

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-136890

(P2011-136890A)

(43) 公開日 平成23年7月14日(2011.7.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 3 C 8/16 (2006.01)	C O 3 C 8/16	4 G O 6 2
H O 1 L 31/04 (2006.01)	H O 1 L 31/04 Z	5 F O 5 1
H O 1 M 14/00 (2006.01)	H O 1 M 14/00 P	5 F 1 5 1
H O 1 B 3/08 (2006.01)	H O 1 B 3/08 A	5 G 3 O 3
		5 H O 3 2
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁)		

(21) 出願番号	特願2009-299017 (P2009-299017)	(71) 出願人	000002200
(22) 出願日	平成21年12月29日 (2009.12.29)		セントラル硝子株式会社
			山口県宇部市大字沖宇部5253番地
		(74) 代理人	100145632
			弁理士 小出 誠
		(72) 発明者	富永 耕治
			三重県松阪市大口町1510番地 セント
			ラル硝子株式会社硝子研究所内
		(72) 発明者	濱田 潤
			三重県松阪市大口町1510番地 セント
			ラル硝子株式会社硝子研究所内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 絶縁被覆用無鉛低融点ガラスペースト

(57) 【要約】

【課題】色素増感太陽電池等に代表される電子材料基板用の絶縁性被覆材料、電極保護被覆材料及び封着材料として用いられる絶縁被覆用無鉛低融点ガラスペーストを提供すること

【解決手段】質量%でSiO₂を0～7、B₂O₃を10～20、ZnOを7～30、Bi₂O₃を35～80含有するガラスフリットが、有機成分を必須成分とするガラスペースト中に95～50質量%含有されることを特徴とする絶縁被覆用無鉛低融点ガラスペースト。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

質量%で SiO_2 を 0～7、 B_2O_3 を 10～20、 ZnO を 7～30、 Bi_2O_3 を 35～80 含有するガラスフリットが、有機成分を必須成分とするガラスペースト中に 95～50 質量% 含有されることを特徴とする絶縁被覆用無鉛低融点ガラスペースト。

【請求項 2】

ガラスフリットが質量%で、 SiO_2 を 0～7、 B_2O_3 を 10～20、 ZnO を 7～30、 Bi_2O_3 を 35～80、 BaO を 0～10、 R_2O (Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O から選択される一種以上の和) を 0～10、 RO (MgO 、 CaO 、 SrO から選択される一種以上の和) を 0～10、 Al_2O_3 を 0～8 含むことを特徴とする請求項 1 に記載の絶縁被覆用無鉛低融点ガラスペースト。

10

【請求項 3】

ガラスフリットの 30℃～300℃における熱膨張係数が $(65\sim95)\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 、軟化点が 450℃以上 550℃以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の絶縁被覆用無鉛低融点ガラスペースト。

【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のガラスペーストにセラミックス粉末のフィラーを含有させることを特徴とする絶縁被覆用無鉛低融点ガラスペースト。

【請求項 5】

ガラスフリットが 70～99 質量%でセラミックス粉末のフィラーが 1～30 質量%であることを特徴とする請求項 4 に記載の絶縁被覆用無鉛低融点ガラスペースト。

20

【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 のいずれかの絶縁被覆用無鉛低融点ガラスペーストを使用することを特徴とする色素増感太陽電池。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 5 のいずれかの絶縁被覆用無鉛低融点ガラスペーストを使用することを特徴とする電子材料用基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、色素増感太陽電池等に代表される電子材料基板用の絶縁性被覆材料、電極保護被覆材料及び封着材料として用いられる絶縁被覆用無鉛低融点ガラスペーストに関する。

【背景技術】

【0002】

太陽光などの光エネルギーを有効に利用する手段の 1 つとして、光エネルギーを電気エネルギーに直接変換する太陽電池が広く用いられている。この太陽電池は、シリコンの多結晶、または単結晶を用いたシリコン型太陽電池が良く知られており、すでに住宅用の電力供給用から電卓等の微弱電力用電源として利用されている。しかしながら、こうしたシリコン型太陽電池の製造にあたって必須となるシリコンの単結晶や多結晶、あるいはアモルファスシリコンを製造するためには、シリコン高純度化でのプロセスや高温での熔融プロセスを必要とするために多大なエネルギーを消費する。このため、シリコン型太陽電池を製造するために費やしたエネルギー量の総和が、この太陽電池の発電可能期間に発電できる総発電エネルギー量よりも大きいという危惧が出ている。

40

【0003】

このようなシリコン型太陽電池の課題を解決する太陽電池として、近年、色素増感型太陽電池が注目されている。色素増感型太陽電池は、スイスのミカエル・グレツェルらがその基礎となる構造を開発したもので、光電変換効率が高く、かつ、シリコン型太陽電池のように単結晶シリコンなどの製造に多大なエネルギーを消費する材料が必要ではないため、太陽電池を作製するためのエネルギーも桁違いに少なく、且つ低コストで量産が可能な

50

ものであり、その普及が期待される。

【0004】

色素増感太陽電池は、電極基板上に酸化物半導体微粒子からなる光増感色素が担持された酸化物半導体多孔膜を有する作用極と、この作用極に対向して設けられた対極と、作用極と対極との間に電解液が充填されることにより形成された電解質層とを備えている。この種の色素増感太陽電池は、太陽光等の入射光を吸収した光増感色素により酸化物半導体微粒子が増感され、光エネルギーを電力に変換する光電変換素子として機能する。

【0005】

上記のような色素増感太陽電池で用いられる透明電極基板としては、スズ添加酸化インジウム（ITO）やフッ素添加酸化スズ（FTO）などの透明導電膜を基板の表面に成膜したものが一般的である。しかしながら、ITOやFTOの比抵抗は $10^{-4} [\Omega \cdot \text{cm}]$ オーダー程度と、銀や金などの金属の比抵抗に比べて、約100倍もの値を示すことから、特に大面積のセルとした場合に、光電変換効率の低下を招く一因となる。

【0006】

透明電極基板の抵抗を下げる手法として、透明導電膜（ITO、FTOなど）の形成厚さを厚くする方法が考えられるが、抵抗値が十分に下がるほどの厚さで膜形成すると、透明導電層による光吸収が大きくなってしまう。そのため、入射光の透過率が著しく低下するので、やはり光電変換効率の低下が生じ易い。

【0007】

この問題に対する解決策として、透明電極基板の表面に、開口率を著しく損なわない程度にAg、Cu、Niなどの金属配線を設けることにより、電極基板の抵抗の低下を図る検討がなされている。

【0008】

この場合、電解液に用いられる腐食性の強いヨウ素電解液による金属配線の腐食を防止するため、少なくとも金属配線の表面部分は何らかの保護層により保護されている必要がある。この保護層は、回路基板を密に被覆でき、電解質層を構成するヨウ素電解液に対する耐薬品性に優れることが要求される。このような要求を満たす材料としては、絶縁樹脂やガラスなどが挙げられるが、酸化物半導体多孔膜を形成する際などに、基板が熱履歴を経る場合があるため、絶縁樹脂よりも耐熱性に優れ且つガラス基板よりも融点の低い低融点ガラスペーストを用いることが望ましい。

【0009】

しかしながら、従来の低融点ガラスでは、ガラスの融点を下げる効果が極めて大きいPbOを多量に含有した低融点ガラスが広く用いられている（例えば、特許文献1参照）。しかしながらPbOは、人体や環境に与える弊害が大きく、近年その採用を避ける趨勢にある。

【0010】

そのため、無鉛低融点ガラスペーストを用いて保護層を形成させた色素増感太陽電池が提案されている（例えば、特許文献2、3参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開2001-52621号公報

【特許文献2】特開2008-177022号公報

【特許文献3】特開2008-192427号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

従来、低融点ガラス、例えば電子部品の接着や封着材料として、或いは電子部品に形成された電極や抵抗体の保護や絶縁のための被服材料としてのガラスには鉛系のガラスが採用されてきた。鉛成分はガラスを低融点とするうえで重要な成分ではあるものの、人体や

10

20

30

40

50

環境に与える弊害が大きく、近年その採用を避ける趨勢にあり、電子材料では無鉛ガラスが求められている。さらに、金属配線を被覆するガラスとして、ガラス中に発生するピンホールや、電解液がガラスを侵食するなどで、電解液による金属配線の腐食を効率よく長期間防ぐことは困難であった。

【0013】

すなわち、特開2001-52621号公報は、低融点ガラスとしての効果は認められるが、鉛を含んでいるという基本的な問題がある。

【0014】

さらに、特開2008-177022号公報は、鉛を含まず、緻密性に優れたガラス保護層を形成できているが、ピンホールや電解液によるガラスの侵食によって、長期にわたって金属配線を保護できない。また特開2008-192427号公報は長期安定した保護層を形成しているものの、ガラスの被覆性が不十分なため、保護層を100 μm以上と厚くしなければならず、結果的に光電効率を下げるといった問題がある。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明は、質量%で SiO_2 を0～7、 B_2O_3 を10～20、 ZnO を7～30、 Bi_2O_3 を35～80含有するガラスフリットが、有機成分を必須成分とするガラスペースト中に95～50質量%含有されることを特徴とする絶縁被覆用無鉛低融点ガラスペーストである。

【0016】

また、ガラスフリットが質量%で、 SiO_2 を0～7、 B_2O_3 を10～20、 ZnO を7～30、 Bi_2O_3 を35～80、 BaO を0～10、 R_2O (Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O から選択される一種以上の和)を0～10、 RO (MgO 、 CaO 、 SrO から選択される一種以上の和)を0～10、 Al_2O_3 を0～8含むことを特徴とする上記の絶縁被覆用無鉛低融点ガラスペーストである。

【0017】

また、ガラスフリットの30℃～300℃における熱膨張係数が $(65 \sim 95) \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 、軟化点が450℃以上550℃以下であることを特徴とする上記の絶縁被覆用無鉛低融点ガラスペーストである。

【0018】

また、上記のガラスペーストにセラミックス粉末のフィラーを含有させることを特徴とする絶縁被覆用無鉛低融点ガラスペーストである。

【0019】

また、ガラスフリットが70～99質量%でセラミックス粉末のフィラーが1～30質量%であることを特徴とする上記の絶縁被覆用無鉛低融点ガラスペーストである。

【0020】

さらに、上記の絶縁被覆用無鉛低融点ガラスペーストを使っていることを特徴とする色素増感太陽電池である。

【0021】

さらにまた、上記の絶縁被覆用無鉛低融点ガラスペーストを使っていることを特徴とする電子材料用基板である。

【発明の効果】

【0022】

本発明により、色素増感太陽電池等に代表される電子材料基板用の絶縁性被覆材料、電極保護被覆材料及び封着材料として用いられる絶縁被覆用無鉛低融点ガラスペーストを得ることが出来る。

【発明を実施するための形態】

【0023】

本発明は、絶縁性無鉛低融点ガラスペーストにおいて、質量%で SiO_2 を0～7、 B_2O_3 を10～20、 ZnO を7～30、 Bi_2O_3 を35～80、 BaO を0～10、 R

10

20

30

40

50

Li_2O (Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O) を 0～10、 RO (MgO 、 CaO 、 SrO) を 0～10、 Al_2O_3 を 0～8 含むガラスフリットが、有機成分を必須成分とするガラスペースト中に 95～50 質量% 含有されることを特徴とする絶縁被覆用無鉛低融点ガラスペーストである。

【0024】

SiO_2 はガラス形成成分であり、安定したガラスを形成することができるもので、0～7% (質量%、以下においても同様である) で含有させる。7% 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、2～5% の範囲である。

【0025】

B_2O_3 は SiO_2 同様のガラス形成成分であり、ガラス溶融を容易とし、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、 SiO_2 とともにガラスの誘電率を低下させるものである。ガラス中に 10～20% で含有させるのが好ましい。10% 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 20% を越えるとガラスの軟化点が上昇する。より好ましくは 10～18% の範囲である。

【0026】

ZnO はガラスの軟化点を下げ、熱膨張係数を適宜範囲に調整するが、安定性を劣化させる成分で、ガラス中に 7～30% の範囲で含有させるのが好ましい。7% 未満ではその作用を発揮し得ず、30% を超えると安定性が劣化する。より好ましくは 9～25% の範囲である。

【0027】

Bi_2O_3 はガラス形成成分であり、ガラス溶融を容易とし、ガラスの軟化点を下げる。ガラス中に 35～80% で含有させるのが好ましい。35% 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 80% 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 40～78% の範囲である。

【0028】

R_2O (Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O) 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、0～10% の範囲で含有させることが好ましい。10% 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 0～7% の範囲である。

【0029】

BaO はガラスの軟化点を下げ、焼結性を向上させる。ガラス中に 0～10% で含有させるのが好ましい。10% 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 0～7% の範囲である。

【0030】

Al_2O_3 はガラスの安定性を向上させる成分で、0～8% の範囲で含有させることが好ましい。8% を越えると軟化点が高くなりすぎる。より好ましくは 0～6% の範囲である。

【0031】

RO (MgO 、 CaO 、 SrO) はガラスに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、0～10% の範囲で含有させる。10% を越えると熱膨張係数が過度に上昇する。より好ましくは、0～7% の範囲である。

【0032】

この他にも、一般的な酸化物で表す CuO 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 CoO 、 MnO_2 、 TiO_2 、 In_2O_3 、 SnO_2 、 TeO_2 、 Fe_2O_3 、 ZrO_2 などを加えてもよい。

【0033】

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

10

20

30

40

50

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 0.3 wt% 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。

【0034】

30℃～300℃における熱膨張係数が $(65 \sim 100) \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 、軟化点が 450℃以上550℃以下である上記の無鉛低融点ガラスである。熱膨張係数が $(65 \sim 100) \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ を外れると厚膜形成時に被膜の剥離、基板の反り等の問題が発生する。好ましくは、 $(70 \sim 85) \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の範囲である。また、軟化点を 550℃以下にすることにより、高歪点ガラス、ソーダライムガラスを使用することができる。好ましくは、450℃以上540℃以下である。

10

【0035】

絶縁被覆用無鉛低融点ガラスペースト中のガラスフリット含有量としては、95～50質量%であることが好ましい。95質量%を越えると作業上十分な粘度が得られず、ペーストを塗布することが困難となる。50質量%以下では、ガラスペーストの粘度が低くなりすぎるため、十分な膜厚を得ることが困難であり、また、被覆パターンを維持できない。

【0036】

また、セラミックス粉末をフィラーとして導入することによって緻密性を向上させた絶縁被覆用無鉛低融点ガラスペーストとすることができる。

【0037】

なお、ここでのフィラーとは、ガラス中に混合される微結晶及び多結晶の粒子の粉末であり、最終的な被膜の中に、その状態で溶融せずに残るものである。

20

【0038】

ガラス粉末とセラミックス粉末のフィラーの混合比は広く取ることができるが、セラミック粉末フィラーが 1 wt% 未満ではフィラーの効果は見られない。また、20 wt% を超えると焼結性、緻密性が損なわれ基板との剥離や、電解液の浸透が起こる恐れがある。このため、好ましくは 1～20 wt% の範囲であるが、さらに好ましくは、4～15 wt% の範囲である。セラミックス粉末としては Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 β -ユークリプタイト、 ZnO 、 TiO_2 などに代表される無機フィラーが用いられる。

【0039】

また、本発明の絶縁被覆用無鉛低融点ガラスペーストは、緻密性、被覆性が高いことを特徴とするもので、種々の電子材料用基板にも好適に用いられる。

30

【実施例】

【0040】

以下、実施例に基づき、説明する。

【0041】

(サンプルの作製)

SiO_2 源として微粉珪砂を、 B_2O_3 源としてほう酸を、 ZnO 源として亜鉛華を、 Bi_2O_3 源として酸化ビスマス、 Al_2O_3 源として酸化アルミニウムを、 Li_2O 源として炭酸リチウムを、 Na_2O 源として炭酸ナトリウムを、 K_2O 源として炭酸カリウムを、 ZrO_2 源として酸化ジルコニウムを、 BaO 源として炭酸バリウムを、 CaO 源として炭酸カルシウムを、 SrO 源として炭酸ストロンチウムを使用した。これらを所望の低融点ガラス組成となるべく調合したうえで、白金ルツボに投入し、電気加熱炉内で 1000～1300℃、1～2 時間で加熱溶融して表 1 の実施例 1～6、表 2 の比較例 1～5 に示す組成のガラスを得た。

40

【0042】

【表 1】

実施例		1	2	3	4	5	6
ガラス組成	SiO ₂	1.7	3.5	6.5		3.5	5.5
(質量%)	B ₂ O ₃	14.1	13.3	11.5	13.7	18.9	25.3
	Al ₂ O ₃		3.0		0.5		
	ZnO	16.5	11.0	11.8	7.5	11.1	18.5
	Bi ₂ O ₃	67.6	69.2	62.0	78.4	61.5	42.3
	BaO			6.7			
	MgO					2.0	
	CaO			1.5			
	SrO						
	Li ₂ O					1.0	1.6
	Na ₂ O					2.0	2.3
	K ₂ O						3.4
	ZrO ₂						1.1
フィラー	SiO ₂				10.0		
(質量%)	Al ₂ O ₃						10.0
熱膨張係数	× 10 ⁻⁷ /°C	80	77	75	87	79	90
軟化点	°C	475	490	505	455	535	481
焼成温度	°C	500	510	515	470	550	500
侵食の有無		○	○	○	○	○	○

10

【 0 0 4 3 】

20

【表 2】

比較例		1	2	3	4	5
ガラス組成	SiO ₂	24.7		3.5	4.1	
(質量%)	B ₂ O ₃	8.6	26.5	8.9	52.7	5.3
	Al ₂ O ₃		4.2		7.0	0.2
	ZnO	9.2	16.5	3.0		9.9
	Bi ₂ O ₃	53.6	36.5	81.1		84.6
	BaO		16.4		10.6	
	MgO			1.5		
	CaO				3.86	
	SrO					
	Li ₂ O			1.0	2.88	
	Na ₂ O	2.9		1.0	8.53	
	K ₂ O				10.37	
	ZrO ₂	1.1				
フィラー	SiO ₂				30.0	
(質量%)	Al ₂ O ₃					20.0
熱膨張係数	× 10 ⁻⁷ /°C	-	73	102	108	107
軟化点	°C	-	568	435	503	385
焼成温度	°C	-	580	460	510	450
侵食の有無		-	×	×	×	×
備考		ガラス化せず		クラック		

30

【 0 0 4 4 】

40

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 ~ 3 μm、最大粒径 15 μm 未満の粉末状に整粒した。

【 0 0 4 5 】

次いで、厚み 1 ~ 3 mm、サイズ 20 mm 角のソーダライムガラス基板に、焼付け後の膜厚が約 10 μm、幅 0.5 mm、縦 10 mm × 5 本となるべく勘案して、スクリーン印刷法を用いて Ag ペーストを塗布し、塗布層を形成した。次いで、乾燥後、550 °C で 30 分間焼成することにより、銀電極を形成させた。さらに上記ガラスフリットに α テルピネオールとブ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

50

エチルセルロースと前記ガラス粉を混合し、粘度、 300 ± 50 ポイズ程度のガラスペーストを調製した。また、一部は、前記ガラスペースト中にフィラーを含有させたペーストを調整した。上記ガラスペーストを焼付け後の被覆膜厚が約 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ となるべく勘案して、スクリーン印刷法を用いて銀電極を完全に被覆できるように塗布し、塗布層を形成した。乾燥後、各焼成温度で 30 分間焼成することにより、保護層を形成させた。

【0046】

(評価)

上記作製したサンプルをヨウ素電解液として I_2 、 LiI を溶解させたアセトニトリル溶液に浸漬させ 85°C の高温環境下に 100 時間保持した。この時、銀電極の腐食を目視にて確認し、腐食の無いものを○、腐食のあるものを×とした。

10

【0047】

(結果)

絶縁被覆用無鉛低融点ガラスペーストおよび、各種試験結果を表に示す。

【0048】

表 1 における実施例 1～6 に示すように、本発明のガラスペースト範囲内においては、銀電極のヨウ素電解液による腐食は認められず、且つ、軟化点が $450^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ であり、好適な熱膨張係数 $(65 \sim 95) \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ を有しており、色素増感太陽電池電極保護被覆材料、電子材料基板用の絶縁性被覆材料及び封着材料用のガラスペーストとして好適である。

【0049】

他方、本発明の組成範囲を外れる表 2 における比較例 1～5 は、ヨウ素電解液による銀電極の腐食が認められる、又は好ましい物性値を示さず、絶縁性被覆材料及び封着材料用のガラスペーストとしては適用し得ない。

20

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G062 AA08 BB01 BB05 BB07 DA01 DA02 DA03 DB01 DB02 DB03
DC04 DD01 DE03 DE04 DF01 EA01 EA02 EA03 EA10 EB01
EB02 EB03 EC01 EC02 EC03 ED01 ED02 ED03 EE01 EE02
EE03 EF01 EF02 EF03 EG01 EG02 EG03 FA01 FA10 FB01
FC01 FD01 FE01 FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01 GA05
GA06 GA07 GB01 GC01 GD01 GE01 HH01 HH03 HH05 HH07
HH09 HH11 HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07
JJ10 KK01 KK03 KK05 KK07 KK10 MM07 MM27 NN26 NN32
PP01 PP02 PP03 PP04 PP06
5F051 AA14 GA03 GA06
5F151 AA14 GA03 GA06
5G303 AA05 AA10 AB13 AB14 BA07 BA12 CA02 CA09 CB02 CB03
CB05 CB06 CB14 CB16 CB20 CB30 CB32 CB38 CD01
5H032 AA06 AS16 CC04 CC11 EE02 EE18 EE20