(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 8 月 6 日(06.08.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/115565 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 31/0224 (2006.01) *H01B 1/22* (2006.01)
H01B 1/16 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/052572

(22) 国際出願日: 2015 年 1 月 29 日(29.01.2015)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2014-017939 2014 年 1 月 31 日(31.01.2014) JP
特願 2014-017940 2014 年 1 月 31 日(31.01.2014) JP
特願 2014-024904 2014 年 2 月 12 日(12.02.2014) JP

(71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 足立 修一郎(ADACHI, Shuichiro); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 吉田 誠人(YOSHIDA, Masato); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 野尻 剛(NOJIRI, Takeshi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 倉田 靖(KURATA, Yasushi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 栗原 祥晃(KURIHARA, Yoshiaki); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 根本 聡美(NEMOTO, Satomi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 加藤 隆彦(KATO, Takahiko); 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目１番１号 株式会社日立製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所(TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿４丁目３番１７号 特許業務法人太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2015/115565 A1

(54) **Title**: ELECTRODE FORMATION COMPOSITION, ELECTRODE, SOLAR CELL ELEMENT, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND SOLAR CELL

(54) 発明の名称 : 電極形成用組成物、電極、太陽電池素子及びその製造方法並びに太陽電池

(57) **Abstract**: Provided are: an electrode formation composition containing glass particles and metal particles including phosphorus-tin-nickel-containing copper alloy particles; an electrode formed using the electrode formation composition; a solar cell element having the electrode; a method for producing same; and a solar cell.

(57) 要約: リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子を含む金属粒子と、ガラス粒子と、を含む電極形成用組成物並びに該電極形成用組成物を用いて形成された電極、該電極を有する太陽電池素子及びその製造方法並びに太陽電池。

明　細　書

発明の名称 ：

電極形成用組成物、電極、太陽電池素子及びその製造方法並びに太陽電池

技術分野

[0001] 本発明は、電極形成用組成物、電極、太陽電池素子及びその製造方法並びに太陽電池に関する。

背景技術

[0002] 一般に太陽電池の受光面及び裏面には電極が形成されている。光の入射により太陽電池内で変換された電気エネルギーを効率よく外部に取り出すためには、前記電極の体積抵抗率（以下、単に「抵抗率」ともいう）が十分に低いことと、前記電極が半導体基板と良好なオーミックコンタクトを形成し、更に半導体基板に対し高強度で密着していることが必要である。受光面の電極については、太陽光の入射量損失を最低限に抑える観点から、配線幅を小さくし、そして電極のアスペクト比を高くする傾向にある。

[0003] 太陽電池としては、シリコン基板を用いたシリコン系太陽電池が一般的であり、シリコン系太陽電池の受光面の電極は、通常以下のようにして形成される。すなわち、ｐ型シリコン基板の受光面側にテクスチャ（凹凸）を形成する。次いでリン等を高温で熱的にｐ型シリコン基板の表面に拡散させることにより形成されたｎ型拡散層上に、導電性組成物をスクリーン印刷等により付与し、これを大気中８００℃～９００℃で熱処理（焼成）することで受光面の電極が形成される。また裏面の電極についても、受光面とは反対側の面に形成されること以外は、受光面の電極と同様に形成される。受光面の電極、及び裏面の電極を形成する導電性組成物には、導電性金属粒子、ガラス粒子、種々の添加剤等が含有される。

[0004] 特に、受光面の電極、及び裏面の電極のうち出力を取り出すための電極については、前記導電性金属粒子として、銀粒子が一般的に用いられている。この理由として、銀粒子の抵抗率が１．６×１０$^{-6}$Ω・ｃｍと低いこと、上

記熱処理（焼成）条件において銀粒子が自己還元して焼結すること、シリコン基板と良好なオーミックコンタクトを形成できること、及び銀粒子から形成された電極は、はんだ材料の濡れ性に優れ、太陽電池素子間を電気的に接続する配線材料（タブ線等）を好適に接着可能であることが挙げられる。

[0005] 上記に示すように、銀粒子を含む導電性組成物から形成された電極は、太陽電池の電極として優れた特性を発現する。一方で、銀は貴金属であって地金自体が高価であり、また資源の問題からも、銀に代わる導電材料が望まれている。銀に代わる有望な導電材料としては、半導体配線材料に適用されている銅が挙げられる。銅は資源的にも豊富で、地金の価格も銀の約１００分の１と安価である。しかしながら、銅は大気中２００℃以上の高温で容易に酸化される材料であり、上記工程で電極を形成することは困難である。

[0006] 特開２００５－３１４７５５号公報及び特開２００４－２１７９５２号公報には、銅が有する上記課題を解決するために、種々の手法を用いて銅に耐酸化性を付与し、高温の熱処理（焼成）でも酸化され難い銅粒子が報告されている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特開２００５－３１４７５５号公報及び特開２００４－２１７９５２号公報に記載の上記銅粒子でも、耐酸化性を有するのは高々３００℃までで、８００℃～９００℃の高温ではほとんど酸化されてしまうことから、銅粒子から形成される電極は、太陽電池用電極としては実用化に至っていない。更に耐酸化性を付与するために適用した添加剤等が熱処理（焼成）中の銅粒子の焼結を阻害し、結果として銀のような低抵抗率の電極が得られないという課題がある。

[0008] また銅の酸化を抑えて電極を得る別の手法として、導電性金属粒子として銅を用いた導電性組成物を、窒素等の雰囲気下で熱処理（焼成）するという特殊な製造工程を経る方法が挙げられる。しかしながら、上記手法を用いる場合、銅粒子の酸化を抑えるためには窒素等で充満させた雰囲気となるよう

に密封した環境が必要となり、製造コストの面で太陽電池素子の量産には不向きである。

[0009] 銅を太陽電池用電極に適用するためのもう一つの課題として、半導体基板とのオーミックコンタクト性が挙げられる。すなわち、銅含有電極を高温熱処理（焼成）中に酸化せずに形成できたとしても、銅が半導体基板と接触することで、銅と半導体基板との間で相互拡散が生じ、電極と半導体基板との界面に、銅と半導体基板とによる反応物相が形成されることがある。例えば、シリコン基板を用いた場合には、銅がシリコン基板と接触することで、銅とシリコンとの相互拡散が生じ、電極とシリコン基板との界面に、銅とシリコンとによる反応物相であるCu_3Siが形成されることがある。

[0010] このようなCu_3Siといった反応物相の形成は半導体基板の界面から深さ数μｍにまで及ぶことがあり、半導体基板に亀裂を生じさせる場合がある。また、反応物相は、半導体基板に予め形成されたｎ型拡散層を貫通し、太陽電池が持つ半導体性能（ｐｎ接合特性）を劣化させる場合がある。また形成された反応物相が銅含有電極を持ち上げる等して、電極と半導体基板との密着性を阻害し、電極の機械的強度の低下をもたらす恐れがある。

[0011] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、抵抗率が低く、半導体基板との良好なオーミックコンタクトを有し、更に半導体基板との密着力に優れた銅含有電極を形成できる電極形成用組成物並びに該電極形成用組成物を用いて形成された電極、該電極を有する太陽電池素子及びその製造方法並びに太陽電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 上記課題を解決するために鋭意研究した結果、本発明に至った。すなわち本発明は以下の通りである。

[0013] ＜１＞ リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子を含む金属粒子と、ガラス粒子と、を含む電極形成用組成物。

＜２＞ 前記リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子は、リン含有率が２．０質量％～１５．０質量％である＜１＞に記載の電極形成用組成物。

＜３＞　前記リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子は、錫含有率が３．０質量％～３０．０質量％である＜１＞又は＜２＞に記載の電極形成用組成物。

＜４＞　前記リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子は、ニッケル含有率が３．０質量％～３０．０質量％である＜１＞～＜３＞のいずれか１項に記載の電極形成用組成物。

＜５＞　前記リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子の粒度分布において小径側から積算した体積が５０％の場合における粒子径（Ｄ５０％）が、０．４μｍ～１０．０μｍである＜１＞～＜４＞のいずれか１項に記載の電極形成用組成物。

＜６＞　前記ガラス粒子は、軟化点が６５０℃以下であり、結晶化開始温度が６５０℃を超える＜１＞～＜５＞のいずれか１項に記載の電極形成用組成物。

＜７＞　前記ガラス粒子の軟化点が、５８３℃以下である＜６＞に記載の電極形成用組成物。

＜８＞　前記ガラス粒子は、鉛（Ｐｂ）を含有する＜１＞～＜７＞のいずれか１項に記載の電極形成用組成物。

＜９＞　前記金属粒子が、リン含有銅合金粒子、錫含有粒子、及びニッケル含有粒子からなる群より選択される少なくとも１種を更に含む＜１＞～＜８＞のいずれか１項に記載の電極形成用組成物。

＜１０＞　前記リン含有銅合金粒子は、リン含有率が０．１質量％～８．０質量％である＜９＞に記載の電極形成用組成物。

＜１１＞　前記錫含有粒子は、錫粒子及び錫含有率が１．０質量％以上である錫合金粒子からなる群より選択される少なくとも１種である＜９＞又は＜１０＞に記載の電極形成用組成物。

＜１２＞　前記ニッケル含有粒子は、ニッケル粒子及びニッケル含有率が１．０質量％以上であるニッケル合金粒子からなる群より選択される少なくとも１種である＜９＞～＜１１＞のいずれか１項に記載の電極形成用組成

物。

＜１３＞　前記金属粒子が、銀粒子を更に含む＜１＞～＜１２＞のいずれか１項に記載の電極形成用組成物。

＜１４＞　前記金属粒子の総含有率が、６５．０質量％～９４．０質量％である＜１＞～＜１３＞のいずれか１項に記載の電極形成用組成物。

＜１５＞　前記ガラス粒子の含有率が、０．１質量％～１５．０質量％である＜１＞～＜１４＞のいずれか１項に記載の電極形成用組成物。

＜１６＞　更に、樹脂を含む＜１＞～＜１５＞のいずれか１項に記載の電極形成用組成物。

＜１７＞　前記樹脂が、セルロース樹脂、及びアクリル樹脂からなる群より選択される少なくとも１種を含む＜１６＞に記載の電極形成用組成物。

＜１８＞　更に、溶剤を含む＜１＞～＜１７＞のいずれか１項に記載の電極形成用組成物。

＜１９＞　＜１＞～＜１８＞のいずれか１項に記載の電極形成用組成物の熱処理物である電極。

＜２０＞　半導体基板と、前記半導体基板上に設けられる＜１＞～＜１８＞のいずれか１項に記載の電極形成用組成物の熱処理物である電極と、を有する太陽電池素子。

＜２１＞

前記電極は、銅と錫とニッケルとを含有する合金相及び錫とリンと酸素とを含有するガラス相を含む＜２０＞に記載の太陽電池素子。

＜２２＞　半導体基板上に＜１＞～＜１８＞のいずれか１項に記載の電極形成用組成物を付与する工程と、前記電極形成用組成物を熱処理する工程と、を有する太陽電池素子の製造方法。

＜２３＞　＜２０＞又は＜２１＞に記載の太陽電池素子と、前記太陽電池素子の電極上に配置される配線材料と、を有する太陽電池。

発明の効果

[0014]　本発明によれば、抵抗率が低く、半導体基板との良好なオーミックコンタ

クトを有し、更に半導体基板との密着力に優れた銅含有電極を形成できる電極形成用組成物並びに該電極形成用組成物を用いて形成された電極、該電極を有する太陽電池素子及びその製造方法並びに太陽電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]太陽電池素子の一例を示す概略断面図である。

[図2]太陽電池素子の受光面の一例を示す概略平面図である。

[図3]太陽電池素子の裏面の一例を示す概略平面図である。

[図4]バックコンタクト型太陽電池素子の裏面側電極構造の一例を示す概略平面図である。

[図5]バックコンタクト型太陽電池素子のＡＡ断面構成の一例を示す概略斜視図である。

[図6]バックコンタクト型太陽電池素子のＡＡ断面構成の他の一例を示す概略斜視図である。

[図7]バックコンタクト型太陽電池素子のＡＡ断面構成の他の一例を示す概略斜視図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。但し、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。以下の実施形態において、その構成要素（要素ステップ等も含む）は、特に明示した場合、原理的に明らかに必須であると考えられる場合等を除き、必須ではない。数値及びその範囲についても同様であり、本発明を制限するものではない。

[0017] 本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の目的が達成されれば、本用語に含まれる。また本明細書において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。また、本明細書において組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数種存在する場合、特に断らない限り、組成物

中に存在する当該複数種の物質の合計量を意味する。また、本明細書において組成物中の各成分の粒子径は、組成物中に各成分に該当する粒子が複数種存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の粒子の混合物についての値を意味する。また、本明細書において「層」との語は、平面図として観察したときに、全面に形成されている形状の構成に加え、一部に形成されている形状の構成も包含される。

[0018] ＜電極形成用組成物＞

本発明の電極形成用組成物は、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子の少なくとも１種を含む金属粒子と、ガラス粒子の少なくとも１種と、を含有する。電極形成用組成物が係る構成であることにより、大気中での熱処理（焼成）における銅の酸化が抑制され、抵抗率の低い電極を形成できる。更に、電極形成用組成物を半導体基板に付与して電極を形成する際、形成される電極と半導体基板とが良好なオーミックコンタクトを形成できる。更に、半導体基板に対して密着力に優れた電極を形成できる。

[0019] （金属粒子）

本発明の電極形成用組成物は、金属粒子としてリン－錫－ニッケル含有銅合金粒子の少なくとも１種を含む。本発明の電極形成用組成物は、必要に応じて、金属粒子としてリン含有銅合金粒子、錫含有粒子、及びニッケル含有粒子からなる群より選択される少なくとも１種、銀粒子等を含有してもよい。

[0020] 電極形成用組成物における金属粒子の総含有率は特に限定されない。金属粒子の総含有率は、電極形成用組成物中、例えば、６５．０質量％～９４．０質量％であることが好ましく、６８．０質量％～９２．０質量％であることがより好ましく、７０．０質量％～９０．０質量％であることが更に好ましい。金属粒子の総含有率が６５．０質量％以上であることで、電極形成用組成物を付与する際に好適な粘度に調整しやすい傾向にある。また金属粒子の総含有率が９４．０質量％以下であることで、電極形成用組成物を付与する際のかすれの発生が効果的に抑制される傾向にある。

[0021] －リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子－

本発明の電極形成用組成物は、金属粒子としてリン－錫－ニッケル含有銅合金粒子の少なくとも１種を含む。一般にリンを含む銅合金としては、リン銅ろう（リン濃度：７質量％程度以下）と呼ばれるろう付け材料が知られている。リン銅ろうは、銅と銅との接合材としても用いられるものである。本発明の電極形成用組成物に金属粒子としてリンを含む銅合金粒子を用いることで、リンの銅酸化物に対する還元性を利用し、耐酸化性に優れ、抵抗率の低い電極を形成することができる。

[0022] 本発明で用いられるリン－錫－ニッケル含有銅合金粒子は、リンに加えて錫とニッケルとを更に含む銅合金の粒子である。銅合金粒子が錫及びニッケルを含むことにより、後述する熱処理（焼成）工程において、抵抗率が低く、密着性に優れる電極を形成することができ、また電極の耐酸化性を更に向上させることができる。

[0023] これは、例えば以下のように考えることができる。銅合金粒子がリンと錫とを含むと、後述する熱処理（焼成）工程でリン－錫－ニッケル含有銅合金粒子中のリン、錫及び銅が互いに反応して、Ｃｕ－Ｓｎ合金相及びＳｎ－Ｐ－Ｏガラス相を形成する。Ｃｕ－Ｓｎ合金相の形成により、低抵抗率の電極を形成することができる。ここで、Ｃｕ－Ｓｎ合金相は、５００℃程度の比較的低温で生成する。本発明で用いる銅合金粒子がニッケルを含むことで、上記で形成されたＣｕ－Ｓｎ合金相とニッケルが更に反応し、Ｃｕ－Ｓｎ－Ｎｉ合金相を形成すると考えられる。このＣｕ－Ｓｎ－Ｎｉ合金相は５００℃以上の高温（例えば８００℃）でも形成されることがある。結果として、高温での熱処理（焼成）工程でも耐酸化性を保ったまま低抵抗率の電極を形成できる。

[0024] また、Ｃｕ－Ｓｎ－Ｎｉ合金相は、Ｃｕ－Ｓｎ－Ｎｉ合金相同士で、電極内で緻密なバルク体を形成する。このバルク体が導電部として機能することで、電極の低抵抗率化が図られる。ここでいう緻密なバルク体とは、塊状のＣｕ－Ｓｎ－Ｎｉ合金相が互いに密に接触し、三次元的に連続している構造が

形成されていることを意味する。このような構造が形成されていることは、電極を形成した基板について、電極形成面と垂直方向の任意の断面を、走査型電子顕微鏡（例えば、(株)日立ハイテクノロジーズ、ＴＭ－１０００型走査型電子顕微鏡）を用いて、１００倍～１００００倍の倍率で観察することによって確認することができる。ここで、観察用の断面は、リファインテック(株)のＲＣＯ－９６１型ダイヤモンドカッター等により切断したときの断面とする。尚、切断後の観察用の断面は、切断機による切削傷等が残っていることがあるので、研磨紙等を用いて研磨し、観察断面の表面凹凸を除去することが好ましく、その後バフ等を用いて鏡面研磨することがより好ましい。

[0025] また、本発明の電極形成用組成物を用いて半導体基板上に電極を形成する場合、半導体基板に対する密着性の高い電極を形成することができ、更に電極と半導体基板とのオーミックコンタクトが良好となる。これはシリコンを含む半導体基板（以下、単に「シリコン基板」ともいう）を例に以下のように考えることができる。

[0026] リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子中のリンと錫とが熱処理（焼成）工程で反応して形成されるＳｎ－Ｐ－Ｏガラス相は、電極内のＣｕ－Ｓｎ－Ｎｉ合金相の三次元バルク体の間（空隙部）及び、Ｃｕ－Ｓｎ－Ｎｉ合金相とシリコン基板との間に存在する。Ｃｕ－Ｓｎ－Ｎｉ合金相及びＳｎ－Ｐ－Ｏガラス相は互いに三次元に連続しており、また熱処理（焼成）して形成された後も混和しないため、電極自身の強度は高く保たれる。また、シリコン基板と電極との界面にＳｎ－Ｐ－Ｏガラス相が介在することで、電極とシリコン基板との間の密着性が向上する。

[0027] また、Ｓｎ－Ｐ－Ｏガラス相が、銅とシリコンとの間での相互拡散を防止するためのバリア層として機能することで、熱処理（焼成）して形成される電極とシリコン基板とのオーミックコンタクトが良好になると考えることができる。すなわち、本発明の電極形成用組成物を用いることで、銅とシリコンとの反応を抑えて反応物相（Cu_3Si）の形成を抑制し、半導体性能（例

えば、ｐｎ接合特性）を低下させることなく、形成された電極のシリコン基板に対する密着性を保ちながら、電極とシリコン基板との良好なオーミックコンタクトを発現することができると考えられる。

[0028] このような効果は、シリコンを含む基板上に本発明の電極形成用組成物を用いて電極を形成する場合であれば、一般的に発現するものであるが、その他の半導体基板であっても同様の効果を期待することができ、半導体基板の種類は特に制限されるものではない。半導体基板としては、シリコン基板、リン化ガリウム基板、窒化ガリウム基板、ダイヤモンド基板、窒化アルミニウム基板、窒化インジウム基板、ヒ化ガリウム基板、ゲルマニウム基板、セレン化亜鉛基板、テルル化亜鉛基板、テルル化カドミウム基板、硫化カドミウム基板、リン化インジウム基板、炭化ケイ素基板、ケイ化ゲルマニウム基板、銅インジウムセレン基板等が挙げられる。中でも、シリコン基板に好適に用いることができる。尚、本発明の電極形成用組成物は、太陽電池形成用の半導体基板への適用に限定されるものではなく、太陽電池以外の半導体デバイスの製造に用いる半導体基板等にも用いることができる。

[0029] すなわち本発明においては、電極形成用組成物中に金属粒子としてリン－錫－ニッケル含有銅合金粒子を含有することで、まず、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子中のリン原子の銅酸化物に対する還元性を利用し、耐酸化性に優れ、抵抗率の低い電極が形成される。次いで、合金粒子が錫及びニッケルを含有することで、電極の抵抗率を低く保ったままＣｕ－Ｓｎ合金相、又はＣｕ－Ｓｎ－Ｎｉ合金相とＳｎ－Ｐ－Ｏガラス相とが電極中に形成される。そして、例えば、Ｓｎ－Ｐ－Ｏガラス相がＣｕ－Ｓｎ合金相、又はＣｕ－Ｓｎ－Ｎｉ合金相の三次元連続構造中に形成されることで、電極自身を緻密な構造にし、結果として電極内の強度の向上が得られる。また、Ｓｎ－Ｐ－Ｏガラス相が銅とシリコンの相互拡散を防止するためのバリア層として機能することで、銅を含む電極とシリコン基板の間に良好なオーミックコンタクトが形成される。このような特徴的な機構を、熱処理（焼成）工程で実現できると考えることができる。

[0030] 上記のような効果は、電極形成用組成物中にリン－錫－ニッケル含有銅合金粒子を用いずに、例えば、リン含有銅合金粒子、錫含有粒子及びニッケル含有粒子をそれぞれ組み合わせた場合でも得られることができる。しかし、電極形成用組成物中にリン－錫－ニッケル含有銅合金粒子を用いることで、例えば、リン含有銅合金粒子、錫含有粒子及びニッケル含有粒子を併用した場合に比べ、得られる電極は、抵抗率が更に低減し、またシリコン基板との密着力が向上する傾向にある。

[0031] これは、例えば、以下のように考えることができる。電極形成用組成物中にリン－錫－ニッケル含有銅合金粒子を用いずに、例えば、リン含有銅合金粒子、錫含有粒子及びニッケル含有粒子を併用した場合では、熱処理（焼成）工程で、上記金属粒子同士が反応することでＣｕ－Ｓｎ－Ｎｉ合金相及びＳｎ－Ｐ－Ｏガラス相を形成する。しかし、金属粒子同士の反応が進む一方で、別個の金属粒子としたことに起因して電極内に空隙部が形成されたり、Ｓｎ－Ｐ－Ｏガラス相が局所的に厚く形成されたりすることがある。これにより電極の全面積のうちのシリコン基板に対して電極が付着している面積の割合が低下することがある。更には、熱処理（焼成）時の降温過程におけるＳｎ－Ｐ－Ｏガラス相とＣｕ－Ｓｎ－Ｎｉ合金相との熱膨張係数差により、Ｓｎ－Ｐ－Ｏガラス相とＣｕ－Ｓｎ－Ｎｉ合金相との間での亀裂、又はＳｎ－Ｐ－Ｏガラス相内の亀裂が生じやすくなる傾向がある。結果として、電極内の強度が低下し、電極に配線材料を接続する際の接続強度が保たれない等の問題を生じる可能性がある。

[0032] これに対し、本発明では電極形成用組成物中にリン－錫－ニッケル含有銅合金粒子を用いるため、電極を形成する元素が同一の合金粒子中に含まれることで、Ｃｕ－Ｓｎ－Ｎｉ合金相のネットワーク形成が均一に起こりやすく、電極の抵抗率が低下する。また、Ｓｎ－Ｐ－Ｏガラス相は個々のリン－錫－ニッケル含有銅合金粒子内から作り出されるため、Ｓｎ－Ｐ－Ｏガラス相を電極内に均一に分布させやすい。これにより、電極内の空隙部を低減させることができる。さらに、Ｓｎ－Ｐ－Ｏガラス相が局所的に厚く形成される

ことが抑制され、Ｓｎ－Ｐ－Ｏガラス相に起因する亀裂の発生が抑えられる。その結果として電極内の強度を向上させることができる。

[0033] 本発明におけるリン－錫－ニッケル含有銅合金粒子を構成するリン－錫－ニッケル含有銅合金に含まれるリン含有率は特に制限されない。耐酸化性の向上（電極の低抵抗率化）とＳｎ－Ｐ－Ｏガラス相の形成能の観点から、リン含有率が、例えば、２．０質量％～１５．０質量％であることが好ましく、２．５質量％～１２．０質量％であることがより好ましく、３．０質量％～１０．０質量％であることが更に好ましい。リン－錫－ニッケル含有銅合金に含まれるリン含有率が１５．０質量％以下であることで、電極の低抵抗率化を達成可能であり、またリン－錫－ニッケル含有銅合金粒子の生産性に優れる。また、リン－錫－ニッケル含有銅合金に含まれるリン含有率を２．０質量％以上とすることで、Ｓｎ－Ｐ－Ｏガラス相を効果的に形成することができ、シリコン基板に対する密着性とオーミックコンタクトに優れた電極を形成することができる。上記含有率を満たすリン－錫－ニッケル含有銅合金粒子は電極形成用合金粒子として好適に用いることができる。

[0034] また、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子を構成するリン－錫－ニッケル含有銅合金に含まれる錫含有率は特に制限されない。耐酸化性、熱処理（焼成）時の銅及びニッケルとの反応性並びにＳｎ－Ｐ－Ｏガラス相の形成能の観点から、リン－錫－ニッケル含有銅合金に含まれる錫含有率は、例えば、３．０質量％～３０．０質量％であることが好ましく、４．０質量％～２５．０質量％であることがより好ましく、５．０質量％～２０．０質量％であることが更に好ましい。リン－錫－ニッケル含有銅合金に含まれる錫含有率が３０．０質量％以下であることで、低抵抗率のＣｕ－Ｓｎ－Ｎｉ合金相を形成することができる。また、リン－錫－ニッケル含有銅合金に含まれる錫含有率を３．０質量％以上とすることで、熱処理（焼成）時の銅及びニッケルとの反応性、並びにリンとの反応性が向上し、Ｃｕ－Ｓｎ－Ｎｉ合金相及びＳｎ－Ｐ－Ｏガラス相を効果的に形成することができる。

[0035] また、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子を構成するリン－錫－ニッケル

含有銅合金に含まれるニッケル含有率は特に制限されない。耐酸化性の観点から、リン－錫－ニッケル含有銅合金に含まれるニッケル含有率は、例えば、３．０質量％～３０．０質量％であることが好ましく、３．５質量％～２５．０質量％であることがより好ましく、４．０質量％～２０．０質量％であることが更に好ましい。リン－錫－ニッケル含有銅合金に含まれるニッケル含有率が３０．０質量％以下であることで、低抵抗率のＣｕ－Ｓｎ－Ｎｉ合金相を効果的に形成することができる。また、リン－錫－ニッケル含有銅合金に含まれるニッケル含有率を３．０質量％以上とすることで、特に５００℃以上の高温領域での耐酸化性を向上させることができる。

[0036] 更に、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子を構成するリン－錫－ニッケル含有銅合金に含まれるリン含有率、錫含有率、及びニッケル含有率の組み合わせとしては、耐酸化性、電極の抵抗率、熱処理（焼成）時の銅、リン、錫及びニッケルの反応性、Ｓｎ－Ｐ－Ｏガラス相の形成能、並びに電極とシリコン基板との密着性の観点から、リン含有率が、例えば、２．０質量％～１５．０質量％であって、且つ錫含有率が、例えば、３．０質量％～３０．０質量％であって、且つニッケル含有率が、例えば、３．０質量％～３０．０質量％であることが好ましく、リン含有率が２．５質量％～１２．０質量％であって、且つ錫含有率が４．０質量％～２５．０質量％であって、且つニッケル含有率が３．５質量％～２５．０質量％であることがより好ましく、リン含有率が３．０質量％～１０．０質量％であって、且つ錫含有率が５．０質量％～２０．０質量％であって、且つニッケル含有率が４．０質量％～２０．０質量％であることが更に好ましい。

[0037] 前記リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子は、リンと錫とニッケルとを含む銅合金粒子であるが、不可避的に混入する他の原子を更に含んでいてもよい。不可避的に混入する他の原子としては、例えば、Ａｇ、Ｍｎ、Ｓｂ、Ｓｉ、Ｋ、Ｎａ、Ｌｉ、Ｂａ、Ｓｒ、Ｃａ、Ｍｇ、Ｂｅ、Ｚｎ、Ｐｂ、Ｃｄ、Ｔｌ、Ｖ、Ａｌ、Ｚｒ、Ｗ、Ｍｏ、Ｔｉ、Ｃｏ、Ａｕ及びＢｉを挙げることができる。

リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子に含まれる不可避的に混入する他の原子の含有率は、例えば、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子中に３質量％以下とすることができ、耐酸化性と電極の低抵抗率化の観点から、１質量％以下であることが好ましい。

[0038] 尚、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子を構成するリン－錫－ニッケル含有銅合金における各元素の含有率は、誘導結合プラズマ質量分析（ＩＣＰ－ＭＳ）法の定量分析によって測定することができる。

[0039] また、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子を構成するリン－錫－ニッケル含有銅合金における各元素の含有率は、エネルギー分散型Ｘ線分光（ＥＤＸ）法の定量分析によって測定することもできる。具体的には、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子を樹脂に埋め込み、硬化させた後にダイヤモンドカッター等で切断し、必要に応じて耐水研磨紙、研磨液等を用いて研磨し、得られた断面にあるリン－錫－ニッケル含有銅合金粒子の断面を分析することが好ましい。この理由は、例えば以下のようにして考えることができる。

[0040] 本発明のリン－錫－ニッケル含有銅合金粒子はリンを含有しているため、取り扱う環境によっては、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子の吸湿が生じ、その結果として、粒子の表面が酸化される可能性がある。この酸化によって生じた皮膜はごく表面に存在し、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子の品質に影響をほとんど与えないと考えられる。一方、粒子表面における酸素の含有率の増加等によって、粒子表面と粒子内部とで各元素の含有率に差が生じてしまう可能性がある。従って、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子中の各元素の含有率を測定する際は、粒子表面ではなく、粒子断面を測定することが好ましいと考えられる。

[0041] リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子は、１種単独で用いても、又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。本発明において「リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子の２種以上を組み合わせて用いる」とは、成分比率が異なるものの後述の粒子径、粒度分布等の粒子形状が同じである２種以上のリン－錫－ニッケル含有銅合金粒子を組み合わせて用いる場合、成分比率は同じである

ものの粒子形状の異なる２種以上のリン－錫－ニッケル含有銅合金粒子を組み合わせて用いる場合、成分比率及び粒子形状がともに異なる２種以上のリン－錫－ニッケル含有銅合金粒子を組み合わせて用いる場合等が挙げられる。

[0042] リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子の粒子径としては特に制限はない。粒度分布において小径側から積算した体積が５０％の場合における粒子径（以下、「Ｄ５０％」と略記することがある）が、例えば、０．４μｍ～１０μｍであることが好ましく、１μｍ～７μｍであることがより好ましい。リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子のＤ５０％を０．４μｍ以上とすることで、耐酸化性が効果的に向上する傾向がある。リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子のＤ５０％を１０μｍ以下とすることで、電極中におけるリン－錫－ニッケル含有銅合金粒子同士の接触面積が大きくなり、電極の抵抗率が効果的に低下する傾向がある。

[0043] 尚、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子の粒子径は、レーザー回折式粒度分布計（例えば、ベックマン・コールター(株)、ＬＳ　１３　３２０型レーザー散乱回折法粒度分布測定装置）によって測定される。具体的には、溶剤（テルピネオール）１２５ｇに、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子を０．０１質量％～０．３質量％の範囲内で添加し、分散液を調製する。この分散液の約１００ｍｌ程度をセルに注入して２５℃で測定する。粒度分布は溶媒の屈折率を１．４８として測定する。

[0044] リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子の形状としては特に制限はなく、略球状、扁平状、ブロック状、板状、鱗片状等のいずれであってもよい。耐酸化性と電極の低抵抗率化の観点から、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子の形状は、略球状、扁平状又は板状であることが好ましい。

[0045] また本発明の電極形成用組成物が金属粒子としてリン－錫－ニッケル含有銅合金粒子の他にリン含有銅合金粒子、錫含有粒子、ニッケル含有粒子、銀粒子等を含む場合、金属粒子の総含有率を１００．０質量％としたときのリン－錫－ニッケル含有銅合金粒子の含有率が、例えば、１０．０質量％～１

００．０質量％であってもよく、１０．０質量％～９８．０質量％であることが好ましく、１５．０質量％～９６．０質量％であることがより好ましく、２０．０質量％～９５．０質量％であることが更に好ましく、２５．０質量％～９２．０質量％であることが特に好ましい。

リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子の含有率を１０．０質量％以上とすることで、電極内の空隙部を効果的に低減させ、電極を緻密化させることができる傾向にある。またリン－錫－ニッケル含有銅合金粒子の含有率を９８．０質量％以下とすることで、他の金属粒子を含有したことによる電極の低抵抗率化、シリコン基板への電極の密着力の向上等の効果を発現させることができる傾向にある。

[0046] リン－錫－ニッケル含有銅合金は、通常用いられる方法で製造することができる。また、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子は、所望のリン含有率、錫含有率、及びニッケル含有率となるように調製したリン－錫－ニッケル含有銅合金を用いて、金属粉末を調製する通常の方法を用いて調製することができる。例えば、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子は、水アトマイズ法を用いて定法により製造することができる。尚、水アトマイズ法の詳細については金属便覧（丸善（株）出版事業部）等の記載を参照することができる。

具体的には、リン－錫－ニッケル含有銅合金を溶融し、これをノズル噴霧によって粉末化した後、得られた粉末を乾燥及び分級することで、所望のリン－錫－ニッケル含有銅合金粒子を製造することができる。また、分級条件を適宜選択することで所望の粒子径を有するリン－錫－ニッケル含有銅合金粒子を製造することができる。

[0047] －リン含有銅合金粒子－

本発明の電極形成用組成物は、金属粒子としてリン含有銅合金粒子の少なくとも１種を更に含んでもよい。リン含有銅合金粒子を含むことで、電極の抵抗率が低下し、半導体基板に対する電極の密着力が向上する傾向にある。これは例えば以下のようにして考えることができる。すなわち、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子の組成とリン含有銅合金粒子の組成との組み合わせ

によっては、リン含有銅合金粒子の方が、熱処理（焼成）時に低い温度で、且つ大きな発熱を伴って反応を開始することがある。これにより、熱処理（焼成）中の電極形成用組成物が比較的低温の状態から、発熱を伴うことで、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子の反応（Ｃｕ－Ｓｎ－Ｎｉ合金相の形成、及びＳｎ－Ｐ－Ｏガラス相の形成）を促進させることができる。

[0048] 更に、リン含有銅合金粒子自身も熱処理（焼成）工程においてリンによる還元で銅を生じることがあり、電極全体としての抵抗率を低くできると考えられる。またリン含有銅合金粒子が、熱処理（焼成）によってリン－錫－ニッケル含有銅合金粒子由来のＣｕ－Ｓｎ－Ｎｉ合金相及びＳｎ－Ｐ－Ｏガラス相からなるネットワークに参加することで、電極全体の抵抗率が低減するほか、電極の組織が緻密化し、結果として電極内の強度及び半導体基板との密着性が向上すると考えられる。

[0049] 本発明の電極形成用組成物にリン含有銅合金粒子を含有させる場合のリン含有銅合金粒子に含まれるリン含有率としては、耐酸化性と熱処理（焼成）中の発熱効果の観点から、例えば、０．１質量％～８．０質量％であることが好ましく、０．２質量％～８．０質量％であることがより好ましく、０．５質量％～７．７質量％であることが更に好ましい。

[0050] リン含有銅合金粒子は、銅とリンを含む合金であるが、不可避的に混入する他の原子を更に含んでいてもよい。不可避的に混入する他の原子としては、例えば、Ａｇ、Ｍｎ、Ｓｂ、Ｓｉ、Ｋ、Ｎａ、Ｌｉ、Ｂａ、Ｓｒ、Ｃａ、Ｍｇ、Ｂｅ、Ｚｎ、Ｐｂ、Ｃｄ、Ｔｌ、Ｖ、Ｓｎ、Ａｌ、Ｚｒ、Ｗ、Ｍｏ、Ｔｉ、Ｃｏ、Ｎｉ、及びＡｕを挙げることができる。

また前記リン含有銅合金粒子に含まれる不可避的に混入する他の原子の含有率は、例えば、リン含有銅合金粒子中に３質量％以下とすることができ、耐酸化性と電極の抵抗率の観点から、１質量％以下であることが好ましい。

[0051] また本発明においては、リン含有銅合金粒子は、１種単独でも又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。本発明において「リン含有銅合金粒子の２種以上を組み合わせて用いる」とは、成分比率が異なるものの後述の粒子径

、粒度分布等の粒子形状が同じである２種以上のリン含有銅合金粒子を組み合わせて用いる場合、成分比率は同じであるものの粒子形状の異なる２種以上のリン含有銅合金粒子を組み合わせて用いる場合、成分比率及び粒子形状がともに異なる２種以上のリン含有銅合金粒子を組み合わせて用いる場合等が挙げられる。

[0052] 本発明におけるリン含有銅合金粒子の粒子径としては特に制限はなく、Ｄ５０％が、例えば、０．４μｍ～１０μｍであることが好ましく、１μｍ～７μｍであることがより好ましい。リン含有銅合金粒子のＤ５０％を０．４μｍ以上とすることで、効果的に耐酸化性が向上する傾向にある。また、リン含有銅合金粒子のＤ５０％を１０μｍ以下とすることで、電極中におけるリン含有銅合金粒子と、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子並びに後述するように必要に応じて添加される錫含有粒子、ニッケル含有粒子及び銀粒子との接触面積が大きくなり、電極の抵抗率が効果的に低下する傾向にある。

尚、リン含有銅合金粒子の粒子径（Ｄ５０％）の測定方法は、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子の粒子径の測定方法と同様である。

また、リン含有銅合金粒子の形状としては特に制限はなく、略球状、扁平状、ブロック状、板状、鱗片状等のいずれであってもよい。耐酸化性と電極の低抵抗率化の観点から、リン含有銅合金粒子の形状は、略球状、扁平状又は板状であることが好ましい。

[0053] また本発明の電極形成用組成物が金属粒子としてリン含有銅合金粒子を含む場合、リン含有銅合金粒子の含有率としては、金属粒子の総含有率を１００．０質量％としたときのリン含有銅合金粒子の含有率が、例えば、０．１質量％～５０．０質量％であることが好ましく、０．５質量％～４５．０質量％であることがより好ましい。

[0054] 尚、上記リン含有銅合金粒子中のリン及び銅の含有率についても、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子と同様に、誘導結合プラズマ質量分析（ＩＣＰ－ＭＳ）法、又はエネルギー分散型Ｘ線分光（ＥＤＸ）法の定量分析によって測定することができる。

[0055] －錫含有粒子－

本発明の電極形成用組成物は、金属粒子として錫含有粒子の少なくとも１種を更に含んでもよい。錫含有粒子を含むことで、電極内の強度が向上し、半導体基板に対する電極の密着力が向上する傾向にある。これは例えば以下のようにして考えることができる。すなわち、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子と錫含有粒子の組み合わせによっては、Ｓｎ－Ｐ－Ｏガラス相の生成を促進させることができ、電極内の空隙部を低減させる（電極組織を緻密化させる）ことができる。その結果として、電極内の強度が向上し、半導体基板に対する電極の密着力が向上すると考えられる。

[0056] 錫含有粒子としては、錫を含む粒子であれば特に制限はない。中でも、錫粒子及び錫合金粒子からなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましく、錫粒子及び錫含有率が１．０質量％以上である錫合金粒子からなる群より選択される少なくとも１種であることがより好ましい。

錫粒子における錫の純度は特に制限されない。例えば、錫粒子の純度は、９５．０質量％以上とすることができ、９７．０質量％以上であることが好ましく、９９．０質量％以上であることがより好ましい。

[0057] また錫合金粒子は、錫を含む合金粒子であれば合金の種類は制限されない。中でも、錫合金粒子の融点、及び熱処理（焼成）時のリン－錫－ニッケル含有銅合金粒子との反応性の観点から、錫の含有率が、例えば、１．０質量％以上の錫合金粒子であることが好ましく、錫の含有率が３．０質量％以上の錫合金粒子であることがより好ましく、錫含有率が１０．０質量％以上の錫合金粒子であることが更に好ましい。

[0058] 錫合金粒子を構成する合金としては、Ｓｎ－Ａｇ合金、Ｓｎ－Ｃｕ合金、Ｓｎ－Ａｇ－Ｃｕ合金、Ｓｎ－Ａｇ－Ｓｂ合金、Ｓｎ－Ａｇ－Ｓｂ－Ｚｎ合金、Ｓｎ－Ａｇ－Ｃｕ－Ｚｎ合金、Ｓｎ－Ａｇ－Ｃｕ－Ｓｂ合金、Ｓｎ－Ａｇ－Ｂｉ合金、Ｓｎ－Ｂｉ合金、Ｓｎ－Ａｇ－Ｃｕ－Ｂｉ合金、Ｓｎ－Ａｇ－Ｉｎ－Ｂｉ合金、Ｓｎ－Ｓｂ合金、Ｓｎ－Ｂｉ－Ｃｕ合金、Ｓｎ－Ｂｉ－Ｃｕ－Ｚｎ合金、Ｓｎ－Ｂｉ－Ｚｎ合金、Ｓｎ－Ｂｉ－Ｓｂ－Ｚｎ合金、Ｓ

ｎ－Ｚｎ合金、Ｓｎ－Ｉｎ合金、Ｓｎ－Ｚｎ－Ｉｎ合金、Ｓｎ－Ｐｂ合金等が挙げられる。

[0059] 錫合金粒子を構成する合金のうち、特に、Ｓｎ－３．５Ａｇ、Ｓｎ－０．７Ｃｕ、Ｓｎ－３．２Ａｇ－０．５Ｃｕ、Ｓｎ－４Ａｇ－０．５Ｃｕ、Ｓｎ－２．５Ａｇ－０．８Ｃｕ－０．５Ｓｂ、Ｓｎ－２Ａｇ－７．５Ｂｉ、Ｓｎ－３Ｂｉ－８Ｚｎ、Ｓｎ－９Ｚｎ、Ｓｎ－５２Ｉｎ、Ｓｎ－４０Ｐｂ等の錫合金は、その融点がＳｎのもつ融点（２３２℃）と同じか、又はそれよりも低い融点を持つ。そのため、これら錫合金で構成される錫合金粒子は熱処理（焼成）の初期段階で溶融することで、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子の表面を覆い、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子と均一に反応することができるという点で、好適に用いることができる。尚、錫合金粒子における表記は、例えばＳｎ－ＡＸ－ＢＹ－ＣＺの場合は、錫合金粒子の中に、元素ＸがＡ質量％、元素ＹがＢ質量％、元素ＺがＣ質量％含まれていることを示す。

本発明において、これらの錫含有粒子は１種単独で使用してもよく、又は２種以上を組み合わせて使用することもできる。本発明において「錫含有粒子の２種以上を組み合わせて用いる」とは、成分比率が異なるものの後述の粒子径、粒度分布等の粒子形状が同じである２種以上の錫含有粒子を組み合わせて用いる場合、成分比率は同じであるものの粒子形状の異なる２種以上の錫含有粒子を組み合わせて用いる場合、成分比率及び粒子形状がともに異なる２種以上の錫含有粒子を組み合わせて用いる場合等が挙げられる。

[0060] 錫含有粒子は不可避的に混入する他の原子を更に含んでいてもよい。不可避に混入する他の原子としては、例えば、Ａｇ、Ｍｎ、Ｓｂ、Ｓｉ、Ｋ、Ｎａ、Ｌｉ、Ｂａ、Ｓｒ、Ｃａ、Ｍｇ、Ｂｅ、Ｚｎ、Ｐｂ、Ｃｄ、Ｔｌ、Ｖ、Ａｌ、Ｚｒ、Ｗ、Ｍｏ、Ｔｉ、Ｃｏ、Ｎｉ及びＡｕを挙げることができる。

また、錫含有粒子に含まれる不可避的に混入する他の原子の含有率は、例えば、錫含有粒子中に３．０質量％以下とすることができ、融点及びリン－錫－ニッケル含有銅合金粒子との反応性の観点から、１．０質量％以下であ

ることが好ましい。

[0061] 錫含有粒子の粒子径（Ｄ５０％）としては特に制限はない。錫含有粒子のＤ５０％は、例えば、０．５μｍ～２０μｍであることが好ましく、１μｍ～１５μｍであることがより好ましく、５μｍ～１５μｍであることが更に好ましい。錫含有粒子のＤ５０％を０．５μｍ以上とすることで錫含有粒子自身の耐酸化性が向上する傾向にある。また、錫含有粒子のＤ５０％を２０μｍ以下とすることで電極中における錫含有粒子と、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子並びに必要に応じて含有されるリン含有銅合金粒子、銀粒子及びニッケル含有粒子との接触面積が大きくなり、熱処理（焼成）中の反応が効果的に進む傾向にある。

尚、錫含有粒子の粒子径（Ｄ５０％）の測定方法は、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子の粒子径の測定方法と同様である。

また、錫含有粒子の形状としては特に制限はなく、略球状、扁平状、ブロック状、板状、鱗片状等のいずれであってもよい。耐酸化性と電極の低抵抗率化の観点から、錫含有粒子の形状は、略球状、扁平状又は板状であることが好ましい。

[0062] また本発明の電極形成用組成物が金属粒子として錫含有粒子を含む場合、錫含有粒子の含有率としては、金属粒子の総含有率を１００．０質量％としたときの錫含有粒子の含有率が、例えば、０．１質量％～５０．０質量％であることが好ましく、０．５質量％～４５．０質量％であることがより好ましい。

[0063] －ニッケル含有粒子－

本発明の電極形成用組成物は、金属粒子としてニッケル含有粒子の少なくとも１種を更に含んでもよい。ニッケル含有粒子を含むことで、熱処理（焼成）工程において、高温での耐酸化性を発現させる傾向にある。

[0064] ニッケル含有粒子としては、ニッケルを含む粒子であれば特に制限はない。中でも、ニッケル粒子及びニッケル合金粒子からなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましく、ニッケル粒子及びニッケル含有率が、

例えば、１．０質量％以上であるニッケル合金粒子からなる群より選択される少なくとも１種であることがより好ましい。

ニッケル粒子におけるニッケルの純度は特に制限されない。例えば、ニッケル粒子の純度は、９５．０質量％以上とすることができ、９７．０質量％以上であることが好ましく、９９．０質量％以上であることがより好ましい。

[0065] またニッケル合金粒子は、ニッケルを含む合金粒子であれば合金の種類は制限されない。中でも、ニッケル合金粒子の融点、及びリン－錫－ニッケル含有銅合金粒子との熱処理（焼成）時の反応性の観点から、ニッケルの含有率が、例えば、１．０質量％以上のニッケル合金粒子であることが好ましく、ニッケル含有率が３．０質量％以上のニッケル合金粒子であることがより好ましく、ニッケルの含有率が５．０質量％以上のニッケル合金粒子であることが更に好ましく、ニッケルの含有率が１０．０質量％以上のニッケル合金粒子であることが特に好ましい。

[0066] ニッケル合金粒子を構成する合金としては、Ｎｉ－Ｆｅ合金、Ｎｉ－Ｃｕ合金、Ｎｉ－Ｃｕ－Ｚｎ合金、Ｎｉ－Ｃｒ合金、Ｎｉ－Ｃｒ－Ａｇ合金等が挙げられる。

特に、Ｎｉ－５８Ｆｅ、Ｎｉ－７５Ｃｕ、Ｎｉ－６Ｃｕ－２０Ｚｎ等で構成されるニッケル合金粒子は、熱処理（焼成）時にリン－錫－ニッケル含有銅合金粒子と均一的に反応することができるという点で、好適に用いることができる。尚、ニッケル合金粒子における表記は、例えば、Ｎｉ－ＡＸ－ＢＹ－ＣＺの場合は、ニッケル合金粒子の中に、元素ＸがＡ質量％、元素ＹがＢ質量％、元素ＺがＣ質量％含まれていることを示す。

本発明において、これらのニッケル含有粒子は１種単独で使用してもよく、又は２種以上を組み合わせて使用することもできる。本発明において「ニッケル含有粒子の２種以上を組み合わせて用いる」とは、成分比率が異なるものの後述の粒子径、粒度分布等の粒子形状が同じである２種以上のニッケル含有粒子を組み合わせて用いる場合、成分比率は同じであるものの粒子形

状の異なる２種以上のニッケル含有粒子を組み合わせて用いる場合、成分比率及び粒子形状がともに異なる２種以上のニッケル含有粒子を組み合わせて用いる場合等が挙げられる。

[0067] ニッケル含有粒子は、不可避的に混入する他の原子を更に含んでいてもよい。不可避的に混入する他の原子としては、例えば、Ａｇ、Ｍｎ、Ｓｂ、Ｓｉ、Ｋ、Ｎａ、Ｌｉ、Ｂａ、Ｓｒ、Ｃａ、Ｍｇ、Ｂｅ、Ｚｎ、Ｐｂ、Ｃｄ、Ｔｌ、Ｖ、Ａｌ、Ｚｒ、Ｗ、Ｍｏ、Ｔｉ、Ｃｏ、Ｓｎ及びＡｕを挙げることができる。

また、ニッケル含有粒子に含まれる不可避的に混入する他の原子の含有率は、例えば、ニッケル含有粒子中に３．０質量％以下とすることができ、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子との反応性の観点から、１．０質量％以下であることが好ましい。

[0068] ニッケル含有粒子の粒子径としては特に制限はない。Ｄ５０％として、例えば、０．５μｍ～２０μｍであることが好ましく、１μｍ～１５μｍであることがより好ましく、５μｍ～１５μｍであることが更に好ましい。ニッケル含有粒子のＤ５０％を０．５μｍ以上とすることで、ニッケル含有粒子自身の耐酸化性が向上する傾向にある。また、ニッケル含有粒子のＤ５０％を２０μｍ以下とすることで電極中におけるリン－錫－ニッケル含有銅合金粒子との接触面積が大きくなり、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子との熱処理（焼成）時の反応が効果的に進む傾向にある。

尚、ニッケル含有粒子の粒子径（Ｄ５０％）の測定方法は、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子の粒子径の測定方法と同様である。

また、ニッケル含有粒子の形状としては特に制限はなく、略球状、扁平状、ブロック状、板状、鱗片状等のいずれであってもよい。耐酸化性と電極の低抵抗率化の観点から、ニッケル含有粒子の形状は、略球状、扁平状又は板状であることが好ましい。

[0069] また本発明の電極形成用組成物が金属粒子としてニッケル含有粒子を含む場合、ニッケル含有粒子の含有率としては、金属粒子の総含有率を１００．

０質量％としたときのニッケル含有粒子の含有率が、例えば、０．１質量％～５０．０質量％であることが好ましく、０．５質量％～４５．０質量％であることがより好ましい。

[0070] －銀粒子－

本発明の電極形成用組成物は、金属粒子として銀粒子の少なくとも１種を更に含んでもよい。銀粒子を含むことで、耐酸化性が向上し、電極としての抵抗率が低下する傾向にある。また、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子の反応によって生成したＳｎ－Ｐ－Ｏガラス相の中にＡｇ粒子が析出することで、電極中のＣｕ－Ｓｎ－Ｎｉ合金相と半導体基板のオーミックコンタクト性が向上する傾向にある。更に太陽電池モジュールとした場合のはんだ接続性が向上する傾向にある。

[0071] 銀粒子を構成する銀は、不可避的に混入する他の原子を含んでいてもよい。不可避的に混入する他の原子としては、例えば、Ｍｎ、Ｓｂ、Ｓｉ、Ｋ、Ｎａ、Ｌｉ、Ｂａ、Ｓｒ、Ｃａ、Ｍｇ、Ｂｅ、Ｚｎ、Ｐｂ、Ｃｄ、Ｔｌ、Ｖ、Ｓｎ、Ａｌ、Ｚｒ、Ｗ、Ｍｏ、Ｔｉ、Ｃｏ、Ｎｉ及びＡｕを挙げることができる。

また、銀粒子に含まれる不可避的に混入する他の原子の含有率は、例えば、銀粒子中に３質量％以下とすることができ、融点及び電極の低抵抗率化の観点から、１質量％以下であることが好ましい。

[0072] 銀粒子の粒子径としては特に制限はない。Ｄ５０％として、例えば、０．４μｍ～１０μｍであることが好ましく、１μｍ～７μｍであることがより好ましい。銀粒子のＤ５０％を０．４μｍ以上とすることで、効果的に耐酸化性が向上する傾向にある。また、銀粒子のＤ５０％を１０μｍ以下とすることで、電極中における銀粒子と、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子並びに必要に応じて含有されるリン含有銅合金粒子、錫含有粒子及びニッケル含有粒子との接触面積が大きくなり、電極の抵抗率が効果的に低下する傾向にある。

尚、銀粒子の粒子径（Ｄ５０％）の測定方法は、リン－錫－ニッケル含有

銅合金粒子の粒子径の測定方法と同様である。

また、銀粒子の形状としては特に制限はなく、略球状、扁平状、ブロック状、板状、鱗片状等のいずれであってもよい。耐酸化性と電極の低抵抗率化の観点から、銀粒子の形状は、略球状、扁平状又は板状であることが好ましい。

[0073] また本発明の電極形成用組成物が金属粒子として銀粒子を含む場合、銀粒子の含有率としては、金属粒子の総含有率を１００．０質量％としたときの銀粒子の含有率が、例えば、０．１質量％～１０．０質量％であることが好ましく、０．５質量％～８．０質量％であることがより好ましい。

[0074] （ガラス粒子）

電極形成用組成物は、ガラス粒子の少なくとも１種を含む。電極形成用組成物がガラス粒子を含むことにより、熱処理（焼成）において、形成した電極と半導体基板との密着性が向上する。また、特に太陽電池の受光面側の電極形成において、熱処理（焼成）時にいわゆるファイアースルーによって反射防止層を構成する窒化ケイ素が取り除かれ、電極と半導体基板とのオーミックコンタクトが形成される。

[0075] ガラス粒子は、形成される電極の低抵抗率化及び電極と半導体基板との密着性の観点から、例えば、軟化点が６５０℃以下であり、結晶化開始温度が６５０℃を超えることが好ましい。尚、軟化点及び結晶化開始温度は、示差熱－熱重量分析装置（ＴＧ－ＤＴＡ）を用いて通常の方法によって測定される。

[0076] 電極形成用組成物を太陽電池の受光面側の電極の形成に用いる場合、ガラス粒子は、電極形成温度で軟化又は溶融し、窒化ケイ素で構成される反射防止層に接触して窒化ケイ素を酸化して二酸化ケイ素を生成し、この二酸化ケイ素を取り込むことで、反射防止層を除去可能なものであれば、当該技術分野において通常用いられるガラス粒子を特に制限なく用いることができる。

[0077] 一般に電極形成用組成物に含まれるガラス粒子は、二酸化ケイ素を効率よく取り込み可能になるという観点から、鉛を含むことが好ましい。このよう

な鉛を含むガラスとしては、特許第３０５００６４号公報等に記載のものを挙げることができ、本発明においてもこれらを好適に使用することができる。また、環境に対する影響を考慮すると、鉛を実質的に含まない鉛フリーガラスを用いることが好ましい。鉛フリーガラスとしては、特開２００６－３１３７４４号公報の段落番号００２４～００２５に記載の鉛フリーガラス、特開２００９－１８８２８１号公報に記載の鉛フリーガラス等を挙げることができ、これらの鉛フリーガラスから適宜選択して本発明に適用することもまた好ましい。

[0078] 電極形成用組成物を太陽電池の受光面側の電極以外の電極、例えば、裏面出力取出電極、バックコンタクト型太陽電池素子におけるスルーホール電極及び裏面電極の形成に用いる場合には、ガラス粒子は、例えば、軟化点が６５０℃以下であり、結晶化開始温度が６５０℃を超えることが好ましい。このようなガラス粒子であれば、鉛のようなファイアースルーに必要な成分を含まないガラス粒子を用いることができる。ガラス粒子の軟化点は、５８３℃以下がより好ましい。

[0079] ガラス粒子を構成するガラス成分としては、例えば、酸化ケイ素（ＳｉＯ又はSiO_2）、酸化リン（P_2O_5）、酸化アルミニウム（Al_2O_3）、酸化ホウ素（B_2O_3）、酸化バナジウム（V_2O_5）、酸化カリウム（K_2O）、酸化ビスマス（Bi_2O_3）、酸化ナトリウム（Na_2O）、酸化リチウム（Li_2O）、酸化バリウム（ＢａＯ）、酸化ストロンチウム（ＳｒＯ）、酸化カルシウム（ＣａＯ）、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）、酸化ベリリウム（ＢｅＯ）、酸化亜鉛（ＺｎＯ）、酸化鉛（ＰｂＯ）、酸化カドミウム（ＣｄＯ）、酸化スズ（ＳｎＯ）、酸化ジルコニウム（ZrO_2）、酸化タングステン（WO_3）、酸化モリブデン（MoO_3）、酸化ランタン（La_2O_3）、酸化ニオブ（Nb_2O_5）、酸化タンタル（Ta_2O_5）、酸化イットリウム（Y_2O_3）、酸化チタン（TiO_2）、酸化ゲルマニウム（GeO_2）、酸化テルル（TeO_2）、酸化ルテチウム（Lu_2O_3）、酸化アンチモン（Sb_2O_3）、酸化銅（ＣｕＯ）、酸化鉄（ＦｅＯ、Fe_2O_3又はFe_3O_4）、酸化銀（ＡｇＯ

又はAg_2O）及び酸化マンガン（MnO）が挙げられる。

[0080] 中でも、SiO_2、P_2O_5、Al_2O_3、B_2O_3、V_2O_5、Bi_2O_3、ZnO及びPbOからなる群より選択される少なくとも１種を含むガラス粒子を用いることが好ましく、SiO_2、PbO、B_2O_3、Bi_2O_3、及びAl_2O_3からなる群より選択される少なくとも１種を含むガラス粒子を用いることがより好ましい。このようなガラス粒子の場合には、軟化点が効果的に低下する傾向にある。更にこのようなガラス粒子は、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子との濡れ性が向上するため、熱処理（焼成）工程での前記粒子間の焼結が進み、抵抗率の低い電極を形成することができる傾向にある。

[0081] 他方、電極の接触抵抗率を低下させる観点からは、五酸化二リンを含むガラス粒子（リン酸ガラス、P_2O_5ガラス粒子）であることが好ましく、五酸化二リンに加えて五酸化二バナジウムを更に含むガラス粒子（P_2O_5－V_2O_5ガラス粒子）であることがより好ましい。五酸化二バナジウムを更に含むことで、耐酸化性が向上し、電極の抵抗率が低下する傾向にある。これは、例えば、五酸化二バナジウムを更に含むことでガラスの軟化点が低下することに起因すると考えることができる。五酸化二リン－五酸化二バナジウムガラス粒子（P_2O_5－V_2O_5ガラス粒子）を用いる場合、五酸化二バナジウムの含有率としては、例えば、ガラスの全質量中に１質量％以上であることが好ましく、１質量％～７０質量％であることがより好ましい。

[0082] ガラス粒子の粒子径としては特に制限はない。ガラス粒子のＤ５０％が、例えば、０．５μｍ～１０μｍであることが好ましく、０．８μｍ～８μｍであることがより好ましい。ガラス粒子のＤ５０％を０．５μｍ以上とすることで、電極形成用組成物の調製における作業性が向上する傾向にある。ガラス粒子のＤ５０％を１０μｍ以下とすることで、電極形成用組成物中にガラス粒子が均一に分散し、熱処理（焼成）工程で効率よくファイアースルーを生じることができ、更に、形成される電極の半導体基板との密着性も向上する傾向にある。

尚、ガラス粒子のＤ５０％の測定方法は、リン－錫－ニッケル含有銅合金

粒子の粒子径の測定方法と同様である。

[0083] ガラス粒子の形状としては特に制限はなく、略球状、扁平状、ブロック状、板状、鱗片状等のいずれであってもよい。耐酸化性と電極の低抵抗率化の観点から、ガラス粒子の形状は、略球状、扁平状又は板状であることが好ましい。

[0084] ガラス粒子の含有率としては電極形成用組成物の全質量中に、例えば、０．１質量％～１５．０質量％であることが好ましく、０．５質量％～１２．０質量％であることがより好ましく、１．０質量％～１０．０質量％であることが更に好ましい。かかる範囲の含有率でガラス粒子を含むことで、効果的に耐酸化性、電極の低抵抗率化、及び低接触抵抗率化が達成される。更に、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子間の接触、及び反応を促進させることができる傾向にある。

[0085] 電極形成用組成物中において、金属粒子の質量に対するガラス粒子の質量比（ガラス粒子／金属粒子）が、例えば、０．０１～０．２０であることが好ましく、０．０３～０．１５であることがより好ましい。かかる範囲の含有率でガラス粒子を含むことで、効果的に耐酸化性、電極の低抵抗率化、及び低接触抵抗率化が達成される傾向にある。更に、金属粒子間の接触、及び反応を促進させることができる傾向にある。

[0086] 更に、金属粒子の粒子径（Ｄ５０％）に対するガラス粒子の粒子径（Ｄ５０％）の比（ガラス粒子／金属粒子）が、例えば、０．０５～１００であることが好ましく、０．１～２０であることがより好ましい。かかる粒子径の比とすることで、効果的に耐酸化性、電極の低抵抗率化、及び低接触抵抗率化が達成される傾向にある。更に、金属粒子間の接触、及び反応を促進させることができる傾向にある。

本発明において、全金属粒子の粒子径（Ｄ５０％）は、粒度分布において小径側からの体積累積５０％に対応する粒子径をいう。

[0087]（溶剤及び樹脂）

本発明の電極形成用組成物は、樹脂の少なくとも一種を含んでいてもよい

。また、本発明の電極形成用組成物は、溶剤の少なくとも一種を含んでいてもよい。これにより電極形成用組成物の液物性（粘度、表面張力等）を、半導体基板等に付与する際の付与方法に適した範囲内に調製することができる。

[0088] 溶剤としては特に制限はない。溶剤としては、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン等の炭化水素溶剤、ジクロロエチレン、ジクロロエタン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素溶剤、テトラヒドロフラン、フラン、テトラヒドロピラン、ピラン、ジオキサン、１，３－ジオキソラン、トリオキサン等の環状エーテル溶剤、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド等のアミド溶剤、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等のスルホキシド溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン溶剤、エタノール、２－プロパノール、１－ブタノール、ジアセトンアルコール等のアルコール溶剤、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオールモノアセテート、２，２，４－トリメチル－１，３ペンタンジオールモノプロピオネート、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオールモノブチレート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等の多価アルコールのエステル溶剤、ブチルセルソルブ、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等の多価アルコールのエーテル溶剤、テルピネン、テルピネオール、ミルセン、アロオシメン、リモネン、ジペンテン、ピネン、カルボン、オシメン、フェランドレン等のテルペン溶剤などが挙げられる。溶剤は、１種単独で用いても、又は２種以上を組み合わせてもよい。

[0089] 溶剤としては、電極形成用組成物を半導体基板に付与する際の付与性(塗布性及び印刷性)の観点から、多価アルコールのエステル溶剤、テルペン溶剤及び多価アルコールのエーテル溶剤からなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましく、多価アルコールのエステル溶剤及びテルペン溶剤からなる群より選択される少なくとも１種であることがより好ましい。

[0090] 樹脂としては、熱処理(焼成)によって熱分解され得る樹脂であれば、当該技術分野において通常用いられる樹脂を特に制限なく用いることができ、天然高分子化合物であっても、合成高分子化合物であってもよい。具体的には、樹脂としては、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ニトロセルロース等のセルロース樹脂、ポリビニルアルコール化合物、ポリビニルピロリドン化合物、ポリアクリル酸エチル等のアクリル樹脂、酢酸ビニル－アクリル酸エステル共重合体、ポリビニルブチラール等のブチラール樹脂、フェノール変性アルキド樹脂、ひまし油脂肪酸変性アルキド樹脂等のアルキド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ロジンエステル樹脂などを挙げることができる。樹脂は、１種単独で用いても、又は２種以上を組み合わせてもよい。

[0091] 樹脂は、熱処理（焼成）における消失性の観点から、セルロース樹脂、及びアクリル樹脂からなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。

[0092] 樹脂の重量平均分子量は特に制限されない。中でも樹脂の重量平均分子量は、例えば、５０００～５０００００が好ましく、１００００～３００００であることがより好ましい。樹脂の重量平均分子量が５０００以上であると、電極形成用組成物の粘度の増加が抑制できる傾向にある。これは例えば、樹脂を金属粒子に吸着させたときの立体的な反発作用が充分となり、これら樹脂同士の凝集が抑制されるためと考えることができる。一方、樹脂の重量平均分子量が５００００以下であると、樹脂同士が溶剤中で凝集することが抑制され、電極形成用組成物の粘度の増加が抑制できる傾向にある。また樹脂の重量平均分子量が５００００以下であると、樹脂の燃焼温度が高くなることが抑制され、電極形成用組成物を熱処理（焼成）する際に樹脂が燃焼されずに異物として残存することが抑制され、低抵抗率な電極を形成することができる傾向にある。

[0093] 重量平均分子量はＧＰＣ（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を用いて測定される分子量分布から標準ポリスチレンの検量線を使用して換算

して求められる。検量線は、標準ポリスチレンの５サンプルセット（ＰＳｔＱｕｉｃｋ　ＭＰ－Ｈ、ＰＳｔＱｕｉｃｋ　Ｂ、東ソー（株））を用いて３次元で近似する。ＧＰＣの測定条件は、以下の通りである。

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

・カラム：Ｇｅｌｐａｃｋ　ＧＬ－Ｒ４４０　＋　Ｇｅｌｐａｃｋ　ＧＬ－Ｒ４５０　＋　Ｇｅｌｐａｃｋ　ＧＬ－Ｒ４００Ｍ（計３本）（日立化成（株））

・カラムサイズ：１０．７ｍｍ×３００ｍｍ（内径）

・溶離液：テトラヒドロフラン

・試料濃度：１０ｍｇ／２ｍＬ

・注入量：２００μＬ

・流量：２．０５ｍＬ／分

・測定温度：２５℃

[0094] 本発明の電極形成用組成物が溶剤及び樹脂を含む場合、溶剤及び樹脂の含有率は、電極形成用組成物が所望の液物性となるように、使用する溶剤及び樹脂の種類に応じて適宜選択することができる。例えば、溶剤及び樹脂の総含有率が、電極形成用組成物の全質量中、例えば、３．０質量％～５０．０質量％であることが好ましく、５．０質量％～４５．０質量％であることがより好ましく、７．０質量％～４０．０質量％であることが更に好ましい。

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

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

[0095] 本発明の電極形成用組成物は、耐酸化性、電極の低抵抗率化及び半導体基

板への密着性の観点から、金属粒子の総含有率が、例えば、６５．０質量％～９４．０質量％であり、ガラス粒子の含有率が、例えば、０．１質量％～１５．０質量％であることが好ましく、金属粒子の総含有率が６８．０質量％～９２．０質量％であり、ガラス粒子の含有率が０．５質量％～１２．０質量％であることがより好ましく、金属粒子の総含有率が７０．０質量％～９０．０質量％であり、ガラス粒子の含有率が１．０質量％～１０．０質量％であることが更に好ましい。

本発明の電極形成用組成物が溶剤及び樹脂を含む場合、本発明の電極形成用組成物は、耐酸化性、電極の低抵抗率化及び半導体基板への密着性の観点から、金属粒子の総含有率が、例えば、６５．０質量％～９４．０質量％であり、ガラス粒子の含有率が、例えば、０．１質量％～１５．０質量％であり、溶剤及び樹脂の総含有率が、例えば、３．０質量％～５０．０質量％であることが好ましく、金属粒子の総含有率が６８．０質量％～９２．０質量％であり、ガラス粒子の含有率が０．５質量％～１２．０質量％であり、溶剤及び樹脂の総含有率が５．０質量％～４５．０質量％であることがより好ましく、金属粒子の総含有率が７０．０質量％～９０．０質量％であり、ガラス粒子の含有率が１．０質量％～１０．０質量％であり、溶剤及び樹脂の総含有率が７．０質量％～４０．０質量％であることが更に好ましい。

[0096] （フラックス）

電極形成用組成物は、フラックスの少なくとも１種を更に含有してもよい。フラックスを含むことで、金属粒子の表面に酸化膜が形成された場合に該酸化膜を除去し、熱処理（焼成）中のリン－錫－ニッケル含有銅合金粒子の反応を促進させることができる傾向にある。またフラックスを含むことで、電極と半導体基板との密着性が向上する傾向にある。

[0097] フラックスとしては、金属粒子の表面に形成される酸化膜を除去可能であれば特に制限はない。具体的には、例えば、脂肪酸、ホウ酸化合物、フッ化化合物、及びホウフッ化化合物を好ましいフラックスとして挙げることができる。フラックスは、１種単独で用いてもよく、又は２種以上を組み合わせ

て用いてもよい。

[0098] フラックスとして具体的には、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ソルビン酸、ステアロール酸、プロピオン酸、酸化ホウ素、ホウ酸カリウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸リチウム、ホウフッ化カリウム、ホウフッ化ナトリウム、ホウフッ化リチウム、酸性フッ化カリウム、酸性フッ化ナトリウム、酸性フッ化リチウム、フッ化カリウム、フッ化ナトリウム、フッ化リチウム等が挙げられる。

[0099] 中でも、熱処理（焼成）時の耐熱性（フラックスが熱処理（焼成）の低温時に揮発しない特性）及び金属粒子の耐酸化性の補完の観点から、ホウ酸カリウム及びホウフッ化カリウムがより好ましいフラックスとして挙げられる。

[0100] 電極形成用組成物がフラックスを含有する場合、フラックスの含有率としては、金属粒子の耐酸化性を効果的に発現させる観点及び熱処理（焼成）完了時にフラックスが除去されることで形成される空隙率の低減の観点から、電極形成用組成物の全質量中、例えば、０．１質量％～５．０質量％であることが好ましく、０．３質量％～４．０質量％であることがより好ましく、０．５質量％～３．５質量％であることが更に好ましく、０．７質量％～３．０質量％であることが特に好ましく、１．０質量％～２．５質量％であることが極めて好ましい。

[0101] （その他の成分）

電極形成用組成物は、上述した成分に加え、必要に応じて、当該技術分野で通常用いられるその他の成分を更に含有することができる。その他の成分としては、可塑剤、分散剤、界面活性剤、無機結合剤、金属酸化物、セラミック、有機金属化合物等を挙げることができる。

[0102] ＜電極形成用組成物の製造方法＞

電極形成用組成物の製造方法としては特に制限はない。金属粒子、ガラス粒子及び必要に応じて用いられる溶剤、樹脂等のその他の成分を、通常用いられる分散方法及び混合方法を用いて、分散及び混合することで製造するこ

とができる。

分散方法及び混合方法は特に制限されず、通常用いられる分散方法及び混合方法から適宜選択して適用することができる。

[0103] ＜電極形成用組成物を用いた電極及びその製造方法＞

本発明の電極は、本発明の電極形成用組成物の熱処理物である。本発明の電極は、本発明の電極形成用組成物を用いて製造される。電極形成用組成物を用いて電極を製造する方法としては、電極形成用組成物を、電極を形成する領域に付与し、必要に応じて乾燥した後に、熱処理（焼成）することで所望の領域に電極を形成する方法が挙げられる。本発明の電極形成用組成物を用いることで、酸素の存在下（例えば、大気中）で熱処理（焼成）を行っても、抵抗率の低い電極を形成することができる。

[0104] 具体的には、例えば、本発明の電極形成用組成物を用いて電極を形成する場合、電極形成用組成物は半導体基板上に所望の形状となるように付与され、必要に応じて乾燥した後に、熱処理（焼成）されることで、抵抗率の低い電極を所望の形状に形成することができる。また、本発明の電極形成用組成物を用いることで、酸素の存在下（例えば、大気中）で熱処理（焼成）を行っても、抵抗率の低い電極を形成することができる。更に、本発明の電極形成用組成物を用いて半導体基板上に形成された電極は、半導体基板との密着性に優れ、良好なオーミックコンタクトを達成することができる。

[0105] 電極形成用組成物を付与する方法としては、スクリーン印刷法、インクジェット法、ディスペンサー法等を挙げることができ、生産性の観点から、スクリーン印刷法が好ましい。

[0106] 電極形成用組成物をスクリーン印刷法によって半導体基板等に付与する場合、電極形成用組成物は、ペースト状であることが好ましい。ペースト状の電極形成用組成物は、例えば、２０Ｐａ・ｓ～１０００Ｐａ・ｓの範囲の粘度を有することが好ましい。尚、電極形成用組成物の粘度は、ブルックフィールドＨＢＴ粘度計を用いて２５℃で測定される。

[0107] 電極形成用組成物の半導体基板への付与量は、形成する電極の大きさ等に

応じて適宜選択することができる。例えば、電極形成用組成物の付与量としては、例えば、２ｇ／ｍ^2～１０ｇ／ｍ^{2}とすることができ、４ｇ／ｍ^2～８ｇ／ｍ^{2}であることが好ましい。

[0108] また、電極形成用組成物を用いて電極を形成する際の熱処理（焼成）条件としては、当該技術分野で通常用いられる熱処理条件を適用することができる。

一般に、熱処理（焼成）温度としては８００℃～９００℃であるが、本発明の電極形成用組成物を用いる場合には、低温での熱処理条件から一般的な熱処理条件までの広範な範囲で用いることができる。例えば、４５０℃～９００℃の広範な熱処理温度で良好な特性を有する電極を形成することができる。

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

[0109] 熱処理装置としては、上記温度に加熱できるものであれば適宜採用することができ、赤外線加熱炉、トンネル炉等を挙げることができる。赤外線加熱炉は、電気エネルギーを電磁波の形で加熱材料に投入し熱エネルギーに変換されるため高効率であり、また、短時間での急速加熱が可能である。更に、燃焼による生成物が少なく、また非接触加熱であるため、生成する電極の汚染を抑えることが可能である。トンネル炉は、試料を自動で連続的に入り口から出口へ搬送し、熱処理（焼成）するため、炉体の区分けと搬送スピードの制御によって、均一に熱処理（焼成）することが可能である。太陽電池素子の発電性能の観点からは、トンネル炉により熱処理することが好適である。

[0110] ＜太陽電池素子及びその製造方法＞

本発明の太陽電池素子は、半導体基板と、前記半導体基板上に設けられる本発明の電極形成用組成物の熱処理物（焼成物）である電極と、を少なくとも有する。これにより、良好な特性を有する太陽電池素子が得られ、該太陽電池素子の生産性に優れる。

なお、本明細書において太陽電池素子とは、ｐｎ接合が形成された半導体基板と、半導体基板上に形成された電極と、を有するものを意味する。

また、本発明の太陽電池素子の製造方法は、半導体基板上に本発明の電極形成用組成物を付与する工程と、前記電極形成用組成物を熱処理する工程と、を有する。

[0111] 以下、本発明の太陽電池素子の具体例を、図面を参照しながら説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。代表的な太陽電池素子の一例として、図１、図２及び図３に、それぞれ、概略断面図、受光面の概略平面図及び裏面の概略平面図を示す。

[0112] 図１に概略断面図を示すように、半導体基板１の一方の面の表面付近にはn^+型拡散層２が形成され、n^+型拡散層２上に出力取出電極４及び反射防止層３が形成されている。また他方の面の表面付近にはp^+型拡散層７が形成され、p^+型拡散層７上に裏面出力取出電極６及び裏面集電用電極５が形成されている。通常、太陽電池素子の半導体基板１には、単結晶又は多結晶シリコン基板が使用される。この半導体基板１には、ホウ素等が含有され、ｐ型半導体を構成している。受光面側は太陽光の反射を抑制するために、ＮａＯＨとＩＰＡ（イソプロピルアルコール）とを含有するエッチング溶液を用いて、凹凸（テクスチャともいう、図示せず）が形成されている。その受光面側にはリン等がドーピングされ、n^+型拡散層２がサブミクロンオーダーの厚さで形成され、ｐ型バルク部分との境界にｐｎ接合部が形成されている。更に受光面側には、n^+型拡散層２上に窒化ケイ素等の反射防止層３が、ＰＥＣＶＤ（プラズマ励起化学気相成長）等によって厚さ９０ｎｍ前後で設けられている。

[0113] 次に、図２に概略を示す受光面側に設けられた受光面電極４、並びに図３に概略を示す裏面に形成される裏面集電用電極５及び裏面出力取出電極６の形成方法について説明する。

受光面電極４及び裏面出力取出電極６は、本発明の電極形成用組成物から形成される。また裏面集電用電極５は、ガラス粒子を含むアルミニウム電極

形成用組成物から形成されている。受光面電極４、裏面集電用電極５及び裏面出力取出電極６を形成する第一の方法として、本発明の電極形成用組成物及びアルミニウム電極形成用組成物をスクリーン印刷等にて所望のパターンで付与した後、大気中４５０℃～９００℃程度で一括して熱処理（焼成）する方法が挙げられる。本発明の電極形成用組成物を用いることで、比較的低温で熱処理（焼成）しても、抵抗率及び接触抵抗率に優れる受光面電極４及び裏面出力取出電極６を形成することができる。

[0114] 熱処理（焼成）の際に、受光面側では、受光面電極４を形成する本発明の電極形成用組成物に含まれるガラス粒子と、反射防止層３とが反応（ファイアースルー）して、受光面電極４とｎ$^+$型拡散層２とが電気的に接続（オーミックコンタクト）される。

[0115] 本発明においては、本発明の電極形成用組成物を用いて受光面電極４が形成されることで、導電性金属として銅を含みながら、銅の酸化が抑制され、低抵抗率の受光面電極４が、良好な生産性で形成される。

[0116] 更に本発明においては、形成される電極は、Ｃｕ－Ｓｎ－Ｎｉ合金相（銅と錫とニッケルとを含有する合金相）とＳｎ－Ｐ－Ｏガラス相（錫とリンと酸素とを含有するガラス相）とを含んで構成されることが好ましく、Ｓｎ－Ｐ－Ｏガラス相（不図示）が受光面電極４又は裏面出力取出電極６と半導体基板１との間に配置されることがより好ましい。これにより銅と半導体基板との反応が抑制され、低抵抗率で密着性に優れる電極を形成することができる。

[0117] また、裏面側では、熱処理（焼成）の際に、裏面集電用電極５を形成するアルミニウム電極形成用組成物中のアルミニウムが半導体基板１の裏面に拡散して、ｐ$^+$型拡散層７を形成することによって、半導体基板１と裏面集電用電極５との間にオーミックコンタクトを得ることができる。

[0118] 受光面電極４、裏面集電用電極５及び裏面出力取出電極６を形成する第二の方法として、裏面集電用電極５を形成するアルミニウム電極形成用組成物を先に印刷し、乾燥後に大気中７５０℃～９００℃程度で熱処理（焼成）し

て裏面集電用電極５を形成した後に、本発明の電極形成用組成物を受光面側及び裏面側に印刷し、乾燥後に大気中４５０℃～６５０℃程度で熱処理（焼成）して、受光面電極４及び裏面出力取出電極６を形成する方法が挙げられる。

[0119] この方法は、例えば以下の場合に有効である。すなわち、裏面集電用電極５を形成するアルミニウム電極形成用組成物を熱処理（焼成）する際に、６５０℃以下の熱処理（焼成）温度では、アルミニウム電極形成用組成物の組成によっては、アルミニウム粒子の焼結及び半導体基板１へのアルミニウム拡散量が不足して、p^+型拡散層７を充分に形成できない場合がある。この状態では裏面における半導体基板１と裏面集電用電極５、裏面出力取出電極６との間にオーミックコンタクトが十分に形成できなくなり、太陽電池素子としての発電性能が低下する場合がある。そこで、アルミニウム電極形成用組成物に最適な焼成温度（例えば、７５０℃～９００℃）で裏面集電用電極５を形成した後、本発明の電極形成用組成物を印刷し、乾燥後に比較的低温（４５０℃～６５０℃）で熱処理（焼成）して、受光面電極４と裏面出力取出電極６を形成することが好ましい。

[0120] また本発明の別の態様であるいわゆるバックコンタクト型太陽電池素子に共通する裏面側電極構造の概略平面図を図４に、それぞれ別の態様のバックコンタクト型太陽電池素子である太陽電池素子の概略構造を示す斜視図を図５、図６及び図７にそれぞれ示す。尚、図５、図６及び図７は、それぞれ図４におけるＡＡ断面における斜視図である。

[0121] 図５の斜視図に示す構造を有する太陽電池素子の半導体基板１には、レーザードリル、エッチング等によって、受光面側及び裏面側の両面を貫通したスルーホールが形成されている。また受光面側には光入射効率を向上させるテクスチャ（図示せず）が形成されている。更に、受光面側にはｎ型化拡散処理によるn^+型拡散層２と、n^+型拡散層２上に反射防止層（図示せず）が形成されている。これらは従来のシリコン系太陽電池素子と同様の工程により製造される。尚、n^+型拡散層２は、スルーホールの表面及びスルーホール

の裏面側開口部の周りにも形成される。

[0122] 次に、先に形成されたスルーホール内部に、本発明の電極形成用組成物が印刷法、インクジェット法等により充填され、更に受光面側にも本発明の電極形成用組成物がグリッド状に付与され、スルーホール電極９及び受光面集電用電極８を形成する組成物層が形成される。

ここで、充填用と付与用に用いる電極形成用組成物は、粘度等の物性など、それぞれのプロセスに最適な組成のものを使用することが好ましいが、同じ組成の電極形成用組成物を用いて充填及び付与を一括で行ってもよい。

[0123] 一方、裏面側には、キャリア再結合を防止するためのｎ$^+$型拡散層２及びｐ$^+$型拡散層７が形成される。ここでｐ$^+$型拡散層７を形成する不純物元素として、ホウ素（Ｂ）、アルミニウム（Ａｌ）等が用いられる。このｐ$^+$型拡散層７は、例えばＢを拡散源とした熱拡散処理が、反射防止層の形成前の工程において実施されることで形成されてもよく、不純物元素としてＡｌを用いる場合には、電極形成用組成物の付与工程において、反対面側にアルミニウム電極形成用組成物を付与し、熱処理（焼成）して形成されてもよい。

[0124] 裏面側には図４の平面図で示すように、本発明の電極形成用組成物をそれぞれｎ$^+$型拡散層２上及びｐ$^+$型拡散層７上にストライプ状に付与することによって、裏面電極１０及び裏面電極１１が形成される。ここで、アルミニウム電極形成用組成物を用いてｐ$^+$型拡散層７を形成する場合は、ｎ$^+$型拡散層２上にのみ本発明の電極形成用組成物を用い、裏面電極を形成すればよい。

[0125] また、図６の斜視図に示す構造を有する太陽電池素子は、受光面集電用電極を形成しないこと以外は、図５の斜視図に示す構造を有する太陽電池素子と同様にして製造することができる。すなわち図６の斜視図に示す構造を有する太陽電池素子において、本発明の電極形成用組成物は、スルーホール電極９、裏面電極１０及び裏面電極１１の形成に用いることができる。

[0126] また、図７の斜視図に示す構造を有する太陽電池素子は、ベースとなる半導体基板にｎ型シリコン基板１２を用いたことと、スルーホールを形成しないこと以外は、図５の斜視図に示す構造を有する太陽電池素子と同様にして

製造することができる。すなわち図７の斜視図に示す構造を有する太陽電池素子において、本発明の電極形成用組成物は、裏面電極１０及び裏面電極１１の形成に用いることができる。

[0127] なお、本発明の電極形成用組成物は、上記の太陽電池用電極の用途に限定されるものではなく、プラズマディスプレイの電極配線、シールド配線、セラミックスコンデンサ、アンテナ回路、各種センサー回路、半導体デバイスの放熱材料等の用途にも好適に使用することができる。

これらの中でも特にシリコンを含む基板上に電極を形成する場合に好適に用いることができる。

[0128] ＜太陽電池＞

本明細書において太陽電池とは、太陽電池素子の電極上にタブ線等の配線材料が設けられ、必要に応じて複数の太陽電池素子が配線材料を介して接続されて構成され、封止樹脂等で封止された状態のものを意味する。

本発明の太陽電池は、本発明の太陽電池素子と、前記太陽電池素子の電極上に配置される配線材料と、を有する。本発明の太陽電池は、本発明の太陽電池素子の少なくとも１つを含み、太陽電池素子の電極上に配線材料が配置されて構成されていればよい。太陽電池は更に必要に応じて、配線材料を介して複数の太陽電池素子が連結され、更に封止材で封止されて構成されていてもよい。

配線材料及び封止材としては特に制限されず、当業界で通常用いられているものから適宜選択することができる。

[0129] 前記配線材料は特に制限されず、太陽電池用のはんだ被覆された銅線（タブ線）を好適に用いることができる。はんだの組成は、Ｓｎ－Ｐｂ系、Ｓｎ－Ｐｂ－Ａｇ系、Ｓｎ－Ａｇ－Ｃｕ系等を挙げることができ、環境に対する影響を考慮すると、実質的に鉛を含まないＳｎ－Ａｇ－Ｃｕ系はんだを用いることが好ましい。

[0130] 前記タブ線の銅線の厚さについては特に制限されず、加熱加圧処理時の太陽電池素子との熱膨脹係数差又は接続信頼性及びタブ線自身の抵抗率の観点

から、０．０５ｍｍ～０．５ｍｍとすることができ、０．１ｍｍ～０．５ｍｍとすることが好ましい。

また前記タブ線の断面形状は特に制限されず、断面形状が長方形（平タブ）及び楕円形（丸タブ）のいずれも適用でき、断面形状が長方形（平タブ）を用いることが好ましい。

また前記タブ線の総厚みは特に制限されず、０．１ｍｍ～０．７ｍｍとすることが好ましく、０．１５ｍｍ～０．５ｍｍとすることがより好ましい。

実施例

[0131] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、特に断りのない限り、「部」は質量基準である。

[0132] ＜実施例１＞

（ａ）電極形成用組成物１の調製

５．０質量％のリンと、１７．５質量％の錫と、２０．０質量％のニッケルとを含むリン－錫－ニッケル含有銅合金を常法により調製し、これを溶解して水アトマイズ法により粉末化した後、乾燥し、分級した。尚、分級には、日清エンジニアリング（株）、強制渦式分級機（ターボクラシファイア；ＴＣ－１５）を用いた。分級した粉末を不活性ガスとブレンドして、脱酸素及び脱水処理を行い、５．０質量％のリンと、１７．５質量％の錫と、２０．０質量％のニッケルとを含むリン－錫－ニッケル含有銅合金粒子を作製した。尚、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子の粒子径（Ｄ５０％）は５．０μｍであり、その形状は略球状であった。

[0133] 二酸化ケイ素（SiO_2）３．０質量％、酸化鉛（ＰｂＯ）６０．０質量％、酸化ホウ素（B_2O_3）１８．０質量％、酸化ビスマス（Bi_2O_3）５．０質量％、酸化アルミニウム（Al_2O_3）５．０質量％、及び酸化亜鉛（ＺｎＯ）９．０質量％からなるガラス（以下、「Ｇ０１」と略記することがある）を調製した。得られたガラスＧ０１の軟化点は４２０℃、結晶化開始温度は６５０℃を超えていた。

得られたガラスＧ０１を用いて、粒子径（Ｄ５０％）が２．５μｍであるガラスＧ０１粒子を得た。またその形状は略球状であった。

[0134] なお、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子及びガラス粒子の形状は、（株）日立ハイテクノロジーズ、ＴＭ－１０００型走査型電子顕微鏡を用いて観察して判定した。リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子及びガラス粒子の粒子径（Ｄ５０％）はベックマン・コールター（株）、ＬＳ　１３　３２０型レーザー散乱回折法粒度分布測定装置（測定波長：６３２ｎｍ）を用いて算出した。ガラス粒子の軟化点及び結晶化開始温度は（株）島津製作所、ＤＴＧ－６０Ｈ型示差熱－熱重量同時測定装置を用いて、示差熱（ＤＴＡ）曲線により求めた。具体的には、ＤＴＡ曲線において、吸熱部から軟化点を、発熱部から結晶化開始温度を見積もることができる。

[0135] 上記で得られたリン－錫－ニッケル含有銅合金粒子を６７．０部、ガラスＧ０１粒子を８．０部、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（ＢＣ）を２０．０部、及びポリアクリル酸エチル（ＥＰＡ、藤倉化成（株）、重量平均分子量：１５５０００）を５．０部混ぜ合わせ、自動乳鉢混練装置を用いて混合してペースト化し、電極形成用組成物１を調製した。

[0136] （ｂ）太陽電池素子の作製

受光面にｎ$^{+}$型拡散層、テクスチャ及び反射防止層（窒化ケイ素層）が形成された厚さ１９０μｍのｐ型半導体基板を用意し、１２５ｍｍ×１２５ｍｍの大きさに切り出した。その受光面上に、上記で得られた電極形成用組成物１を図２に示すような電極パターンとなるようにスクリーン印刷法を用いて印刷した。電極のパターンは１５０μｍ幅のフィンガーラインと１．５ｍｍ幅のバスバーで構成され、熱処理（焼成）後の厚さが２０μｍとなるよう、印刷条件（スクリーン版のメッシュ、印刷速度及び印圧）を適宜調整した。これを１５０℃に加熱したオーブンの中に１５分間入れ、溶剤を蒸散により取り除いた。

[0137] 続いて、受光面とは反対側の面（以下、「裏面」ともいう）上に、電極形成用組成物１とアルミニウム電極形成用組成物（ＰＶＧ　Ｓｏｌｕｔｉｏｎ

ｓ社、ＰＶＧ－ＡＤ－０２）を、上記と同様にスクリーン印刷で、図３に示すような電極パターンとなるように印刷した。

電極形成用組成物１を用いて形成された裏面出力取出電極６のパターンは、２本のラインで構成され、１本のラインの大きさが１２３ｍｍ×５ｍｍとなるように印刷した。尚、熱処理（焼成）後の裏面出力取出電極６の厚さが２０μｍとなるよう、印刷条件（スクリーン版のメッシュ、印刷速度及び印圧）を適宜調整した。またアルミニウム電極形成用組成物を、裏面出力取出電極６以外の全面に印刷して裏面集電用電極５のパターンを形成した。また熱処理（焼成）後の裏面集電用電極５の厚さが３０μｍとなるように、アルミニウム電極形成用組成物の印刷条件を適宜調整した。これを１５０℃に加熱したオーブンの中に１５分間入れ、溶剤を蒸散により取り除いた。

[0138] 続いてトンネル炉（（株）ノリタケカンパニーリミテド、１列搬送Ｗ／Ｂトンネル炉）を用いて大気雰囲気下、最高温度８００℃で保持時間１０秒の熱処理（焼成）を行って、所望の電極が形成された太陽電池素子１を作製した。

[0139] ＜実施例２＞

実施例１において、電極形成時の熱処理（焼成）条件を最高温度８００℃で１０秒間から、最高温度８５０℃で８秒間に変更したこと以外は、実施例１と同様にして太陽電池素子２を作製した。

[0140] ＜実施例３＞

実施例１において、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子のリン含有率を５．０質量％から５．６質量％に変更し、錫含有率を１７．５質量％から１２．３質量％に変更し、ニッケル含有率を２０．０質量％から１４．０質量％に変更したこと以外は、実施例１と同様にして、電極形成用組成物３を調製し、太陽電池素子３を作製した。

[0141] ＜実施例４＞

実施例１において、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子のリン含有率を５．０質量％から６．０質量％に変更し、錫含有率を１７．５質量％から８．

８質量％に変更し、ニッケル含有率を２０．０質量％から１０．０質量％に変更したこと以外は、実施例１と同様にして、電極形成用組成物４を調製し、太陽電池素子４を作製した。

[0142] ＜実施例５＞

実施例１において、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子の含有量を６７．０部から７４．５部に変更し、またガラスＧ０１粒子の含有量を８．０部から５．５部に変更し、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（ＢＣ）の含有量を２０．０部から１６．５部に変更し、ポリアクリル酸エチル（ＥＰＡ）の含有量を５．０部から３．５部に変更したこと以外は、実施例１と同様にして電極形成用組成物５を調製し、太陽電池素子５を作製した。

[0143] ＜実施例６＞

実施例１において、電極形成用組成物に７．０質量％のリンを含むリン含有銅合金粒子を加えた。リン含有銅合金粒子は、実施例１のリン－錫－ニッケル含有銅合金粒子と同様に、水アトマイズ後に分級、脱酸素及び脱水処理して作製した。尚、リン含有銅合金粒子の粒子径（Ｄ５０％）は５．０μｍであり、その形状は略球状であった。

具体的には、電極形成用組成物中の各成分の含有量を、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子を４６．９部、リン含有銅合金粒子を２０．１部、ガラスＧ０１粒子を８．０部、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（ＢＣ）を２０．０部、及びポリアクリル酸エチル（ＥＰＡ）を５．０部としたこと以外は、実施例１と同様にして、電極形成用組成物６を調製し、太陽電池素子６を作製した。

[0144] ＜実施例７＞

実施例６において、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子の含有量を４６．９部から５３．６部に変更し、リン含有銅合金粒子の含有量を２０．１部から１３．４部に変更したこと以外は、実施例６と同様にして、電極形成用組成物７を調製し、太陽電池素子７を作製した。

[0145] ＜実施例８＞

実施例１において、電極用形成組成物に錫粒子（Ｓｎ；粒子径（Ｄ５０％）は５．０μｍ；純度９９．９質量％）を加えた。

具体的には、電極形成用組成物中の各成分の含有量を、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子を５７．５部、錫粒子を９．５部、ガラスＧ０１粒子を８．０部、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（ＢＣ）を２０．０部、及びポリアクリル酸エチル（ＥＰＡ）を５．０部としたこと以外は、実施例１と同様にして、電極形成用組成物８を調製し、太陽電池素子８を作製した。

[0146] ＜実施例９＞

実施例１において、電極形成用組成物にニッケル粒子（Ｎｉ；粒子径（Ｄ５０％）は５．０μｍ；純度９９．９質量％）を加えた。

具体的には、電極形成用組成物中の各成分の含有量を、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子を５９．５部、ニッケル粒子を７．５部、ガラスＧ０１粒子を８．０部、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（ＢＣ）を２０．０部、及びポリアクリル酸エチル（ＥＰＡ）を５．０部としたこと以外は、実施例１と同様にして、電極形成用組成物９を調製し、太陽電池素子９を作製した。

[0147] ＜実施例１０＞

実施例１において、電極形成用組成物に銀粒子（Ａｇ；粒子径（Ｄ５０％）は３．０μｍ；純度９９．５質量％）を加えた。具体的には各成分の含有量を、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子を６２．５部、銀粒子を４．５部、ガラスＧ０１粒子を８．０部、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（ＢＣ）を２０．０部、及びポリアクリル酸エチル（ＥＰＡ）を５．０部としたこと以外は、実施例１と同様にして、電極形成用組成物１０を調製し、太陽電池素子１０を作製した。

[0148] ＜実施例１１＞

実施例１０において、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子の含有量を６２．５部から６０．３部に変更し、銀粒子の含有量を４．５部から６．７部に

変更し、更に電極形成時の熱処理（焼成）条件を最高温度８００℃で１０秒間から、最高温度８５０℃で８秒間に変更したこと以外は、実施例１０と同様にして、電極形成用組成物１１を調製し、太陽電池素子１１を作製した。

[0149] ＜実施例１２～２０＞

上記実施例において、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子のリン含有率、錫含有率及びニッケル含有率、粒子径（Ｄ５０％）並びにその含有量、リン含有銅合金粒子のリン含有率、粒子径（Ｄ５０％）及びその含有量、錫含有粒子の組成、粒子径（Ｄ５０％）及びその含有量、ニッケル含有粒子の組成、粒子径（Ｄ５０％）及びその含有量、銀粒子の含有量、ガラス粒子の種類及びその含有量、溶剤の種類及びその含有量、並びに樹脂の種類及びその含有量を、表１～表３に示したように変更したこと以外は、上記実施例と同様にして電極形成用組成物１２～２０をそれぞれ調製した。

[0150] ガラスＧ０２粒子を用いる際は、まず、酸化バナジウム（V_2O_5）４５．０質量％、酸化リン（P_2O_5）２４．２質量％、酸化バリウム（ＢａＯ）２０．８質量％、酸化アンチモン（Sb_2O_3）５．０質量％、及び酸化タングステン（WO_3）５．０質量％からなるように調製し、これを粉砕して、粒子径（Ｄ５０％）が２．５μｍであるガラスＧ０２粒子を得た。尚、ガラスＧ０２の軟化点は４９２℃で、結晶化開始温度は６５０℃を超えていた。更にガラスＧ０２粒子の形状は略球状であった。

[0151] また、表３中の溶剤「Ｔｅｒ」はテルピネオールを、樹脂「ＥＣ」はエチルセルロース（ダウ・ケミカル日本（株）、重量平均分子量：１９００００）をそれぞれ表す。

[0152] 次いで、得られた電極形成用組成物１２～２０をそれぞれ用い、熱処理（焼成）条件を表４に示したように変更したこと以外は、上記実施例と同様にして所望の電極が形成された太陽電池素子１２～２０をそれぞれ作製した。

[0153] ＜実施例２１＞

上記で得られた電極形成用組成物１を用いて、図５に示したような構造を有する太陽電池素子２１を作製した。具体的な作製方法を以下に示す。まず

ｐ型シリコン基板について、レーザードリルによって、受光面側及び裏面側の両面を貫通した直径１００μｍのスルーホールを形成した。また受光面側にはテクスチャ、ｎ$^+$型拡散層、及び反射防止層を順次形成した。尚、ｎ$^+$型拡散層は、スルーホール内部、及び裏面の一部にもそれぞれ形成した。次に、先に形成されたスルーホール内部に電極形成用組成物１をインクジェット法により充填し、更に受光面側にもグリッド状に印刷した。

[0154] 一方、裏面には、電極形成用組成物１とアルミニウム電極形成用組成物を用いて、図４に示すようなパターンで、ストライプ状に印刷し、スルーホールの下に電極形成用組成物１が印刷されるように形成した。これをトンネル炉（（株）ノリタケカンパニーリミテド、１列搬送Ｗ／Ｂトンネル炉）を用いて大気雰囲気下、焼成最高温度８００℃で保持時間１０秒の加熱処理を行って、所望の電極が形成された太陽電池素子２１を作製した。

このときアルミニウム電極形成用組成物を印刷した部分については、焼成によりｐ型シリコン基板内にＡｌが拡散することで、ｐ$^+$型拡散層が形成されていた。

[0155] ＜実施例２２＞

実施例２１において、電極形成用組成物１から上記で得られた電極形成用組成物１５に変更して、受光面集電用電極、スルーホール電極及び裏面電極を形成したこと以外は、実施例２１と同様にして、太陽電池素子２２を作製した。

[0156] ＜実施例２３＞

上記で得られた電極形成用組成物１を用いて、図６に示したような構造を有する太陽電池素子２３を作製した。作製方法は、受光面電極を形成しないこと以外は、実施例２１及び実施例２２と同様にして、太陽電池素子２３を作製した。尚、焼成条件は最高温度８００℃で保持時間１０秒とした。

[0157] ＜実施例２４＞

実施例２３において、電極形成用組成物１から電極形成用組成物２４に変更したこと以外は、実施例２３と同様にして、太陽電池素子２４を作製した

。具体的には電極形成用組成物に含まれるリン－錫－ニッケル含有銅合金粒子中のリン含有率を５．０質量％から５．６質量％に変更し、錫含有率を１７．５質量％から１２．３質量％に変更し、ニッケル含有率を２０．０質量％から１４．０質量％に変更した。更にガラス粒子をＧ０１粒子からガラスＧ０３粒子に変更した。

尚、ガラスＧ０３は、二酸化ケイ素（SiO_2）１３．０質量％、酸化ホウ素（B_2O_3）２５．０質量％、酸化亜鉛（ＺｎＯ）３８．０質量％、酸化アルミニウム（Al_2O_3）１２．０質量％、及び酸化バリウム（ＢａＯ）１２．０質量％からなるように調製し、これを粉砕して、粒子径（Ｄ５０％）が２．０μｍであるガラスＧ０３粒子を得た。尚、ガラスＧ０３の軟化点は５８３℃で、結晶化開始温度は６５０℃を超えていた。更にガラスＧ０３粒子の形状は略球状であった。

[0158] ＜実施例２５＞

上記で得られた電極形成用組成物１を用いて、図７に示したような構造を有する太陽電池素子２５を作製した。作製方法は、ベースとなる基板にｎ型シリコン基板を用いたことと、受光面電極、スルーホール及びスルーホール電極を形成しないこと以外は、実施例２１及び実施例２２と同様である。尚、焼成条件は最高温度８００℃で保持時間１０秒とした。

[0159] ＜実施例２６＞

実施例２５において、電極形成用組成物１から電極形成用組成物２４に変更したこと以外は、実施例２５と同様にして、太陽電池素子２６を作製した。

[0160] ＜実施例２７＞

上記実施例において、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子のリン含有率、錫含有率及びニッケル含有率、粒子径（Ｄ５０％）並びにその含有量、ガラス粒子の種類及びその含有量、溶剤の種類及びその含有量、並びに樹脂の種類及びその含有量を、表１～表３に示したように変更したこと以外は、上記実施例と同様にして電極形成用組成物２７を調製した。

次いで、得られた電極形成用組成物２７を用い、熱処理（焼成）条件を表４に示したように変更したこと以外は、上記実施例と同様にして所望の電極が形成された太陽電池素子２７を作製した。

[0161] ＜比較例１＞

実施例１における電極形成用組成物の調製において、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子を用いずに、表１～表３に示した組成となるように各成分を変更したこと以外は、実施例１と同様にして電極形成用組成物Ｃ１を調製した。

リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子を含まない電極形成用組成物Ｃ１を用いたこと以外は、実施例１と同様にして太陽電池素子Ｃ１を作製した。

[0162] ＜比較例２＞

リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子の変わりに、銅粒子（純度９９．５質量％）を用い、表１～表３に示す組成の電極形成用組成物Ｃ２を調製した。

電極形成用組成物Ｃ２を用いたこと以外は、比較例１と同様にして、太陽電池素子Ｃ２を作製した。

[0163] ＜比較例３＞

リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子を用いずに、リンを７．０質量％含むリン含有銅合金粒子のみを金属粒子として用いて、表１～表３に示す組成の電極形成用組成物Ｃ３を調製した。

電極形成用組成物Ｃ３を用いたこと以外は、比較例１と同様にして、太陽電池素子Ｃ３を作製した。

[0164] ＜比較例４＞

リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子を用いずに、リンとニッケルとを含む銅合金粒子のみを金属粒子として用いて、表１～表３に示す組成の電極形成用組成物Ｃ４を調製した。

電極形成用組成物Ｃ４を用いたこと以外は、比較例１と同様にして、太陽電池素子Ｃ４を作製した。

[0165] ＜比較例５＞

リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子を用いずに、錫とニッケルとを含む銅合金粒子のみを金属粒子として用いて、表１～表３に示す組成の電極形成用組成物Ｃ５を調製した。

電極形成用組成物Ｃ５を用いたこと以外は、比較例１と同様にして、太陽電池素子Ｃ５を作製した。

[0166] ＜比較例６＞

リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子を用いずに、リン含有銅合金粒子と、錫含有粒子と、ニッケル含有粒子を用いて、表１～表３に示す組成の電極形成用組成物Ｃ６を調製した。

電極形成用組成物Ｃ６を用いたこと以外は、比較例１と同様にして、太陽電池素子Ｃ６を作製した。

[0167] ＜比較例７＞

実施例２１において、電極形成用組成物１から、上記で得られた電極形成用組成物Ｃ１に変更して、受光面集電用電極、スルーホール電極及び裏面電極を形成したこと以外は、実施例２１と同様にして、太陽電池素子Ｃ７を作製した。

[0168] ＜比較例８＞

実施例２３において、電極形成用組成物１から、上記で得られた電極形成用組成物Ｃ１に変更したこと以外は、実施例２３と同様にして太陽電池素子Ｃ８を作製した。

[0169] ＜実施例９＞

実施例２５において、電極形成用組成物１から、上記で得られた電極形成用組成物Ｃ１に変更したこと以外は、実施例２５と同様にして太陽電池素子Ｃ９を作製した。

[0170]

[表1]

実施例	リン一錫一ニッケル含有銅合金粒子					リン含有銅合金粒子			錫含有粒子		
	リン含有量（質量%）	錫含有量（質量%）	ニッケル含有量（質量%）	粒子径（D50%）（μm）	含有量（部）	リン含有量（質量%）	粒子径（D50%）（μm）	含有量（部）	組成	粒子径（D50%）（μm）	含有量（部）
実施例1	5.0	17.5	20.0	5.0	67.0	—	—	0.0	—	—	0.0
実施例2	5.0	17.5	20.0	5.0	67.0	—	—	0.0	—	—	0.0
実施例3	5.6	12.3	14.0	5.0	67.0	—	—	0.0	—	—	0.0
実施例4	6.0	8.8	10.0	5.0	67.0	—	—	0.0	—	—	0.0
実施例5	5.0	17.5	20.0	5.0	74.5	—	—	0.0	—	—	0.0
実施例6	5.0	17.5	20.0	5.0	46.9	7.0	5.0	20.1	—	—	0.0
実施例7	5.0	17.5	20.0	5.0	53.6	7.0	5.0	13.4	—	—	0.0
実施例8	5.0	17.5	20.0	5.0	57.5	—	—	0.0	Sn	5.0	9.5
実施例9	5.0	17.5	20.0	5.0	59.5	—	—	0.0	—	—	0.0
実施例10	5.0	17.5	20.0	5.0	62.5	—	—	0.0	—	—	0.0
実施例11	5.0	17.5	20.0	5.0	60.3	—	—	0.0	—	—	0.0
実施例12	3.5	11.2	16.5	3.0	77.5	—	—	0.0	—	—	0.0
実施例13	5.0	17.5	20.0	5.0	57.0	2.0	5.0	10.0	—	—	0.0
実施例14	5.0	17.5	20.0	5.0	71.9	—	—	0.0	—	—	0.0
実施例15	5.0	17.5	20.0	5.0	53.0	7.0	5.0	9.5	—	—	0.0
実施例16	5.0	17.5	20.0	5.0	57.1	0.5	2.1	15.6	—	—	0.0
実施例17	6.0	9.0	10.0	5.0	56.3	—	—	0.0	Sn-4Ag-0.5Cu	5.0	6.2
実施例18	5.0	17.5	20.0	5.0	54.5	7.0	5.0	9.6	Sn	5.0	3.9
実施例19	5.0	17.5	20.0	5.0	60.2	7.0	5.0	4.3	—	—	0.0
実施例20	5.0	17.5	20.0	5.0	60.5	—	—	0.0	Sn	5.0	2.5
実施例21	5.0	17.5	20.0	5.0	67.0	—	—	0.0	—	—	0.0
実施例22	5.0	17.5	20.0	5.0	53.0	7.0	5.0	9.5	—	—	0.0
実施例23	5.0	17.5	20.0	5.0	67.0	—	—	0.0	—	—	0.0
実施例24	5.6	12.3	14.0	5.0	67.0	—	—	0.0	—	—	0.0
実施例25	5.0	17.5	20.0	5.0	67.0	—	—	0.0	—	—	0.0
実施例26	5.6	12.3	14.0	5.0	67.0	—	—	0.0	—	—	0.0
実施例27	5.0	17.5	20.0	8.0	67.0	—	—	0.0	—	—	0.0
比較例1	—	—	—	—	0.0	—	—	0.0	—	—	0.0
比較例2	—	—	—	—	0.0	0.0	5.0	67.0	—	—	0.0
比較例3	—	—	—	—	0.0	7.0	5.0	67.0	—	—	0.0
比較例4	5.0	0.0	17.5	5.0	67.0	—	—	0.0	—	—	0.0
比較例5	0.0	17.5	20.0	5.0	67.0	—	—	0.0	—	—	0.0
比較例6	—	—	—	—	0.0	7.0	5.0	38.3	Sn	5.0	15.6
比較例7	—	—	—	—	0.0	—	—	0.0	—	—	0.0
比較例8	—	—	—	—	0.0	—	—	0.0	—	—	0.0
比較例9	—	—	—	—	0.0	—	—	0.0	—	—	0.0

[0171]

[表2]

実施例	ニッケル含有粒子			銀粒子		ガラス粒子		
	組成	粒子径(D50%)(μm)	含有量(部)	粒子径(D50%)(μm)	含有量(部)	種類	粒子径(D50%)(μm)	含有量(部)
実施例1	—	—	0.0	—	0.0	G01	2.5	8.0
実施例2	—	—	0.0	—	0.0	G01	2.5	8.0
実施例3	—	—	0.0	—	0.0	G01	2.5	8.0
実施例4	—	—	0.0	—	0.0	G01	2.5	8.0
実施例5	—	—	0.0	—	0.0	G01	2.5	5.5
実施例6	—	—	0.0	—	0.0	G01	2.5	8.0
実施例7	—	—	0.0	—	0.0	G01	2.5	8.0
実施例8	—	—	0.0	—	0.0	G01	2.5	8.0
実施例9	Ni	5.0	7.5	—	0.0	G01	2.5	8.0
実施例10	—	—	0.0	3.0	4.5	G01	2.5	8.0
実施例11	—	—	0.0	3.0	6.7	G01	2.5	8.0
実施例12	—	—	0.0	—	0.0	G01	2.5	6.5
実施例13	—	—	0.0	—	0.0	G01	2.5	8.0
実施例14	—	—	0.0	3.0	5.2	G02	2.5	4.5
実施例15	—	—	0.0	3.0	4.5	G01	2.5	8.0
実施例16	—	—	0.0	3.0	3.3	G01	2.5	8.0
実施例17	—	—	0.0	3.0	4.5	G01	2.5	8.0
実施例18	—	—	0.0	—	0.0	G01	2.5	7.0
実施例19	Ni	3.0	3.5	—	0.0	G01	2.5	7.0
実施例20	Ni-6Cu-20Zn	5.0	5.0	—	0.0	G01	2.5	7.0
実施例21	—	—	0.0	—	0.0	G01	2.5	8.0
実施例22	—	—	0.0	3.0	4.5	G01	2.5	8.0
実施例23	—	—	0.0	—	0.0	G01	2.5	8.0
実施例24	—	—	0.0	—	0.0	G03	2.0	8.0
実施例25	—	—	0.0	—	0.0	G01	2.5	8.0
実施例26	—	—	0.0	—	0.0	G03	2.0	8.0
実施例27	—	—	0.0	—	0.0	G01	2.5	8.0
比較例1	—	—	0.0	3.0	75.2	G01	2.5	4.8
比較例2	—	—	0.0	—	0.0	G01	2.5	8.0
比較例3	—	—	0.0	—	0.0	G01	2.5	8.0
比較例4	—	—	0.0	—	0.0	G01	2.5	8.0
比較例5	—	—	0.0	—	0.0	G01	2.5	8.0
比較例6	Ni	5.0	13.1	—	0.0	G01	2.5	8.0
比較例7	—	—	0.0	3.0	75.2	G01	2.5	4.8
比較例8	—	—	0.0	3.0	75.2	G01	2.5	4.8
比較例9	—	—	0.0	3.0	75.2	G01	2.5	4.8

[0172]

[表3]

実施例	溶剤		樹脂		電極形成用組成物
	種類	含有量（部）	種類	含有量（部）	
実施例1	BC	20.0	EPA	5.0	1
実施例2	BC	20.0	EPA	5.0	1
実施例3	BC	20.0	EPA	5.0	3
実施例4	BC	20.0	EPA	5.0	4
実施例5	BC	16.5	EPA	3.5	5
実施例6	BC	20.0	EPA	5.0	6
実施例7	BC	20.0	EPA	5.0	7
実施例8	BC	20.0	EPA	5.0	8
実施例9	BC	20.0	EPA	5.0	9
実施例10	BC	20.0	EPA	5.0	10
実施例11	BC	20.0	EPA	5.0	11
実施例12	Ter	15.4	EC	0.6	12
実施例13	BC	20.0	EPA	5.0	13
実施例14	BC	15.0	EPA	3.4	14
実施例15	BC	20.0	EPA	5.0	15
実施例16	Ter	15.4	EC	0.6	16
実施例17	BC	20.0	EPA	5.0	17
実施例18	BC	20.0	EPA	5.0	18
実施例19	BC	20.0	EPA	5.0	19
実施例20	BC	20.0	EPA	5.0	20
実施例21	BC	20.0	EPA	5.0	1
実施例22	BC	20.0	EPA	5.0	15
実施例23	BC	20.0	EPA	5.0	1
実施例24	BC	20.0	EPA	5.0	24
実施例25	BC	20.0	EPA	5.0	1
実施例26	BC	20.0	EPA	5.0	24
実施例27	BC	20.0	EPA	5.0	27
比較例1	BC	16.0	EPA	4.0	C1
比較例2	BC	20.0	EPA	5.0	C2
比較例3	BC	20.0	EPA	5.0	C3
比較例4	BC	20.0	EPA	5.0	C4
比較例5	BC	20.0	EPA	5.0	C5
比較例6	BC	20.0	EPA	5.0	C6
比較例7	BC	16.0	EPA	4.0	C1
比較例8	BC	16.0	EPA	4.0	C1
比較例9	BC	16.0	EPA	4.0	C1

[0173]

[表4]

実施例	電極形成用組成物	太陽電池セル構造	適用した電極					作製した電極形成用組成物焼成条件	
			受光面（集電用）電極	受光面出力取出電極	裏面出力取出電極	スルーホール電極	裏面電極	最高温度[℃]	保持時間[sec]
実施例1	1	両面電極	○	○	○	－	－	800	10
実施例2	1	両面電極	○	○	○	－	－	850	8
実施例3	3	両面電極	○	○	○	－	－	800	10
実施例4	4	両面電極	○	○	○	－	－	800	10
実施例5	5	両面電極	○	○	○	－	－	800	10
実施例6	6	両面電極	○	○	○	－	－	800	10
実施例7	7	両面電極	○	○	○	－	－	800	10
実施例8	8	両面電極	○	○	○	－	－	800	10
実施例9	9	両面電極	○	○	○	－	－	800	10
実施例10	10	両面電極	○	○	○	－	－	800	10
実施例11	11	両面電極	○	○	○	－	－	850	8
実施例12	12	両面電極	○	○	○	－	－	800	10
実施例13	13	両面電極	○	○	○	－	－	800	10
実施例14	14	両面電極	○	○	○	－	－	850	8
実施例15	15	両面電極	○	○	○	－	－	800	10
実施例16	16	両面電極	○	○	○	－	－	850	8
実施例17	17	両面電極	○	○	○	－	－	800	10
実施例18	18	両面電極	○	○	○	－	－	800	10
実施例19	19	両面電極	○	○	○	－	－	800	10
実施例20	20	両面電極	○	○	○	－	－	800	10
実施例21	1	バックコンタクト	○	－	－	○	○	800	10
実施例22	15	バックコンタクト	○	－	－	○	○	800	10
実施例23	1	バックコンタクト	－	－	－	○	○	800	10
実施例24	24	バックコンタクト	－	－	－	○	○	800	10
実施例25	1	バックコンタクト	－	－	－	－	○	800	10
実施例26	24	バックコンタクト	－	－	－	－	○	800	10
実施例27	27	両面電極	○	○	○	－	－	800	10
比較例1	C1	両面電極	○	○	○	－	－	800	10
比較例2	C2	両面電極	○	○	○	－	－	800	10
比較例3	C3	両面電極	○	○	○	－	－	800	10
比較例4	C4	両面電極	○	○	○	－	－	800	10
比較例5	C5	両面電極	○	○	○	－	－	800	10
比較例6	C6	両面電極	○	○	○	－	－	800	10
比較例7	C1	バックコンタクト	○	－	－	○	○	800	10
比較例8	C1	バックコンタクト	－	－	－	○	○	800	10
比較例9	C1	バックコンタクト	－	－	－	－	○	800	10

[0174] ＜評価＞

作製した太陽電池素子の評価は、擬似太陽光として（株）ワコム電創、ＷＸＳ－１５５Ｓ－１０と、電流－電圧（Ｉ－Ｖ）評価測定器としてＩ－ＶＣＵＲＶＥ　ＴＲＡＣＥＲ　ＭＰ－１６０（ＥＫＯ　ＩＮＳＴＲＵＭＥＮＴ社）の測定装置とを組み合わせて行った。太陽電池としての発電性能を示すＪｓｃ（短絡電流）、Ｖｏｃ（開放電圧）、Ｆ．Ｆ．（フィルファクター、形状因子）及びη（変換効率）は、それぞれＪＩＳ－Ｃ－８９１２：２０１１、ＪＩＳ－Ｃ－８９１３：２００５及びＪＩＳ－Ｃ－８９１４：２００５に準拠して測定を行うことで得られたものである。両面電極構造の太陽電池

素子において、得られた各測定値を、比較例１（太陽電池素子Ｃ１）の測定値を１００．０とした相対値に換算して表５に示した。尚、比較例２においては、形成された電極の抵抗率が大きくなり、評価不能であった。その理由は、銅粒子の酸化によるものと考えられる。

[0175] 次に調製した電極形成用組成物を熱処理（焼成）して形成した電極のうち、実施例１～２０、２７及び比較例１～６のものについては裏面出力取出電極について、実施例２１～２６及び比較例７～９のものについては裏面電極について、それぞれ電極の断面を走査型電子顕微鏡Ｍｉｎｉｓｃｏｐｅ　ＴＭ－１０００（（株）日立製作所）を用いて、加速電圧１５ｋＶで観察し、電極内のＣｕ－Ｓｎ－Ｎｉ合金相及びＳｎ－Ｐ－Ｏガラス相の有無を調査した。その結果も併せて表５～表８に示した。なお、比較例１に係る電極についての電極内のＣｕ－Ｓｎ－Ｎｉ合金相及びＳｎ－Ｐ－Ｏガラス相の有無は、電極形成用組成物Ｃ１において金属粒子として銀粒子のみを用いたことから調査しなかった。

[0176] 更に、調製した電極形成用組成物を熱処理（焼成）して形成した電極のうち、実施例１～２０、２７及び比較例１～６のものについては裏面出力取出電極について、シリコン基板に対する密着力を測定した。具体的には、電極の上にスタッドピン（ピン径；φ４．１ｍｍ）を接着剤を用いて接合し、これを１８０℃のオーブンで大気中で１時間加熱し、常温まで冷却した。その後、薄膜密着強度測定装置（Ｒｏｍｕｌｕｓ，　ＱＵＡＤ　ＧＲＯＵＰ社）を用いてスタッドピンに引張り荷重を印加し、破断時荷重を評価した。このとき破断箇所も観察した。尚、評価は各電極について６点行い、その平均値を密着力とした。

[0177]

[表5]

実施例	太陽電池としての発電性能				電極断面組織観察結果		シリコン基板に対する電極の密着力	
	Jsc(相対値) 短絡電流	Voc(相対値) 開放電圧	F.F.(相対値) 形状因子	η(相対値) 変換効率	Cu-Sn-Ni合金相 有無	Sn-P-Oガラス相 有無	破断時荷重 [N]	破断の箇所
実施例1	99.8	100.1	98.9	99.2	有り	有り	5.6	シリコン基板内
実施例2	100.2	99.1	98.8	98.6	有り	有り	6.3	シリコン基板内
実施例3	100.8	100.3	100.2	100.2	有り	有り	6.4	シリコン基板内
実施例4	101.2	101.2	100.5	101.2	有り	有り	6.1	シリコン基板内
実施例5	100.9	100.3	99.2	100.6	有り	有り	5.8	シリコン基板内
実施例6	99.2	100.4	98.5	98.2	有り	有り	5.5	シリコン基板内
実施例7	100.4	99.5	98.6	99.4	有り	有り	6.5	シリコン基板内
実施例8	97.9	98.9	97.9	98.2	有り	有り	5.2	シリコン基板内
実施例9	99.0	99.2	98.7	99.3	有り	有り	6.2	シリコン基板内
実施例10	102.2	100.7	100.7	101.9	有り	有り	5.9	シリコン基板内
実施例11	101.1	100.6	99.2	101.8	有り	有り	6.0	シリコン基板内
実施例12	99.0	98.4	98.4	99.0	有り	有り	6.3	シリコン基板内
実施例13	99.8	98.2	99.0	98.6	有り	有り	4.9	シリコン基板内
実施例14	100.3	100.2	101.1	100.8	有り	有り	5.4	シリコン基板内
実施例15	101.3	99.7	99.9	102.0	有り	有り	5.5	シリコン基板内
実施例16	100.3	101.4	99.2	99.2	有り	有り	6.0	シリコン基板内
実施例17	100.4	99.9	100.0	99.6	有り	有り	5.1	シリコン基板内
実施例18	98.9	99.4	98.7	99.8	有り	有り	5.9	シリコン基板内
実施例19	101.6	100.2	100.2	101.1	有り	有り	6.5	シリコン基板内
実施例20	99.5	99.5	99.2	99.2	有り	有り	5.4	シリコン基板内
実施例27	99.5	98.1	98.7	99.3	有り	有り	6.0	シリコン基板内
比較例1	100.0	100.0	100.0	100.0	−	−	5.6	シリコン基板内
比較例2	−	−	−	−	無し	無し	4.3	シリコン基板内
比較例3	30.3	48.7	35.2	4.4	無し	無し	0.4	電極内
比較例4	25.6	56.4	29.8	6.6	無し	無し	0.2	電極内
比較例5	50.5	45.6	38.3	5.0	有り	無し	0.3	電極内
比較例6	99.3	98.2	97.9	98.1	有り	有り	1.1	電極内

[0178] 表５から、比較例３～５においては、比較例１よりも発電性能が劣化したことが分かる。これは例えば以下のように考えられる。比較例３及び比較例４については、用いた合金粒子中に錫が含まれていないために、Ｓｎ－Ｐ－Ｏガラス相が形成せず、熱処理（焼成）中にシリコン基板における銅とケイ素との相互拡散が起こり、基板内のｐｎ接合特性が劣化したことが考えられる。また比較例５については、用いた合金粒子中にリンが含まれていないために、比較例３及び比較例４と同様、Ｓｎ－Ｐ－Ｏガラス相が形成せず、熱処理（焼成）中にシリコン基板における銅とケイ素との相互拡散が起こり、基板内のｐｎ接合特性が劣化したことと、合金粒子中の銅が、錫及びニッケルと反応し、Ｃｕ－Ｓｎ－Ｎｉ合金相を形成する前に酸化してしまい、電極の抵抗が増加したことが考えられる。

[0179] 一方、実施例１～２０及び２７で作製した太陽電池素子の発電性能は、比較例１の太陽電池素子の測定値と比べて、ほぼ同等であった。また組織観察の結果、受光面電極内にはＣｕ－Ｓｎ－Ｎｉ合金相とＳｎ－Ｐ－Ｏガラス相が存在していた。

[0180] また表５の結果から、実施例１～２０及び２７で作製した太陽電池の裏面

出力取出電極のシリコン基板に対する密着力は、比較例１のものと比べてほぼ同等であった。特に破断の箇所がシリコン基板内であったことから、形成した電極はシリコン基板に高い強度で密着していることが分かる。比較例２については、電極内が酸化銅とガラスフリットの溶融物で占められており、シリコン基板にある程度の強度で密着しているものと考えられる。また比較例３～５については、上述するように熱処理（焼成）後の電極とシリコン基板との間で銅とケイ素との相互拡散が生じ、反応物相（Cu_3Si）が形成され、これが電極の一部を基板から持ち上げることで、電極の密着力が大幅に低下したものと考えられる。

[0181] 比較例６では、リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子を用いていないが、作製した太陽電池素子の発電性能は、比較例１の太陽電池素子の測定値と比べてほぼ同等であった。また組織観察の結果から、リン含有銅合金粒子、錫含有粒子及びニッケル含有粒子の組み合わせを用いても、Ｃｕ－Ｓｎ－Ｎｉ合金相とＳｎ－Ｐ－Ｏガラス相が形成されており、実施例１～２０及び２７と同様に、低抵抗率の電極が形成されているものと考えられる。一方比較例６ではシリコン基板に対する密着力が低下していたが、これは例えば以下のようにして考えることが出来る。

[0182] すなわち、リン含有銅合金粒子、錫含有粒子及びニッケル含有粒子をそれぞれ組み合わせた場合では、熱処理（焼成）工程で、金属粒子同士の反応が進む一方で、電極内に空隙部を形成したり、Ｓｎ－Ｐ－Ｏガラス相が局所的に厚く形成されたりすることで、電極の全面積のうちのシリコン基板に対して電極が付着している面積の割合が低下したと考えられる。更に、熱処理（焼成）時の降温過程においてＳｎ－Ｐ－Ｏガラス相とＣｕ－Ｓｎ－Ｎｉ合金相との熱膨張係数差による亀裂、又はＳｎ－Ｐ－Ｏガラス相内の亀裂が発生したと考えられる。そのため、電極内の強度が低下し、結果として、破断の箇所が電極内で生じ、破断時の荷重も低い値となったと考えられる。

[0183] 続いて、バックコンタクト型の太陽電池素子のうち、図５の構造を有するものについて、得られた各測定値を、比較例７の測定値を１００．０とした

相対値に換算して表６に示した。更に受光面電極の断面を観察した結果も併せて表６に示した。

[0184] [表6]

実施例	太陽電池としての発電性能				電極断面組織観察結果	
	Jsc(相対値) 短絡電流	Voc(相対値) 開放電圧	F.F.(相対値) 形状因子	η(相対値) 変換効率	Cu-Sn-Ni合金相 有無	Sn-P-Oガラス相 有無
実施例21	98.9	99.2	98.2	99.3	有り	有り
実施例22	100.2	99.5	100.4	100.3	有り	有り
比較例7	100.0	100.0	100.0	100.0	－	－

[0185] 表６から、実施例２１及び実施例２２で作製した太陽電池素子は、比較例７の太陽電池素子とほぼ同等の発電性能を示したことが分かる。また組織観察の結果、受光面電極内にはＣｕ－Ｓｎ－Ｎｉ合金相とＳｎ－Ｐ－Ｏガラス相が存在していた。なお、比較例７に係る電極についての電極内のＣｕ－Ｓｎ－Ｎｉ合金相及びＳｎ－Ｐ－Ｏガラス相の有無は、電極形成用組成物Ｃ１において金属粒子として銀粒子のみを用いたことから調査しなかった。

[0186] 続いて、バックコンタクト型の太陽電池素子のうち、図６の構造を有するものについて、得られた各測定値を、比較例８の測定値を１００．０とした相対値に換算して表７に示した。更に受光面電極の断面を観察した結果も併せて表７に示した。

[0187] [表7]

実施例	太陽電池としての発電性能				電極断面組織観察結果	
	Jsc(相対値) 短絡電流	Voc(相対値) 開放電圧	F.F.(相対値) 形状因子	η(相対値) 変換効率	Cu-Sn-Ni合金相 有無	Sn-P-Oガラス相 有無
実施例23	99.1	98.7	98.8	98.3	有り	有り
実施例24	99.4	99.5	98.7	99.2	有り	有り
比較例8	100.0	100.0	100.0	100.0	－	－

[0188] 表７から、実施例２３及び実施例２４で作製した太陽電池素子は、比較例８の太陽電池素子とほぼ同等の発電性能を示したことが分かる。また組織観察の結果、受光面電極内にはＣｕ－Ｓｎ－Ｎｉ合金相とＳｎ－Ｐ－Ｏガラス相が存在していた。なお、比較例８に係る電極についての電極内のＣｕ－Ｓｎ－Ｎｉ合金相及びＳｎ－Ｐ－Ｏガラス相の有無は、電極形成用組成物Ｃ１において金属粒子として銀粒子のみを用いたことから調査しなかった。

[0189] 続いて、バックコンタクト型の太陽電池素子のうち、図７の構造を有するものについて、得られた各測定値を、比較例９の測定値を１００．０とした相対値に換算して表８に示した。更に受光面電極の断面を観察した結果も併せて表８に示した。

[0190] [表8]

実施例	太陽電池としての発電性能				電極断面組織観察結果	
	Jsc(相対値) 短絡電流	Voc(相対値) 開放電圧	F.F.(相対値) 形状因子	η(相対値) 変換効率	Cu-Sn-Ni合金相 有無	Sn-P-Oガラス相 有無
実施例25	100.3	99.1	99.4	99.7	有り	有り
実施例26	100.4	100.5	99.6	100.3	有り	有り
比較例9	100.0	100.0	100.0	100.0	--	--

[0191] 表８から、実施例２５及び実施例２６で作製した太陽電池素子は、比較例９の太陽電池素子とほぼ同等の発電性能を示したことが分かる。また組織観察の結果、受光面電極内にはＣｕ－Ｓｎ－Ｎｉ合金相とＳｎ－Ｐ－Ｏガラス相が存在していた。なお、比較例９に係る電極についての電極内のＣｕ－Ｓｎ－Ｎｉ合金相及びＳｎ－Ｐ－Ｏガラス相の有無は、電極形成用組成物Ｃ１において金属粒子として銀粒子のみを用いたことから調査しなかった。

[0192] 尚、日本出願２０１４－０１７９３９、２０１４－０１７９４０及び２０１４－０２４９０４の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。また、本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子を含む金属粒子と、ガラス粒子と、を含む電極形成用組成物。

[請求項2] 前記リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子は、リン含有率が２．０質量％～１５．０質量％である請求項１に記載の電極形成用組成物。

[請求項3] 前記リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子は、錫含有率が３．０質量％～３０．０質量％である請求項１又は請求項２に記載の電極形成用組成物。

[請求項4] 前記リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子は、ニッケル含有率が３．０質量％～３０．０質量％である請求項１～請求項３のいずれか１項に記載の電極形成用組成物。

[請求項5] 前記リン－錫－ニッケル含有銅合金粒子の粒度分布において小径側から積算した体積が５０％の場合における粒子径（Ｄ５０％）が、０．４μｍ～１０．０μｍである請求項１～請求項４のいずれか１項に記載の電極形成用組成物。

[請求項6] 前記ガラス粒子は、軟化点が６５０℃以下であり、結晶化開始温度が６５０℃を超える請求項１～請求項５のいずれか１項に記載の電極形成用組成物。

[請求項7] 前記ガラス粒子の軟化点が、５８３℃以下である請求項６に記載の電極形成用組成物。

[請求項8] 前記ガラス粒子は、鉛（Ｐｂ）を含有する請求項１～請求項７のいずれか１項に記載の電極形成用組成物。

[請求項9] 前記金属粒子が、リン含有銅合金粒子、錫含有粒子、及びニッケル含有粒子からなる群より選択される少なくとも１種を更に含む請求項１～請求項８のいずれか１項に記載の電極形成用組成物。

[請求項10] 前記リン含有銅合金粒子は、リン含有率が０．１質量％～８．０質量％である請求項９に記載の電極形成用組成物。

[請求項11] 前記錫含有粒子は、錫粒子及び錫含有率が１．０質量％以上である

錫合金粒子からなる群より選択される少なくとも１種である請求項９又は請求項１０に記載の電極形成用組成物。

[請求項12] 前記ニッケル含有粒子は、ニッケル粒子及びニッケル含有率が１．０質量％以上であるニッケル合金粒子からなる群より選択される少なくとも１種である請求項９～請求項１１のいずれか１項に記載の電極形成用組成物。

[請求項13] 前記金属粒子が、銀粒子を更に含む請求項１～請求項１２のいずれか１項に記載の電極形成用組成物。

[請求項14] 前記金属粒子の総含有率が、６５．０質量％～９４．０質量％である請求項１～請求項１３のいずれか１項に記載の電極形成用組成物。

[請求項15] 前記ガラス粒子の含有率が、０．１質量％～１５．０質量％である請求項１～請求項１４のいずれか１項に記載の電極形成用組成物。

[請求項16] 更に、樹脂を含む請求項１～請求項１５のいずれか１項に記載の電極形成用組成物。

[請求項17] 前記樹脂が、セルロース樹脂、及びアクリル樹脂からなる群より選択される少なくとも１種を含む請求項１６に記載の電極形成用組成物。

[請求項18] 更に、溶剤を含む請求項１～請求項１７のいずれか１項に記載の電極形成用組成物。

[請求項19] 請求項１～請求項１８のいずれか１項に記載の電極形成用組成物の熱処理物である電極。

[請求項20] 半導体基板と、前記半導体基板上に設けられる請求項１～請求項１８のいずれか１項に記載の電極形成用組成物の熱処理物である電極と、を有する太陽電池素子。

[請求項21] 前記電極は、銅と錫とニッケルとを含有する合金相及び錫とリンと酸素とを含有するガラス相を含む請求項２０に記載の太陽電池素子。

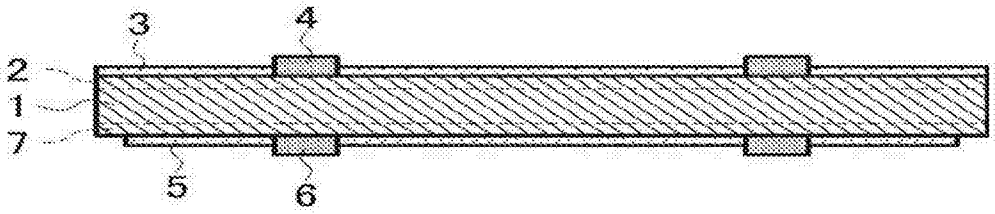
[請求項22] 半導体基板上に請求項１～請求項１８のいずれか１項に記載の電極形成用組成物を付与する工程と、

前記電極形成用組成物を熱処理する工程と、

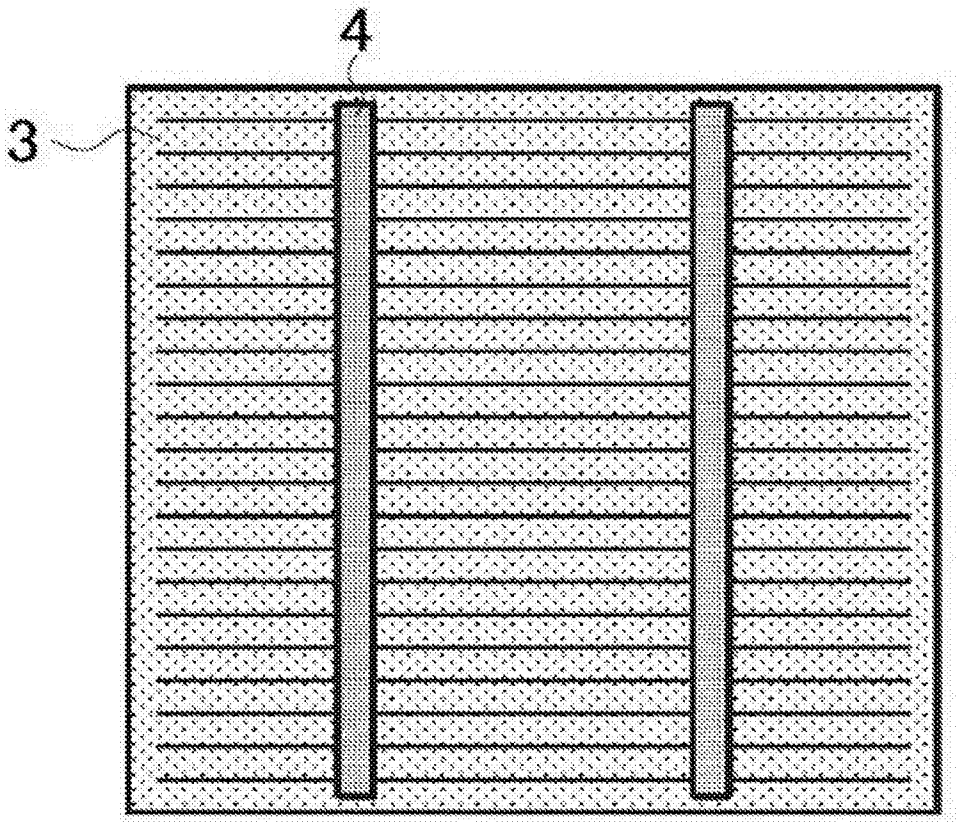
を有する太陽電池素子の製造方法。

[請求項23] 請求項２０又は請求項２１に記載の太陽電池素子と、前記太陽電池素子の電極上に配置される配線材料と、を有する太陽電池。

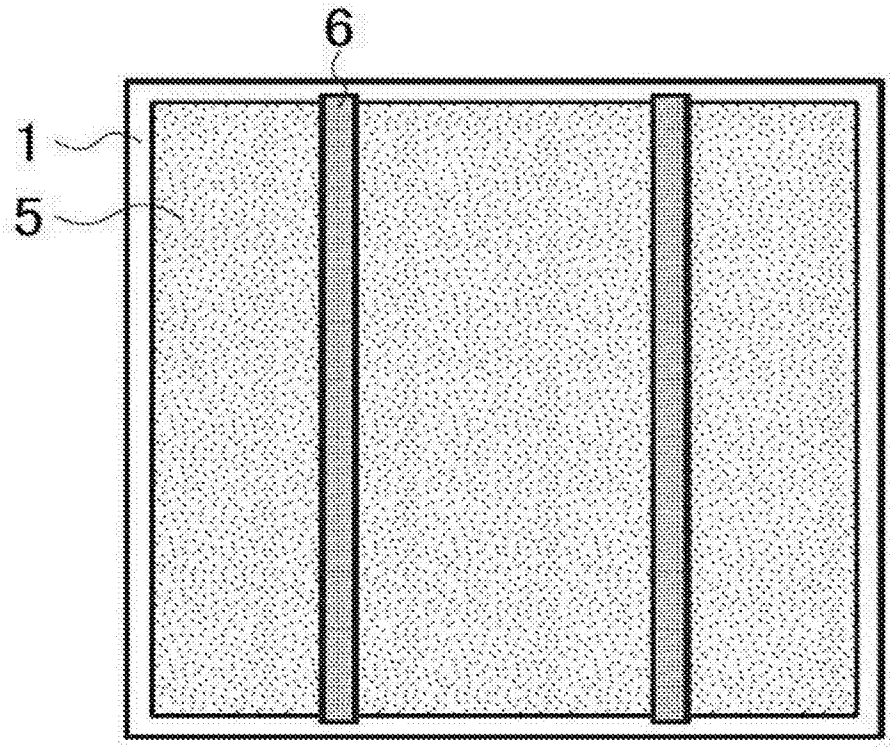
[図1]



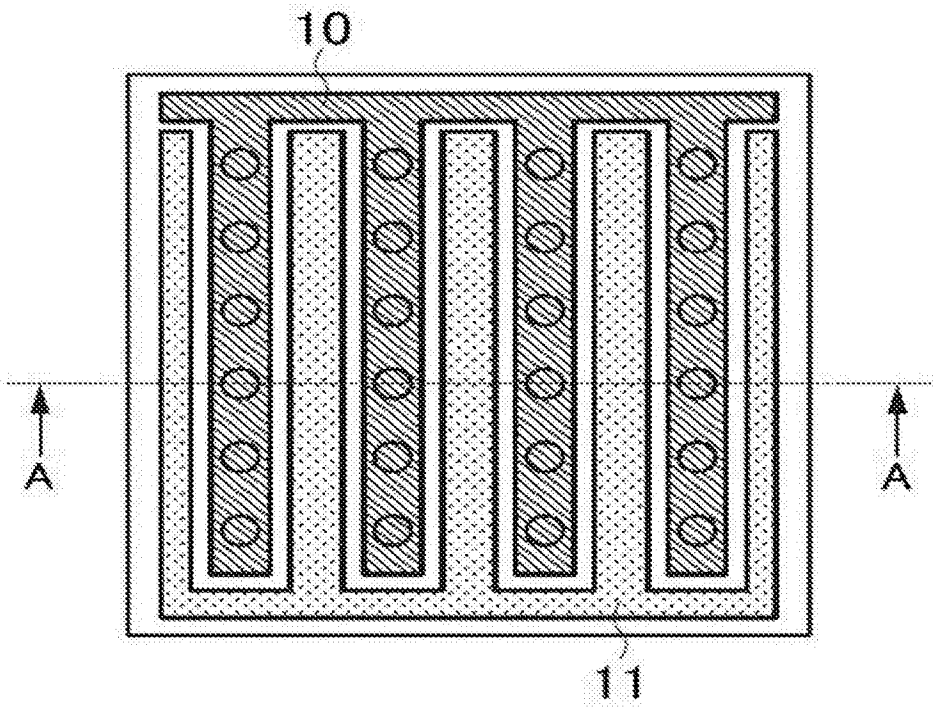
[図2]



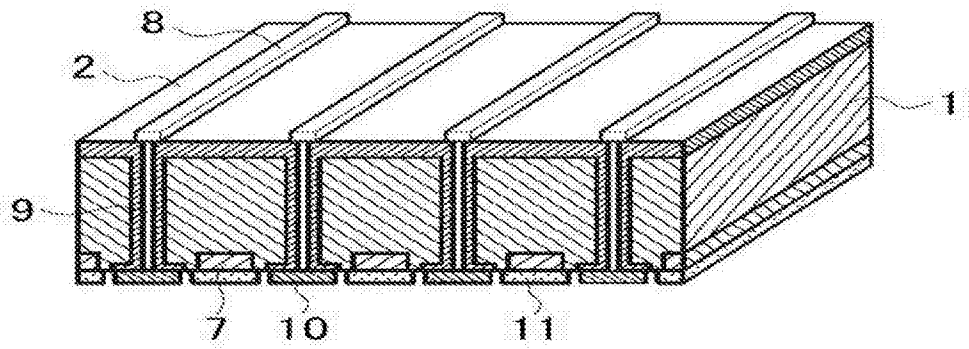
[図3]



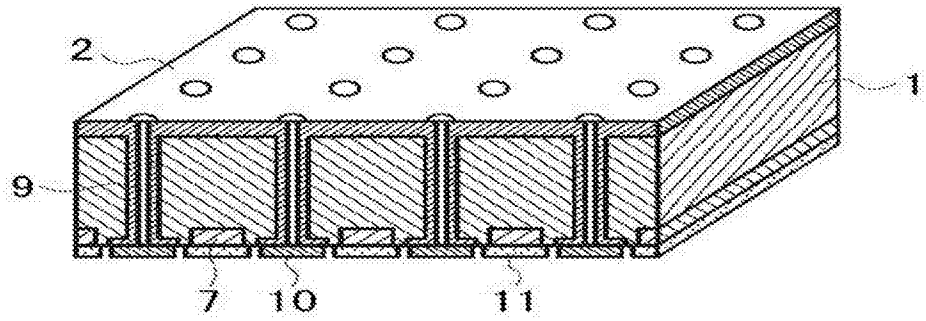
[図4]



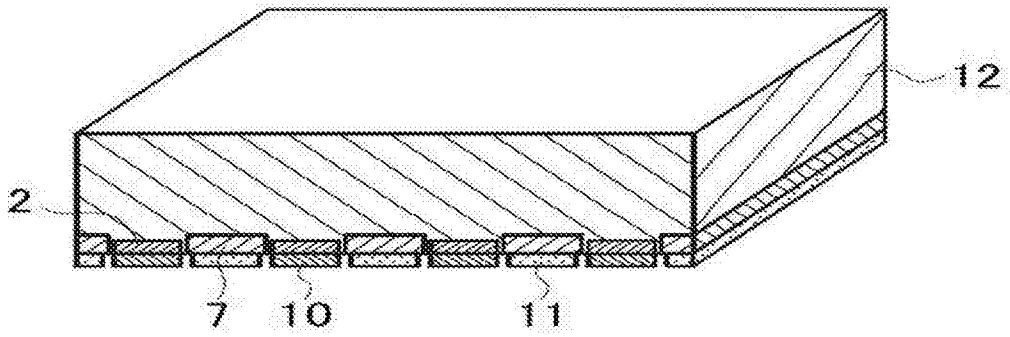
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/052572

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L31/0224(2006.01)i, *H01B1/16*(2006.01)i, *H01B1/22*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L31/0224, H01B1/16, H01B1/22

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2013/073478 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 23 May 2013 (23.05.2013), claims; paragraphs [0040] to [0042], [0051] to [0054], [0066] to [0067], [0086] to [0118], [0041] to [0156], [0162] & EP 2782102 A1 & CN 103930950 A & KR 10-2014-0082835 A & TW 201324539 A	1,2,6-9, 11-23 3-5,10
X A	JP 2012-227183 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 15 November 2012 (15.11.2012), claims; paragraphs [0027] to [0101] & WO 2012/140787 A1 & TW 201246231 A & CN 103503079 A	1-9,11-23 10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 April 2015 (13.04.15)	21 April 2015 (21.04.15)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/052572

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-223559 A (Asahi Kasei Corp.), 12 August 2004 (12.08.2004), entire text; all drawings (Family: none)	1-23
A	WO 2008/001518 A1 (Mitsubishi Materials Corp.), 03 January 2008 (03.01.2008), entire text; all drawings & US 2009/0250106 A1 & DE 112007001507 T & KR 10-2009-0034823 A & CN 101506994 A & TW 200805402 A & CN 103117107 A	1-23
A	WO 2011/090211 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 28 July 2011 (28.07.2011), entire text; all drawings & JP 2011-171270 A & TW 201133511 A	1-23
A	WO 2011/090214 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 28 July 2011 (28.07.2011), entire text; all drawings & JP 2011-171274 A & TW 201133512 A	1-23
A	WO 2011/090215 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 28 July 2011 (28.07.2011), entire text; all drawings & JP 2011-171272 A & EP 2530683 A1 & CN 102870167 A & KR 10-2012-0124439 A & TW 201140914 A	1-23
P,X	JP 2014-93491 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 19 May 2014 (19.05.2014), claims; paragraphs [0055] to [0057], [0062] to [0063], [0070] to [0072], [0079] to [0093], [0105], [0116], [0129], [0132] (Family: none)	1,2,6-9, 11-23
P,X	JP 2014-103221 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 05 June 2014 (05.06.2014), claims; paragraphs [0032] to [0035], [0038] to [0039], [0046] to [0047], [0059] to [0074], [0114] to [0122], [0138] (Family: none)	1,2,5-9, 11-23

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０５２５７２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L31/0224(2006.01)i, H01B1/16(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L31/0224, H01B1/16, H01B1/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	WO 2013/073478 A1 (日立化成株式会社) 2013.05.23, [請求の範囲],[0040]-[0042],[0051]-[0054],[0066]-[0067], [0086]-[0118],[0041]-[0156],[0162] & EP 2782102 A1 & CN 103930950 A & KR 10-2014-0082835 A & TW 201324539 A	1,2,6-9, 11-23 3-5,10
X A	JP 2012-227183 A (日立化成工業株式会社) 2012.11.15, 【特許請求の範囲】,【0027】-【0101】 & WO 2012/140787 A1 & TW 201246231 A & CN 103503079 A	1-9,11-23 10

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１３．０４．２０１５	２１．０４．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　９３５４
井原　純
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2004-223559 A (旭化成株式会社) 2004.08.12, 全文，全図（ファミリーなし）	1-23
A	WO 2008/001518 A1 (三菱マテリアル株式会社) 2008.01.03, 全文，全図 & US 2009/0250106 A1 & DE 112007001507 T & KR 10-2009-0034823 A & CN 101506994 A & TW 200805402 A & CN 103117107 A	1-23
A	WO 2011/090211 A1 (日立化成工業株式会社) 2011.07.28, 全文，全図 & JP 2011-171270 A & TW 201133511 A	1-23
A	WO 2011/090214 A1 (日立化成工業株式会社) 2011.07.28, 全文，全図 & JP 2011-171274 A & TW 201133512 A	1-23
A	WO 2011/090215 A1 (日立化成工業株式会社) 2011.07.28, 全文，全図 & JP 2011-171272 A & EP 2530683 A1 & CN 102870167 A & KR 10-2012-0124439 A & TW 201140914 A	1-23
P,X	JP 2014-93491 A (日立化成株式会社) 2014.05.19, 【特許請求の範囲】，【0055】-【0057】，【0062】-【0063】，【0070】-【0072】，【0079】-【0093】，【0105】，【0116】，【0129】，【0132】(ファミリーなし)	1,2,6-9, 11-23
P,X	JP 2014-103221 A (日立化成株式会社) 2014.06.05, 【特許請求の範囲】，【0032】-【0035】，【0038】-【0039】，【0046】-【0047】，【0059】-【0074】，【0114】-【0122】，【0138】（ファミリーなし）	1,2,5-9, 11-23