

(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
2012年8月16日(16.08.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/108290 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 1/22 (2006.01) *H01L 31/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/052055
- (22) 国際出願日: 2012年1月31日(31.01.2012)
- (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 2011-026781 2011年2月10日(10.02.2011) JP
特願 2011-270958 2011年12月12日(12.12.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): セントラル硝子株式会社(CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部5253番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 富永 耕治(TOMINAGA, Kouji); 濱田 潤(HAMADA, Jun).
- (74) 代理人: 小林 博通, 外(KOBAYASHI, Hiromichi et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町1番29号 掖済会ビル S H I G A 内外国特許事務所内 Tokyo (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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).

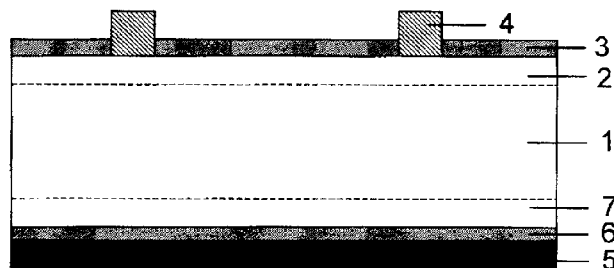
添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: ELECTROCONDUCTIVE PASTE AND SOLAR CELL ELEMENT OBTAINED USING THE ELECTROCONDUCTIVE PASTE

(54) 発明の名称: 導電性ペースト及び該導電性ペーストを用いた太陽電池素子

[図1]



(57) Abstract: [Problem] To obtain an electroconductive paste which contains no lead and is usable as an electrode to be formed in a semiconductor-silicon solar cell. [Solution] An electroconductive paste for solar cells in which a semiconductor-silicon substrate is used, characterized by containing a glass frit which has a composition that contains substantially no lead component and that comprises, in terms of mass%, 1-20% SiO₂, 5-30% B₂O₃, 0-10% Al₂O₃, 5-35% ZnO, 5-30% RO (sum of one or more compounds selected from the group consisting of MgO, CaO, SrO, and BaO), 0.1-6% R₂O (sum of one or more compounds selected from the group consisting of Li₂O, Na₂O, and K₂O), and 10-60% Bi₂O₃.

(57) 要約: 【課題】半導体シリコン太陽電池に形成される電極として使用可能な鉛を含まない導電性ペーストを得ることを目的とした。【解決手段】半導体シリコン基板を用いる太陽電池用の導電性ペーストであって、該導電性ペーストに含まれるガラスフリットの組成は、実質的に鉛成分を含まず、質量%でSiO₂を1~20、B₂O₃を5~30、Al₂O₃を0~10、ZnOを5~35、RO(MgO、CaO、SrO、及びBaOからなる群から選ばれる少なくとも1種の合計)を5~30、R₂O(Li₂O、Na₂O、及びK₂Oからなる群から選ばれる少なくとも1種の合計)を0.1~6、Bi₂O₃を10~60、を含むことを特徴とする導電性ペースト。

WO 2012/108290 A1

明 細 書

発明の名称：

導電性ペースト及び該導電性ペーストを用いた太陽電池素子

技術分野

[0001] 本発明は、半導体シリコン太陽電池に形成される電極として使用可能な鉛を含まない導電性ペーストに関する。

背景技術

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

[0003] また、p型半導体シリコン基板1の裏側には、アルミニウム電極層5が一樣に形成されている。このアルミニウム電極層5は、一般に、アルミニウム粉末、ガラスフリット、エチルセルロースやアクリル樹脂などのバインダーを含む有機ビヒクルとからなるアルミニウムペースト材料を、スクリーン印刷などを用いて塗布し、600～900℃程度の温度で短時間焼成することで形成される。

[0004] このアルミニウムペースト材料の焼成において、アルミニウムがp型半導体シリコン基板1に拡散することで、アルミニウム電極層5とp型半導体シリコン基板1との間にBSF (Back Surface Field) 層6と呼ばれるSi-Al共晶層が形成され、さらにはアルミニウムの拡散による不純物層p⁺層7が形成される。このp⁺層7は、pn接合の光起電力効果によって生成したキャリアの再結合による損失を抑制する効果をもたらし、太陽電池素子の変換効率向上に寄与する。このBSF効果に関しては、例えば特許文献1や特許文献2などに開示されているように、アルミニウムペース

ト材料に含まれるガラスフリットとして、鉛を含有するガラスを用いることにより、高い効果を得ることが可能であると開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2007-59380号公報

特許文献2：特開2003-165744号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 一般的に、 p^+ 層の表面抵抗とBSF効果には相関があり、 p^+ 層の表面抵抗が低いほどBSF効果が高く、太陽電池素子としての変換効率が高いとされている。

[0007] 前述した鉛成分を含むガラスフリットは、アルミニウムペースト材料のような導電性ペーストに使用することにより、高いBSF効果を得ることができ、さらに上記導電性ペーストを低融点とする上で重要な成分であるものの、人体や環境に与える弊害が大きい。前述した特許文献1及び特許文献2は導電性ペーストに鉛成分を含むという問題がある。

[0008] そこで本発明は、半導体シリコン太陽電池に形成される電極として使用可能な鉛を含まない導電性ペーストを得ることを目的とした。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、半導体シリコン基板を用いる太陽電池用の導電性ペーストであって、該導電性ペーストに含まれるガラスフリットの組成は、実質的に鉛成分を含まず、質量%で SiO_2 を1～20、 B_2O_3 を5～30、 Al_2O_3 を0～10、 ZnO を5～35、 RO (MgO 、 CaO 、 SrO 、及び BaO からなる群から選ばれる少なくとも1種の合計)を5～30、 R_2O (Li_2O 、 Na_2O 、及び K_2O からなる群から選ばれる少なくとも1種の合計)を0.1～6、 Bi_2O_3 を10～60を含むことを特徴とする導電性ペーストである。

[0010] 鉛を含有するガラスフリットを使用した導電性ペーストを用いた場合、 p^+

層の表面抵抗は $20 \sim 30 \Omega/\square$ 程度を示すことから、本発明の導電性ペーストを用いた際の p^+ 層の表面抵抗は、 $30 \Omega/\square$ 以下とすることが好ましい。該表面抵抗が低いほど太陽電池素子として用いた場合、変換効率が向上する。

[0011] また本発明の前記ガラスフリットは、 $30^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ における熱膨張係数が $(70 \sim 110) \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 、軟化点が 450°C 以上 600°C 以下であることを特徴とする。本発明において上記の熱膨張係数は線膨張係数を意味するものである。

[0012] また、本発明の導電性ペーストは、アルミニウム粉末を有するアルミニウムペースト材料であることを特徴とする。

[0013] また、本発明の導電性ペーストは、前記ガラスフリットの組成において、 R_2O として少なくとも K_2O を含むことを特徴とする。

[0014] また、本発明の導電性ペーストは、前記ガラスフリットの組成において、 RO として少なくとも BaO を含むことを特徴とする。

発明の効果

[0015] 本発明により、鉛を含まないガラスフリットを含む導電性ペーストを得ることが可能である。本発明の導電性ペーストを太陽電池素子として使用することにより、高いBSF効果を得ることができる。また、半導体シリコン基板と良好な密着性を得ることができる。さらに、実質的に鉛成分を含まないため人体や環境に与える弊害がない。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]一般的な半導体シリコン太陽電池セルの概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明の導電性ペーストは、アルミニウム粉末とエチルセルローズやアクリル樹脂などのバインダーを含む有機ビヒクルに加えて、ガラスフリットを含み（ $1 \sim 5$ 質量%）、該ガラスフリットが実質的に鉛成分を含まず、質量%で SiO_2 を $1 \sim 20$ 、 B_2O_3 を $5 \sim 30$ 、 Al_2O_3 を $0 \sim 10$ 、 ZnO を $5 \sim 35$ 、 RO （ MgO 、 CaO 、 SrO 、及び BaO からなる群から選ばれ

る少なくとも1種の合計)を5～30、 R_2O (Li_2O 、 Na_2O 、及び K_2O からなる群から選ばれる少なくとも1種の合計)を0.1～6、 Bi_2O_3 を10～60を含むことを特徴とする導電性ペーストである。

[0018] 本発明のガラスフリットにおいて、 SiO_2 はガラス形成成分であり、別のガラス形成成分である B_2O_3 と共存させることにより、安定したガラスを形成することが可能であり、1～20% (質量%、以下においても同様である)含有させる。20%を越えると、ガラスの軟化点が上昇し導電性ペーストとして使用し難くなる。より好ましくは5～17%、さらに好ましくは8～15%の範囲である。

[0019] B_2O_3 はガラス形成成分であり、ガラス溶融を容易とし、ガラスの熱膨張係数の過度の上昇を抑え、かつ、焼成時にガラスに流動性を与え、ガラスの誘電率を低下させるものであり、ガラス中に5～30%含有させる。5未満ではガラスの流動性が不十分となることにより焼結性が損なわれ、一方で30%を越えるとガラスの安定性が低下する。また、より好ましくは10～25%、さらに好ましくは15～25%の範囲である。

[0020] Al_2O_3 は、ガラスの結晶化を抑制する任意成分である。ガラス中に0～10%含有させるが、10%を超えるとガラスの軟化点が上昇し導電性ペーストとして使用し難くなる。また、より好ましくは0～5%としてもよい。

[0021] ZnO はガラスの軟化点を下げる成分で、ガラス中に5～35%含有させる。5%未満では上記作用を発揮し得ず、35%を超えるとガラスが不安定となり結晶を生じ易くなる。また、より好ましくは8～30%、さらに好ましくは10～20%の範囲である。

[0022] RO (MgO 、 CaO 、 SrO 、及び BaO からなる群から選ばれる少なくとも1種の合計)はガラスの軟化点を下げるものであり、ガラス中に5～30%含有させる。5%未満ではガラスの軟化点の低下が不十分となり焼結性が損なわれる。一方で30%を越えるとガラスの熱膨張係数が高くなりすぎることがある。好ましくは10～30%、より好ましくは10～20%の範囲である。また、 RO は1成分でも、複数成分を混合して用いても良いが

、BaOを含むのがさらに好ましい。

[0023] R_2O (Li_2O 、 Na_2O 、及び K_2O からなる群から選ばれる少なくとも1種の合計)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ものであり、0.1～6%の範囲で含有させる。0.1%未満ではガラスの軟化点の低下が不十分となり焼結性が損なわれる。一方で6%を越えると熱膨張係数を過度に上昇させることがある。より好ましくは1～6%、さらに好ましくは1～3%の範囲である。

[0024] 本発明において、ガラスフリットに含有する R_2O 量を増加させることにより、 p^+ 層の表面抵抗を $30\Omega/\square$ より低い値にすることが可能であるが、該 R_2O を6質量%越えて含む場合、該 R_2O のアルカリ成分が多くなることにより潮解性を呈することがあるため、本発明では該 R_2O を6質量%以下とする。

[0025] また、 R_2O は1成分でも、複数成分を混合して用いても良いが、特に R_2O 成分中の K_2O 量を主成分にする、又は K_2O 成分のみを用いると、外観や基板との密着性が良好となるため好ましい。なお、上記の「主成分」とは、 R_2O 成分の質量の合計値に対する K_2O の質量が50質量%以上であればよく、好ましくは70質量%以上としてもよい。

[0026] Bi_2O_3 はガラスの軟化点を下げ、熱膨張係数を調整するものであり、10～60%の範囲で含有させる。10%未満ではガラスの軟化点の低下が不十分で、焼結性が損なわれる。他方60%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15～55%の範囲である。

[0027] 上記の他にも、一般的な酸化物で表す CuO 、 TiO_2 、 In_2O_3 、 SnO_2 、 TeO_2 などを加えてもよい。

[0028] 実質的に鉛（以下 PbO と記載することもある）を含まないことにより、人体や環境に与える影響を皆無とすることができる。ここで、実質的に PbO を含まないとは、 PbO がガラス原料中に不純物として混入する程度の量を意味する。例えば、低融点ガラス中における0.3%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。

[0029] 前記ガラスフリットを用いることにより、30℃～300℃における熱膨張係数が $(70 \sim 110) \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、軟化点が450℃以上600℃以下の導電性ペーストを得ることが可能となる。熱膨張係数が $(70 \sim 110) \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ を外れると電極形成時に剥離、基板の反り等の問題が発生する。好ましくは、 $(75 \sim 100) \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の範囲である。また、軟化点が600℃を越えると焼成時に十分に流動しないため、半導体シリコン基板との密着性が悪くなる等の問題が発生する。好ましくは上記軟化点が480℃以上580℃以下である。

[0030] 本発明の導電性ペーストは、前述したように太陽電池素子に使用することが可能である。またさらに、該導電性ペーストは低温で焼成が可能であることから、銀やアルミ等を用いた配線パターンの形成材料や各種電極等、電子材料用基板としても使用できる。

[0031] 本発明の導電性ペーストの好適な実施形態のひとつは、ガラスフリット、アルミニウム粉末、有機ビヒクルを含有する導電性ペーストであり、該導電性ペーストの粘度を200 Pa・s以下とするのが好ましい。該導電性ペーストは、半導体シリコン基板上に塗布・焼成しアルミニウム電極層を形成するものであるが、粘度が上記範囲を外れると、成形性や加工性が悪くなることがある。

[0032] 上記導電体ペーストに含まれるガラスフリットの粒径は、平均粒径を1～10 μm、最大粒径を30 μm以下とするのが好ましい。ガラスフリットの粒径は、レーザー回折・散乱式 粒子径・粒度分布測定装置（日機装（株）製）を用いて測定した。ガラスフリットの平均粒子径が10 μmを超え、更に最大粒子径が30 μmを超えると半導体シリコン基板上にアルミニウム電極層を形成した際に半導体シリコン基板とアルミニウム電極層との密着性が低下することがある。

[0033] また、アルミニウム粉末は導電性を有するものであり、アルミニウム電極層として利用可能な導電性を示すために、導電性ペーストに対して50～8

0質量%有するのが好ましい。

[0034] また、有機ビヒクルは有機溶剤とバインダーとからなるものであり、焼成してアルミニウム電極層を形成する際、揮発するものである。該有機溶剤とバインダーは、粘度が前述した範囲となり、焼成過程で揮発するように含有量や種類等、適宜調整されればよいが、例えば、導電性ペーストに対して有機溶剤を10～40質量%、バインダーを1～10質量%含むものとしてもよい。

[0035] 有機溶剤は、例えば、N、N'-ジメチルホルムアミド（DMF）、 α -テルピネオール、高級アルコール、 γ -ブチラクトン（ γ -BL）、テトラリン、ブチルカルビトールアセテート、酢酸エチル、酢酸イソアミル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ベンジルアルコール、トルエン、3-メトキシ-3-メチルブタノール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレンカーボネート、ジメチルスルホキシド（DMSO）、N-メチル-2-ピロリドン等が使用可能である。特に、 α -テルピネオールは、高粘性であり、樹脂等の溶解性も良好であるため、好ましい。

[0036] バインダーは、例えば、アクリル酸エステル（アクリル樹脂）、エチルセルロース、ポリエチレングリコール誘導体、ニトロセルロース、ポリメチルスチレン、ポリエチレンカーボネート、メタクリル酸エステル等が使用可能である。特に、アクリル酸エステル、ニトロセルロース、エチルセルロースは、熱分解性が良好であるため、好ましい。

実施例

[0037] 以下、実施例に基づき、説明する。

[0038] （導電性ペースト）

まず、ガラス粉末は、実施例に記載した所定組成となるように各種無機原

料を秤量、混合して原料バッチを作製した。この原料バッチを白金ルツボに投入し、電気加熱炉内で1000～1300℃、1～2時間で加熱熔融して表1の実施例1～6、表2の比較例1～5に示す組成のガラスを得た。ガラスの一部は型に流し込み、ブロック状にして熱膨張係数測定用に供した。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1～10 μ m、最大粒径30 μ m未満の粉末状に整粒した。

[0039] なお、軟化点は、熱分析装置TG-DTA（リガク（株）製）を用いて測定した。また、上記の熱膨張係数は熱膨張計を用い、5℃/分で昇温したときの30～300℃での伸び量から線膨張係数を求めた。

[0040] 次いで、 α テルピネオールとブチルカルビトールアセテートの混合物からなるペーストオイル39質量%にバインダーとしてのエチルセルロース1質量%と上記ガラス粉3質量%、また導電性粉末としてアルミニウム粉末を57質量%で混合し、粘度100 $\pm$ 50Pa $\cdot$ s程度の導電性ペーストを調製した。

[0041] 次に、p型半導体シリコン基板1を準備し、その上部に上記で作製した導電性ペーストをスクリーン印刷した。これらの試験片を、140℃のオーブンで10分間乾燥させ、次に電気炉にて800℃条件下で1分間焼成し、p型半導体シリコン基板1にアルミニウム電極層5とBSF層6を形成した構造を得た。

[0042] 次に、アルミニウム電極層5のp型半導体シリコン基板1との密着性を調べるために、メンディングテープ（ニチバン製）をアルミニウム電極層5に貼り付け、剥離したときのアルミニウム電極層5の剥がれ状態を目視にて評価した。

[0043] その後、アルミニウム電極層5を形成したp型半導体シリコン基板1を水酸化ナトリウム水溶液に浸漬して、アルミニウム電極層5およびBSF層6をエッチングすることでp⁺層7を表面に露出させ、p⁺層7の表面抵抗を4探針式表面抵抗測定器で測定した。

[0044] （結果）

無鉛低融点ガラス組成および、各種試験結果を表に示す。

[0045] [表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
ガラス組成 (質量%)	SiO ₂	6.9	5.7	15.1	9.0	5.9	11.0
	B ₂ O ₃	20.8	19.2	8.6	22.8	19.3	20.0
	Al ₂ O ₃	2.0			1.0		
	ZnO	25.1	17.8	9.5	26.7	19.2	13.0
	MgO	4.0					2.0
	CaO		8.2		2.5		
	SrO			2.0		0.4	
	BaO	14.4	6.0	7.1	20.2	16.2	16.0
	Li ₂ O	0.3				0.2	0.5
	Na ₂ O		1.0			0.3	
	K ₂ O	4.1	2.1	2.7	1.8	1.5	1.5
	Bi ₂ O ₃	22.4	40.0	55.0	16.0	37.0	36.0
線膨張係数 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)		80	89	94	76	82	77
軟化点($^{\circ}\text{C}$)		540	526	497	565	534	570
表面抵抗($\Omega/\square$)		19	22	25	22	26	28
接着強度		A	A	A	A	A	A

[0046] [表2]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
ガラス組成 (質量%)	SiO ₂	1.7	4.6	5.3		4.0
	B ₂ O ₃	14.0	38.9	27.8	5.3	32.3
	Al ₂ O ₃		1.0		1.9	
	ZnO	16.5	37.3	62.5	9.9	38.9
	MgO			1.4		
	CaO			3.0		
	SrO	0.7				
	BaO		6.5			6.0
	Li ₂ O				0.5	
	Na ₂ O		7.5			3.8
	K ₂ O		4.2			15.0
	Bi ₂ O ₃	67.1			82.4	
線膨張係数 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)		82	86	45	103	潮解性
軟化点($^{\circ}\text{C}$)		475	534	617	405	潮解性
表面抵抗($\Omega/\square$)		35	45	38	55	—
接着強度		B	A	C	C	—

[0047] なお表1及び2の接着強度の欄において、Aは接着強度が良好であったことを示し、Bは接着強度がどちらかというと良好であったことを示し、Cは接着強

度が不十分であったことを示す。

[0048] 表 1 における実施例 1 ～ 6 に示すように、本発明の組成範囲内においては、軟化点が $450^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ であり、好適な熱膨張係数 ($70 \sim 110$) $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ を有しており、p 型半導体シリコン基板 1 との密着性も良好であった。更には、太陽電池素子の変換効率に関係する p⁺層 7 の抵抗値も $26 \Omega/\square$ 以下となり、半導体シリコン太陽電池用の導電性ペーストとして用いることが可能である。

[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、p 型半導体シリコン基板 1 との良好な密着性が得られない、p⁺層 7 の抵抗値が高い、または溶解後にガラスが潮解性を示すなど、半導体シリコン太陽電池用の導電性ペーストとしては適用し得ないものであった。

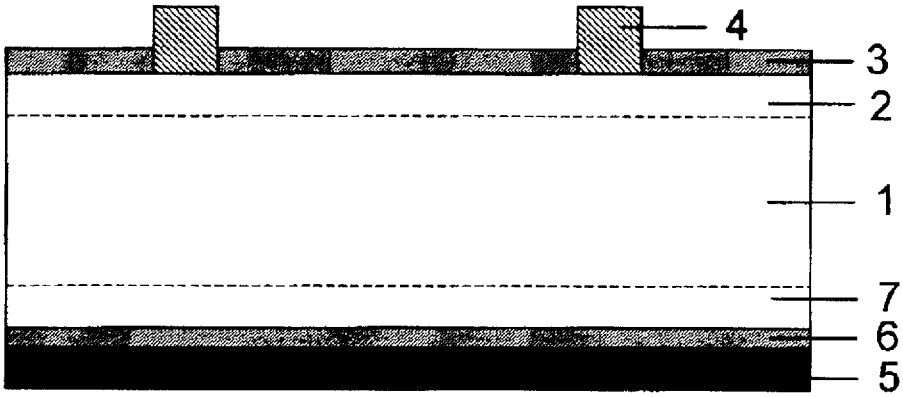
符号の説明

- [0050] 1 p 型半導体シリコン基板
2 n 型半導体シリコン層
3 反射防止膜
4 表面電極
5 アルミニウム電極層
6 B S F 層
7 P⁺層

請求の範囲

- [請求項1] 半導体シリコン基板を用いる太陽電池用の導電性ペーストであって、該導電性ペーストはガラスフリットを含み、該ガラスフリットの組成は、実質的に鉛成分を含まず、質量%で
- SiO_2 を1～20、
- B_2O_3 を5～30、
- Al_2O_3 を0～10、
- ZnO を5～35、
- RO (MgO 、 CaO 、 SrO 、及び BaO からなる群から選ばれる少なくとも1種の合計)を5～30、
- R_2O (Li_2O 、 Na_2O 、及び K_2O からなる群から選ばれる少なくとも1種の合計)を0.1～6、
- Bi_2O_3 を10～60、
- を含むことを特徴とする導電性ペースト。
- [請求項2] 前記ガラスフリットは、 $30^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ における熱膨張係数が $(70 \sim 110) \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 、軟化点が 450°C 以上 600°C 以下であることを特徴とする請求項1に記載の導電性ペースト。
- [請求項3] 前記導電性ペーストはアルミニウム粉末を有することを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の導電性ペースト。
- [請求項4] 前記ガラスフリットの組成において、 R_2O として少なくとも K_2O を含むことを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の導電性ペースト。
- [請求項5] 前記ガラスフリットの組成において、 RO として少なくとも BaO を含むことを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の導電性ペースト。
- [請求項6] 請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載の導電性ペーストを焼成させたアルミニウム電極層を有することを特徴とする太陽電池素子。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052055

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B1/22(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, H01L31/04-31/078, C03C1/00-14/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
A	WO 2010/005629 A1 (FERRO CORP.), 14 January 2010 (14.01.2010), entire text; all drawings & US 2010/0009836 A1 & US 2010/0009837 A1 & EP 2300384 A1 & CN 102089253 A	1-6
A	JP 2010-173904 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 12 August 2010 (12.08.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-6

☒ 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
26 March, 2012 (26.03.12)

Date of mailing of the international search report
03 April, 2012 (03.04.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052055

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/011429 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.), 28 January 2010 (28.01.2010), entire text; all drawings & EP 2307326 A1 & EP 2307327 A1 & EP 2315728 A1 & CN 102026927 A & KR 10-2011-0015051 A & KR 10-2011-0016986 A & KR 10-2011-0018413 A & CN 102056853 A & CN 102056854 A	1-6
A	WO 2010/011430 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.), 28 January 2010 (28.01.2010), entire text; all drawings & EP 2307326 A1 & EP 2307327 A1 & EP 2315728 A1 & CN 102056854 A & KR 10-2011-0015051 A & KR 10-2011-0016986 A & KR 10-2011-0018413 A & CN 102026927 A & CN 102056853 A	1-6
A	JP 2010-192480 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 02 September 2010 (02.09.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-6
A	JP 2010-248034 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 04 November 2010 (04.11.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-6
A	JP 2010-251138 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 04 November 2010 (04.11.2010), entire text; all drawings & EP 2330084 A1 & WO 2010/026952 A1 & CN 102066275 A	1-6
A	JP 2010-280554 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 16 December 2010 (16.12.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-6
A	JP 2009-120462 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 04 June 2009 (04.06.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-6
P,A	JP 2011-136890 A (Central Glass Co., Ltd.), 14 July 2011 (14.07.2011), entire text; all drawings & WO 2011/081022 A1	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052055

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2011-207629 A (Central Glass Co., Ltd.), 20 October 2011 (20.10.2011), entire text; all drawings & WO 2011/122369 A1	1-6

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, 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, H01L31/04 - 31/078, C03C1/00 - 14/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
A	WO 2010/005629 A1 (FERRO CORPORATION) 2010.01.14, 全文、全図 & US 2010/0009836 A1 & US 2010/0009837 A1 & EP 2300384 A1 & CN 102089253 A	1 - 6
A	JP 2010-173904 A (旭硝子株式会社) 2010.08.12, 全文、全図 (フ ァミリーなし)	1 - 6

☒ 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

2 6 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 4 . 2 0 1 2

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 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岡田 吉美

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

2 K

9 3 1 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2010/011429 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 2010.01.28, 全文、全図 & EP 2307326 A1 & EP 2307327 A1 & EP 2315728 A1 & CN 102026927 A & KR 10-2011-0015051 A & KR 10-2011-0016986 A & KR 10-2011-0018413 A & CN 102056853 A & CN 102056854 A	1 - 6
A	WO 2010/011430 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 2010.01.28, 全文、全図 & EP 2307326 A1 & EP 2307327 A1 & EP 2315728 A1 & CN 102056854 A & KR 10-2011-0015051 A & KR 10-2011-0016986 A & KR 10-2011-0018413 A & CN 102026927 A & CN 102056853 A	1 - 6
A	JP 2010-192480 A (日本電気硝子株式会社) 2010.09.02, 全文、全 図 (ファミリーなし)	1 - 6
A	JP 2010-248034 A (日本電気硝子株式会社) 2010.11.04, 全文、全 図 (ファミリーなし)	1 - 6
A	JP 2010-251138 A (日本電気硝子株式会社) 2010.11.04, 全文、全 図 & EP 2330084 A1 & WO 2010/026952 A1 & CN 102066275 A	1 - 6
A	JP 2010-280554 A (日本電気硝子株式会社) 2010.12.16, 全文、全 図 (ファミリーなし)	1 - 6
A	JP 2009-120462 A (旭硝子株式会社) 2009.06.04, 全文、全図 (フ ァミリーなし)	1 - 6
P, A	JP 2011-136890 A (セントラル硝子株式会社) 2011.07.14, 全文、 全図 & WO 2011/081022 A1	1 - 6
P, A	JP 2011-207629 A (セントラル硝子株式会社) 2011.10.20, 全文、 全図 & WO 2011/122369 A1	1 - 6