

(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  
2011 年 7 月 28 日(28.07.2011)

PCT

(10) 国際公開番号  
**WO 2011/090215 A1**

- (51) 国際特許分類:  
H01B 1/22 (2006.01) H01L 31/04 (2006.01)  
H01B 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/051366
- (22) 国際出願日: 2011 年 1 月 25 日(25.01.2011)
- (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 2010-013512 2010 年 1 月 25 日(25.01.2010) JP  
特願 2010-222203 2010 年 9 月 30 日(30.09.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社 (Hitachi Chemical Company, Ltd.) [JP/JP]; 〒1630449 東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉田 誠人 (YOSHIDA, Masato) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば市和台 4 8 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 野尻 剛 (NOJIRI, Takeshi) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば市和台 4 8 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 岩室 光則 (IWA-MURO, Mitsunori) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば市和台 4 8 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 足立 修一郎 (ADACHI, Shuichirou) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば市和台 4 8 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 木沢 桂子 (KIZAWA, Keiko) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば市和台 4 8 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 青柳 拓也 (AOYAGI, Takuya) [JP/JP]; 〒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). 山本 浩貴 (YAMAMOTO, Hiroki) [JP/JP]; 〒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). 内藤 孝 (NAITO, Takashi) [JP/JP]; 〒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). 加藤 隆彦 (KATO, Takahiko) [JP/JP]; 〒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: 膝館 祥治, 外 (HIZATATE, Shoji et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿 4 丁目 3 番 1 7 号 H K 新宿ビル 7 階 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, 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: PASTE COMPOSITION FOR ELECTRODES, AND SOLAR CELL

(54) 発明の名称: 電極用ペースト組成物及び太陽電池

(57) Abstract: Disclosed is a paste composition for electrodes in which the oxidation of copper during firing is inhibited, and which can be used to form electrodes exhibiting low resistance. Also disclosed is a solar cell having electrodes formed using the paste composition for electrodes. The paste composition for electrodes comprises: copper-containing particles having a peak temperature of at least 280°C for an exothermic peak which represents the maximum area in thermogravimetric/differential thermal analysis; glass particles; a solvent; and a resin. The solar cell has electrodes formed using the paste composition for electrodes.

(57) 要約: 本発明は、焼成時における銅の酸化が抑制され、抵抗率の低い電極を形成可能な電極用ペースト組成物、及び、該電極用ペースト組成物を用いて形成された電極を有する太陽電池を提供することを課題とする。本発明は、電極用ペースト組成物を、示差熱-熱重量同時測定において最大面積を示す発熱ピークのピーク温度が280°C以上である銅含有粒子と、溶剤と、樹脂と、を含んで構成する。また、該電極用ペースト組成物を用いて形成された電極を有する太陽電池である。



WO 2011/090215 A1

## 明 細 書

**発明の名称：**電極用ペースト組成物及び太陽電池

### 技術分野

[0001] 本発明は、電極用ペースト組成物及び太陽電池に関する。

### 背景技術

[0002] 一般に結晶シリコン系太陽電池には表面電極が設けられており、この表面電極の配線抵抗や接触抵抗は変換効率に関連する電圧損失に関連し、また配線幅や形状は太陽光の入射量に影響を与える（例えば、濱川圭弘著、「太陽光発電 最新の技術とシステム」、CMC出版社、2001年、p26-27参照）。

[0003] 太陽電池の表面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リン等を高温で熱的に拡散させることにより形成されたn型半導体層上に、導電性組成物をスクリーン印刷等により塗布し、これを800～900℃で焼成することで表面電極が形成される。この表面電極を形成する導電性組成物には、導電性金属粉末、ガラス粒子、及び種々の添加剤等が含まれる。

[0004] 前記導電性金属粉末としては、銀粉末が一般的に用いられているが、種々の理由から銀粉末以外の金属粉末を用いることが検討されている。例えば、銀とアルミニウムを含む太陽電池用電極を形成可能な導電性組成物が開示されている（例えば、特開2006-313744号公報参照）。また銀を含む金属ナノ粒子と銀以外の金属粒子を含む電極形成用組成物が開示されている（例えば、特開2008-226816号公報参照）。

### 発明の開示

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] 一般に電極形成に用いられる銀は貴金属であり、資源の問題からも、また地金自体が高価であることから銀含有導電性組成物（銀含有ペースト）に代わるペースト材料の提案が望まれている。銀に代わる有望な材料としては、

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、地金コストも銀の約100分の1と安価である。しかしながら、銅は200℃以上の高温で酸化されやすい材料であり、例えば、特開2008-226816号公報に記載の電極形成用組成物では、導電性金属として銅を含む場合、これを焼成して電極を形成するために、窒素等の雰囲気下で焼成するという特殊な工程が必要であった。

[0006] 本発明は、焼成時における銅の酸化が抑制され、抵抗率の低い電極を形成可能な電極用ペースト組成物、及び、該電極用ペースト組成物を用いて形成された電極を有する太陽電池を提供することを課題とする。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明の第1の態様は、示差熱-熱重量同時測定（TG-DTA）において最大面積を示す発熱ピークのピーク温度が280℃以上である銅含有粒子と、ガラス粒子と、溶剤と、樹脂と、を含む電極用ペースト組成物である。

[0008] 前記銅含有粒子は、リン含有銅合金粒子、銀被覆された銅粒子、ならびに、トリアゾール化合物、飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸、無機金属化合物塩、有機金属化合物塩、ポリアニリン系樹脂、及び金属アルコキシドからなる群から選ばれる少なくとも1種で表面処理された銅粒子から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

[0009] 前記ガラス粒子は、ガラス軟化点が600℃以下であって、結晶化開始温度が600℃を超えることが好ましく、五酸化ニリン-五酸化ニバナジウム（ $P_2O_5-V_2O_5$ ）系ガラスを含むことがより好ましい。

[0010] 前記電極用ペースト組成物は、銀粒子を更に含むことが好ましく、前記銅含有粒子と前記銀粒子の総量を100質量%としたときの前記銅含有粒子の含有率が9質量%以上88質量%以下であることがより好ましい。また前記銅含有粒子及び前記銀粒子の総含有率が70質量%以上94質量%以下であって、前記ガラス粒子の含有率が0.1質量%以上10質量%以下であって、前記溶剤及び前記樹脂の総含有率が3質量%以上29.9質量%以下であることがさらに好ましい。

- [0011] 前記電極用ペースト組成物は、リン含有化合物を更に含むことが好ましく、前記リン含有化合物は、リン酸、リン酸アンモニウム、リン酸エステル、及び環状ホスファゼンからなる群から選ばれる少なくとも１種であることがより好ましい。
- [0012] 本発明の第２の態様は、リン含有銅合金粒子と、ガラス粒子と、溶剤と、樹脂と、を含む電極用ペースト組成物である。
- [0013] 前記ガラス粒子は、ガラス軟化点が $600^{\circ}\text{C}$ 以下であって、結晶化開始温度が $600^{\circ}\text{C}$ を超えることが好ましく、五酸化ニリンー五酸化ニバナジウム ( $\text{P}_2\text{O}_5\text{--V}_2\text{O}_5$ ) 系ガラスを含むことがより好ましい。
- [0014] 前記電極用ペースト組成物は、銀粒子を更に含むことが好ましく、前記銅含有粒子と前記銀粒子の総量を１００質量%としたときの前記銅含有粒子の含有率が９質量%以上８８質量%以下であることがより好ましい。また前記銅含有粒子及び前記銀粒子の総含有率が７０質量%以上９４質量%以下であって、前記ガラス粒子の含有率が０．１質量%以上１０質量%以下であって、前記溶剤及び前記樹脂の総含有率が３質量%以上２９．９質量%以下であることがさらに好ましい。
- [0015] 前記電極用ペースト組成物は、リン含有化合物を更に含むことが好ましく、前記リン含有化合物は、リン酸、リン酸アンモニウム、リン酸エステル、及び環状ホスファゼンからなる群から選ばれる少なくとも１種であることがより好ましい。
- [0016] 本発明の第３の態様は、銀被覆された銅粒子と、ガラス粒子と、溶剤と、樹脂と、を含む電極用ペースト組成物である。
- [0017] 前記ガラス粒子は、ガラス軟化点が $600^{\circ}\text{C}$ 以下であって、結晶化開始温度が $600^{\circ}\text{C}$ 以上を超えることが好ましく、五酸化ニリンー五酸化ニバナジウム系ガラスを含むことがより好ましい。
- [0018] 前記電極用ペースト組成物は、銀粒子を更に含むことが好ましく、前記銅含有粒子と前記銀粒子の総量を１００質量%としたときの前記銅含有粒子の含有率が９質量%以上８８質量%以下であることがより好ましい。また前記

銅含有粒子及び前記銀粒子の総含有率が70質量%以上94質量%以下であって、前記ガラス粒子の含有率が0.1質量%以上10質量%以下であって、前記溶剤及び前記樹脂の総含有率が3質量%以上29.9質量%以下であることがさらに好ましい。

[0019] 前記電極用ペースト組成物は、リン含有化合物を更に含むことが好ましく、前記リン含有化合物は、リン酸、リン酸アンモニウム、リン酸エステル、及び環状ホスファゼンからなる群から選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。

[0020] 本発明の第4の態様は、トリアゾール化合物、飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸、無機金属化合物塩、有機金属化合物塩、ポリアニリン系樹脂、及び金属アルコキシドからなる群から選ばれる少なくとも1種で表面処理された銅粒子と、ガラス粒子と、溶剤と、樹脂と、を含む電極用ペースト組成物である。

[0021] 前記ガラス粒子は、ガラス軟化点が600℃以下であって、結晶化開始温度が600℃以上を超えることが好ましく、五酸化二リンー五酸化二バナジウム系ガラスを含むことがより好ましい。

[0022] 前記電極用ペースト組成物は、銀粒子を更に含むことが好ましく、前記銅含有粒子と前記銀粒子の総量を100質量%としたときの前記銅含有粒子の含有率が9質量%以上88質量%以下であることがより好ましい。また前記銅含有粒子及び前記銀粒子の総含有率が70質量%以上94質量%以下であって、前記ガラス粒子の含有率が0.1質量%以上10質量%以下であって、前記溶剤及び前記樹脂の総含有率が3質量%以上29.9質量%以下であることがさらに好ましい。

[0023] 前記電極用ペースト組成物は、リン含有化合物を更に含むことが好ましく、前記リン含有化合物は、リン酸、リン酸アンモニウム、リン酸エステル、及び環状ホスファゼンからなる群から選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。

[0024] 本発明の第5の態様は、シリコン基板上に付与された前記電極用ペースト組成物を焼成して形成された電極を有する太陽電池である。

## 発明の効果

- [0025] 本発明によれば、焼成時における銅の酸化が抑制され、抵抗率の低い電極を形成可能な電極用ペースト組成物、及び、該電極用ペースト組成物を用いて形成された電極を有する太陽電池を提供することができる。

## 図面の簡単な説明

- [0026] [図1]本発明にかかる太陽電池の断面図である。  
[図2]本発明にかかる太陽電池の受光面側を示す平面図である。  
[図3]本発明にかかる太陽電池の裏面側を示す平面図である。  
[図4]（a）本発明にかかるセルバックコンタクト型太陽電池のA-A断面構成を示す斜視図である。（b）本発明にかかるセルバックコンタクト型太陽電池の裏面側電極構造を示す平面図である。  
[図5]本発明におけるリン含有銅合金粒子の示差熱－熱重量同時測定（TG-DTA）の一例を示す図である。

## 発明を実施するための最良の形態

- [0027] 本明細書において「～」は、そ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ものとする。

- [0028] <電極用ペースト組成物>

本発明の電極用ペースト組成物は、示差熱－熱重量同時測定において最大面積を示す発熱ピークのピーク温度が280℃以上である銅含有粒子の少なくとも1種と、ガラス粒子の少なくとも1種と、溶剤の少なくとも1種と、樹脂の少なくとも1種と、を含む。

かかる構成であることにより、焼成時における銅の酸化が抑制され、抵抗率の低い電極が形成可能である。

- [0029] （銅含有粒子）

本発明における銅含有粒子は、示差熱－熱重量同時測定（TG-DTA）において最大面積を示す発熱ピークのピーク温度が280℃以上である。かかる耐酸化性が付与された銅含有粒子を用いることで焼成時における金属銅の酸化が抑制され、低抵抗率の電極を形成することができる。なお、示差熱

一熱重量同時測定は通常の大気中で、測定装置：示差熱一熱重量分析装置（エスアイアイ・ナノテクノロジー社製、TG/DTA-6200型）を用いて、例えば、測定温度範囲：室温～1000℃、昇温速度：40℃/分、大気流量：200ml/分の条件で行われる。

一般に純銅（金属銅）について示差熱一熱重量同時測定を行うと、最大面積を示す発熱ピークにおけるピーク温度は200℃付近となるが、本発明に用いられる銅含有粒子においては該ピーク温度が280℃以上である。さらに本発明においては、電極としての低抵抗率の観点から、該ピーク温度が280～800℃であることが好ましく、290～750℃であることがより好ましく、350～750℃であることがさらに好ましい。

[0030] 最大面積を示す発熱ピークにおけるピーク温度が280℃以上である銅含有粒子は、銅粒子に耐酸化性を付与することで構成することができる。

具体的には例えば、リン含有銅合金粒子、銀被覆された銅粒子、並びに、トリアゾール化合物、飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸、無機金属化合物塩、有機金属化合物塩、ポリアニリン系樹脂、及び金属アルコキシドからなる群から選ばれる少なくとも1種で表面処理された銅粒子を挙げることができ、これらから選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。また前記銅含有粒子は1種単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0031] 前記銅含有粒子の粒子径としては特に制限はないが、積算した重量が50%の場合における粒子径（以下、「D50%」と略記することがある）として、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。0.4μm以上とすることで耐酸化性がより効果的に向上する。また10μm以下であることで電極中における銅含有粒子どうしの接触面積が大きくなり、抵抗率がより効果的に低下する。尚、銅含有粒子の粒子径は、マイクロトラック粒度分布測定装置（日機装社製、MT3300型）によって測定される。

また前記銅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、及び鱗片状等のいずれであってもよい。前記銅含有粒子の

形状は、耐酸化性と低抵抗率の観点から、略球状、扁平状、または板状であることが好ましい。

[0032] 本発明の電極用ペースト組成物に含まれる前記銅含有粒子の含有率、また後述する銀粒子を含む場合の銅含有粒子と銀粒子の総含有率としては、例えば、70～94質量%とすることができ、耐酸化性と低抵抗率の観点から、72～90質量%であることが好ましく、74～88質量%であることがより好ましい。

また本発明においては、前記銅含有粒子以外の導電性の粒子を組み合わせる用いても良い。

[0033] リン含有銅合金粒子ー

リン含有銅合金としては、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、銅と銅との接合剤としても用いられるものであるが、本発明の電極用ペースト組成物に含まれる銅含有粒子としてリン含有銅合金粒子を用いることで、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。さらに電極の低温焼成が可能となり、プロセスコストを削減できるという効果を得ることができる。

[0034] 本発明におけるリン含有銅合金に含まれるリン含有率としては、示差熱ー熱重量同時測定において最大面積を示す発熱ピークのピーク温度が280℃以上となるような含有率であれば制限はない。具体的にはリン含有銅合金粒子の全質量中に0.01質量%以上とすることができ、本発明においては、耐酸化性と低抵抗率の観点から、リン含有率が0.01質量%以上8質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以上7.8質量%以下であることがより好ましく、1質量%以上7.5質量%以下であることがより好ましい。

リン含有銅合金に含まれるリン含有率が8質量%以下であることで、より低い抵抗率を達成可能であり、また、リン含有銅合金の生産性に優れる。また0.01質量%以上であることで、より優れた耐酸化性を達成できる。

[0035] 前記リン含有銅合金粒子は、銅とリンを含む合金であるが、他の原子をさ

らに含んでいてもよい。他の原子としては、例えば、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等を挙げることができる。中でも、耐酸化性、融点等の特性調整の観点から、Alを含むことが好ましい。

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

[0036] 前記リン含有銅合金粒子の粒子径としては特に制限はないが、積算した重量が50%の場合における粒子径（以下、「D50%」と略記することがある）として、0.4  $\mu\text{m}$  ~ 10  $\mu\text{m}$  であることが好ましく、1  $\mu\text{m}$  ~ 7  $\mu\text{m}$  であることがより好ましい。0.4  $\mu\text{m}$  以上とすることでより効果的に耐酸化性が向上する。また10  $\mu\text{m}$  以下であることで電極中におけるリン含有銅合金粒子どうしの接触面積が大きくなり、抵抗率がより効果的に低下する。

また前記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、及び鱗片状等のいずれであってもよい。前記リン含有銅合金粒子の形状は、耐酸化性と低抵抗率の観点から、略球状、扁平状、または板状であることが好ましい。

[0037] リン銅合金は、通常用いられる方法で製造することができる。また、リン含有銅合金粒子は、所望のリン含有率となるように調製したリン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、例えば、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は金属便覧（丸善（株）出版事業部）等に記載されている。

具体的には例えば、リン含有銅合金を溶解し、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、分級することで、所望のリン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含有銅合金粒子を製造することができる。

[0038] 本発明の電極用ペースト組成物に含まれる前記リン含有銅合金粒子の含有率、また後述する銀粒子を含む場合のリン含有銅合金粒子と銀粒子の総含有率としては、例えば、70～94質量%とすることができ、耐酸化性と低抵抗率の観点から、72～90質量%であることが好ましく、74～88質量%であることがより好ましい。

また本発明において前記リン含有銅合金粒子は1種単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。さらにリン銅合金粒子以外であって、最大面積を示す発熱ピークにおけるピーク温度が280℃以上である銅含有粒子と組み合わせ用いてもよい。

[0039] さらに本発明においては、耐酸化性と電極の低抵抗率の観点から、リン含有率が0.01質量%以上8質量%以下であるリン含有銅合金粒子を、電極用ペースト組成物中に70～94質量%含むことが好ましく、リン含有率が1～7.5質量%であるリン含有銅合金粒子を、電極用ペースト組成物中に74～88質量%含むことがより好ましい。

また本発明においては、前記リン含有銅合金粒子以外の導電性の粒子を組み合わせ用いてもよい。

[0040] 一銀被覆銅粒子ー

本発明における銀被覆銅粒子としては、銅粒子の表面の少なくとも一部が銀で被覆されているものであればよい。本発明の電極用ペースト組成物に含まれる銅含有粒子として、銀被覆銅粒子を用いることで、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。さらに銅粒子が銀で被覆されていることで、銀被覆銅粒子と銀粒子との界面抵抗が低下し、抵抗率がより低下した電極を形成することができる。またさらに、電極用ペースト組成物に水分が混入した場合に、銀被覆銅粒子を用いることで、室温における銅の酸化を抑制でき、ポットライフを向上できるという効果を得ることができる。

[0041] 前記銀被覆銅粒子における銀の被覆量（銀含有率）としては、示差熱－熱量同時測定において最大面積を示す発熱ピークのピーク温度が280℃以上となるような被覆量（銀含有率）であることが好ましい。具体的には銀被

覆銅粒子の全質量中に1質量%以上とすることができる。中でも銀の被覆量は、耐酸化性と電極の低抵抗率の観点から、銀被覆銅粒子の全質量中に1～88質量%であることが好ましく、3～80質量%であることがより好ましく、5～75質量%であることがさらに好ましい。

[0042] また銀被覆銅粒子の粒子径としては特に制限はないが、積算した重量が50%の場合における粒子径（以下、「D50%」と略記することがある）として、0.4  $\mu\text{m}$ ～10  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、1  $\mu\text{m}$ ～7  $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。0.4  $\mu\text{m}$ 以上とすることでより効果的に耐酸化性が向上する。また10  $\mu\text{m}$ 以下であることで電極中における銀被覆銅粒子どうしの接触面積が大きくなり、抵抗率がより効果的に低下する。

また前記銀被覆銅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、及び鱗片状等のいずれであってもよい。前記銀被覆銅粒子の形状は、耐酸化性と低抵抗率の観点から、略球状、扁平状、または板状であることが好ましい。

[0043] 前記銀被覆銅粒子を構成する銅は、他の原子を含んでいてもよい。他の原子としては、例えば、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等を挙げることができる。中でも、耐酸化性、融点等の特性調整の観点から、Alを含むことが好ましい。

また前記銀被覆銅粒子に含まれる他の原子の含有率は、例えば、前記銀被覆銅粒子中に3質量%以下とすることができ、耐酸化性と低抵抗率の観点から、1質量%以下であることが好ましい。

[0044] また前記銀被覆銅粒子は、既述のリン含有銅合金を銀被覆したものであることもまた好ましい。これにより耐酸化性がより向上し、形成される電極の抵抗率がより低下する。

銀被覆銅粒子におけるリン含有銅合金の詳細については、既述のリン含有銅合金と同義であり、好ましい態様も同様である。

[0045] 前記銀被覆銅粒子の調製方法としては、銅粒子（好ましくは、リン含有銅

合金粒子)の表面の少なくとも一部を銀で被覆することができる調製方法であれば特に制限はない。例えば以下のようにして調製することができる。すなわち、硫酸、塩酸、リン酸等の酸性溶液中に銅粉(または、リン含有銅合金粉)を分散し、該銅粉分散液にキレート化剤を加えて銅粉スラリーを作製する。得られた銅粉スラリーに銀イオン溶液を添加することで、置換反応により銅粉表面へ銀層を形成して、銀被覆銅粒子を調製することができる。

前記キレート化剤としては特に制限はないが、例えば、エチレンジアミン四酢酸塩、トリエチレンジアミン、ジエチレントリアミン五酢酸、イミノ二酢酸等を用いることができる。また銀イオン溶液としては、例えば、硝酸銀溶液等を用いることができる。

[0046] 本発明の電極用ペースト組成物に含まれる前記銀被覆銅粒子の含有率、また後述する銀粒子を含む場合の銀被覆銅粒子と銀粒子の総含有率としては、例えば、70～94質量%とすることができ、耐酸化性と低抵抗率の観点から、72～90質量%であることが好ましく、74～88質量%であることがより好ましい。

また本発明において前記銀被覆銅粒子は1種単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、銀被覆銅粒子以外であって、最大面積を示す発熱ピークにおけるピーク温度が280℃以上である銅含有粒子と組み合わせ用いてもよい。

[0047] 本発明においては、耐酸化性と電極の低抵抗率の観点から、銀被覆銅粒子の全質量中の銀含有率が1～88質量%である銀被覆銅粒子を、電極用ペースト組成物中に70～94質量%(後述する銀粒子を含む場合は、銀被覆銅粒子と銀粒子の総含有率)含むことが好ましく、銀含有率が5質量%～75質量%である銀被覆銅粒子を、電極用ペースト組成物中に74～88質量%(後述する銀粒子を含む場合は、銀被覆銅粒子と銀粒子の総含有率)含むことがより好ましい。

さらに銀含有率が1～88質量%であって、リン含有率が0.01～8質量%である銀被覆リン含有銅合金粒子を、電極用ペースト組成物中に70～

9.4質量%（後述する銀粒子を含む場合は、銀被覆リン含有銅合金粒子と銀粒子の総含有率）含むことが好ましく、銀含有率が5～75質量%であって、リン含有率が1～7.5質量%以下である銀被覆リン含有銅合金粒子を、電極用ペースト組成物中に7.4～88質量%（後述する銀粒子を含む場合は、銀被覆リン含有銅合金粒子と銀粒子の総含有率）含むことがより好ましい。

また本発明においては、前記銀被覆銅粒子以外の導電性の粒子を組み合わせ用いてもよい。

[0048] ー表面処理された銅粒子ー

本発明における銅含有粒子は、トリアゾール化合物、飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸、無機金属化合物塩、有機金属化合物塩、ポリアニリン系樹脂、及び金属アルコキシドからなる群（以下、「表面処理剤」ということがある）から選ばれる少なくとも1種で表面処理された銅粒子であることもまた好ましく、トリアゾール化合物、飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸、及び無機金属化合物塩からなる群から選ばれる少なくとも1種で表面処理された銅粒子であることがより好ましい。

本発明の電極用ペースト組成物に含まれる銅含有粒子として、表面処理剤の少なくとも1種で表面処理された銅粒子を用いることで、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。さらに電極用ペースト組成物に水分が混入した場合に、表面処理された銅粒子を用いることで、室温における銅の酸化を抑制でき、ポットライフを向上できるという効果を得ることができる。

また本発明において前記表面処理剤は1種単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0049] 本発明において、表面処理された銅粒子は、トリアゾール化合物、飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸、無機金属化合物塩、有機金属化合物塩、ポリアニリン系樹脂、及び金属アルコキシドからなる群から選ばれる少なくとも1種で表面処理されているが、必要に応じてその他の表面処理剤を併用してもよい。

[0050] 前記表面処理剤におけるトリアゾール化合物としては、例えば、ベンゾトリアゾール、トリアゾール等が挙げられる。また、前記表面処理剤における飽和脂肪酸としては、例えば、エナン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸等が挙げられる。また、前記表面処理剤における不飽和脂肪酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、ブラシジン酸、エルカ酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸等が挙げられる。

また、前記表面処理剤における無機金属化合物塩としては、例えば、ケイ酸ナトリウム、スズ酸ナトリウム、硫酸スズ、硫酸亜鉛、亜鉛酸ナトリウム、硝酸ジルコニウム、ジルコニウム酸ナトリウム、塩化酸化ジルコニウム、硫酸チタン、塩化チタン、シュウ酸チタン酸カリウム等が挙げられる。また、前記表面処理剤における有機金属化合物塩としては、例えば、ステアリン酸鉛、酢酸鉛、テトラアルコキシジルコニウムの *p*-クミルフェニル誘導体、テトラアルコキシチタニウムの *p*-クミルフェニル誘導体等が挙げられる。また、前記表面処理剤における金属アルコキシドとしては、例えば、チタニウムアルコキシド、ジルコニウムアルコキシド、鉛アルコキシド、シリコンアルコキシド、スズアルコキシド、インジウムアルコキシド等が挙げられる。

[0051] その他の表面処理剤としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸等が挙げることができる。

また、表面処理剤としてステアリン酸またはステアリン酸鉛を用いる場合、表面処理剤としてステアリン酸及びステアリン酸鉛の少なくとも 1 種と酢酸鉛とを併用することで、耐酸化性がより向上し、抵抗率のより低い電極を形成することができる。

[0052] 本発明における表面処理された銅粒子は、銅粒子の表面の少なくとも一部が、前記表面処理剤の少なくとも 1 種で被覆されていればよい。表面処理された銅粒子に含まれる表面処理剤の含有量としては、示差熱－熱重量同時測

定において最大面積を示す発熱ピークのピーク温度が280℃以上となるような含有量であることが好ましい。具体的には表面処理された銅粒子の全質量中に0.01質量%以上とすることができる。中でも表面処理剤の含有量は、耐酸化性と電極の低抵抗率の観点から、銅粒子の全質量中に0.01～10質量%であることが好ましく、0.05～8質量%であることがより好ましい。

[0053] 前記表面処理された銅粒子を構成する銅は、他の原子を含んでいてもよい。他の原子としては、例えば、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等を挙げることができる。中でも、耐酸化性、融点等の特性調整の観点から、Alを含むことが好ましい。

また前記表面処理された銅粒子に含まれる他の原子の含有率は、例えば、前記表面処理された銅粒子中に3質量%以下とすることができ、耐酸化性と低抵抗率の観点から、1質量%以下であることが好ましい。

[0054] また前記表面処理された銅粒子は、既述のリン含有銅合金を表面処理したものであることもまた好ましい。これにより耐酸化性がより向上し、形成される電極の抵抗率がより低下する。

表面処理された銅粒子におけるリン含有銅合金の詳細については、既述のリン含有銅合金と同義であり、好ましい態様も同様である。

[0055] また前記表面処理された銅粒子の粒子径としては特に制限はないが、積算した重量が50%の場合における粒子径（以下、「D50%」と略記することがある）として、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。0.4μm以上とすることでより効果的に耐酸化性が向上する。また10μm以下であることで電極中における前記表面処理された銅粒子どうしの接触面積が大きくなり、抵抗率がより効果的に低下する。

また前記表面処理された銅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、及び鱗片状等のいずれであってもよい。前記表

面処理された銅粒子の形状は、耐酸化性と低抵抗率の観点から、略球状、扁平状、または板状であることが好ましい。

[0056] 表面処理剤を用いた銅粒子の表面処理方法としては、用いる表面処理剤に応じて適宜選択することができる。例えば、表面処理剤を溶解可能な溶媒に表面処理剤を溶解した表面処理溶液を調製し、これに銅粒子を浸漬・乾燥することで、銅粒子の表面の少なくとも一部を該表面処理剤で被覆することができる。

[0057] 前記表面処理剤を溶解可能な溶媒は、表面処理剤に応じて適宜選択することができる。例えば、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶剤、エチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコール系溶剤、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のカルビトール系溶剤、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のカルビトールアセテート系溶剤等を挙げることができる。

具体的には、例えば、表面処理剤としてベンゾトリアゾール、トリアゾール、ドデシルベンゼンスルホン酸を用いる場合、アルコール系溶剤を用いて表面処理溶液を調製し、銅粒子を表面処理することができる。

また表面処理剤としてステアリン酸またはステアリン酸鉛を用いる場合、アルコール系溶剤を用いて表面処理溶液を調製することができる。

[0058] 表面処理溶液における表面処理剤の濃度は、用いる表面処理剤の種類や所望の表面処理量に応じて適宜選択することができる。例えば、1～90質量%とすることができ、2～85質量%であることが好ましい。

[0059] 本発明の電極用ペースト組成物に含まれる前記表面処理された銅粒子の含有率、また後述する銀粒子を含む場合の表面処理された銅粒子と銀粒子の総含有率としては、例えば、70～94質量%とすることができ、耐酸化性と低抵抗率の観点から、72～90質量%であることが好ましく、74～88質量%であることがより好ましい。

また本発明において前記表面処理された銅粒子は1種単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、表面処理された銅粒子以外であって、

最大面積を示す発熱ピークにおけるピーク温度が280℃以上である銅含有粒子と組み合わせて用いてもよい。

[0060] 本発明においては、耐酸化性と電極の低抵抗率の観点から、トリアゾール化合物、飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸、無機金属化合物塩、有機金属化合物塩、ポリアニリン系樹脂、及び金属アルコキシドからなる群から選ばれる少なくとも1種が0.01～10質量%含まれるように表面処理された銅粒子を、電極用ペースト組成物中に70～94質量%（後述する銀粒子を含む場合は、表面処理された銅粒子と銀粒子の総含有率）含むことが好ましく、トリアゾール化合物、飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸及び無機金属化合物塩からなる群から選ばれる少なくとも1種が0.05～8質量%含まれるように表面処理された銅粒子を、電極用ペースト組成物中に74～88質量%（後述する銀粒子を含む場合は、表面処理された銅粒子と銀粒子の総含有率）含むことがより好ましい。

さらにトリアゾール化合物、飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸、無機金属化合物塩、有機金属化合物塩、ポリアニリン系樹脂、及び金属アルコキシドからなる群から選ばれる少なくとも1種が0.01～10質量%含まれるように表面処理され、リン含有率が8質量%以下である表面処理されたリン含有銅合金粒子を、電極用ペースト組成物中に70～94質量%（後述する銀粒子を含む場合は、表面処理されたリン含有銅合金粒子と銀粒子の総含有率）含むことが好ましく、トリアゾール化合物、飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸及び無機金属化合物塩からなる群から選ばれる少なくとも1種が0.05～8質量%含まれるように表面処理され、リン含有率が1～7.5質量%以下である表面処理されたリン含有銅合金粒子を、電極用ペースト組成物中に74～88質量%（後述する銀粒子を含む場合は、表面処理されたリン含有銅合金粒子と銀粒子の総含有率）含むことがより好ましい。

また、本発明において前記表面処理された銅粒子以外の導電性の粒子を組み合わせて用いてもよい。

[0061] （ガラス粒子）

本発明の電極用ペースト組成物は、ガラス粒子の少なくとも１種を含む。  
電極用ペースト組成物がガラス粒子を含むことにより、電極形成温度において、いわゆるファイアスルーによって反射防止膜である窒化ケイ素膜が取り除かれ、電極とシリコン基板とのオーミックコンタクトが形成される。

[0062] 前記ガラス粒子は、電極形成温度で軟化・溶融し、接触した窒化ケイ素膜を酸化し、酸化された二酸化ケイ素を取り込むことで、反射防止膜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。

本発明においては、耐酸化性と電極の低抵抗率の観点から、ガラス軟化点が $600^{\circ}\text{C}$ 以下であって、結晶化開始温度が $600^{\circ}\text{C}$ を超えるガラスを含むガラス粒子であることが好ましい。尚、前記ガラス軟化点は、熱機械分析装置（TMA）を用いて通常の方法によって測定され、また前記結晶化開始温度は、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。

[0063] 一般に電極用ペースト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であることから鉛を含むガラスから構成される。このような鉛を含むガラスとしては、例えば、特許第03050064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。

また本発明においては、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、例えば、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や、特開2009-188281号公報等に記載の鉛フリーガラス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。

[0064] また前記ガラス粒子は、低接触抵抗率の観点から、五酸化ニリンを含むガラス（リン酸ガラス、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラス）からなることが好ましく、五酸化ニリンに加えて五酸化ニバナジウムを更に含むガラス（ $\text{P}_2\text{O}_5$ － $\text{V}_2\text{O}_5$ 系ガラ

ス) からな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、耐酸化性がより向上し、電極の抵抗率がより低下する。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。

[0065] 前記ガラス粒子が、五酸化ニリンー五酸化二バナジウム系ガラス ( $P_2O_5$ ー $V_2O_5$ 系ガラス) からなる場合、五酸化二バナジウムの含有率としては、ガラスの全質量中に 1 質量%以上であることが好ましく、1~70 質量%であることがより好ましい。

[0066] また前記五酸化ニリンー五酸化二バナジウム系ガラスは、必要に応じてその他の成分を更に含むことができる。その他の成分としては酸化バリウム ( $BaO$ )、二酸化マンガン ( $MnO_2$ )、酸化ナトリウム ( $Na_2O$ )、酸化カリウム ( $K_2O$ )、二酸化ジルコニウム ( $ZrO_2$ )、三酸化タングステン ( $WO_3$ )、酸化テルル ( $TeO$ )、三酸化モリブデン ( $MoO_3$ )、三酸化ニアンチモン ( $Sb_2O_3$ ) 等を挙げることができる。その他の成分を更に含むことで、窒化ケイ素に由来する二酸化ケイ素を、より効率よく取り込むことができる。また軟化・溶解温度をより低下させることができる。さらに銅含有粒子や必要に応じて含まれる銀粒子との反応を抑制することができる。

[0067] 前記ガラス粒子は、五酸化二バナジウムを含まないガラス粒子であることもまた好ましい。五酸化二バナジウムを含まないことで、電極用ペースト組成物を加熱した際のガラス粒子の急激な軟化を抑えることができ、より均質な電極を形成することができる。

五酸化二バナジウムを含まないガラス粒子を構成するガラス成分物質としては、二酸化ケイ素 ( $SiO_2$ )、酸化リン ( $P_2O_5$ )、酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ )、酸化ホウ素 ( $B_2O_3$ )、酸化カリウム ( $K_2O$ )、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

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 ( $TeO_2$ ) 及び酸化ルテチウム ( $Lu_2O_3$ ) 等が挙げられる。中でも、 $SiO_2$ 、 $P_2O_5$ 、 $Al_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $K_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $Li_2O$ 、 $BaO$ 、 $SrO$ 、 $CaO$ 、 $MgO$ 、 $BeO$ 、 $ZnO$ 、 $PbO$ 、 $CdO$ 、 $SnO$ 、 $ZrO_2$ 、 $WO_3$ 、及び $MoO_3$ から選択される少なくとも1種を用いることが好ましく、 $SiO_2$ 、 $P_2O_5$ 、 $Al_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $ZnO$ 、及び $PbO$ から選択される少なくとも1種を用いることがより好ましい。

[0068] 前記ガラス粒子の含有率としては、電極用ペースト組成物の全質量中に0.1～10質量%であることが好ましく、0.5～8質量%であることがより好ましく、1～7質量%であることがさらに好ましい。かかる範囲の含有率でガラス粒子を含むことにより、より効果的に耐酸化性、電極の低抵抗率及び低接触抵抗が達成される。

[0069] 本発明においては、ガラス粒子として、 $P_2O_5$ — $V_2O_5$ 系ガラスからなるガラス粒子を0.1～10質量%含むことが好ましく、 $V_2O_5$ の含有量が1質量%以上である $P_2O_5$ — $V_2O_5$ 系ガラスからなるガラス粒子を0.5～8質量%含むことがより好ましく、 $V_2O_5$ の含有量が1質量%以上である $P_2O_5$ — $V_2O_5$ 系ガラスからなるガラス粒子を1～7質量%含むことがさらに好ましい。

またガラス粒子として、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $K_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $Li_2O$ 、 $BaO$ 、 $SrO$ 、 $CaO$ 、 $MgO$ 、 $BeO$ 、 $ZnO$ 、 $PbO$ 、 $CdO$ 、 $SnO$ 、 $ZrO_2$ 、 $WO_3$ 、及び $MoO_3$ から選択される少なくとも1種からなるガラス粒子を0.1～10質量%含むこともまた好ましく、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $ZnO$ 、及び $PbO$ から選択される少なくとも1種からなるガラス粒子を1～7質量%含むことがさらに好ましい。

[0070] (溶剤及び樹脂)

本発明の電極用ペースト組成物は、溶剤の少なくとも１種と樹脂の少なくとも１種とを含む。これにより本発明の電極用ペースト組成物の液物性（例えば、粘度、表面張力等）を、シリコン基板に付与する際の付与方法に応じて必要とされる液物性に調整することができる。

[0071] 前記溶剤としては特に制限はない。例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエンなどの炭化水素系溶剤；ジクロロエチレン、ジクロロエタン、ジクロロベンゼンなどの塩素化炭化水素系溶剤；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、トリオキサンなどの環状エーテル系溶剤；N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミドなどのアミド系溶剤；ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤；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などのアルコール系化合物；２，２，４－トリメチルー１，３－ペンタジオールモノアセテート、２，２，４－トリメチルー１，３－ペンタジオールモノプロピオレート、２，２，４－トリメチルー１，３－ペンタジオールモノブチレート、２，２，４－トリメチルー１，３－ペンタジオールモノイソブチレート、２，２，４－トリエチルー１，３－ペンタジオールモノアセテート、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などの多価アルコールのエステル系溶剤；ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどの多価アルコールのエーテル系溶剤； $\alpha$ －テルピネン、 $\alpha$ －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、 $\alpha$ －ピネン、 $\beta$ －ピネン、ターピネオール、カルボン、オシメン、フェランドレンなどのテルペン系溶剤、及びこれらの混合物が挙げられる。

[0072] 本発明における前記溶剤としては、電極用ペースト組成物をシリコン基板に形成する際の塗布性、印刷性の観点から、多価アルコールのエステル系溶剤、テルペン系溶剤、及び多価アルコールのエーテル系溶剤から選ばれる少

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系溶剤及びテルペン系溶剤から選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。

本発明において前記溶剤は1種単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0073] また前記樹脂としては焼成によって熱分解されうる樹脂であれば、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る。具体的には例えば、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、ニトロセルロースなどのセルロース系樹脂；ポリビニルアルコール類；ポリビニルピロリドン類；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のようなアルキド樹脂；エポキシ樹脂；フェノール樹脂；ロジンエステル樹脂等を挙げることができる。

[0074] 本発明における前記樹脂としては、焼成時における消失性の観点から、セルロース系樹脂、及びアクリル樹脂から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、セルロース系樹脂から選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。

本発明において前記樹脂は1種単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0075] 本発明の電極用ペースト組成物において、前記溶剤と前記樹脂の含有量は、所望の液物性と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、溶剤と樹脂の総含有量が、電極用ペースト組成物の全質量中に3質量%以上29.9質量%以下であることが好ましく、5質量%以上25質量%以下であることがより好ましく、7質量%以上20質量%以下であることがさらに好ましい。

溶剤と樹脂の総含有量が前記範囲内であることにより、電極用ペースト組成物をシリコン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より容易に形成することができる。

## [0076] (銀粒子)

本発明の電極用ペースト組成物は、銀粒子の少なくとも１種を更に含むことが好ましい。銀粒子を含むことで耐酸化性がより向上し、電極としての抵抗率がより低下する。さら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という効果も得られる。このことは例えば、以下のように考えることができる。

[0077] 一般に電極形成温度領域である $600^{\circ}\text{C}$ から $900^{\circ}\text{C}$ の温度領域では、銅中への銀の少量の固溶、及び銀中への銅の少量の固溶が生じ、銅と銀との界面に銅－銀固溶体の層（固溶領域）が形成される。銅含有粒子と銀粒子の混合物を高温に加熱後、室温へゆっくりと冷却した場合、固溶領域は生じないと考えられるが、電極形成時には高温域から常温に数秒で冷却されることから、高温での固溶体の層は、非平衡な固溶体相または銅と銀の共晶組織として銀粒子及び銅含有粒子の表面を覆うと考えられる。このような銅－銀固溶体層は、電極形成温度における銅含有粒子の耐酸化性に寄与すると考えることができる。

[0078] また銅－銀固溶体層は、 $300^{\circ}\text{C}$ から $500^{\circ}\text{C}$ 以上の温度で形成され始める。従って、示差熱－熱重量同時測定において最大面積を示す発熱ピークのピーク温度が $280^{\circ}\text{C}$ 以上である銅含有粒子に、銀粒子を併用することで、より効果的に銅含有粒子の耐酸化性を向上することができ、形成される電極の抵抗率がより低下すると考えることができる。

[0079] 前記銀粒子を構成する銀は、不可避免的に混入する他の原子を含んでいてもよい。不可避免的に混入する他の原子としては、例えば、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等を挙げることができる。

[0080] 本発明における銀粒子の粒子径としては特に制限はないが、積算した重量が50%である場合における粒子径（D50%）が、 $0.4\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以上 $7\mu\text{m}$ 以下であることがより好ま

しい。0.4  $\mu\text{m}$ 以上とすることでより効果的に耐酸化性が向上する。また10  $\mu\text{m}$ 以下であることで電極中における銀粒子及び銅含有粒子等の金属粒子どうしの接触面積が大きくなり、抵抗率がより効果的に低下する。

[0081] 本発明の電極用ペースト組成物において、前記銅含有粒子の粒子径（D50%）と前記銀粒子の粒子径（D50%）の関係としては特に制限はないが、いずれか一方の粒子径（D50%）が他方の粒子径（D50%）よりも小さいことが好ましく、いずれか一方の粒子径に対する他方の粒子径の比が1～10であることがより好ましい。これにより、電極の抵抗率がより効果的に低下する。これは例えば、電極内における銅含有粒子及び銀粒子等の金属粒子どうしの接触面積が大きくなることに起因すると考えることができる。

[0082] また本発明の電極用ペースト組成物における銀粒子の含有率としては、耐酸化性と電極の低抵抗率の観点から、電極用ペースト組成物中に8.4～85.5質量%であることが好ましく、8.9～80.1質量%であることがより好ましい。

さらに本発明においては、耐酸化性と電極の低抵抗率の観点から、前記銅含有粒子と前記銀粒子の総量を100質量%としたときの銅含有粒子の含有率が9～88質量%となることが好ましく、17～77質量%となることがより好ましい。

前記銅含有粒子の含有率が9質量%以上となることで、例えば、前記ガラス粒子が五酸化二バナジウムを含む場合に銀とバナジウムとの反応が抑制され、電極の体積抵抗がより低下する。また、太陽電池としたときのエネルギー変換効率向上を目的とした電極形成シリコン基板のフッ酸水溶液処理において、電極材の耐フッ酸水溶液性（フッ酸水溶液によって電極材がシリコン基板から剥離しない性質）が向上する。

また前記銅含有粒子の含有率が88質量%以下となることで、銅含有粒子に含まれる銅がシリコン基板と接触することがより抑制され、電極の接触抵抗がより低下する。

[0083] また本発明の電極用ペースト組成物においては、耐酸化性、電極の低抵抗

率、シリコン基板への塗布性の観点から、前記銅含有粒子及び前記銀粒子の総含有量が70質量%以上94質量%以下であることが好ましく、74質量%以上88質量%以下であることがより好ましい。前記銅含有粒子及び前記銀粒子の総含有量が70質量%以上であることで、電極用ペースト組成物を付与する際に好適な粘度を容易に達成することができる。また前記銅含有粒子及び前記銀粒子の総含有量が94質量%以下であることで、電極用ペースト組成物を付与する際のかすれの発生をより効果的に抑制することができる。

[0084] さらに本発明の電極用ペースト組成物においては、耐酸化性と電極の低抵抗率の観点から、前記銅含有粒子及び前記銀粒子の総含有率が70質量%以上94質量%以下であって、前記ガラス粒子の含有率が0.1質量%以上10質量%以下であって、前記溶剤及び前記樹脂の総含有率が3質量%以上29.9質量%以下であることが好ましく、前記銅含有粒子及び前記銀粒子の総含有率が74質量%以上88質量%以下であって、前記ガラス粒子の含有率が0.5質量%以上8質量%以下であって、前記溶剤及び前記樹脂の総含有率が7質量%以上20質量%以下であることがより好ましく、前記銅含有粒子及び前記銀粒子の総含有率が74質量%以上88質量%以下であって、前記ガラス粒子の含有率が1質量%以上7質量%以下であって、前記溶剤及び前記樹脂の総含有率が7質量%以上20質量%以下であることがさらに好ましい。

[0085] (リン含有化合物)

前記電極用ペースト組成物は、リン含有化合物の少なくとも1種を更に含むことが好ましい。これにより、より効果的に耐酸化性が向上し、電極の抵抗率がより低下する。さらにシリコン基板において、リン含有化合物中の元素がn型ドーパントとして拡散し、太陽電池としたときに発電効率がさらに向上するという効果も得られる。

前記リン含有化合物としては、耐酸化性と電極の低抵抗率の観点から、分子内におけるリン原子の含有率が大きい化合物であって、200℃程度の温

度条件で蒸発や分解を起こさない化合物であることが好ましい。

- [0086] 前記リン含有化合物として具体的には、リン酸などのリン系無機酸、リン酸アンモニウムなどのリン酸塩、リン酸アルキルエステル及びリン酸アリールエステル等のリン酸エステル、ヘキサフェノキシホスファゼン等の環状ホスファゼン、ならびにこれらの誘導体を挙げることができる。

本発明におけるリン含有化合物は、耐酸化性と電極の低抵抗率の観点から、リン酸、リン酸アンモニウム、リン酸エステル、及び環状ホスファゼンからなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、リン酸エステル、及び環状ホスファゼンからなる群から選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。

- [0087] 本発明における前記リン含有化合物の含有量としては、耐酸化性と電極の低抵抗率の観点から、電極用ペースト組成物の全質量中に0.5～10質量%であることが好ましく、1～7質量%であることがより好ましい。

さらに本発明においては、リン含有化合物としてリン酸、リン酸アンモニウム、リン酸エステル、及び環状ホスファゼンからなる群から選ばれる少なくとも1種を、電極用ペースト組成物の全質量中に0.5～10質量%含むことが好ましく、リン酸エステル及び環状ホスファゼンからなる群から選ばれる少なくとも1種を、電極用ペースト組成物の全質量中に1～7質量%含むことがより好ましい。

- [0088] さらに本発明の電極用ペースト組成物がリン含有化合物を含む場合、耐酸化性と電極の低抵抗率の観点から、前記銅含有粒子及び前記銀粒子の総含有率が70質量%以上94質量%以下であって、前記ガラス粒子の含有率が0.1質量%以上10質量%以下であって、前記溶剤、前記樹脂及び前記リン含有化合物の総含有率が3質量%以上29.9質量%以下であることが好ましく、前記銅含有粒子及び前記銀粒子の総含有率が74質量%以上88質量%以下であって、前記ガラス粒子の含有率が0.5質量%以上8質量%以下であって、前記溶剤、前記樹脂及び前記リン含有化合物の総含有率が7質量%以上20質量%以下であることがより好ましく、前記銅含有粒子及び前記

銀粒子の総含有率が7.4質量%以上8.8質量%以下であって、前記ガラス粒子の含有率が1質量%以上7質量%以下であって、前記溶剤、前記樹脂及び前記リン含有化合物の総含有率が7質量%以上20質量%以下であることがさらに好ましい。

[0089] (フラックス)

電極用ペースト組成物は、フラックスの少なくとも1種をさらに含むことができる。フラックスを含むことで耐酸化性がより向上し、形成される電極の抵抗率がより低下する。さらに電極材とシリコン基板の密着性が向上するという効果も得られる。

[0090] 本発明におけるフラックスとしては、銅含有粒子の表面に形成された酸化膜を除去可能なもの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等を好ましいフラックスとして挙げることができる。

[0091] より具体的には、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、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。

中でも、電極材焼成時の耐熱性（フラックスが焼成の低温時に揮発しない特性）及び銅含有粒子の耐酸化性補完の観点から、ホウ酸カリウム及びホウフッ化カリウムが特に好ましいフラックスとして挙げられる。

本発明においてこれらのフラックスは、それぞれ1種単独で使用してもよく、2種類以上を組み合わせ使用することもできる。

[0092] また本発明の電極用ペースト組成物におけるフラックスの含有量としては、銅含有粒子の耐酸化性を効果的に発現させる観点及び電極材の焼成完了時にフラックスが除去された部分の空隙率低減の観点から、電極用ペースト組成物の全質量中に、0.1～5質量%であることが好ましく、0.3～4質

量%であることがより好ましく、0.5～3.5質量%であることがさらに好ましく、0.7～3質量%であることが特に好ましく、1～2.5質量%であることが極めて好ましい。

[0093] (その他の成分)

さらに本発明の電極用ペースト組成物は、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さらに含むことができる。その他の成分としては、例えば、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。

[0094] 本発明の電極用ペースト組成物の製造方法としては特に制限はない。前記銅含有粒子、ガラス粒子、溶剤、樹脂、及び必要に応じて含まれる銀粒子等を、通常用いられる分散・混合方法を用いて、分散・混合することで製造することができる。

[0095] <電極用ペースト組成物を用いた電極の製造方法>

本発明の電極用ペースト組成物を用いて電極を製造する方法としては、前記電極用ペースト組成物を電極を形成する領域に付与し、乾燥後に、焼成することで所望の領域に電極を形成することができる。前記電極用ペースト組成物を用いることで、酸素の存在下（例えば、大気中）で焼成処理を行っても、抵抗率の低い電極を形成することができる。

具体的には例えば、前記電極用ペースト組成物を用いて太陽電池用電極を形成する場合、電極用ペースト組成物はシリコン基板上に所望の形状となるように付与され、乾燥後に、焼成されることで、抵抗率の低い太陽電池電極を所望の形状に形成することができる。また前記電極用ペースト組成物を用いることで、酸素の存在下（例えば、大気中）で焼成処理を行っても、抵抗率の低い電極を形成することができる。

電極用ペースト組成物をシリコン基板上に付与する方法としては、例えば、スクリーン印刷、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るが、生産性の観点から、スクリーン印刷による塗布であることが好ましい。

[0096] 本発明の電極用ペースト組成物をスクリーン印刷によって塗布する場合、 $80 \sim 1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲の粘度を有することが好ましい。尚、電極用ペースト組成物の粘度は、ブルックフィールドHBT粘度計を用いて $25^\circ\text{C}$ で測定される。

[0097] 前記電極用ペースト組成物の付与量は、形成する電極の大きさに応じて適宜選択することができる。例えば、電極用ペースト組成物付与量として $2 \sim 10 \text{ g/m}^2$ とすることができ、 $4 \sim 8 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。

[0098] また本発明の電極用ペースト組成物を用いて電極を形成する際の熱処理条件（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、熱処理温度（焼成温度）としては $800 \sim 900^\circ\text{C}$ であるが、本発明の電極用ペースト組成物を用いる場合には、より低温での熱処理条件を適用することができ、例えば、 $600 \sim 850^\circ\text{C}$ の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。

[0099] <太陽電池>

本発明の太陽電池は、シリコン基板上に付与された前記電極用ペースト組成物を、焼成して形成された電極を有する。これにより、良好な特性を有する太陽電池が得られ、該太陽電池の生産性に優れる。

[0100] 以下、本発明の太陽電池の具体例を、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を示す断面図、受光面及び裏面の概要を図1、図2及び図3に示す。

通常、太陽電池素子の半導体基板130には、単結晶または多結晶Siなどが使用される。この半導体基板130には、ホウ素などが含有され、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、エッチングにより凹凸（テクスチャー、図示せず）が形成されている。その受光

面側にはリンなどがドーピングされ、 $n$ 型半導体の拡散層 131 がサブミクロンオーダーの厚みで設けられているとともに、 $p$ 型バルク部分との境界に  $p$ - $n$  接合部が形成されている。さらに受光面側には、拡散層 131 上に窒化シリコンなどの反射防止層 132 が蒸着法などによって膜厚 100 nm 前後で設けられている。

[0101] 次に受光面側に設けられた受光面電極 133 と、裏面に形成される集電電極 134 及び出力取出し電極 135 について説明する。受光面電極 133 と出力取出し電極 135 は、前記電極用ペースト組成物から形成されている。また集電電極 134 はガラス粉末を含むアルミニウム電極ペースト組成物から形成されている。これらの電極は、前記ペースト組成物をスクリーン印刷等にて所望のパターンに塗布した後、乾燥後に、大気中 600～850℃程度で焼成されて形成される。

本発明においては前記電極用ペースト組成物を用いることで、比較的低温で焼成しても、抵抗率及び接触抵抗率に優れる電極を形成することができる。

[0102] その際に、受光面側では、受光面電極 133 を形成する前記電極用ペースト組成物に含まれるガラス粒子と、反射防止層 132 とが反応（ファイアースルー）して、受光面電極 133 と拡散層 131 が電氣的に接続（オーミックコンタクト）される。

本発明においては、前記電極用ペースト組成物を用いて受光面電極 133 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 133 が、良好な生産性で形成される。

[0103] また、裏面側では、焼成の際に集電電極 134 を形成するアルミニウム電極ペースト組成物中のアルミニウムが半導体基板 130 の裏面に拡散して、電極成分拡散層 136 を形成することによって、半導体基板 130 と集電電極 134、出力取出し電極 135 との間にオーミックコンタクトを得ることができる。

[0104] また本発明の別の態様である太陽電池素子の一例である受光面及び A-A 断

面構造の斜視図（a）、ならびに裏面側電極構造の平面図（b）を図4に示す。

図4（a）の斜視図に示すようにp型半導体のシリコン基板からなるセルウェハ1には、レーザドリルまたは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ー（図示せず）が形成されている。さらに受光面側にはn型化拡散処理によるn型半導体層3と、n型半導体層3上に反射防止膜（図示せず）が形成されている。これらは従来の結晶Si型太陽電池セルと同一の工程により製造される。

[0105] 次に、先に形成されたスルーホール内部に、本発明の電極用ペースト組成物が印刷法やインクジェット法により充填され、さらに受光面側には同じく本発明の電極用ペースト組成物がグリッド状に印刷され、スルーホール電極4及び集電用グリッド電極2を形成する組成物層が形成される。

ここで、充填用と印刷用に用いるペーストでは、粘度を始めとして、それぞれのプロセスに最適な組成のペーストを使用するのが望ましいが、同じ組成のペーストで充填、印刷を一括で行ってもよい。

[0106] 一方、受光面の反対側（裏面側）には、キャリア再結合を防止するための高濃度ドーピング層5が形成される。ここで高濃度ドーピング層5を形成する不純物元素として、ボロン（B）やアルミニウム（Al）が用いられ、p<sup>+</sup>層が形成されている。この高濃度ドーピング層5は、例えばBを拡散源とした熱拡散処理が、前記反射防止膜形成前のセル製造工程において実施されることで形成されていてもよく、あるいは、Alを用いる場合には、前記印刷工程において、反対面側にAlペーストを印刷することで形成されていてもよい。

[0107] その後、650から850℃において焼成され、前記スルーホール内部と受光面側に形成された反射防止膜上に充填、印刷された前記電極用ペースト組成物は、ファイアースルー効果により、下部n型層とのオーミックコンタクトが達成される。

[0108] また反対面側には、図4（b）の平面図で示すように、本発明による電極

用ペースト組成物をそれぞれn側、p側共にストライプ状に印刷、焼成することによって、裏面電極6、7が形成されている。

[0109] 本発明においては、前記電極用ペースト組成物を用いて、スルーホール電極4、集電用グリッド電極2、裏面電極6及び裏面電極7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、低抵抗率のスルーホール電極4、集電用グリッド電極2、裏面電極6及び裏面電極7が、優れた生産性で形成される。

なお、本発明の電極用ペースト組成物は、上記したような太陽電池電極の用途に限定されるものではなく、例えば、プラズマディスプレイの電極配線及びシールド配線、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。

## 実施例

[0110] 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」及び「%」は質量基準である。

[0111] <実施例1>

(a) 電極用ペースト組成物の調製

1質量%のリンを含むリン含有銅合金を調製し、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、分級した。分級した粉末をブレンドして、脱酸素・脱水分処理し、1質量%のリンを含むリン含有銅合金粒子を作製した。尚、リン含有銅合金粒子の粒子径(D50%)は1.5 $\mu$ mであった。

また、示差熱-熱重量同時測定(TG-DTA)を通常の大気中で、測定装置：示差熱-熱重量分析装置(エスアイアイ・ナノテクノロジー社製、TG/DTA-6200型)を用いて、測定温度範囲：室温~1000℃、昇温速度：40℃/分、大気流量：200ml/分の条件で行ったところ、示差熱-熱重量同時測定(TG-DTA)において最大面積を示す発熱ピークの

ピーク温度は292℃であった。

- [0112] 酸化バナジウム ( $V_2O_5$ ) 32部、酸化リン ( $P_2O_5$ ) 26部、酸化バリウム ( $BaO$ ) 10部、酸化タングステン ( $WO_3$ ) 10部、酸化ナトリウム ( $Na_2O$ ) 1部、酸化カリウム ( $K_2O$ ) 3部、酸化亜鉛 ( $ZnO$ ) 10部、及び酸化マンガン ( $MnO$ ) 8部からなるガラス（以下、「G19」と略記することがある）を調製した。得られたガラスG19の軟化点は447℃、結晶化温度は600℃を超えていた。

得られたガラスG19を用いて、粒子径 (D50%) が1.7  $\mu m$ であるガラス粒子を得た。

- [0113] 上記で得られたリン含有銅合金粒子を39.2部、銀粒子（粒子径 (D50%) 3  $\mu m$ 、アルドリッチ社製高純度化学品）を45.9部、ガラス粒子を1.7部、及び、4%のエチルセルロース (EC) を含むブチルカルビトールアセテート (BCA) 溶液13.2部を混ぜ合わせ、メノウ製乳鉢の中で20分間かき混ぜ、電極用ペースト組成物1を調製した。

- [0114] (b) 太陽電池セルの作製

受光面にn型半導体層、テクスチャー及び反射防止膜（窒化珪素膜）が形成された膜厚190  $\mu m$ のp型半導体基板を用意し、125mm×125mmの大きさに切り出した。その受光面にスクリーン印刷法を用い、上記で得られた電極用ペースト組成物1を図2に示すような電極パターンとなるように印刷した。電極のパターンは150  $\mu m$ 幅のフィンガーラインと1.1mm幅のバスバーで構成され、焼成後の膜厚が20  $\mu m$ となるよう、印刷条件（スクリーン版のメッシュ、印刷速度、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。

- [0115] 続いて、裏面にアルミニウム電極ペーストを同様にスクリーン印刷で全面に印刷した。焼成後の膜厚が40  $\mu m$ となるよう印刷条件は適宜調整した。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。

続いて、赤外線急速加熱炉内で大気雰囲気下、850℃で2秒間の加熱処

理（焼成）を行って、所望の電極が形成された太陽電池セル 1 を作製した。

[0116] <実施例 2>

実施例 1 において、電極形成時の加熱処理（焼成）の温度を 850℃の代わりに 750℃に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、所望の電極が形成された太陽電池セル 2 を作製した。

[0117] <実施例 3～15 及び実施例 43～46>

実施例 1 において、リン含有銅合金粒子のリン含有率、粒子径（D50%）及び含有量、銀粒子の粒子径（D50%）及び含有量、ガラス粒子の種類及び含有量、4%のエチルセルロース（EC）を含むブチルカルビトールアセテート（BCA）溶液の含有量、ならびに、必要に応じて含有されるリン含有化合物の種類及び含有量を表 1 に示したように変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして電極用ペースト組成物 3～15、及び電極用ペースト組成物 43～46 を調製した。

尚、ガラス粒子（AY1）は、酸化バナジウム（ $V_2O_5$ ）45部、酸化リン（ $P_2O_5$ ）24.2部、酸化バリウム（BaO）20.8部、酸化アンチモン（ $Sb_2O_3$ ）5部、酸化タングステン（ $WO_3$ ）5部からなり、粒子径（D50%）が1.7μmであった。またこのガラスの軟化点は492℃、結晶化温度は600℃を超えていた。

またガラス粒子（D10）は、酸化鉛（PbO）64部、酸化硼素（ $B_2O_3$ ）11部、酸化アルミニウム（ $Al_2O_3$ ）5部、二酸化ケイ素（ $SiO_2$ ）10部、酸化亜鉛（ZnO）10部からなり、粒子径（D50%）が、2.3μmであった。またこのガラスの軟化点は440℃、結晶化温度は600℃を超えていた。

さらに、リン酸エステルとしてトリフェニルホスフェートを、環状ホスファゼンとしてヘキサフェノキシホスファゼンを用いた。

[0118] 次いで、得られた電極用ペースト組成物 3～15、及び電極用ペースト組成物 43～46 をそれぞれ用い、加熱処理の温度及び処理時間を表 1 に示したように変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして所望の電極が形成され

た太陽電池セル 3 ～ 1 5、及び太陽電池セル 4 3 ～ 4 6 をそれぞれ作製した。  
。

[0119] <比較例 1 >

実施例 1 における電極用ペースト組成物の調製においてリン含有銅合金粒子を用いずに、表 1 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 と同様にして電極用ペースト組成物 C 1 を調製した。

リン含有銅合金粒子を含まない電極用ペースト組成物 C 1 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして太陽電池セル C 1 を作製した。

[0120] <比較例 2 >

比較例 1 において、電極形成時の加熱処理（焼成）の温度を 8 5 0 °C の代わりに 7 5 0 °C に変更したこと以外は比較例 1 と同様にして、太陽電池セル C 2 を作製した。

[0121] <比較例 3 >

実施例 1 において、リンを含有しない純銅（リン含有量が 0 %）に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして電極用ペースト組成物 C 3 を調製した。  
。

電極用ペースト組成物 C 3 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして太陽電池セル C 3 を作製した。

[0122]

[表1]

| 実施例   | リン含有銅合金粒子  |                     |                                    |                                           | 銀粒子        |                                    | ガラス粒子      |     | 4%EC含有<br>BCA溶液<br>(部) | リン含有化合物    |              | 処理温度/<br>処理時間               |
|-------|------------|---------------------|------------------------------------|-------------------------------------------|------------|------------------------------------|------------|-----|------------------------|------------|--------------|-----------------------------|
|       | 含有量<br>(部) | リン<br>含有率<br>(at.%) | 粒子径<br>(D50%)<br>( $\mu\text{m}$ ) | TG-DTA<br>ピーク温度<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | 含有量<br>(部) | 粒子径<br>(D50%)<br>( $\mu\text{m}$ ) | 含有量<br>(部) | 種類  |                        | 含有量<br>(部) | 種類           |                             |
| 実施例1  | 39.2       | 1                   | 1.5                                | 292                                       | 45.9       | 3                                  | 1.7        | G19 | 13.2                   | 0          | -            | 850 $^{\circ}\text{C}$ /2秒  |
| 実施例2  | 39.2       | 1                   | 1.5                                | 292                                       | 45.9       | 3                                  | 1.7        | G19 | 13.2                   | 0          | -            | 750 $^{\circ}\text{C}$ /10秒 |
| 実施例3  | 39.2       | 1                   | 1.5                                | 292                                       | 45.9       | 1                                  | 1.7        | G19 | 13.2                   | 0          | -            | 850 $^{\circ}\text{C}$ /2秒  |
| 実施例4  | 39.2       | 1                   | 1.5                                | 292                                       | 45.9       | 3                                  | 1.7        | G19 | 10.2                   | 3          | リン酸<br>エステル  | 850 $^{\circ}\text{C}$ /2秒  |
| 実施例5  | 39.2       | 1                   | 1.1                                | 292                                       | 45.9       | 3                                  | 1.7        | G19 | 13.2                   | 0          | -            | 850 $^{\circ}\text{C}$ /2秒  |
| 実施例6  | 39.2       | 1                   | 1.1                                | 292                                       | 45.9       | 3                                  | 1.7        | G19 | 13.2                   | 0          | -            | 850 $^{\circ}\text{C}$ /2秒  |
| 実施例7  | 39.2       | 2                   | 1.5                                | 314                                       | 45.9       | 3                                  | 1.7        | G19 | 13.2                   | 0          | -            | 850 $^{\circ}\text{C}$ /2秒  |
| 実施例8  | 39.2       | 2                   | 1.5                                | 314                                       | 45.9       | 3                                  | 1.7        | G19 | 13.2                   | 0          | -            | 750 $^{\circ}\text{C}$ /10秒 |
| 実施例9  | 39.2       | 2                   | 1.5                                | 314                                       | 45.9       | 3                                  | 1.7        | AY1 | 13.2                   | 0          | -            | 750 $^{\circ}\text{C}$ /10秒 |
| 実施例10 | 39.2       | 0                   | 1.5                                | 350                                       | 45.9       | 3                                  | 1.7        | AY1 | 13.2                   | 0          | -            | 850 $^{\circ}\text{C}$ /10秒 |
| 実施例11 | 54.8       | 2                   | 1.5                                | 314                                       | 30.3       | 3                                  | 1.7        | AY1 | 13.2                   | 0          | -            | 750 $^{\circ}\text{C}$ /20秒 |
| 実施例12 | 54.8       | 2                   | 1.5                                | 314                                       | 30.3       | 3                                  | 1.7        | AY1 | 10.2                   | 3          | 環状ホス<br>ファゼン | 750 $^{\circ}\text{C}$ /20秒 |
| 実施例13 | 75.1       | 8                   | 1.1                                | 358                                       | 10.0       | 3                                  | 1.7        | AY1 | 13.2                   | 0          | -            | 750 $^{\circ}\text{C}$ /20秒 |
| 実施例14 | 39.4       | 1                   | 1.5                                | 292                                       | 45.0       | 3                                  | 3.4        | G19 | 13.2                   | 0          | -            | 850 $^{\circ}\text{C}$ /2秒  |
| 実施例15 | 35.0       | 1                   | 1.5                                | 292                                       | 41.6       | 3                                  | 3.4        | G19 | 20.0                   | 0          | -            | 850 $^{\circ}\text{C}$ /2秒  |
| 実施例43 | 39.2       | 1                   | 1.5                                | 292                                       | 45.9       | 3                                  | 1.7        | D10 | 13.2                   | 0          | -            | 850 $^{\circ}\text{C}$ /2秒  |
| 実施例44 | 85.1       | 7                   | 1.5                                | 351                                       | 0.0        | -                                  | 1.7        | G19 | 13.2                   | 0          | -            | 850 $^{\circ}\text{C}$ /2秒  |
| 実施例45 | 85.1       | 7                   | 1.5                                | 351                                       | 0.0        | -                                  | 1.7        | D10 | 13.2                   | 0          | -            | 850 $^{\circ}\text{C}$ /2秒  |
| 実施例46 | 85.1       | 7                   | 5.0                                | 420                                       | 0.0        | -                                  | 1.7        | D10 | 13.2                   | 0          | -            | 850 $^{\circ}\text{C}$ /2秒  |
| 比較例1  | -          | -                   | -                                  | -                                         | 85.1       | 3                                  | 1.7        | G19 | 13.2                   | 0          | -            | 850 $^{\circ}\text{C}$ /2秒  |
| 比較例2  | -          | -                   | -                                  | -                                         | 85.1       | 3                                  | 1.7        | G19 | 13.2                   | 0          | -            | 750 $^{\circ}\text{C}$ /10秒 |
| 比較例3  | 49.2       | 0                   | 1.5                                | 290                                       | 1.0        | 3                                  | 1.7        | G19 | 13.2                   | 0          | -            | 850 $^{\circ}\text{C}$ /2秒  |

## [0123] &lt;評価&gt;

作製した太陽電池セルの評価は、擬似太陽光として（株）ワコム電創製WXS-155S-10、電流－電圧（I-V）評価測定器としてI-V CURVE TRACER MP-160（EKO INSTRUMENT社製）の測定装置を組み合わせで行った。太陽電池としての発電性能を示す $\text{Eff}$ （変換効率）、 $\text{FF}$ （フィルファクター）、 $\text{Voc}$ （開放電圧）及び $\text{Jsc}$ （短絡電流）は、それぞれJIS-C-8912、JIS-C-8913及びJIS-C-8914に準拠して測定を行なうことで得られたものである。得られた各測定値を、比較例1の測定値を100.0とした相対値に換算して表2に示した。

尚、比較例3においては、銅粒子の酸化によって電極の抵抗率が大きくなり、評価不能であった。

## [0124]

[表2]

| 実施例   | 処理温度/<br>処理時間 | 太陽電池としての発電性能     |                     |                  |                  |
|-------|---------------|------------------|---------------------|------------------|------------------|
|       |               | Eff(相対値)<br>変換効率 | FF(相対値)<br>フィルファクター | Voc(相対値)<br>開放電圧 | Jsc(相対値)<br>短絡電流 |
| 実施例1  | 850°C/2秒      | 101.0            | 102.0               | 98.3             | 102.2            |
| 実施例2  | 750°C/10秒     | 85.4             | 93.2                | 92.2             | 94.2             |
| 実施例3  | 850°C/2秒      | 98.2             | 96.2                | 98.0             | 100.0            |
| 実施例4  | 850°C/2秒      | 100.0            | 101.0               | 98.5             | 103.0            |
| 実施例5  | 850°C/2秒      | 103.0            | 104.0               | 99.3             | 104.2            |
| 実施例6  | 850°C/2秒      | 102.0            | 103.5               | 99.0             | 103.4            |
| 実施例7  | 850°C/2秒      | 104.0            | 109.0               | 98.3             | 109.2            |
| 実施例8  | 750°C/10秒     | 90.1             | 95.3                | 97.1             | 97.0             |
| 実施例9  | 750°C/10秒     | 92.1             | 95.9                | 97.1             | 99.2             |
| 実施例10 | 850°C/10秒     | 100.2            | 101.0               | 98.3             | 100.9            |
| 実施例11 | 750°C/20秒     | 100.9            | 102.1               | 98.9             | 101.1            |
| 実施例12 | 750°C/20秒     | 100.1            | 99.1                | 98.1             | 100.0            |
| 実施例13 | 750°C/20秒     | 100.1            | 99.1                | 98.1             | 100.0            |
| 実施例14 | 850°C/2秒      | 101.0            | 102.0               | 98.3             | 102.2            |
| 実施例15 | 850°C/2秒      | 102.0            | 104.0               | 99.7             | 105.0            |
| 実施例43 | 850°C/2秒      | 101.9            | 103.7               | 99.9             | 104.5            |
| 実施例44 | 850°C/2秒      | 92.3             | 96.3                | 98.0             | 94.5             |
| 実施例45 | 850°C/2秒      | 100.6            | 101.3               | 100.8            | 97.7             |
| 実施例46 | 850°C/2秒      | 102.8            | 100.9               | 99.9             | 103.9            |
| 比較例1  | 850°C/2秒      | 100.0            | 100.0               | 100.0            | 100.0            |
| 比較例2  | 750°C/10秒     | 65.6             | 82.4                | 82.4             | 82.4             |
| 比較例3  | 850°C/2秒      | -                | -                   | -                | -                |

[0125] 実施例1～15及び実施例43～46で作製した太陽電池セルの性能は、比較例1の測定値と比べほぼ同等であった。特に太陽電池セル44～46は、銀粒子を用いずに電極を形成しているが、高い発電性能を示した。

また受光面電極をCuK $\alpha$ 線を用い、X線回折法で回折X線を測定した結果、回折角度(2 $\theta$ 、CuK $\alpha$ 線)の少なくとも43.4°、50.6°、74.2°に、銅の特徴的な回折ピークを示した。このように受光面電極から銅が検出された理由として、以下の原理が挙げられる。まず、電極用ペースト組成物44～46中のリン含有銅合金粒子は、リン含有率が7質量%である。この組成はCu-P系状態図から、Cu相とCu<sub>3</sub>P相からなる。焼成初期段階では、Cu相が酸化され、CuOに変わる。このCuOとCu<sub>3</sub>Pが反応し、Cu相が生成すると考えられる。

[0126] 得られたリン含有銅合金粒子のうち、リン含有率が7質量%、粒子径(D

50%) が5.0  $\mu\text{m}$ であるリン含有銅粒子について、通常の大気中で、示差熱-熱重量分析装置（エスアイアイ・ナノテクノロジー社製、TG/DTA-6200型）を用いて、測定温度範囲：室温～1000℃、昇温速度：40℃/分、大気流量：200ml/分の条件で、示差熱-熱重量同時測定（TG-DTA）を行った。結果を図5に示した。

図5からこのリン含有銅合金粒子において、最大面積を示す発熱ピークのピーク温度が420℃であることが分かる。

[0127] <実施例16>

上記で得られた電極用ペースト組成物1を用いて、図4に示したような構造を有する太陽電池セル16を作製した。尚、加熱処理は750℃、10秒間で行った。

得られた太陽電池セルについて上記と同様にして評価したところ、上記と同様に良好な特性を示すことが分かった。

[0128] <実施例17>

(a) 電極用ペースト組成物の調製

特開平14-100191に記載された方法により調製した銀被覆銅粒子（日立化成工業（株）製、銀被覆量20質量%、粒子径5.8  $\mu\text{m}$ ）を85.1部、ガラス粒子を1.7部、及び、4%のエチルセルロース（EC）を含むブチルカルビトールアセテート（BCA）溶液13.2部を混ぜ合わせ、メノウ製乳鉢の中で20分間かき混ぜ、電極用ペースト組成物17を調製した。

[0129] (b) 太陽電池セルの作製

受光面にn型半導体層、テクスチャー及び反射防止膜（窒化珪素膜）が形成された膜厚190  $\mu\text{m}$ のp型半導体基板を用意し、125mm×125mmの大きさに切り出した。その受光面にスクリーン印刷法を用い、上記で得られた電極用ペースト組成物17を図2に示すような電極パターンとなるように印刷した。電極のパターンは150  $\mu\text{m}$ 幅のフィンガーラインと1.1mm幅のバスバーで構成され、焼成後の膜厚が20  $\mu\text{m}$ となるよう、印刷条件

(スクリーン版のメッシュ、印刷速度、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。

[0130] 続いて、裏面にアルミニウム電極ペーストを同様にスクリーン印刷で全面に印刷した。焼成後の膜厚が40μmとなるよう印刷条件は適宜調整した。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。

続いて、赤外線急速加熱炉内で大気雰囲気下、850℃で2秒間の加熱処理(焼成)を行って、所望の電極が形成された太陽電池セル17を作製した。

[0131] <実施例18~25>

実施例17において、銀被覆銅粒子の銀被覆量及び含有量、必要に応じて用いた銀粒子の粒子径(D50%)を及び含有量、ガラス粒子の種類及び含有量、ならびに、4%のエチルセルロース(EC)を含むブチルカルビトールアセテート(BCA)溶液の含有量を表3に示したように変更したこと以外は、実施例17と同様にして電極用ペースト組成物18~25を調製した。

尚、銀粒子としては粒子径(D50%)1μmまたは3μmであるアルドリッチ社製高純度化学品を用いた。

[0132] 次いで、得られた電極用ペースト組成物18~25をそれぞれ用い、加熱処理の温度及び処理時間を表3に示したように変更したこと以外は、実施例17と同様にして所望の電極が形成された太陽電池セル18~25をそれぞれ作製した。

[0133] <比較例4>

実施例17における電極用ペースト組成物の調製において銀被覆銅粒子を用いずに、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17と同様にして電極用ペースト組成物C4を調製した。

銀被覆銅粒子を含まない電極用ペースト組成物C4を用いたこと以外は、

実施例 17 と同様にして太陽電池セル C 4 を作製した。

[0134] <比較例 5>

比較例 4 において、電極形成時の加熱処理（焼成）の温度を 850℃の代わりに 750℃に変更したこと以外は比較例 4 と同様にして、太陽電池セル C 5 を作製した。

[0135] <比較例 6>

実施例 17 における電極用ペースト組成物の調製において銀被覆銅粒子を用いずに、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 17 と同様にして電極用ペースト組成物 C 6 を調製した。

電極用ペースト組成物 C 6 を用いたこと以外は、実施例 17 と同様にして太陽電池セル C 6 を作製した。

[0136] [表3]

| 実施例   | 銀被覆銅粒子     |                 |                                    |                                           | 銀粒子        |                                    | ガラス粒子      |     | 4%EC含有<br>BCA溶液<br>(部) | 処理温度/<br>処理時間               |
|-------|------------|-----------------|------------------------------------|-------------------------------------------|------------|------------------------------------|------------|-----|------------------------|-----------------------------|
|       | 含有量<br>(部) | 銀<br>被覆量<br>(%) | 粒子径<br>(D50%)<br>( $\mu\text{m}$ ) | TG-DTA<br>ピーク温度<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | 含有量<br>(部) | 粒子径<br>(D50%)<br>( $\mu\text{m}$ ) | 含有量<br>(部) | 種類  |                        |                             |
| 実施例17 | 85.1       | 20              | 5                                  | 600                                       | 0.0        | 1                                  | 1.7        | G19 | 13.2                   | 850 $^{\circ}\text{C}$ /2秒  |
| 実施例18 | 39.2       | 20              | 5                                  | 600                                       | 45.9       | 1                                  | 1.7        | G19 | 13.2                   | 850 $^{\circ}\text{C}$ /2秒  |
| 実施例19 | 39.2       | 20              | 5                                  | 600                                       | 45.9       | 1                                  | 1.7        | G19 | 13.2                   | 750 $^{\circ}\text{C}$ /10秒 |
| 実施例20 | 85.1       | 25              | 5                                  | 620                                       | 0.0        | 1                                  | 1.7        | G19 | 13.2                   | 850 $^{\circ}\text{C}$ /2秒  |
| 実施例21 | 39.2       | 25              | 5                                  | 620                                       | 45.9       | 1                                  | 1.7        | G19 | 13.2                   | 850 $^{\circ}\text{C}$ /2秒  |
| 実施例22 | 39.2       | 25              | 5                                  | 620                                       | 45.9       | 1                                  | 1.7        | G19 | 13.2                   | 750 $^{\circ}\text{C}$ /10秒 |
| 実施例23 | 85.1       | 30              | 5                                  | 640                                       | 0.0        | 1                                  | 1.7        | G19 | 13.2                   | 850 $^{\circ}\text{C}$ /2秒  |
| 実施例24 | 39.2       | 30              | 5                                  | 640                                       | 45.9       | 1                                  | 1.7        | G19 | 13.2                   | 850 $^{\circ}\text{C}$ /2秒  |
| 実施例25 | 39.2       | 30              | 5                                  | 640                                       | 45.9       | 1                                  | 1.7        | G19 | 13.2                   | 750 $^{\circ}\text{C}$ /10秒 |
| 比較例4  | -          | -               | -                                  | -                                         | 85.1       | 3                                  | 1.7        | G19 | 13.2                   | 850 $^{\circ}\text{C}$ /2秒  |
| 比較例5  | -          | -               | -                                  | -                                         | 85.1       | 3                                  | 1.7        | G19 | 13.2                   | 750 $^{\circ}\text{C}$ /10秒 |
| 比較例6  | 49.0       | 0               | 1.5                                | 230                                       | 1.2        | 3                                  | 1.7        | G19 | 13.2                   | 850 $^{\circ}\text{C}$ /2秒  |

[0137] <評価>

作製した太陽電池セルの評価は、擬似太陽光として（株）ワコム電創製 WXS-155S-10、電流－電圧（I-V）評価測定器として I-V CURVE TRACER MP-160（EKO INSTRUMENT 社製）の測定装置を組み合わせで行った。太陽電池としての発電性能を示す  $\text{Eff}$ （変換効率）、 $\text{FF}$ （フィルファクター）、 $\text{Voc}$ （開放電圧）及び  $\text{Jsc}$ （短絡電流）は、それぞれ JIS-C-8912、JIS-C-8913 及び JIS-C-8914 に準拠して測定を行なうことで得られたものである。

る。得られた各測定値を、比較例 4 の測定値を 100.0 とした相対値に換算して表 4 に示した。

尚、比較例 6 においては、銅粒子の酸化によって電極の抵抗率が大きくなり、評価不能であった。

[0138] [表4]

| 実施例   | 処理温度/<br>処理時間 | 太陽電池としての発電性能     |                     |                  |                  |
|-------|---------------|------------------|---------------------|------------------|------------------|
|       |               | Eff(相対値)<br>変換効率 | FF(相対値)<br>フィルファクター | Voc(相対値)<br>開放電圧 | Jsc(相対値)<br>短絡電流 |
| 実施例17 | 850°C/2秒      | 100.1            | 101.0               | 98.6             | 103.1            |
| 実施例18 | 850°C/2秒      | 101.2            | 102.1               | 98.4             | 103.0            |
| 実施例19 | 750°C/10秒     | 85.6             | 92.2                | 92.5             | 94.2             |
| 実施例20 | 850°C/2秒      | 100.0            | 100.5               | 98.6             | 102.0            |
| 実施例21 | 850°C/2秒      | 103.3            | 102.1               | 99.3             | 104.3            |
| 実施例22 | 750°C/10秒     | 90.3             | 95.4                | 97.2             | 97.1             |
| 実施例23 | 850°C/2秒      | 101.1            | 101.9               | 98.7             | 100.1            |
| 実施例24 | 850°C/2秒      | 103.1            | 105.4               | 98.1             | 107.2            |
| 実施例25 | 750°C/10秒     | 90.2             | 95.4                | 97.5             | 97.1             |
| 比較例4  | 850°C/2秒      | 100.0            | 100.0               | 100.0            | 100.0            |
| 比較例5  | 750°C/10秒     | 65.6             | 82.4                | 82.4             | 82.4             |
| 比較例6  | 850°C/2秒      | -                | -                   | -                | -                |

[0139] <実施例 2 6 >

上記で得られた電極用ペースト組成物 19 を用いて、図 4 に示したような構造を有する太陽電池セル 26 を作製した。尚、加熱処理は 750°C、10 秒間で行った。

得られた太陽電池セルについて上記と同様にして評価したところ、上記と同様に良好な特性を示すことが分かった。

[0140] <実施例 2 7 >

(a) 電極用ペースト組成物の調製

表面処理剤としてベンゾトリアゾール (BTA) を溶剤エタノールに溶解して 50% の表面処理溶液を調製した。これに銅粉末 (福田金属箔粉社製、純度 99.9%、粒子径 5  $\mu$ m) を、50 分間浸漬した後、乾燥して表面処理された銅粒子を調製した。該表面処理された銅粒子における表面処理剤の含有量は、表面処理された銅粒子の全質量中に 1% であった。また粒子径 (D50%) は 5  $\mu$ m であった。

[0141] 上記で得られた表面処理された銅粒子を 39.2 部、銀粒子 (粒子径 (D

50%) 3  $\mu$ m、アルドリッチ社製高純度化学品)を45.9部、ガラス粒子を1.7部、及び、4%のエチルセルローズ(EC)を含むブチルカルビトールアセテート(BCA)溶液13.2部を混ぜ合わせ、メノウ製乳鉢の中で20分間かき混ぜ、電極用ペースト組成物27を調製した。

[0142] (b) 太陽電池セルの作製

受光面にn型半導体層、テクスチャー及び反射防止膜(窒化珪素膜)が形成された膜厚190  $\mu$ mのp型半導体基板を用意し、125mm×125mmの大きさに切り出した。その受光面にスクリーン印刷法を用い、上記で得られた電極用ペースト組成物27を図2に示すような電極パターンとなるように印刷した。電極のパターンは150  $\mu$ m幅のフィンガーラインと1.1mm幅のバスバーで構成され、焼成後の膜厚が20  $\mu$ mとなるよう、印刷条件(スクリーン版のメッシュ、印刷速度、印圧)を適宜調整した。これを150°C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。

[0143] 続いて、裏面にアルミニウム電極ペーストを同様にスクリーン印刷で全面に印刷した。焼成後の膜厚が40  $\mu$ mとなるよう印刷条件を適宜調整した。これを150°C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。

続いて、赤外線急速加熱炉内で大気雰囲気下、850°Cで2秒間の加熱処理(焼成)を行って、所望の電極が形成された太陽電池セル27を作製した。

[0144] <実施例28～41>

実施例27において、表面処理された銅粒子の表面処理剤の種類及び含有量、銀粒子の含有量、ガラス粒子の種類及び含有量、4%のエチルセルローズ(EC)を含むブチルカルビトールアセテート(BCA)溶液の含有量、ならびに、必要に応じて含有されるリン含有化合物の種類及び含有量を表5に示したように変更したこと以外は、実施例27と同様にして電極用ペースト組成物28～41を調製した。

[0145] 次いで、得られた電極用ペースト組成物 28～41 をそれぞれ用い、加熱処理の温度及び処理時間を表 5 に示したように変更したこと以外は、実施例 27 と同様にして所望の電極が形成された太陽電池セル 28～41 をそれぞれ作製した。

[0146] <比較例 7>

実施例 27 における電極用ペースト組成物の調製において表面処理された銅粒子を用いずに、表 5 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 27 と同様にして電極用ペースト組成物 C7 を調製した。

表面処理された銅粒子を含まない電極用ペースト組成物 C7 を用いたこと以外は、実施例 27 と同様にして太陽電池セル C7 を作製した。

[0147] <比較例 8>

比較例 7 において、電極形成時の加熱処理（焼成）の温度を 850℃の代わりに 750℃に変更したこと以外は比較例 7 と同様にして、太陽電池セル C8 を作製した。

[0148] <比較例 9>

実施例 27 において、表面処理された銅粒子の表面処理量を、示差熱－熱量同時測定において最大面積を示す発熱ピークのピーク温度が 230℃となる 0.0001%に変更したこと以外は、実施例 27 と同様にして電極用ペースト組成物 C9 を調製した。

電極用ペースト組成物 C9 を用いたこと以外は、実施例 27 と同様にして太陽電池セル C9 を作製した。

[0149]

[表5]

| 実施例   | 表面処理した銅粒子  |            |                                    |                                           | 銀粒子        |                                    | ガラス粒子      |     | 4%EC含有<br>BOA溶液<br>(部) | リン含有化合物    |              | 処理温度/<br>処理時間               |
|-------|------------|------------|------------------------------------|-------------------------------------------|------------|------------------------------------|------------|-----|------------------------|------------|--------------|-----------------------------|
|       | 含有量<br>(部) | 種類         | 粒子径<br>(D50%)<br>( $\mu\text{m}$ ) | TG-DTA<br>ピーク温度<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | 含有量<br>(部) | 粒子径<br>(D50%)<br>( $\mu\text{m}$ ) | 含有量<br>(部) | 種類  |                        | 含有量<br>(部) | 種類           |                             |
| 実施例27 | 39.2       | BTa        | 1.5                                | 290                                       | 45.9       | 3                                  | 1.7        | G19 | 13.2                   | 0          | -            | 850 $^{\circ}\text{C}$ /2秒  |
| 実施例28 | 39.2       | BTa        | 1.5                                | 290                                       | 45.9       | 3                                  | 1.7        | G19 | 13.2                   | 0          | -            | 750 $^{\circ}\text{C}$ /10秒 |
| 実施例29 | 39.2       | BTa        | 1.5                                | 290                                       | 45.9       | 1                                  | 1.7        | G19 | 13.2                   | 0          | -            | 850 $^{\circ}\text{C}$ /2秒  |
| 実施例30 | 39.2       | BTa        | 1.5                                | 290                                       | 45.9       | 3                                  | 1.7        | G19 | 10.2                   | 3          | 燐酸<br>エステル   | 850 $^{\circ}\text{C}$ /2秒  |
| 実施例31 | 39.2       | BTa        | 1.1                                | 290                                       | 45.9       | 3                                  | 1.7        | G19 | 13.2                   | 0          | -            | 850 $^{\circ}\text{C}$ /2秒  |
| 実施例32 | 39.2       | BTa        | 1.1                                | 290                                       | 45.9       | 3                                  | 1.7        | AY1 | 13.2                   | 0          | -            | 850 $^{\circ}\text{C}$ /2秒  |
| 実施例33 | 39.2       | ステア<br>リン酸 | 1.5                                | 280                                       | 45.9       | 3                                  | 1.7        | G19 | 13.2                   | 0          | -            | 850 $^{\circ}\text{C}$ /2秒  |
| 実施例34 | 39.2       | ステア<br>リン酸 | 1.5                                | 280                                       | 45.9       | 3                                  | 1.7        | G19 | 13.2                   | 0          | -            | 750 $^{\circ}\text{C}$ /10秒 |
| 実施例35 | 39.2       | ステア<br>リン酸 | 1.5                                | 200                                       | 45.9       | 3                                  | 1.7        | AY1 | 13.2                   | 0          | -            | 750 $^{\circ}\text{C}$ /10秒 |
| 実施例36 | 39.2       | リノール<br>酸  | 1.5                                | 285                                       | 45.9       | 3                                  | 1.7        | AY1 | 13.2                   | 0          | -            | 750 $^{\circ}\text{C}$ /10秒 |
| 実施例37 | 54.8       | ステア<br>リン酸 | 1.5                                | 280                                       | 30.3       | 3                                  | 1.7        | AY1 | 13.2                   | 0          | -            | 700 $^{\circ}\text{C}$ /20秒 |
| 実施例38 | 54.8       | ステア<br>リン酸 | 1.5                                | 280                                       | 30.3       | 3                                  | 1.7        | AY1 | 10.2                   | 3          | 環状ホス<br>ファゼン | 700 $^{\circ}\text{C}$ /20秒 |
| 実施例39 | 75.1       | リノール<br>酸  | 1.1                                | 285                                       | 10.0       | 3                                  | 1.7        | AY1 | 13.2                   | 0          | -            | 700 $^{\circ}\text{C}$ /20秒 |
| 実施例40 | 39.4       | BTa        | 1.5                                | 290                                       | 45.0       | 3                                  | 3.4        | G19 | 13.2                   | 0          | -            | 850 $^{\circ}\text{C}$ /2秒  |
| 実施例41 | 35.0       | BTa        | 1.5                                | 290                                       | 41.6       | 3                                  | 3.4        | G19 | 20                     | 0          | -            | 850 $^{\circ}\text{C}$ /2秒  |
| 比較例7  | -          | -          | -                                  | -                                         | 85.1       | 3                                  | 1.7        | G19 | 13.2                   | 0          | -            | 850 $^{\circ}\text{C}$ /2秒  |
| 比較例8  | -          | -          | -                                  | -                                         | 85.1       | 3                                  | 1.7        | G19 | 13.2                   | 0          | -            | 750 $^{\circ}\text{C}$ /10秒 |
| 比較例9  | 48.2       | BTa        | 1.5                                | 230                                       | 2.0        | 3                                  | 1.7        | G19 | 13.2                   | 0          | -            | 850 $^{\circ}\text{C}$ /2秒  |

## [0150] &lt;評価&gt;

作製した太陽電池セルの評価は、擬似太陽光として（株）ワコム電創製WXS-155S-10、電流-電圧（I-V）評価測定器としてI-V CURVE TRACER MP-160（EKO INSTRUMENT社製）の測定装置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 $\eta$ （変換効率）、FF（フィルファクター）、 $V_{oc}$ （開放電圧）及び $J_{sc}$ （短絡電流）は、それぞれJIS-C-8912、JIS-C-8913及びJIS-C-8914に準拠して測定を行なうことで得られたものである。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。

尚、比較例9においては、銅含有粒子の酸化によって電極の抵抗率が大きくなり、評価不能であった。

## [0151]

[表6]

| 実施例   | 処理温度/<br>処理時間 | 太陽電池としての発電性能     |                     |                  |                  |
|-------|---------------|------------------|---------------------|------------------|------------------|
|       |               | Eff(相対値)<br>変換効率 | FF(相対値)<br>フィルファクター | Voc(相対値)<br>開放電圧 | Jsc(相対値)<br>短絡電流 |
| 実施例27 | 850℃/2秒       | 101.0            | 102.0               | 98.3             | 102.2            |
| 実施例28 | 750℃/10秒      | 85.4             | 93.2                | 92.2             | 94.2             |
| 実施例29 | 850℃/2秒       | 98.2             | 96.2                | 98.0             | 100.0            |
| 実施例30 | 850℃/2秒       | 100.0            | 101.0               | 98.5             | 103.0            |
| 実施例31 | 850℃/2秒       | 103.0            | 104.0               | 99.3             | 104.2            |
| 実施例32 | 850℃/2秒       | 102.0            | 103.5               | 99.0             | 103.4            |
| 実施例33 | 850℃/2秒       | 104.0            | 109.0               | 98.3             | 109.2            |
| 実施例34 | 750℃/10秒      | 90.1             | 95.3                | 97.1             | 97.0             |
| 実施例35 | 750℃/10秒      | 92.1             | 95.9                | 97.1             | 99.2             |
| 実施例36 | 750℃/10秒      | 100.2            | 101.0               | 98.3             | 100.9            |
| 実施例37 | 700℃/20秒      | 100.9            | 102.1               | 98.9             | 101.1            |
| 実施例38 | 700℃/20秒      | 100.1            | 99.1                | 98.1             | 100.0            |
| 実施例39 | 700℃/20秒      | 100.1            | 99.1                | 98.1             | 100.0            |
| 実施例40 | 850℃/2秒       | 101.0            | 102.0               | 98.3             | 102.2            |
| 実施例41 | 850℃/2秒       | 102.0            | 104.0               | 99.7             | 105.0            |
| 比較例7  | 850℃/2秒       | 100.0            | 100.0               | 100.0            | 100.0            |
| 比較例8  | 750℃/10秒      | 85.6             | 82.4                | 82.4             | 82.4             |
| 比較例9  | 850℃/2秒       | -                | -                   | -                | -                |

## [0152] &lt;実施例 4 2&gt;

上記で得られた電極用ペースト組成物 2 7 を用いて、図 4 に示したような構造を有する太陽電池セル 4 2 を作製した。尚、加熱処理は 7 5 0℃、1 0 秒間で行った。

得られた太陽電池セルについて上記と同様にして評価したところ、上記と同様に良好な特性を示すことが分かった。

[0153] 以上から、本発明の電極用ペースト組成物を用いることで、電極の導電性金属として銅を用いても、抵抗率の低い電極を形成することができ、優れた特性を示す太陽電池を構成できたことがわかる。また、7 5 0℃、8 5 0℃の処理温度（焼成温度）においても、従来の銀を用いた電極ペースト組成物と同等以上の性能を示したことが分かる。

[0154] 日本出願 2 0 1 0 - 0 1 3 5 1 2 号、日本出願 2 0 1 0 - 2 2 2 2 0 3 号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。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許出願、およ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、本明細書に参照により取り込まれる。

### 符号の説明

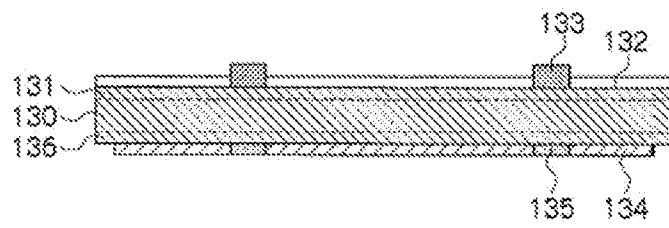
- [0155] 1 3 0 半導体基板
- 1 3 1 拡散層
- 1 3 2 反射防止層
- 1 3 3 受光面電極
- 1 3 4 集電電極
- 1 3 5 出力取出し電極
- 1 3 6 電極成分拡散層
- 1 p型シリコン基板からなるセルウェハ
- 2 集電用グリッド電極
- 3 n型半導体層
- 4 スルーホール電極
- 5 高濃度ドーパ層
- 6 裏面電極
- 7 裏面電極

## 請求の範囲

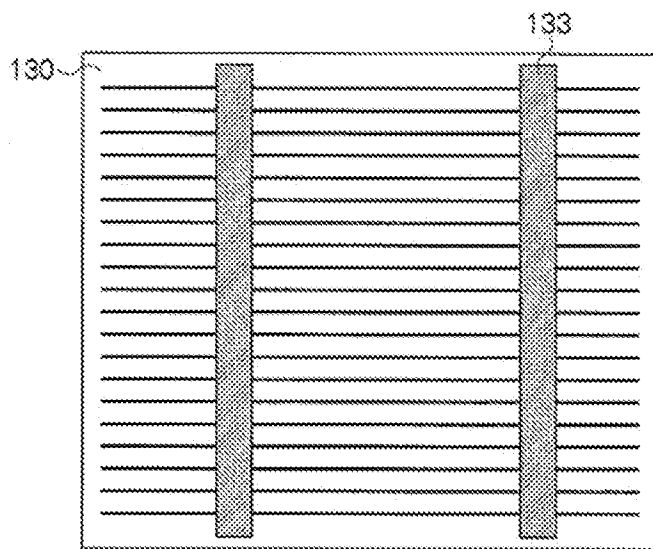
- [請求項1] 示差熱－熱重量同時測定において最大面積を示す発熱ピークのピーク温度が280℃以上である銅含有粒子と、ガラス粒子と、溶剤と、樹脂と、を含む電極用ペースト組成物。
- [請求項2] 前記銅含有粒子は、リン含有銅合金粒子、銀被覆された銅粒子、ならびに、トリアゾール化合物、飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸、無機金属化合物塩、有機金属化合物塩、ポリアニリン系樹脂、及び金属アルコキシドからなる群から選ばれる少なくとも1種で表面処理された銅粒子から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の電極用ペースト組成物。
- [請求項3] 前記ガラス粒子は、ガラス軟化点が600℃以下であって、結晶化開始温度が600℃を超える請求項1または請求項2に記載の電極用ペースト組成物。
- [請求項4] 前記ガラス粒子は、五酸化二リン－五酸化二バナジウム系ガラスを含む請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の電極用ペースト組成物。
- [請求項5] 銀粒子を更に含む請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の電極用ペースト組成物。
- [請求項6] 前記銅含有粒子と前記銀粒子の総量を100質量%としたときの銅含有粒子の含有率が9質量%以上88質量%以下である請求項5に記載の電極用ペースト組成物。
- [請求項7] 前記銅含有粒子及び前記銀粒子の総含有率が70質量%以上94質量%以下であって、前記ガラス粒子の含有率が0.1質量%以上10質量%以下であって、前記溶剤及び前記樹脂の総含有率が3質量%以上29.9質量%以下である請求項5または請求項6に記載の電極用ペースト組成物。
- [請求項8] リン含有化合物を更に含む請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の電極用ペースト組成物。

- [請求項9] 前記リン含有化合物は、リン酸、リン酸アンモニウム、リン酸エステル、及び環状ホスファゼンからなる群から選ばれる少なくとも１種である請求項８に記載の電極用ペースト組成物。
- [請求項10] リン含有銅合金粒子と、ガラス粒子と、溶剤と、樹脂と、を含む電極用ペースト組成物。
- [請求項11] 銀被覆された銅粒子と、ガラス粒子と、溶剤と、樹脂と、を含む電極用ペースト組成物。
- [請求項12] トリアゾール化合物、飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸、無機金属化合物塩、有機金属化合物塩、ポリアニリン系樹脂、及び金属アルコキシドからなる群から選ばれる少なくとも１種で表面処理された銅粒子と、ガラス粒子と、溶剤と、樹脂と、を含む電極用ペースト組成物。
- [請求項13] シリコン基板上に付与された請求項１～請求項１２のいずれか１項に記載の電極用ペースト組成物を焼成して形成された電極を有する太陽電池。

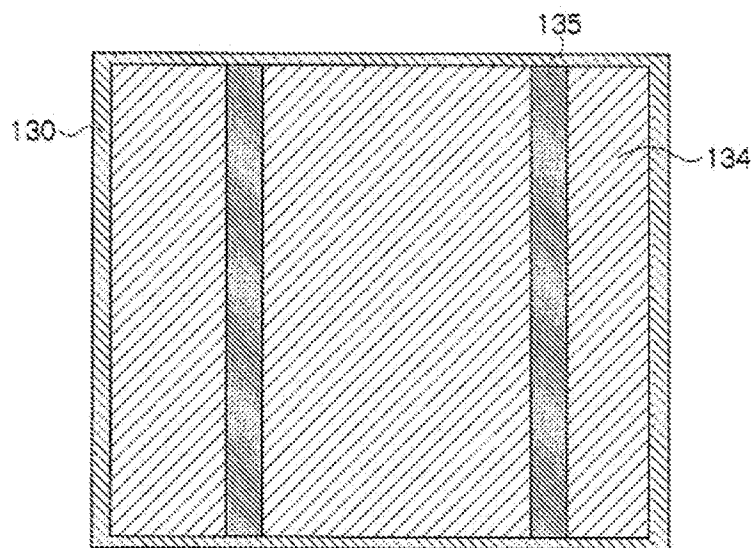
[図1]



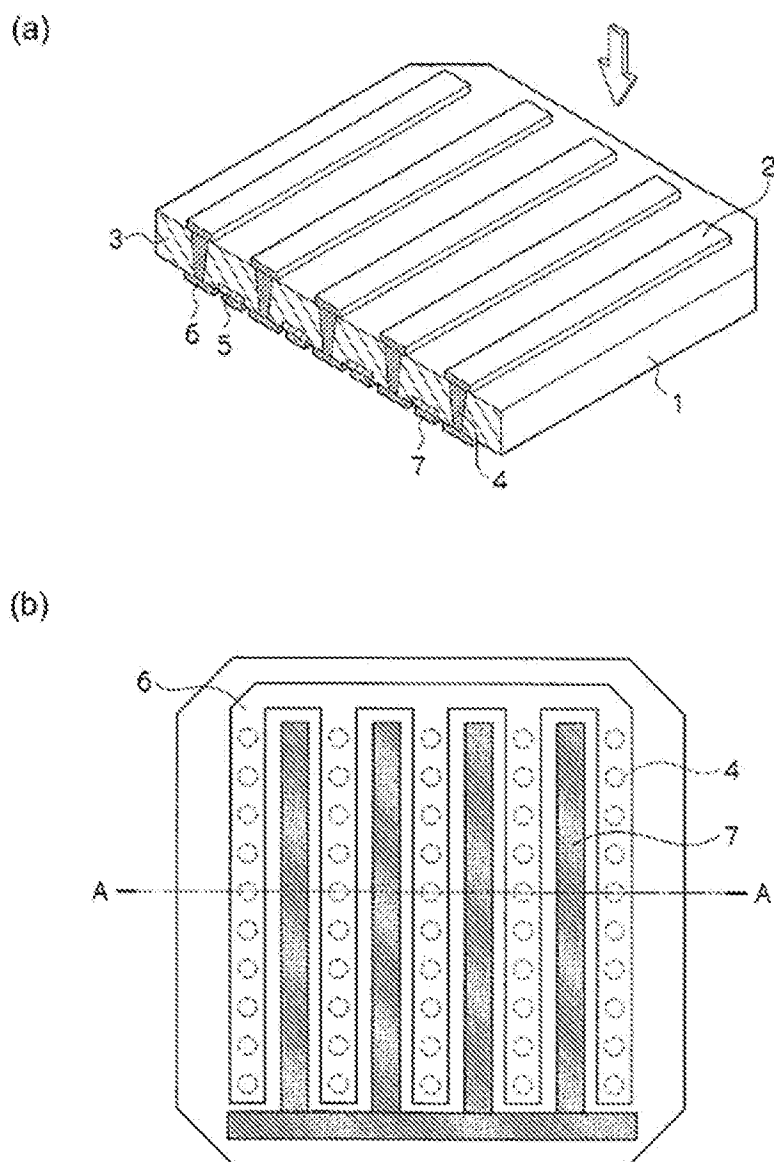
[図2]



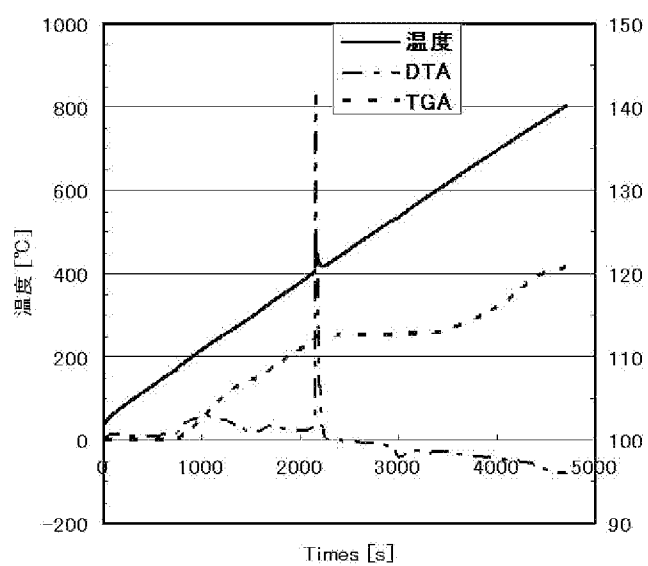
[図3]



[図4]



[図5]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/051366

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01B1/22, H01B1/00, H01L31/04

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

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)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                               | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>A    | JP 6-290635 A (Toray Industries, Inc.),<br>18 October 1994 (18.10.1994),<br>paragraphs [0025], [0030] to [0033]<br>(Family: none)                | 1-3<br>4-13           |
| X         | JP 2005-222737 A (Sumitomo Metal Mining Co.,<br>Ltd.),<br>18 August 2005 (18.08.2005),<br>claim 1; paragraphs [0029], [0044]<br>(Family: none)   | 10                    |
| X         | WO 2008/078374 A1 (Namics Corp.),<br>03 July 2008 (03.07.2008),<br>claims 1, 11, 13; paragraphs [0014], [0043],<br>[0045]<br>& US 2010/0096014 A | 11, 13                |

☒ 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
18 April, 2011 (18.04.11)Date of mailing of the international search report  
10 May, 2011 (10.05.11)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2011/051366

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 2008-251324 A (Hitachi Powdered Metals Co., Ltd.),<br>16 October 2008 (16.10.2008),<br>paragraphs [0023], [0026]<br>(Family: none) | 4                     |
| A         | JP 2006-004905 A (Murata Mfg. Co., Ltd.),<br>05 January 2006 (05.01.2006),<br>claims 1, 4; paragraph [0092]<br>(Family: none)         | 8, 9                  |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01B1/22(2006.01)i, H01B1/00(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01B1/22, H01B1/00, H01L31/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |                     |
|-------------|---------------------|
| 日本国実用新案公報   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 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）

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X<br>A          | JP 6-290635 A（東レ株式会社）1994.10.18,<br>【0025】、【0030】 - 【0033】（ファミリーなし）                                            | 1-3<br>4-13    |
| X               | JP 2005-222737 A（住友金属鉱山株式会社）2005.08.18,<br>【請求項1】、【0029】、【0044】（ファミリーなし）                                       | 10             |
| X               | WO 2008/078374 A1（ナミックス株式会社）2008.07.03,<br>請求の範囲[1], [11], [13], [0014], [0043], [0045]<br>& US 2010/0096014 A | 11, 13         |

☒ 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

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 8 . 0 4 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号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）

富士 美香

4 X

9 2 7 1

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<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 2008-251324 A (日立粉末冶金株式会社) 2008. 10. 16,<br>【0023】, 【0026】 (ファミリーなし)          | 4              |
| A                     | JP 2006-004905 A (株式会社村田製作所) 2006. 01. 05,<br>【請求項 1】, 【請求項 4】, 【0092】 (ファミリーなし) | 8, 9           |