

(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
2022年8月25日(25.08.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/176519 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/0224 (2006.01) C03C 8/18 (2006.01)
H01L 21/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/002478
- (22) 国際出願日: 2022年1月24日(24.01.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-022877 2021年2月16日(16.02.2021) JP
- (71) 出願人: 昭和電工マテリアルズ株式会社 (SHOWA DENKO MATERIALS CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 早坂 剛 (HAYASAKA, Tsuyoshi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 野尻 剛 (NOJIRI, Takeshi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 足立 修一郎 (ADACHI, Shuichiro); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 守谷 研耶 (MORIYA, Kenya); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所 (TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, 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: COMPOSITION FOR FORMING ELECTRODE, SOLAR CELL ELEMENT, AND ALUMINUM/SILVER STACKED ELECTRODE

(54) 発明の名称: 電極形成用組成物、太陽電池素子及びアルミニウム/銀積層電極

(57) Abstract: This composition for forming electrodes comprises silver-containing particles, bismuth-containing particles, and glass particles that include glass particles containing vanadium and tellurium.

(57) 要約: 電極形成用組成物は、銀含有粒子と、ビスマス含有粒子と、ガラス粒子と、を含み、前記ガラス粒子が、バナジウムとテルルとを含有するガラス粒子を含むものである。



WO 2022/176519 A1

明 細 書

発明の名称：

電極形成用組成物、太陽電池素子及びアルミニウム／銀積層電極

技術分野

[0001] 本開示は、電極形成用組成物、太陽電池素子及びアルミニウム／銀積層電極に関する。

背景技術

[0002] 近年、地球温暖化、大気汚染等をはじめとする環境問題への関心が高まっている。中でも地球温暖化問題の対策としては、化石燃料に替わる再生可能エネルギーの需要が高まっている。再生可能エネルギーとしては、太陽光、地熱、風力、波力、潮力、バイオマス等が挙げられる。特に太陽光発電は、無尽蔵な太陽光エネルギーを活用すると同時に、発電の際に二酸化炭素を排出しないクリーンな自然エネルギーとして注目を集め、深刻化するエネルギー問題の有効な解決策として期待されている。

[0003] 太陽電池としては、半導体基板としてシリコン（Si）基板を用いた結晶シリコン系太陽電池が一般的である。Si基板を用いた太陽電池セル（太陽電池素子）の受光面及び裏面（受光面と逆の面）のそれぞれには、キャリアを回収するための集電用電極と、キャリアを出力として取り出すための出力取出し電極（バスバー電極）とが形成される。受光面の集電用電極は特に、フィンガー電極と呼ばれる。受光面電極の形成には、銀（Ag）電極形成用組成物が用いられ、フィンガー電極及びバスバー電極部の印刷は、個別又は一括で行われる。裏面については、バスバー電極の形成は銀電極形成用組成物が、集電用電極にはアルミニウム（Al）電極形成用組成物がそれぞれ用いられる。各電極形成用組成物には、導電性金属粒子、ガラス粒子、種々の添加剤等が含有される。

[0004] 受光面電極及び裏面バスバー電極を形成するための銀電極形成用組成物には、前記導電性金属粒子として、銀粒子が一般的に用いられている。この理

由として、銀の体積抵抗率が低い ($1.47 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$) こと、上記熱処理条件において銀粒子が自己還元して焼結すること、銀粒子とシリコン基板が良好なオーミックコンタクトを形成すること及び銀粒子から形成された電極がはんだ材料の濡れ性に優れ、太陽電池素子間を電氣的に接続する配線材料 (タブ線等) を好適に接着可能であることが挙げられる。

[0005] アルミニウム電極形成用組成物を用いて裏面の集電用電極を形成する際、アルミニウム電極形成用組成物中のアルミニウムが、シリコンとの共晶反応を経て裏面の表面に高濃度拡散層 ($p^+ - \text{Si}$ 層、Back Surface Field; BSF) を形成する。これにより、 p 型シリコン基板中の少数キャリアである電子を受光面側に追い返す構造が付与され、キャリア再結合の確率を低減することができる。

しかしながら、従来のアルミニウム電極形成用組成物を用いた裏面電極/BSF構造では、裏面の少数キャリア再結合速度は $3 \times 10^3 \text{cm/s}$ 程度と速く、太陽電池素子の発電性能を低下させる要因になり得る。

[0006] 裏面再結合損失の低減策として、PERC (Passivated Emitter, Rear Cell) 構造が注目されている (例えば、特許文献1参照)。PERC構造は、裏面再結合の一因である裏面電極とSi基板間のオーミックコンタクト部をポイント状又はライン状に制限しているのが特徴で、裏面電極のコンタクト部以外はすべてパッシベーション膜で覆われている。PERC構造に用いることができる裏面パッシベーション膜としては、原子層堆積法 (Atomic Layer Deposition; ALD) 又はCVD法 (Chemical Vapor Deposition) によるアモルファス酸化アルミニウム (AlO_x) 膜が挙げられる。ALD法又はCVD法による AlO_x 膜は、大きな負の固定電荷をもつことが知られ、これを適用したPERC構造太陽電池素子は高い発電性能を示すことが知られている。

[0007] PERC構造では、裏面電極とシリコン基板のコンタクト部に限られていることから、両面受光 (bifacial) 型の太陽電池素子の実現できる

。bifacial-PERC構造の利点として、裏面に差し込んだ光を活用できること等が挙げられる。

[0008] 上述した、bifacial-PERC構造、MBB (Multi Busbar) - bifacial-PERC構造等を含むPERC構造において、裏面電極を形成する際は、一般的に銀を含む電極形成用組成物と、アルミニウムを含む電極形成用組成物とを、基板の所定の領域にそれぞれ印刷し、乾燥した後、一括して熱処理する。

上記構造では、アルミニウム電極の表面に形成されている酸化アルミニウム (Al_2O_3) 皮膜と配線材料を被覆しているはんだとの濡れ性が悪いため、アルミニウム電極には配線材料を直接接合できない。また、裏面においては、受光面側と同様、配線材料を接続する箇所には出力取り出し電極としての銀電極を形成する必要があるため、裏面電極プロセスにおいては、成膜したパッシベーション膜の上にまず銀電極形成用組成物を塗布する。このとき、従来のプロセスで形成された裏面電極では、アルミニウム電極と、裏面出力取り出し電極としての銀電極との段差 (厚みの差) によって、配線材料の接続不良が生じたり、太陽電池としての信頼性が損なわれる可能性がある。

[0009] これは、例えば、以下のようにして考えることができる。裏面電極のうち、出力取り出し電極としての銀電極は、銀電極形成用組成物の使用量低減等の観点から、配線材料の接続方向に沿って連続的に形成されず、配線材料の接続方向に沿って、銀電極と銀電極との間にアルミニウム電極が形成されることがある。熱処理 (焼成後) のアルミニウム電極の厚みは一般的に $20\ \mu\text{m}$ ~ $40\ \mu\text{m}$ であり、裏面出力取り出し電極としての銀電極の厚みは一般的に $2\ \mu\text{m}$ ~ $5\ \mu\text{m}$ である。このような場合、配線材料の一部がアルミニウム電極上に配置されることになるが、アルミニウム電極と銀電極との段差が大きいと、配線材料の変形が段差に追従できず、銀電極での配線材料の接続が不十分になることが考えられる。また、銀電極において配線材料の接続ができたとしても、配線材料が段差に応じて凹凸を形成しながら変形するため、熱による内部応力以外の応力が加わると考えられる。このような中で、太陽電池

部材に温度変化が与えられるような試験又は環境（例えば、温度サイクル試験）中に、接続部に亀裂等が生じることで、発電性能の低下率が大きくなってしまう。

[0010] 上述したような課題を解決する方法として、アルミニウム電極と銀電極とをそれぞれ基板上に形成するのではなく、基板上に形成したアルミニウム電極と、その上に形成される銀電極とが積層した状態の電極（以下、アルミニウム／銀積層電極ともいう）を形成することが有効と考えられる。

アルミニウム／銀積層電極を形成する方法としては、例えば、アルミニウム粒子を含む電極形成用組成物を所望のパターンで基板の裏面に塗布し、アルミニウム粒子含有膜を形成した後に、銀を含む電極形成用組成物を所望のパターンでアルミニウム粒子含有膜の上に印刷し、一括して熱処理することが考えられる。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特許第6203990号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] アルミニウム／銀積層電極を形成する際に、パッシベーション膜がエッチングされてしまい、PERC構造の太陽電池素子の発電性能が低下することがある。そのため、アルミニウム／銀積層電極を形成する際に、パッシベーション膜のエッチングが抑制される電極形成用組成物が求められている。

本開示は上記従来の事情に鑑みてなされたものであり、本開示の一実施形態は、パッシベーション膜のエッチングが抑制される電極形成用組成物、並びにこの電極形成用組成物を用いて得られた太陽電池素子及びアルミニウム／銀積層電極を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0013] 前記課題を達成するための具体的手段は以下の通りである。

<1> 銀含有粒子と、ビスマス含有粒子と、ガラス粒子と、を含み、前記ガラス粒子が、バナジウムとテルルとを含有するガラス粒子を含む電極形成用組成物。

<2> 前記バナジウムとテルルとを含有するガラス粒子を構成するガラスの組成において、酸化バナジウムの含有率が、20.0質量%~50.0質量%である<1>に記載の電極形成用組成物。

<3> 前記バナジウムとテルルとを含有するガラス粒子を構成するガラスの組成において、酸化テルルの含有率が、35.0質量%~65.0質量%である<1>又は<2>に記載の電極形成用組成物。

<4> 前記ガラス粒子全体に占める前記バナジウムとテルルとを含有するガラス粒子の割合が、50.0質量%~100.0質量%である<1>~<3>のいずれか1項に記載の電極形成用組成物。

<5> 前記ガラス粒子が、リンを含有するガラス粒子をさらに含む<1>~<4>のいずれか1項に記載の電極形成用組成物。

<6> 前記リンを含有するガラス粒子を構成するガラスの組成において、酸化リンの含有率が、20.0質量%~50.0質量%である<5>に記載の電極形成用組成物。

<7> 前記ガラス粒子全体に占める前記リンを含有するガラス粒子の割合が、40.0質量%以下である<5>又は<6>に記載の電極形成用組成物。

<8> 前記ビスマス含有粒子が、金属ビスマス粒子、ビスマス合金粒子及び酸化ビスマス粒子からなる群より選択される少なくとも1種を含む<1>~<7>のいずれか1項に記載の電極形成用組成物。

<9> 前記銀含有粒子の含有量に対する前記ビスマス含有粒子の含有量の質量比 (Bi/Ag比) が、0.30~1.40である<1>~<8>のいずれか1項に記載の電極形成用組成物。

<10> 前記ガラス粒子の含有量に対する前記ビスマス含有粒子の含有量の質量比 (Bi/G比) が、0.5~15.0である<1>~<9>の

いずれか1項に記載の電極形成用組成物。

<11> 前記ガラス粒子の含有率が、前記電極形成用組成物全体の1.0質量%~15.0質量%である<1>~<10>のいずれか1項に記載の電極形成用組成物。

<12> 溶剤及び樹脂からなる群より選択される少なくとも1種をさらに含む<1>~<11>のいずれか1項に記載の電極形成用組成物。

<13> アルミニウム/銀積層電極を形成するための<1>~<12>のいずれか1項に記載の電極形成用組成物。

<14> 半導体基板と、前記半導体基板上に設けられるパッシベーション膜と、前記パッシベーション膜上に設けられる<1>~<13>のいずれか1項に記載の電極形成用組成物の熱処理物を含むアルミニウム/銀積層電極と、を有する太陽電池素子。

<15> <1>~<13>のいずれか1項に記載の電極形成用組成物の熱処理物を含むアルミニウム/銀積層電極であって、

アルミニウムを含む第1電極と、前記第1電極の上に配置される銀を含む第2電極とを備え、前記第1電極は酸化ビスマス相及びガラス相をさらに含む、アルミニウム/銀積層電極。

発明の効果

[0014] 本開示の一実施形態によれば、パッシベーション膜のエッチングが抑制される電極形成用組成物、並びにこの電極形成用組成物を用いて得られた太陽電池素子及びアルミニウム/銀積層電極が提供される。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]太陽電池素子の裏面におけるアルミニウム電極及びアルミニウム/銀積層電極の断面の一例を示す図である。

[図2A]アルミニウム/銀積層電極の製造方法の一例を示す断面模式図である。

。

[図2B]アルミニウム/銀積層電極の製造方法の一例を示す断面模式図である。

。

[図2C]アルミニウム／銀積層電極の製造方法の一例を示す断面模式図である。

[図3]アルミニウム／銀積層電極の断面模式図である。

[図4]太陽電池素子の受光面の一例を示す概略平面図である。

[図5A]太陽電池素子の裏面の一例を示す概略平面図である。

[図5B]太陽電池素子の裏面の一例を示す概略平面図である。

[図6A]太陽電池素子の一例を示す断面模式図（図5AのA-A'部の切断面）である。

[図6B]太陽電池素子の一例を示す断面模式図（図5BのB-B'部の切断面）である。

[図6C]太陽電池素子の一例を示す断面模式図（図5BのC-C'部の切断面）である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本開示を実施するための形態について詳細に説明する。但し、本開示は以下の実施形態に限定されるものではない。以下の実施形態において、その構成要素（要素ステップ等も含む）は、特に明示した場合を除き、必須ではない。数値及びその範囲についても同様であり、本開示を制限するものではない。

[0017] 本開示において「工程」との語には、他の工程から独立した工程に加え、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の目的が達成されれば、当該工程も含まれる。

本開示において「～」を用いて示された数値範囲には、「～」の前後に記載される数値がそれぞれ最小値及び最大値として含まれる。

本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本開示において、各成分には、該当する物質が複数種含まれていてもよい。組成物中に各成分に該当する物質が複数種存在する場合、各成分の含有率又は含有量は、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の物質の合計の含有率又は含有量を意味する。

本開示において、各成分に該当する粒子には、複数種の粒子が含まれていてもよい。組成物中に各成分に該当する粒子が複数種存在する場合、各成分の粒子径は、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の粒子の混合物についての値を意味する。

本開示において「層」又は「膜」との語には、当該層又は膜が存在する領域を観察したときに、当該領域の全体に形成されている場合に加え、当該領域の一部にのみ形成されている場合も含まれる。

本開示において「積層」との語は、層を積み重ねることを示し、二以上の層が結合されていてもよく、二以上の層が着脱可能であってもよい。

本開示において、層又は膜の平均厚みは、対象となる層又は膜の5点の厚みを測定し、その算術平均値として与えられる値とする。

本開示において「断面」との語は、太陽電池素子を半導体基板の面方向に対して垂直に切断して得られる面を意味する。

本開示において「熱処理」との語には、熱処理の対象物に含まれる粒子が焼結又は熔融する条件で行う加熱（焼成等）を含む。

層又は膜の厚みは、マイクロメーター等を用いて測定することができる。本開示において、層又は膜の厚みを直接測定可能な場合には、マイクロメーターを用いて測定する。一方、1つの層の厚み又は複数の層の総厚みを測定する場合には、電子顕微鏡を用いて、測定対象の断面を観察することで測定してもよい。

[0018] <電極形成用組成物>

本開示の電極形成用組成物は、銀含有粒子と、ビスマス含有粒子と、ガラス粒子と、を含み、前記ガラス粒子が、バナジウムとテルルとを含有するガラス粒子を含む。以下、バナジウムとテルルとを含有するガラス粒子を、バ

ナジウム-テルル含有ガラス粒子と称することがある。

銀含有粒子とビスマス含有粒子とガラス粒子としてバナジウム-テルル含有ガラス粒子を含む電極形成用組成物は、銀含有粒子とビスマス含有粒子とを含むもののガラス粒子としてバナジウム-テルル含有ガラス粒子を含まない電極形成用組成物に比較して、パッシベーション膜のエッチングが抑制される。その理由は必ずしも明らかではないが、下記のように推察される。

[0019] 銀含有粒子とビスマス含有粒子とを含む電極形成用組成物は、基板上に形成されたアルミニウム粒子含有膜上の所望の領域に付与され、必要に応じて乾燥した後に、熱処理される。これにより、アルミニウム電極の上に銀電極が形成される。

熱処理により、電極形成用組成物に含まれる銀含有粒子は焼結して銀電極を、アルミニウム粒子含有膜に含まれるアルミニウム粒子は焼結してアルミニウム電極をそれぞれ形成する。このとき、ビスマス含有粒子に含まれるビスマスが酸化して形成する酸化ビスマス相が、銀電極とアルミニウム電極との界面における相互拡散を抑制する性質（以下、拡散バリア性ともいう）を発現する。一方、ビスマスはパッシベーション膜をエッチングする性質を有する。

電極形成用組成物を熱処理した際に、溶融したバナジウム-テルル含有ガラス粒子は、アルミニウム粒子含有膜に含まれるアルミニウム粒子間に浸透しにくい性質を有する。そのため、溶融したガラス粒子成分がアルミニウム粒子間に浸透するのに伴って、アルミニウム粒子含有膜を透過してビスマスがパッシベーション膜に到達する現象が、バナジウム-テルル含有ガラス粒子を用いることで防止される傾向にある。また、バナジウム-テルル含有ガラス粒子は、パッシベーション膜をほとんどエッチングしない。そのため、溶融したバナジウム-テルル含有ガラス粒子の一部がアルミニウム粒子間に浸透してパッシベーション膜に到達しても、パッシベーション膜はほとんどエッチングされないことがない。

以上のことから、本開示の電極形成用組成物によれば、パッシベーション

膜のエッチングが抑制されると推察される。

[0020] 以下、本開示の電極形成用組成物に含有される各成分について説明する。本開示の電極形成用組成物は、銀含有粒子とビスマス含有粒子とガラス粒子とを含み、その他の成分を含んでもよい。また、本開示の電極形成用組成物は、ガラス粒子として、バナジウム-テルル含有ガラス粒子を含み、その他のガラス粒子を含んでもよい。

[0021] (銀含有粒子)

電極形成用組成物は、銀含有粒子を含む。電極形成用組成物に含まれる銀含有粒子は、1種のみでも2種以上であってもよい。

[0022] 銀含有粒子は、銀を含む粒子であれば特に制限されない。中でも、銀粒子及び銀合金粒子からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、銀粒子及び銀含有率が50.0質量%以上である銀合金粒子からなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましい。

[0023] 銀粒子における銀の含有率は特に制限されない。例えば、銀粒子全体の95.0質量%以上とすることができ、97.0質量%以上であることが好ましく、99.0質量%以上であることがより好ましい。

[0024] 銀合金粒子は、銀を含む合金の粒子であれば特に制限されない。中でも、銀合金粒子の融点及び焼結性の観点から、銀の含有率は粒子全体の50.0質量%以上であることが好ましく、60.0質量%以上であることがより好ましく、70.0質量%以上であることがさらに好ましく、80.0質量%以上であることが特に好ましい。上記含有率は、95.0質量%以下であってもよい。

[0025] 銀合金としては、Ag-Pd系合金、Ag-Pd-Au系合金、Ag-Pd-Cu系合金、Ag-Pd-In系合金、Ag-In系合金、Ag-Sn系合金、Ag-Zn系合金、Ag-Sn-Zn系合金等が挙げられる。

銀含有粒子は、銀及び銀合金に該当しない成分を含まなくても、含んでもよい。

銀含有粒子は、銀及び銀合金に該当しない成分を含む場合、その含有率は

、銀含有粒子中に3.0質量%以下とすることができ、1.0質量%以下であることが好ましい。

[0026] 銀含有粒子の粒子径は特に制限されないが、レーザー回折・散乱法により得られる体積基準の粒度分布において小径側からの累積が50%となるときの粒子径（体積平均粒子径）として0.1 μ m～50.0 μ mであることが好ましく、0.15 μ m～40.0 μ mであることがより好ましく、0.2 μ m～30.0 μ mであることがさらに好ましい。銀含有粒子の体積平均粒子径が0.1 μ m以上であると、アルミニウム／銀積層電極の表面における銀の濃度を十分に高くでき、配線材料の接続強度が向上する。銀含有粒子の体積平均粒子径が50.0 μ m以下であると、アルミニウム／銀積層電極内の抵抗が低減する傾向にある。

[0027] 銀含有粒子の粒子径は、レーザー回折式粒度分布計（例えば、ベックマン・コールター（株）、LS 13320型レーザー散乱回折法粒度分布測定装置）によって測定される。具体的には、溶剤（テルピネオール）125gに、銀含有粒子を0.01質量%～0.3質量%の範囲内で添加し、分散液を調製する。この分散液の約100ml程度をセルに注入して25℃で測定する。粒度分布は溶媒の屈折率を1.48として測定する。

[0028] 銀含有粒子の形状は特に制限はなく、略球状、扁平状、ブロック状、板状、鱗片状等であってもよい。銀含有粒子同士の焼結性の観点からは、略球状、扁平状又は板状であることが好ましい。

[0029] （ビスマス含有粒子）

電極形成用組成物は、ビスマス含有粒子を含む。電極形成用組成物に含まれるビスマス含有粒子は、1種のみでも2種以上であってもよい。

[0030] ビスマス含有粒子は、ビスマスを含む粒子であれば特に制限はない。中でも、金属ビスマス粒子、ビスマス合金粒子及び酸化ビスマス粒子からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、金属ビスマス粒子、ビスマス含有率が40.0質量%以上であるビスマス合金粒子及び酸化ビスマス粒子からなる群より選択される少なくとも1種であることがより好まし

い。

本開示において、ビスマス含有粒子がガラス状である場合（ビスマスを含むガラス粒子）は、ビスマス含有粒子に該当しないものとする。

[0031] 金属ビスマス粒子におけるビスマスの含有率は特に制限されない。例えば、金属ビスマス粒子全体の95.0質量%以上とすることができ、97.0質量%以上であることが好ましく、99.0質量%以上であることがより好ましい。

[0032] ビスマス合金粒子は、ビスマスを含む合金の粒子であれば特に制限されない。中でも、ビスマス合金粒子の融点及び拡散バリア性の観点から、ビスマス合金粒子のビスマスの含有率は粒子全体の40.0質量%以上であることが好ましく、50.0質量%以上であることがより好ましく、60.0質量%以上であることがさらに好ましく、70.0質量%以上であることが特に好ましい。ビスマス合金粒子のビスマスの含有率は95.0質量%以下であってもよい。

[0033] ビスマス合金としては、Bi-Sn系合金、Bi-Sn-Cu系合金、Bi-Pb-Sn系合金、Bi-Cd系合金等が挙げられる。

[0034] 酸化ビスマス粒子としては、三酸化ビスマス (Bi_2O_3) の粒子が挙げられる。十分な拡散バリア性及びアルミニウム／銀積層電極自身の低抵抗化を発揮する観点からは、酸化ビスマス粒子は金属ビスマス粒子と併用することが好ましい。

ビスマス含有粒子は、金属ビスマス、ビスマス合金及び酸化ビスマスに該当しない成分を含まなくても、含んでいてもよい。

ビスマス含有粒子が金属ビスマス、ビスマス合金及び酸化ビスマスに該当しない成分を含む場合、酸化ビスマス相の形成及び拡散バリア性の観点からは、その含有率は、ビスマス含有粒子中に3.0質量%以下とすることができ、1.0質量%以下であることが好ましい。

[0035] ビスマス含有粒子の粒子径は特に制限されないが、体積平均粒子径が0.1 μm ~ 50.0 μm であることが好ましく、0.15 μm ~ 40.0 μm

であることがより好ましく、 $0.2\ \mu\text{m}\sim 30.0\ \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。ビスマス含有粒子の粒子径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であると、アルミニウム粒子含有膜への移行及び酸化ビスマス相の形成が促進される。ビスマス含有粒子の粒子径が $50.0\ \mu\text{m}$ 以下であると、拡散バリア性が効果的に発揮される。

ビスマス含有粒子の体積平均粒子径は、銀含有粒子の体積平均粒子径と同様にして測定される。

[0036] ビスマス含有粒子の形状は特に制限されず、略球状、扁平状、ブロック状、板状、鱗片状等であってもよい。拡散バリア性の観点からは、略球状、扁平状又は板状であることが好ましい。

[0037] 電極形成用組成物における銀含有粒子の含有量に対するビスマス含有粒子の含有量の質量比 (B_i/A_g 比) は、 $0.30\sim 1.40$ であることが好ましく、 $0.35\sim 1.30$ であることがより好ましく、 $0.40\sim 1.20$ であることがさらに好ましく、 $0.45\sim 1.10$ であることが特に好ましい。 B_i/A_g 比を 0.30 以上とすることで、アルミニウムと銀との相互拡散が効果的に抑制される傾向にある。 B_i/A_g 比を 1.40 以下とすることで、アルミニウム／銀積層電極表面の銀濃度が十分に確保され、接続材料の接続強度 (はんだの濡れ性) が良好に維持される傾向にある。

[0038] (ガラス粒子)

電極形成用組成物はガラス粒子を含み、ガラス粒子としてバナジウム－テルル含有ガラス粒子を含む。バナジウム－テルル含有ガラス粒子としては、酸化バナジウム (V_2O_5) 及び酸化テルル (TeO_2) を含むガラス粒子が挙げられる。

[0039] バナジウム－テルル含有ガラス粒子を構成するガラスの組成において、酸化バナジウムの含有率は、 $20.0\ \text{質量}\%\sim 50.0\ \text{質量}\%$ であることが好ましく、 $25.0\ \text{質量}\%\sim 45.0\ \text{質量}\%$ であることがより好ましく、 $30.0\ \text{質量}\%\sim 40.0\ \text{質量}\%$ であることがさらに好ましい。

バナジウム－テルル含有ガラス粒子を構成するガラスの組成において、酸

化テルルの含有率は、35.0質量%～65.0質量%であることが好ましく、40.0質量%～60.0質量%であることがより好ましく、45.0質量%～55.0質量%であることがさらに好ましい。

バナジウム-テルル含有ガラス粒子を構成する酸化バナジウムと酸化テルルとの質量基準の比率（酸化バナジウム/酸化テルル）は、20/80～60/40であることが好ましく、25/75～55/45であることがより好ましく、30/70～50/50であることがさらに好ましい。

[0040] バナジウム-テルル含有ガラス粒子は、酸化バナジウムと、酸化テルルと、酸化バナジウム及び酸化テルル以外のその他の酸化物とを含んでもよい。

バナジウム-テルル含有ガラス粒子を構成するガラスに含まれるその他の酸化物としては、例えば、二酸化ケイ素 (SiO_2)、酸化リン (P_2O_5)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化ホウ素 (B_2O_3)、酸化カリウム (K_2O)、酸化ビスマス (Bi_2O_3)、酸化ナトリウム (Na_2O)、酸化リチウム (Li_2O)、酸化バリウム (BaO)、酸化ストロンチウム (SrO)、酸化カルシウム (CaO)、酸化マグネシウム (MgO)、酸化ベリリウム (BeO)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化カドミウム (CdO)、酸化錫 (SnO)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化タングステン (WO_3)、酸化モリブデン (MoO_3)、酸化ランタン (La_2O_3)、酸化ニオブ (Nb_2O_3)、酸化タンタル (Ta_2O_5)、酸化イットリウム (Y_2O_3)、酸化チタン (TiO_2)、酸化ゲルマニウム (GeO_2)、酸化ルテチウム (Lu_2O_3)、酸化アンチモン (Sb_2O_3)、酸化銅 (CuO)、酸化鉄 (Fe_2O_3)、酸化銀 (Ag_2O) 及び酸化マンガン (MnO) が挙げられる。

これらの中でも、その他の酸化物としては、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化銅 (CuO)、酸化リチウム (Li_2O) 等が挙げられる。

バナジウム-テルル含有ガラス粒子を構成するガラス全体に占めるその他の酸化物の割合は、5.0質量%～25.0質量%であることが好ましく、7.0質量%～23.0質量%であることがより好ましく、10.0質量%～20.0質量%であることがさらに好ましい。

[0041] 電極形成用組成物に含まれるガラス粒子は、1種のみでも2種以上であってもよい。

[0042] 電極形成用組成物は、ガラス粒子としてバナジウム-テルル含有ガラス粒子を単独で含んでも、バナジウム-テルル含有ガラス粒子以外のその他のガラス粒子を含んでもよい。その他のガラス粒子は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 B_2O_3 、 Bi_2O_3 、 CuO 、 SnO 、 Li_2O 及び P_2O_5 からなる群より選択される少なくとも1種を含有するものであってもよい。

ガラス粒子全体に占めるバナジウム-テルル含有ガラス粒子の割合は、ある態様では、50.0質量%~100.0質量%であることが好ましく、60.0質量%~90.0質量%であることがより好ましく、70.0質量%~85.0質量%であることがさらに好ましい。その他の態様では、60.0質量%~100.0質量%であることが好ましく、65.0質量%~100.0質量%であることがより好ましく、70.0質量%~100.0質量%であることがさらに好ましい。

[0043] その他のガラス粒子としては、リンを含有するガラス粒子が好ましい。以下、リンを含有するガラス粒子をリン含有ガラス粒子と称することがある。リンを含有するガラスとしては、酸化リン(P_2O_5)を含むガラスが挙げられ、リン酸塩ガラスが好ましい。

本開示においてリン酸塩ガラスとは、酸化リン(P_2O_5)を網目形成酸化物として含むガラスを意味する。

[0044] リン含有ガラス粒子を構成するガラスの組成においては、ガラスの機能上の観点から、酸化リンの含有率が20.0質量%~50.0質量%であることが好ましく、30.0質量%~45.0質量%であることがより好ましく、35.0質量%~40.0質量%であることがさらに好ましい。

[0045] リン含有ガラス粒子は、酸化リンと、酸化リン以外のその他の酸化物を含んでもよい。その他の酸化物の具体例としては、バナジウム-テルル含有ガラス粒子を構成するガラスに含まれるその他の酸化物として挙げられた酸化物が挙げられる。

リン含有ガラス粒子は、酸化アルミニウム、酸化錫及び酸化亜鉛からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。このような組成のガラスを用いることで、アルミニウム／銀積層電極の高温高湿環境下での信頼性がより向上する傾向にある。

[0046] リン含有ガラス粒子を構成するガラスが酸化錫を含む場合、酸化錫の含有率は、20.0質量%～80.0質量%であることが好ましく、30.0質量%～70.0質量%であることがより好ましく、40.0質量%～60.0質量%であることがさらに好ましい。

リン含有ガラス粒子は酸化ホウ素を含まないか、又は酸化ホウ素の含有率が酸化リンの含有率よりも低いことが好ましい。

[0047] ガラス粒子全体に占めるリン含有ガラス粒子の割合は、40.0質量%以下であってもよく、0.0質量%～40.0質量%であることが好ましく、0.0質量%～35.0質量%であることがより好ましく、0.0質量%～30.0質量%であることがさらに好ましい。

[0048] SiN_x膜の上にアルミニウム／銀積層電極を形成する場合は、鉛を実質的に含まない鉛フリーガラスを用いることが好ましい。鉛フリーガラスとしては、特開2006-313744号公報の段落番号0024～0025に記載の鉛フリーガラス、特開2009-188281号公報等に記載の鉛フリーガラス等が挙げられる。

[0049] 各ガラス粒子を構成するガラスの軟化点は特に制限されないが、650℃以下であることが好ましく、500℃以下であることがより好ましい。ガラスの軟化点は、示差熱・熱重量同時測定装置を用いて測定される示差熱（DTA）曲線から求めることができる。

[0050] ガラス粒子の形状は特に制限されず、略球状、扁平状、ブロック状、板状、鱗片状等であってもよい。銀含有粒子及びビスマス含有粒子との濡れ性の観点からは、ガラス粒子の形状は略球状、扁平状又は板状であることが好ましい。

[0051] 各ガラス粒子の体積平均粒子径は、各々0.5μm～15.0μmである

ことが好ましく、 $0.7\ \mu\text{m}\sim 12.0\ \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.9\ \mu\text{m}\sim 10.0\ \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

ガラス粒子の体積平均粒子径が $0.5\ \mu\text{m}$ 以上であることで、電極形成用組成物を熱処理して得られる銀電極の表面にガラス粒子に起因する凹凸形状が形成される傾向にある。その結果、配線材料と銀電極との接触が点接触になるために応力が緩和され、高温高湿環境下における信頼性が向上する傾向にある。

ガラス粒子の体積平均粒子径が $15.0\ \mu\text{m}$ 以下であることで、電極形成用組成物中でのガラス粒子の分散性が良好であり、銀電極の表面に形成される凹凸形状の分布の偏りが抑制される傾向にある。

ガラス粒子の体積平均粒子径は、銀含有粒子の体積平均粒子径と同様にして測定される。

[0052] 電極形成用組成物に含まれるガラス粒子の含有率は、電極形成用組成物全体の $1.0\ \text{質量}\%\sim 15.0\ \text{質量}\%$ であることが好ましく、 $3.5\ \text{質量}\%\sim 14.0\ \text{質量}\%$ であることがより好ましく、 $4.0\ \text{質量}\%\sim 12.0\ \text{質量}\%$ であることがさらに好ましい。

ガラス粒子の含有率を $1.0\ \text{質量}\%$ 以上とすることで、高温高湿環境下における良好な信頼性が維持される傾向にある。ガラス粒子の含有率を $15.0\ \text{質量}\%$ 以下とすることで、アルミニウム電極の上に形成される銀電極の表面の銀濃度が十分に確保され、接続材料の接続強度（はんだの濡れ性）が良好に維持される傾向にある。

[0053] 電極形成用組成物に含まれるガラス粒子の含有量に対するビスマス含有粒子の含有量の質量比（ B_i/G 比）は、 $0.5\sim 15.0$ であることが好ましく、 $1.0\sim 12.0$ であることがより好ましく、 $1.5\sim 10.0$ であることがさらに好ましい。 B_i/G 比を 0.5 以上とすることで、酸化ビスマス相の拡散バリア性が効果的に発現する傾向にある。 B_i/G 比を 15.0 以下とすることで、高温高湿環境下における信頼性が効果的に向上する傾向にある。

[0054] (溶剤及び樹脂)

電極形成用組成物は、溶剤及び樹脂からなる群より選択される少なくとも1種を含んでいてもよい。

電極形成用組成物が溶剤及び樹脂からなる群より選択される少なくとも1種を含むことで、電極形成用組成物の液状性（粘度、表面張力等）を、基板等に付与する際の付与方法に適した範囲内に調整することができる。

電極形成用組成物に含まれる溶剤又は樹脂は、それぞれ1種のみでも2種以上であってもよい。

[0055] 溶剤としては、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン等の炭化水素溶剤、ジクロロエチレン、ジクロロエタン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素溶剤、テトラヒドロフラン、フラン、テトラヒドロピラン、ピラン、ジオキサン、1, 3-ジオキサラン、トリオキサン等の環状エーテル溶剤、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド溶剤、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等のスルホキシド溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン溶剤、エタノール、2-プロパノール、1-ブタノール、ジアセトンアルコール等のアルコール溶剤、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノアセテート、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノプロピオネート、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノブチレート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等の多価アルコールのエステル溶剤、ブチルセルソルブ、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等の多価アルコールのエーテル溶剤、 α -テルピネン、テルピネオール、ミルセン、アロオシメン、リモネン、ジペンテン、 α -ピネン、 β -ピネン、カルボン、オシメン、フェランドレン等のテルペン溶剤などが挙げられる。

[0056] 溶剤は、電極形成用組成物の付与性（例えば、塗布性又は印刷性）の観点からは、多価アルコールのエステル溶剤、テルペン溶剤及び多価アルコール

のエーテル溶剤からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、多価アルコールのエステル溶剤及びテルペン溶剤からなる群より選択される少なくとも1種を含むことがより好ましい。

[0057] 樹脂は、熱処理によって熱分解されうる樹脂であれば特に制限されず、天然高分子であっても、合成高分子であってもよい。具体的には、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ニトロセルロース等のセルロース樹脂、ポリビニルアルコール化合物、ポリビニルピロリドン化合物、アクリル樹脂、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、ポリビニルブチラール等のブチラール樹脂、フェノール変性アルキド樹脂、ひまし油脂肪酸変性アルキド樹脂等のアルキド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ロジンエステル樹脂などが挙げられる。

[0058] 熱処理による熱分解性の観点からは、樹脂はセルロース樹脂及びアクリル樹脂からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

[0059] 樹脂の重量平均分子量は、特に制限されない。中でも樹脂の重量平均分子量は、5,000~500,000であることが好ましく、10,000~300,000であることがより好ましい。樹脂の重量平均分子量が5,000以上であると、電極形成用組成物の粘度の増加が抑制できる傾向にある。これは例えば、樹脂が粒子に吸着したときの立体的な反発作用が充分となり、これら樹脂同士の凝集が抑制されるためと考えることができる。一方、樹脂の重量平均分子量が500,000以下であると、樹脂同士が溶剤中で凝集することが抑制され、電極形成用組成物の粘度の増加が抑制できる傾向にある。また樹脂の重量平均分子量が500,000以下であると、樹脂の燃焼温度が高すぎて電極形成用組成物を熱処理する際に燃焼されずに異物として残存することが抑制され、より低抵抗率な電極を形成することができる傾向にある。

[0060] 重量平均分子量はGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を用いて測定される分子量分布から標準ポリスチレンの検量線を使用して換算して求められる。検量線は、標準ポリスチレンの5サンプルセット（PSt

Quick MP-H、PStQuick B、東ソー（株））を用いて3次元で近似する。GPCの測定条件は、以下の通りである。

・装置：（ポンプ：L-2130型〔（株）日立ハイテクノロジーズ〕）、（検出器：L-2490型RI〔（株）日立ハイテクノロジーズ〕）、（カラムオープン：L-2350〔（株）日立ハイテクノロジーズ〕）

・カラム：Gel pack GL-R440 + Gel pack GL-R450 + Gel pack GL-R400M（計3本）（昭和電工マテリアルズ（株））

・カラムサイズ：10.7mm×300mm（内径）

・溶離液：テトラヒドロフラン

・試料濃度：10mg／2mL

・注入量：200μL

・流量：2.05mL／分

・測定温度：25℃

[0061] 電極形成用組成物が溶剤及び樹脂を含む場合、溶剤及び樹脂の含有率は、電極形成用組成物の所望の液物性、使用する溶剤及び樹脂の種類等に応じて選択できる。

例えば、溶剤及び樹脂の合計含有率は、電極形成用組成物全体の3.0質量％～70.0質量％であることが好ましく、20.0質量％～55.0質量％であることがより好ましく、30.0質量％～50.0質量％であることがさらに好ましい。

溶剤及び樹脂の合計含有率が上記範囲内であることにより、電極形成用組成物を基板に付与する際の付与適性が良好になり、所望の幅及び高さを有する電極をより容易に形成することができる傾向にある。

電極形成用組成物が溶剤及び樹脂を含む場合、溶剤及び樹脂の含有比は、電極形成用組成物が所望の液物性となるように、使用する溶剤及び樹脂の種類に応じて適宜選択することができる。

[0062] 電極形成用組成物は、銀含有粒子の焼結性、ビスマス含有粒子の拡散バリ

ア性、ガラス粒子によるアルミニウム電極の強度及び密着性の向上効果等の観点から、銀含有粒子、ビスマス含有粒子及びガラス粒子の合計含有率が、電極形成用組成物全体の30.0質量%～97.0質量%であることが好ましく、45.0質量%～80.0質量%であることがより好ましく、50.0質量%～70.0質量%であることがさらに好ましい。

[0063] (その他の成分)

電極形成用組成物は、上述した成分に加え、当該技術分野で通常用いられるその他の成分をさらに含有してよい。その他の成分としては、可塑剤、分散剤、界面活性剤、増粘剤、無機結合剤、金属酸化物（酸化ビスマスを除く）、セラミックス、有機金属化合物等を挙げることができる。

[0064] (電極形成用組成物の製造方法)

電極形成用組成物の製造方法は、特に制限されない。例えば、銀含有粒子、ビスマス含有粒子、ガラス粒子及び必要に応じて用いられるその他の成分を分散及び混合することで製造することができる。分散及び混合の方法は特に制限されず、通常用いられる方法から選択して適用することができる。

[0065] <アルミニウム／銀積層電極>

本開示のアルミニウム／銀積層電極は、上述した本開示の電極形成用組成物の熱処理物を含むものであって、アルミニウムを含む第1電極と、前記第1電極の上に配置される銀を含む第2電極とを備え、前記第1電極は酸化ビスマス相及びガラス相をさらに含むものである。

[0066] 第1電極が酸化ビスマス相及びガラス相を含むか否かは、透過型電子顕微鏡を用いて確認できる。具体的には、結晶 Bi_2O_3 の格子縞（原子の配列）の存在によって酸化ビスマス相の存在を確認でき、アモルファス特有の組織の存在によってガラス相の存在を確認できる。透過型電子顕微鏡の拡大倍率は、例えば、数十万倍に設定する。

[0067] 上記構成のアルミニウム／銀積層電極は、太陽電池素子を構成する基板の上に配置されることが好ましく、太陽電池素子の裏面に相当する側に配置されることがより好ましい。

本開示において「基板の上」には、基板の表面に形成されるパッシベーション膜、パッシベーション膜の保護膜等の膜の上も含まれる。

[0068] アルミニウムを含む第1電極の厚み（厚みが一定でない場合は、最小厚み）は、例えば、 $0.5\mu\text{m}$ ～ $50.0\mu\text{m}$ の範囲であってよい。

銀を含む第2電極の厚み（厚みが一定でない場合は、最小厚み）は、例えば、 $0.5\mu\text{m}$ ～ $30.0\mu\text{m}$ の範囲であってよい。

[0069] 上記構成のアルミニウム／銀積層電極は、例えば、上述した電極形成用組成物を用いて製造することができる。

電極形成用組成物を用いて製造されるアルミニウム／銀積層電極及びこれを含む太陽電池素子の構造の一例について、図1を用いて説明する。なお、アルミニウム／銀積層電極の実施形態はこれに限定されるものではない。

また、各図における部材の大きさは概念的なものであり、部材間の大きさの相対的な関係はこれに限定されない。なお、実質的に同一の機能を有する部材には全図面を通して同じ符号を付与し、重複する説明は省略する場合がある。

図1は、電極形成用組成物を用いて作製したPERC構造の太陽電池素子の裏面電極の断面模式図である。図1に示すように、半導体基板1の表面にはパッシベーション膜18及び保護膜19（ SiN_x ）がこの順で成膜され、その上にアルミニウム電極（アルミニウム粒子焼結部とも言う）5及びアルミニウム／銀積層電極8が形成されている。

アルミニウム／銀積層電極8は、アルミニウム電極と銀電極（銀粒子焼結部ともいう）とが積層された箇所を含む。例えば、アルミニウム／銀積層電極8の最表面に、銀粒子焼結部が形成されてよい。また、アルミニウム電極5と、アルミニウム／銀積層電極8を構成するアルミニウム電極とは、同時に形成されてよい。

[0070] （アルミニウム／銀積層電極の製造方法）

電極形成用組成物を用いてアルミニウム／銀積層電極を製造する方法は特に制限されない。

例えば、半導体基板の上にアルミニウム粒子含有膜を形成する工程と、電極形成用組成物を、アルミニウム粒子含有膜の上に付与し、必要に応じて乾燥する工程と、アルミニウム粒子含有膜及び電極形成用組成物を熱処理する工程と、をこの順に実施する方法が挙げられる。

[0071] アルミニウム粒子含有膜は、パッシベーション膜及び保護膜 (SiN_x) が成膜された半導体基板の上に形成されてよい。また、アルミニウム粒子含有膜は、半導体基板の上に付与したアルミニウム電極形成組成物を乾燥して形成されてよい。半導体基板は、シリコン (Si) 基板であってよい。アルミニウム電極形成用組成物を用いて、アルミニウム粒子含有膜を半導体基板の上に形成する場合の、アルミニウム電極形成用組成物を付与方法としては、スクリーン印刷法、インクジェット法、ディスペンサー法等を挙げることができ、生産性の観点から、スクリーン印刷法が好ましい。アルミニウム電極形成用組成物を付与した後の乾燥条件としては、当該技術分野で通常用いられる熱処理条件を適用することができる。

[0072] 電極形成用組成物を、アルミニウム粒子含有膜上に付与方法としては、スクリーン印刷法、インクジェット法、ディスペンサー法等を挙げることができ、生産性の観点から、スクリーン印刷法が好ましい。

[0073] 電極形成用組成物をスクリーン印刷法によってアルミニウム粒子含有膜上に付与する場合、電極形成用組成物は、ペースト状であることが好ましい。ペースト状の電極形成用組成物は、 $20 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲の粘度を有することが好ましい。尚、電極形成用組成物の粘度は、ブルックフィールド HBT 粘度計を用いて 25°C で測定される。

[0074] 電極形成用組成物のアルミニウム粒子含有膜への付与量は、形成する電極の大きさに応じて適宜選択することができる。例えば、電極形成用組成物の付与量としては、 $1.0 \text{ mg} / \text{cm}^2 \sim 20.0 \text{ mg} / \text{cm}^2$ とすることができ、 $2.0 \text{ mg} / \text{cm}^2 \sim 15.0 \text{ mg} / \text{cm}^2$ であることが好ましい。

[0075] また、電極形成用組成物を用いてアルミニウム／銀積層電極を形成する際の熱処理条件としては、当該技術分野で通常用いられる熱処理条件を適用す

ることができる。熱処理温度としては、一般的な結晶シリコン系太陽電池素子を製造する際に用いられる700℃～900℃の範囲を好適に用いることができる。

また熱処理時間は、熱処理温度に応じて適宜選択することができ、例えば、1秒～20秒とすることができる。

[0076] 熱処理装置としては、上記温度に加熱できるものであれば適宜採用することができ、赤外線加熱炉、トンネル炉等を挙げることができる。赤外線加熱炉は、電気エネルギーを電磁波の形で加熱材料に投入し熱エネルギーに変換されるため高効率であり、また、より短時間での急速加熱が可能である。さらに、燃焼による生成物が少なく、また非接触加熱であるため、生成する電極の汚染を抑えることが可能である。トンネル炉は、試料を自動で連続的に入り口から出口へ搬送し、熱処理するため、炉体の区分けと搬送スピードの制御によって、より均一に熱処理することが可能である。太陽電池素子の発電性能の観点からは、トンネル炉により熱処理することが好適である。

[0077] 以下、アルミニウム／銀積層電極の製造方法の具体例を、図面を参照しながら説明する。ただし、本開示はこれに限定されるものではない。代表的なアルミニウム／銀積層電極の製造方法の一例を、図2A～図2Cに示す。

[0078] まず図2Aに示すように、パッシベーション膜18及び保護膜(SiNx)19が成膜された半導体基板1の一方の面に、ペースト状のアルミニウム電極形成用組成物2を、スクリーン印刷法で塗布する。これを150℃程度の温度で加熱し、アルミニウム電極形成用組成物2中の溶剤を除去する。これにより、図2Bに示すように、パッシベーション膜18及び保護膜(SiNx)19が成膜された半導体基板1上にアルミニウム粒子含有膜3が形成される。

次いで、アルミニウム粒子含有膜3上の所望の領域に、電極形成用組成物4を塗布し、これを150℃程度の温度で加熱し、乾燥する。なお、電極形成用組成物4がペースト状の場合は、アルミニウム電極形成用組成物2と同様、スクリーン印刷法で塗布される。その後、これを上述した条件で熱処理

する。これにより、図2Cに示すように、アルミニウム／銀積層電極8が、パッシベーション膜18及び保護膜(SiN_x)19が成膜された半導体基板1上に形成される。

アルミニウム／銀積層電極8は、最表面に銀粒子焼結部7が配置され、銀粒子焼結部7とパッシベーション膜18及び保護膜(SiN_x)19が成膜された半導体基板1との間には、アルミニウム粒子焼結部／酸化ビスマス相混合部6が配置される。

[0079] 図3は、図2Cのうち、アルミニウム／銀積層電極の形成箇所を拡大して示したものである。図3に示すように、アルミニウム粒子焼結部／酸化ビスマス相混合部6は、アルミニウム粒子焼結部5と、アルミニウム粒子焼結部5の空隙部に充填された酸化ビスマス相9とを含む。アルミニウム粒子焼結部／酸化ビスマス相混合部6がこのような構成を有するのは、上述したように、電極形成用組成物4中のビスマス含有粒子の一部又は全体が熱処理によりアルミニウム粒子含有膜3に移行するためである。

[0080] 酸化ビスマス相9は、銀粒子焼結部7とアルミニウム粒子焼結部5とを隔てるように配置されていてもよく、アルミニウム粒子焼結部5中のアルミニウム粒子と、銀粒子焼結部7とが接触している箇所が部分的に形成されてもよい。この場合、アルミニウム粒子と銀粒子との過度の相互拡散が抑制される程度に、銀粒子焼結部7とアルミニウム粒子焼結部5とを隔てるように酸化ビスマス相9が配置されていることが好ましい。

図3において、アルミニウム粒子焼結部／酸化ビスマス相混合部6がアルミニウムを含む第1電極に該当し、銀粒子焼結部7が銀を含む第2電極に該当する。また、酸化ビスマス相9にはガラス相も含まれる。

[0081] <太陽電池素子>

本開示の太陽電池素子は、半導体基板と、前記半導体基板上に設けられるパッシベーション膜と、前記パッシベーション膜上に設けられる上述した本開示の電極形成用組成物の熱処理物を含むアルミニウム／銀積層電極と、を有するものである。

[0082] 上記太陽電池素子は、必要に応じ、半導体基板の上に設けられるパッシベーション膜を保護するための保護膜を備えてもよい。パッシベーション膜として具体的には酸化アルミニウム膜 (AlO_x) が挙げられる。保護膜として具体的には窒化ケイ素膜 (SiN_x) が挙げられる。

上記太陽電池素子のアルミニウム／銀積層電極は、半導体基板の裏面に設けられるものであってもよい。また、上記太陽電池素子はPERC構造を有するものであってもよい。

[0083] 以下、太陽電池素子の構成の具体例を、図面を参照しながら説明するが、本開示はこれに限定されるものではない。代表的な太陽電池素子の一例を、図4、図5A、図5B、図6A、図6B及び図6Cに示す。

[0084] 図4は、太陽電池素子の受光面側の概略平面図である。図4に示す受光面電極14は、一般的には銀電極ペーストを用いて形成される。具体的には、反射防止膜13上に銀電極ペーストを所望のパターンで付与し、乾燥した後、大気中700℃～900℃程度で熱処理して受光面電極14が形成される。

[0085] 図5Aは、太陽電池素子の裏面の概略平面図である。図5Aに示す太陽電池素子の裏面には、アルミニウム電極5が全面に形成されている。図5Bは、太陽電池素子の裏面のうち、アルミニウムフィンガー電極20及びアルミニウムバスバー電極21が裏面の一部に形成された場合の概略平面図である。

太陽電池素子の裏面には、上述したように、アルミニウム電極形成用組成物の付与及び乾燥後、本開示の電極形成用組成物を所望のパターンで付与し乾燥する。次いで、これを大気中700℃～900℃程度で熱処理して、アルミニウム／銀積層電極を形成する。熱処理は、上述した受光面電極14の形成のための熱処理と一括して行ってもよい。

[0086] 図6A～6Cの概略断面図に示すように、半導体基板1の一方の面の表面付近には、 n^+ 型拡散層12が形成され、 n^+ 型拡散層12上に出力取出し電極14及び反射防止膜13が形成されている。

[0087] 図6Aは図5AにおけるA-A'部の切断面である。A-A'断面が裏面パッシベーション膜の開口部を横切らない場合、裏面は図6Aに示す構造をもつ。図6Bは、図5BにおけるB-B'部の切断面である。B-B'断面が裏面パッシベーション膜の開口部を横切らない場合、裏面は図6Bに示す構造をもつ。図6Cは、図5BにおけるC-C'部の切断面である。C-C'断面が裏面パッシベーション膜の開口部（アルミニウムフィンガー電極20）を横切る場合、裏面は図6Cに示す構造をもつ。

[0088] 図6A～図6Cに示すように、受光面側では、熱処理によって受光面電極14を形成する銀電極ペーストに含まれるガラス粒子と、反射防止膜13とが反応（ファイアスルー）して、受光面電極14とn⁺型拡散層12とが電気的に接続（オーミックコンタクト）される。

裏面側では、熱処理によってアルミニウム電極5、アルミニウムフィンガー電極20又はアルミニウムバスバー電極21中のアルミニウムが半導体基板1の裏面の一部（裏面パッシベーション膜成膜部をレーザーなどで除去した部分）に拡散して、p⁺型拡散層15を形成することによって、半導体基板1とアルミニウム電極5との間にオーミックコンタクトが部分的に形成される。

実施例

[0089] 以下、本開示の内容を実施例及び比較例を用いてより詳細に説明するが、本開示の範囲は以下の実施例に限定されるものではない。

[0090] 以下の実施例において、ガラス粒子の形状は、走査型電子顕微鏡（日立ハイテクノロジーズ社、TM-1000）を用いて観察して判定した。ガラス粒子の体積平均粒子径はレーザー散乱回折法粒度分布測定装置（ベックマン・コールター社、LS 13320型、測定波長：632nm）を用いて算出した。ガラス粒子の軟化点は、示差熱・熱重量同時測定装置（株式会社島津製作所、DT-60H）を用いて測定される示差熱（DTA）曲線から求めた。具体的には、DTA曲線において、吸熱部から軟化点を見積もることができる。

[0091] (ホウ素含有ガラス粒子の調製)

二酸化ケイ素 (SiO_2) 1.6質量%、酸化ホウ素 (B_2O_3) 13.4質量%、酸化ビスマス (Bi_2O_3) 84.1質量%及び酸化リチウム (Li_2O) 0.9質量%からなるホウ素含有ガラスを得た。得られたホウ素含有ガラスの軟化点は440℃であった。

得られたホウ素含有ガラスを用いて、体積平均粒子径が1.1 μm であるホウ素含有ガラス粒子を得た。粒子の形状は略球状であった。

(リン含有ガラス粒子の調製)

酸化リン (P_2O_5) 38.0質量%、酸化錫 (SnO) 57.0質量%、酸化亜鉛 (ZnO) 3.5質量%及び酸化アルミニウム (Al_2O_3) 1.5質量%からなるリン含有ガラスを得た。得られたリン含有ガラスの軟化点は340℃であった。リン含有ガラスを用いて、体積平均粒子径が8.0 μm であるリン含有ガラス粒子を得た。粒子の形状は略球状であった。

(バナジウム-テルル含有ガラス粒子の調製)

酸化亜鉛 (ZnO) 13.2質量%、酸化銅 (CuO) 1.9質量%、酸化バナジウム (V_2O_5) 35.6質量%及び酸化テルル (TeO_2) 49.3質量%からなるバナジウム-テルル含有ガラスを得た。得られたバナジウム-テルル含有ガラスの軟化点は290℃であった。バナジウム-テルル含有ガラスを用いて、体積平均粒子径が1.4 μm であるバナジウム-テルル含有ガラス粒子を得た。粒子の形状は略球状であった。

[0092] (電極形成用組成物の調製)

表1に記載の成分を表1に示す量で配合し、ロールミル(株式会社アイメックス、BR-150HCV)を用いて混合し、実施例1~4及び比較例のペースト状の電極形成用組成物を調製した。表1に記載の成分の詳細は、以下の通りである。表1の数値は、質量部である。

[0093] Ag : 銀粒子 (体積平均粒子径 : 0.6 μm 、銀含有率 : 99.9質量%)

Bi : 金属ビスマス粒子 (体積平均粒子径 : 1.5 μm 、ビスマス含有率

: 99.5質量%)

Bi_2O_3 : 酸化ビスマス粒子 (体積平均粒子径: $2.2\ \mu\text{m}$)

Bガラス: 上述したホウ素含有ガラス粒子

V-Teガラス: 上述したバナジウム-テルル含有ガラス粒子

Pガラス: 上述したリン含有ガラス粒子

TPO: テルピネオール

エチルセルロース: 日新化成株式会社、STD-10

[0094] 上記で得られた電極形成用組成物を用いて、以下の方法で太陽電池素子を作製した。

受光面に n^+ 型拡散層、テクスチャ及び反射防止(SiN_x)膜が形成され、受光面とは反対側の面(以下、「裏面」ともいう)にパッシベーション膜としての酸化アルミニウム(AlO_x)膜及び保護膜(SiN_x)膜がこの順に形成された厚み $160\ \mu\text{m}$ の p 型シリコン単結晶基板を用意し、 $158.75\ \text{mm} \times 158.75\ \text{mm}$ の大きさに切り出した。次いで、裏面のパッシベーション膜/保護膜の一部について、図5Bに示すように、アルミニウムフィンガー電極を形成する箇所をレーザーによって除去し、シリコン基板を露出させた。受光面上に、銀粒子及び鉛ガラス粒子を含む銀電極形成用組成物(デュポン社製、PV20)を図4に示すような電極パターンとなるようにスクリーン印刷により付与した。実際には、受光面出力取出し電極14の本数を9本とした。これを 250°C の設定温度及び 240 インチ/分の搬送速度の条件で加熱したトンネル炉(Despatch社)で加熱し、溶剤を蒸散により取り除いた。

[0095] 続いて、シリコン基板の裏面側に、アルミニウム電極形成用組成物(Ruxing社、RX8401)と、上記で得られた電極形成用組成物とを、スクリーン印刷により、図5Bに示すような電極パターンの形状に付与した。実際には、アルミニウムバスバー電極21の本数を9本とし、アルミニウムバスバー電極21の1本あたりのアルミニウム/銀積層電極の形成箇所を6か所とした。

具体的には、アルミニウム電極形成用組成物を、アルミニウムフィンガー電極 20 及びアルミニウムバスバー電極 21 の細線パターンの形状に印刷し、乾燥してアルミニウム粒子含有膜を形成した。その後、アルミニウム粒子含有膜の上に電極形成用組成物を印刷した。

アルミニウムフィンガー電極の形成箇所は、シリコン基板が露出している部分と一致させた。アルミニウム電極形成用組成物の印刷条件は、熱処理後のアルミニウム電極の厚みが $30\ \mu\text{m}$ となるように調節した。電極形成用組成物の印刷は、 $1.6\ \text{mm} \times 8.0\ \text{mm}$ サイズのパッド形状が配列されたパターンを用いて、 $8.0\ \text{mg}/\text{cm}^2$ の塗布量になるように行った。

アルミニウム電極形成用組成物及び電極形成用組成物をそれぞれ印刷した後は、 250°C の設定温度及び 240 インチ/分の搬送速度の条件で、トンネル炉 (Despatch 社) で加熱し、溶剤を蒸散により取り除いた。

[0096] 続いてトンネル炉 (Despatch 社) を用いて大気雰囲気下、最高温度 870°C の設定温度及び 240 インチ/分の搬送速度の条件で熱処理を行って、裏面出力取出し電極としてのアルミニウム/銀積層電極が形成された太陽電池素子を作製した。

[0097] -裏面側電極の表面観察-

得られた太陽電池素子における裏面側のアルミニウム/銀積層電極の表面状態を目視により観察したところ、いずれの太陽電池素子においても銀白色を呈しており、電極として機能しうる状態であった。

[0098] -PL 明暗比-

得られた太陽電池素子の欠陥をフォトルミネッセンス法でマッピングし、数値化処理することで、PL 明暗比を算出した。具体的には、太陽電池素子の受光面側を上面として、EL・PL 像観察システム (アイテス社製 PVX100 及びオプションユニット POPLI V2R) を用いて PL 像を撮影した。PL 像中の、アルミニウム/銀積層電極形成箇所及び電極非形成箇所から、それぞれ任意に 28 箇所について、画像処理ソフト (National Institutes of Health 開発 ImageJ

）を用いて濃淡値を導出した。下記式（A）から得られた値を、各太陽電池素子のPL明暗比とした。

（アルミニウム／銀積層電極形成箇所の濃淡値の28箇所平均値）÷（電極非形成箇所の濃淡値の28箇所平均値）・・・式（A）

比較例の太陽電池素子で求められたPL明暗比の値を基準（1.00）とし、各実施例の太陽電池素子で求められたPL明暗比の値を比較例の太陽電池素子で求められたPL明暗比で除した値（PL比）を、表1に示した。

[0099] [表1]

	Ag	Bi	Bi ₂ O ₃	B ガラス	V-Te ガラス	P ガラス	TPO	エチル セルロース	PL比
比較例	29.2	17.5	10.3	5.7	0.0	1.4	30.7	5.2	1.00
実施例1	30.1	18.0	10.3	0.0	4.3	1.4	30.7	5.2	1.06
実施例2	29.2	17.5	10.3	0.0	5.7	1.4	30.7	5.2	1.02
実施例3	28.3	17.0	10.3	0.0	7.1	1.4	30.7	5.2	1.04
実施例4	29.2	17.5	10.3	0.0	7.1	0.0	30.7	5.2	1.05

[0100] 表1に示すように、比較例の太陽電池素子に対して各実施例の太陽電池素子のPL比が向上している。PL比の結果から、各実施例の太陽電池素子の裏面に設けられたパッシベーション層のエッチングが、比較例の太陽電池素子に比較して抑制されていることが示唆される。

符号の説明

[0101] 1…半導体基板、2…アルミニウム電極形成用組成物（ペースト状）、3…アルミニウム粒子含有膜、4…電極形成用組成物（乾燥前後）、5…アルミニウム粒子焼結部、アルミニウム電極、6…アルミニウム粒子焼結部／酸化ビスマス相混合部、7…銀粒子焼結部、8…アルミニウム／銀積層電極、9…酸化ビスマス相、12…n⁺型拡散層、13…反射防止膜、14…受光面電極及び出力取出し電極、15…p⁺型拡散層、18…パッシベーション膜、19…保護膜（SiN_x）、20…アルミニウムフィンガー電極、21…アルミニウムバスバー電極

[0102] 2021年2月16日に出願された日本国特許出願2021-022877号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に援用されて取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 銀含有粒子と、ビスマス含有粒子と、ガラス粒子と、を含み、前記ガラス粒子が、バナジウムとテルルとを含有するガラス粒子を含む電極形成用組成物。
- [請求項2] 前記バナジウムとテルルとを含有するガラス粒子を構成するガラスの組成において、酸化バナジウムの含有率が、20.0質量%～50.0質量%である請求項1に記載の電極形成用組成物。
- [請求項3] 前記バナジウムとテルルとを含有するガラス粒子を構成するガラスの組成において、酸化テルルの含有率が、35.0質量%～65.0質量%である請求項1又は請求項2に記載の電極形成用組成物。
- [請求項4] 前記ガラス粒子全体に占める前記バナジウムとテルルとを含有するガラス粒子の割合が、50.0質量%～100.0質量%である請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の電極形成用組成物。
- [請求項5] 前記ガラス粒子が、リンを含有するガラス粒子をさらに含む請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の電極形成用組成物。
- [請求項6] 前記リンを含有するガラス粒子を構成するガラスの組成において、酸化リンの含有率が、20.0質量%～50.0質量%である請求項5に記載の電極形成用組成物。
- [請求項7] 前記ガラス粒子全体に占める前記リンを含有するガラス粒子の割合が、40.0質量%以下である請求項5又は請求項6に記載の電極形成用組成物。
- [請求項8] 前記ビスマス含有粒子が、金属ビスマス粒子、ビスマス合金粒子及び酸化ビスマス粒子からなる群より選択される少なくとも1種を含む請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の電極形成用組成物。
- [請求項9] 前記銀含有粒子の含有量に対する前記ビスマス含有粒子の含有量の質量比（Bi/Ag比）が、0.30～1.40である請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の電極形成用組成物。
- [請求項10] 前記ガラス粒子の含有量に対する前記ビスマス含有粒子の含有量の

質量比（Bi/G比）が、0.5～15.0である請求項1～請求項9のいずれか1項に記載の電極形成用組成物。

[請求項11] 前記ガラス粒子の含有率が、前記電極形成用組成物全体の1.0質量%～15.0質量%である請求項1～請求項10のいずれか1項に記載の電極形成用組成物。

[請求項12] 溶剤及び樹脂からなる群より選択される少なくとも1種をさらに含む請求項1～請求項11のいずれか1項に記載の電極形成用組成物。

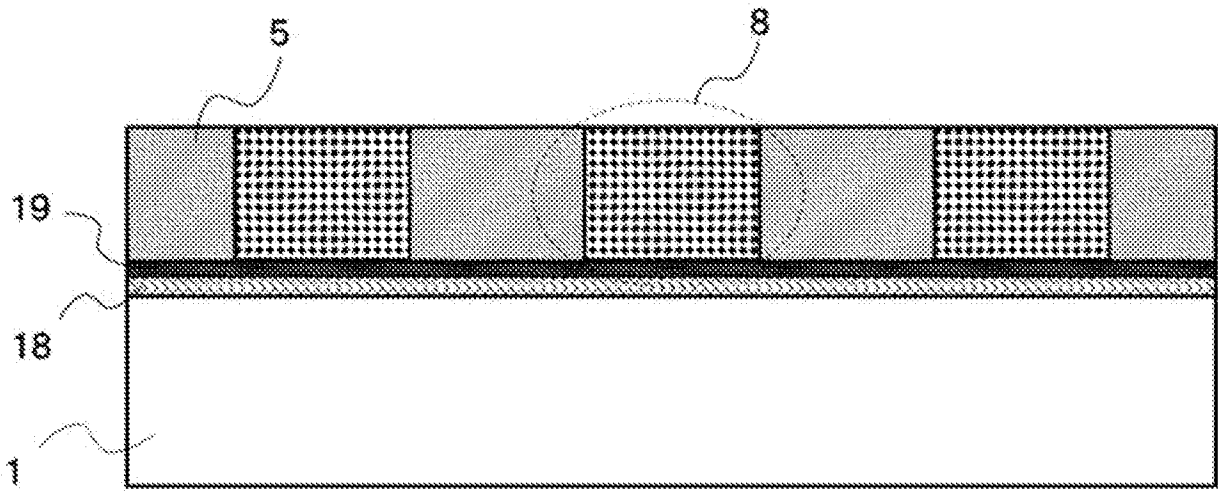
[請求項13] アルミニウム／銀積層電極を形成するための請求項1～請求項12のいずれか1項に記載の電極形成用組成物。

[請求項14] 半導体基板と、前記半導体基板上に設けられるパッシベーション膜と、前記パッシベーション膜上に設けられる請求項1～請求項13のいずれか1項に記載の電極形成用組成物の熱処理物を含むアルミニウム／銀積層電極と、を有する太陽電池素子。

[請求項15] 請求項1～請求項13のいずれか1項に記載の電極形成用組成物の熱処理物を含むアルミニウム／銀積層電極であって、

アルミニウムを含む第1電極と、前記第1電極の上に配置される銀を含む第2電極とを備え、前記第1電極は酸化ビスマス相及びガラス相をさらに含む、アルミニウム／銀積層電極。

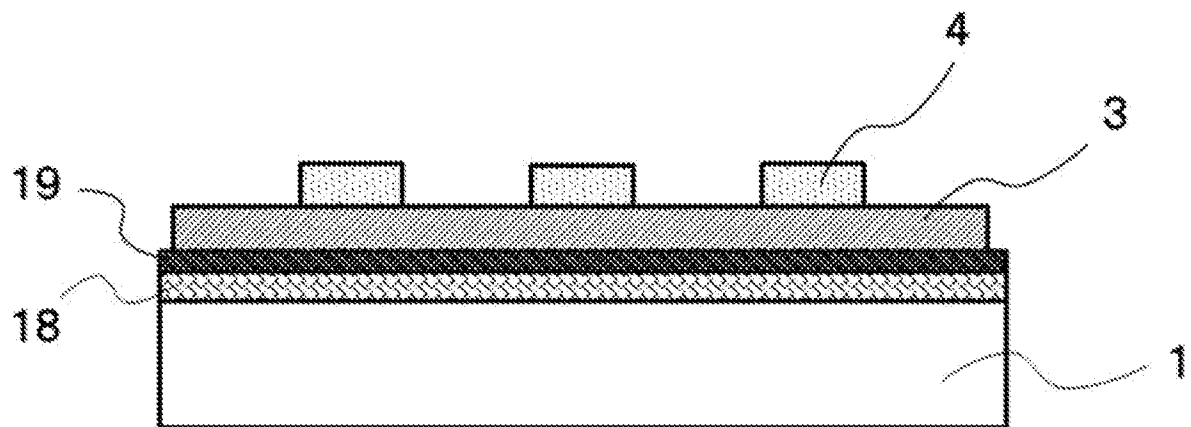
[図1]



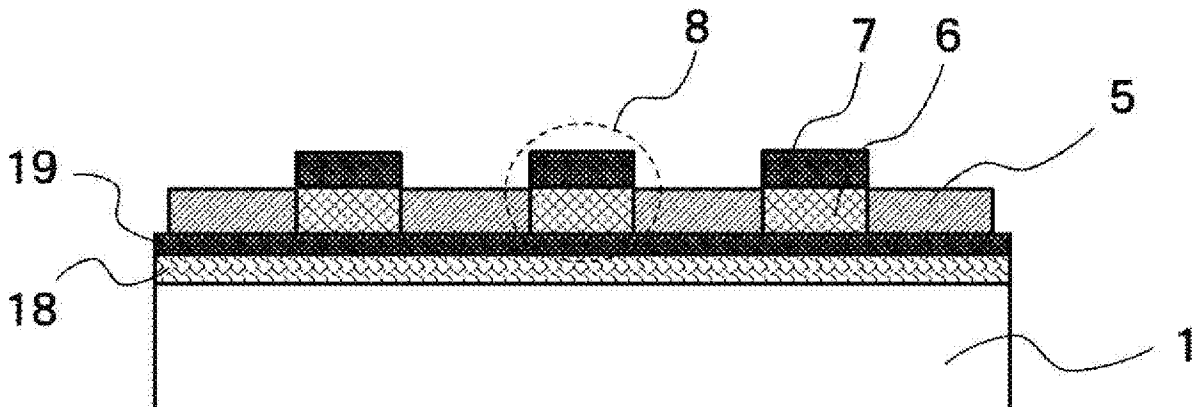
[図2A]



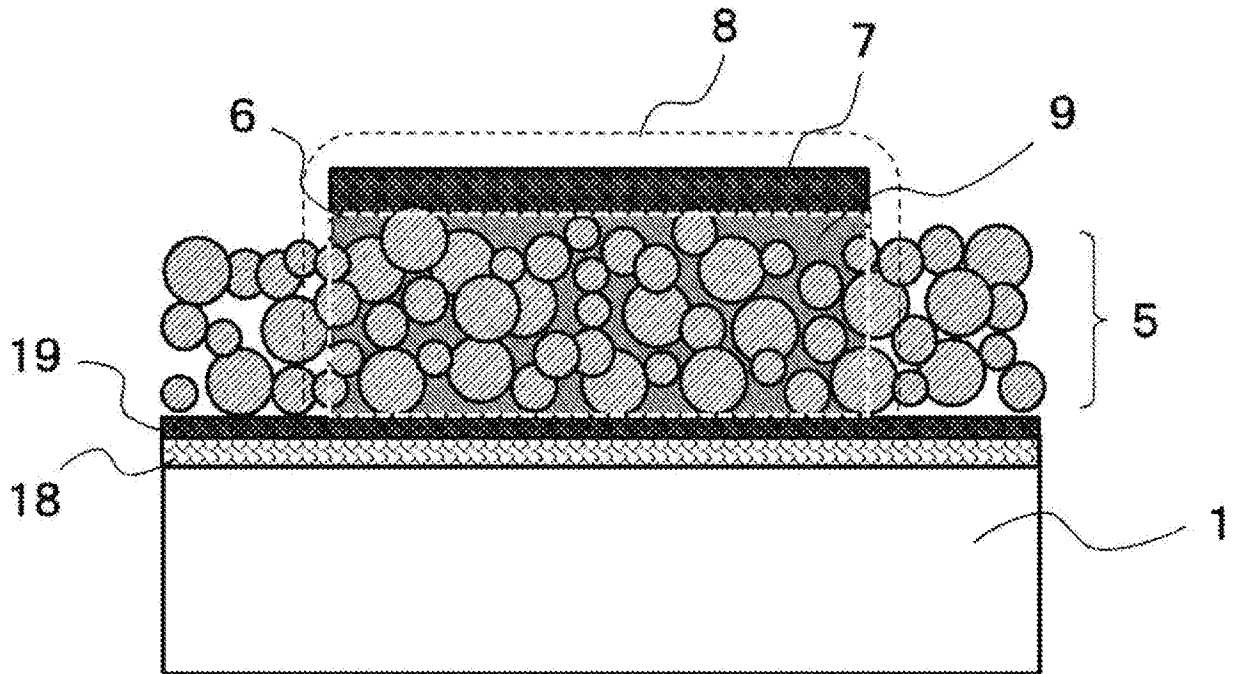
[図2B]



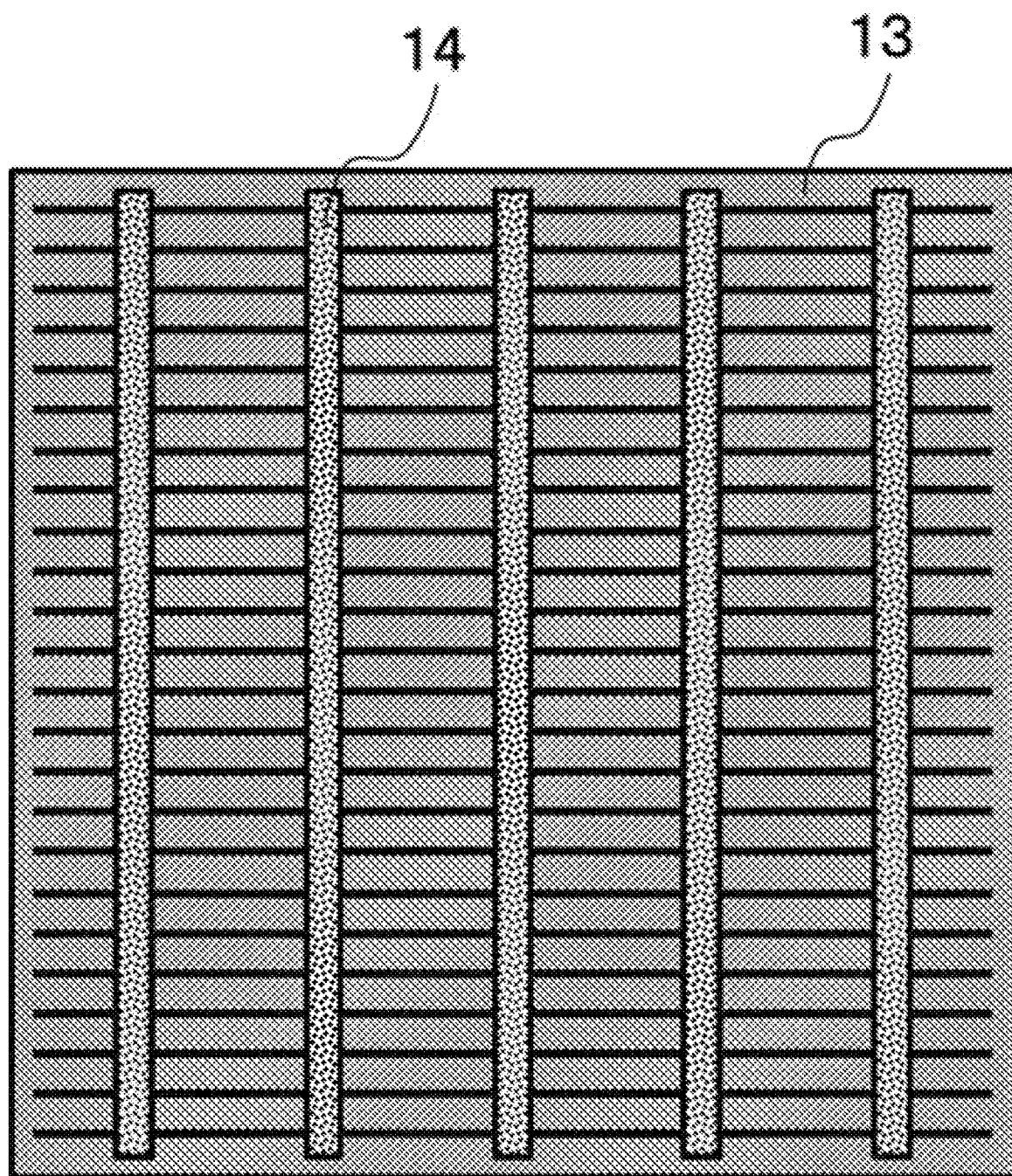
[図2C]



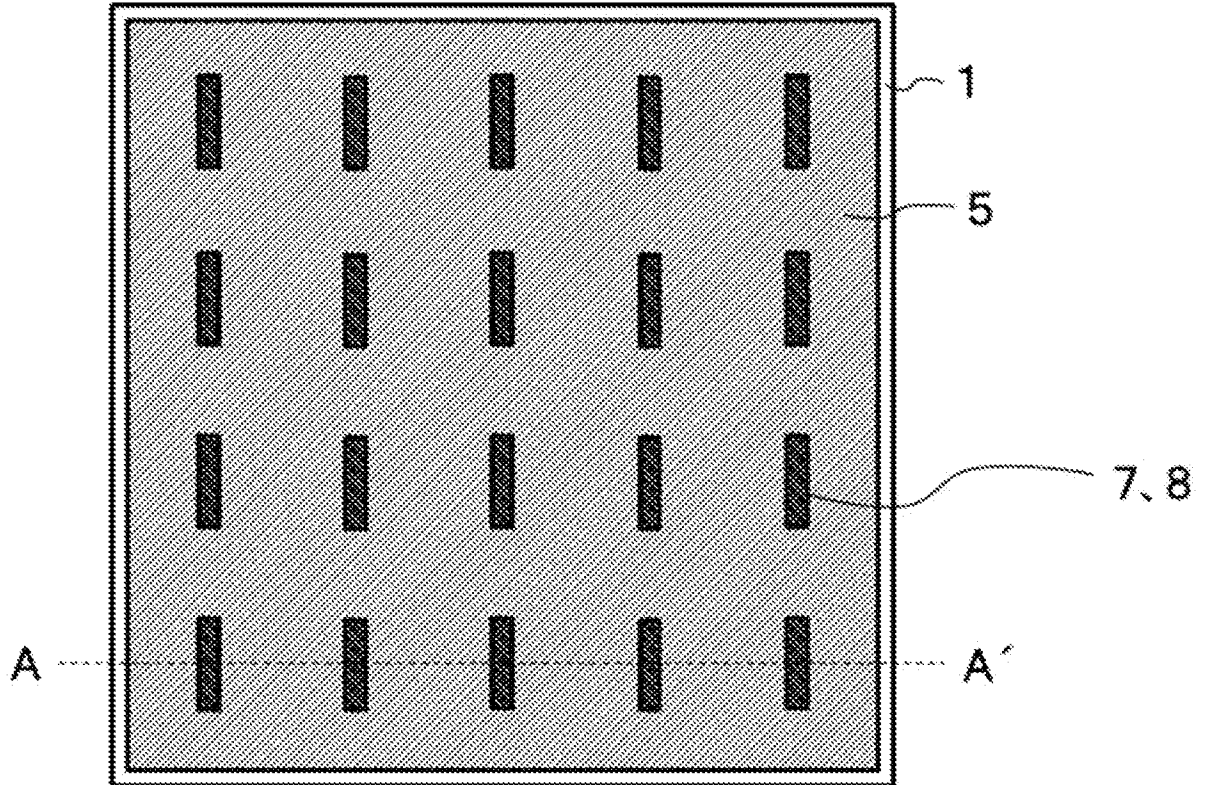
[図3]



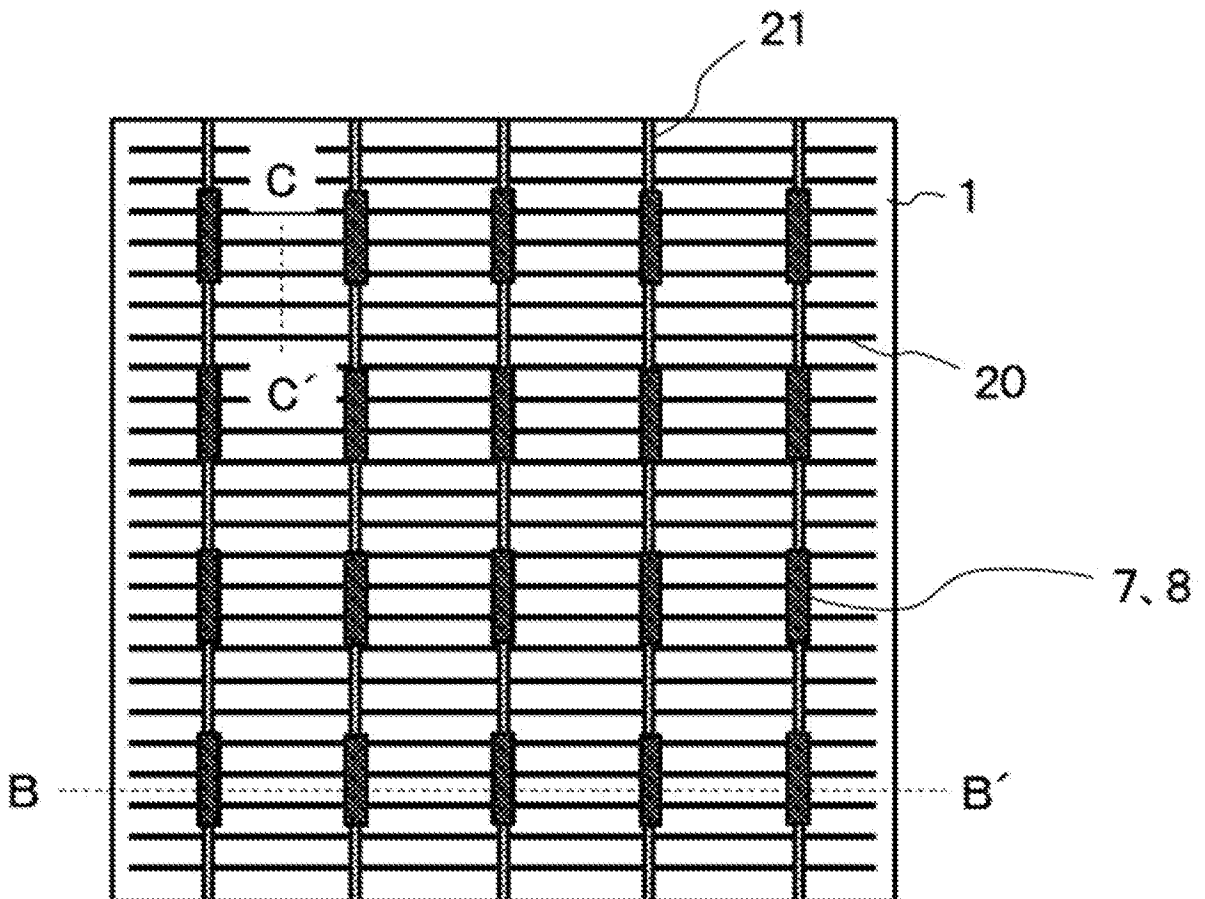
[図4]



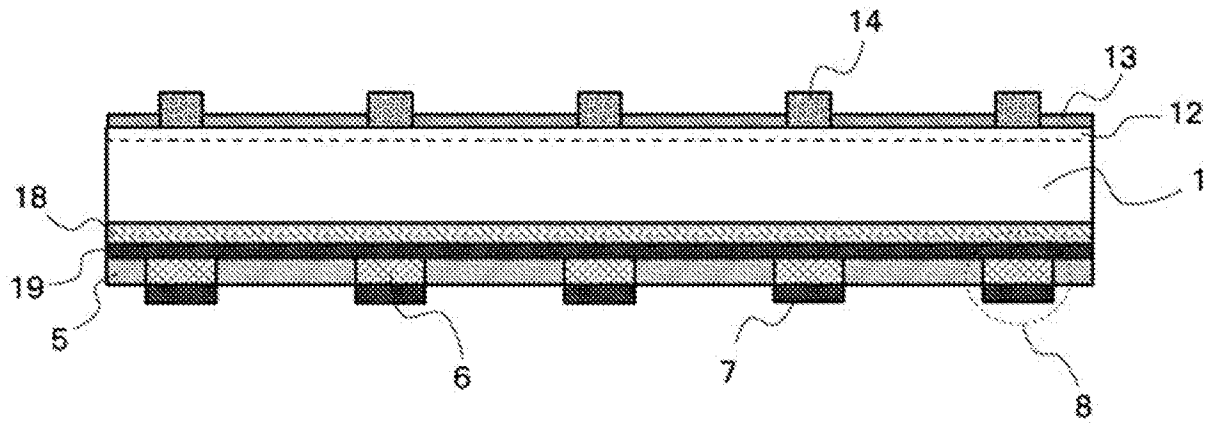
[図5A]



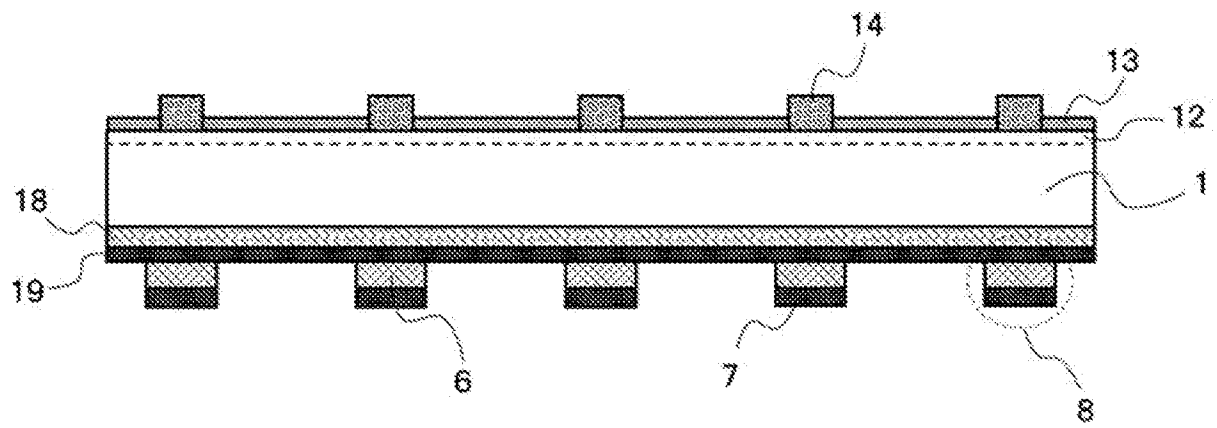
[図5B]



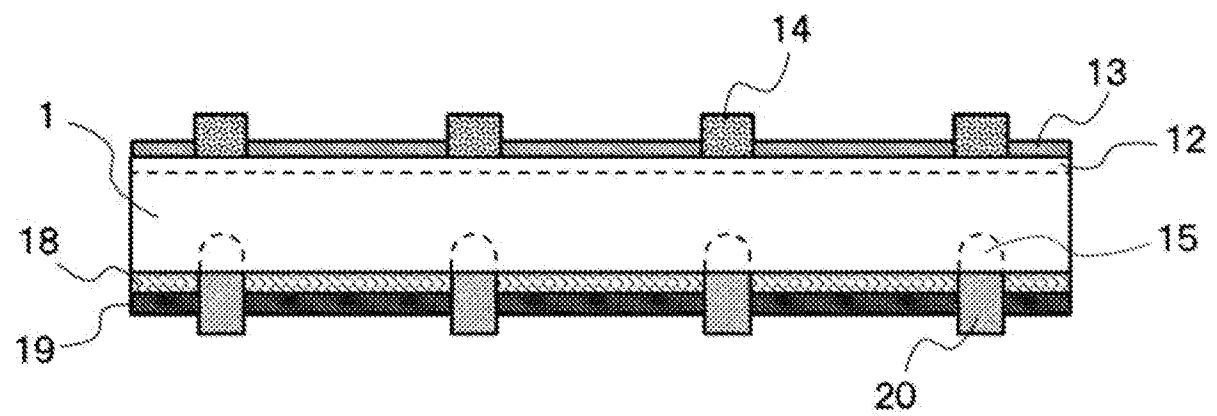
[図6A]



[図6B]



[図6C]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/002478

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01L 31/0224</i> (2006.01); <i>H01L 21/28</i> (2006.01); <i>C03C 8/18</i> (2006.01); FI: H01L31/04 264; H01L21/28 301R; C03C8/18		
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) H01L31/00-31/078; H01L31/18-31/20; H01L51/42-51/48; H02S10/00-10/40; H02S30/00-99/00; H01L21/28; C03C8/02-8/10		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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.
Y	JP 2013-74165 A (YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 22 April 2013 (2013-04-22) paragraphs [0010], [0023], [0024], [0047], [0053], [0058], [0085], [0087], [0093], [0094]	1-15
Y	JP 2016-210681 A (HITACHI, LTD.) 15 December 2016 (2016-12-15) paragraphs [0014], [0025], [0033], [0035]-[0038], [0044]-[0047], [0062]-[0068]	1-15
Y	WO 2014/014109 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 23 January 2014 (2014-01-23) paragraphs [0142]-[0148], [0164], [0165], fig. 3	13-15
A	JP 2017-521826 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 03 August 2017 (2017-08-03) entire text, all drawings	1-15
A	JP 4-270140 A (JOHNSON MATTHEY INC.) 25 September 1992 (1992-09-25) entire text, all drawings	1-15
A	WO 2015/030199 A1 (KYOCERA CORP.) 05 March 2015 (2015-03-05) entire text, all drawings	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 02 February 2022		Date of mailing of the international search report 08 March 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/002478

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-226837 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 15 November 2012 (2012-11-15) entire text, all drawings	1-15
A	JP 2012-218982 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 12 November 2012 (2012-11-12) entire text, all drawings	1-15
A	JP 2009-209032 A (HITACHI POWDERED METALS CO., LTD.) 17 September 2009 (2009-09-17) entire text, all drawings	1-15
A	WO 2013/190981 A1 (HITACHI LTD.) 27 December 2013 (2013-12-27) entire text, all drawings	1-15
A	JP 2014-24730 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 06 February 2014 (2014-02-06) entire text, all drawings	1-15
A	KR 10-2020-0031599 A (LG ELECTRONICS INC.) 24 March 2020 (2020-03-24) entire text, all drawings	1-15
A	US 5188990 A (VLSI PACKAGING MATERIALS) 23 February 1993 (1993-02-23) entire text, all drawings	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/002478

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2013-74165	A	22 April 2013	(Family: none)	
JP	2016-210681	A	15 December 2016	US 2014/0145122 A1 paragraphs [0020], [0057], [0065], [0067]-[0070], [0075], [0086]-[0090]	
				TW 201313648 A	
				CN 103648999 A	
				KR 10-2014-0024020 A	
WO	2014/014109	A1	23 January 2014	US 2015/0166582 A1 paragraphs [0206]-[0212], [0252], [0253], fig. 3	
				EP 2876670 A1	
				CN 104488089 A	
				TW 201406768 A	
				KR 10-2015-0036363 A	
JP	2017-521826	A	03 August 2017	US 2015/0372171 A1 entire text, all drawings	
				EP 3158565 A1	
				CN 106458708 A	
				WO 2015/195360 A1	
JP	4-270140	A	25 September 1992	US 5066621 A entire text, all drawings	
				EP 463826 A1	
				CN 1060280 A	
				KR 10-1992-0000643 A	
WO	2015/030199	A1	05 March 2015	US 2016/0247950 A1 entire text, all drawings	
				CN 105474408 A	
JP	2012-226837	A	15 November 2012	(Family: none)	
JP	2012-218982	A	12 November 2012	TW 201249771 A	
JP	2009-209032	A	17 September 2009	US 2009/0199897 A1 entire text, all drawings	
				CN 101503277 A	
				KR 10-2009-0086355 A	
WO	2013/190981	A1	27 December 2013	(Family: none)	
JP	2014-24730	A	06 February 2014	US 2015/0187510 A1 entire text, all drawings	
				TW 201420536 A	
				CN 104520989 A	
KR	10-2020-0031599	A	24 March 2020	(Family: none)	
US	5188990	A	23 February 1993	WO 93/10052 A1	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01L 31/0224(2006.01)i; H01L 21/28(2006.01)i; C03C 8/18(2006.01)i FI: H01L31/04 264; H01L21/28 301R; C03C8/18</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01L31/00-31/078; H01L31/18-31/20; H01L51/42-51/48; H02S10/00-10/40; H02S30/00-99/00; H01L21/28; C03C8/02-8/10</p>										
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2022年									
日本国実用新案登録公報	1996-2022年									
日本国登録実用新案公報	1994-2022年									
<p>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）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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								
Y	JP 2013-74165 A（横浜ゴム株式会社）22.04.2013（2013-04-22） 段落 [0010]、[0023] - [0024]、[0047]、[0053]、[0058]、[0085]、[0087]、[0093] - [0094]	1-15								
Y	JP 2016-210681 A（株式会社日立製作所）15.12.2016（2016-12-15） 段落 [0014]、[0025]、[0033]、[0035] - [0038]、[0044] - [0047]、[0062] - [0068]	1-15								
Y	WO 2014/014109 A1（日立化成株式会社）23.01.2014（2014-01-23） 段落 [0142] - [0148]、[0164] - [0165] 及び図3	13-15								
A	JP 2017-521826 A（イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー） 03.08.2017（2017-08-03） 全文、全図	1-15								
A	JP 4-270140 A（ジョンソン マセイ、インコーポレイテッド）25.09.1992（1992-09-25） 全文、全図	1-15								
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
* 引用文献のカテゴリー	<p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p>									
国際調査を完了した日	02.02.2022	国際調査報告の発送日 08.03.2022								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 桂城 厚 2K 1764 電話番号 03-3581-1101 内線 3255									

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	WO 2015/030199 A1 (京セラ株式会社) 05.03.2015 (2015 - 03 - 05) 全文、全図	1-15
A	JP 2012-226837 A (日立化成工業株式会社) 15.11.2012 (2012 - 11 - 15) 全文、全図	1-15
A	JP 2012-218982 A (日立化成工業株式会社) 12.11.2012 (2012 - 11 - 12) 全文、全図	1-15
A	JP 2009-209032 A (日立粉末冶金株式会社) 17.09.2009 (2009 - 09 - 17) 全文、全図	1-15
A	WO 2013/190981 A1 (株式会社 日立製作所) 27.12.2013 (2013 - 12 - 27) 全文、全図	1-15
A	JP 2014-24730 A (日立化成株式会社) 06.02.2014 (2014 - 02 - 06) 全文、全図	1-15
A	KR 10-2020-0031599 A (LG ELECTRONICS INC.) 24.03.2020 (2020 - 03 - 24) 全文、全図	1-15
A	US 5188990 A (VLSI PACKAGING MATERIALS) 23.02.1993 (1993 - 02 - 23) 全文、全図	1-15

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/002478

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2013-74165 A	22.04.2013	(ファミリーなし)	
JP 2016-210681 A	15.12.2016	US 2014/0145122 A1 段落 [0020]、[0057]、[0065]、 [0067] - [0070]、[0075]、[0086] - [0090] TW 201313648 A CN 103648999 A KR 10-2014-0024020 A	
WO 2014/014109 A1	23.01.2014	US 2015/0166582 A1 段落 [0206] - [0212]、[0252] - [0253] 及び図3 EP 2876670 A1 CN 104488089 A TW 201406768 A KR 10-2015-0036363 A	
JP 2017-521826 A	03.08.2017	US 2015/0372171 A1 全文、全図 EP 3158565 A1 CN 106458708 A WO 2015/195360 A1	
JP 4-270140 A	25.09.1992	US 5066621 A 全文、全図 EP 463826 A1 CN 1060280 A KR 10-1992-0000643 A	
WO 2015/030199 A1	05.03.2015	US 2016/0247950 A1 全文、全図 CN 105474408 A	
JP 2012-226837 A	15.11.2012	(ファミリーなし)	
JP 2012-218982 A	12.11.2012	TW 201249771 A	
JP 2009-209032 A	17.09.2009	US 2009/0199897 A1 全文、全図 CN 101503277 A KR 10-2009-0086355 A	
WO 2013/190981 A1	27.12.2013	(ファミリーなし)	
JP 2014-24730 A	06.02.2014	US 2015/0187510 A1 全文、全図 TW 201420536 A CN 104520989 A	
KR 10-2020-0031599 A	24.03.2020	(ファミリーなし)	
US 5188990 A	23.02.1993	WO 93/10052 A1	