

(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



(10) 国際公開番号

(43) 国際公開日
2012年1月5日 (05.01.2012)

PCT

W O 2012/002143 A 1

- (51) 国際特許分類 : C03C 8/18 (2006.01) H01L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP201 1/063590
- (22) 国際出願日 : 2011年6月14日 (14.06.2011)
- (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 2010-147806 2010年6月29日 (29.06.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): センtral硝子株式会社 (CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字; 中宇部5253番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者 ; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 濱田 潤 (HAMADA, Jun).
- (74) 代理人: 小林 博通, 外 (KOBAYASHI, Hiromichi et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町1番29号 抜済会ビル S H I G A 内外国特許事務所内 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

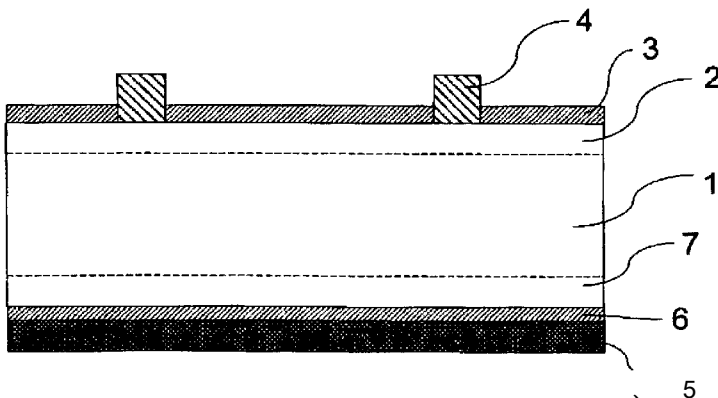
添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: LOW-MELTING-POINT GLASS COMPOSITION AND CONDUCTIVE PASTE MATERIAL USING SAME

(54) 発明の名称: 低融点ガラス組成物及びそれを用いた導電性ペースト材料

[図1]



(57) Abstract: Provided is a low-melting-point glass composition for a lead-free conductive paste material with which a high collection efficiency can be obtained in a conductive paste for a crystalline Si solar cell. The conductive paste material comprises an SiO₂-B₂O₃-ZnO-RO-R₂O lead-free low-melting-point glass containing, by wt%, 2-10% of SiO₂, 18-30% of B₂O₃, 0-10% of Al₂O₃, 0-25% of ZnO, 20-50% of RO (MgO+CaO+SrO+BaO), and 10-17% of R₂O (Li₂O+Na₂O+K₂O).

(57) 要約: 【課題】結晶Si太陽電池用の導電性ペーストにおいて、高い集電効率を得られる無鉛導電性ペースト材料用の低融点ガラス組成物を提供する。【解決手段】重量%でSiO₂を2~10%、B₂O₃を18~30%、Al₂O₃を0~10%、ZnOを0~25%、RO (MgO+CaO+SrO+BaO)を20~50%、R₂O (Li₂O+Na₂O+K₂O)を10~17%含むSiO₂-B₂O₃-ZnO-RO-R₂O系無鉛低融点ガラスを含むことを特徴とする導電性ペースト材料である。

W 2 12 02143 1

明 細 書

発明の名称 :

低融点ガラス組成物及びそれを用いた導電性ペースト材料

技術分野

[0001] 本発明は、特に結晶シリコン太陽電池に形成される電極において、良好な電気特性が得られ、また、シリコン半導体基板との密着性が良好な無鉛導電性ペースト材料に良好な低融点ガラス組成物に関する。

背景技術

[0002] 半導体シリコン基板を用いた電子部品として、図1に示すような太陽電池素子が知られている。図1に示すように、太陽電池素子は、厚みが200からm程度のp型半導体シリコン基板1の受光面側にn型半導体シリコン層2を形成し、受光面側表面に受光効率をあげるための窒化珪素膜などの反射防止膜3、さらにその反射防止膜3上に半導体と接続した表面電極4が形成されている。また、P型半導体シリコン基板1の裏側には、アルミニウム電極層5が一様に形成されている。

[0003] このアルミニウム電極層5は、一般に、アルミニウム粉末、ガラスフリット、エチルセルロースやアクリル樹脂などのバインダーを含む有機ビヒクルとからなるアルミニウムペースト材料を、スクリーン印刷などを用いて塗布し、600～900℃程度の温度で短時間焼成することで形成される。

[0004] このアルミニウムペーストの焼成において、アルミニウムがp型半導体シリコン基板1に拡散することで、アルミニウム電極層5とp型半導体シリコン基板1との間にBSF (Back Surface Field) 層6と呼ばれるSi-Al共晶層が形成され、さらにはアルミニウムの拡散による不純物層P+層7が形成される。

[0005] このP+層7は、pn接合の光起電力効果によって生成したキャリアの再結合による損失を抑制する効果をもたらす、太陽電池素子の変換効率向上に寄与する。

[0006] このBSF効果に関しては、アルミニウムペーストに含まれるガラスフリットとして、鉛を含有するガラスを用いることで高い効果を得ることが可能であるということが開示されている（例えば特許文献1、2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2007-59380号公報

特許文献2：特開2003-165744号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、鉛成分はガラスを低融点とする上で重要な成分ではあるものの、人体や環境に与える弊害が大きい。上記特開2007-59380号公報や特開2003-165744号公報に開示されているガラスフリットは、鉛成分を含むという問題がある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、シリコン半導体基板を用いる太陽電池用の導電性ペーストにおいて、該ペーストに含まれる低融点ガラスの組成が、実質的に鉛成分を含まず、重量%で SiO_2 を2~10%、 B_2O_3 を18~30%、 Al_2O_3 を0~10%、 ZnO を0~25%、 RO ($MgO + CaO + SrO + BaO$) を20~50%、 R_2O ($Li_2O + Na_2O + K_2O$) を10~17%含む SiO_2 - B_2O_3 - ZnO - RO - R_2O 系無鉛低融点ガラスであることを特徴とする導電性ペースト材料である。

[0010] また、前記無鉛低融点ガラスの30℃~300℃における熱膨張係数が ($100 \sim 150$) $\times 10^{-7}/^\circ C$ 、軟化点が400℃以上550℃以下であることを特徴とする上記の導電性ペースト材料である。

[0011] さらに、上記の導電性ペースト材料を使用することを特徴とする太陽電池素子である。

[0012] さらにまた、上記の導電性ペースト材料を使用することを特徴とする電子

材料用基板である。

発明の効果

- [001 3] 本発明の無鉛低融点ガラスフリットを含む導電性ペースト材料を使用することで、高いBSF効果を得ることができる。また、シリコン半導体基板との良好な密着性を得ることができる。さらに、実質的に鉛成分を含まないため人体や環境に与える弊害がない。

図面の簡単な説明

- [0014] [図1] 一般的な結晶Si太陽電池セルの概略断面図である。

発明を実施するための形態

- [001 5] 本発明の導電性ペースト材料は、アルミニウム粉末とエチルセルロースやアクリル樹脂などのバインダーを含む有機ビヒクルに加えて、ガラスフリットを含み、ガラスフリットが実質的に鉛成分を含まず、重量%で SiO_2 を2~10%、 B_2O_3 を18~30%、 Al_2O_3 を0~10%、 ZnO を0~25%、 R_0 ($MgO + CaO + SrO + BaO$) を20~50%、 R_2O ($Li_2O + Na_2O + K_2O$) を10~17%含む $SiO_2-B_2O_3-ZnO-R_0-R_2O$ 系無鉛低融点ガラスであることを特徴とする。
- [001 6] 本発明のガラスフリットにおいて、 SiO_2 はガラス形成成分であり、別のガラス形成成分である B_2O_3 と共存させることにより、安定したガラスを形成することができるもので、2~10% (重量%、以下においても同様である) の範囲で含有させる。10%を越えると、ガラスの軟化点が上昇し、成形性、作業性が困難となる。より好ましくは、4~9%の範囲である。
- [001 7] B_2O_3 はガラス形成成分であり、ガラス熔融を容易とし、ガラスの熱膨張係数において過度の上昇を抑え、かつ、焼付け時にガラスに適度の流動性を与え、ガラスの誘電率を低下させるものである。ガラス中に18~30%の範囲で含有させる。18%未満ではガラスの流動性が不十分となり、焼結性が損なわれる。他方30%を越えるとガラスの安定性を低下させる。より好ましくは19~29%の範囲である。
- [001 8] Al_2O_3 は、ガラスの結晶化を抑制して安定化させる成分である。ガラス中

に0～10%の範囲で含有させることが好ましい。10%を超えるとガラスの軟化点が上昇し、成形性、作業性が困難となる。

[0019] ZnOはガラスの軟化点を下げるもので、ガラス中に0～25%の範囲で含有させる。25%を超えるとガラスが不安定となり結晶を生じ易い。好ましくは0～23%の範囲である。

[0020] RO (MgO + CaO + SrO + BaO)はガラスの軟化点を下げ、適度に流動性を与えるもので、ガラス中に20～50%の範囲で含有させる。20%未満ではガラスの軟化点の低下が不十分で、焼結性が損なわれる。他方50%を越えるとガラスの熱膨張係数が高くなりすぎる。より好ましくは23～50%の範囲である。

[0021] R₂O (Li₂O、Na₂O、K₂O)はガラスの軟化点を下げ、適度に流動性を与え、熱膨張係数を適宜範囲に調整するものであり、10～17%の範囲で含有させる。10%未満ではガラスの軟化点の低下が不十分で、焼結性が損なわれる。他方17%を越えると熱膨張係数を過度に上昇させる。より好ましくは12～17%の範囲である。

この他にも、一般的な酸化物で表すCuO、TiO₂、In₂O₃、Bi₂O₃、SnO₂、TeO₂などを加えてもよい。

[0022] 実質的にPbOを含まないことにより、人体や環境に与える影響を皆無とすることができる。ここで、実質的にPbOを含まないとは、PbOがガラス原料中に不純物として混入する程度の量を意味する。例えば、低融点ガラス中における0.3wt%以下の範囲であれば、先述した弊害、すなわち人体、環境に対する影響、絶縁特性等に与える影響は殆どなく、実質的にPbOの影響を受けないことになる。

前記低融点ガラスの30℃～300℃における熱膨張係数が(100～150)×10⁻⁷/℃、軟化点が400℃以上500℃以下であることを特徴とする導電性ペースト材料である。熱膨張係数が(100～150)×10⁻⁷/℃を外れると電極形成時に剥離、基板の反り等の問題が発生する。好ましくは、(105～145)×10⁻⁷/℃の範囲である。また、軟化点が500℃

を越えると焼成時に十分に流動しないためシリコン半導体基板との密着性が悪くなるなどの問題が発生する。好ましくは、400℃以上480℃以下である。

[0023] また、上記の導電性ペースト材料を使用することを特徴とする太陽電池素子である。

[0024] さらに、上記の導電性ペースト材料を使用することを特徴とする電子材料用基板である。

実施例

[0025] 以下、実施例に基づき、本発明を説明する。

[0026] (導電性ペースト材料)

まず、ガラス粉末は、実施例に記載した所定組成となるように各種無機原料を秤量、混合して原料バッチを作製する。この原料バッチを白金ルツボに投入し、電気加熱炉内で1000～1300℃、1～2時間で加熱熔融して表1の実施例1～5、表2の比較例1～4に示す組成のガラスを得た。ガラスの一部は型に流し込み、ブロック状にして熱物性(熱膨張係数、軟化点)測定用に供した。残余のガラスは急冷双ロール成形機にてフレーク状とし、粉碎装置で平均粒径1～4μm、最大粒径10μm未満の粉末状に整粒した。

[0027] 次に、αテルビネオールとプチルカルビトールアセテートからなるペーストオイルにバインダーとしてのエチルセルロースと上記ガラス粉、また導電性粉末としてアルミニウム粉末を所定比で混合し、粘度、500±50ポイズ程度の導電性ペーストを調製した。

[0028] なお、軟化点は、熱分析装置TG-DTA(リガク(株)製)を用いて測定した。また、熱膨張係数は、熱膨張計を用い、5℃/分で昇温したときの30～300℃での伸び量から求めた。

[0029] 次に、p型半導体シリコン基板1を準備し、その上部に上記で作製した導電性ペーストをスクリーン印刷した。これらの試験片を、140℃のオーブンで10分間乾燥させ、次に電気炉にて800℃条件下で1分間焼成し、p型半導体シリコン基板1にアルミニウム電極層5とBSF層6を形成した構造

を得た。

[0030] このようにして得られたサンプルについて、電極間のオーム抵抗に影響を及ぼすアルミニウム電極層 5 の表面抵抗を 4 探針式表面抵抗測定器で測定した。

[0031] 次に、アルミニウム電極層 5 の p 型半導体シリコン基板 1 との密着性を調べるために、メンディングテープ（ニチバン製）をアルミニウム電極層 5 に貼り付け、剥離したときのアルミニウム電極層 5 の剥がれ状態を目視にて評価した。

[0032] その後、アルミニウム電極層 5 を形成した p 型半導体シリコン基板 1 を水酸化ナトリウム水溶液に浸漬して、アルミニウム電極層 5 および B S F 層 6 をエッチングすることで P+層 7 を表面に露出させ、p+層 7 の表面抵抗を 4 探針式表面抵抗測定器で測定した。

[0033] p+層 7 の表面抵抗と B S F 効果には相関があり、p+層 7 の表面抵抗が低いほど B S F 効果が高く、太陽電池素子としての変換効率が高いとされている。ここでは、p+層 7 の表面抵抗の目標値を 25 Ω/□以下とした。

[0034] (結果)

無鉛低融点ガラス組成および、各種試験結果を表に示す。

[表 1]

実施例		1	2	3	4	5
ガラス組成 [wt%]	SiO ₂	9.3	9	2.5	7.8	8.3
	B ₂ O ₃	28.3	21.6	28.0	28.5	19.1
	Al ₂ O ₃		3.5	1.5		1.0
	ZnO	22.1	15.3	7.3		24.0
	MgO		2.5			
	CaO	3.1		43.1	25.0	25.3
	SrO			3.5		6.1
	BaO	21.1	39.8		24.1	
	Li ₂ O	1.5	1.3			
	Na ₂ O	7.7	6.9		13.5	5.5
	K ₂ O	6.9	6.2	14.1	1.1	10.7
熱膨張係数	× 10 ⁻⁷ /°C	115	140	135	145	120
軟化点	°C	475	420	430	460	435
P+層表面抵抗値	Ω/□	23	22	21	21	22
接着強度		○	○	○	○	○

[表2]

比較例		1	2	3	4	
ガラス組成[wt%]	SiO ₂	12.4	4.6	8.5	4.0	
	B ₂ O ₃	31.2	38.9	31.2	32.3	
	Al ₂ O ₃		1.0			
	ZnO	45.5	37.3	32.8	38.9	
	MgO					
	CaO			22.3		
	SrO					
	B ₃ O	1.5	6.5		6.0	
	Li ₂ O					
	Na ₂ O	6.4	7.5		3.8	
	K ₂ O	3.0	4.2	5.2	15.0	
	熱膨張係数	$\times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$	78	○	85	潮解
	軟化点	$^\circ\text{C}$	550	53	589	○
p+層表面抵抗値	Ω / \square	40	45	38	-	
接着強度		△	○	x	-	

[0035] 表1における実施例1~5に示すように、本発明の組成範囲内においては、軟化点が400℃~500℃であり、好適な熱膨張係数(100~150) $\times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ を有しており、p型半導体シリコン基板1との密着性も良好である。更には、太陽電池素子の変換効率に関係するP+層7の抵抗値も低く結晶Si太陽電池用の導電性ペーストとして好適である。

[0036] 他方、本発明の組成範囲を外れる表2における比較例1~4は、p型半導体シリコン基板1との良好な密着性が得られない、p+層7の抵抗値が高い、または溶解後にガラスが潮解性を示すなど、結晶Si太陽電池用の導電性ペーストとしては適用し得ない。

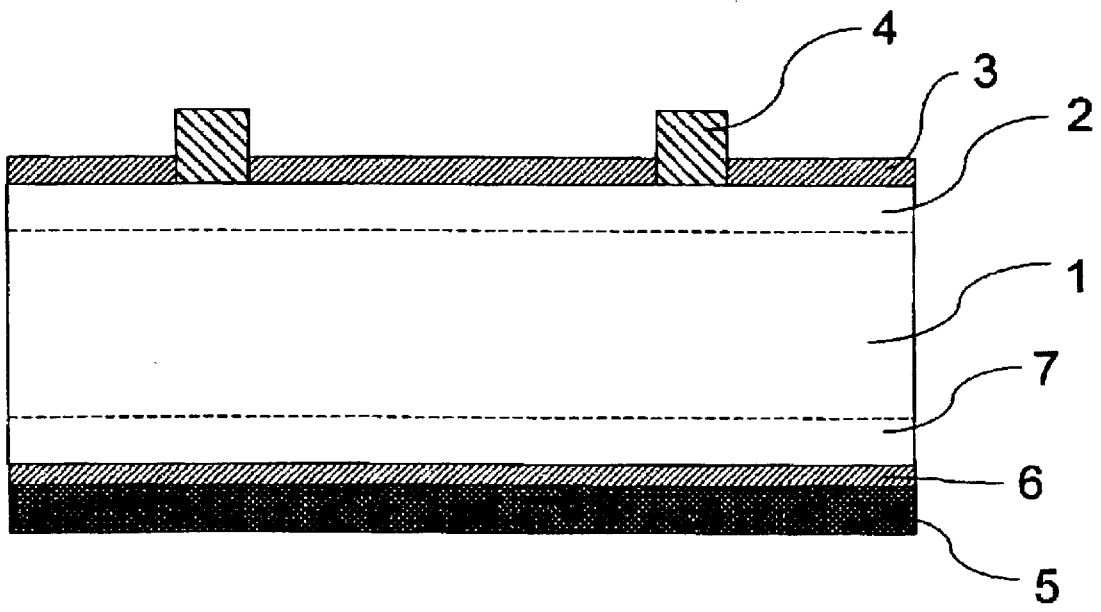
符号の説明

- [0037] 1 p型半導体シリコン基板
- 2 n型半導体シリコン層
- 3 反射防止膜
- 4 表面電極
- 5 アルミニウム電極層
- 6 BSF層
- 7 P+層

請求の範囲

- [請求項1] シリコン半導体基板を用いる太陽電池用の導電性ペーストに含まれる低融点ガラスにおいて、その組成が、実質的に鉛成分を含まず、質量%で、 SiO_2 を2～10%、 B_2O_3 を18～30%、 Al_2O_3 を0～10%、 ZnO を0～25%、 RO (MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO より選択される1種以上の合計)を20～50%、及び、 R_2O (Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O より選択される1種以上の合計)を10～15%、を含むことを特徴とする SiO_2 - B_2O_3 - ZnO - RO - R_2O 系無鉛低融点ガラス。
- [請求項2] 30℃～300℃における熱膨張係数が $(100 \sim 150) \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 、軟化点が400℃以上550℃以下であることを特徴とする請求項1に記載の無鉛低融点ガラス。
- [請求項3] 請求項1または請求項2のいずれかの無鉛低融点ガラスを使用していることを特徴とする導電性ペースト。
- [請求項4] 請求項1または請求項2のいずれかの無鉛低融点ガラスを使用していることを特徴とする太陽電池素子。
- [請求項5] 請求項1または請求項2のいずれかの無鉛低融点ガラスを使用していることを特徴とする電子材料用基板。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/063590

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C8/1 8 (2006.01)i, H01 L31 / 04 (2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C03C1/00-14/00

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

Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1	996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2011
Kokai	Jitsuyo	Shinan	Koho	1971-2011	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 57-38343 A (Fuji Photo Optical Co., Ltd.), 03 March 1982 (03.03.1982), entire text (Family: none)	1-5
A	WO 2008/001631 A1 (Panasonic Corp.), 03 January 2008 (03.01.2008), entire text & CN 101484395 A & JP 2011-6322 A & KR 10-2009-0024790 A & US 2009/0115335 A1	1-5

 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

"I" 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

08 September, 2011 (08.09.11)

Date of mailing of the international search report

20 September, 2011 (20.09.11)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A . 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C03C8/18 (2006. 01) i , H01L31/04 (2006. 01) i

B . 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C03C1/00- 14/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 — 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 — 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 — 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 — 2 0 1 1 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)

INTERGLAD

C . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 57-38343 A (富士写真光機株式会社) 1982. 03. 03, 全文参照 (ファミリーなし)	1 - 5
A	W0 2008/001631 A1 (パナソニック株式会社) 2008. 01. 03, 全文参照 & CN 101484395 A & JP 2011-6322 A & KR 10-2009-0024790 A & US 2009/0115335 A1	1 - 5

☐ 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

IA 「特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの」
 IE 「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」
 I 「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)」
 Iθ 「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」
 「」 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」
 rx 「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」
 IY 「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」
 I& 「同一パテントファミリー文献」

国際調査を完了した日
 0 8 . 0 9 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日
 2 0 . 0 9 . 2 0 1 1

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 1 0 0 — 8 9 1 5
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)	4 T	9 8 3 0
増山 淳子		
電話番号 0 3 — 3 5 8 1 — 1 1 0 1 内線	3 4 6 5	