unit price of copper paste is about 1/50th that of silver paste. While silver paste accounts for about 12% of total material costs in the production of solar cells in a conventional production method, the present invention can halve the percentage of the electrode paste on the light-receiving surface to about 6%. Because there is no need to change the plates and printing equipment in current production facilities in order to implement the present invention, the capital investments are not added to production costs, and the production cost of solar cells is reduced simply by the reduction of material costs, which is very effective.

[Examples]

[0032]

The present invention will now be described in greater detail with reference to an example and comparative example. However, note that the present invention is not limited to the example described below.

[0033]

[Example, Comparative Example]

In order to verify the effectiveness of the present invention, a comparison was made between the characteristics under Condition A (Example) when copper paste was used in the first electrode layer and Condition B (Comparison Example) when silver paste was used.

The second electrode layer was silver paste under both conditions. After removing the damaged layer from sixty 100 × 100 mm^2 boron-doped {100} p-type as-cut silicon substrates with a thickness of 250 μm thickness and a specific resistance of 1 Ω·cm using a hot concentrated potassium hydroxide solution, the substrates were textured by immersion in a potassium hydroxide/2-propanol solution, followed by washing in a hydrochloric acid/hydrogen peroxide mixture. Next, the emitter layer was formed by heat treatment at 870°C in a phosphorus oxychloride atmosphere with the back surfaces of substrates arranged on top of each other. After diffusion, the glass was removed with hydrofluoric acid, and the substrates washed and dried.

After this processing had been performed, SiN_x film was formed on the light-receiving surfaces of all samples as an antireflection film using a plasma CVD system.

[0034]

Next, Al paste was screen-printed on the entire back surface as the back surface electrode and dried on a hot plate at 180°C.

Next, copper paste was printed as the first electrode layer on the light-receiving surface of 30 substrates and dried (Condition A). The viscosity of the copper paste was adjusted to about 180 Pa·s using an organic solvent, and almost no disconnection or bleeding occurred. For the remaining 30 substates, silver paste was printed and dried as a comparative example (Condition B).

[0035]

The same printing plate used for the first electrode layer was then used to print silver paste on all samples as the second electrode layer. At this time, the processing was fine-tuned as necessary so that the second electrode layer was directly above the first electrode layer. After printing, the samples were dried and finally fired at 780°C in an air atmosphere.

[0036]

The composition of the copper paste was as follows: about 76 mass% copper, about 8 mass% ethyl cellulose, about 4 mass% terpineol, and about 5 mass% glass powder. In order to adjust the viscosity, about 7 mass% organic solvent was added.

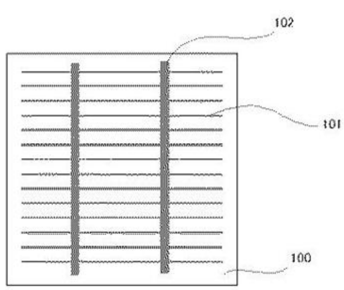
The composition of the silver paste was as follows: about 86 mass% silver, about 5 mass% ethylcellulose, about 2 mass% terpineol, and about 3 mass% glass powder. In order to adjust the viscosity, about 4 mass% organic solvent was added.

[0037]
The solar cell characteristics of the solar cell produced in this manner were measured using a solar simulator from Yamashita Denso under conditions including an AM 1.5 spectrum, exposure intensity of 100 mW/cm^2, and 25°C. The average values of the results are shown in Table 1.
[0038]
[Table 1]

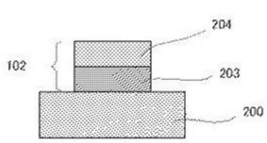
	Short-Circuit Current (mA/cm^2)	Open-Circuit Voltage (mV)	Shape Factor (%)	Conversion Efficiency (%)
Condition A (Example)	34.8	623	77.9	16.9
Condition B (Comparative Example)	34.6	625	78.4	17.0

[0039]
Condition A slightly decreased the shape factor but improved the short-circuit current, and the conversion efficiency was equivalent to that of the comparative example.
Ten test pieces for each condition were soldered to connecting wiring, and subjected to a tensile strength test. No wiring delamination was observed in any of the cells.
[Reference Numbers]
[0040]
100, 200, 300, 400, 500, 600: Substrate
101: Finger electrode
102: Bus bar electrode
203, 303, 403, 503: Copper paste
204, 304, 504, 604: Silver paste

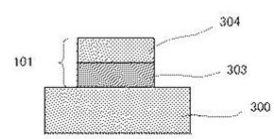
[FIG. 1]



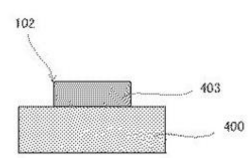
[FIG. 2]



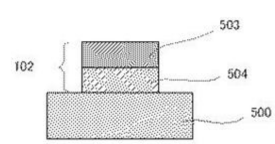
[FIG. 3]



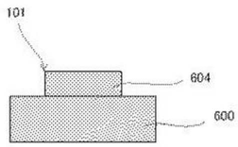
[FIG. 4]



[FIG. 5]



[FIG. 6]



Continued From Front Page

(72) Inventor Hiroyuki OTSUKA
Precision Function Materials Research Center, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., 13-1, Isobe 2-chome, Annaka-shi, Gunma-ken

(72) Inventor Naoki ISHIKAWA
Precision Function Materials Research Center, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., 13-1, Isobe 2-chome, Annaka-shi, Gunma-ken

F Terms (Reference) 5F051 AA02 CB27 DA03 FA06 FA10 FA14 GA04
5F151 AA02 CB27 DA03 FA06 FA10 FA14 GA04

Certification of Accuracy of Translation

Sun IP Project #24-5357

Japanese to English translation of JP2010186862_A

I, Frank McGee, hereby certify that the attached English translation is, to the best of my knowledge, a true and accurate translation of "JP2010186862_A". The translated text reflects the content, meaning and style of the original text and constitutes a true and accurate translation of the original document.

September 23, 2024

____

Frank McGee