

(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
2014 年 1 月 23 日(23.01.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/013872 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 1/22 (2006.01) H01L 31/04 (2006.01)
H01B 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/068239
- (22) 国際出願日: 2013 年 7 月 3 日(03.07.2013)
- (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 2012-159810 2012 年 7 月 18 日(18.07.2012) JP
- (71) 出願人: 横浜ゴム株式会社 (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058685 東京都港区新橋五丁目 3 6 番 1 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 佐藤 奈央(SATO Nao); 〒2548601 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP). 石川 和憲 (ISHI-KAWA Kazunori); 〒2548601 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP). 梶田 治 (KAJITA Osamu); 〒6078305 京都府京都市山科区西野山中臣町 2 0 番地 福田金属箔粉工業株式会社内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町 2 丁目 3 番 3 号 友泉岩本町ビル 6 階 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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: CONDUCTIVE COMPOSITION AND SOLAR CELL

(54) 発明の名称: 導電性組成物および太陽電池セル

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing: a conductive composition which is capable of forming an electrode that has low contact resistance with respect to a transparent conductive layer, while maintaining low volume resistivity; and a solar cell which uses this conductive composition for a collector electrode. A conductive composition of the present invention contains (A) an epoxy resin, (B) a fatty acid silver salt, (C) a curing agent, (D) a spherical silver powder having an average particle diameter of 0.5-5.0 μm and (E) a flake-like silver powder having an average thickness of 0.05-0.20 μm and an apparent density of 0.4-1.1 g/cm^3 . The curing agent (C) is composed of a complex of boron trifluoride and an amine compound.

(57) 要約: 本発明は、低い体積抵抗率を維持しつつ、透明導電層に対する接触抵抗の低い電極を形成することができる導電性組成物およびそれを集電電極に用いた太陽電池セルを提供することを課題とする。本発明の導電性組成物は、エポキシ樹脂 (A) と、脂肪酸銀塩 (B) と、硬化剤 (C) と、平均粒子径が 0.5 ~ 5.0 μm の球状銀粉 (D) と、平均厚さが 0.05 ~ 0.20 μm で、かつ、見掛け密度が 0.4 ~ 1.1 g/cm^3 のフレーク状銀粉 (E) とを含有し、上記硬化剤 (C) が三フッ化ホウ素とアミン化合物との錯体である。

WO 2014/013872 A1

明 細 書

発明の名称：導電性組成物および太陽電池セル

技術分野

[0001] 本発明は、導電性組成物およびそれを集電電極に用いた太陽電池セルに関する。

背景技術

[0002] 従来、銀粒子などの導電性粒子に熱可塑性樹脂（例えば、アクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂等）や熱硬化性樹脂（例えば、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等）などからなるバインダー、有機溶剤、硬化剤、触媒等を添加し混合して得られる導電性ペースト（導電性組成物）を、基板（例えばシリコン基板、エポキシ樹脂基板など）上に所定のパターンとなるように印刷し、これらを加熱して電極や配線を形成し、太陽電池セルやプリント配線板を製造する方法が知られている。

[0003] 上記導電性組成物として、例えば、特許文献１の請求項１には、「銀粉（Ａ）と、脂肪酸銀塩（Ｂ）と、エポキシ樹脂（Ｃ）と、カチオン系硬化剤（Ｄ）とを含有する導電性組成物。」が開示されている。そして、実施例では上記カチオン系硬化剤（Ｄ）として、芳香族スルホニウム塩を使用している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特開２０１２－２２７９５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、本発明者が、特許文献１を参考にスルホニウム塩を硬化剤として使用した導電性組成物について検討したところ、形成される電極や配線（以下、電極等ともいう）の体積抵抗率は低いが、透明導電層（例えば、透明導電酸化物層（ＴＣＯ））等に電極等を形成したときに接触抵抗が高く

なることが明らかとなった。

[0006] そこで、本発明は、低い体積抵抗率を維持しつつ、透明導電層等に対する接触抵抗の低い電極等を形成することができる導電性組成物およびそれを集電電極に用いた太陽電池セル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

[0007] 本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、所定の平均粒子径を有する球状銀粉と所定の平均厚さおよび見掛密度を有するフレーク状銀粉とを併用し、かつ、硬化剤として三フッ化ホウ素とアミン化合物との錯体を使用することで、低い体積抵抗率を維持しつつ、透明導電層等に対する接触抵抗の低い電極等が形成されることを見出し、本発明を完成させた。すなわち、本発明者らは、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

[0008] (1) エポキシ樹脂 (A) と、脂肪酸銀塩 (B) と、硬化剤 (C) と、平均粒子径が $0.5 \sim 5.0 \mu\text{m}$ の球状銀粉 (D) と、平均厚さが $0.05 \sim 0.20 \mu\text{m}$ で、かつ、見掛密度が $0.4 \sim 1.1 \text{ g/cm}^3$ のフレーク状銀粉 (E) とを含有し、上記硬化剤 (C) が三フッ化ホウ素とアミン化合物との錯体である、導電性組成物。

(2) 上記硬化剤 (C) が、三フッ化ホウ素ピペリジン、三フッ化ホウ素エチルアミンおよび三フッ化ホウ素トリエタノールアミンからなる群より選択される少なくとも1種の錯体である、上記 (1) に記載の導電性組成物。

(3) 上記フレーク状銀粉 (E) の含有量が、上記球状銀粉 (D) および上記フレーク状銀粉 (E) の合計の質量に対して、 $0.1 \sim 12$ 質量%である、上記 (1) または (2) に記載の導電性組成物。

(4) 上記エポキシ樹脂 (A) の含有量が、上記球状銀粉 (D) および上記フレーク状銀粉 (E) の合計 100 質量部に対して、 $2 \sim 20$ 質量部である、上記 (1) ～ (3) のいずれかに記載の導電性組成物。

(5) 上記脂肪酸銀塩 (B) の含有量が、上記球状銀粉 (D) および上記フレーク状銀粉 (E) の合計 100 質量部に対して、 $0.1 \sim 10$ 質量部で

ある、上記（１）～（４）のいずれかに記載の導電性組成物。

（６） 上記（１）～（５）のいずれかに記載の導電性組成物を集電電極に用いた太陽電池セル。

（７） 上記集電電極の下地層として透明導電層を具備する上記（６）に記載の太陽電池セル。

（８） 上記（６）または（７）に記載の太陽電池セルを用いた太陽電池モジュール。

発明の効果

[0009] 以下に示すように、本発明によれば、低い体積抵抗率を維持しつつ、透明導電層等に対する接触抵抗の低い電極等を形成することができる導電性組成物およびそれを集電電極に用いた太陽電池セルを提供することができる。

また、本発明の導電性組成物を用いれば、低温（１５０～３５０℃程度（特に２００℃以下））焼成であっても、低い体積抵抗率を維持しつつ、透明導電層等に対する接触抵抗の低い電極等を形成することができるため、太陽電池セル（特に後述する第２の好適態様）への熱によるダメージを軽減できる効果も有し、非常に有用である。

更に、本発明の導電性組成物を用いれば、酸化インジウムスズ（ＩＴＯ）やシリコンなどの耐熱性の高い材料のみならず、例えばＰＥＴフィルムなどの耐熱性の低い材料上にも電子回路、アンテナ等の回路を容易かつ短時間で作製することができるため非常に有用である。

図面の簡単な説明

[0010] [図１]図１は、実施例で用いた球状銀粉（Ａｇ２－１Ｃ、ＤＯＷＡエレクトロニクス社製）を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で撮影した写真である。

[図２]図２は、実施例で用いたフレーク状銀粉（Ａｇ－ＸＦ３０１Ｋ、福田金属箔粉工業社製）を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で撮影した写真である。

[図３]図３は、比較例で用いたフレーク状銀粉（ＡｇＣ－２０１１、福田金属箔粉工業社製）を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で撮影した写真である。

[図４]図４は太陽電池セルの第１の好適な態様の一実施態様を示す断面図であ

る。

[図5]図5は太陽電池セルの第2の好適な態様の一実施態様を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 〔導電性組成物〕

本発明の導電性組成物は、エポキシ樹脂（A）と、脂肪酸銀塩（B）と、硬化剤（C）と、平均粒子径が $0.5 \sim 5.0 \mu\text{m}$ の球状銀粉（D）と、平均厚さが $0.05 \sim 0.20 \mu\text{m}$ で、かつ、見掛け密度が $0.4 \sim 1.1 \text{ g/cm}^3$ のフレーク状銀粉（E）とを含有し、上記硬化剤（C）が三フッ化ホウ素とアミン化合物との錯体である、導電性組成物である。

また、本発明の導電性組成物は、後述するように印刷性等の観点から、必要に応じて溶媒（F）を含有していてもよい。

[0012] 本発明においては、所定の平均粒子径を有する球状銀粉と所定の平均厚さおよび見掛け密度を有するフレーク状銀粉とを併用し、かつ、硬化剤として三フッ化ホウ素とアミン化合物との錯体を使用することにより、低い体積抵抗率を維持しつつ、透明導電層等に対する接触抵抗の低い電極等を形成することができる導電性組成物となる。なお、基板（シリコンウエハ等）上の透明導電層（例えばTCO）等と電極との界面における接触抵抗が減少すると、得られる太陽電池の性能が優れるため、接触抵抗は低いほど好ましい。

このような効果が得られる理由は、詳細には明らかではないが、およそ以下のとおりと推測される。

上記硬化剤（C）は、上記エポキシ樹脂（A）の硬化剤としてエポキシ基を結合するとともに、上記特定の球状銀粉、上記特定のフレーク状銀粉、および、脂肪酸銀塩から生成される銀粒子と相互作用することで、電極や配線内部および透明導電層との界面においてエポキシ樹脂が偏在して結合することを防ぐ。結果として、銀粒子がより連結し、低い体積抵抗率を維持しつつ、透明導電層等に対する接触抵抗の低い電極等が形成される。

加えて、錯体としてのアミンが外れて脂肪酸銀塩の還元剤として作用し、

脂肪酸銀塩由来の銀粒子が速やかに生成するため、200℃以下の低温において、低い体積抵抗率を維持するだけでなく、透明導電層等に対する接触抵抗の低減に寄与する。

このことは、後述する比較例に示すように、上記特定の球状銀粉および上記特定のフレーク状銀粉を併用しなかった場合や、上記特定の硬化剤を使用しなかった場合（硬化剤として特許文献1に記載のスルホニウム塩を使用した場合）には、形成される電極等の接触抵抗が高くなるという事実からも推測される。

[0013] 以下に、エポキシ樹脂（A）、脂肪酸銀塩（B）、硬化剤（C）、球状銀粉（D）およびフレーク状銀粉（E）ならびに所望により含有してもよい溶媒（F）について詳述する。

[0014] <エポキシ樹脂（A）>

本発明の導電性組成物で使用されるエポキシ樹脂（A）は、1分子中に2個以上のオキシラン環（エポキシ基）を有する化合物からなる樹脂であれば特に限定されず、一般的に、エポキシ当量が90～2000のものである。

このようなエポキシ樹脂としては、従来公知のエポキシ樹脂を用いることができる。

具体的には、例えば、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、臭素化ビスフェノールA型、水添ビスフェノールA型、ビスフェノールS型、ビスフェノールAF型、ビフェニル型等のビスフェニル基を有するエポキシ化合物や、ポリアルキレングリコール型、アルキレングリコール型のエポキシ化合物や、ナフタレン環を有するエポキシ化合物や、フルオレン基を有するエポキシ化合物等の二官能型のグリシジルエーテル系エポキシ樹脂；

フェノールノボラック型、オルソクレゾールノボラック型、トリスヒドロキシフェニルメタン型、テトラフェニロールエタン型等の多官能型のグリシジルエーテル系エポキシ樹脂；

ダイマー酸等の合成脂肪酸のグリシジルエステル系エポキシ樹脂；

N, N, N', N' -テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン（TG

DDM)、テトラグリシジルジアミノジフェニルスルホン(TGDDS)、テトラグリシジルー m -キシリレンジアミン(TGMXDA)、トリグリシジルー p -アミノフェノール、トリグリシジルー m -アミノフェノール、N,N-ジグリシジルアニリン、テトラグリシジル1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン(TG1,3-BAC)、トリグリシジルイソシアヌレート(TGIC)等のグリシジルアミン系エポキシ樹脂;

トリシクロ[5,2,1,0^{2,6}]デカン環を有するエポキシ化合物、具体的には、例えば、ジシクロペンタジエンとメタクレゾール等のクレゾール類またはフェノール類を重合させた後、エピクロルヒドリンを反応させる公知の製造方法によって得ることができるエポキシ化合物;

脂環型エポキシ樹脂;東レチオコール社製のフレップ10に代表されるエポキシ樹脂主鎖に硫黄原子を有するエポキシ樹脂;ウレタン結合を有するウレタン変性エポキシ樹脂;ポリブタジエン、液状ポリアクリロニトリル-ブタジエンゴムまたはアクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)を含有するゴム変性エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0015] これらは1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

また、これらのうち、硬化性、耐熱性、耐久性およびコストの観点から、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂であるのが好ましい。

[0016] 本発明においては、上記エポキシ樹脂(A)は、硬化収縮が少ないエポキシ樹脂を用いるのが好ましい。基板であるシリコンウエハは破損しやすいため、硬化収縮が大きいエポキシ樹脂を用いると、ウエハの割れや欠けの原因になる。昨今では、低コスト化のため、シリコンウエハの薄型化が進んでおり、硬化収縮の少ないエポキシ樹脂は、ウエハの反りを抑える効果も併せ持つ。

硬化収縮を低減し、また、形成される電極等の体積抵抗率および接触抵抗がより低くなり、さらに、基板や透明導電層との密着性も優れる理由から、エチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドが付加されたエポキシ

樹脂であるのが好ましい。

ここで、エチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドが付加されたエポキシ樹脂は、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF等をエピクロロヒドリンと反応させてエポキシ樹脂を調製する際に、エチレンおよび／またはプロピレンを添加して付加（変性）することで得られる。

エチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドが付加されたエポキシ樹脂としては市販品を用いることができ、その具体例としては、エチレンオキシド付加ビスフェノールA型エポキシ樹脂（BEO-60E、新日本理化社製）、プロピレンオキシド付加ビスフェノールA型エポキシ樹脂（BPO-20E、新日本理化社製）、プロピレンオキシド付加ビスフェノールA型エポキシ樹脂（EP-4010S、ADEKA社製）、プロピレンオキシド付加ビスフェノールA型エポキシ樹脂（EP-4000S、ADEKA社製）等が挙げられる。

[0017] エポキシ樹脂の硬化収縮を調整する別な手法として、異なる分子量のエポキシ樹脂を2種類以上併用することが挙げられる。形成される電極等の体積抵抗率および接触抵抗がより低くなり、基板や透明導電層との密着性も優れる理由から、エポキシ当量が1500～4000g/eqのビスフェノールA型エポキシ樹脂（A1）およびエポキシ当量が1000g/eq以下の多価アルコール系グリシジル型エポキシ樹脂（A2）または1000g/eq以下の希釈タイプのビスフェノールA型エポキシ樹脂（A3）を併用するのが好ましい。

[0018] （ビスフェノールA型エポキシ樹脂（A1））

上記ビスフェノールA型エポキシ樹脂（A1）は、エポキシ当量が1500～4000g/eqのビスフェノールA型エポキシ樹脂である。

上記ビスフェノールA型エポキシ樹脂（A1）は、エポキシ当量が上記範囲であるため、上記のとおりビスフェノールA型エポキシ樹脂（A1）を併用すると、本発明の導電性組成物の硬化収縮が抑えられ、基板や透明導電層に対する密着性が良好となる。また、形成される電極等の体積抵抗率がより

低くなることから、エポキシ当量は $2000 \sim 4000 \text{ g/eq}$ であるのが好ましく、 $2000 \sim 3500 \text{ g/eq}$ であるのがより好ましい。

[0019] (多価アルコール系グリシジル型エポキシ樹脂 (A2))

上記多価アルコール系グリシジル型エポキシ樹脂 (A2) は、エポキシ当量が 1000 g/eq 以下の多価アルコール系グリシジル型エポキシ樹脂である。

上記多価アルコール系グリシジル型エポキシ樹脂 (A2) は、エポキシ当量が上記範囲であるため、上記のとおり多価アルコール系グリシジル型エポキシ樹脂 (A2) を併用すると、本発明の導電性組成物の粘度が良好となり、印刷性が良好となる。

また、上記多価アルコール系グリシジル型エポキシ樹脂 (A2) のエポキシ当量は、スクリーン印刷をする際の粘度が適当になる理由から、 $100 \sim 400 \text{ g/eq}$ であるのが好ましく、 $100 \sim 300 \text{ g/eq}$ であるのがより好ましい。

[0020] (希釈タイプのビスフェノールA型エポキシ樹脂 (A3))

希釈タイプのビスフェノールA型エポキシ樹脂 (A3) は、エポキシ当量が 1000 g/eq 以下のビスフェノールA型エポキシ樹脂である。エポキシ樹脂の特性を損なわずに反応性希釈剤を用いて低粘度化したものである。

上記ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (A3) は、エポキシ当量が上記範囲であるため、上記のとおりビスフェノールA型エポキシ樹脂 (A3) を併用すると、本発明の導電性組成物の粘度が良好となり、印刷性が良好となる。

また、上記ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (A3) のエポキシ当量は、スクリーン印刷をする際の粘度が適当になる理由から、 $100 \sim 400 \text{ g/eq}$ であるのが好ましく、 $100 \sim 300 \text{ g/eq}$ であるのがより好ましい。

[0021] 本発明においては、上記エポキシ樹脂 (A) の含有量は、形成される電極等の体積抵抗率および接触抵抗がより低くなり、また、太陽電池セル基板や

透明導電層との密着性が良好な電極を形成することができる理由から、後に詳しく述べる球状銀粉（D）およびフレーク状銀粉（E）の合計100質量部に対して、2～20質量部であるのが好ましく、2～15質量部であるのがより好ましく、2～10質量部であるのがさらに好ましく、2～4質量部であるのが特に好ましい。

[0022] <脂肪酸銀塩（B）>

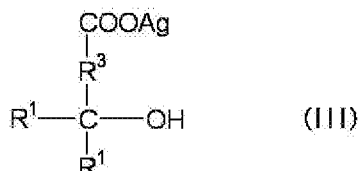
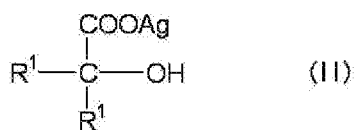
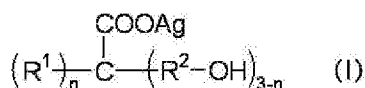
上記脂肪酸銀塩（B）は、有機カルボン酸の銀塩であれば特に限定されず、例えば、特開2008-198595号公報の[0063]～[0068]段落に記載された脂肪酸金属塩（特に3級脂肪酸銀塩）、特許第4482930号公報の[0030]段落に記載された脂肪酸銀、特開2010-92684号公報の[0029]～[0045]段落に記載された水酸基を1個以上有する脂肪酸銀塩、同公報の[0046]～[0056]段落に記載された2級脂肪酸銀塩等を用いることができる。

上記脂肪酸銀塩（B）は、形成される電極等の体積抵抗率がより低くなり、また、印刷性も優れる理由から、炭素数18以下の脂肪酸銀塩（B1）、カルボキシ銀塩基（ $-\text{COOAg}$ ）と水酸基（ $-\text{OH}$ ）とをそれぞれ1個以上有する脂肪酸銀塩（B2）、および、水酸基（ $-\text{OH}$ ）を有せずにカルボキシ銀塩基（ $-\text{COOAg}$ ）を2個以上有するポリカルボン酸銀塩（B3）からなる群から選択される少なくとも1種の脂肪酸銀塩であることが好ましく、ポリカルボン酸銀塩（B3）であることがより好ましく、なかでも、カルボキシ銀塩基を3個以上有するポリカルボン酸銀塩であることがさらに好ましい。

[0023] ここで、上記脂肪酸銀塩（B2）としては、例えば、下記式（I）～（II）のいずれかで表される化合物が挙げられる。

[0024]

[化1]



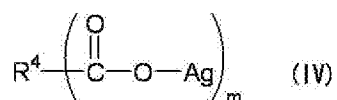
(式 (I) 中、 n は 0 ～ 2 の整数を表し、 R^1 は水素原子または炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を表し、 R^2 は炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基を表す。 n が 0 または 1 である場合、複数の R^2 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。 n が 2 である場合、複数の R^1 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。)

式 (II) 中、 R^1 は水素原子または炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を表し、複数の R^1 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

式 (III) 中、 R^1 は水素原子または炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を表し、 R^3 は炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基を表す。複数の R^1 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。)

[0025] また、上記ポリカルボン酸銀塩 (B3) としては、例えば、下記式 (IV) で表される化合物が挙げられる。

[0026] [化2]



(式 (IV) 中、 m は、2 ～ 6 の整数を表し、 R^4 は、炭素数 1 ～ 24 の m 価の飽和脂肪族炭化水素基、炭素数 2 ～ 12 の m 価の不飽和脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ～ 12 の m 価の脂環式炭化水素基、または、炭素数 6 ～ 12 の m 価の芳香族炭化水素基を表す。 R^4 の炭素数を p とすると、 $m \leq 2p + 2$ である。)

[0027] 上記脂肪酸銀塩（B 1）としては、具体的には、2-メチルプロパン酸銀塩（別名：イソ酪酸銀塩）、ネオデカン酸銀塩、2-メチルブタン酸銀塩、ラウリン酸銀塩等が好適に例示される。

また、上記脂肪酸銀塩（B 2）としては、具体的には、2-ヒドロキシイソ酪酸銀塩、2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）酪酸銀塩等が好適に例示される。

また、上記ポリカルボン酸銀塩（B 3）としては、具体的には、1, 3, 5-ペンタントリカルボン酸銀塩、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸銀塩、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸銀塩、マロン酸銀塩等が好適に例示され、なかでも、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸銀塩が好ましい。

これらは1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0028] 本発明においては、上記脂肪酸銀塩（B）の含有量は、印刷性が良好となる理由から、後に詳しく述べる球状銀粉（D）およびフレーク状銀粉（E）の合計100質量部に対して、0.1～10質量部であるのが好ましく、1～10質量部であるのがより好ましい。

[0029] <硬化剤（C）>

本発明の導電性組成物で用いる硬化剤は、三フッ化ホウ素とアミン化合物との錯体である。

三フッ化ホウ素とアミン化合物との錯体としては、三フッ化ホウ素と脂肪族アミン（脂肪族第1級アミン、脂肪族第2級アミン、脂肪族第3級アミン）との錯体、三フッ化ホウ素と脂環式アミンとの錯体、三フッ化ホウ素と芳香族アミンとの錯体、三フッ化ホウ素と複素環アミンとの錯体などが挙げられる。上記複素環アミンは、脂環式の複素環アミン（以下、脂環式複素環アミンともいう）であっても、芳香族の複素環アミン（以下、芳香族複素環アミンともいう）であってもよい。

脂肪族第1級アミンの具体例としては、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、i s o-プロピルアミン、n-ブチルアミン、i s o-

ブチルアミン、sec-ブチルアミン、n-ヘキシルアミン、n-オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ラウリルアミン等が挙げられる。脂肪族第2級アミンの具体例としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、メチルエチルアミン、メチルプロピルアミン、ジ-isoproピルアミン、ジ-n-proピルアミン、エチルプロピルアミン、ジ-n-buチルアミン、ジ-isobuチルアミン、ジプロペニルアミン、クロロブチルプロピルアミン、ジ(クロロブチル)アミン、ジ(ブromoエチル)アミン等が挙げられる。脂肪族第3級アミンの具体例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。脂環式アミンの具体例としては、シクロヘキシルアミン等が挙げられる。芳香族アミンとしては、ベンジルアミン等が挙げられる。脂環式複素環アミンの具体例としては、ピロリジン、ピペリジン、2-ピペコリン、3-ピペコリン、4-ピペコリン、2,4-ルペチジン、2,6-ルペチジン、3,5-ルペチジン、ピペラジン、ホモピペラジン、N-メチルピペラジン、N-エチルピペラジン、N-プロピルピペラジン、N-メチルホモピペラジン、N-アセチルピペラジン、1-(クロロフェニル)ピペラジン、N-アミノエチルピペリジン、N-アミノプロピルピペリジン、N-アミノエチルピペラジン、N-アミノプロピルピペラジン、モルホリン、N-アミノエチルモルホリン、N-アミノプロピルモルホリン、N-アミノプロピル-2-ピペコリン、N-アミノプロピル-4-ピペコリン、1,4-ビス(アミノプロピル)ピペラジン、トリエチレンジアミン、2-メチルトリエチレンジアミン等が挙げられる。芳香族複素環アミンの具体例としては、ピリジン、ピロール、イミダゾール、ピリダジン、ピリミジン、キノリン、トリアジン、テトラジン、イソキノリン、キナゾリン、ナフチリジン、プテリジン、アクリジン、フェナジン等が挙げられる。

[0030] 上記硬化剤(C)は、形成される電極等の体積抵抗率および接触抵抗がより低くなる理由から、三フッ化ホウ素ピペリジン、三フッ化ホウ素エチルアミンおよび三フッ化ホウ素トリエタノールアミンからなる群より選択される

少なくとも1種の錯体であることが好ましい。

[0031] 上記硬化剤（C）の含有量は、形成される電極等の体積抵抗率および接触抵抗がより低くなる理由から、上記エポキシ樹脂（A）100質量部に対して、1～15質量部であることが好ましく、1～10質量部であることがより好ましい。

[0032] <球状銀粉（D）>

本発明の導電性組成物で用いる球状銀粉（D）は、平均粒子径が0.5～5.0 μ mの球状の銀粉末である。

ここで、球状とは、長径／短径の比率が2以下の粒子の形状をいう。

また、平均粒子径とは、球状の銀粉末の粒子径の平均値をいい、レーザー回折式粒度分布測定装置を用いて測定された50%体積累積径（D50）をいう。なお、平均値を算出する基になる粒子径は、球状の銀粉末の断面が楕円形である場合はその長径と短径の合計値を2で割った平均値をいい、正円形である場合はその直径をいう。

例えば、後述する実施例で使用する銀粉（Ag2-1C、DOWAエレクトロニクス社製）の写真（図1）で示されるものは球状の銀粉末に該当するが、後述する実施例で併用する銀粉（Ag-XF301K、福田金属箔粉工業社製）の写真（図2）や比較例で併用する銀粉（AgC-2011、福田金属箔粉工業社製）の写真（図3）で示されるものは球状の銀粉末には該当せず、フレーク（鱗片）状の銀粉末に該当するものである。

[0033] また、上記球状銀粉（D）の平均粒子径は、印刷性が良好となる理由から、0.7～5.0 μ mであるのが好ましく、焼結速度が適当となり作業性に優れる理由から、1.0～3.0 μ mであるのがより好ましい。

[0034] 本発明においては、上記球状銀粉（D）として市販品を用いることができ、その具体例としては、AG2-1C（平均粒子径：1.0 μ m、DOWAエレクトロニクス社製）、AG4-8F（平均粒子径：2.2 μ m、DOWAエレクトロニクス社製）、AG3-11F（平均粒子径：1.4 μ m、DOWAエレクトロニクス社製）、AgC-102（平均粒子径：1.5 μ m

、福田金属箔粉工業社製）、A g C - 1 0 3（平均粒子径：1. 5 μ m、福田金属箔粉工業社製）、E H D（平均粒子径：0. 5 μ m、三井金属社製）等が挙げられる。

[0035] <フレーク状銀粉（E）>

本発明の導電性組成物で用いるフレーク状銀粉（E）は、平均厚さ（d）が0. 0 5～0. 2 0 μ mで、かつ、見掛密度が0. 4～1. 1 g / c m³のフレーク状の銀粉末である。

ここで、フレーク状とは、長径／短径の比率が2超の形状をいい、上述したように、例えば、図2および図3で示される銀粉末が該当するが、そのうち図2で示される銀粉末が本発明の導電性組成物で用いるフレーク状銀粉（E）に該当するものである。

また、平均厚さ（d）とは、B E T法（気体吸着法）により測定した銀粉の比表面積をS（m² / g）として、下記式（i）から算出した値をいう。

$$d = 0. 1 9 / S \quad \cdots (i)$$

また、見掛密度とは、J I S Z 2 5 0 4 : 2000の「金属粉－見掛密度試験方法」に記載された方法で測定した値をいう。

[0036] また、上記フレーク状銀粉（E）の平均厚さは、印刷性が良好となり、ペースト化しやすいという理由から、0. 0 5～0. 1 μ mであるのが好ましい。

同様に、上記フレーク状銀粉（E）の見掛密度は、0. 5～1. 0 g / c m³であるのが好ましい。

[0037] 本発明においては、上記フレーク状銀粉（E）の調製方法は特に限定されないが、例えば、特開2 0 0 3 - 5 5 7 0 1号広報の[0 0 0 7]～[0 0 1 5]段落に記載された方法等により調製することができる。

また、上記フレーク状銀粉（E）として市販品を用いることができ、その具体例としては、A g - X F 3 0 1 K（平均厚さ：0. 1 μ m、見掛密度：0. 8 2 g / c m³、福田金属箔粉工業社製）等が挙げられる。

[0038] 本発明においては、上述した球状銀粉（D）とフレーク状銀粉（E）とを

併用することにより、得られる本発明の導電性組成物の印刷性が良好となり、アスペクト比の高い電極を形成することができる。

これは、詳細には明らかではないが、本発明者は以下のように推測している。

まず、一般的なペースト材料では、内在する粉体の表面積が大きいほどチクソ性が向上すると考えられている。そして、本発明で用いるフレーク状銀粉（E）は、通常のフレーク状銀粉に比べて表面積が非常に大きく、チクソ性を付与する効果が高いため、印刷性が良好になると考えられる。また、球状銀粉（D）とフレーク状銀粉（E）とを併用することで、球状銀粉（D）がフレーク状銀粉（E）に挟まれて動きにくくなり、更にはエポキシ樹脂、脂肪酸銀塩、後述する任意成分である溶媒等をフレーク状銀粉（E）同士の間内に包入するため、印刷後の形状保持性に優れ、アスペクト比の高い電極を形成できると考えられる。

[0039] また、本発明においては、チクソ性および粘度が適当となり、印刷性がより良好となる理由から、上記フレーク状銀粉（E）の含有量が、上記球状銀粉（D）および上記フレーク状銀粉（E）の合計の質量に対して、0.1～12質量%であるのが好ましく、5～12質量%であるのがより好ましい。

[0040] <溶媒（F）>

本発明の導電性組成物は、印刷性等の作業性の観点から、溶媒（F）を含有するのが好ましい。

上記溶媒（F）は、本発明の導電性組成物を基板上に塗布することができるものであれば特に限定されず、その具体例としては、ブチルカルビトール、メチルエチルケトン、イソホロン、 α -テルピネオール等が挙げられ、これらを1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0041] <酸化銀>

本発明の導電性組成物は、上述したエポキシ樹脂（A）の分解を抑制し、シリコン基板との優れた密着性を保持できる理由から、酸化銀の含有量は上述した溶媒（F）100質量部に対して5質量部以下であるのが好ましく、

1 質量部以下であるのがより好ましく、実質的に酸化銀を含有していない態様が最も好ましい。

[0042] <添加剤>

本発明の導電性組成物は、必要に応じて、還元剤等の添加剤を含有していてもよい。

上記還元剤としては、具体的には、例えば、エチレングリコール類等が挙げられる。

[0043] [太陽電池セル]

本発明の太陽電池セルは、上述した本発明の導電性組成物を集電電極に用いた太陽電池セルである。

[0044] <太陽電池セルの第1の好適な態様>

本発明の太陽電池セルの第1の好適な態様としては、受光面側の表面電極、半導体基板および裏面電極を具備し、上記表面電極および／または上記裏面電極が、上述した本発明の導電性組成物を用いて形成される太陽電池セルが挙げられる。

以下に、本発明の太陽電池セルの第1の好適な態様について図4を用いて説明する。

[0045] 図4に示すように、太陽電池セル1は、受光面側の表面電極4と、p層5およびn層2が接合したpn接合シリコン基板7と、裏面電極6とを具備するものである。

また、図4に示すように、太陽電池セル1は、反射率低減のため、例えば、ウエハ表面にエッチングを施して、ピラミッド状のテクスチャを形成し、反射防止膜3を具備するのが好ましい。

以下に、本発明の太陽電池セルの第1の好適な態様が具備する上記表面電極、裏面電極およびシリコン基板並びに具備していてもよい上記反射防止膜について詳述する。

[0046] (表面電極／裏面電極)

表面電極および裏面電極は、いずれか一方または両方が本発明の導電性組

成物を用いて形成されていれば、電極の配置（ピッチ）、形状、高さ、幅等は特に限定されない。なお、電極の高さは、通常、数～数十 μm に設計されるが、本発明の導電性組成物を用いて形成した電極の断面の高さと幅の比率（高さ／幅）（以下、「アスペクト比」という。）を大きく（例えば、0.4程度以上）調整することが可能となる。

ここで、表面電極および裏面電極は、図4に示すように、通常、複数個有するものであるが（図4に示される態様では、表面電極、裏面電極ともに2つつ有する）、例えば、複数の表面電極の一部のみが本発明の導電性組成物で形成されたものであってもよく、複数の表面電極の一部と複数の裏面電極の一部が本発明の導電性組成物で形成されたものであってもよい。

[0047] （反射防止膜）

反射防止膜は、受光面の表面電極が形成されていない部分に形成される膜（膜厚：0.05～0.1 μm 程度）であって、例えば、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、酸化チタン膜、これらの積層膜等から構成されるものである。

[0048] また、上記シリコン基板はp-n接合を有するが、これは、第1導電型の半導体基板の表面側に第2導電型の受光面不純物拡散領域が形成されていることを意味する。なお、第1導電型がn型の場合には、第2導電型はp型であり、第1導電型がp型の場合には、第2導電型はn型である。

ここで、p型を与える不純物としては、ホウ素、アルミニウム等が挙げられ、n型を与える不純物としては、リン、砒素などが挙げられる。

[0049] （シリコン基板）

シリコン基板は特に限定されず、太陽電池を形成するための公知のシリコン基板（板厚：80～450 μm 程度）を用いることができ、また、単結晶または多結晶のいずれのシリコン基板であってもよい。

[0050] 本発明の太陽電池セルの第1の好適な態様において、太陽電池セルは、表面電極および／または裏面電極が本発明の導電性組成物を用いて形成されているため、電極のアスペクト比を大きくし易く、受光により発生した起電力

を電流として効率良く取り出すことができる。

[0051] なお、上述した本発明の導電性組成物は全裏面電極型（いわゆるバックコンタクト型）太陽電池の裏面電極の形成にも適用することができるため、全裏面電極型の太陽電池にも適用することができる。

[0052] <太陽電池セル（第１の好適な態様）の製造方法>

上記太陽電池セル（第１の好適な態様）の製造方法は特に限定されないが、本発明の導電性組成物をシリコン基板上に塗布して配線を形成する配線形成工程と、形成された配線を熱処理して電極（表面電極および／または裏面電極）を形成する熱処理工程とを有する方法が挙げられる。

なお、太陽電池セルが反射防止層を具備する場合、反射防止膜は、プラズマＣＶＤ法等の公知の方法により形成することができる。

以下に、配線形成工程、熱処理工程について詳述する。

[0053] （配線形成工程）

上記配線形成工程は、本発明の導電性組成物をシリコン基板上に塗布して配線を形成する工程である。

ここで、塗布方法としては、具体的には、例えば、インクジェット、スクリーン印刷、グラビア印刷、オフセット印刷、凸版印刷等が挙げられる。

[0054] （熱処理工程）

上記熱処理工程は、上記配線形成工程で形成された塗膜を熱処理して導電性の配線（電極）を形成する工程である。

配線を熱処理することにより、カルボン酸金属塩（Ｂ）から分解される金属が溶融する際に球状銀粉（Ｄ）、フレーク状銀粉（Ｅ）が連結され、電極が形成される。

[0055] 上記熱処理は特に限定されないが、１５０～３５０℃の比較的低い温度で、数秒～数十分間、加熱（焼成）する処理であるのが好ましい。温度および時間がこの範囲であると、シリコン基板上に反射防止膜を形成した場合であっても、容易に電極を形成することができる。

また、本発明の太陽電池セルの第１の好適な態様においては、本発明の導

電性組成物を用いているため、 $150\sim 350^{\circ}\text{C}$ の比較的低い温度であっても、良好な熱処理（焼成）を施すことができる。

本発明においては、上記配線形成工程で形成された配線は、紫外線または赤外線照射でも電極を形成することができるため、上記熱処理工程は、紫外線または赤外線照射によるものであってもよい。

[0056] <太陽電池セルの第2の好適な態様>

本発明の太陽電池セルの第2の好適な態様としては、 n 型単結晶シリコン基板を中心にその上下にアモルファスシリコン層および透明導電層（例えば、 TCO ）を具備し、上記透明導電層を下地層として、上記透明導電層上に上述した本発明の導電性組成物を用いて集電電極を形成した太陽電池（例えばヘテロ接合型太陽電池）セルが挙げられる。上記太陽電池セル（第2の好適な態様）は、単結晶シリコンとアモルファスシリコンとをハイブリッドした太陽電池セルであり、高い変換効率を示す。

以下に、本発明の太陽電池セルの第2の好適な態様について図5を用いて説明する。

[0057] 図5に示すように、太陽電池セル100は、 n 型単結晶シリコン基板11を中心に、その上下に i 型アモルファスシリコン層12aおよび12b、並びに、 p 型アモルファスシリコン層13aおよび n 型アモルファスシリコン層13b、並びに、透明導電層14aおよび14b、並びに、上述した本発明の導電性組成物を用いて形成した集電電極15aおよび15bを具備する。

[0058] 上記 n 型単結晶シリコン基板は、 n 型を与える不純物がドーピングされた単結晶シリコン層である。 n 型を与える不純物は上述のとおりである。

上記 i 型アモルファスシリコン層は、ドーピングされていないアモルファスシリコン層である。

上記 p 型アモルファスシリコンは、 p 型を与える不純物がドーピングされたアモルファスシリコン層である。 p 型を与える不純物は上述のとおりである。

上記 n 型アモルファスシリコンは、 n 型を与える不純物がドーピングされたア

モルファスシリコン層である。n型を与える不純物は上述のとおりである。

上記集電電極は、上述した本発明の導電性組成物を用いて形成された集電電極である。集電電極の具体的な態様は上述した表面電極または裏面電極と同じである。

[0059] (透明導電層)

上記透明導電層の材料の具体例としては、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化インジウム、酸化チタンなどの単一金属酸化物、酸化インジウムスズ (ITO)、酸化インジウム亜鉛、酸化インジウムチタン、酸化スズカドミウム、などの多種金属酸化物、ガリウム添加酸化亜鉛、アルミニウム添加酸化亜鉛、硼素添加酸化亜鉛、チタン添加酸化亜鉛、チタン添加酸化インジウム、ジルコニウム添加酸化インジウム、フッ素添加酸化スズなどのドーピング型金属酸化物などが挙げられる。

[0060] <太陽電池セル (第2の好適な態様) の製造方法>

上記太陽電池セル (第2の好適な態様) の製造方法は特に限定されないが、例えば、特開2010-34162号公報に記載の方法などで製造することができる。

具体的には、n型単結晶シリコン基板11の片方の主面上に、PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) 法などによって、i型アモルファスシリコン層12aを形成する。さらに、形成したi型アモルファスシリコン層12a上にPECVD法などによってp型アモルファスシリコン層13aを形成する。

次に、n型単結晶シリコン基板11のもう一方の主面上に、PECVD法などによって、i型アモルファスシリコン層12bを形成する。さらに、形成したi型アモルファスシリコン層12b上にPECVD法などによってn型アモルファスシリコン層13bを形成する。

次に、スパッタ法などによって、p型アモルファスシリコン層13a上およびn型アモルファスシリコン層13b上にITOなどの透明導電層14aおよび14bを形成する。

次に、形成した透明導電層 14 a および 14 b 上に本発明の導電性組成物を塗布して配線を形成し、さらに、形成した配線を熱処理することで集電電極 15 a および 15 b を形成する。

配線を形成する方法は、上述した太陽電池セル（第 1 の好適な態様）の配線形成工程に記載した方法と同じである。

配線を熱処理する方法は、上述した太陽電池セル（第 1 の好適な態様）の熱処理工程に記載した方法と同じであるが、熱処理温度（焼成温度）は 150～200℃であることが好ましい。

実施例

[0061] 以下、実施例を用いて、本発明の導電性組成物について詳細に説明する。ただし、本発明はこれに限定されるものではない。

[0062] （実施例 1～17、比較例 1～3）

下記第 1 表に示すエポキシ樹脂等を下記第 1 表中に示す組成比（質量部）となるように配合し、これらを混合することにより導電性組成物を調製した。

[0063] ＜体積抵抗率（比抵抗）＞

調製した各導電性組成物を、TCOであるITO蒸着ガラス基板上に、スクリーン印刷で塗布して、25mm×25mmのベタ塗りであるテストパターンを形成した。オーブンにて150℃で30分間または200℃で30分間乾燥し、導電性被膜を作製した。

作製した各導電性被膜について、抵抗率計（ロレスターGP、三菱化学社製）を用いた4端子4探針法により体積抵抗率を評価した。結果を第1表に示す。

[0064] ＜接触抵抗＞

接触抵抗は、Transfer Length Method（TLM法）によって計算した。調製した各導電性組成物を、TCOであるITO蒸着ガラス基板上に、スクリーン印刷で塗布して、幅300μm、長さ2.5cmの細線形状のテストパターンを形成した。オーブンにて150℃で30分間

または200℃で30分間乾燥し、細線形状の導電性被膜を作製した。このとき、電極間の距離を1mm、2mm、3mm、4mm、および5mmとした。細線電極間の抵抗値をデジタルマルチメーター（HIOKI社製：3541 RESISTANCE HiTESTER）を用いて測定し、接触抵抗を求めた。結果を第1表に示す。

[0065] [表1]

第1表(その1)

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
エポキシ樹脂A1	5	5			2
エポキシ樹脂A2			2.5	2.5	
エポキシ樹脂A3			2.5		
エポキシ樹脂A4				2.5	
脂肪酸銀塩B1	5	5	5	5	5
脂肪酸銀塩B2					
脂肪酸銀塩B3					
脂肪酸銀塩B4					
脂肪酸銀塩B5					
脂肪酸銀塩B6					
脂肪酸銀塩B7					
脂肪酸銀塩B8					
硬化剤C1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硬化剤C2					
硬化剤C3					
硬化剤X1					
球状銀粉D1	95	88	95	95	95
球状銀粉D2					
フレーク状銀粉E1	5	12	5	5	5
フレーク状銀粉X1					
溶媒F	2	2	2	2	2
体積抵抗率 ($\times 10^{-6}[\Omega \text{ cm}]$) (150℃30分乾燥)	12.33	12.35	12.38	12.31	12.30
体積抵抗率 ($\times 10^{-6}[\Omega \text{ cm}]$) (200℃30分乾燥)	9.21	9.23	9.24	9.25	9.20
接触抵抗 $[\Omega \text{ cm}^2]$ (150℃30分乾燥)	3.86	3.87	3.81	3.81	3.83
接触抵抗 $[\Omega \text{ cm}^2]$ (200℃30分乾燥)	2.06	2.05	2.05	2.05	2.03

[0066]

[表2]

第1表(その2)

	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
エポキシ樹脂A1	20	5	5	5	5
エポキシ樹脂A2					
エポキシ樹脂A3					
エポキシ樹脂A4					
脂肪酸銀塩B1	5	0.1	10		
脂肪酸銀塩B2				5	
脂肪酸銀塩B3					5
脂肪酸銀塩B4					
脂肪酸銀塩B5					
脂肪酸銀塩B6					
脂肪酸銀塩B7					
脂肪酸銀塩B8					
硬化剤C1	0.5	0.5	0.5		
硬化剤C2				0.5	
硬化剤C3					0.5
硬化剤X1					
球状銀粉D1	95	95	95		95
球状銀粉D2				95	
フレーク状銀粉E1	5	5	5	5	5
フレーク状銀粉X1					
溶媒F	2	2	2	2	2
体積抵抗率 ($\times 10^{-6}[\Omega \text{ cm}]$) (150°C30分乾燥)	12.39	12.33	12.33	12.35	12.34
体積抵抗率 ($\times 10^{-6}[\Omega \text{ cm}]$) (200°C30分乾燥)	9.26	9.25	9.23	9.22	9.23
接触抵抗 $[\Omega \text{ cm}^2]$ (150°C30分乾燥)	3.88	3.84	3.84	3.85	3.82
接触抵抗 $[\Omega \text{ cm}^2]$ (200°C30分乾燥)	2.07	2.07	2.06	2.06	2.05

[0067]

[表3]

第1表(その3)

	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
エポキシ樹脂A1	5	5	5	5	5
エポキシ樹脂A2					
エポキシ樹脂A3					
エポキシ樹脂A4					
脂肪酸銀塩B1					
脂肪酸銀塩B2					
脂肪酸銀塩B3					
脂肪酸銀塩B4	5				
脂肪酸銀塩B5		5			
脂肪酸銀塩B6			5		
脂肪酸銀塩B7				5	
脂肪酸銀塩B8					5
硬化剤C1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硬化剤C2					
硬化剤C3					
硬化剤X1					
球状銀粉D1	95	95	95	95	95
球状銀粉D2					
フレーク状銀粉E1	5	5	5	5	5
フレーク状銀粉X1					
溶媒F	2	2	2	2	2
体積抵抗率 ($\times 10^{-6}[\Omega \text{ cm}]$) (150°C30分乾燥)	12.34	12.39	12.28	12.29	12.28
体積抵抗率 ($\times 10^{-6}[\Omega \text{ cm}]$) (200°C30分乾燥)	9.25	9.26	9.18	9.18	9.19
接触抵抗 $[\Omega \text{ cm}^2]$ (150°C30分乾燥)	3.85	3.86	3.82	3.82	3.81
接触抵抗 $[\Omega \text{ cm}^2]$ (200°C30分乾燥)	2.08	2.03	2.03	2.02	2.02

[0068]

[表4]

第1表(その4)

	実施例16	実施例17	比較例1	比較例2	比較例3
エポキシ樹脂A1	5		5	5	5
エポキシ樹脂A2		2.5			
エポキシ樹脂A3		2.5			
エポキシ樹脂A4					
脂肪酸銀塩B1	2.5	2.5	5	5	5
脂肪酸銀塩B2					
脂肪酸銀塩B3					
脂肪酸銀塩B4	2.5	2.5			
脂肪酸銀塩B5					
脂肪酸銀塩B6					
脂肪酸銀塩B7					
脂肪酸銀塩B8					
硬化剤C1	0.5	0.5		0.5	
硬化剤C2					
硬化剤C3					
硬化剤X1			0.5		0.5
球状銀粉D1	95	95	95	95	100
球状銀粉D2					
フレーク状銀粉E1	5	5	5		
フレーク状銀粉X1				5	
溶媒F	2	2	2	2	2
体積抵抗率 ($\times 10^{-6}[\Omega \text{cm}]$) (150°C30分乾燥)	12.38	12.36	12.35	87.61	12.33
体積抵抗率 ($\times 10^{-6}[\Omega \text{cm}]$) (200°C30分乾燥)	9.23	9.24	9.24	23.36	9.22
接触抵抗 $[\Omega \text{cm}^2]$ (150°C30分乾燥)	3.83	3.84	6.88	18.51	15.15
接触抵抗 $[\Omega \text{cm}^2]$ (200°C30分乾燥)	2.08	2.05	5.79	15.39	11.08

[0069] 第1表中の各成分は、以下のものを使用した。

・エポキシ樹脂A1：プロピレンオキシド付加ビスフェノールA型エポキシ樹脂（EP-4000S、エポキシ当量：260g/eq、ADEKA社製）

・エポキシ樹脂A2：ビスフェノールA型エポキシ樹脂（jer1009、エポキシ当量：2400～3300g/eq、三菱化学社製）

・エポキシ樹脂A3：ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（多価アルコール系グリシジル型エポキシ樹脂）（EX-821、エポキシ当量：185g/eq、ナガセケムテックス社製）

・エポキシ樹脂A4：ビスフェノールA型エポキシ樹脂（希釈タイプのビスフェノールA型エポキシ樹脂）（j e r 8 1 1、エポキシ当量：181～191 g／eq、三菱化学社製）

・脂肪酸銀塩B1：イソ酪酸銀塩

酸化銀（東洋化学工業社製）50 g、イソ酪酸（関東化学社製）38 gおよびメチルエチルケトン（MEK）300 gをボールミルに投入し、室温で24時間攪拌させることにより反応させた。次いで、吸引ろ過によりMEKを取り除き、得られた粉末を乾燥させることにより、イソ酪酸銀塩を調製した。

・脂肪酸銀塩B2：ネオデカン酸銀塩

酸化銀（東洋化学工業社製）50 g、ネオデカン酸（東洋合成社製）74.3 gおよびMEK 300 gをボールミルに投入し、室温で24時間攪拌させることにより反応させた。次いで、吸引ろ過によりMEKを取り除き、得られた粉末を乾燥させることにより、ネオデカン酸銀塩を調製した。

・脂肪酸銀塩B3：ラウリン酸銀塩

酸化銀（東洋化学工業社製）40 g、ラウリン酸（関東化学社製）68 gおよびMEK 300 gをボールミルに投入し、室温で24時間攪拌させることにより反応させた。次いで、吸引ろ過によりMEKを取り除き、得られた粉末を乾燥させることにより、ラウリン酸銀塩を調製した。

・脂肪酸銀塩B4：2，2ービス（ヒドロキシメチル）酪酸銀塩

酸化銀（東洋化学工業社製）50 g、2，2ービス（ヒドロキシメチル）酪酸（東京化成社製）64 gおよびメチルエチルケトン（MEK）300 gをボールミルに投入し、室温で24時間攪拌させることにより反応させた。次いで、吸引ろ過によりMEKを取り除き、得られた粉末を乾燥させることにより、2，2ービス（ヒドロキシメチル）酪酸銀塩を調製した。

・脂肪酸銀塩B5：2ーヒドロキシイソ酪酸銀塩

酸化銀（東洋化学工業社製、以下同じ）50 g、2ーヒドロキシイソ酪酸（東京化成工業社製）45 g、および、メチルエチルケトン（以下「MEK

」という) 300 g を、ボールミルに投入し、室温で24時間攪拌させることにより反応させた。次いで、吸引ろ過によりMEKを取り除き、得られた粉末を乾燥させることによって、2-ヒドロキシイソ酪酸銀塩を得た。

・脂肪酸銀塩B6：1, 3, 5-ペンタントリカルボン酸銀塩

酸化銀(東洋化学工業社製) 43.1 g、1, 3, 5-ペンタントリカルボン酸 25.34 g およびメチルエチルケトン(MEK) 300 g をボールミルに投入し、室温で24時間攪拌させることにより反応させた。次いで、吸引ろ過によりMEKを取り除き、得られた粉末を乾燥させることによって、1, 3, 5-ペンタントリカルボン酸銀塩を調製した。

・脂肪酸銀塩B7：マロン酸銀塩

酸化銀(東洋化学工業社製) 50 g、マロン酸 11 g およびメチルエチルケトン(MEK) 300 g をボールミルに投入し、室温で24時間攪拌させることにより反応させた。次いで、吸引ろ過によりMEKを取り除き、得られた粉末を乾燥させることによって、マロン酸銀塩を調製した。

・脂肪酸銀塩B8：1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸銀塩

酸化銀(東洋化学工業社製) 50 g、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸(新日本理化社製) 25.29 g およびメチルエチルケトン(MEK) 300 g をボールミルに投入し、室温で24時間攪拌させることにより反応させた。次いで、吸引ろ過によりMEKを取り除き、得られた粉末を乾燥させることによって、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸銀塩を調製した。

・硬化剤C1：三フッ化ホウ素ピペリジン(ステラケミファ社製)

・硬化剤C2：三フッ化ホウ素エチルアミン(ステラケミファ社製)

・硬化剤C3：三フッ化ホウ素トリエタノールアミン(ステラケミファ社製)

・硬化剤X1：サンエイドS1-100L(芳香族スルホニウム塩、三新化学社製)

・球状銀粉D1：Ag2-1C(平均粒子径：1.0 μm、DOWAエレ

クトロニクス社製)

・球状銀粉D2 : AgC-103 (平均粒子径 : $1.5 \mu\text{m}$ 、福田金属箔粉工業社製)

・フレーク状銀粉E1 : Ag-XF301K (平均厚さ : $0.1 \mu\text{m}$ 、見掛密度 : 0.82 g/cm^3 、福田金属箔粉工業社製)

・フレーク状銀粉X1 : AgC-2011 (平均厚さ : $0.22 \mu\text{m}$ 、見掛密度 : 1.82 g/cm^3 、福田金属箔粉工業社製)

溶媒F : テルピネオール (ヤスハラケミカル社製)

[0070] 第1表から分かるように、所定の平均粒子径を有する球状銀粉(A)と所定の平均厚さおよび見掛密度を有するフレーク状銀粉(B)とを併用し、かつ、硬化剤として三フッ化ホウ素とアミン化合物との錯体を使用した本願実施例1~17は、低い体積抵抗率を維持しつつ、低い接触抵抗を示した。実施例1、5および6の対比から、エポキシ樹脂(A)の含有量が、上記球状銀粉(D)および上記フレーク状銀粉(E)の合計100質量部に対して、2~10質量部である実施例1および5の方が、より低い体積抵抗率およびより低い接触抵抗を示した。なかでも、エポキシ樹脂(A)の含有量が、上記球状銀粉(D)および上記フレーク状銀粉(E)の合計100質量部に対して、2~4質量部である実施例5は、さらに低い体積抵抗率およびさらに低い接触抵抗を示した。

一方、硬化剤として三フッ化ホウ素とアミン化合物との錯体を使用しなかった(硬化剤として芳香族スルホニウム塩を使用した)比較例1は、接触抵抗が高くなることが分かった。また、上記球状銀粉(A)と上記フレーク状銀粉(B)とを併用しなかった(球状銀粉(A)と、フレーク状銀粉(B)に該当しないフレーク状銀粉とを併用した)比較例2は、体積抵抗率と接触抵抗が共に高くなることが分かった。また、銀粉として上記球状銀粉(A)のみを使用し、かつ、硬化剤として芳香族スルホニウム塩を使用した比較例3は、体積抵抗率は低いものの、接触抵抗が高くなることが分かった。

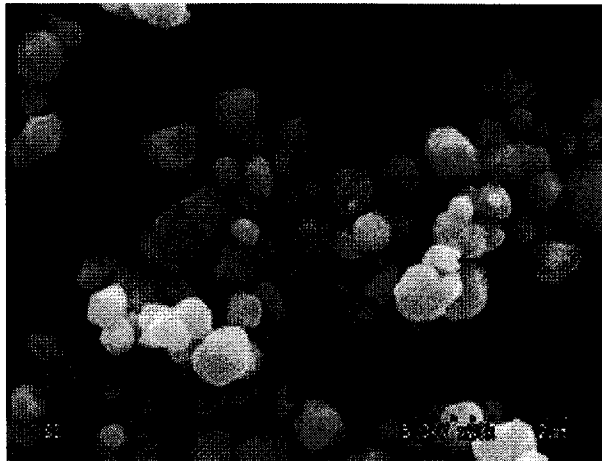
符号の説明

- [0071] 1、100 太陽電池セル
- 2 n層
 - 3 反射防止膜
 - 4 表面電極
 - 5 p層
 - 6 裏面電極
 - 7 シリコン基板
 - 11 n型単結晶シリコン基板
 - 12 a、12 b i型アモルファスシリコン層
 - 13 a p型アモルファスシリコン層
 - 13 b n型アモルファスシリコン層
 - 14 a、14 b 透明導電層
 - 15 a、15 b 集電電極

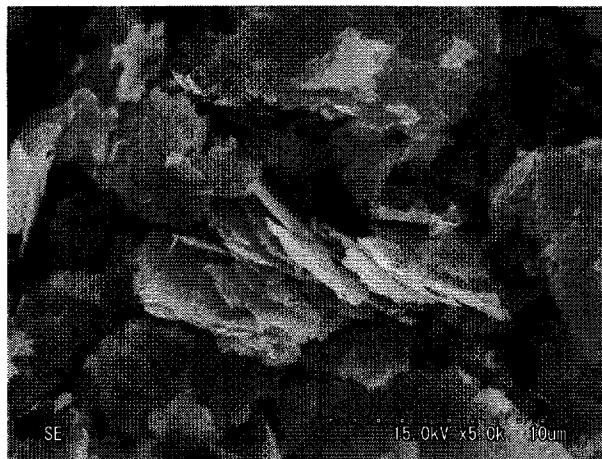
請求の範囲

- [請求項1] エポキシ樹脂（A）と、脂肪酸銀塩（B）と、硬化剤（C）と、平均粒子径が $0.5 \sim 5.0 \mu\text{m}$ の球状銀粉（D）と、平均厚さが $0.05 \sim 0.20 \mu\text{m}$ で、かつ、見掛密度が $0.4 \sim 1.1 \text{ g/cm}^3$ のフレーク状銀粉（E）とを含有し、前記硬化剤（C）が三フッ化ホウ素とアミン化合物との錯体である、導電性組成物。
- [請求項2] 前記硬化剤（C）が、三フッ化ホウ素ピペリジン、三フッ化ホウ素エチルアミンおよび三フッ化ホウ素トリエタノールアミンからなる群より選択される少なくとも1種の錯体である、請求項1に記載の導電性組成物。
- [請求項3] 前記フレーク状銀粉（E）の含有量が、前記球状銀粉（D）および前記フレーク状銀粉（E）の合計の質量に対して、 $0.1 \sim 12$ 質量％である、請求項1または2に記載の導電性組成物。
- [請求項4] 前記エポキシ樹脂（A）の含有量が、前記球状銀粉（D）および前記フレーク状銀粉（E）の合計100質量部に対して、 $2 \sim 20$ 質量部である、請求項1～3のいずれか1項に記載の導電性組成物。
- [請求項5] 前記脂肪酸銀塩（B）の含有量が、前記球状銀粉（D）および前記フレーク状銀粉（E）の合計100質量部に対して、 $0.1 \sim 10$ 質量部である、請求項1～4のいずれか1項に記載の導電性組成物。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の導電性組成物を集電電極に用いた太陽電池セル。
- [請求項7] 前記集電電極の下地層として透明導電層を具備する請求項6に記載の太陽電池セル。
- [請求項8] 請求項6または7に記載の太陽電池セルを用いた太陽電池モジュール。

[図1]



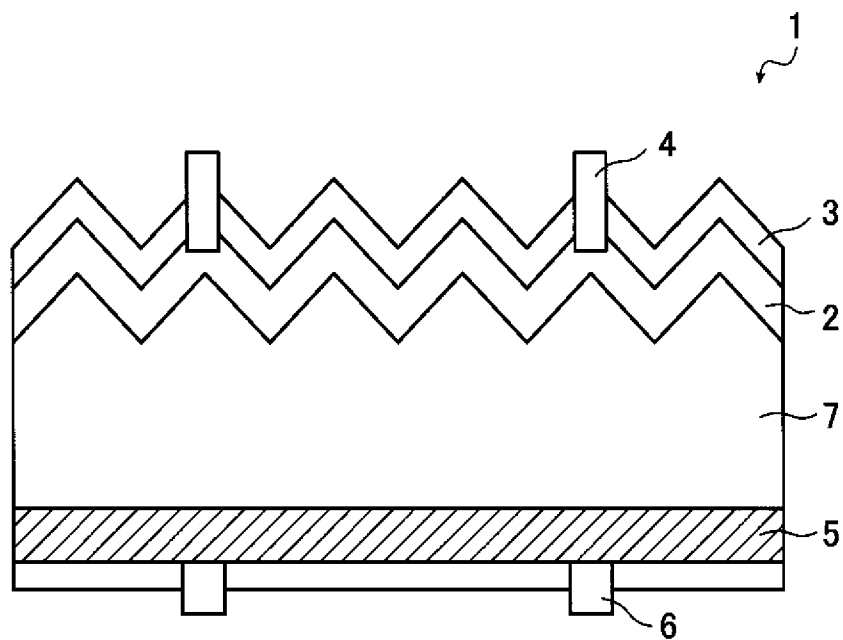
[図2]



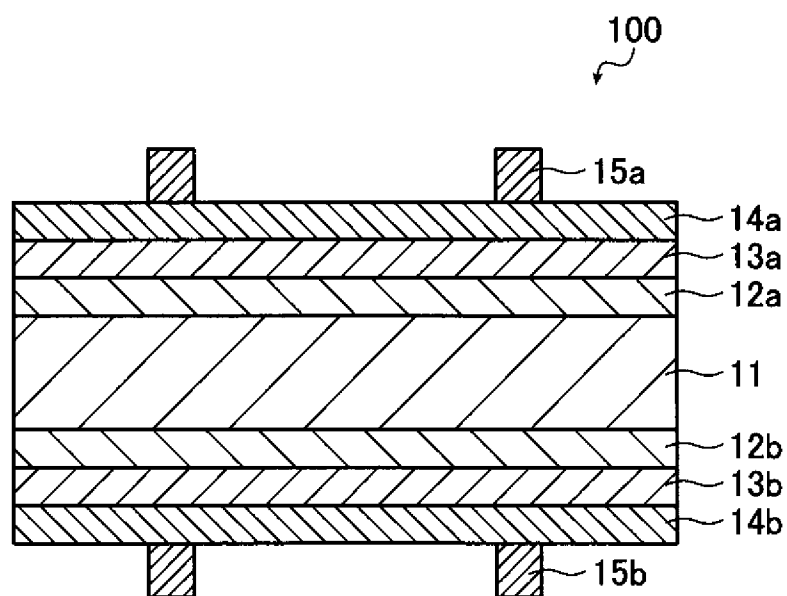
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068239

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B1/22(2006.01) i, H01B1/00(2006.01) i, H01L31/04(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01B1/22, H01B1/00, H01L31/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-74288 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 12 April 2012 (12.04.2012), entire text; all drawings & WO 2012/042780 A1 & TW 201217455 A & CN 102918105 A	1-8
A	JP 2012-22804 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 02 February 2012 (02.02.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 2012-92201 A (KYOCERA Chemical Corp.), 17 May 2012 (17.05.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 July, 2013 (19.07.13)

Date of mailing of the international search report
30 July, 2013 (30.07.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068239

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-71057 A (Kyoto Elex Co., Ltd.), 07 April 2011 (07.04.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01B1/22(2006.01)i, H01B1/00(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01B1/22, H01B1/00, H01L31/04			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2－1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1－2 0 1 3 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6－2 0 1 3 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4－2 0 1 3 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
A	JP 2012-74288 A（横浜ゴム株式会社）2012.04.12, 全文、全図 & WO 2012/042780 A1 & TW 201217455 A & CN 102918105 A	1－8	
A	JP 2012-22804 A（横浜ゴム株式会社）2012.02.02, 全文、全図 （ファミリーなし）	1－8	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 1 9 . 0 7 . 2 0 1 3		国際調査報告の発送日 3 0 . 0 7 . 2 0 1 3	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0－8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 森江 健蔵 電話番号 0 3－3 5 8 1－1 1 0 1 内線 3 2 5 5	2 K 4 4 6 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-92201 A (京セラケミカル株式会社) 2012.05.17, 全文、全図 (ファミリーなし)	1 - 8
A	JP 2011-71057 A (京都エレクトクス株式会社) 2011.04.07, 全文、全図 (ファミリーなし)	1 - 8