



(10) **DE 11 2014 006 910 B4** 2024.11.28

(12)

## Patentschrift

(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2014 006 910.8**  
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/CN2014/085377**  
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2016/029397**  
(86) PCT-Anmeldetag: **28.08.2014**  
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **03.03.2016**  
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung  
in deutscher Übersetzung: **18.05.2017**  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **28.11.2024**

(51) Int Cl.: **H01L 31/0224** (2006.01)  
**H01B 1/16** (2006.01)  
**C09D 5/24** (2006.01)  
**H05K 3/10** (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:  
**Solar Paste, LLC, Wilmington, DE, US**

(74) Vertreter:  
**Abitz & Partner Patentanwälte mbB, 81925  
München, DE**

(72) Erfinder:  
**Mu, Minfang, Shanghai, CN**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

US	8 129 088	B2
US	2014 / 0 008 587	A1
JP	2011- 6 739	A

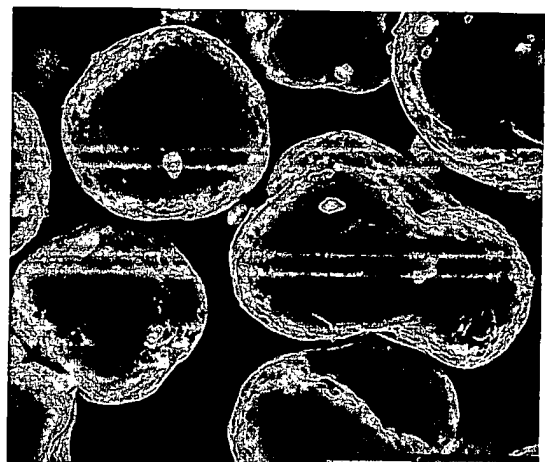
(54) Bezeichnung: **Kupferhaltige leitfähige Pasten**

(57) Hauptanspruch: Kupfer enthaltende (Cu enthaltende) leitfähige Paste umfassend:

(a) etwa 10-95 Gew.-% eines Pulvers beschichteter Cu-Teilchen und

(b) etwa 0,1-15 Gew.-% einer Glasfritte, die in

(c) einem organischen Medium dispergiert sind, wobei der gesamte Gewichtsprozentsatz aller die Paste umfassender Komponenten insgesamt 100 Gew.-% beträgt und wobei (i) die beschichteten Cu-Teilchen aus Kern-Cu-Teilchen bestehen, die mit Germanium (Ge) oberflächenbeschichtet sind, und das Gehaltsniveau von Ge etwa 0,01-35 Gewichtsteile, auf 100 Gewichtsteile der Kern-Cu-Teilchen bezogen, beträgt; und (ii) das organische Medium aus mindestens einem organischen Polymer besteht, das in mindestens einem Lösungsmittel aufgelöst ist.



**Beschreibung****GEBIET DER ERFINDUNG**

**[0001]** Die Erfindung betrifft kupferhaltige leitfähige Pasten.

**STAND DER TECHNIK**

**[0002]** Edelmetallpulver, wie beispielsweise Silberpulver, wird in der Elektronikindustrie zur Herstellung leitfähiger Pasten verwendet. Die leitfähigen Pasten werden auf Substrate siebgedruckt, um leitfähige Schaltkreismuster zu bilden. Diese Schaltkreise werden dann getrocknet und zum Verflüchtigen und Herausbrennen des flüssigen organischen Mediums und Sintern der Metallteilchen gebrannt.

**[0003]** Die Kapitalanlagen für den Ofen können reduziert werden, wenn Edelmetalle wie Gold, Silber und Palladium als Leiter verwendet werden, weil diese Metalle in Luft gebrannt werden können. Die Verwendung von Edelmetallen verursacht jedoch einen scharfen Anstieg der Materialkosten, weil Edelmetalle teuer sind.

**[0004]** Kupfer findet weitverbreitete Verwendung als leitfähige Komponente in Halbleiterschaltungen und dergleichen. Kupfer hat den Vorteil, weniger teuer als Silber oder andere Edelmetalle zu sein. Jedoch kann Kupfer nicht Luft gebrannt werden, weil es schnell oxidiert und dies erhöht die Kapitalanlagen, weil Brennen unter einer Stickstoffatmosphäre und dergleichen erforderlich ist.

**[0005]** So ist beim Prozess des Bildens einer Elektrode unter Anwendung einer leitfähigen Paste die Entwicklung von Technologie erforderlich, die die folgenden Erfordernisse erfüllt: 1) Ermöglichen der Verwendung von kostengünstigem Kupferpulver, 2) Ermöglichen, dass das Brennen in Luft durchgeführt wird, und 3) Ermöglichen eines geringen Widerstands bei den Elektroden.

**[0006]** Die Patentanmeldung US 2014 / 0 008 587 A1 beschreibt eine leitfähige Paste, die ein leitfähiges Pulver umfasst, das mindestens eines von Kupfer und Nickel als Hauptkomponenten enthält.

**[0007]** Die Patentanmeldung JP 2011- 6 739 A offenbart eine leitfähige Paste enthaltend ein Kupferpulver, das im Inneren jedes Teilchens 0,1 bis 10 atm% Al, Mg, Ge und Ga umfasst und außerdem 0,1 bis 10 atm% In umfasst.

**[0008]** Das US-Patent US 8 129 088 B2 beschreibt eine Paste, die eine anorganische Komponente, die Kupferpulver, Borphpulver und Glasfritte enthält, aufweist.

**KURZE ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG**

**[0009]** Bereitgestellt wird hier eine kupferhaltige (Cu enthaltende) leitfähige Paste, die Folgendes umfasst: (a) etwa 10-95 Gew.-% eines Pulvers von beschichteten Cu-Teilchen, und (b) etwa 0,1-15 Gew.-% einer Glasfritte, die in (c) einem organischen Medium dispergiert sind, wobei der gesamte Gewichtsprozentsatz aller die Paste umfassender Komponenten insgesamt 100 Gew.-% beträgt und wobei (i) die beschichteten Cu-Teilchen aus Kern-Cu-Teilchen bestehen, die mit Germanium (Ge) oberflächenbeschichtet sind, und das Gehaltsniveau von Ge etwa 0,01-35 Gewichtsteile, auf 100 Gewichtsteile der Kern-Cu-Teilchen bezogen, beträgt; und (ii) das organische Medium aus mindestens einem organischen Polymer besteht, das in mindestens einem Lösungsmittel gelöst ist.

**[0010]** In einer Ausführungsform der Cu enthaltenden leitfähigen Paste beträgt das Gehaltsniveau von Ge, das in den beschichteten Cu-Teilchen enthalten ist, etwa 0,1-30 Gewichtsteile, auf 100 Gewichtsteile der Kern-Cu-Teilchen bezogen.

**[0011]** In einer weiteren Ausführungsform der Cu enthaltenden leitfähigen Paste beträgt das Gehaltsniveau von Ge, das in den beschichteten Cu-Teilchen enthalten ist, etwa 0,2-25 Gewichtsteile, auf 100 Gewichtsteile der Kern-Cu-Teilchen bezogen.

**[0012]** In noch einer weiteren Ausführungsform der Cu enthaltenden leitfähigen Paste umfassen die beschichteten Cu-Teilchen ferner Bor (B), das schichtförmig über die Kern-Cu-Teilchen aufgebracht ist, und das Gehaltsniveau von B beträgt etwa 0-15 Gewichtsteile, auf 100 Gewichtsteile der Kern-Cu-Teilchen bezogen.

**[0013]** In noch einer weiteren Ausführungsform der Cu enthaltenden leitfähigen Paste beträgt das Gehaltsniveau von B etwa 0,05-10 Gewichtsteile, auf 100 Gewichtsteile der Kern-Cu-Teilchen bezogen.

**[0014]** In noch einer weiteren Ausführungsform der Cu enthaltenden leitfähigen Paste beträgt das Gehaltsniveau von B etwa 0,05-3 Gewichtsteile, auf 100 Gewichtsteile der Kern-Cu-Teilchen bezogen.

**[0015]** In noch einer weiteren Ausführungsform der Cu enthaltenden leitfähigen Paste weisen die Kern-Cu-Teilchen, die in den beschichteten Cu-Teilchen enthalten sind, einen Teilchendurchmesser (D50) von etwa 0,08-50 µm auf.

**[0016]** In noch einer weiteren Ausführungsform der Cu enthaltenden leitfähigen Paste weisen die Kern-Cu-Teilchen, die in den beschichteten Cu-Teilchen enthalten sind, einen Teilchendurchmesser (D50) von etwa 1-30 µm auf.

**[0017]** In noch einer weiteren Ausführungsform der Cu enthaltenden leitfähigen Paste weisen die Kern-Cu-Teilchen, die in den beschichteten Cu-Teilchen enthalten sind, einen Teilchendurchmesser (D50) von etwa 1-15 µm auf.

**[0018]** Ferner wird hier ein Artikel beschrieben, der ein strukturelles Element umfasst, wobei das strukturelle Element aus einem Substrat und mindestens einer Cu-Elektrode besteht, wobei die mindestens eine Cu-Elektrode wie folgt gebildet wird: (I) Aufbringen einer Cu enthaltenden leitfähigen Paste auf eine Seite des Substrats in einer vorbestimmten Gestalt und an einer vorbestimmten Position; (II) Trocknen der Cu enthaltenden leitfähigen Paste; und (III) Brennen der Cu enthaltenden leitfähigen Paste, um die mindestens eine Cu-Elektrode zu bilden und wobei die Cu enthaltende leitfähige Paste Folgendes umfasst: (a) etwa 10-95 Gew.-% eines Pulvers beschichteter Cu-Teilchen und (b) etwa 0,1-15 Gew.-% einer Glasfritte, die in (c) einem organischen Medium dispergiert sind, wobei der gesamte Gewichtsprozentsatz aller Komponenten, die in der Paste enthalten sind, insgesamt 100 Gew.-% beträgt und wobei (i) die beschichteten Cu-Teilchen aus Kern-Cu-Teilchen bestehen, die mit Ge oberflächenbeschichtet sind, und das Gehaltsniveau von Ge etwa 0,01-35 Gewichtsteile, auf 100 Gewichtsteile der Kern-Cu-Teilchen bezogen, besteht; und (ii) das organische Medium aus mindestens einem organischen Polymer besteht, das in mindestens einem Lösungsmittel gelöst ist. Während Schritt (III) kann die Cu enthaltende leitfähige Paste in Luft gebrannt werden. Weiterhin wird beschrieben, dass der Artikel ein elektronischer Artikel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Anzeigen, Solarzellen, Kondensatoren, Transistoren, Induktoren und Widerstandserhitzern sein kann.

**[0019]** Weiterhin wird eine Solarzelle beschrieben, die ein Halbleitersubstrat und mindestens eine Cu-Elektrode umfasst, die an einer Vorder- oder Rückseite davon angebracht ist, wobei die mindestens eine Cu-Elektrode wie folgt gebildet wird: (I) Aufbringen einer Cu enthaltenden leitfähigen Paste auf die Vorder- oder Rückseite des Halbleitersubstrats in einer vorbestimmten Gestalt und an einer vorbestimmten Position; (II) Trocknen der Cu enthaltenden leitfähigen Paste; und (III) Brennen der Cu enthaltenden leitfähigen Paste, um die mindestens eine Cu-Elektrode zu bilden und wobei die Cu enthaltende leitfähige Paste Folgendes umfasst: (a) etwa 10-95 Gew.-% eines Pulvers beschichteter Cu-Teilchen und (b) etwa 0,1-15 Gew.-% einer Glasfritte, die in (c) einem organischen Medium dispergiert sind, wobei der gesamte Gewichtsprozentsatz aller Komponenten, die in der Paste enthalten sind, insgesamt 100 Gew.-% beträgt und wobei (i) die beschichteten Cu-Teilchen aus Kern-Cu-Teilchen bestehen, die mit Ge oberflächenbeschichtet sind, und das Gehaltsniveau von Ge etwa 0,01-35 Gewichtsteile, auf 100 Gewichtsteile der Kern-Cu-Teilchen bezogen, besteht; und (ii) das organische Medium aus mindestens einem organischen Polymer besteht, das in mindestens einem Lösungsmittel gelöst ist. Während Schritt (III) kann die Cu enthaltende Paste in Luft gebrannt werden. Weiterhin wird beschrieben, dass das Halbleitersubstrat aus der Gruppe ausgewählt sein kann, bestehend aus Einkristallsiliciumarten, mehrkristallinen Siliciumarten. Die mindestens eine Cu-Elektrode kann auf der Vorderseite des Halbleitersubstrats und in Form einer multiplen Anzahl paralleler leitfähiger Finger und einer oder mehreren Vorderseiten-Sammelschienen gebildet werden, die senkrecht zu den leitfähigen Fingern liegen. Die mindestens eine Cu-Elektrode kann auf der Rückseite des Halbleitersubstrats und in Form einer oder mehrerer Rückseiten-Sammelschienen gebildet werden.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

**Fig. 1(a)** ist ein Rasterelektronenmikroskopie- (REM-) Bild unbeschichteter Cu-Teilchen.

**Fig. 1(b)** ist ein REM-Bild beschichteter Cu-Teilchen.

Die **Fig. 1(c)** und **1(d)** sind REM-Bilder des Querschnitts eines beschichteten Cu-Teilchens.

**Fig. 2(a)** ist eine planare Ansicht der Vorderfläche einer Solarzelle.

Die **Fig. 2(b)** und **2(c)** sind Querschnittsansichten von Solarzellen mit verschiedenen Konstruktionen von Rückseitenelektroden.

## GENAUE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0020]** Offenbart hier sind Kupfer enthaltende (Cu enthaltende) leitfähige Pasten, Kupfer- (Cu-) Elektroden, die durch Brennen der Cu enthaltenden leitfähigen Paste über einem Substrat gebildet sind und Artikel, die ein strukturelles Element mit derartigen Cu-Elektroden umfassen.

## CU ENTHALTENDE LEITFÄHIGE PASTEN

**[0021]** Die hier offenbarten Cu enthaltenden leitfähigen Pasten enthalten ein anorganisches Pulver, wie Pulver beschichteter Cu-Teilchen und von Glasfritten, die in einem organischen Medium dispergiert sind, um die „Paste“ zu bilden, die eine geeignete Viskosität zum Aufbringen auf ein Substrat aufweist.

**[0022]** Die Glasfritte umfasst schmelzbare Oxide, wie Kristallbildner, Zwischenoxide und/oder Modifizierungsmittel. Der Ausdruck „schmelzbar“, wie hier benutzt, bezieht sich auf die Fähigkeit eines Materials, auf das Erhitzen hin, wie beispielsweise das Erhitzen, das bei Brennvorgängen angewendet wird, fluid zu werden. In einigen Ausführungsformen besteht das schmelzbare Material aus einer oder mehreren schmelzbaren Unterkomponenten. Beispielsweise kann das schmelzbare Material ein Glasmaterial oder eine Mischung von zwei oder mehreren Glasmaterialien umfassen. Glasmaterial in Form eines feinen Pulvers, z.B. durch einen Zerkleinerungsvorgang, wird oft „Fritte“ genannt und ohne weiteres in die vorliegende Pastenzusammensetzung integriert. Die Glasfritte kann kristallin, teilweise kristallin, amorph, teilweise amorph oder eine Kombination davon sein.

**[0023]** Wie hier benutzt bezieht sich der Ausdruck „Glas“ auf eine teilchenförmige feste Form, wie beispielsweise ein Oxid oder Oxyfluorid, die zumindest hauptsächlich amorph ist, was bedeutet, dass die atomare Nahordnung in der unmittelbaren Umgebung irgendeines ausgewählten Atoms, das heißt in der ersten Koordinationsschale, bewahrt wird, jedoch sich bei höheren Atomniveauentfernungen (d.h. es gibt keine periodische Fernordnung) verteilt. Daher weist das Röntgenstreuungsmuster eines vollständig amorphen Materials breite, diffuse Peaks und nicht gut definierte, schmale Peaks eines kristallinen Materials auf. In Letzterem führt die regelmäßige Beabstandung charakteristischer kristallografischer Ebenen zu schmalen Peaks, deren Position sich in reziprokem Raum dem Bragg-Gesetz entsprechend befindet. Ein Glasmaterial weist auch keine wesentliche Kristallisationsexotherme auf das Erhitzen hin in der Nähe oder über seiner Glasübergangstemperatur oder seines Erweichungspunkts,  $T_g$ , auf, der als zweiter Übergangspunkt definiert wird, der in einem thermischen Differentialanalyse- (DTA-) Scan zu sehen ist. In einer Ausführungsform liegt der Erweichungspunkt des Glasmaterials, das in der vorliegenden Pastenzusammensetzung verwendet wird, im Bereich von 300 bis 800 °C.

**[0024]** Es wird auch die Möglichkeit in Betracht gezogen, dass einige oder alle der Oxide in Glasfritten aus Material bestehen können, das einen gewissen Kristallinitätsgrad aufweist. Beispielsweise wird in einigen Ausführungsformen eine Mehrzahl von Oxiden zusammengeschmolzen, was zu einem Material führt, das teilweise amorph und teilweise kristallin ist. Wie ein Fachmann erkennen würde, würde ein derartiges Material ein Röntgenbeugungsmuster erzeugen, das schmale kristalline Peaks aufweist, die über ein Muster mit breiten diffusen Peaks überlagert sind. Alternativ kann/können ein oder mehrere Bestandteile oder sogar im Wesentlichen das gesamte schmelzbare Material überwiegend oder sogar im Wesentlichen vollständig kristallin sein. In einer Ausführungsform kann kristallines Material, das bei dem schmelzbaren Material der vorliegenden Pastenzusammensetzung nützlich ist, einen Schmelzpunkt von höchstens 800 °C aufweisen. Insbesondere umfasst die Cu enthaltende leitfähige Paste, die hier offenbart wird, (i) ein Pulver beschichteter Cu-Teilchen und (ii) eine Glasfritte, die in (iii) einem organischen Medium dispergiert sind. Und die Paste weist eine geeignete Viskosität zum Aufbringen auf ein Substrat auf. Die Viskosität der Cu enthaltenden leitfähigen Paste kann etwa 0,05-5000 Pa·s bei einer Scherrate zwischen etwa 0,2-350 s<sup>-1</sup> betragen. In gewissen Ausführungsformen wird eine Viskosität von 5-800 Pa·s bevorzugt, wenn Siebdrucken angewendet wird.

### (i) Pulver beschichteter Cu-Teilchen

**[0025]** Das Pulver beschichteter Cu-Teilchen, das hier verwendet wird, wird aus Teilchen von Kern-Cu gebildet, die mit einem Beschichtungsmaterial oberflächenbeschichtet sind, das Germanium (Ge) umfasst. Beispielsweise wird während eines Trockenbeschichtungsvorgangs Ge-Pulver feiner Größe (bevorzugt Teilchen

von Nanogröße) auf der Oberfläche der Kern-Cu-Teilchen angebracht und bildet eine dünne Beschichtungsschicht. Alternativ werden während eines Nassbeschichtungsvorgangs Ge-Kolloide schichtförmig auf die Oberfläche der Kern-Cu-Teilchen aufgebracht oder darauf gezüchtet, gefolgt von Trocknen. Oder Ge-Atome werden während eines Vakuumabsatzvorgangs über die Oberfläche der Kern-Cu-Teilchen abgesetzt. Bevorzugt weist die Ge-Beschichtungsschicht eine Dicke von nicht mehr als ein Mikron oder nicht mehr als 500 Nanometer auf.

**[0026]** Das Kern-Cu kann reines Cu oder eine Cu-Legierung mit Nickel, Silber, Aluminium, Zink, Zinn, Silicium, Eisen, Mangan, Germanium, Bor oder eine Mischung davon sein. Unter diesen werden Cu-Legierungen mit Zink, Zinn, Aluminium, Silicium oder Mischungen davon vorgezogen. Das reine Cu kann eine Reinheit von mindestens etwa 80 % Cu in einer Ausführungsform, mindestens etwa 90 % Cu in einer anderen Ausführungsform oder mindestens etwa 95 % Cu in noch einer anderen Ausführungsform aufweisen.

**[0027]** Ein Fachmann würde erkennen, dass die Wahl von Rohmaterialien unbeabsichtigt Verunreinigungen umfassen könnte, die während des Verarbeitens in das Cu integriert werden könnten. Beispielsweise können Verunreinigungen im Bereich von Hunderten bis Tausenden Teilen pro Million vorliegen. Verunreinigungen, die gewöhnlich in industriellen Metallen, die hier verwendeten werden, vorkommen, sind einem durchschnittlichen Fachmann bekannt.

**[0028]** Der Teilchendurchmesser (D50) der Kern-Cu-Teilchen kann etwa 0,08-50  $\mu\text{m}$  in einer Ausführungsform, etwa 0,5-30  $\mu\text{m}$  in einer anderen Ausführungsform oder etwa 0,5-15  $\mu\text{m}$  in noch einer anderen Ausführungsform betragen. Wie hier benutzt, soll „Teilchendurchmesser (D50)“ die 50 %-Volumenverteilungsgröße bedeuten. Der Teilchendurchmesser (D50) kann durch Messen der Verteilung der Teilchendurchmesser unter Anwendung von Lichtstreuungsverfahren beispielsweise ASTM B822-10 entsprechend erhalten werden.

**[0029]** Das Pulver kann gut in dem organischen Medium dispergiert werden, wenn der Teilchendurchmesser (D50) der Kern-Cu-Teilchen sich im offenbaren Bereich befindet. Und die leitfähige Paste kann gebrannt werden, um eine Elektrode mit gewisser Leitfähigkeit zu bilden, wenn der Teilchendurchmesser (D50) der Kern-Cu-Teilchen sich in dem offenbaren Bereich befindet.

**[0030]** Das Kern-Cu, das hier verwendet wird, kann irgendeine Gestalt aufweisen. Beispielsweise kann es kugelförmig, flockenförmig oder unregelmäßiger Gestalt sein. Wenn gewisse Verfahren wie beispielsweise Trockenbeschichtungs- oder Schmelzbeschichtungsverfahren zum Herstellen der beschichteten Cu-Teilchen verwendet werden, kann die Verwendung von kugelförmigem Kern-Cu vorteilhaft sein.

**[0031]** Die beschichteten Cu-Teilchen können mit etwa 0,01-35 Gewichtsteilen, etwa 0,1-30 Gewichtsteilen oder etwa 0,2-25 Gewichtsteilen Ge, auf 100 Gewichtsteile des Kern-Cu bezogen, beschichtet werden.

**[0032]** In gewissen Ausführungsformen kann das Beschichtungsmaterial, das hier zum Beschichten des Kern-Cu verwendet wird, ferner Bor (B) umfassen.

**[0033]** Das Bor kann in den beschichteten Cu-Teilchen in einem Niveau von bis zu etwa 15 Gewichtsteilen oder etwa 0,05-10 Gewichtsteilen oder etwa 0,05-3 Gewichtsteilen, auf 100 Gewichtsteile des Kern-Cu bezogen, vorliegen.

**[0034]** Das Ge enthaltende Beschichtungsmaterial, das hier zum Bilden der beschichteten Cu-Teilchen verwendet wird, kann etwa 0,1-40 Gewichtsteile in einer Ausführungsform, etwa 0,2-30 Gewichtsteile in einer anderen Ausführungsform oder etwa 0,4-25 Gewichtsteile in noch einer anderen Ausführungsform, auf 100 Gewichtsteile des Kern-Cu bezogen, betragen. Und das Ge enthaltende Beschichtungsmaterial wird auf mindestens etwa 50 % oder mindestens etwa 60 % oder mindestens etwa 80 % des Oberflächenbereichs der Kern-Cu-Teilchen angebracht und bedeckt diese. Auch kann die Dicke der Ge enthaltenden Beschichtungsschicht über den Kern-Cu-Teilchen im Bereich von etwa 1-500 nm oder etwa 1-300 nm oder etwa 1-150 nm liegen.

**[0035]** Der Teilchendurchmesser (D50) der beschichteten Cu-Teilchen kann etwa 0,08-50  $\mu\text{m}$  in einer Ausführungsform, etwa 0,5-30  $\mu\text{m}$  in einer anderen Ausführungsform oder etwa 0,5-15  $\mu\text{m}$  in noch einer anderen Ausführungsform betragen. Die Cu-enthaltende leitfähige Paste kann in dem organischen Medium gut dispergiert werden, wenn der Teilchendurchmesser der beschichteten Cu-Teilchen im offenbaren Bereich liegt. Auch sollte der Teilchendurchmesser (D50) der beschichteten Cu-Teilchen nicht zu groß sein, so dass die

Verarbeitbarkeit beim Aufbringen der Cu enthaltenden Paste über ein Substrat beibehalten werden kann. Und der Teilchendurchmesser (D50) der beschichteten Cu-Teilchen sollte nicht zu klein sein, so dass die Leitfähigkeit der daraus hergestellten Elektroden ein gewisses hohes Leitfähigkeitsniveau aufweist. Der Teilchendurchmesser (D50) kann auf dieselbe Weise wie für die oben beschriebenen Kern-Cu-Teilchen gemessen werden.

**[0036]** Die beschichteten Cu-Teilchen können in Flockenform, kugelförmiger Form oder anderen unregelmäßigen Formen und Mischungen davon vorliegen.

**[0037]** Das Pulver von beschichtetem Cu kann in der Cu enthaltenden leitfähigen Paste in einem Niveau von etwa 10-95 Gew.-% oder etwa 40-95 Gew.-% oder etwa 60-95 Gew.-%, auf das Gesamtgewicht der Cu enthaltenden leitfähigen Paste bezogen, vorliegen. Das Pulver von beschichtetem Cu im obigen Bereich gibt der Elektrode ausreichende Leitfähigkeit.

**[0038]** Neben dem Pulver von beschichtetem Cu kann irgendein anderes zusätzliches Metallpulver der Cu enthaltenden leitfähigen Paste zugegeben werden. Ein Pulver von Silber (Ag), Gold (Au), Palladium (Pd), Aluminium (Al), Platin (Pt), Nickel (Ni), Zinn (Sn) oder Mischungen oder Legierungen von zwei oder mehreren dieser Metalle kann beispielsweise der Cu enthaltenden Paste zugegeben werden. In einer Ausführungsform kann die Cu enthaltende leitfähige Paste eines oder mehrere der Folgenden umfassen: Ag, Pt, Al, Ni, Legierungen von Ag und Pd und Legierungen von Pt und Au und derartige zusätzliche Metalle können in der Cu enthaltenden leitfähigen Paste in einem Gesamtgehaltniveau von bis zu etwa 60 Gew.-%, auf das Gesamtgewicht der Paste bezogen, vorliegen.

**[0039]** Die beschichteten Cu-Teilchen können durch irgendein geeignetes Verfahren, beispielsweise Nassbeschichten, Trockenbeschichten, Schmelzbeschichten, Einkapseln, Dampfverarbeiten, Plasmaverarbeiten oder eine Kombination von zwei oder mehreren dieser Techniken hergestellt werden. Die Beschichtungsvorrichtung umfasst einen Wirbelbettbeschichter, Sprühbettbeschichter, Wursterbeschichter, Drehtrommel, Pfannen- und Tellerbeschichter, Wirbelbettreaktor mit chemischer Dampfabscheidung und plasmaverbesserte chemische Dampfabscheidung.

## (ii) GLASFRITTE

**[0040]** Die Glasfritte kann mehrere Aufgaben erfüllen, einschließlich das Sintern des leitfähigen Pulvers unterstützen und die Haftung der Elektrode am Substrat verbessern. Komplexe Oxide, die sich genau wie die Glasfritte beim Brennen verhalten können, können ebenfalls als Glasfritte betrachtet werden.

**[0041]** Die hier verwendete Glasfritte kann in der Cu enthaltenden leitfähigen Paste in einem Niveau von etwa 0,1-15 Gew.-% oder etwa 0,2-10 Gew.-% oder etwa 0,5-8 Gew.-%, auf das Gesamtgewicht der Paste bezogen, integriert werden. Mit einer derartigen Menge kann die Glasfritte die obige Aufgabe erfüllen. Der Teilchendurchmesser (D50) der Glasfritte in der Paste kann etwa 0,1-10 µm in einer Ausführungsform, etwa 0,3-6 µm in einer anderen Ausführungsform oder etwa 0,6-4 µm in noch einer anderen Ausführungsform betragen. Eine gleichförmige Dispersion der Glasfritte innerhalb der Paste kann erhalten werden, wenn der Teilchendurchmesser (D50) der Glasfritte innerhalb des offenbaren Bereichs gehalten wird. Der Teilchendurchmesser (D50) kann auf dieselbe Weise wie bei den oben beschriebenen Kern-Cu-Teilchen gemessen werden.

**[0042]** Die chemische Zusammensetzung der hier verwendeten Glasfritte ist nicht beschränkt. Irgendeine Glasfritte kann zur Verwendung in der Cu enthaltenden leitfähigen Paste geeignet sein. Beispielsweise kann eine Blei-Bor-Silicium-Glasfritte oder eine bleifreie Wismutglasfritte, wie beispielsweise die Oxidzusammensetzungen auf der Basis von Wismut, die in Tabelle 1 von US 2012/0312368 offenbart sind, hier verwendet werden. Der Erweichungspunkt der Glasfritte kann etwa 300-800 °C betragen. Wenn der Erweichungspunkt sich in dem offenbaren Bereich befindet, schmilzt die Glasfritte richtig, um die oben erwähnten Auswirkungen zu erhalten. Der Erweichungspunkt kann durch thermische Differentialanalyse (DTA) bestimmt werden.

## (iii) ORGANISCHES MEDIUM

**[0043]** Die anorganischen Pulver wie beispielsweise das Pulver von beschichtetem Cu und die Glasfritte werden in dem anorganischen Medium dispergiert, um eine viskose Zusammensetzung zu bilden, die „Paste“ genannt wird, und eine geeignete Viskosität zum Aufbringen auf ein Substrat in einem erwünschten Muster aufweist. Geeignete organische Medien sollten rheologische Eigenschaften aufweisen, die eine sta-

bile Dispersion von Feststoffen, eine geeignete Viskosität und Thixotropie zum Aufbringen der Paste auf ein Substrat, geeignete Benetzbarkeit auf dem Substrat und der Pastenfeststoffe, eine gute Trocknungsrate und gute Brenneigenschaften bereitstellen.

**[0044]** Es besteht keine Einschränkung bezüglich der Zusammensetzung des hier verwendeten organischen Mediums. Das hier verwendete organische Medium kann eine Lösung sein, die aus mindestens einem organischen Polymer besteht, das in mindestens einem Lösungsmittel gelöst ist.

**[0045]** Eine Reihe verschiedener organischer Polymere kann hier verwendet werden, beispielsweise Zucker, Stärke, Cellulose, Holzkolophonium, Epoxidharz, Phenolharz, Acrylharz, Polyacrylate, Polyester, Polylactone, Phenoxyharze oder eine Mischung von zwei oder mehreren davon. Unter diesen sind Cellulosen bevorzugt, die ohne Einschränkung Ethylcellulose, Cellulosenitrat, Hydroxyethylcellulose, Ethylhydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Hydroxypropylcellulose und Mischungen und Derivate davon umfassen.

**[0046]** Geeignete Lösungsmittel können ohne Einschränkung Terpene (z.B. alpha- oder beta-Terpineol), Kerosin, Dibutylphthalat, Butylcarbitol, Butylcarbitolacetat, Hexylenglykol, Alkohole mit Siedepunkten über 150 °C, Alkoholester, Bis(2-(2-butoxyethoxy)ethyladipat, zweibasische Ester, Octylepoxidtallat, Isotetradecanol, Pentaerythritester von hydriertem Kolophonium und Mischungen davon umfassen.

**[0047]** Die Lösungsmittel können auch flüchtige Flüssigkeiten zum Unterstützen des schnellen Härtens nach Aufbringen der Paste auf ein Substrat umfassen.

**[0048]** Das organische Medium kann ferner Verdickungsmittel, Stabilisatoren, Tenside und/oder andere gewöhnliche Zusatzmittel zum Verbessern der Leistungsfähigkeit der Paste wie bessere Druckbarkeit, bessere Dispersion und/oder bessere Stabilität enthalten.

**[0049]** Die optimale Menge des organischen Mediums in der Cu enthaltenden leitfähigen Paste hängt von dem Verfahren zum Aufbringen der Paste und dem verwendeten spezifischen organischen Medium ab. Typischerweise kann die Cu enthaltende leitfähige Paste, die hier offenbart wird, etwa 3-70 Gew.-% oder etwa 3-65 Gew.-% oder etwa 5-58 Gew.-% des organischen Mediums, auf das Gesamtgewicht der Paste bezogen, enthalten.

#### (iv) ZUSÄTZLICHES ANORGANISCHES PULVER

**[0050]** Ein zusätzliches anorganisches Pulver kann wahlweise der Cu enthaltenden leitfähigen Paste zugegeben werden. Das zusätzliche anorganische Pulver ist nicht unbedingt notwendig. Jedoch kann das zusätzliche anorganische Pulver verschiedene Eigenschaften der Elektrode wie beispielsweise Haftung und Leitfähigkeit verbessern.

**[0051]** In einer Ausführungsform können die zusätzlichen anorganischen Pulver, die hier verwendet werden, unter Metallen, Metalloxiden oder Mischungen davon ausgewählt werden. Beispielhafte Metalle, die hier verwendet werden, können unter Zn, Gd, Ce, Zr, Ti, Mn, Sn, Ru, Co, Fe, Cr oder Mischungen von zwei oder mehreren davon ausgewählt werden. Beispielhafte Metalloxide, die hier verwendet werden, können ein oder mehrere Oxide von Zn, Gd, Ce, Zr, Ti, Mn, Sn, Ru, Co, Fe oder Cr sein. Die Metalloxide, die hier verwendet werden, umfassen auch irgendwelche Verbindungen, die die Metalloxide, wie oben beschrieben, auf das Brennen hin erzeugen können.

**[0052]** Das zusätzliche anorganische Pulver kann in der Cu enthaltenden leitfähigen Paste in einem Niveau von etwa 0,05-10 Gew.-% in einer Ausführungsform, etwa 0,1-7 Gew.-% in einer anderen Ausführungsform oder etwa 0,2-6 Gew.-% in noch einer anderen Ausführungsform, auf das Gesamtgewicht der Paste bezogen, vorliegen.

**[0053]** Der Teilchendurchmesser (D50) des zusätzlichen anorganischen Pulvers unterliegt keiner besonderen Einschränkung, obwohl eine durchschnittliche Teilchengröße von nicht mehr als 10 µm und bevorzugt nicht mehr als 5 µm wünschenswert ist.

**[0054]** Die Cu enthaltende leitfähige Paste, die hier offenbart wird, kann durch irgendein geeignetes Mischverfahren gebildet werden. Beispielsweise kann die Paste durch einfaches Mischen und Dispergieren des Pulvers von beschichteten Cu-Teilchen, Glasfritten und den wahlweise anderen anorganischen Teilchen in dem organischen Medium gebildet werden.

## Cu-ELEKTRODEN UND VERFAHREN FÜR DIE HERSTELLUNG DERSELBEN

**[0055]** Die Cu-Elektrode wird durch zuerst Aufbringen (z.B. Ausgeben, Gießen, schichtförmig Auftragen oder Drucken) der Cu enthaltenden leitfähigen Paste auf die Oberfläche eines Substrats in einer vorbestimmten Gestalt und an einer vorbestimmten Position, Trocknen der Cu enthaltenden leitfähigen Paste bei erhöhter Temperatur (z.B. etwa 70-240 °C) für eine gewisse Zeitdauer (z.B. etwa 2-20 min) zum teilweisen Entfernen des organischen Mediums und dann Brennen der Cu enthaltenden leitfähigen Paste zum Entfernen des restlichen organischen Mediums und Sintern der beschichteten Cu-Teilchen mit der Glasfritte und den anderen anorganischen Materialien, die die Paste umfassen, gebildet.

**[0056]** Es besteht keine Einschränkungen bezüglich des Substrats. Das Substratmaterial kann unter Glas, Keramiksubstanzen, Halbleitern, Metall oder anderen Materialien ausgewählt werden, die der hohen Temperatur während des Brennens standhalten können. Wenn das Substrat ein Metallsubstrat oder ein Halbleitersubstrat ist, kann eine Isolierschicht auf der Seite, auf der die Elektrode gebildet wird, gebildet werden.

**[0057]** Die Art und Weise des Aufbringens der Cu enthaltenden leitfähigen Paste auf das Substrat ist nicht beschränkt und irgendein geeignetes Verfahren kann hier verwendet werden. Beispielhafte Aufbringverfahren, die hier nützlich sind, umfassen ohne Einschränkung Ausgeben, Siebdruck, Tintenstrahldruck, Gießen, Spritzen, Tiefdruck, Flexodruck, Schablonendruck, Düsenausgabe, Spritzenausgabe, Plattieren, Extrusion, Mehrfachdrucken oder Offset-Druck, Direktschreiben und dergleichen. Insbesondere wird Siebdruck oft verwendet, da er kostenwirksam ist. Auch kann, wenn Siebdruck verwendet wird, die Cu enthaltende leitfähige Paste auf dem Substrat innerhalb relativ kurzer Zeit aufgebracht werden. Das Muster der Cu enthaltenden leitfähigen Paste auf dem Substrat kann irgendein erwünschtes Elektrodennmuster wie Linie(n), Kreis oder Viereck sein.

**[0058]** Die Cu enthaltende leitfähige Paste, die auf das Substrat aufgebracht wird, kann wahlweise beispielsweise etwa 2-20 Minuten lang bei etwa 70 °C-250 °C in einem Ofen getrocknet werden. Der Trocknungsvorgang kann bei einer mäßigen Temperatur zum Härten der Paste durch Entfernen ihrer flüchtigsten organischen Substanzen ausgeführt werden.

**[0059]** Die Cu enthaltende leitfähige Paste wird dann auf dem Substrat in irgendeiner Atmosphäre gebrannt. Ein Ofen, der auf eine vorbestimmte Temperatur und ein vorbestimmtes Zeitprofil eingestellt ist, kann hier verwendet werden.

**[0060]** Das Pulver von beschichtetem Cu sintert während des Brennens, um zu der Elektrode zu werden, die eine ausreichende Leitfähigkeit aufweist. Das organische Medium wird durch Abbrennen und/oder Carbonisieren während des Brennens entfernt.

**[0061]** Das Brennen kann in einer Atmosphäre, die aus Stickstoff, Argon oder irgendeinem anderen inerten Gas oder einer sauerstoffhaltigen Mischung wie Luft oder einem gemischten Gas von Sauerstoff und Stickstoff ausgeführt werden. In einer Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung wird die Cu enthaltende leitfähige Paste auf dem Substrat in Luft gebrannt. Der Ausdruck „Brennen in Luft“ oder „Luftbrennen“ bezieht sich im Wesentlichen auf das Brennen ohne Ersetzen der Atmosphäre im Brennraum durch ein Gas, das keinen Sauerstoff oder weniger Sauerstoff als die umgebende Atmosphäre um den Brennraum herum enthält. In einer Ausführungsform wird die Luft, die die Brennvorrichtung umgibt, als Brennatmosfera ohne Ersetzen der Brennatmosfera durch anderes Gas verwendet.

**[0062]** Die Brennbedingung kann je nach dem Substrattyp, den Eigenschaften der Cu enthaltenden leitfähigen Paste oder dem Muster der Cu enthaltenden leitfähigen Paste auf dem Substrat variieren. Jedoch kann die Elektrode im Allgemeinen durch Brennen der Cu enthaltenden leitfähigen Paste bei einer Einstellungsspitzentemperatur von etwa 400-1200 °C und für eine Brennzeit von etwa 5 Sekunden bis etwa 3 Stunden erhalten werden. Die Einstellungsspitzentemperatur kann etwa 500-1100 °C in einer Ausführungsform oder etwa 550-1000 °C in einer anderen Ausführungsform betragen. Die Brennzeit kann etwa 10 Sekunden bis etwa 2 Stunden in einer Ausführungsform oder etwa 30 Sekunden bis etwa 1,5 Stunden in einer anderen Ausführungsform betragen. Die Brennbedingung kann durch Inbetrachtziehen der Brenntemperatur und der Brennzeit eingestellt werden. Beispielsweise kann die Cu enthaltende leitfähige Paste bei einer hohen Temperatur für kurze Zeit oder einer niedrigen Temperatur für lange Zeit gebrannt werden, wenn das Substrat durch die hohe Temperatur schnell beschädigt wird.



**[0063]** Bei gewissen Anwendungen muss nach dem Brennen das pastentragende Substrat eventuell in eine Kühlvorrichtung zum langsamen Abkühlen positioniert werden.

**[0064]** In einer Ausführungsform wird das Brennen durch Hindurchführen des Substrats, das das gedruckte Pastenmuster trägt, durch einen Bandofen mit hohen Transportraten, beispielsweise etwa 2,5-760 cm/min bei einer Brennzeit von etwa 10 Sekunden bis etwa 3 Stunden erreicht werden. Die hier angewendete Brennzeit ist die Zeit vom Beginn bis zum Ende des Brennens. In gewissen Ausführungsformen wird das pastentragende Substrat zuerst getrocknet, bevor es in einen Bandofen eintritt, während des Hindurchgehens durch den Bandofen gebrannt und dann nach Verlassen des Bandofens abgekühlt. In derartigen Ausführungsformen ist die Brennzeit die Zeit vom Eintritt bis zum Austritt aus dem Ofen. Mehrere Temperaturzonen können für den Bandofen eingestellt werden, um das erwünschte Wärmeprofil zu regulieren, und die Anzahl von Zonen kann beispielsweise von 3 bis 11 Zonen variieren. Die Brenntemperatur in einem Bandofen wird herkömmlicherweise durch den Ofensollwert in der heißesten Zone des Ofens festgelegt, es ist jedoch bekannt, dass die Spitzentemperatur, die durch Hindurchführen des Substrats bei einem derartigen Verfahren erreicht wird, etwas niedriger als der höchste Sollwert liegt. Andere chargenweise und kontinuierliche schnelle Brennofenkonstruktionen, die dem Fachmann auf dem Gebiet der Technik bekannt sind, werden ebenfalls in Betracht gezogen.

**[0065]** Elektroden werden über dem Substrat nach dem Brennen gebildet. Die durchschnittliche Breite der Elektrode kann etwa 10 µm bis 100 mm in einer Ausführungsform, etwa 30 µm bis 70 mm in einer anderen Ausführungsform oder etwa 50 µm bis 50 mm in noch einer anderen Ausführungsform betragen und die durchschnittliche Dicke kann etwa 1-200 µm in einer Ausführungsform, etwa 1-100 µm in einer anderen Ausführungsform oder etwa 1- 50 µm in noch einer anderen Ausführungsform betragen. In denjenigen Ausführungsformen, wo die Elektroden in Solarzellen verwendet werden, kann die durchschnittliche Breite der Elektroden etwa 10 µm bis 10 mm in einer Ausführungsform, etwa 30 µm bis 7 mm in einer anderen Ausführungsform oder etwa 50 µm bis 5 mm in noch einer anderen Ausführungsform betragen.

**[0066]** Wie durch die Beispiele unten gezeigt, werden durch Ersetzen der teureren Ag-Teilchen durch weniger teure beschichtete Cu-Teilchen (wie hier offenbart) in der leitfähigen Paste nicht nur die Materialkosten sehr stark reduziert, die Paste kann auch in Luft gebrannt und so können Elektroden erhalten werden, die einen geringen spezifischen Widerstand besitzen. Insbesondere liegt der spezifische Widerstand der so erhaltenen Elektroden im Bereich von etwa 3E-06 bis etwa 5E-02 Ohm-cm oder bevorzugt etwa 3E-06 bis etwa 2E-04 Ohm-cm.

**[0067]** Ohne durch irgendeine spezifische Theorie gebunden zu sein, glaubt man, dass, wenn Ge die Oberfläche der Kern-Cu-Teilchen beschichtet, es die Oxidation des Cu-Pulvers während des Brennens in Luft reduziert. Die Ge-Beschichtung kann auch das Sintern der anorganischen Materialien, die in der Cu enthaltenden leitfähigen Paste enthalten sind, beschleunigen. Folglich ist der spezifische Widerstand der Elektroden, die von einer derartigen Paste abgeleitet sind, reduziert.

#### ARTIKEL, DIE DIE STRUKTURELLEN ELEMENTE MIT DEN CU-ELEKTRODEN UMFASSEN

**[0068]** Weiter offenbart werden hier Artikel, die ein strukturelles Element umfassen, und das strukturelle Element besteht aus einem Substrat und (oben beschriebenen) Cu-Elektroden, die darauf gebildet sind. Die hier offenbarten Artikel umfassen ohne Einschränkung Anzeigen, Solarzellen, Kondensatoren, Transistoren, Induktoren, Widerstandserhitzer und dergleichen.

**[0069]** beschrieben wird eine Solarzelle als Artikel, die ein Halbleitersubstrat und darauf gebildete Cu-Elektroden umfasst. Die Halbleitersubstrate umfassen ohne Einschränkung Einkristallsilicium, multikristallines Silicium und dergleichen.

**[0070]** Die Halbleitersubstrate, die hier verwendet werden, können mit Phosphor und Bor unter Bildung eines p/n-Übergangs dotiert werden. Die Halbleitersubstrate variieren auch bezüglich der Größe (Länge x Breite) und Dicke. Als Beispiel kann die Dicke des hier verwendeten Halbleitersubstrats etwa 50-500 µm, etwa 100-300 µm oder etwa 140-200 µm betragen. Die Länge und Breite des Halbleitersubstrats können jeweils etwa 100-250 mm, etwa 125-200 mm oder etwa 125-156 mm betragen.

**[0071]** Die Halbleitersubstrate von Solarzellen weisen typischerweise eine Vorderseite und eine Rückseite auf, wobei die Vorderseite der Halbleitersubstrate bei der Verwendung einer Lichtquelle zugewandt ist. Und die Cu enthaltende leitfähige Paste, die hier offenbart wird, kann darin zum Bilden der Cu-Elektroden auf den

Vorder- und/oder Rückseiten der Halbleitersubstrate verwendet werden. Und wie in den **Fig. 2(a)-2(c)** veranschaulicht, können die Vorderseitenelektroden aus einer multiplen Anzahl paralleler leitfähiger Finger (2) und einer oder mehreren Vorderseitensammelschienen (4), die senkrecht zu den leitfähigen Fingern (2) liegen, gebildet sein, während die Rückseitenelektroden aus mindestens einer Rückseitensammelschiene (4') und Al-Paste (3) gebildet sind. Die Rückseitensammelschienen (4') werden auch Tabbing genannt und sind typischerweise in den Spiegelpositionen zu den Vorderseitensammelschienen (4) positioniert.

**[0072]** Typischerweise kann eine Antireflexbeschichtung und/oder Isolierbeschichtung auf der Vorderseite des Halbleitersubstrats der Solarzelle gebildet werden. Beispielhafte Antireflexbeschichtungs- oder Isolierbeschichtungsmaterialien, die hier verwendet werden, umfassen ohne Einschränkung Siliciumnitrid, Siliciumoxid, Titanoxid, SiNx:H, hydriertes amorphes Siliciumnitrid und Siliciumoxid/Titanoxid. Die Beschichtung kann durch plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD), CVD und/oder andere bekannte Techniken gebildet werden. Daher wird beim Herstellen der Vorderseitenelektroden auf den Halbleitersubstraten die hier offenbarte Cu enthaltende leitfähige Paste über der Antireflexbeschichtung und/oder Isolierbeschichtung auf dem Halbleitersubstrat durch eine Reihe verschiedener Verfahren, wie oben beschrieben, in einem vorbestimmten Muster und einer vorbestimmten Gestalt und in einer vorbestimmten Position aufgebracht.

**[0073]** Die Vorderseitensammelschiene(n) (4) des Halbleitersubstrats können aus den hier offenbarten Cu-Elektroden gebildet werden. Die Vorderseitensammelschienen (4) können in Form kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Linien über der Vorderseite vorliegen. Und die Vorderseitensammelschienen (4) können eine Breite von etwa 0,5-4 mm oder etwa 1-2 mm und eine Dicke von etwa 2-40  $\mu\text{m}$ , etwa 2-30  $\mu\text{m}$  oder etwa 3-20  $\mu\text{m}$  aufweisen. Außerdem können die leitfähigen Vorderseitenfinger (2) auch aus den hier offenbarten Cu-Elektroden gebildet sein. Und jeder der leitfähigen Finger (2) kann eine Breite von etwa 20-200  $\mu\text{m}$ , etwa 30-150  $\mu\text{m}$  oder etwa 30-100  $\mu\text{m}$  und eine Dicke von etwa 3-100  $\mu\text{m}$ , etwa 3-50  $\mu\text{m}$  oder etwa 5-30  $\mu\text{m}$  aufweisen. Beim Bilden der Vorderseitensammelschiene(n) (4) und/oder der leitfähigen Finger (2) wird die hier offenbarte Cu enthaltende leitfähige Paste zuerst über der Vorderseite des Halbleitersubstrats in einem vorbestimmten Muster, einer vorbestimmten Gestalt und Position, die den Vorderseitensammelschienen (4) und/oder den leitfähigen Fingern (2) des Halbleitersubstrats entsprechen, (z.B. durch Siebdruck) aufgebracht, dann beispielsweise etwa 0,5-10 min lang getrocknet, während welcher Zeit die flüchtigen Lösungsmittel des organischen Mediums entfernt oder teilweise entfernt werden. Die getrocknete Paste wird dann durch Erhitzen auf eine Höchsttemperatur von etwa 500 °C-1000 °C etwa 1 sec bis 2 min lang gebrannt. Das Brennen kann in irgendeiner Atmosphäre, bevorzugt in Luft, durchgeführt werden. Während des Brennens reagiert die Glasfritte in den gebrannten Cu-Elektroden (z.B. den leitfähigen Fingern und wahlweise den Vorderseitensammelschienen) mit der Antireflexbeschichtung und/oder Isolierbeschichtung, wodurch elektrischer Kontakt mit und/oder mechanische Haftung an dem Halbleitersubstrat gemacht wird.

**[0074]** Außerdem kann die Cu enthaltende leitfähige Paste zum Bilden der Rückseitensammelschienen (4') des Halbleitersubstrats der Solarzelle verwendet werden. Die Rückseitensammelschiene(n) (4') kann/können ebenfalls in Form kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Linien über der Rückseite vorliegen. Und die Rückseitensammelschienen (4') können eine Breite von etwa 0,5-5 mm oder etwa 1-4 mm und eine Dicke von etwa 2-40  $\mu\text{m}$ , etwa 2-30  $\mu\text{m}$  oder etwa 3-20  $\mu\text{m}$  aufweisen. Die hier offenbarten Cu enthaltende leitfähige Paste wird über der Rückseite des Halbleitersubstrats in einem vorbestimmten Muster und einer vorbestimmten Gestalt und an einer vorbestimmten Position aufgebracht. Das vorbestimmte Muster, die vorbestimmte Gestalt und Position entsprechen den Rückseitensammelschienen (4') des Halbleitersubstrats. Es können andere leitfähige Materialien, die Aluminium oder Aluminium und Silber enthalten, über der Rückseitenoberfläche des Halbleitersubstrats aufgebracht werden, die nicht mit der Cu enthaltenden leitfähigen Paste (der Al-Paste (3) von **Fig. 2(b)** entsprechend) bedeckt ist. Es können andere leitfähige Materialien, die Aluminium oder Aluminium und Silber enthalten, über der gesamten Rückseite des Halbleitersubstrats vor Aufbringen der Cu enthaltenden leitfähigen Paste (der Al-Paste (3) in **Fig. 2(c)** entsprechend) aufgebracht werden. Dabei wird die Cu enthaltende leitfähige Paste über der Beschichtung aufgebracht, die aus den anderen leitfähigen Materialien gebildet ist. Daraufhin wird das pastentragende Halbleitersubstrat Brennen in irgendeiner Atmosphäre, bevorzugt in Luft, unterworfen, um die Rückseitenelektroden zu bilden.

**[0075]** In der Praxis können die vorderen Elektroden und die rückseitigen Elektroden des Halbleitersubstrats sequentiell oder gleichzeitig gebildet werden. Wenn die vorderen Elektroden und rückseitigen Elektroden gleichzeitig gebildet werden, werden leitfähige Pasten zuerst aufgebracht und auf einer ersten Seite des Substrats getrocknet, dann werden leitfähige Pasten aufgebracht und auf einer zweiten Seite des Substrats getrocknet und schließlich wird das pastentragende Substrat in irgendeiner geeigneten Atmosphäre, oder

bevorzugt in Luft, gebrannt. Cu-Elektroden können so auf beiden Seiten der Halbleitersubstrate gebildet werden.

## BEISPIELE

## LEITFÄHIGE TEILCHEN

**[0076]** Zum Bilden der Cu enthaltenden leitfähigen Paste, die bei den Beispielen verwendet wird, wurden die folgenden anorganischen Pulver verwendet:

TABELLE 1

Cu	D50 (µm)	
Cu-1	0,78	
Cu-2	3,6	
Cu-3	5,4	
Cu-4	8,3	
Mit Ge gemischtes Cu	D50 von Cu (µm)	Cu:Ge (auf das Gewicht bezogen)
Cu-Ge-1	0,78	100:5
Cu-Ge-2	3,6	100:5
Cu-Ge-3	5,4	100:5
Cu-Ge-4	5,4	100:8
Cu-Ge-5	8,3	100:5
Cu-Ge-6	5,4	100:20
Mit Ge und B gemischtes Cu	D50 von Cu (µm)	Cu:Ge:B (auf das Gewicht bezogen)
Cu-Ge-B-1	5,4	100:5:1
Cu-Ge-B-2	5,4	100:8:1
Mit Ag beschichtetes Cu	D50 von Cu (µm)	Cu:Ag (auf das Gewicht bezogen)
*Cu/Ag	3,5	80:20
Mit Ge beschichtetes Cu	D50 von Cu (µm)	Cu:Ge (auf das Gewicht bezogen)
Cu/Ge-1	5,4	100:2
Cu/Ge-2	5,4	100:5
Cu/Ge-3	5,4	100:8
Cu/Ge-4	5,4	100:20
Cu/Ge-5	0,78	100:5
Cu/Ge-6	3,6	100:5
Cu/Ge-7	8,3	100:5
Cu/Ge-8	5,4	100:4
Cu/Ge-9	5,4	100:6

Cu/Ge-10	5,4	100:6,7
mit Ge und B beschichtetes Cu	D50 von Cu (µm)	Cu:Ge:B (auf das Gewicht bezogen)
Cu/Ge-B-1	5,4	100:5:0,5
Cu/Ge-B-2	5,4	100:5:1
Cu/Ge-B-3	5,4	100:5:8
Cu/Ge-B-4	5,4	100:8:1
Cu/Ge-B-5	5,4	100:4:1
Cu/Ge-B-6	5,4	100:6:1
Cu/Ge-B-7	5,4	100:2:0,1
Cu/Ge-B-8	5,4	100:2:2
Cu/Ge-B-9	5,4	100:5:4

## Anmerkungen:

- Alle hier verwendeten Kupfer- (Cu-) Pulver wurden von Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd. (Japan) erworben;
- Alle hier verwendeten Germanium- (Ge-) Nanoteilchen waren diejenigen mit D50 von 70-120 nm und sie wurden von Forsman Scientific (Beijing) Co., Ltd. (China) erworben;
- Alle hier verwendeten Bor- (B-) Nanoteilchen waren diejenigen mit D50 von 100 nm und sie wurden von Beijing Dk nano S&T Ltd. (China) erworben;
- \* Das Pulver von Cu/Ag wurde von Ningbo Guangbo New Nanomaterials Stock Co., Ltd. (China) mit D50 von 3,5 µm erworben.

**[0077]** Die Pulver von beschichtetem Cu (in Tabelle 1 oben aufgeführt) wurden unter Anwendung eines Trockenbeschichtungsverfahrens in einer sauerstofffreien Umgebung mit einer auf 3000-6000 UpM eingestellten Rotorgeschwindigkeit für eine Dauer von 3 Minuten hergestellt.

**[0078]** Die **Fig. 1(a)** und **1(b)** sind Rasterelektronenmikroskopie- (REM-) Bilder unbeschichteter Cu-Teilchen (Cu-3) bzw. beschichteter Cu-Teilchen (Cu/Ge-3). **Fig. 1(c)** ist ein REM-Bild des Querschnitts beschichteter Cu-Teilchen (Cu/Ge-3). Das Prüfmuster des Querschnitts-REM-Bilds wurde durch Mischen von Cu/Ge-3-Teilchen mit Epoxidharz, gefolgt von thermischem Aushärten und Ionenstrahlquerschnittpolieren hergestellt. Ferner wurde unter Anwendung von energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDS), ein Cu/G-3-Teilchen willkürlich ausgelesen und eine Elementanalyse wurde an zwei willkürlich ausgewählten Stellen, A und B, auf der Oberfläche des Teilchens (**Fig. 1(c)** und **1(d)**) durchgeführt und die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die Ergebnisse zeigen den Unterschied bezüglich der Oberflächenmorphologie von unbeschichteten und beschichteten Cu-Teilchen. Insbesondere weisen die unbeschichteten Cu-Teilchen typischerweise glatte Oberflächen (siehe **Fig. 1(a)**) auf, während die beschichteten Cu-Teilchen aufgeraute Oberflächen (siehe **Fig. 1(b)**) aufweisen. Auch wurden, wie in den **Fig. 1(c)-1(d)** und Tabelle 2 gezeigt, Kern-Cu-Teilchen erfolgreich durch Ge in Cu/Ge-3-Teilchen beschichtet.

TABELLE 2

Element	Stelle A	Stelle B
C (Gew.-%)	17,73	22,28
O (Gew.-%)	02,07	02,60
Ge (Gew.-%)	01,82	06,53
Cu (Gew.-%)	78,38	68,59

## VERGLEICHBSBEISPIELE CE1-CE10 UND BEISPIELE E1-E15

**[0079]** In jedem von CE1-CE10 und E1-E15 wurde eine Dickschichtpaste wie folgt hergestellt: 8,3 g anorganisches Pulver (wie in Tabelle 3 für jede Probe aufgelistet), 0,29 g Bi-Zn-B-Al-Ba-Si-Oxidglasfritte ähnlich den Oxidzusammensetzungen auf der Basis von Wismut, die in Tabelle 1 von US 2012/0312368 (mit D50 von 0,8 µm) offenbart sind, 0,02 g hydriertes Rizinusöl, 1,1 g einer Lösung, die 10-20 Gew.-% Ethylcellulose, in Terpineol gelöst, umfasste und 0,29 g 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiolmonoisobutyrat wurden in einer Mischvorrichtung (von Thinky USA Inc. (USA) mit dem Modellnamen ARE-3 10 hergestellt) bei 2000 UpM 1 min lang gemischt, gefolgt von 5 min langem Mahlen von Hand.

**[0080]** Bei jeder Probe wurde unter Anwendung einer Schablone auf die vordere Oberfläche einer Siliciumzelle (mit Siliciumnitrid beschichteter Siliciumwafer von 6 Zoll (180 µm dick), von JA Solar Holdings Co. Ltd erhalten) gegossen, um eine 30 µm dicke Linie einer Pastenschicht (2 mm breit und 30 mm lang) zu bilden. Die Siliciumzelle wurde als Substrat zum Tragen der Paste verwendet. Die Pastenschicht wurde dann bei 100 °C 5-10 min lang getrocknet. Die getrocknete Paste wurde in Luft unter Anwendung eines IR-Ofens (von Despatch Instruments (P. R. C.) mit dem Modellnamen CF-7210 hergestellt) gebrannt. Das Temperaturprofil des IR-Ofens wurde auf 580-610-630-650-820-900 °C eingestellt und die Bandgeschwindigkeit betrug etwa 560 cm/min. Auf der Siliciumzelle wurden dann Elektroden erhalten.

**[0081]** Die Plattenresistenz der Elektrode auf der Oberfläche der Siliciumzelle wurde durch ein Viersondenverfahren unter Anwendung eines Messgeräts für spezifischen Plattenwiderstand (von Napson Corp. (Japan) mit dem Modellnamen RT3000/RG7 hergestellt) gemessen und die Dicke der Elektrode wurde unter Anwendung eines Veeco-Oberflächenprofilbestimmers (von Veeco Instruments Inc. mit dem Modellnamen Dektak 150 hergestellt) gemessen. Der spezifische Widerstand der Elektrode wurde durch die Gleichung unten errechnet und in Tabelle 3 aufgeführt:

$$\rho \text{ (spezifischer Widerstand)} = \text{Plattenresistenz} \times \text{Dicke} \times \text{Geometrieberichtigung}$$

$$= \text{Plattenresistenz} \times \text{Dicke} \times 1,9475 / 4,5324$$

**[0082]** Die Ergebnisse zeigen, dass, wenn unbeschichtetes Cu in der Dickschichtpaste (CE1) verwendet wurde, die Elektroden, die daraus hergestellt wurden, einen sehr hohen spezifischen Widerstand aufwiesen. Wenn Pulver von Cu-Teilchen, die mit Ag oberflächenbeschichtet wurden, in der Dickschichtpaste (CE10) verwendet wurden, hatten die daraus hergestellten Elektroden immer noch einen sehr hohen spezifischen Widerstand. Jedoch wurde festgestellt, dass, wenn Ge und wahlweise B der Dickschichtpaste zusätzlich zu unbeschichtetem Cu (CE2-CE9) zugegeben wurden, der spezifische Widerstand der Elektroden, die aus derartigen Dickschichtpasten hergestellt wurden, drastisch abfiel. Noch überraschender wurde ferner festgestellt, dass, wenn Ge und wahlweise Ge und B, an der Oberfläche der Cu-Teilchen angebracht und derartige beschichtete Cu-Teilchen in der Dickschichtpaste (E1-E15) verwendet wurden, der spezifische Widerstand der aus derartigen Dickschichtpasten hergestellten Elektroden noch weiter reduziert war. Außerdem wurde beim Vergleichen von E2 und E3 mit E1 oder E10 und von E11 mit E6 ein weiterer Vorteil des schichtförmigen Aufbringens sowohl von Ge als auch B auf die Oberfläche der Cu-Teilchen gezeigt. Das heißt, wenn Cu-Teilchen durch eine Mischung von Ge und B beschichtet wurden und derartige beschichtete Cu-Teilchen in der Dickschichtpaste (E2-E3 und E10-E11) verwendet wurden, der spezifische Widerstand der aus derartigen Dickschichtpasten hergestellten Elektroden noch weiter reduziert war.

TABELLE 3

Proben	Anorganisches Pulver		Cu:Ge:B (auf das Gewicht bezogen)	Spezifischer Widerstand (Ohm-cm)
	Typ	D50 von Cu (µm)		
CE1	Cu	5,4	100:0:0	9.37E+02
E1	Cu/Ge-1	5,4	100:2:0	8.94E-05
E2	Cu/Ge-B-7	5,4	100:2:0,1	2.96E-05
E3	Cu/Ge-B-8	5,4	100:2:2	2.07E-05
E4 Cu/Ge-5		0,78	100:5:0	4.51E-02

Proben	Anorganisches Pulver		Cu:Ge:B (auf das Gewicht bezogen)	Spezifischer Widerstand (Ohm-cm)
	Typ	D50 von Cu (µm)		
CE2 Cu-Ge-1		0,78	100:5:0	3.60E+02
E5	Cu/Ge-6	3,6	100:5:0	1.74E-05
CE3	Cu-Ge-2	3,6	100:5:0	1.08E-04
E6	Cu/Ge-2	5,4	100:5:0	2.30E-05
CE4	Cu-Ge-3	5,4	100:5:0	3.37E-05
E7	Cu/Ge-3	5,4	100:8:0	1.67E-05
CE5	Cu-Ge-4	5,4	100:8:0	3.30E-05
E8	Cu/Ge-4	5,4	100:20	1.45E-04
CE6	Cu-Ge-6	5,4	100:20	1.73E-04
E9	Cu/Ge-7	8,3	100:5:0	1.34E-05
CE7	Cu-Ge-5	8,3	100:5:0	5.24E-05
E10	Cu/Ge-B-1	5,4	100:5:0,5	1.34E-05
E11	Cu/Ge-B-2	5,4	100:5:1	1.13E-05
*E12	Cu/Ge-B-2	5,4	100:5:1	7.62E-06
CE8	Cu-Ge-B-1	5,4	100:5:1	2.13E-05
E13	Cu/Ge-B-9	5,4	100:5:4	3.67E-5
E14	Cu/Ge-B-3	5,4	100:5:8	6.66E-05
E15	Cu/Ge-B-4	5,4	100:8:1	1.67E-05
CE9	Cu-Ge-B-2	5,4	100:8:1	2.28E-05
CE10	Cu/Ag	3,5	-	4.98E+02

**[0083]** Anmerkungen:\*Für E12 wurde das Temperaturprofil des IR-Ofens auf 580-610-630-650-820-1000 °C und die Bandgeschwindigkeit auf etwa 660 cm/min eingestellt.

#### BEISPIELE E16-E19

**[0084]** Auf dieselbe Weise wie für E1 beschrieben wurde bei jedem von E16-E19 eine Dickschichtpaste hergestellt und die so hergestellte Dickschichtpaste wurde über einer Siliciumzelle zum Bilden einer Elektrode gebrannt. Während des Brennvorgangs wurde das Temperaturprofil auf 580-610-630-650-700-700 °C eingestellt und die Bandgeschwindigkeit wurde auf 127 cm/min oder 254 cm/min eingestellt. Der spezifische Widerstand der Elektrode wurde bestimmt und ist in Tabelle 4 tabellarisch aufgeführt. Bei E16 und E18 wurden die beschichteten Cu-Teilchen mit Ge beschichtet, während bei E17 und E19 die beschichteten Cu-Teilchen mit Ge und B beschichtet wurden. Wie gezeigt, reduziert die Zugabe von B zu dem Beschichtungsmaterial den spezifischen Widerstand der daraus hergestellten Elektroden noch weiter. Ferner ist eine derartige

Wirkung bei einer geringen Bandgeschwindigkeit, d.h. wenn eine längere Brennzeit angewendet wurde, noch offensichtlicher.

TABELLE 4

	Pulver			Spezifischer Widerstand (Ohm-cm)	
	Typ	D50 von Cu ( $\mu\text{m}$ )	Cu:Ge:B (auf das Gewicht bezogen)	Bandgeschwindigkeit @ 127 cm/min	Bandgeschwindigkeit @ 254 cm/min
E16	Cu/Ge-8	5,4	100:4:0	1,25E-03	1,36E-04
E17	Cu/Ge-B-5	5,4	100:4:1	3,96E-05	4,81E-05
E18	Cu/Ge-9	5,4	100:6:0	2,83E-04	1,34E-04
E19	Cu/Ge-B-6	5,4	100:6:1	3,10E-05	6,14E-05

## VERGLEICHBSBEISPIEL CE11 UND BEISPIELE E20-E21

**[0085]** Fig. 2 veranschaulicht eine Solarzelle mit Elektroden. Fig. 2(a) zeigt die vordere Oberfläche einer Solarzelle (1). Die vorderen Elektroden der Solarzelle (1) werden aus einer multiplen Anzahl von Fingern (2), die parallel zueinander liegen, und drei Vorderseitensammelschienen (4), die senkrecht zu den Fingern (2) liegen, gebildet. Zusätzlich können Bänder (6) später elektrisch über die Sammelschienen (4) gebondet (z.B. gelötet) werden. Fig. 2(b) ist eine Querschnittsansicht der Solarzelle (1) mit Elektroden. Wie in Fig. 2(b) gezeigt, werden die rückseitigen Elektroden aus drei Rückseitensammelschienen (4'), die sich in Spiegelposition zu den Vorderseitensammelschienen (4) befinden gebildet und eine Al-Paste (3) bedeckt den gesamten Bereich der hinteren Oberfläche der Solarzelle (1) (mit Ausnahme der Bereiche, die durch die drei Rückseitensammelschienen (4') bedeckt sind).

**[0086]** Bei CE11 (wie in Fig. 2(b) gezeigt) wurden die Elektroden einer Siliciumzelle wie folgt hergestellt. Zuerst wurde eine DuPont<sup>wz</sup> Solamet® PV17F-Silberpaste zum photovoltaischen Metallisieren der Vorderseite (von E.I. du Pont de Nemours and Company (U.S.A.), im Folgenden „DuPont“ genannt, erhalten) über die vordere Oberfläche der Siliciumzelle an der Position der leitfähigen Finger (2) und der Vorderseitensammelschienen (4) siebgedruckt, gefolgt von Trocknen bei 240 °C 3 min lang. Dann wurde DuPont<sup>wz</sup> Solamet® PV505-Silberpaste zum photovoltaischen Metallisieren der Rückseite (von DuPont erhalten) auf die rückseitige Oberfläche der Siliciumzelle an der Position von Rückseitensammelschienen (4') siebgedruckt, gefolgt von Trocknen bei 240 °C 3 min lang und Al-Paste PV35A (von DuPont erhalten) wurde über die Rückseite der Siliciumzelle (mit Ausnahme des Bereichs, der durch die Rückseitensilberpaste bedeckt war) siebgedruckt, gefolgt von Trocknen bei 240 °C 3 min lang. Schließlich wurde die Siliciumzelle in Luft unter Anwendung eines IR-Ofens gebrannt. Das Temperaturprofil des IR-Ofens wurde auf 580-610-630-650-800-900 °C und die Bandgeschwindigkeit wurde auf 560 cm/min eingestellt. Die Voc- (offene Klemmenspannung-), Rs- (Serienwiderstand-), Rsh- (Shunt-Widerstand-), FF- (Füllfaktor-) und Eff- (Zelleffizienz-) Werte der Solarzelle, wie oben erhalten, wurden an einer Burger IV-Testvorrichtung (von Berger Lichttechnik GmbH & Co. (Deutschland), Modellname Berger Pulsed Solar Simulator, hergestellt) gemessen und die Ergebnisse in Tabelle 5 tabellarisch aufgeführt.

**[0087]** Bei E20 und E21 wurde eine Cu enthaltende leitfähige Paste wie folgt hergestellt: 150 g Pulver von schichtförmig aufgebrachtem Cu (Cu/Ge-10), 6 g Glasfritte, 1 g hydriertes Rizinusöl, 0,2 g Caprylsäure und 42,8 g einer Lösung, die aus 10-20 Gew.-% in Terpeneol gelöster Ethylcellulose bestand, wurden in einer Mischvorrichtung bei 2000 UpM 1 min lang gemischt; und die endgültige Cu enthaltende leitfähige Paste wurde durch zweimaliges Hindurchführen der Mischung durch eine Dreiwalzenmaschine (von EXAKT Technologies, Inc. mit dem Modellnamen EXAKT 50 hergestellt) erhalten.

**[0088]** Bei E20 (wie in Fig. 2(b) gezeigt) wurde auf ähnliche Weise wie für CE1 1 eine Solarzelle mit Vorderseiten- und Rückseitenelektroden erhalten, mit der Ausnahme, dass die Cu enthaltende leitfähige Paste wie oben hergestellt statt der DuPont<sup>wz</sup> Solamet® PV505-Silberpaste für die photovoltaische Metallisierung der Rückseite verwendet wurde, um die Rückseitensammelschienen zu bilden.

**[0089]** Bei E21 (wie in **Fig. 2(c)** gezeigt) wurden die Elektroden einer Siliciumzelle wie folgt hergestellt. Zuerst wurde DuPont<sup>wz</sup> Solamet® PV17F-Silberpaste für die photovoltaische Metallisierung der Vorderseite über die vordere Oberfläche der Siliciumzelle an der Position der Finger (2) und der Vorderseitensammelschienen (4) siebgedruckt, gefolgt von Trocknen bei 240 °C 3 min lang. Die Cu enthaltende leitfähige Paste, wie oben hergestellt, wurde an der Position der Rückseitensammelschienen (4') siebgedruckt, gefolgt von Trocknen bei 240 °C 3 min lang. Und Al-Paste PV35A wurde über die gesamte Oberfläche der Rückseite der Siliciumzelle (mit Ausnahme des Bereichs, der durch die Cu enthaltende leitfähige Paste bedeckt war) siebgedruckt, gefolgt von Trocknen bei 240 °C 3 min lang. Schließlich wurde die Siliciumzelle in Luft unter Anwendung eines IR-Ofens gebrannt. Wiederum wurde das Temperaturprofil des IR-Ofens auf 580-610-630-650-800-900 °C und die Bandgeschwindigkeit auf 560 cm/min eingestellt. Die Voc-, Rs-, Rsh-, FF- und Eff-Werte der Solarzelle, wie oben erhalten, wurden an einer Burger IV-Testvorrichtung gemessen und die Ergebnisse sind in der Tabelle tabellarisch aufgeführt. Wie hier gezeigt wurde durch Ersetzen der teureren Ag enthaltenden Paste (CE 11) durch weniger teures Cu enthaltende Paste (wie hier offenbart, E20 und E21) zum Bilden der Rückseitensammelschienen die Zelleffizienz beibehalten.

TABELLE 5

	Voc	Rs	Rsh	FF (%)	Eff (%)
CE11	0,630	0,00241	337,1	79,39	18,0
E20	0,629	0,00238	129,8	78,31	17,8
E21	0,633	0,00267	341,1	79,24	18,1

### Patentansprüche

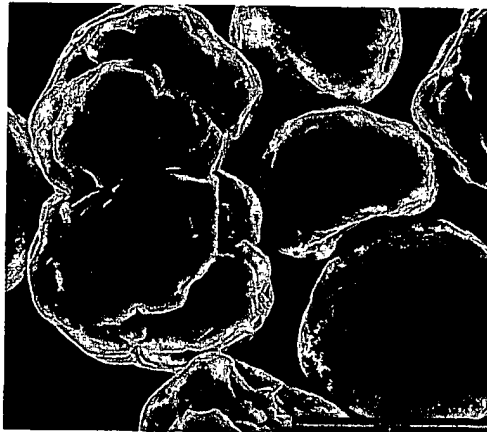
1. Kupfer enthaltende (Cu enthaltende) leitfähige Paste umfassend:
  - (a) etwa 10-95 Gew.-% eines Pulvers beschichteter Cu-Teilchen und
  - (b) etwa 0,1-15 Gew.-% einer Glasritze, die in
  - (c) einem organischen Medium dispergiert sind, wobei der gesamte Gewichtsprozentsatz aller die Paste umfassender Komponenten insgesamt 100 Gew.-% beträgt und wobei (i) die beschichteten Cu-Teilchen aus Kern-Cu-Teilchen bestehen, die mit Germanium (Ge) oberflächenbeschichtet sind, und das Gehaltsniveau von Ge etwa 0,01-35 Gewichtsteile, auf 100 Gewichtsteile der Kern-Cu-Teilchen bezogen, beträgt; und (ii) das organische Medium aus mindestens einem organischen Polymer besteht, das in mindestens einem Lösungsmittel aufgelöst ist.
2. Kupfer enthaltende leitfähige Paste nach Anspruch 1, wobei das Gehaltsniveau von Ge, das in den beschichteten Cu-Teilchen enthalten ist, etwa 0,1-30 Gewichtsteile, auf 100 Gewichtsteile der Kern-Cu-Teilchen bezogen, beträgt.
3. Cu enthaltende leitfähige Paste nach Anspruch 2, wobei das Gehaltsniveau von Ge, das in den beschichteten Cu-Teilchen enthalten ist, etwa 0,2-25 Gewichtsteile, auf 100 Gewichtsteile der Kern-Cu-Teilchen bezogen, beträgt.
4. Cu enthaltende leitfähige Paste nach Anspruch 1, wobei die beschichteten Cu-Teilchen ferner Bor (B), das schichtförmig über die Kern-Cu-Teilchen aufgebracht ist, umfassen und das Gehaltsniveau von B etwa 0-15 Gewichtsteile, auf 100 Gewichtsteile der Kern-Cu-Teilchen bezogen, beträgt.
5. Cu enthaltende leitfähige Paste nach Anspruch 4, wobei das Gehaltsniveau von B etwa 0,05-10 Gewichtsteile, auf 100 Gewichtsteile der Kern-Cu-Teilchen bezogen, beträgt.
6. Cu enthaltende leitfähige Paste nach Anspruch 5, wobei das Gehaltsniveau von B etwa 0,05-3 Gewichtsteile, auf 100 Gewichtsteile der Kern-Cu-Teilchen bezogen, beträgt.
7. Cu enthaltende leitfähige Paste nach Anspruch 1, wobei die Kern-Cu-Teilchen, die in den beschichteten Cu-Teilchen enthalten sind, einen Teilchendurchmesser (D50) von etwa 0,08-50 µm aufweisen.
8. Cu enthaltende leitfähige Paste nach Anspruch 7, wobei die Kern-Cu-Teilchen, die in den beschichteten Cu-Teilchen enthalten sind, einen Teilchendurchmesser (D50) von etwa 1-30 µm aufweisen.



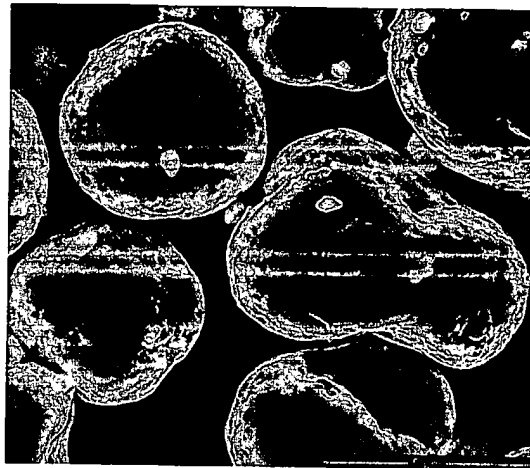
9. Cu enthaltende leitfähige Paste nach Anspruch 8, wobei die Kern-Cu-Teilchen, die in den beschichteten Cu-Teilchen enthalten sind, einen Teilchendurchmesser (D50) von etwa 1-15  $\mu\text{m}$  aufweisen.

Es folgen 3 Seiten Zeichnungen

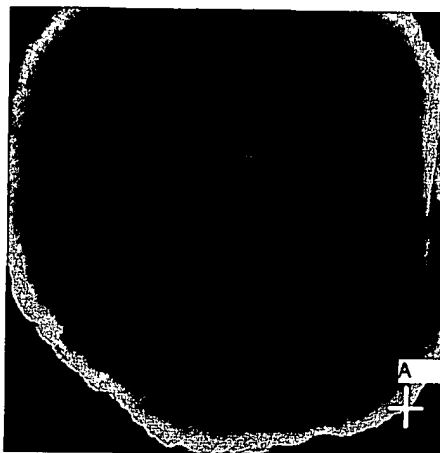
Anhängende Zeichnungen



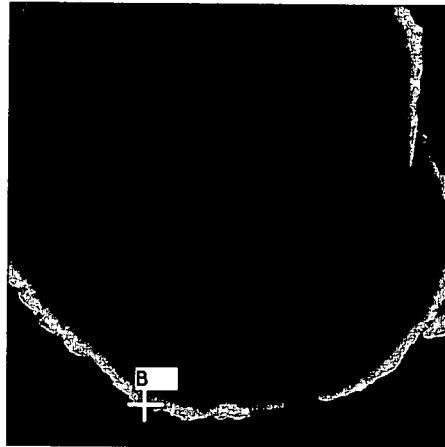
Figur 1(a)



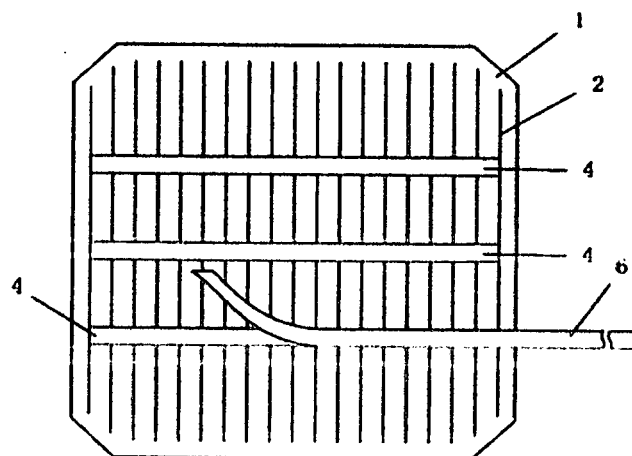
Figur 1(b)



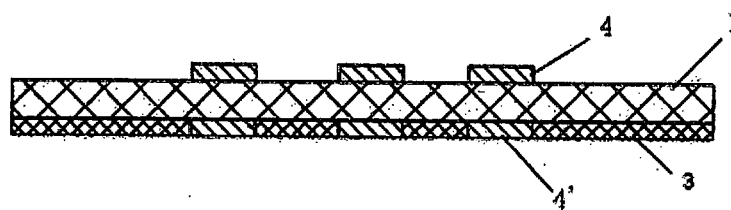
Figur 1(c)



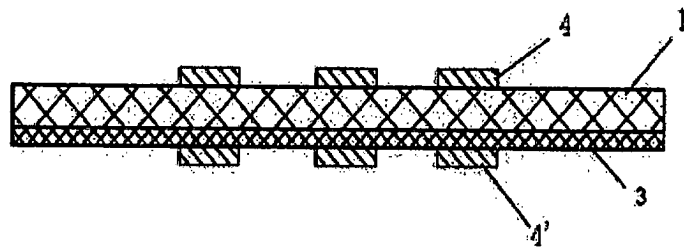
Figur 1(d)



Figur 2(a)



Figur 2(b)



Figur 2(c)