

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-528871

(P2017-528871A)

(43) 公表日 平成29年9月28日(2017.9.28)

(51) Int.Cl.			F I				テーマコード (参考)
H01B	1/22	(2006.01)	H01B	1/22	A		4E351
H05K	1/09	(2006.01)	H05K	1/09	A		5E343
H05K	3/12	(2006.01)	H05K	3/12	610G		5G301

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2017-511934 (P2017-511934)	(71) 出願人	390023674
(86) (22) 出願日	平成26年8月28日 (2014. 8. 28)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(85) 翻訳文提出日	平成29年4月27日 (2017. 4. 27)		アンド・カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/CN2014/085377		E. I. DU PONT DE NEMO
(87) 国際公開番号	W02016/029397		URS AND COMPANY
(87) 国際公開日	平成28年3月3日 (2016. 3. 3)		アメリカ合衆国デラウェア州19805.
			ウィルミントン、センターロード974.
			ビー・オー・ボックス2915、チェスナ
			ット・ラン・プラザ
		(74) 代理人	110001243
			特許業務法人 谷・阿部特許事務所
		(72) 発明者	ムー ミンファン
			中華人民共和国 200240 シャンハ
			イ ミンハン ディストリクト ジンピン
			ロード 558 ナンバー 130
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅含有導電性ペースト、及び銅含有導電性ペーストから作製された電極

(57) 【要約】

銅含有（Cu含有）導電性ペースト、基板上のCu含有導電性ペーストを焼くことによって形成された銅（Cu）電極、及びこうしたCu電極を有する構造要素を含む物品が、本明細書において開示され、この場合に、Cu含有導電性ペーストは、被覆されたCu粒子の粉末、及び有機媒体に分散されたガラスフリットを含む。

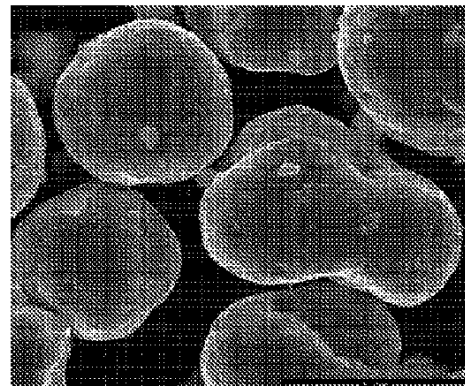


Figure 1(b)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

銅含有（Cu 含有）導電性ペーストであって、

a) 約 10～95 重量%の被覆された Cu 粒子の粉末と、

b) 約 0.1～15 重量%のガラスフリットと、これが分散されている

c) 有機媒体と、

を含み、これらすべての成分の総重量%が総計 100 重量%になるように前記ペーストが構成されており、(i) 前記被覆された Cu 粒子は、ゲルマニウム（Ge）で表面被覆されたコア Cu 粒子から構成され、且つ、Ge の含有濃度は、100 重量部の前記コア Cu 粒子に基づいて約 0.01～35 重量部であり、且つ、(ii) 前記有機媒体は、少なくとも 1 つの溶媒に溶解された少なくとも 1 つの有機ポリマーから構成される、銅含有（Cu 含有）導電性ペースト。

10

【請求項 2】

前記被覆された Cu 粒子に含まれる Ge の含有濃度は、100 重量部の前記コア Cu 粒子に基づいて約 0.1～30 重量部である、請求項 1 に記載の Cu 含有導電性ペースト。

【請求項 3】

前記被覆された Cu 粒子に含まれる Ge の含有濃度は、100 重量部の前記コア Cu 粒子に基づいて約 0.2～25 重量部である、請求項 2 に記載の Cu 含有導電性ペースト。

【請求項 4】

前記被覆された Cu 粒子は、前記コア Cu 粒子上に表面被覆されたホウ素（B）を更に含み、且つ、B の含有濃度は、100 重量部の前記コア Cu 粒子に基づいて約 0～15 重量部である、請求項 1 に記載の Cu 含有導電性ペースト。

20

【請求項 5】

B の含有濃度は、100 重量部の前記コア Cu 粒子に基づいて約 0.05～10 重量部である、請求項 4 に記載の Cu 含有導電性ペースト。

【請求項 6】

B の含有濃度は、100 重量部の前記コア Cu 粒子に基づいて約 0.05～3 重量部である、請求項 5 に記載の Cu 含有導電性ペースト。

【請求項 7】

前記被覆された Cu 粒子に含まれる前記コア Cu 粒子は、約 0.08～50 μm の粒径（D50）を有する、請求項 1 に記載の Cu 含有導電性ペースト。

30

【請求項 8】

前記被覆された Cu 粒子に含まれる前記コア Cu 粒子は、約 1～30 μm の粒径（D50）を有する、請求項 7 に記載の Cu 含有導電性ペースト。

【請求項 9】

前記被覆された Cu 粒子に含まれる前記コア Cu 粒子は、約 1～15 μm の粒径（D50）を有する、請求項 8 に記載の Cu 含有導電性ペースト。

【請求項 10】

構造要素を含む物品であって、前記構造要素は、基板、及び少なくとも 1 つの Cu 電極から構成され、前記少なくとも 1 つの Cu 電極は、(I) 所定の形状で所定の位置において前記基板の一側に対して Cu 含有導電性ペーストを塗布する工程、(II) 前記 Cu 含有導電性ペーストを乾燥させる工程、及び (III) 前記 Cu 含有導電性ペーストを焼いて、前記少なくとも 1 つの Cu 電極を形成する工程によって形成され、

40

前記 Cu 含有導電性ペーストは、

(a) 約 10～95 重量%の被覆された Cu 粒子の粉末と、

(b) 約 0.1～15 重量%のガラスフリットと、これが分散されている

(c) 有機媒体と、

を含み、これらすべての成分の総重量%が総計 100 重量%になるように前記ペーストが構成されており、且つ、(i) 前記被覆された Cu 粒子は、Ge で表面被覆されたコア Cu 粒子から構成され、且つ、Ge の含有濃度は、100 重量部の前記コア Cu 粒子に基

50

づいて約0.01～35重量部であり、且つ、(ii)前記有機媒体は、少なくとも1つの溶媒に溶解された少なくとも1つの有機ポリマーから構成される、物品。

【請求項11】

工程(III)の間、前記Cu含有導電性ペーストは空气中で焼かれる、請求項10に記載の物品。

【請求項12】

前記物品は、ディスプレイ、太陽電池、キャパシタ、トランジスタ、インダクタ、及び抵抗加熱器からなる群から選択される電子物品である、請求項11に記載の物品。

【請求項13】

半導体基板と、その前側又は裏側に取り付けられた少なくとも1つのCu電極と、を含む太陽電池であって、前記少なくとも1つのCu電極は、(I)所定の形状で所定の位置において前記半導体基板の前側又は裏側に対して、Cu含有導電性ペーストを塗布する工程、(II)前記Cu含有導電性ペーストを乾燥させる工程、及び(III)前記Cu含有導電性ペーストを焼いて、前記少なくとも1つのCu電極を形成する工程によって形成され、

前記Cu含有導電性ペーストは、

(a)約10～95重量%の被覆されたCu粒子の粉末と、

(b)約0.1～15重量%のガラスフリットと、これが分散されている

(c)有機媒体と、

を含み、これらすべての成分の総重量%が総計100重量%になるように前記ペーストが構成されており、且つ、(i)前記被覆されたCu粒子は、Geで表面被覆されたコアCu粒子から構成され、且つ、Geの含有濃度は、100重量部の前記コアCu粒子に基づいて約0.01～35重量部であり、且つ、(ii)前記有機媒体は、少なくとも1つの溶媒に溶解された少なくとも1つの有機ポリマーから構成される、太陽電池。

【請求項14】

工程(III)の間、前記Cu含有導電性ペーストは空气中で焼かれた、請求項13に記載の太陽電池。

【請求項15】

前記半導体基板は、単結晶シリコン及び多結晶シリコンからなる群から選択される、請求項13に記載の太陽電池。

【請求項16】

前記少なくとも1つのCu電極は、前記半導体基板の前側に、且つ、複数の数の平行した導電性フィンガー及び前記導電性フィンガーに対して垂直である1つ以上の前側バスの形態で形成されている、請求項13に記載の太陽電池。

【請求項17】

前記少なくとも1つのCu電極は、前記半導体基板の裏側に、且つ、1つ以上の裏側バスの形態で形成されている、請求項13に記載の太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、銅含有導電性ペースト、及び焼くことによってこれから作製された電極に関する。

【背景技術】

【0002】

銀粉末などの貴金属粉末は、導電性ペーストの製造において電子産業で使用される。導電性ペーストは、導電性の回路パターンを形成する基板に対してスクリーン印刷される。次いで、これらの回路は乾燥され焼かれて、液体有機媒体を揮発させ焼き尽くし、金属粒子を焼成する。

【0003】

金、銀、及びパラジウムなどの貴金属が導体として使用される場合、炉のための設備投

10

20

30

40

50

資は削減することができ、その理由は、これらの金属が空気中において焼かれることができることである。しかしながら、貴金属が高価であることから、貴金属を使用することは、材料費の急騰を招く。

【0004】

銅は、半導体回路等における導電性成分として広く使用される。銅は、銀及びその他の貴金属より高価でないという利点を有する。しかしながら、容易に酸化することから、銅は空気中において焼かれることができず、窒素雰囲気等の下で焼くことなどが必要とされることから、これは設備投資を増加させる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0005】

従って、導電性ペーストを使用した電極を形成するプロセスにおいては、以下の要件を満たすことになる技術の開発が必要である：1) 安価な銅粉末の使用を可能にすること、2) 空気中において実施される焼きを可能にすること、及び3) 低い電極抵抗を実現すること。

【課題を解決するための手段】

【0006】

(a) 約10～95重量%の被覆されたCu粒子の粉末と、(b) 約0.1～15重量%のガラスフリットと、これが分散されている(c) 有機媒体と、を含み、これらすべての成分の総重量%が総計100重量%になるように前記ペーストが構成されている、銅含有(Cu含有)導電性ペーストが、本明細書において提供され、この場合に、(i) 被覆されたCu粒子は、ゲルマニウム(Ge)で表面被覆されたコアCu粒子から構成され、Geの含有濃度は、100重量部のコアCu粒子に基づいて約0.01～35重量部であり、且つ、(ii) 有機媒体は、少なくとも1つの溶媒に溶解された少なくとも1つの有機ポリマーから構成される。

20

【0007】

Cu含有導電性ペーストの一実施形態においては、被覆されたCu粒子に含まれるGeの含有濃度は、100重量部のコアCu粒子に基づいて約0.1～30重量部である。

【0008】

Cu含有導電性ペーストの更なる実施形態においては、被覆されたCu粒子に含まれるGeの含有濃度は、100重量部のコアCu粒子に基づいて約0.2～25重量部である。

30

【0009】

Cu含有導電性ペーストの更なる実施形態においては、被覆されたCu粒子は、コアCu粒子上に表面被覆されたホウ素(B)を更に含み、Bの含有濃度は、100重量部のコアCu粒子に基づいて約0～15重量部である。

【0010】

Cu含有導電性ペーストの更なる実施形態においては、Bの含有濃度は、100重量部のコアCu粒子に基づいて約0.05～10重量部である。

【0011】

Cu含有導電性ペーストの更なる実施形態においては、Bの含有濃度は、100重量部のコアCu粒子に基づいて約0.05～3重量部である。

40

【0012】

Cu含有導電性ペーストの更なる実施形態においては、被覆されたCu粒子に含まれるコアCu粒子は、約0.08～50 μ mの粒径(D50)を有する。

【0013】

Cu含有導電性ペーストの更なる実施形態においては、被覆されたCu粒子に含まれるコアCu粒子は、約1～30 μ mの粒径(D50)を有する。

【0014】

Cu含有導電性ペーストの更なる実施形態においては、被覆されたCu粒子に含まれる

50

コアCu粒子は、約1～15μmの粒径(D50)を有する。

【0015】

更に、構造要素を含む物品が、本明細書において提供され、この場合に、構造要素は、基板及び少なくとも1つのCu電極から構成され、少なくとも1つのCu電極は、(I) 所定の形状で所定の位置において基板の一侧に対してCu含有導電性ペーストを塗布する工程、(II) Cu含有導電性ペーストを乾燥させる工程、及び(III) Cu含有導電性ペーストを焼いて、少なくとも1つのCu電極を形成する工程によって形成され、且つ、Cu含有導電性ペーストは、(a) 約10～95重量%の被覆されたCu粒子の粉末と、(b) 約0.1～15重量%のガラスフリットと、これが分散されている(c) 有機媒体と、を含み、これらすべての成分の総重量%が総計100重量%になるように前記ペーストが構成されており、且つ、(i) 被覆されたCu粒子は、Geで表面被覆されたコアCu粒子から構成され、且つ、Geの含有濃度は、100重量部のコアCu粒子に基づいて約0.01～35重量部であり、且つ、(ii) 有機媒体は、少なくとも1つの溶媒に溶解された少なくとも1つの有機ポリマーから構成される。一実施形態においては、工程(III)の間、Cu含有導電性ペーストは、空気中において焼かれる。更なる実施形態においては、物品は、ディスプレイ、太陽電池、キャパシタ、トランジスタ、インダクタ、及び抵抗加熱器からなる群から選択される電子物品である。

【0016】

更に、半導体基板と、その前側及び裏側に取り付けられた少なくとも1つのCu電極と、含む太陽電池が、本明細書において提供され、この場合に、少なくとも1つのCu電極は、(I) 所定の形状で所定の位置において半導体基板の前側又は裏側に対してCu含有導電性ペーストを塗布する工程、(II) Cu含有導電性ペーストを乾燥させる工程、及び(III) Cu含有導電性ペーストを焼いて、少なくとも1つのCu電極を形成する工程によって形成され、且つ、Cu含有導電性ペーストは、(a) 約10～95重量%の被覆されたCu粒子の粉末と、(b) 約0.1～15重量%のガラスフリットと、これが分散されている(c) 有機媒体と、を含み、これらすべての成分の総重量%が総計100重量%になるように前記ペーストが構成されており、且つ、(i) 被覆されたCu粒子は、Geで表面被覆されたコアCu粒子から構成され、且つ、Geの含有濃度は、100重量部のコアCu粒子に基づいて約0.01～35重量部であり、且つ、(ii) 有機媒体は、少なくとも1つの溶媒に溶解された少なくとも1つの有機ポリマーから構成される。一実施形態においては、工程(III)の間、Cu含有導電性ペーストは、空気中で焼かれた。更なる実施形態においては、半導体基板は、単結晶シリコン、多結晶シリコンからなる群から選択される。太陽電池の更なる実施形態においては、少なくとも1つのCu電極は、半導体基板の前側に、且つ、複数の数の平行した導電性フィンガー及び導電性フィンガーに対して垂直である1つ以上の前側バスバーの形態で形成されている。太陽電池の更なる実施形態においては、少なくとも1つのCu電極は、半導体基板の裏側に、且つ、1つ以上の裏側バスバーの形態で形成されている。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1a】被覆されていないCu粒子の走査型電子顕微鏡(SEM)画像である。

【図1b】被覆されたCu粒子のSEM画像である。

【図1c】被覆されたCu粒子の断面のSEM画像である。

【図1d】被覆されたCu粒子の断面のSEM画像である。

【図2a】太陽電池の前表面の平面図である。

【図2b】裏側電極の異なるデザインを有する太陽電池の断面図である。

【図2c】裏側電極の異なるデザインを有する太陽電池の断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

銅含有(Cu含有)導電性ペースト、基板上のCu含有導電性ペーストを焼くことによって形成された銅(Cu)電極、及びこうしたCu電極を有する構造要素を含む物品が、

本明細書において開示される。

【0019】

Cu含有導電性ペースト

本明細書において開示されるCu含有導電性ペーストは、基板において塗布するための適切な粘度を有する「ペースト」を形成するために、被覆されたCu粒子の粉末、及び有機媒体に分散されたガラスフリットなどの無機粉末を含む。

【0020】

ガラスフリットは、ガラス形成剤、中間酸化物、及び／又は改質剤などの、可融性酸化物を含む。本明細書において使用される場合、「可融性」という用語は、焼き操作に使用される加熱などの加熱の際に流体になる物質の能力を意味する。いくつかの実施形態においては、可融性物質は、1つ以上の可融性の垂成分からなる。例えば、可融性物質は、ガラス材料、又は2つ以上のガラス材料の混合物を含むことができる。例えば、粉碎操作の結果としての、微粉末の形態のガラス材料は、多くの場合に「フリット」と称され、本ペースト組成物に容易に組み込まれる。ガラスフリットは、結晶性、部分結晶性、非晶性、部分非晶性、又はこれらの組み合わせであることができる。

【0021】

本明細書において使用される場合、「ガラス」という用語は、少なくとも主として非晶性である、酸化物又はオキシフッ化物などの粒状固体の形態を意味し、短距離原子配列 (short-range atomic order) が任意の選択された原子のすぐ近くで、即ち、第1の配位殻において保存されるが、より大きな原子準位距離 (atomic level distances) (即ち、長距離周期配列 (long-range periodic order) が存在しない) で消失することを意味する。このため、完全な非晶性材料のX線回折パターンは、結晶性材料の幅広い拡散したピークを示し、はっきりと分かれた狭いピークではないことを示す。後者においては、特徴的な結晶面の規則的な間隔は、狭いピークを生じ、逆格子空間におけるこの位置は、ブラッグの法則に従う。また、ガラス材料は、示差熱分析 (DTA) スキャンで示される二次転移点として定義される、そのガラス転移温度、又は軟化点、T_gの近傍の、又はこれを超える加熱の際に、相当な結晶化発熱を示さない。一実施形態においては、本ペースト組成物に使用されるガラス材料の軟化点は、300～800℃の範囲にある。

【0022】

また、ガラスフリットにおける酸化物の一部又はすべてが、ある程度の結晶化度を示す材料からなることができることが考えられる。例えば、いくつかの実施形態においては、複数の酸化物は、ともに溶融されて、部分非晶性及び部分結晶性である材料をもたらす。当業者によって認識されるように、こうした材料は、幅広い拡散したピークを有するパターンに重ね合わされる狭い結晶性ピークを有するX線回折パターンを生じるであろう。或いは、1つ以上の構成要素、又は更に可融性物質の実質的にすべてが、主として又は更に実質的に完全に結晶性であることができる。一実施形態においては、本ペースト組成物の可融性物質に有用である結晶性材料は、多くとも800℃の融点を有することができる。特に、本明細書において開示されるCu含有導電性ペーストは、(i) 被覆されたCu粒子の粉末と、(ii) (iii) 有機媒体に分散されたガラスフリットと、を含む。更に、ペーストは、基板に塗布するのに適切な粘度を有する。Cu含有導電性ペーストの粘度は、約0.2～350 s⁻¹の剪断速度で約0.05～5000 Pa・sであることができる。特定の実施形態においては、スクリーン印刷が使用される場合、5～800 Pa・sの粘度が好ましい。

【0023】

(i) 被覆されたCu粒子の粉末

本明細書において使用される被覆されたCu粒子の粉末は、ゲルマニウム (Ge) を含む被覆材料によって表面被覆されたコアCuの粒子から形成される。例えば、乾式被覆プロセスの間、微細サイズのGe粉末 (好ましくはナノサイズの粒子) は、コアCu粒子の表面に付着して、薄い被膜層を形成する。或いは、湿式被覆プロセスの間、Geコロイド

は、コアCu粒子の表面に被覆され、又はこれにおいて成長され、次いで乾燥される。又は、真空蒸着プロセスの間、Ge原子は、コアCu粒子の表面上に蒸着される。好ましくは、Ge被膜層は、1ミクロン以下、又は500ナノメートル以下の厚さを有する。

【0024】

コアCuは、純正なCu、或いは、ニッケル、銀、アルミニウム、亜鉛、スズ、シリコン、鉄、マンガン、ゲルマニウム、ホウ素、又はこれらの混合物とのCu合金であることができる。これらの中で、亜鉛、スズ、アルミニウム、シリコン、又はこれらの混合物とのCu合金が好ましい。純正なCuは、一実施形態においては少なくとも約80%のCu、別の実施形態においては少なくとも約90%のCu、又は更に別の実施形態においては少なくとも約95%のCuの純度を有することができる。

10

【0025】

原材料の選択は、処理の間、Cuに組み込まれることができる不純物を意図せずに含む場合があることを、当業者は認識するであろう。例えば、不純物は、何百から数千ppmの範囲で存在することができる。本明細書において使用される工業金属で通常生じる不純物は、当業者に周知である。

【0026】

コアCu粒子の粒径(D50)は、一実施形態においては約0.08~50μm、別の実施形態においては約0.5~30μm、又は更に別の実施形態においては約0.5~15μmであることができる。本明細書において使用される場合、「粒径(D50)」は、50%の体積分布サイズを意味することが意図される。粒径(D50)は、例えば、ASTM B822-10などに従う光散乱法を用いた粒径の分布を測定することによって得られることができる。

20

【0027】

コアCu粒子の粒径(D50)が開示された範囲にある場合、粉末は、有機媒体に良好に分散されることができる。更に、コアCu粒子の粒径(D50)が開示された範囲にある場合、導電性ペーストは、焼かれて特定の導電率を有する電極を形成することができる。

【0028】

本明細書において使用されるコアCuは、任意の形状であることができる。例えば、形状において、球形、フレーク形、又は不規則形であることができる。被覆されたCu粒子を調製するために乾式被覆又は溶融被覆プロセスなどの特定のプロセスを使用する場合、球形コアCuの使用が、有利であることができる。

30

【0029】

被覆されたCu粒子は、100重量部のコアCuに基づいて、Geの約0.01~35重量部、約0.1~30重量部、又は約0.2~25重量部によって被覆されることができる。

【0030】

特定の実施形態においては、コアCuを被覆する際に本明細書において使用される被覆材料は、ホウ素(B)を更に含むことができる。

【0031】

ホウ素は、100重量部のコアCuに基づいて、約15重量部、又は0.05~10重量部、又は約0.05~3重量部までの濃度で、被覆されたCu粒子に存在することができる。

40

【0032】

被覆されたCu粒子を形成する際に本明細書において使用されるGe含有被覆材料は、100重量部のコアCuに基づいて、一実施形態においては約0.1~40重量部、別の実施形態においては約0.2~30重量部、又は更に別の実施形態においては、約0.4~25重量部であることができる。更に、Ge含有被覆材料は、コアCu粒子の表面積の少なくとも約50%、又は少なくとも約60%、又は少なくとも約80%に付着され被覆する。また、コアCu粒子上のGe含有被膜層の厚さは、約1~500nm、又は約1~

50

300 nm、又は約1～150 nmの範囲であることができる。

【0033】

被覆されたCu粒子の粒径(D50)は、一実施形態においては約0.08～50 μm、別の実施形態においては約0.5～30 μm、又は更に別の実施形態においては約0.5～15 μmであることができる。被覆されたCu粒子の粒径が開示された範囲にある場合、Cu含有導電性ペーストは、有機媒体に良好に分散することができる。また、基板上にCu含有ペーストを塗布する加工性が、維持されることができるよう、被覆されたCu粒子の粒径(D50)は大き過ぎてはならない。更に、それから調製された電極の導電率が、導電率の特定の高いレベルを有するように、被覆されたCu粒子の粒径(D50)は小さ過ぎてはならない。粒径(D50)は、前述のコアCu粒子の場合と同一の方法で測定されることができ

10

【0034】

被覆されたCu粒子は、フレーク形態、球形態、又はその他の不規則な形態、及びこれらの混合であることができる。

【0035】

被覆されたCuの粉末は、Cu含有導電性ペーストの総重量に基づいて、約10～95重量%、又は40～95重量%、又は約60～95重量%の濃度で、Cu含有導電性ペーストに存在することができる。前述の範囲の被覆されたCuの粉末は、電極に十分な導電率を与える。

【0036】

被覆されたCuの粉末に加えて、任意のその他の更なる金属粉末が、Cu含有導電性ペーストに加えられることができる。銀(Ag)、金(Au)、パラジウム(Pd)、アルミニウム(Al)、プラチナ(Pt)、ニッケル(Ni)、スズ(Sn)、或いは、2つ以上のこれらの金属の混合物又は合金の粉末は、例えば、Cu含有ペーストに加えられることができる。一実施形態においては、Cu含有導電性ペーストは、以下：Ag、Pt、Al、Ni、Ag及びPdの合金、並びにPt及びAuの合金の1つ以上を含むことができ、且つ、こうした更なる金属は、ペーストの総重量に基づいて約60重量%までの総含有量濃度でCu含有導電性ペーストに存在することができる。

20

【0037】

被覆されたCu粒子は、例えば、湿式被覆、乾式被覆、溶融被覆、封入、蒸気処理、プラズマ処理、又はこれらの技術の2つ以上の組合せなどの、任意の適切なプロセスによって製造されることができる。被覆装置としては、流動層塗工機(fluidized-bed coater)、噴流層塗工機(spouted bed coater)、ウルスター(wurster)、回転ドラム(rotating drum)、パン及びディスク塗工機(pan and disc coater)、化学気相蒸着を有する流動層反応器(fluidized bed reactor)、及びプラズマ化学気相蒸着が挙げられる。

30

【0038】

(ii) ガラスフリット

ガラスフリットは、導電性粉末を焼成することを補助すること、及び基板への電極の接着を強化することを含むいくつかの機能に作用することができる。また、焼きにおいてガラスフリットのようにまさに挙動することができる複合酸化物が、ガラスフリットとして考えられることができる。

40

【0039】

本明細書において使用されるガラスフリットは、ペーストの総重量に基づいて、約0.1～15重量%、又は0.2～10重量%、又は約0.5～8重量%の濃度で、Cu含有導電性ペーストに含まれることができる。こうした量の場合、ガラスフリットは、前述の機能に作用することができる。ペーストにおけるガラスフリットの粒径(D50)は、一実施形態においては約0.1～10 μm、別の実施形態においては約0.3～6 μm、又は更に別の実施形態においては約0.6～4 μmであることができる。ガラスフリットの

50

粒径（D 5 0）が開示された範囲内で維持される場合、ペースト中のガラスフリットの均一な分散を得ることができる。粒径（D 5 0）は、前述のコア C u 粒子の場合と同一の方法で測定されることができる。

【0040】

本明細書において使用されるガラスフリットの化学組成物は、限定されない。任意のガラスフリットが、C u 含有導電性ペーストへの使用に適切であることができる。例えば、米国特許出願公開第 2 0 1 2 / 0 3 1 2 3 6 8 号明細書の表 1 において開示される鉛－ホウ素－シリコンガラスフリット又はビスマス系酸化物組成物などの無鉛ビスマスガラスフリットが、本明細書において使用されることができる。ガラスフリットの軟化点は、約 3 0 0 ～ 8 0 0 ℃であることができる。軟化点が開示された範囲にある場合、ガラスフリットは、前述の効果を得るために適切に溶融する。軟化点は、示差熱分析（D T A）によって測定されることができる。

10

【0041】

（i i i）有機媒体

被覆された C u 及びガラスフリットの粉末などの無機粉末は、有機媒体に分散されて、所望のパターンを有する基板に塗布するための適切な粘度を有する、「ペースト」と称される粘性組成物を形成する。適切な有機媒体は、固体の安定な分散、ペーストを基板に塗布するための適切な粘度及びチキソトロピー、基板及びペースト固体における適切な湿潤性、良好な乾燥速度、並びに、良好な焼き特性を付与する流動特性を有さなければならない。

20

【0042】

本明細書において使用される有機媒体の組成物に限定はない。本明細書において使用される有機媒体は、少なくとも 1 つの溶媒に溶解される少なくとも 1 つの有機ポリマーからなる溶液であることができる。

【0043】

例えば、糖、澱粉、セルロース、ウッドロジン、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ポリアクリレート、ポリエステル、ポリラクトン、フェノキシ樹脂、又はこれらの 2 つ以上の混合物などの、幅広い種類の有機ポリマーが、本明細書において使用されることができる。これらの中で、セルロースが好ましく、これらに限定されるものではないが、エチルセルロース、ニトロセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、並びに、これらの混合物及び誘導体が挙げられる。

30

【0044】

適切な溶媒としては、これらに限定されるものではないが、テルペン（例えば、 α －又は β －テルピネオール）、灯油、ジブチルフタレート、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、ヘキシレングリコール、1 5 0 ℃を超える沸点を有するアルコール、アルコールエステル、ビス（2－（2－ブトキシエトキシ）エチルアジペート、二塩基エステル、オクチルエポキシタレート、イソテトラデカノール、水素化ロジンのペンタエリスリトールエステル、及びこれらの混合物を挙げることができる。また、基板におけるペーストの塗布の後、迅速な硬化を促進するために、溶媒は、揮発性液体を含むことができる。

40

【0045】

有機媒体は、より良好な印刷適性、より良好な分散性、及び／又はより良好な安定性などのペーストの性能を向上させるために、増粘剤、安定化剤、表面活性剤、及び／又はその他の通常の添加剤を更に含むことができる。

【0046】

C u 含有導電性ペーストにおける有機媒体の最適な量は、使用されるペースト及び特定の有機媒体を塗布する方法に依存する。典型的には、本明細書において開示される C u 含有導電性ペーストは、ペーストの総重量に基づいて、約 3 ～ 7 0 重量％、又は約 3 ～ 6 5 重量％、又は 5 ～ 5 8 重量％の有機媒体を含むことができる。

50

【0047】

(iv) 更なる無機粉末

更なる無機粉末は、Cu含有導電性ペーストに場合により加えられることができる。更なる無機粉末は必須ではない。しかしながら、更なる無機粉末は、接着及び導電率などの電極の様々な特性を向上させることができる。

【0048】

一実施形態においては、本明細書において使用される更なる無機粉末は、金属、金属酸化物、又はこれらの混合物から選択されることができる。本明細書において使用される例示的な金属は、Zn、Gd、Ce、Zr、Ti、Mn、Sn、Ru、Co、Fe、Cr、又はこれらの2つ以上の混合物から選択されることができる。本明細書において使用される例示的な金属酸化物は、Zn、Gd、Ce、Zr、Ti、Mn、Sn、Ru、Co、Fe、又はCrの1つ以上の酸化物であることができる。また、本明細書において使用される金属酸化物は、焼きの際に、前述の通り金属酸化物を生成することができる任意の化合物を含む。

10

【0049】

更なる無機粉末は、ペーストの総重量に基づいて、一実施形態においては約0.05～10重量%、別の実施形態においては約0.1～7重量%、又は更に別の実施形態においては約0.2～6重量%の濃度でCu含有導電性ペーストに存在することができる。

【0050】

更なる無機粉末の粒径(D50)は、約10µm以下、好ましくは約5µm以下の平均粒径が望ましいが、任意の特定の限定を受けない。

20

【0051】

本明細書において開示されるCu含有導電性ペーストは、任意の適切な混合プロセスによって形成されることができる。例えば、ペーストは、有機媒体において、被覆されたCu粒子、ガラスフリット、及び任意のその他の無機粒子の粉末を、単に混合し分散することによって調製されることができる。

【0052】

Cu電極及びこれを製造する方法

Cu電極は、初めに、所定の形状で所定の位置において、基板の表面に対してCu含有導電性ペーストを塗布する工程(例えば、分注、キャスト、被覆、又は印刷)、特定の期間の間(例えば、約2～20分)、高い温度(例えば、約70～240℃)でCu含有導電性ペーストを乾燥させて、有機媒体を部分的に取り除く工程、次いで、Cu含有導電性ペーストを焼いて、残余の有機媒体を取り除き、ガラスフリット、及びペーストを含むその他の無機材料を有する被覆されたCu粒子を焼成する工程によって形成される。

30

【0053】

基板に限定はない。基板材料は、焼きの間、高温を維持することができる、ガラス、セラミック、半導体、金属、又はその他の材料から選択されることができる。基板が金属基板又は半導体基板である場合、絶縁層が、電極が形成される側に形成されることができる。

【0054】

基板におけるCu含有導電性ペーストを塗布する方法は限定されず、任意の適切なプロセスが、本明細書において使用されることができる。本明細書において有用な例示的な用途プロセスとしては、これらに限定されるものではないが、分注、スクリーン印刷、インクジェット印刷、キャスト、吹付け、グラビア印刷、フレキソ印刷、ステンシル印刷、ノズル分注、シリンジ分注、めっき、押し出し、多重印刷、又はオフセット印刷、直接描画等が挙げられる。特に、費用で効率的であることから、スクリーン印刷が、多くの場合に使用される。また、スクリーン印刷が使用される場合、Cu含有導電性ペーストは、比較的短時間で基板に塗布されることができる。基板におけるCu含有導電性ペーストのパターンは、線、円、又は正方形などの任意の所望の電極パターンであることができる。

40

50

【0055】

基板上に塗布されるCu含有導電性ペーストは、例えば、オーブンにおいて約70℃～250℃で約2～20分間、場合により乾燥されることができる。乾燥プロセスは、適度の温度で実行されて、そのほとんどの揮発性有機物を取り除くことによってペーストを硬化させることができる。

【0056】

次いで、基板におけるCu含有導電性ペーストは、任意の雰囲気において焼かれる。所定の温度及び時間プロファイルで設定される炉は、本明細書において使用されることができる。

【0057】

被覆されたCuの粉末は、焼きの間、焼成して、十分な導電率を有する電極になる。有機媒体は、焼きの間、焼き払われること及び／又は炭化されることによって取り除かれる。

【0058】

焼きは、窒素、アルゴン、又は任意のその他の不活性ガス、或いは、空気などの酸素含有混合物、或いは、酸素と窒素の混合ガスからなる雰囲気において実行されることができる。本開示の一実施形態においては、基板におけるCu含有導電性ペーストは、空気中において焼かれる。「空気中で焼くこと」又は「空気焼きすること」という用語は、焼き空間における雰囲気を、酸素を含まない又は焼き空間の周りの周囲大気より少ない酸素を含むガスで置き換えることがない焼きを本質的に意味する。一実施形態においては、焼き雰囲気は、他のガスで置き換えることがない焼き雰囲気として、焼き装置を囲む空気を使用される。

【0059】

焼き条件は、基板タイプ、Cu含有導電性ペーストの特性、又は基板におけるCu含有導電性ペーストのパターンに応じて変動することができる。しかしながら、一般的には、電極は、約400～1200℃の設定ピーク温度で、約5秒～約3時間の焼き時間の間、Cu含有導電性ペーストを焼くことによって得られることができる。設定ピーク温度は、一実施形態においては約500～1100℃、又は別の実施形態においては約550～1000℃であることができる。焼き時間は、一実施形態においては約10秒～約2時間、又は別の実施形態においては約30秒～約1.5時間であることができる。焼き温度及び焼き時間を考慮に入れることによって、焼き条件は、調整されることができる。例えば、基板が高温によって容易に損傷を受ける場合、Cu含有導電性ペーストは、短時間高温で又は長期間低温で焼かれることができる。

【0060】

特定の用途の場合、焼きの後、ペーストを有する基板は、冷却装置に置かれてゆっくり冷却することが必要である場合がある。

【0061】

一実施形態においては、焼きは、例えば、約10秒～約3時間の焼き時間で、約2.5～760cm/分などの高い輸送速度で、印刷されたペーストパターンを有する基板を、ベルト炉を通過させることによって達成される。本明細書において使用される焼き時間は、焼きの始めから終わりまでの時間である。特定の実施形態においては、ペーストを有する基板は、初めに、ベルト炉に入る前に乾燥され、ベルト炉を通過しながら焼かれ、次いでベルト炉を出た後に冷却される。このような実施形態においては、焼き時間は、炉の入口から出口までの時間である。複数の温度ゾーンは、ベルト炉が所望の熱プロファイルを制御するために設定されることができ、且つ、ゾーンの数は、例えば、3から11のゾーンまで変動することができる。従来、ベルト炉における焼き温度は、炉の最も熱いゾーンの炉の設定点によって特定されるが、こうしたプロセスにおける通過基板によって達成されるピーク温度は、最も高い設定点よりいくらか低いことが知られている。当業者に周知のその他のバッチ式及び連続式高速焼き炉(rapid fire furnace)のデザインも考えられる。

【0062】

電極は、焼きの後、基板上に形成される。電極の平均幅は、一実施形態においては約 $10\text{ }\mu\text{m}$ ～ 100 mm 、別の実施形態においては約 $30\text{ }\mu\text{m}$ ～ 70 mm 、又は更に別の実施形態においては約 $50\text{ }\mu\text{m}$ ～ 50 mm であることができ、且つ、平均厚さは、一実施形態においては約 $1\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ 、別の実施形態においては約 $1\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 、又は更に別の実施形態においては約 $1\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ であることができる。電極が太陽電池において使用されるこうした実施形態においては、電極の平均幅は、一実施形態においては約 $10\text{ }\mu\text{m}$ ～ 10 mm 、別の実施形態においては約 $30\text{ }\mu\text{m}$ ～ 7 mm 、又は更に別の実施形態においては約 $50\text{ }\mu\text{m}$ ～ 5 mm であることができる。

【0063】

以下の例によって示されるように、より高価な Ag 粒子を導電性ペーストにおけるより高価でない被覆された Cu 粒子（本明細書において開示されるように）で置き換えることによって、材料費が、大きく削減されるだけでなく、ペーストが、空气中で焼かれることができ、こうして得られた電極は、低い抵抗率を有する。特に、こうして得られた電極の抵抗率は、約 $3\text{ E}-06$ ～ 約 $5\text{ E}-02$ オーム・cm、又は好ましくは約 $3\text{ E}-06$ ～ 約 $2\text{ E}-04$ オーム・cm の範囲である。

【0064】

いかなる特定の理論にも束縛されることなく、Ge がコア Cu 粒子の表面を被覆する場合、空气中における焼きの間、Cu 粉末の酸化を減少させると考えられる。また、Ge 被覆は、Cu 含有導電性ペーストに含まれる無機材料の焼成を加速することができる。従って、こうしたペーストに由来する電極の抵抗率は減少する。

【0065】

Cu 電極を有する構造要素を含む物品

構造要素を含む物品は、本明細書において更に開示され、且つ、構造要素は、基板と、その上に形成された Cu 電極（前述の）からなる。本明細書において開示される物品としては、これらに限定されるものではないが、ディスプレイ、太陽電池、キャパシタ、トランジスタ、感応物質、抵抗加熱器等が挙げられる。

【0066】

一実施形態においては、物品は、半導体基板、及びその上に形成された Cu 電極を含む太陽電池である。半導体基板としては、これらに限定されるものではないが、単結晶シリコン、多結晶シリコン等が挙げられる。

【0067】

本明細書において使用される半導体基板は、リン及びホウ素でドーピングされて p/n 接合を形成することができる。また、半導体基板は、サイズ（長さ×幅）及び厚さにおいて変動する。例としては、本明細書において使用される半導体基板の厚さは、約 $50\sim 500\text{ }\mu\text{m}$ 、約 $100\sim 300\text{ }\mu\text{m}$ 、又は約 $140\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ であることができる。半導体基板の長さ及び幅はそれぞれ、約 $100\sim 250\text{ mm}$ 、約 $125\sim 200\text{ mm}$ 、又は約 $125\sim 156\text{ mm}$ であることができる。

【0068】

典型的には、太陽電池の半導体基板は、前側及び裏側を有し、この場合に、使用の際、半導体基板の前側は、光源を向く。更に、本明細書において開示される Cu 含有導電性ペーストは、本明細書において使用されて、半導体基板の前側及び／又は裏側において Cu 電極を形成することができる。更に、図 2（a）～ 2（c）で示したように、前側電極は、複数の数の平行した導電性フィンガー（2）と、導電性フィンガー（2）に対して垂直である 1 つ以上の前側バスバー（4）から形成されることができ、一方、裏側電極は、少なくとも 1 つの裏側バスバー（4'）及び Al ペースト（3）から形成される。裏側バスバー（4'）は、タピング（tapping）とも称され、典型的には、前側バスバー（4）のミラー位置において配置される。

【0069】

典型的には、反射防止被覆及び／又は絶縁被覆は、太陽電池の半導体基板の前側に形成

10

20

30

40

50

されることができる。本明細書において使用される例示的な反射防止被覆又は絶縁被覆としては、これらに限定されるものではないが、窒化ケイ素、酸化ケイ素、酸化チタン、 SiNx:H 、水素化非晶性窒化ケイ素、及び酸化ケイ素／酸化チタンが挙げられる。被覆は、プラズマ化学気相蒸着（PECVD）、CVD、及び／又はその他の周知の技術によって形成されることができる。従って、半導体基板において前側電極を調製する場合、本明細書において開示されるCu含有導電性ペーストは、所定のパターン及び形状で、並びに所定の位置において、前述の通り様々な方法によって、半導体基板において反射防止被覆及び／又は絶縁被覆上に塗布される。

【0070】

一実施形態においては、半導体基板の前側バスバー（4）は、本明細書において開示されるCu電極から形成される。前側バスバー（4）は、前表面上の連続又は不連続な線の形態であることができる。更に、前側バスバー（4）は、約0.5～4mm、又は約1～2mmの幅、及び、約2～40 μm 、約2～30 μm 、又は約3～20 μm の厚さを有することができる。更にまた、前側導電性フィンガー（2）は、本明細書において開示されるCu電極から形成されることができる。更に、導電性フィンガー（2）はそれぞれ、約20～200 μm 、約30～150 μm 、又は約30～100 μm の幅、及び、約3～100 μm 、約3～50 μm 、又は約5～30 μm の厚さを有することができる。前側バスバー（4）及び／又は導電性フィンガー（2）を形成することにおいて、本明細書において開示されるCu含有導電性ペーストは、半導体基板の前側バスバー（4）及び／又は導電性フィンガー（2）に対応する所定のパターン、形状、及び位置において、半導体基板の前表面上に初めに塗布され（例えば、スクリーン印刷される）、次いで、例えば、約0.5～10分間、乾燥され、その間に、有機媒体の揮発性溶媒は、取り除かれる又は部分的に取り除かれる。次いで、乾燥されたペーストは、約1秒～2分間、約500℃～1000℃の最高気温まで加熱することによって焼かれる。焼きは、任意の雰囲気で、好ましくは空気中において実行されることができる。焼きの間、焼かれたCu電極におけるガラスフリット（例えば、導電性フィンガー及び場合により前側バスバー）は、反射防止被覆及び／又は絶縁被覆と反応し、これにより、半導体基板との電氣的接点及び／又は機械的接着を形成する。

【0071】

更に、Cu含有導電性ペーストは、太陽電池の半導体基板の裏側バスバー（4'）を形成する際に使用されることができる。また、裏側バスバー（4'）は、裏表面上の連続又は不連続な線の形態であることができる。更に、裏側バスバー（4'）は、約0.5～5mm、又は約1～4mmの幅、及び約2～40 μm 、約2～30 μm 、又は約3～20 μm の厚さを有することができる。本明細書において開示されるCu含有導電性ペーストは、所定のパターン及び形状で、並びに、所定の位置において半導体基板の裏側上に塗布される。所定のパターン、形状、及び位置は、半導体基板の裏側バスバー（4'）に対応する。一実施形態においては、アルミニウム、又はアルミニウム及び銀を含むその他の導電性材料は、半導体基板の裏表面上に塗布され、これはCu含有導電性ペースト（図2（b）におけるAlペースト（3）に対応する）によって被覆されない。一方、その他の実施形態においては、アルミニウム、又はアルミニウム及び銀を含むその他の導電性材料は、Cu含有導電性ペースト（図2（c）におけるAlペースト（3）に対応する）の塗布の前に、半導体基板の裏表面全体上に塗布される。こうした実施形態においては、Cu含有導電性ペーストは、その他の導電性材料から形成される被覆の上に塗布される。その後、ペーストを有する半導体基板は、任意の雰囲気で、好ましくは空気中において焼きに供され、裏側電極を形成する。

【0072】

実際には、半導体基板の前側電極及び裏側電極は、順次、又は、同時に形成されることができる。前側電極及び裏側電極が同時に形成される場合、導電性ペーストは、基板の第1の側部の上に初めに塗布され乾燥されて、次いで、導電性ペーストは、基板の第2の側部の上に塗布され乾燥されて、最後に、ペーストを有する基板は、任意の適切な雰囲気

、又は好ましくは空気中において焼かれる。こうして、C u 電極は、半導体基板の両側に形成されることができる。

【実施例】

【0073】

導電性粒子：

実施例において使用されるC u 含有導電性ペーストを形成する際に、以下の無機粉末を使用した。

【0074】

【表 1】

表 1

Cu	D50(μm)	
Cu-1	0.78	
Cu-2	3.6	
Cu-3	5.4	
Cu-4	8.3	
Geと混合された Cu	Cu の D50(μm)	Cu:Ge (重量)
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
Ge 及び B と混合された Cu	Cu の D50(μm)	Cu:Ge:B (重量)
Cu-Ge-B-1	5.4	100:5:1
Cu-Ge-B-2	5.4	100:8:1
Ag で被覆された Cu	Cu の D50(μm)	Cu:Ag (重量)
*Cu/Ag	3.5	80:20
Ge で被覆された Cu	Cu の D50(μm)	Cu:Ge (重量)
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
Ge 及び B で被覆された Cu	Cu の D50(μm)	Cu:Ge:B (重量)
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

注:

- ・本明細書において使用されるすべての銅(Cu)粉末は、三井金属鉱業株式会社(日本)から購入した。
- ・本明細書において使用されるすべてのゲルマニウム(Ge)ナノ粒子は、70～120nmのD50を有するものであり、Forsman Scientific (Beijing)Co.,Ltd.(中国)から購入した。
- ・本明細書において使用されるすべてのホウ素(B)ナノ粒子は、100nmのD50を有するものであり、Beijing Dk nano S&T Ltd.(中国)から購入した。
- ・*Cu/Agの粉末は、Ningbo Guangbo New Nanomaterials Stock Co.,Ltd.(中国)から購入し、3.5μmのD50を有した。

【0075】

被覆されたCuの粉末(表1に列挙された、前述)を、ローター速度を3000～6000rpm及び期間を3分に設定して、無酸素環境における乾式被覆プロセスを使用して調製した。

【0076】

図1(a)及び1(b)は、被覆されていないCu粒子(Cu-3)及び被覆されたCu粒子(Cu/Ge-3)それぞれの走査型電子顕微鏡(SEM)画像である。図1(c)

）は、被覆されたCu粒子（Cu／Ge－3）の断面のSEM画像である。断面SEM画像のための試験試料を、エポキシ樹脂とCu／Ge－3粒子を混合し、次いで、熱硬化及びイオンビーム断面研磨（ion beam cross-section polishing）することによって調製した。更に、エネルギー分散型X線分光法（EDS）を使用して、Cu／Ge－3粒子をランダムに取り上げ、元素分析を、粒子の表面において、2つのランダムに選択された点、A及びBで行い（図1（c）及び1（d））、結果を表2において一覧にする。結果は、被覆されていない及び被覆されたCu粒子における表面形態の違いを示す。特に、典型的には、被覆されていないCu粒子は、滑らかな表面を有し（図1（a）を参照されたい）、一方、被覆されたCu粒子は粗い表面を有する（図1（b）を参照されたい）。また、図1（c）～1（d）及び表2によって示されるように、コアCu粒子は、Cu／Ge－3粒子におけるGeによってうまく被覆された。

10

【0077】

【表2】

表2

元素	点A	点B
C(重量%)	17.73	22.28
O(重量%)	02.07	02.60
Ge(重量%)	01.82	06.53
Cu(重量%)	78.38	68.59

20

【0078】

比較例CE1～CE10、及び実施例E1～E15

CE1～CE10及びE1～E15それぞれにおいて、厚膜ペーストを以下の通りに調製した：8.3gの無機粉末（試料それぞれについて表3に列挙される）、米国特許出願公開第2012／0312368号明細書の表1に開示されるピスマス系酸化物組成物に類似した0.29gのBi－Zn－B－Al－Ba－Si酸化物ガラスフリット（0.8μmのD50を有する）、0.02gの水素化ヒマシ油、テルピネオールに溶解した10～20重量%のエチルセルロースからなる1.1gの溶液、及び、0.29gの2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレートを、ミキサー（Thinky USA Inc.（米国）によって製造され、モデル名ARE-310を有する）において、2000rpmで1分間、混合し、その後、5分間、手で粉砕した。

30

【0079】

試料それぞれにおいては、ステンシルを用いて、前述の調製した厚膜ペーストを、シリコン電池（JA Solar Holdings Co. Ltdから得られた、窒化ケイ素被覆された6インチシリコンウェハー（厚さ180μm））の前表面においてキャストして、ペースト層の30μmの太い線（幅2mm及び長さ30mm）を形成した。シリコン電池を、ペーストを保持する基板として使用した。次いで、ペースト層を、5～10分間、100℃で乾燥した。乾燥したペーストを、IR炉（Despatch Instruments（P. R. C.）によって製造され、モデル名CF-7210を有する）を使用して空気中において焼いた。IR炉の温度プロファイルを、580～610～630～650～820～900℃に設定し、ベルト速度は、約560cm／分であった。次いで、シリコン電池における電極を得た。

40

【0080】

シリコン電池の表面における電極のシート抵抗を、シート抵抗率計（ナプソン株式会社（日本）によって製造され、モデル名RT3000／RG7を有する）を使用して四探針法によって測定し、電極の厚さを、Veeco Surface Profiler（Veeco Instruments Inc.によって製造され、モデル名Dektak

50

150を有する)を使用して測定した。電極の抵抗率は、以下の方程式によって算出し、表3に一覧にした。

$$\rho \text{ (抵抗率)} = \text{シート抵抗} \times \text{厚さ} \times \text{幾何補正} = \text{シート抵抗} \times \text{厚さ} \times 1.9475 / 4.5324$$

【0081】

被覆されていないCuを厚膜ペーストにおいて使用した場合(CE1)、それから調製された電極は、非常に高い抵抗率を有したことを、結果は示している。Agで表面被覆されたCu粒子の粉末を、厚膜ペーストに使用した場合(CE10)、それから調製された電極は、非常に高い抵抗率を依然として有した。しかしながら、塗布されていないCuに加えて、Ge及び場合によりBを厚膜ペーストにおいて加えた場合(CE2～CE9)、こうした厚膜ペーストから調製した電極の抵抗率は、劇的に減少したことが判明した。更により驚くべきことに、Ge、並びに場合によりGe及びBを、Cu粒子の表面に付着させ、こうした被覆されたCu粒子を厚膜ペーストにおいて使用した場合(E1～E15)、こうした厚膜ペーストから調製した電極の抵抗率は、更に減少したことが判明した。更に、E2及びE3をE1と、又は、E10及びE11をE6と比較した場合、Cu粒子の表面におけるGe及びBの両方を被覆する更なる利点が示された。即ち、Cu粒子がGeとBの混合物によって被覆され、こうした被覆されたCu粒子を厚膜ペーストにおいて使用した場合(E2～E3及びE10～E11)、こうした厚膜ペーストから調製した電極の抵抗率は、更に減少した。

【0082】

10

20

【表 3】

表 3

試料	無機粉末		Cu:Ge:B (重量)	抵抗率 (オーム-cm)
	種類	Cu の D50(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
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

注:*E12 の場合、IR 炉の温度プロファイルは、580-610-630-650-820-1000℃、及び約 660cm/分でのベルト速度に設定した。

【0083】

実施例 E16～E19

E1 について記載された同一の方法において、E16～E19それぞれにおいて、厚膜ペーストを調製し、こうして調製した厚膜ペーストを、シリコン電池全体上に焼いて電極を形成した。焼きプロセスの間、温度プロファイルを、580-610-630-650-700-700℃に設定し、ベルト速度を、127cm/分又は254cm/分に設定した。電極の抵抗率を決定し、表4に一覧にした。E16及びE18においては、被覆さ

れたCu粒子をGeで被覆し、一方、E17及びE19においては、被覆されたCu粒子をGe及びBで被覆した。示されるように、被覆材料におけるBの添加は、それから調製した電極の抵抗率を更に減少させた。更に、こうした効果は、より低いベルト速度で、即ちより長い焼き時間を使用した場合に更により明らかである。

【0084】

【表4】

表4

	粉末			抵抗率(オーム-cm)	
	種類	CuのD50(μm)	Cu:Ge:B (重量)	ベルト速度 @127cm/分	ベルト速度@ 254cm/分
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

10

【0085】

比較例CE11及び実施例E20～E21

20

図2は、電極を有する太陽電池を例示する。図2(a)は、太陽電池(1)の前表面を示す。太陽電池(1)の前側電極は、互いに平行である複数の数のフィンガー(2)、及びフィンガー(2)に対して垂直である3つの前側バスバー(4)から形成される。更に、リボン(6)は、バスバー(4)上に後に電氣的に結合される(例えば、ハンダ付けされる)ことができる。図2(b)は、電極を有する太陽電池(1)の断面である。図2(b)に示すように、裏側電極は、前側バスバー(4)のミラー位置にある3つの裏側バスバー(4')から形成され、且つ、Alペースト(3)は、太陽電池(1)の裏表面のすべての領域を被覆する(3つの裏側バスバー(4')によって被覆される領域を除く)。

【0086】

CE11においては(図2(b)に示すように)、シリコン電池の電極を以下の通り調製した。初めに、DuPont(商標)Solamet(登録商標)PV17F太陽電池金属被覆前側銀ペースト(E. I. du Pont de Nemours and Company(米国)、以下、「DuPont」から得た)を、導電性フィンガー(2)及び前側バスバー(4)の位置において、シリコン電池の前表面上にスクリーン印刷し、次いで、3分間、240℃で乾燥した。次いで、DuPont(商標)Solamet(登録商標)PV505太陽電池金属被覆裏側銀ペースト(DuPontから得た)を、裏側バスバー(4')の位置において、シリコン電池の裏表面上にスクリーン印刷し、次いで、3分間、240℃で乾燥し、AlペーストPV35A(DuPontから得た)を、シリコン電池の裏表面上にスクリーン印刷し(裏側銀ペーストによって被覆された領域を除く)、次いで、3分間、240℃で乾燥した。最後に、シリコン電池を、IR炉を使用して空気中において焼いた。IR炉の温度プロファイルを、580-610-630-650-800-900℃に設定し、ベルト速度は560cm/分であった。前述で得られた太陽電池のVoc(開回路電圧)、Rs(直列抵抗)、Rsh(シャント抵抗)、FF(フィルファクター)、及びEff(電池効率)の値を、バーガーIV検査器(Burger IV tester)(Berger Lichttechnik GmbH & Co.(独国)によって製造され、モデル名Berger Pulsed Solar Simulatorを有する)において測定し、結果を表5に一覧にする。

30

40

【0087】

E20及びE21においては、Cu含有導電性ペーストを、以下の通り調製した：被覆されたCu(Cu/Ge-10)の150gの粉末、6gのガラスフリット、1gの水素

50

化ヒマシ油、0.2 gのカプリル酸、及びテルピネオールに溶解した10～20重量%のエチルセルロースからなる42.8 gの溶液を、ミキサーにおいて、1分間、2000 rpmで混合し、最終のCu含有導電性ペーストを、混合物を3ローラー機(three-roller machine)(EXAKT Technologies, Inc.によって製造され、モデル名EXAKT 50を有する)に2回通過させることによって得た。

【0088】

E20においては(図2(b)に示すように)、裏側バスバーを形成するためのDuPont(商標)Solamet(登録商標)PV505太陽電池金属被覆裏側銀ペーストの代わりに、前述で調製したCu含有導電性ペーストを使用した以外は、CE11の場合と同様な方法で、前側及び裏側電極を有する太陽電池を得た。

10

【0089】

E21においては(図2(c)に示すように)、シリコン電池の電極を以下の通り調製した。初めに、DuPont(商標)Solamet(登録商標)PV17F太陽電池金属被覆前側銀ペーストを、フィンガー(2)及び前側バスバー(4)の位置において、シリコン電池の前表面上にスクリーン印刷し、次いで、3分間、240℃で乾燥した。前述で調製したCu含有導電性ペーストを、裏側バスバー(4')の位置でスクリーン印刷し、次いで、3分間、240℃で乾燥した。更に、AlペーストPV35Aを、シリコン電池の裏側の全表面上にスクリーン印刷し(Cu含有導電性ペーストによって被覆された領域を除き)、次いで、3分間、240℃で乾燥した。最後に、シリコン電池を、IR炉を使用して空気中で焼いた。再度、IR炉の温度プロファイルを、580-610-630-650-800-900℃に設定し、ベルト速度は560cm/分であった。前述で得られた太陽電池のVoc、Rs、Rsh、FF、及びEffの値を、バーガーIV検査器において測定し、結果を表5に一覧にする。本明細書において示されるように、裏側バスバーを形成する際に、より高価なAg含有ペースト(CE11)をより高価でないCu含有ペースト(本明細書において開示される、E20及びE21)で置き換えることによって、電池効率は維持された。

20

【0090】

【表5】

30

表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

【図 1 (a) 】

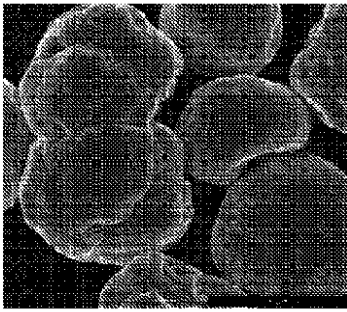


Figure 1(a)

【図 1 (c) 】

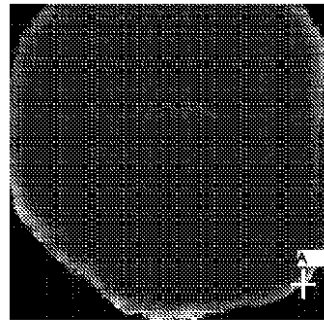


Figure 1(c)

【図 1 (b) 】

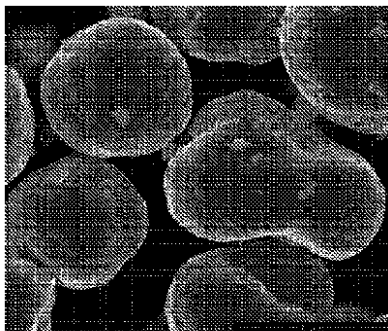


Figure 1(b)

【図 1 (d) 】

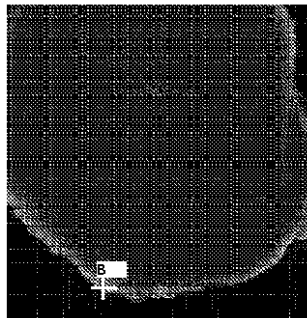


Figure 1(d)

【図 2 (a) 】

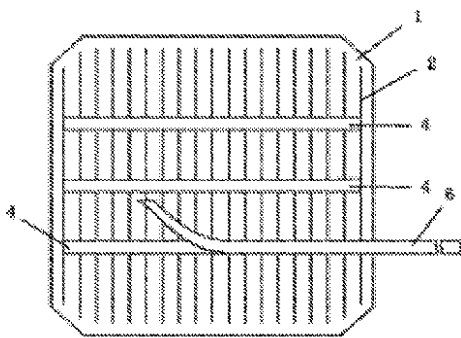


Figure 2(a)

【図 2 (c) 】

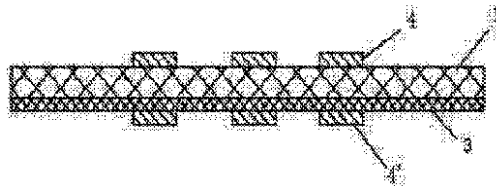


Figure 2(c)

【図 2 (b) 】

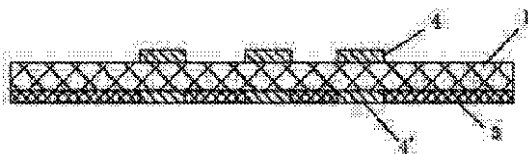


Figure 2(b)

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2014/085377

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B 1/22(2006.01)i; H01B 1/16(2006.01)i; C09D 5/24(2006.01)i; H05K 3/10(2006.01)n

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)

H01B; C09D; H05K; H01L

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

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

CNPAT;WPI;EPDOC;TXTUS;TXTE;CNKI;ISI: solar cell, copper or cu, conductive, paste or paint, germanium or ge, particle? or core? or powder?, coat+, glass+, sinter+ or heat+ or firing or burn+ or calcining, air, oxidation, prevent+ or anti+ or resist+, shell+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP H03078906 A (FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) 04 April 1991 (1991-04-04) abstract, description, pages 1-4	1-17
A	JP 2005136260 A (NEC TOKIN CORP.) 26 May 2005 (2005-05-26) abstract, claims 1-7, description, pages 3-6 and figures 2-3	1-17
A	JP 2000048640 A (NIPPONDENSO CO., LTD.) 18 February 2000 (2000-02-18) abstract, claims 1-8, description, pages 2-5	1-17
A	KR 20130065445 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 19 June 2013 (2013-06-19) abstract, description, pages 8-10 and figures 1-4	1-17
A	CN 102610297 A (UNIV. KUNMING SCI. & TECHNOLOGY) 25 July 2012 (2012-07-25) the whole document	1-17
A	JP 2005129424 A (DOWA MINING CO., LTD.) 19 May 2005 (2005-05-19) the whole document	1-17

☒ 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

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 May 2015

Date of mailing of the international search report

26 May 2015

Name and mailing address of the ISA/CN

STATE INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE OF THE
P.R.CHINA
6, Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing
100088, China

Authorized officer

WANG, Weiwei

Facsimile No. (86-10)62019451

Telephone No. (86-10)62413560

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2014/085377

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002075057 A (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 15 March 2002 (2002-03-15) the whole document	1-17
A	CN 102773475 A (UNIV. SOUTHEAST) 14 November 2012 (2012-11-14) the whole document	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2014/085377

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	H03078906	A	04 April 1991	None	
JP	2005136260	A	26 May 2005	JP 4066432 B2	26 March 2008
JP	2000048640	A	18 February 2000	JP 4081865 B2	30 April 2008
KR	20130065445	A	19 June 2013	None	
CN	102610297	A	25 July 2012	CN 102610297 B	28 January 2015
JP	2005129424	A	19 May 2005	JP 4586141 B2	24 November 2010
JP	2002075057	A	15 March 2002	JP 4864195 B2	01 February 2012
CN	102773475	A	14 November 2012	CN 102773475 B	11 June 2014

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, IR, IS, JP, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG

Fターム(参考) 4E351 AA06 AA07 AA13 AA14 BB01 BB31 CC11 CC31 CC33 DD02
DD04 DD05 DD06 DD08 DD10 DD12 DD19 DD20 DD21 DD52
DD54 DD56 DD58 EE02 EE08 EE09 EE12 EE13 EE15 EE16
EE24 EE25 EE26 EE28 GG06 GG20
5E343 AA02 AA22 AA23 AA26 BB23 BB24 BB25 BB28 BB34 BB44
BB48 BB49 BB52 BB72 BB75 BB76 BB80 DD01 DD02 DD03
ER35 ER37 FF01 FF02 FF11 GG11 GG13 GG20
5G301 DA06 DA42 DD01 DE01