

(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
2016 年 1 月 14 日(14.01.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/006467 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/0224 (2006.01) H01B 1/00 (2006.01)
C08G 59/58 (2006.01) H01B 1/22 (2006.01)
C08K 3/08 (2006.01) H01L 31/0747 (2012.01)
C08L 63/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/068374
- (22) 国際出願日: 2015 年 6 月 25 日(25.06.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-143055 2014 年 7 月 11 日(11.07.2014) JP
- (71) 出願人: 横浜ゴム株式会社 (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058685 東京都港区新橋五丁目 3 6 番 1 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 佐藤 奈央(SATO Nao); 〒2548601 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP). 石川 和憲 (ISHIKAWA Kazunori); 〒2548601 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町 2 丁目 3 番 3 号 友泉岩本町ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

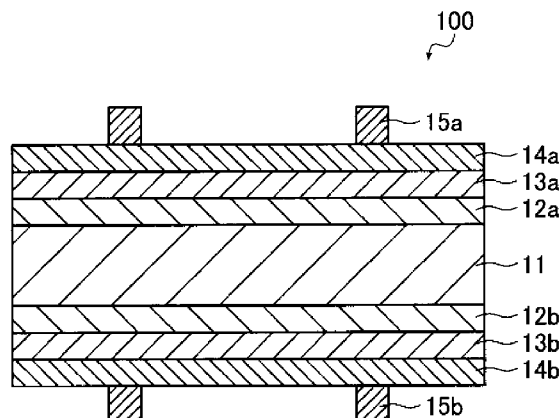
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CONDUCTIVE COMPOSITION FOR FORMING SOLAR BATTERY COLLECTING ELECTRODE, SOLAR BATTERY CELL, AND SOLAR BATTERY MODULE

(54) 発明の名称: 太陽電池集電電極形成用導電性組成物、太陽電池セルおよび太陽電池モジュール

【図1】



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing the following: a conductive composition for forming a solar battery collecting electrode, where the composition can be used to form a collecting electrode with good adhesion to a transparent conductive layer; a solar battery cell that comprise the collecting electrode formed using such a composition; and a solar battery module. This conductive composition for forming a solar battery collecting electrode comprises a metal powder (A), an epoxy resin (B), a cation-based curing agent (C), and a blocked carboxylic acid (D). The blocked carboxylic acid (D) is a compound obtained by reacting: a compound (d1) selected from carboxylic acid and carboxylic acid anhydride; and a vinyl ether compound (d2).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/006467 A1



本発明の課題は、透明導電層に対する密着性が良好な集電電極を形成することができる太陽電池集電電極形成用導電性組成物ならびにこれを用いて形成した集電電極を有する太陽電池セルおよび太陽電池モジュールを提供することである。本発明の太陽電池集電電極形成用導電性組成物は、金属粉末（A）と、エポキシ樹脂（B）と、カチオン系硬化剤（C）と、ブロック化カルボン酸（D）とを含有し、上記ブロック化カルボン酸（D）が、カルボン酸およびカルボン酸無水物から選択される化合物（d 1）とビニルエーテル化合物（d 2）とを反応させて得られた化合物である。

明 細 書

発明の名称：

太陽電池集電電極形成用導電性組成物、太陽電池セルおよび太陽電池モジュール

技術分野

[0001] 本発明は、太陽電池集電電極形成用導電性組成物、太陽電池セルおよび太陽電池モジュールに関する。

背景技術

[0002] 太陽光のような光エネルギーを電気エネルギーに変換する太陽電池は、地球環境問題に対する関心が高まるにつれ、積極的に種々の構造・構成のものが開発されている。その中でも、シリコンなどの半導体基板を用いた太陽電池は、その変換効率、製造コストなどの優位性により最も一般的に用いられている。

[0003] このような太陽電池の電極を形成する材料としては、エポキシ樹脂系のペースト材料が知られている。

例えば、特許文献1には、「金属粉末（A）、カルボキシル基と反応可能な基を有する樹脂（B）と、前記の樹脂と反応可能な硬化剤（C）とを含有する導電性ペーストであって、硬化剤が潜在性カルボキシル基発生化合物（C）であることを特徴とする導電性ペースト。」が知られている（[請求項1]）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2004-355933号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、本発明者らが、特許文献1に記載の導電性ペーストについ

て検討したところ、透明導電層（例えば、透明導電酸化物層（TCO））に集電電極を形成したときに、透明導電層と集電電極との密着性が劣る場合があることが明らかとなった。

[0006] そこで、本発明は、透明導電層に対する密着性が良好な集電電極を形成することができる太陽電池集電電極形成用導電性組成物ならびにこれを用いて形成した集電電極を有する太陽電池セルおよび太陽電池モジュール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] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、ブロック化カルボン酸とともに、エポキシ樹脂の硬化剤としてカチオン系硬化剤を用いることにより、透明導電層に対する密着性が良好な電極が形成されることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明者らは、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

[0008] [1] 金属粉末（A）と、エポキシ樹脂（B）と、カチオン系硬化剤（C）と、ブロック化カルボン酸（D）とを含有し、

上記ブロック化カルボン酸（D）が、カルボン酸およびカルボン酸無水物から選択される化合物（d1）とビニルエーテル化合物（d2）とを反応させて得られた化合物である、太陽電池集電電極形成用導電性組成物。

[2] 上記ブロック化カルボン酸（D）の含有量が、上記金属粉末（A）100質量部に対して0.05～5質量部である、[1]に記載の太陽電池集電電極形成用導電性組成物。

[3] 上記金属粉末（A）が、球状の金属粉末（A1）とフレーク状の金属粉末（A2）とを併用し、これらの質量比（A1：A2）が70：30～30：70である、[1]または[2]に記載の太陽電池集電電極形成用導電性組成物。

[4] 上記ブロック化カルボン酸（D）が、ジカルボン酸とジビニルエーテル化合物とを付加重合させて得られるポリマー型のブロック化カルボン

酸である、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の太陽電池集電電極形成用導電性組成物。

〔５〕 上記化合物（ｄ１）の炭素数が３～９である、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の太陽電池集電電極形成用導電性組成物。

〔６〕 上記化合物（ｄ１）の炭素数が３、５、７および９のいずれかである、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の太陽電池集電電極形成用導電性組成物。

〔７〕 上記化合物（ｄ１）が、マロン酸、グルタル酸、ピメリン酸およびアゼライン酸からなる群から選択される少なくとも１種のジカルボン酸である、〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の太陽電池集電電極形成用導電性組成物。

〔８〕 集電電極と上記集電電極の下地層として透明導電層を具備する太陽電池セルであって、

上記集電電極が、〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の太陽電池集電電極形成用導電性組成物を用いた形成された、太陽電池セル。

〔９〕 〔８〕に記載の太陽電池セルを用いた太陽電池モジュール。

発明の効果

[0009] 以下に示すように、本発明によれば、透明導電層に対する密着性が良好な集電電極を形成することができる太陽電池集電電極形成用導電性組成物ならびにこれを用いて形成した集電電極を有する太陽電池セルおよび太陽電池モジュールを提供することができる。

[0010] また、本発明の太陽電池集電電極形成用導電性組成物を用いれば、低温（４５０℃以下（特に２００℃以下））焼成であっても、透明導電層に対する密着性が良好な集電電極を形成することができるため、太陽電池セルへの熱によるダメージを軽減できる効果も有し、非常に有用である。

図面の簡単な説明

[0011] [図１]図１は太陽電池セルの好適な実施態様の一例を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下に、本発明の太陽電池集電電極形成用導電性組成物（以下、単に「本発明の導電性組成物」ともいう。）ならびにこれを用いて形成した集電電極を有する太陽電池セルおよび太陽電池モジュールについて説明する。

なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

[0013] 〔導電性組成物〕

本発明の導電性組成物は、金属粉末（Ａ）と、エポキシ樹脂（Ｂ）と、カチオン系硬化剤（Ｃ）と、ブロック化カルボン酸（Ｄ）とを含有し、上記ブロック化カルボン酸（Ｄ）が、カルボン酸およびカルボン酸無水物から選択される化合物（ｄ１）とビニルエーテル化合物（ｄ２）とを反応させて得られた化合物である、太陽電池集電電極形成用の導電性組成物である。

また、本発明の導電性組成物は、後述するように、必要に応じて、フェノキシ樹脂（Ｅ）、脂肪酸金属塩（Ｆ）、溶媒（Ｇ）などを含有していてもよい。

[0014] 本発明においては、上述した通り、カチオン系硬化剤（Ｃ）とともに所定のブロック化カルボン酸（Ｄ）を配合することにより、透明導電層に対する密着性が良好な電極を形成することができる導電性組成物となる。

これは、詳細には明らかではないが、およそ以下のとおりと推測される。

まず、ブロック化カルボン酸（Ｄ）は、電極等を形成する際の加熱乾燥中に、ブロックが外れたカルボン酸を生成し、このカルボン酸のカルボキシ基とエポキシ樹脂（Ｂ）とが反応し、硬化反応が進行すると考えられる。

そして、このように生成したカルボン酸は、系内にカチオン性硬化剤（Ｃ）が別途存在していることにより、少なくとも一部がエポキシ樹脂（Ｂ）と反応せずに系内に残存すると考えられ、この残存しているカルボン酸の極性の高さにより、透明導電層との密着性が発現すると考えられる。

[0015] 以下に、本発明の導電性組成物が含有する金属粉末（Ａ）、エポキシ樹脂（Ｂ）、カチオン系硬化剤（Ｃ）およびブロック化カルボン酸（Ｄ）ならびに所望により含有してもよい他の成分について詳述する。

[0016] <金属粉末 (A)>

本発明の導電性組成物が含有する金属粉末 (A) は特に限定されず、例えば、電気抵抗率が $20 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の金属材料を用いることができる。

上記金属材料としては、具体的には、例えば、金 (Au)、銀 (Ag)、銅 (Cu)、アルミニウム (Al)、マグネシウム (Mg)、ニッケル (Ni) 等が挙げられ、これらを 1 種単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

これらのうち、接触抵抗の低い集電電極を形成することができる理由から、銀粉末、銅粉末であるのが好ましく、銀粉末であるのがより好ましい。

なお、このような銀粉末は、銀以外の金属粉 (例えば、ニッケル粉、銅粉など) の表面に銀がコートされた銀コート金属粉であってもよい。

[0017] 本発明においては、上記金属粉末 (A) は、印刷性 (特に、スクリーン印刷性) が良好となる理由から、球状の金属粉末 (A1) を用いるのが好ましく、球状の金属粉末 (A1) とともにフレーク (鱗片) 状の金属粉末 (A2) を併用するのがより好ましく、球状の金属粉末 (A1) とフレーク状の金属粉末 (A2) とを質量比 (A1 : A2) が 70 : 30 ~ 30 : 70 となる割合で併用するのがより好ましい。

ここで、球状とは、長径/短径の比率が 2 以下の粒子の形状をいい、また、フレーク状とは、長径/短径の比率が 2 超の形状をいう。

[0018] 上記金属粉末 (A) としての球状金属粉末 (A1) の平均粒子径は、印刷性がより良好となる理由から、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $0.5 \sim 5.0 \mu\text{m}$ であるのがより好ましい。

ここで、球状金属粉末 (A1) の平均粒子径とは、球状の金属粉末の粒子径の平均値をいい、レーザー回折式粒度分布測定装置を用いて測定された 50% 体積累積径 (D_{50}) をいう。なお、平均値を算出する基になる粒子径は、金属粉末の断面が楕円形である場合はその長径と短径の合計値を 2 で割った平均値をいい、正円形である場合はその直径をいう。

[0019] 上記金属粉末（A）としてのフレーク状金属粉末（A2）の平均厚さは、印刷性がより良好となり、ペースト化しやすいという理由から、 $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であるのがより好ましい。

ここで、フレーク状金属粉末（A2）の平均厚さとは、フレーク状の金属粉末の比表面積をBET法（気体吸着法）により測定した値を $S \text{ (m}^2/\text{g)}$ として、下記式（i）から算出した値をいう。

$$\text{平均厚さ} = 0.19 / S \quad \cdots (i)$$

[0020] 本発明においては、上記金属粉末（A）として市販品を用いることができる。

球状の銀粉末の市販品の具体例としては、AG2-1C（平均粒子径： $1.0 \mu\text{m}$ 、DOWAエレクトロニクス社製）、AG4-8F（平均粒子径： $2.2 \mu\text{m}$ 、DOWAエレクトロニクス社製）、AG3-11F（平均粒子径： $1.4 \mu\text{m}$ 、DOWAエレクトロニクス社製）、AgC-102（平均粒子径： $1.5 \mu\text{m}$ 、福田金属箔粉工業社製）、AgC-103（平均粒子径： $1.5 \mu\text{m}$ 、福田金属箔粉工業社製）、EHD（平均粒子径： $0.5 \mu\text{m}$ 、三井金属社製）等が挙げられる。

また、フレーク状の銀粉末の市販品の具体例としては、Ag-XF301K（平均厚さ： $0.1 \mu\text{m}$ 、福田金属箔粉工業社製）等が挙げられる。

[0021] <エポキシ樹脂（B）>

本発明の導電性組成物で使用されるエポキシ樹脂（B）は、1分子中に2個以上のオキシラン環（エポキシ基）を有する化合物からなる樹脂であれば特に限定されず、一般的に、エポキシ当量が $90 \sim 2000 \text{ g/eq}$ のものである。

このようなエポキシ樹脂としては、従来公知のエポキシ樹脂を用いることができる。

具体的には、例えば、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、臭素化ビスフェノールA型、水添ビスフェノールA型、ビスフェノールS型、ビス

フェノールA F型、ビフェニル型等のビスフェニル基を有するエポキシ化合物や、ポリアルキレングリコール型、アルキレングリコール型のエポキシ化合物や、ナフタレン環を有するエポキシ化合物や、フルオレン基を有するエポキシ化合物等の二官能型のグリシジルエーテル系エポキシ樹脂；

フェノールノボラック型、オルソクレゾールノボラック型、トリスヒドロキシフェニルメタン型、テトラフェニロールエタン型等の多官能型のグリシジルエーテル系エポキシ樹脂；

ダイマー酸等の合成脂肪酸のグリシジルエステル系エポキシ樹脂；

N, N, N', N' -テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン (TGDDM)、テトラグリシジルジアミノジフェニルスルホン (TGDD S)、テトラグリシジルー m -キシリレンジアミン (TGMXDA)、トリグリシジルー p -アミノフェノール、トリグリシジルー m -アミノフェノール、N, N -ジグリシジルアニリン、テトラグリシジル 1, 3 -ビスアミノメチルシクロヘキサン (TG 1, 3 -BAC)、トリグリシジルイソシアヌレート (TGIC) 等のグリシジルアミン系エポキシ樹脂；

トリシクロ [5, 2, 1, 0^{2,6}] デカン環を有するエポキシ化合物、具体的には、例えば、ジシクロペンタジエンとメタクレゾール等のクレゾール類またはフェノール類を重合させた後、エピクロルヒドリンを反応させる公知の製造方法によって得ることができるエポキシ化合物；

脂環型エポキシ樹脂；東レチオコール社製のフレップ 10 に代表されるエポキシ樹脂主鎖に硫黄原子を有するエポキシ樹脂；ウレタン結合を有するウレタン変性エポキシ樹脂；ポリブタジエン、液状ポリアクリロニトリルブタジエンゴムまたはアクリロニトリルブタジエンゴム (NBR) を含有するゴム変性エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0022] これらは 1 種単独で用いても、2 種以上を併用してもよい。

また、これらのうち、硬化性、耐熱性、耐久性およびコストの観点から、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂であるのが好ましい。

[0023] 本発明においては、上記エポキシ樹脂（B）は、硬化収縮が少ないエポキシ樹脂を用いるのが好ましい。基板であるシリコンウエハは破損しやすいため、硬化収縮が大きいエポキシ樹脂を用いると、ウエハの割れや欠けの原因になる。昨今では、低コスト化のため、シリコンウエハの薄型化が進んでおり、硬化収縮の少ないエポキシ樹脂は、ウエハの反りを抑える効果も併せ持つ。

硬化収縮を低減し、また、形成される集電電極の接触抵抗が低くなり、更に、透明導電層との密着性もより良好となる理由から、エチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドが付加されたエポキシ樹脂であるのが好ましい。

ここで、エチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドが付加されたエポキシ樹脂は、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF等をエピクロロヒドリンと反応させてエポキシ樹脂を調製する際に、エチレンおよび／またはプロピレンを添加して付加（変性）することで得られる。

エチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドが付加されたエポキシ樹脂としては市販品を用いることができ、その具体例としては、エチレンオキシド付加ビスフェノールA型エポキシ樹脂（BEO-60E、新日本理化社製）、プロピレンオキシド付加ビスフェノールA型エポキシ樹脂（BPO-20E、新日本理化社製）、プロピレンオキシド付加ビスフェノールA型エポキシ樹脂（EP-4010S、ADEKA社製）、プロピレンオキシド付加ビスフェノールA型エポキシ樹脂（EP-4000S、ADEKA社製）等が挙げられる。

[0024] エポキシ樹脂の硬化収縮を調整する別な手法として、異なる分子量のエポキシ樹脂を2種類以上併用することが挙げられる。特に、形成される集電電極の接触抵抗が低くなり、また、透明導電層との密着性もより良好となる理由から、エポキシ当量が1500～4000g/eqのビスフェノールA型エポキシ樹脂（B1）およびエポキシ当量が1000g/eq以下の多価アルコール系グリシジル型エポキシ樹脂（B2）または1000g/eq以下

の希釈タイプのビスフェノールA型エポキシ樹脂（B3）を併用するのが好ましい。

[0025] （ビスフェノールA型エポキシ樹脂（B1））

上記ビスフェノールA型エポキシ樹脂（B1）は、エポキシ当量が1500～4000 g/e qのビスフェノールA型エポキシ樹脂である。

上記ビスフェノールA型エポキシ樹脂（B1）は、エポキシ当量が上記範囲であるため、上記のとおりビスフェノールA型エポキシ樹脂（B1）を併用すると、本発明の導電性組成物の硬化収縮が抑えられ、基板や透明導電層に対する密着性も良好となる。より体積抵抗率が低くなることから、エポキシ当量は2000～4000 g/e qであるのが好ましく、2000～3500 g/e qであるのがより好ましい。

[0026] （多価アルコール系グリシジル型エポキシ樹脂（B2））

上記多価アルコール系グリシジル型エポキシ樹脂（B2）は、エポキシ当量が1000 g/e q以下の多価アルコール系グリシジル型エポキシ樹脂である。

上記多価アルコール系グリシジル型エポキシ樹脂（B2）は、エポキシ当量が上記範囲であるため、上記のとおり多価アルコール系グリシジル型エポキシ樹脂（B2）を併用すると、本発明の導電性組成物の粘度が良好となり、印刷性が良好となる。

また、上記多価アルコール系グリシジル型エポキシ樹脂（B2）のエポキシ当量は、スクリーン印刷をする際の粘度が適当になる理由から、100～400 g/e qであるのが好ましく、100～300 g/e qであるのがより好ましい。

[0027] （希釈タイプのビスフェノールA型エポキシ樹脂（B3））

希釈タイプのビスフェノールA型エポキシ樹脂（B3）は、エポキシ当量が1000 g/e q以下のビスフェノールA型エポキシ樹脂である。エポキシ樹脂の特性を損なわずに反応性希釈剤を用いて低粘度化したものである。

上記ビスフェノールA型エポキシ樹脂（B3）は、エポキシ当量が上記範

囲であるため、上記のとおりビスフェノールA型エポキシ樹脂（B3）を併用すると、本発明の導電性組成物の粘度が良好となり、印刷性が良好となる。

また、上記ビスフェノールA型エポキシ樹脂（B3）のエポキシ当量は、スクリーン印刷をする際の粘度が適当になる理由から、100～400g/eqであるのが好ましく、100～300g/eqであるのがより好ましい。

[0028] 本発明においては、上記エポキシ樹脂（B）の含有量は、形成される集電電極の接触抵抗が低くなり、また、透明導電層との密着性もより良好となる理由から、上記金属粉末（A）100質量部に対して2～20質量部であるのが好ましく、2～15質量部であるのがより好ましく、2～10質量部であるのがさらに好ましい。

[0029] <カチオン系硬化剤（C）>

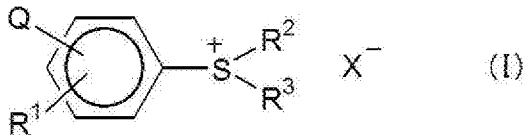
本発明の導電性組成物で用いるカチオン系硬化剤（C）は、特に限定されず、アミン系、スルホニウム系、アンモニウム系、ホスホニウム系の硬化剤が好ましい。

上記カチオン系硬化剤（C）としては、具体的には、例えば、三フッ化ホウ素エチルアミン、三フッ化ホウ素ピペリジン、三フッ化ホウ素フェノール、p-メトキシベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルイオドニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラフェニルスルホニウム、テトラ-n-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラ-n-ブチルホスホニウム-*o*-, *o*-ジエチルホスホロジチオエート、下記式（1）で表されるスルホニウム塩等が挙げられ、これらを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

これらのうち、硬化時間が短くなるという理由から、下記式（1）で表されるスルホニウム塩を用いるのが好ましい。

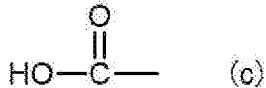
[0030]

[化1]



(式中、 R^1 は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基またはハロゲン原子を表し、 R^2 は、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよいベンジル基または α -ナフチルメチル基を表し、 R^3 は、炭素数1～4のアルキル基を表す。また、 Q は、下記式(a)～(c)のいずれかで表される基を表し、 X は、 SbF_6 、 PF_6 、 CF_3SO_3 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 BF_4 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ または $\text{Al}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ を表す。)

[化2]

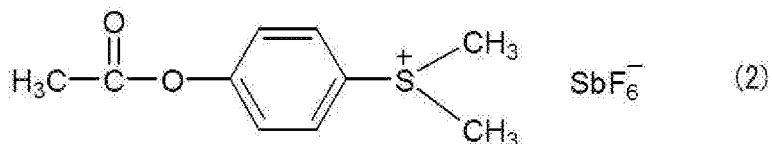
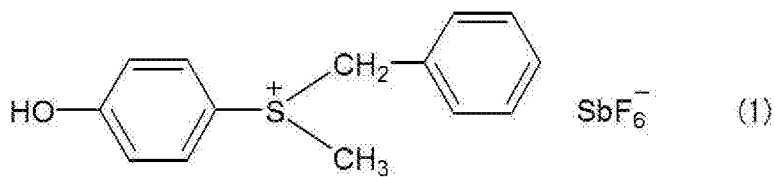


(式(a)中、 R は、水素原子、アセチル基、メトキシカルボニル基またはベンジルオキシカルボニル基を表す。)

[0031] 上記式(I)で表されるスルホニウム塩のうち、半田付け性が良好な電極を形成することができる理由から、上記式(I)中の X が SbF_6 で表されるスルホニウム塩であるのが好ましく、その具体例としては、下記式(1)および(2)で表される化合物が挙げられる。

[0032]

[化3]



[0033] 本発明においては、上記カチオン系硬化剤（C）の含有量は、熱により活性化してエポキシ基の開環反応を十分に進行させることができるという理由から、上記エポキシ樹脂（B）100質量部に対して1～10質量部であるのが好ましく、1～5質量部であるのがより好ましい。

[0034] <ブロック化カルボン酸（D）>

本発明の導電性組成物が含有するブロック化カルボン酸（D）は、カルボン酸およびカルボン酸無水物から選択される化合物（d1）とビニルエーテル化合物（d2）とを反応させて得られた化合物である。

すなわち、ブロック化カルボン酸（D）の「ブロック化」とは、化合物（d1）に由来するカルボキシ基（ $-\text{COOH}$ ）をビニルエーテル化合物（d2）のビニルエーテル基（ $-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ）またはビニルチオエーテル基（ $-\text{S}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ）との付加反応させることにより、カルボキシ基を保護することをいう。

なお、ブロック化カルボン酸（D）は、カルボキシ基の少なくとも一部がブロック化されていればよく、ブロックされていないカルボキシル基が一部残存していてもよい。

[0035] ここで、上記化合物（d1）とビニルエーテル化合物（d2）との反応としては、例えば、カルボン酸化合物とビニルエーテル化合物とを反応させる態様；カルボン酸無水物とヒドロキシビニルエーテル化合物とを反応させる態様；カルボン酸無水物と多価アルコールとの反応物をジビニルエーテル化合物で付加重合させる態様；ジカルボン酸とジビニルエーテル化合物とを付

加重合させる態様；などが挙げられる。

[0036] (化合物 (d 1))

ブロック化カルボン酸 (D) の生成に用いられる化合物 (d 1) のうち、カルボン酸化合物としては、具体的には、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、グルタル酸、2, 4-ジエチルグルタル酸、2, 4-ジメチルグルタル酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、ジグリコール酸等が挙げられる。

なお、本発明においては、このようなカルボン酸化合物としては、上述した反応態様に示す「カルボン酸無水物と多価アルコールとの反応物」を含むものであり、この反応物の具体例としては、後述するカルボン酸無水物と、多価アルコール（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールなど）とを、無溶媒または適当な溶媒中で室温～200℃において反応させることにより得ることができる。

[0037] また、ブロック化カルボン酸 (D) の生成に用いられる化合物 (d 1) のうち、カルボン酸無水物としては、具体的には、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ドデセニル無水コハク酸、無水フタル酸、ジグリコール酸無水物、グルタル酸無水物等が挙げられる。

[0038] 本発明においては、形成される集電電極と透明導電層に対する密着性がより良好となる理由から、上記化合物 (d 1) の炭素数が3～9であるのが好ましく、密着性が更に良好となる理由から、上記化合物 (d 1) の炭素数が奇数（特に、3、5、7および9のいずれか）であるのがより好ましい。

すなわち、上記化合物 (d 1) としては、マロン酸、グルタル酸、ピメリン酸およびアゼライン酸からなる群から選択される少なくとも1種のジカルボン酸であるのが好ましい。

このように密着性が向上する理由は明らかではないが、上述した通り、ブロック化カルボン酸（D）のブロックが外れたカルボン酸の一部がエポキシ樹脂と反応するため、形成される集電電極と透明導電層との間の距離が短くなり、これらの相互作用が高まったためと考えられる。

[0039] （ビニルエーテル化合物（d 2））

ブロック化カルボン酸（D）の生成に用いられるビニルエーテル化合物（d 2）は、ビニルエーテル基（ $-O-CH=CH_2$ ）またはビニルチオエーテル基（ $-S-CH=CH_2$ ）を有している化合物であれば特に限定されず、例えば、脂肪族ビニルエーテル、脂肪族ビニルチオエーテル、環状ビニルエーテル、環状ビニルチオエーテル等が挙げられる。

脂肪族ビニルエーテルとしては、具体的には、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどのモノビニルエーテル化合物；ブタンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサジオールジビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテルなどのジビニルエーテル化合物；トリメチロールプロパントリビニルエーテルなどのトリビニルエーテル化合物；ペンタエリスリトールテトラビニルエーテルなどのテトラビニルエーテル化合物；等が挙げられる。なお、脂肪族ビニルチオエーテルとしては、上記脂肪族ビニルエーテルの例示に対応するチオ化合物が挙げられる。

また、環状ビニルエーテルとしては、具体的には、例えば、2, 3-ジヒドロフラン、3, 4-ジヒドロフラン、2, 3-ジヒドロ-2H-ピラン、3, 4-ジヒドロ-2H-ピラン、3, 4-ジヒドロ-2-メトキシ-2H-ピラン、3, 4-ジヒドロ-4, 4-ジメチル-2H-ピラン-2-オン

、3,4-ジヒドロ-2-エトキシ-2H-ピラン、3,4-ジヒドロ-2H-ピラン-2-カルボン酸ナトリウム等が挙げられる。なお、環状ビニルチオエーテルとしては、上記環状ビニルエーテルの例示に対応するチオ化合物が挙げられる。

[0040] また、ビニルエーテル化合物（d2）のうち、カルボン酸無水物との反応に用いられるヒドロキシビニルエーテル化合物としては、具体的には、例えば、ヒドロキシメチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシペンチルビニルエーテル、ヒドロキシヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシヘプチルビニルエーテル、ヒドロキシオクチルビニルエーテル、ヒドロキシノニルビニルエーテル、4-ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテル、3-ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテル、2-ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテル、テトラエチレングリコールモノビニルエーテル等が挙げられる。

[0041] 上述した化合物（d1）およびビニルエーテル化合物（d2）を用いたブロック化カルボン酸（D）の合成方法は特に限定されず、付加反応の常法に従い行うことができる。例えば、上述した化合物（d1）およびビニルエーテル化合物（d2）を100℃で4時間混合することにより、カルボキシ基をブロック化したブロック化カルボン酸（D）を合成することができる。

[0042] 本発明においては、上記ブロック化カルボン酸（D）の含有量は、上記金属粉末（A）100質量部に対して0.05～5質量部であるのが好ましく、形成される集電電極の接触抵抗が低くなる理由から、上記金属粉末（A）100質量部に対して0.05～1質量部であるのがより好ましい。

[0043] <フェノキシ樹脂（E）>

本発明の導電性組成物は、上述したエポキシ樹脂（B）と相溶して安定したペースト状態を得ることができる理由から、フェノキシ樹脂（E）を含有

するのが好ましい。

上記フェノキシ樹脂（E）としては、具体的には、例えば、ビスフェノールA型フェノキシ樹脂、ビスフェノールF型フェノキシ樹脂が挙げられる。

[0044] 本発明においては、上記フェノキシ樹脂（E）として市販品を用いることができ、その具体例としては、ビスフェノールA型フェノキシ樹脂（1256、ジャパンエポキシレジン社製）、ビスフェノールA型フェノキシ樹脂（YP-50、東都化成社製）、ビスフェノールF型フェノキシ樹脂（FX-316、東都化成社製）、ビスフェノールA型とビスフェノールF型との共重合タイプ（YP-70、東都化成社製）等が挙げられる。

[0045] また、本発明においては、上記フェノキシ樹脂（E）を含有する場合の含有量は、形成される集電電極の接触抵抗が低くなり、また、透明導電層との密着性もより良好となる理由から、上記金属粉末（A）100質量部に対して0.1～10質量部であるのが好ましく、0.5～5質量部であるのがより好ましい。

[0046] <脂肪酸金属塩（F）>

本発明の導電性組成物は、形成される集電電極の接触抵抗が低くなる理由から、脂肪酸金属塩（F）を含有するのが好ましい。

上記脂肪酸金属塩（F）は、有機カルボン酸の金属塩であれば特に限定されず、例えば、銀、マグネシウム、ニッケル、銅、亜鉛、イットリウム、ジルコニウム、スズおよび鉛からなる群から選択される少なくとも1種以上の金属のカルボン酸金属塩を用いるのが好ましい。

これらのうち、銀のカルボン酸金属塩（以下、「カルボン酸銀塩」ともいう。）を用いるのが好ましい。

ここで、上記カルボン酸銀塩は、有機カルボン酸（脂肪酸）の銀塩であれば特に限定されず、例えば、特開2008-198595号公報の[0063]～[0068]段落に記載された脂肪酸金属塩（特に3級脂肪酸銀塩）、特許第4482930号公報の[0030]段落に記載された脂肪酸銀塩、特開2010-92684号公報の[0029]～[0045]段落に記

載された水酸基を1個以上有する脂肪酸銀塩、同公報の[0046]～[0056]段落に記載された2級脂肪酸銀塩、特開2011-35062号公報の[0022]～[0026]に記載されたカルボン酸銀等を用いることができる。

[0047] 本発明においては、上記脂肪酸金属塩（F）を含有する場合の含有量は、形成される集電電極の接触抵抗が更に低くなる理由から、上記金属粉末（A）100質量部に対して0.1～10質量部であるのが好ましく、0.5～5質量部であるのがより好ましい。

[0048] <溶媒（G）>

本発明の導電性組成物は、印刷性等の作業性の観点から、溶媒（G）を含有するのが好ましい。

上記溶媒（G）は、本発明の導電性組成物を基板上に塗布することができるものであれば特に限定されず、その具体例としては、ブチルカルビトール、メチルエチルケトン、イソホロン、 α -テルピネオール等が挙げられ、これらを1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0049] <添加剤>

本発明の導電性組成物は、必要に応じて、還元剤等の添加剤を含有していてもよい。

上記還元剤としては、具体的には、例えば、エチレングリコール類等が挙げられる。

また、本発明の導電性組成物は、高温（700～800℃）焼成タイプの導電性ペーストとして一般的に用いられるガラスフリットについては特に必要がなく、上記金属粉末（A）100質量部に対して0.1質量部未満であるのが好ましく、実質的に含有していないのが好ましい。

[0050] 本発明の導電性組成物の製造方法は特に限定されず、上述した各成分を、ロール、ニーダー、押出し機、万能かくはん機等により混合する方法が挙げられる。

[0051] [太陽電池セル]

本発明の太陽電池セルは、集電電極と上記集電電極の下地層として透明導電層を具備する太陽電池セルであって、上記集電電極が上述した本発明の導電性組成物を用いた形成された太陽電池セルである。

[0052] 本発明の太陽電池セルの好適な態様としては、 n 型単結晶シリコン基板を中心にその上下にアモルファスシリコン層および透明導電層（例えば、TCO）を具備し、上記透明導電層を下地層として、上記透明導電層上に上述した本発明の導電性組成物を用いて集電電極を形成した太陽電池（例えばヘテロ接合型太陽電池）セルが挙げられる。

上記太陽電池セルは、単結晶シリコンとアモルファスシリコンとをハイブリッドした太陽電池セルであり、高い変換効率を示す。

以下に、本発明の太陽電池セルの好適な態様について図1を用いて説明する。

[0053] 図1に示すように、太陽電池セル100は、 n 型単結晶シリコン基板11を中心に、その上下に i 型アモルファスシリコン層12aおよび12b、並びに、 p 型アモルファスシリコン層13aおよび n 型アモルファスシリコン層13b、並びに、透明導電層14aおよび14b、並びに、上述した本発明の導電性組成物を用いて形成した集電電極15aおよび15bを具備する。

[0054] 上記 n 型単結晶シリコン基板は、 n 型を与える不純物がドーパされた単結晶シリコン層である。 n 型を与える不純物としては、例えば、リン、砒素などが挙げられる。

上記 i 型アモルファスシリコン層は、ドーパされていないアモルファスシリコン層である。

上記 p 型アモルファスシリコンは、 p 型を与える不純物がドーパされたアモルファスシリコン層である。 p 型を与える不純物としては、例えば、ホウ素、アルミニウムなどが挙げられる。

上記 n 型アモルファスシリコンは、 n 型を与える不純物がドーパされたアモルファスシリコン層である。 n 型を与える不純物は上述のとおりである。

上記集電電極は、上述した本発明の導電性組成物を用いて形成された集電電極である。

集電電極の配置（ピッチ）、形状、高さ（好ましくは、数～数十 μm ）、幅、アスペクト比（高さ／幅）（好ましくは0.4以上）等は特に限定されない。

なお、集電電極は、図1に示すように、通常、複数存在する。その場合、集電電極の一部のみが本発明の導電性組成物で形成されたものであってもよいが、全ての集電電極が本発明の導電性組成物で形成されたものであることが好ましい。

[0055] <透明導電層>

上記透明導電層の材料の具体例としては、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化インジウム、酸化チタンなどの単一金属酸化物；酸化インジウムスズ（ITO）、酸化インジウム亜鉛、酸化インジウムチタン、酸化スズカドミウムなどの多種金属酸化物；ガリウム添加酸化亜鉛、アルミニウム添加酸化亜鉛、硼素添加酸化亜鉛、チタン添加酸化亜鉛、チタン添加酸化インジウム、ジルコニウム添加酸化インジウム、フッ素添加酸化スズなどのドーピング型金属酸化物；などが挙げられる。

[0056] <太陽電池セルの製造方法>

本発明の太陽電池セルの製造方法は特に限定されないが、例えば、特開2010-34162号公報に記載の方法などで製造することができる。

具体的には、n型単結晶シリコン基板11の片方の主面上に、PECVD（plasma enhanced chemical vapor deposition）法などによって、i型アモルファスシリコン層12aを形成する。さらに、形成したi型アモルファスシリコン層12a上にPECVD法などによってp型アモルファスシリコン層13aを形成する。

次に、n型単結晶シリコン基板11のもう一方の主面上に、PECVD法などによって、i型アモルファスシリコン層12bを形成する。さらに、形成したi型アモルファスシリコン層12b上にPECVD法などによってn

型アモルファスシリコン層 1 3 b を形成する。

次に、スパッタ法などによって、p 型アモルファスシリコン層 1 3 a 上および n 型アモルファスシリコン層 1 3 b 上に I T O などの透明導電層 1 4 a および 1 4 b を形成する。

次に、形成した透明導電層 1 4 a および 1 4 b 上に本発明の導電性組成物を塗布して配線を形成し、さらに、形成した配線を熱処理（乾燥ないし焼成）することで集電電極 1 5 a および 1 5 b を形成する。

以下に、配線を形成する工程（配線形成工程）および配線を熱処理する工程（熱処理工程）について詳述する。

[0057] （配線形成工程）

上記配線形成工程は、本発明の導電性組成物を透明導電層上に塗布して配線を形成する工程である。

ここで、塗布方法としては、具体的には、例えば、インクジェット、スクリーン印刷、グラビア印刷、オフセット印刷、凸版印刷等が挙げられる。

[0058] （熱処理工程）

上記熱処理工程は、上記配線形成工程で形成された塗膜を熱処理して導電性の配線（集電電極）を形成する工程である。

[0059] 上記熱処理は、4 5 0℃以下の温度条件であるのが好ましく、具体的には、1 5 0～2 0 0℃の温度で、数秒～数十分間、加熱（焼成）する処理であるのが好ましい。

実施例

[0060] 以下、実施例を用いて、本発明の導電性組成物について詳細に説明する。
ただし、本発明はこれに限定されるものではない。

[0061] （実施例 1～9、比較例 1～3）

ボールミルに、下記第 1 表に示す銀粉等を下記第 1 表中に示す組成比（質量比）となるように添加し、これらを混合することにより導電性組成物を調製した。

一方、ソーダライムガラスの表面に、透明導電層として I T O（S n をド

ープした酸化インジウム）を製膜して評価用のガラス基板を作製した。

次いで、調製した各導電性組成物を、ガラス基板上にスクリーン印刷で塗布して、幅 1.5 mm、長さ 15 mm の細線形状のテストパターンを 1.8 mm 間隔で 6 本並べて形成した。

オープンにて 200℃ で 30 分間乾燥し、細線形状の導電性被膜（細線電極）を形成し、太陽電池セルのサンプルを作製した。

[0062] <接触抵抗>

作製した太陽電池セルのサンプルについて、各細線電極間の抵抗値をデジタルマルチメーター（HIOKI 社製：3541 RESISTANCE HiTESTER）を用いて測定し、Transfer Length Method（TLM 法）により接触抵抗を算出した。結果を下記第 1 表に示す。

[0063] <密着性>

作製した太陽電池セルのサンプルのテストパターン（細線電極）上に半田リボンを半田付けした後、180 度引張り試験を行い、ピール強度を求めた。結果を下記第 1 表に示す。ピール強度が 1.0 N 以上の場合を密着十分と判断した。

[0064]

[表1]

第1表		実施例										比較例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	
金属粉末 (A)	球状金属粉末A1-1	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
	フレック状金属粉末A2-1	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
	ビスフェノールA型エポキシ樹脂B1-1	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
	ビスフェノールA型エポキシ樹脂B1-2	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.5	2.5	2.5	
エポキシ樹脂 (B)	多価アルコール系グリシジル型 エポキシ樹脂B2-1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	ビスフェノールA型フェノキシ樹脂	—	—	—	—	—	—	1.0	—	—	—	—	—	
ブロック化 ポリカルボン酸 (D)	ブロック化カルボン酸D-1 (ポリマー型)	0.005	1.0	1.5	—	—	—	1.0	1.0	—	—	1.0	10.0	
	ブロック化カルボン酸D-2 (炭素数9)	—	—	—	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	
	ブロック化カルボン酸D-3 (炭素数3)	—	—	—	—	1.0	—	—	—	—	—	—	—	
	ブロック化カルボン酸D-4 (炭素数6)	—	—	—	—	—	1.0	—	—	—	—	—	—	
	ブロック化カルボン酸D-5 (炭素数10)	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0	—	—	—	
	ポリカルボン酸銀塩	—	—	—	—	—	—	—	1.0	—	—	—	—	
脂肪酸金属塩 (F)	三フッ化ホウ素エチルアルミン	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	なし	なし	
	カチオン系硬化剤 (C)	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	
溶媒 (G)	テルピネオール	5.9	5.2	5.5	5.2	5.2	5.4	5.2	5.2	5.8	5.3	—	11.2	
	接触抵抗 $[\Omega \text{ cm}^2]$	1.2	1.4	1.5	1.2	1.4	1.1	1.5	1.4	1.0	0.6	—	1.0	
密着性 (ピール強度) [N]														
剥離面の破壊モード		凝集破壊 Ag/TCO	凝集破壊 Ag/TCO	凝集破壊 Ag/TCO	凝集破壊 Ag/TCO	凝集破壊 Ag/TCO	凝集破壊 Ag/TCO	凝集破壊 Ag/TCO	凝集破壊 Ag/TCO	凝集破壊 Ag/TCO	界面破壊 Ag/TCO	硬化せず	凝集破壊 Ag/TCO	
破壊面														

[0065] 第1表中の各成分は、以下のものを使用した。

- ・球状金属粉末A1-1 : AgC-103 (形状 : 球状、平均粒子径 : 1.5 μ m、福田金属箔粉工業社製)
- ・フレーク状金属粉末A2-1 : AgC-224 (形状 : フレーク状、平均厚さ : 0.7 μ m、福田金属箔粉工業社製)
- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂B1-1 : EP-4100E (ADEKA社製)
- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂B1-2 : YD-019 (新日鉄住金社製)
- ・多価アルコール系グリシジル型エポキシ樹脂B2-1 : EX-850 (ナガセケムテックス社製)
- ・ビスフェノールA型フェノキシ樹脂 : YP-50S (新日鉄住金社製)

[0066] ・ブロック化カルボン酸D-1 : サンタシッドG (日油社製)

・ブロック化カルボン酸D-2 : アゼライン酸 (炭素数9) 18.8 gと2-エチルヘキシルビニルエーテル32.8 gとを100℃で4時間反応させ、カルボキシ基をブロック化したポリカルボン酸。なお、未反応のビニルエーテル化合物については溜去した。

・ブロック化カルボン酸D-3 : マロン酸 (炭素数3) 10.4 gと2-エチルヘキシルビニルエーテル32.8 gとを100℃で4時間反応させ、カルボキシ基をブロック化したポリカルボン酸。なお、未反応のビニルエーテル化合物については溜去した。

・ブロック化カルボン酸D-4 : アジピン酸 (炭素数6) 14.6 gと2-エチルヘキシルビニルエーテル32.8 gとを100℃で4時間反応させ、カルボキシ基をブロック化したポリカルボン酸。なお、未反応のビニルエーテル化合物については溜去した。

・ブロック化カルボン酸D-5 : セバシン酸 (炭素数10) 20.2 gと2-エチルヘキシルビニルエーテル32.8 gとを100℃で4時間反応させ、カルボキシ基をブロック化したポリカルボン酸。なお、未反応のビニル

エーテル化合物については溜去した。

[0067] ・ポリカルボン酸銀塩（１，２，３，４－ブタンテトラカルボン酸銀塩）
：まず、酸化銀（東洋化学工業社製）５０ｇ、１，２，３，４－ブタンテトラカルボン酸（新日本理化社製）２５．２９ｇおよびメチルエチルケトン（ＭＥＫ）３００ｇをボールミルに投入し、室温で２４時間攪拌させることにより反応させた。次いで、吸引ろ過によりＭＥＫを取り除き、得られた粉末を乾燥させることによって、白色の１，２，３，４－ブタンテトラカルボン酸銀塩を調製した。

・カチオン系硬化剤：三フッ化ホウ素エチルアミン（ステラケミファ社製）

・溶媒：テルピネール：テルピネオール（ヤスハラケミカル社製）

[0068] 第１表に示す結果から、ブロック化カルボン酸（Ｄ）を配合せずに調製した導電性組成物は、透明導電層との密着性が劣ることが分かった（比較例１）。

また、カチオン系硬化剤（Ｃ）を配合せずに調製した比較例２の導電性組成物は、硬化しないことが分かり、カチオン系硬化剤（Ｃ）を配合せず、ブロック化カルボン酸（Ｄ）の配合量を増やして調製した比較例３の導電性組成物は、形成される集電電極の接触抵抗が高くなり、実用に耐えないことが分かった。

これに対し、カチオン系硬化剤（Ｃ）およびブロック化カルボン酸（Ｄ）を配合した導電性組成物は、形成される集電電極の接触抵抗がいずれも低くなり、また、透明導電層との密着性が良好となることが分かった（実施例１～９）。

特に、実施例４～６の対比から、ブロック化カルボン酸（Ｄ）の生成に用いるポリカルボン酸の炭素数が奇数であると、透明導電性との密着性がより良好となることが分かった。

また、実施例４～６および９の対比から、ブロック化カルボン酸（Ｄ）の生成に用いるポリカルボン酸の炭素数が３～９であると、透明導電性との密

着性がより良好となることが分かった。

符号の説明

- [0069] 1 1 n型単結晶シリコン基板
 1 2 a、1 2 b i型アモルファスシリコン層
 1 3 a p型アモルファスシリコン層
 1 3 b n型アモルファスシリコン層
 1 4 a、1 4 b 透明導電層
 1 5 a、1 5 b 集電電極
 1 0 0 太陽電池セル

請求の範囲

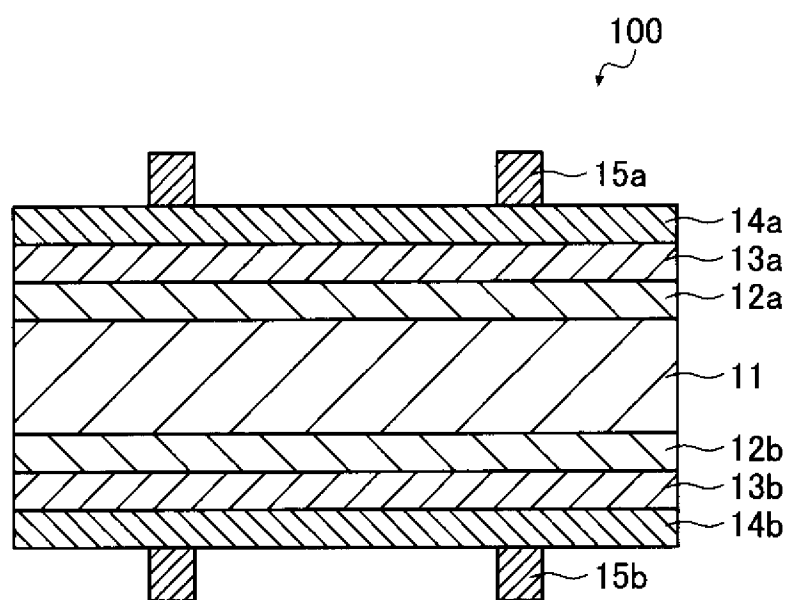
- [請求項1] 金属粉末（A）と、エポキシ樹脂（B）と、カチオン系硬化剤（C）と、ブロック化カルボン酸（D）とを含有し、
前記ブロック化カルボン酸（D）が、カルボン酸およびカルボン酸無水物から選択される化合物（d 1）とビニルエーテル化合物（d 2）とを反応させて得られた化合物である、太陽電池集電電極形成用導電性組成物。
- [請求項2] 前記ブロック化カルボン酸（D）の含有量が、前記金属粉末（A）100質量部に対して0.05～5質量部である、請求項1に記載の太陽電池集電電極形成用導電性組成物。
- [請求項3] 前記金属粉末（A）が、球状の金属粉末（A 1）とフレーク状の金属粉末（A 2）とを併用し、これらの質量比（A 1 : A 2）が70 : 30～30 : 70である、請求項1または2に記載の太陽電池集電電極形成用導電性組成物。
- [請求項4] 前記ブロック化カルボン酸（D）が、ジカルボン酸とジビニルエーテル化合物とを付加重合させて得られるポリマー型のブロック化カルボン酸である、請求項1～3のいずれかに記載の太陽電池集電電極形成用導電性組成物。
- [請求項5] 前記化合物（d 1）の炭素数が3～9である、請求項1～4のいずれかに記載の太陽電池集電電極形成用導電性組成物。
- [請求項6] 前記化合物（d 1）の炭素数が3、5、7および9のいずれかである、請求項1～5のいずれかに記載の太陽電池集電電極形成用導電性組成物。
- [請求項7] 前記化合物（d 1）が、マロン酸、グルタル酸、ピメリン酸およびアゼライン酸からなる群から選択される少なくとも1種のジカルボン酸である、請求項1～6のいずれかに記載の太陽電池集電電極形成用導電性組成物。
- [請求項8] 集電電極と前記集電電極の下地層として透明導電層を具備する太陽

電池セルであって、

前記集電電極が、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の太陽電池集電電極形成用導電性組成物を用いた形成された、太陽電池セル。

[請求項9] 請求項 8 に記載の太陽電池セルを用いた太陽電池モジュール。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/068374

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/0224(2006.01)i, C08G59/58(2006.01)i, C08K3/08(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, H01B1/00(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01L31/0747(2012.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L31/02-31/078, 31/18-31/20, C08G59/58, C08K3/08, C08L63/00, H01B1/00, H01B1/22

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-355933 A (NOF Corp.), 16 December 2004 (16.12.2004), paragraphs [0012] to [0066] (Family: none)	1-9
Y	JP 2014-22192 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 03 February 2014 (03.02.2014), paragraphs [0005] to [0007], [0011] to [0038] & JP 5304932 B & WO 2014/013872 A & CN 104335358 A	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 August 2015 (06.08.15)

Date of mailing of the international search report
25 August 2015 (25.08.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/068374

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-74288 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 12 April 2012 (12.04.2012), paragraphs [0023] to [0046] & WO 2012/042780 A1 & TW 201217455 A & CN 102918105 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L31/0224(2006.01)i, C08G59/58(2006.01)i, C08K3/08(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, H01B1/00(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01L31/0747(2012.01)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. H01L31/02-31/078, 31/18-31/20, C08G59/58, C08K3/08, C08L63/00, H01B1/00, H01B1/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2004-355933 A（日本油脂株式会社）2004.12.16, 段落0012 ～0066（ファミリーなし）	1-9
Y	JP 2014-22192 A（横浜ゴム株式会社）2014.02.03, 段落0005～ 0007, 0011～0038 & JP 5304932 B & WO 2014/013872 A & CN 104335358 A	1-9
Y	JP 2012-74288 A（横浜ゴム株式会社）2012.04.12, 段落0023～ 0046 & WO 2012/042780 A1 & TW 201217455 A & CN 102918105 A	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 6 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 8 . 2 0 1 5

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）

金高 敏康

2 K

9 7 1 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5