

(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 23 日(23.08.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/111480 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/JP2012/052708
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 7 日(07.02.2012)
- (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 2011-030703 2011 年 2 月 16 日(16.02.2011) JP
特願 2011-166344 2011 年 7 月 29 日(29.07.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 村田製作所(Murata Manufacturing Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 10 番 1 号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 前田 頼宣(MAEDA Yorinobu) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 10 番 1 号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP).

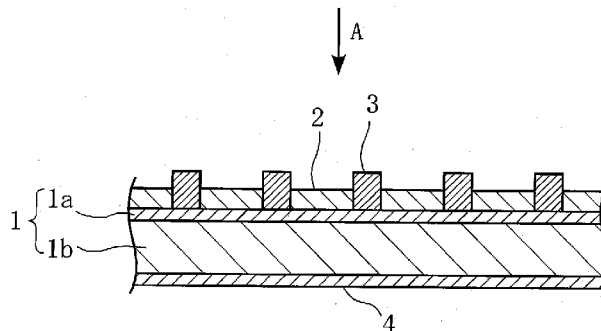
- (74) 代理人: 國弘 安俊(KUNIHIRO Yasutoshi); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島 5 丁目 14-10 サムディ新大阪フロントビル 10 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, 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),

[続葉有]

(54) Title: CONDUCTIVE PASTE AND SOLAR CELL

(54) 発明の名称: 導電性ペースト及び太陽電池

[図1]



(57) Abstract: A conductive paste which contains a conductive powder, a lead-free glass frit, a binder resin and a solvent. The solvent contains one or more kinds of first solvents such as texanol, each of which contains a carboxylic acid ester group and/or a hydroxyl group, and one or more kinds of second solvents such as propylene carbonate, each of which does not contain the carboxylic acid ester group and the hydroxyl group and has a hydrogen bonding term of Hansen solubility parameter of $7 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ or less. A light-receiving surface electrode (3) is formed using the conductive paste. Consequently there can be achieved: a conductive paste for forming an electrode for solar cells, which has good printability and good battery characteristics; and a solar cell which is manufactured using the conductive paste.

(57) 要約: 導電性粉末と、非鉛系のガラスフリットと、バインダ樹脂と、溶剤とを含有し、前記溶剤が、カルボン酸エステル基及び水酸基のうちの少なくとも一方を含むデキサノール等の 1 種以上の第 1 の溶剤と、前記カルボン酸エステル及び前記水酸基を含まず、ハンセン溶解度パラメータの水素結合項が $7 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 以下であるプロピレンカーボネート等の 1 種以上の第 2 の溶剤とを含有している。この導電性ペーストを使用して受光面電極 3 を形成する。これにより印刷性が良好で電池特性が良好な太陽電池の電極形成用の導電性ペースト、及びこの導電性ペーストを使用して製造された太陽電池を実現する。



WO 2012/111480 A1

WO 2012/111480 A1



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))

明 細 書

発明の名称：導電性ペースト及び太陽電池

技術分野

[0001] 本発明は、導電性ペースト及び太陽電池に関し、より詳しくは太陽電池の電極形成に適した導電性ペースト、及びこの導電性ペーストを使用して製造された太陽電池に関する。

背景技術

[0002] 太陽電池は、通常、半導体基板の一方の主面に所定パターンの受光面電極を形成している。また、前記受光面電極を除く半導体基板には反射防止膜が形成されており、入射される太陽光の反射損失を前記反射防止膜で抑制し、これにより太陽光の電気エネルギーへの変換効率を向上させている。

[0003] 前記受光面電極は、通常、導電性ペーストを使用して以下のようにして形成される。すなわち、導電性ペーストは、導電性粉末、ガラスフリット、及び少なくともバインダ樹脂と溶剤とを含む有機ビヒクルを含有している。そして、半導体基板上に形成された反射防止膜の表面に導電性ペーストを塗布し、所定パターンの導電膜を形成する。次いで、焼成過程でガラスフリットを溶融させ、導電膜下層の反射防止膜を分解・除去し、これにより導電膜が焼結されて受光面電極を形成すると共に、該受光面電極と半導体基板とを接着させ、両者を導通させている。

[0004] このように焼成過程で反射防止膜を分解・除去し、半導体基板と受光面電極とを接着させる方法は、ファイヤースルー（焼成貫通）と呼ばれ、太陽電池の変換効率は、ファイヤースルー性に大きく依存する。すなわち、ファイヤースルー性が不十分であると変換効率が低下し、太陽電池としての基本性能に劣ることが知られている。このため従来より、ファイヤースルー性を向上させるようにした技術が盛んに研究・開発されている。

[0005] 例えば、特許文献1には、ガラス組成として、酸化物換算の質量％表示で、 Bi_2O_3 ：73.1～90％、 B_2O_3 ：2～14.5％、 ZnO ：0～2

5%、 $MgO + CaO + SrO + BaO$: 0.2~20%、 $SiO_2 + Al_2O_3$: 0~8.5%含有した電極形成用ガラス組成物が提案されている。

[0006] この特許文献1では、電極形成用導電性ペーストが、Ag等の金属粉末と、上述した電極形成用ガラス組成物からなるガラス粉末と、エチルセルロース樹脂等のバインダ樹脂と α -ターピネオールやプロピレンカーボネート等の任意の有機溶剤とからなる有機ビヒクルとを含有しており、ガラス成分を上述の組成範囲とすることにより、ファイヤースルー性が良好で熱的安定性にも優れた電極形成用ガラス組成物を得ている。

[0007] また、特許文献2には、1種以上の導電性粉末と1種以上のガラスフリットが有機溶剤中に分散され、前記有機溶剤が、アジピン酸ビス(2-(2ブトキシエトキシ)エチル)、二塩基酸エステル、オクチルエポキシタレート、イソテトラデカノール、及び水添ロジンペンタエリスリトールの群から選択された1種以上を含む厚膜導電体が提案されている。

[0008] 特許文献2の実施例では、有機溶剤としてテキサノールに加え、二塩基酸エステルを導電性ペースト中に含有させることにより、テキサノールのみを使用した場合に比べ、太陽電池の特性指標である曲線因子FF (Fill Factor) が向上し、これにより変換効率を向上させ得ることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2010-83748号公報（請求項1、段落番号〔0044〕、〔0053〕等）

特許文献2：国際公開2009/146398号（請求項1、Table 9及び10）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 太陽電池の電極形成用導電性ペーストは、上述したように、通常、導電性粉末、ガラスフリット（ガラス粉末）、及び少なくともバインダ樹脂と溶剤

とを含む有機ビヒクルを含有している。そして、溶剤はバインダ樹脂を溶解させる必要があることから、該バインダ樹脂の溶解性を考慮し、通常はカルボン酸エステル基や水酸基等の極性基を有する有機材料が使用される。

[0011] すなわち、特許文献1では、プロピレンカーボネート等の非極性基を有する有機溶剤の使用可能性が示唆されているものの、非極性基を有する有機溶剤は、バインダ樹脂に対する溶解性に劣ることから、ペースト化が容易ではなく、このため所望の導電性ペーストを作製するのは困難である。したがって、特許文献1では、実際には極性基を有する有機材料を使用せざるを得ず、 α -ターピネオールを用いた例が記載されている。

[0012] また、特許文献2は、極性基である水酸基を含有した特定有機溶剤を使用し、ペースト化している。すなわち、特許文献2では、二塩基酸エステル等の特定有機溶剤とテキサノールのように2種類以上の極性基を有する有機溶剤同士を混合させ、ペースト化させた例が記載されている。

[0013] しかしながら、特許文献1や特許文献2のように極性基を有する有機溶剤のみを使用した場合、以下のような問題点があった。

[0014] 極性基を有する有機溶剤を使用した場合、導電性ペースト中の無機成分（導電性粉末、ガラスフリット等）が有機溶剤に濡れると、該有機溶剤を介したクーロン力や水素結合によって、前記無機成分がパターンのエマルジョンマスク（以下、単に「マスク」という。）やメッシュに付着したり、薄膜の反射防止膜を介して半導体基板に付着する。このように無機成分がマスクや半導体基板に付着すると、パターンや半導体基板に対する無機成分の流動性が低下する。その結果、導電性ペーストが前記マスクに密着して版詰まりを起こし、いわゆる版抜け性の劣化を招くおそれがある。さらに、半導体基板に対する無機成分の流動性が低下することから、半導体基板表面の微小凹凸構造に沿った無機成分のパッキング性（充填性）が低下するおそれがある。

[0015] すなわち、特許文献1や特許文献2のように極性基を有する有機溶剤のみを使用した場合は、版詰まりが生じ易く、版抜け性の劣化を引き起こし易い。このため、高速で連続印刷すると、受光面電極に断線等が生じたり、受光

面電極の膜厚にバラツキが生じるおそれがある。また、上述したように無機成分のパッキング性に劣ることから、ファイヤースルー性も低下し、このため所望の良好な電池特性を有する太陽電池を効率良く安定的に量産するのが困難である。

[0016] 本発明はこのような事情に鑑みなされたものであって、印刷性が良好で電池特性が良好な太陽電池の電極形成用の導電性ペースト、及びこの導電性ペーストを使用して製造された太陽電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0017] 本発明者は、極性基であるカルボン酸エステル基又は水酸基を有する溶剤（以下、「極性溶剤」ともいう。）と、これらの極性基を有さない溶剤（以下、「非極性溶剤」ともいう。）とを混合させ、バインダ樹脂が溶解不良を起こさない程度に混合溶剤の極性を低下させた。その結果、ハンセン溶解度パラメータの水素結合項が $7 \text{ (J / cm}^3)^{1/2}$ 以下の非極性溶剤を極性溶剤に混合させた混合溶剤を使用することにより、版詰まりが生じるのを抑制することができ、これにより版抜け性が改善されて印刷性が向上するという知見を得た。しかも、半導体基板への無機成分の流動性が向上してパッキング性が向上し、太陽電池の電池特性も向上するという知見を併せて得た。

[0018] 本発明はこのような知見に基づきなされたものであって、本発明に係る導電性ペーストは、太陽電池の電極を印刷形成するための導電性ペーストであって、導電性粉末と、ガラスフリットと、バインダ樹脂と、溶剤とを含有し、前記溶剤が、カルボン酸エステル基及び水酸基のうちの少なくとも一方を含む第1の溶剤と、前記カルボン酸エステル及び前記水酸基を含まず、ハンセン溶解度パラメータの水素結合項が $7 \text{ (J / cm}^3)^{1/2}$ 以下である第2の溶剤とを含有していることを特徴としている。

[0019] 上記導電性ペーストでは、印刷時にパターンのマスクやメッシュに対する密着性が適度に低くなることから、バインダ樹脂に対する溶解性を損なうことなく、パターンに対する流動性が高まり、更にはパターンへの吐出量も増加し、版詰まりも生じ難くなって版抜け性が改善される。その結果、連続印

刷しても導電膜が断線するのを抑制でき、膜厚のバラツキも抑制され、印刷性が向上する。また、半導体基板への無機成分の流動性も高まることから、半導体基板表面に対する無機成分のパッキング性が向上し、その結果ファイヤースルー性が向上し、変換効率を向上させることができる。

[0020] また、本発明の導電性ペーストは、前記第2の溶剤が、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル（以下、「DEGBME」という。）、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル（以下、「TEGBME」という。）、ジエチレングリコールジエチルエーテル（以下、「DEGDEE」という。）、プロピレンカーボネート、及びn-テトラデカンの中から選択された少なくとも1種を含むのが好ましい。

[0021] また、本発明者の更なる鋭意研究の結果、第2の溶剤として分子構造内における炭素成分に対する酸素成分のモル比率が0.3以上のものを使用することにより、印刷性を損なうこともなく、より一層のファイヤースルー性向上を図ることができることが分かった。この場合、第2の溶剤としては、上記列挙した第2の溶剤のうち、n-テトラデカンを除く溶剤が適合する。

[0022] すなわち、本発明の導電性ペーストは、前記第2の溶剤が、少なくとも酸素成分と炭素成分とを分子構造内に有し、炭素成分に対する酸素成分のモル比率が0.3以上であるのが好ましい。

[0023] これにより印刷性を損なうこともなく、より一層のファイヤースルー性向上を図ることができる。

[0024] また、本発明の導電性ペーストは、前記第2の溶剤が、DEGBME、TEGBME、DEGDEE、及びプロピレンカーボネートの中から選択された少なくとも1種を含むのが好ましい。

[0025] これらは少なくとも酸素成分と炭素成分とを分子構造内に有し、炭素成分に対する酸素成分のモル比率が0.3以上であることから、上記作用効果を容易に奏することができる。

[0026] また、本発明の導電性ペーストは、前記第1の溶剤が、テキサノール、アジピン酸ジメチル、ブチルカルビトールアセテート（以下、「BCA」とい

う。）、及びブチルカルビトール（以下、「BC」という。）の中から選択された少なくとも１種を含むのが好ましい。

[0027] 本発明は、親水性を有する導電性粉末の場合に特に効果的である。

[0028] すなわち、本発明の導電性ペーストは、前記導電性粉末が、親水性となるように表面処理されているのが好ましい。

[0029] これにより、より効果的に印刷性及びファイヤースルー性を向上させることができる。

[0030] また、本発明の導電性ペーストは、前記導電性粉末が、Ag粉末であるのが好ましい。

[0031] また、本発明の導電性ペーストは、前記ガラスフリットが、鉛を含有していないのが好ましい。

[0032] また、本発明に係る太陽電池は、半導体基板の一方の主面に反射防止膜及び該反射防止膜を貫通する電極が形成され、前記電極が、上記いずれかに記載の導電性ペーストが焼結されてなることを特徴としている。

[0033] これにより良好な印刷性及びファイヤースルー性を有し、連続印刷しても断線等が生じず所望膜厚の太陽電池を安定的に量産することができ、変換効率が良好な電池特性に優れた太陽電池を効率良く得ることができる。

発明の効果

[0034] 本発明の導電性ペーストによれば、Ag粉末等の導電性粉末と、好ましくは鉛を含有していない非鉛系のガラスフリットと、バインダ樹脂と、溶剤とを含有し、該溶剤がカルボン酸エステル基及び水酸基のうちの少なくとも一方を含む１種以上の第１の溶剤（例えば、テキサノール、アジピン酸ジメチル、BCA、BC）と、前記カルボン酸エステル及び前記水酸基を含まず、ハンセン溶解度パラメータの水素結合項が $7 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 以下である１種以上の第２の溶剤（例えば、DEGBME、TEGBME、DEGDEE、プロピレンカーボネート、n-テトラデカン等）を含有するので、導電性ペーストは、印刷時にパターンのマスクやメッシュに対する密着性が適度に低くなる。そして、バインダ樹脂に対する溶解性を損なうことなく、パターンに対

する流動性が高まることから、パターンへの吐出量も増加し、版詰まりも生じ難くなって版抜け性が改善される。その結果、連続印刷しても導電膜が断線するのを抑制でき、膜厚のバラツキも抑制され、印刷性が向上する。また、半導体基板への無機成分の流動性も高まることから、半導体基板表面に対する無機成分のパッキング性が向上し、その結果ファイヤースルー性が向上し、変換効率を向上させることができる。

[0035] また、本発明の太陽電池によれば、半導体基板の一方の主面に反射防止膜及び該記反射防止膜を貫通する電極が形成されると共に、前記電極が、上記いずれかに記載の導電性ペーストが焼結されてなるので、良好な印刷性及びファイヤースルー性を有し、連続印刷しても断線等が生じず所望膜厚の太陽電池を安定的に量産することができ、変換効率が良好な電池特性に優れた太陽電池を効率良く得ることができる。

図面の簡単な説明

[0036] [図1]本発明に係る導電性ペーストを使用して製造された太陽電池の一実施形態を示す要部断面図である。

[図2]受光面電極側を模式的に示した拡大平面図である。

[図3]裏面電極側を模式的に示した拡大底面図である。

発明を実施するための形態

[0037] 次に、本発明の実施の形態を詳説する。

[0038] 図1は、本発明に係る導電性ペーストを使用して製造された太陽電池の一実施の形態を示す要部断面図である。

[0039] この太陽電池は、Siを主成分とした半導体基板1の一方の主面に反射防止膜2及び受光面電極3が形成されると共に、該半導体基板1の他方の主面に裏面電極4が形成されている。

[0040] 半導体基板1は、p型半導体層1bとn型半導体層1aとを有し、p型半導体層1bの上面にn型半導体層1aが形成されている。該半導体基板1は、例えば、単結晶又は多結晶のp型半導体層1bの一方の主面に不純物を拡散させ、薄いn型半導体層1aを形成することにより得ることができるが、

p型半導体層 1 b の上面に、n型半導体層 1 a が形成されているのであれば、その構造及び製法は特に限定されるものではない。また、半導体基板 1 は、n型半導体層 1 a の一方の主面に薄い p 型半導体層 1 b が形成された構造のものや、半導体基板 1 の一方の主面の一部に p 型半導体層 1 b と n 型半導体層 1 a の両方が形成されている構造のものを用いてもよい。いずれにしても、反射防止膜 2 が形成された半導体基板 1 の主面であれば、本発明に係る導電性ペーストを有効に用いることができる。

[0041] 尚、図 1 では、半導体基板 1 の表面はフラット状に記載しているが、太陽光を半導体基板 1 に効果的に閉じ込めるために、表面は微小凹凸構造を有するように形成されている。

[0042] 反射防止膜 2 は、窒化ケイ素 (SiN_x) 等の絶縁性材料で形成され、矢印 A に示す太陽光の受光面への光の反射を抑制し、太陽光を半導体基板 1 に迅速かつ効率よく導く。この反射防止膜 2 を構成する材料としては、上述した窒化ケイ素に限定されるものではなく、他の絶縁性材料、例えば酸化ケイ素や酸化チタンを使用してもよく、2 種類以上の絶縁性材料を併用してもよい。また、結晶 Si 系であれば単結晶 Si 及び多結晶 Si のいずれを使用してもよい。

[0043] 受光面電極 3 は、半導体基板 1 上に反射防止膜 2 を貫通して形成されている。この受光面電極 3 は、スクリーン印刷等を使用し、後述する本発明の導電性ペーストを半導体基板 1 上に塗布して導電膜を作製し、焼成することによって形成される。すなわち、受光面電極 3 を形成する焼成過程で、導電膜下層の反射防止膜 2 が分解・除去されてファイヤースルーされ、これにより反射防止膜 2 を貫通する形態で半導体基板 1 上に受光面電極 3 が形成される。

[0044] 受光面電極 3 は、具体的には、図 2 に示すように、多数のフィンガー電極 5 a、5 b、… 5 n が櫛歯状に並設されると共に、フィンガー電極 5 a、5 b、… 5 n と交差状にバスバー電極 6 が設けられ、フィンガー電極 5 a、5 b、… 5 n とバスバー電極 6 とが電氣的に接続されている。そして、受光面

電極 3 が設けられている部分を除く残りの領域に、反射防止膜 2 が形成されている。このようにして半導体基板 1 で発生した電力をフィンガー電極 5 n によって集電するとともにバスバー電極 6 によって外部へ取り出している。

[0045] 裏面電極 4 は、具体的には、図 3 に示すように、p 型半導体層 1 b の裏面に形成された A l 等からなる集電電極 7 と、該集電電極 7 の裏面に形成されて該集電電極 7 と電氣的に接続された A g 等からなる取出電極 8 とで構成されている。そして、半導体基板 1 で発生した電力は集電電極 7 に集電され、取出電極 8 によって電力を取り出している。

[0046] 次に、受光面電極 3 を形成するための本発明の導電性ペーストについて詳述する。

[0047] 本発明の導電性ペーストは、導電性粉末と、ガラスフリットと、バインダ樹脂と、溶剤とを含有している。

[0048] そして、前記溶剤は、カルボン酸エステル基及び水酸基のうちの少なくとも一方を含む 1 種以上の第 1 の溶剤 A と、前記カルボン酸エステル及び前記水酸基を含まず、ハンセン溶解度パラメータの水素結合項が $7 \text{ (J / c m}^3\text{)}^{1/2}$ 以下である 1 種以上の第 2 の溶剤 B とを含有した混合溶剤で構成されている。

[0049] すなわち、導電性ペーストに含有される溶剤としては、通常、バインダ樹脂に対する溶解性を考慮し、極性基であるカルボン酸エステル基や水酸基を含有した極性溶剤が使用される。

[0050] しかしながら、〔発明が解決しようとする課題〕の項でも述べたように、有機溶剤に濡れた導電性粉末やガラスフリット等の無機成分が、クーロン力や水素結合によってパターンのマスクやメッシュ、更には反射防止膜 2 を介して半導体基板 1 に付着する。そしてその結果、パターンや半導体基板 1 に対する無機成分の流動性が低下し、版詰まりが生じ、版抜け性が劣化して印刷性の低下を招く。また、半導体基板 1 の微小凹凸構造に沿った無機成分のパッキング性が低下し、所望のファイヤースルー性を得ることができなくなるおそれがある。

[0051] そこで、本実施の形態では、極性基を有する第1の溶剤Aに加え、バインダ樹脂が溶解不良を生じない程度に非極性基を有する第2の溶剤Bを混合させ、両者を混合させた混合溶剤にバインダ樹脂を溶解させている。

[0052] 具体的には、第2の溶剤Bとして、ハンセン溶解度パラメータの水素結合項 δh が7 (J / cm³)^{1/2}以下の溶剤を使用している。

[0053] ハンセン溶解度パラメータは、ヒルデブランド (Hildebrand) が正則溶液論で導入した溶解度パラメータ δ を分散項 δd 、極性項 δp 、水素結合項 δh の3成分に分割し、三次元空間で表わしたものである。

[0054] ヒルデブランドにより導入された溶解度パラメータ δ は、凝集エネルギー密度の平方根として定義される。しかしながら、ヒルデブランドの溶解度パラメータ δ は、非極性溶剤にしか適用できない。このためハンセン (Hansen) は、溶解度パラメータ δ の概念を拡張し、数式(1)に示すように、溶解度パラメータ δ を、分散項 δd 、極性項 δp 、水素結合項 δh の3成分に分割し、三次元空間のベクトルで表わすこととし、これにより溶媒と溶質の溶解性について極性溶液及び水素結合の作用をより明確に説明できることを見出した。

[0055]
$$\delta^2 = \delta d^2 + \delta p^2 + \delta h^2 \quad \dots (1)$$

ここで、分散項 δd は非極性相互作用による寄与項、極性項 δp は双極子モーメントによる寄与項、水素結合項 δh は水素結合力による寄与項を示し、いずれも物質固有の値であり、例えば、非特許文献1に記載されている。

非特許文献1: 「Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook」、HSPiP 3rd Edition ver.3.0.20

[0056] 尚、ハンセン溶解度パラメータの水素結合項 δh は、上記データベースの値を使用することができるが、データベースに記載がない場合は、Y-MB法と呼ばれるニューラルネットワーク法を用いた推算方法でハンセン溶解度パラメータの水素結合項 δh を算出することができる。

[0057] 本実施の形態の場合、バインダ樹脂に対する溶剤の溶解性、ペーストレオロジー及びパターンとマスクの密着性には水素結合が大きく影響することか

ら、ハンセン溶解度パラメータの水素結合項 δh に着目し、第 1 の溶剤 A 及び第 2 の溶剤 B を選択している。

[0058] 水素結合項 δh がバインダ樹脂の水素結合項 δh に近い溶剤は、バインダ樹脂を容易に溶解し、水素結合項 δh がバインダ樹脂の水素結合項 δh に対し大きく値が異なる溶剤は、バインダ樹脂を溶解させ難い。本実施の形態では、水素結合項 δh が $8 \text{ (J / cm}^3)^{1/2}$ 以上を有し、バインダ樹脂に対する溶解性が良好なカルボン酸エステル基 ($-\text{COO}-$) 及び水酸基 ($-\text{OH}$) のうちの少なくとも一方を含有したものを第 1 の溶剤 A とし、カルボン酸エステル基及び水酸基の双方を含有せず、水素結合項 δh が $7 \text{ (J / cm}^3)^{1/2}$ 以下でバインダ樹脂に対して溶解し難いものを第 2 の溶剤 B とし、溶剤として第 1 の溶剤 A と第 2 の溶剤 B とを混合させた混合溶剤を使用している。そしてこれにより、溶剤のバインダ樹脂に対する溶解性と半導体基板に対する流動性を両立させ、印刷性を向上させると共に、ファイヤースルー性を向上させている。

[0059] すなわち、上述した第 1 の溶剤 A と第 2 の溶剤 B とを混合させた混合溶剤は、バインダ樹脂が溶解不良を起こさない程度に極性が低下し、これによりパターンのマスクに対する密着性が適度に低下する。また、溶剤のバインダ樹脂に対する溶解性を損なうことなく、パターンに対する流動性が高まることから、反射防止膜 2 への吐出量も増加し、版詰まりが生じ難くなり、版抜け性が向上し、これにより連続印刷しても電極パターンが断線するのを抑制することができ、連続印刷性が向上する。

[0060] さらに、半導体基板 1 への無機成分の流動性も高まることから、半導体基板表面に対する無機成分のパッキング性が向上し、その結果ファイヤースルー性が向上し、変換効率の向上を図ることができる。

[0061] そして、このような第 1 の溶剤 A としては、カルボン酸エステル基及び水酸基のうちの少なくとも一方を含有したものであれば、特に限定されるものではなく、例えば、テキサノール ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCHOHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$; 水素結合項 $\delta h = 9.8$)、アジピン酸ジメチル

($\text{H}_3\text{COOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOCH}_3$; 水素結合項 $\delta h = 9.2$)、BCA ($\text{H}_9\text{C}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{COOCH}_3$; 水素結合項 $\delta h = 8.2$)、B ($\text{H}_9\text{C}_4\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; 水素結合項 $\delta h = 10.6$)の中から選択される1種以上を使用することができる。

[0062] また、第2の溶剤Bとしては、カルボン酸エステル基及び水酸基の双方を含まず、ハンセン溶解度パラメータの水素結合項 δh が $7 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下であれば、特に限定されるものではなく、例えば、DEGBME ($\text{H}_9\text{C}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$; 水素結合項 $\delta h = 6.1$)、TEGBME ($\text{H}_9\text{C}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3$; 水素結合項 $\delta h = 6.6$)、DEGDEE ($\text{H}_5\text{C}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}_2\text{H}_5$; 水素結合項 $\delta h = 6.4$)、プロピレンカーボネート ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$; 水素結合項 $\delta h = 4.2$)、n-テトラデカン ($\text{C}_{14}\text{H}_{30}$; 水素結合項 $\delta h = 0$)を使用することができる。

[0063] 特に、これらの第2の溶剤Bの中では、分子構造内の炭素成分に対する酸素成分のモル比率が0.3以上の溶剤を使用するのが好ましい。

[0064] すなわち、焼成処理が極めて短時間（例えば、1～3分）で行われるため、乾燥しきれずに残留した溶剤が存在するおそれがある。そのため分子構造内の炭素成分の酸素成分に対するモル比が0.3未満の溶剤を使用した場合、溶剤が燃焼する際に受光面電極周辺の酸素濃度が低下し、燃焼により発生した煤により、ファイヤースルー性が低下し、変換効率の低下を招くおそれがある。

[0065] このような理由から分子構造内の炭素成分に対する酸素成分のモル比率が0.3以上の溶剤を第2の溶剤Bに使用するのが好ましい。

[0066] そして、このような第2の溶剤Bとしては、上述した第2の溶剤B中、n-テトラデカン ($\text{O}/\text{C} = 0$)を除く他の3つの溶剤、すなわちDEGBME ($\text{O}/\text{C} = 0.33$)、TEGBME ($\text{O}/\text{C} = 0.36$)、DEGDEE ($\text{O}/\text{C} = 0.375$)、プロピレンカーボネート ($\text{O}/\text{C} = 0.75$)が適合する。

[0067] 尚、第1の溶剤Aと第2の溶剤Bとの混合比率は、特に限定されるもので

はなく、第1の溶剤A及び第2の溶剤Bの水素結合項 δh の数値に応じて適宜決定することができる。例えば、上記列挙した溶剤の場合、第1の溶剤Aと第2の溶剤Bの比率A/Bを、7/1～1/3の範囲で混合することにより、バインダ樹脂の溶解性に支障が生じることもなく、パターンや半導体基板1に対する流動性を確保することができ、これにより良好な印刷性を有し、電池特性の良好な太陽電池を得ることができる導電性ペーストを実現することができる。

[0068] また、バインダ樹脂としては、印刷時のスキージングによるペースト充填時の流動性付与や版離れ後のペーストの広がり（ダレ）等を抑制できるものであれば特に限定されるものではなく、エチルセルロース樹脂、セルロースアセテートブチレート樹脂、ニトロセルロース樹脂、ウレタン樹脂、脂肪酸アמיד、水添ヒマシ油、ロジン樹脂、ケトン樹脂、又はこれらの組み合わせを使用することができる。

[0069] ガラスフリットも、特に限定されるものではなく、例えば、Si-B-Bi-M系ガラスフリット（Mはアルカリ土類金属）を使用することができる。ただし、Pb系のガラスフリットは、非Pb系のガラスフリットに比べ、ファイヤースルー性は良好であるが、環境負荷が大きく、使用するの好ましくない。本実施の形態では、Pb系のガラスフリットを使用しなくても、印刷性を向上させることができ、ファイヤースルー性も向上させることができることから、非Pb系のガラスフリットを使用するのが好ましい。

[0070] また、本発明は、導電性粉末が親水性を有する場合に特に効果的である。すなわち、導電性粉末が親水性を有する場合、極性基を有する溶剤のみを使用すると、クーロン力や水素結合によってパターンのマスクやメッシュ、さらには半導体基板1に付着し、特に半導体基板1への無機成分のパッキング性が低下してファイヤースルー性の低下を招くおそれがある。

[0071] これに対し導電性粉末が親水性を有する場合に、第1の溶剤Aと第2の溶剤Bとを混合させた混合溶剤を使用すると、マスクに対する密着性が低下し、半導体基板上の流動性が高まり、パッキング性が向上してファイヤースル

一性を向上させることが可能となる。

[0072] ここで、導電性粉末としては、良好な導電性を有する金属粉であれば特に限定されるものではないが、焼成処理を大気中で行った場合であっても酸化されることなく良好な導電性を維持することができる A g 粉末を好んで使用することができる。尚、この導電性粉末の形状も、特に限定されるものではなく、例えば、球形状、扁平状、不定形状、或いはこれらの混合粉であってもよい。

[0073] また、導電性粉末の平均粒径も、特に限定されるものではないが、導電性粉末と半導体基板 1 との間で、所望の接触点を確保する観点からは、球形粉換算で、1.0～5.0 μm が好ましい。

[0074] さらに、導電性ペースト中に Z n O を含有させるのも好ましい。すなわち、Z n O は、導電性ペーストの焼成に際し、半導体基板 1 の表面に予め形成されている反射防止膜の分解・除去を促進して円滑なファイヤースルーを可能とし、受光面電極 3 と半導体基板 1 との接触抵抗を低くする。尚、この場合、反射防止膜の分解作用は、導電性粉末と Z n O が接触している箇所で生じていると考えられる。

[0075] この導電性ペーストは、導電性粉末、ガラスフリット、バインダ樹脂、第 1 及び第 2 の溶剤を所定の混合比率となるように秤量して混合、攪拌し、三本ロールミル等を使用して分散・混練させることにより、容易に製造することができる。

[0076] このように本実施の形態では、A g 等の導電性粉末と、好ましくは P b を実質的に含まないガラスフリットと、バインダ樹脂と、溶剤とを含有し、前記溶剤は、カルボン酸エステル基及び水酸基のうちの少なくとも一方を含む 1 種以上の第 1 の溶剤 A と、前記カルボン酸エステル及び前記水酸基を含まず、ハンセン溶解度パラメータの水素結合項が $7 \text{ (J / c m}^3\text{)}^{1/2}$ 以下である 1 種以上の第 2 の溶剤 B とを含有するので、導電性ペーストは、印刷時にパターンのマスクやメッシュに対する密着性が適度に低くなる。そして、バインダ樹脂に対する溶解性を損なうことなく、パターンに対する流動性が高ま

り、吐出量も増加し、版詰まりが生じ難くなって版抜け性が改善され、連続印刷しても導電膜が断線するのを抑制でき、印刷性が向上する。また、半導体基板への無機成分の流動性も高まることから、半導体基板表面に対する無機成分のパッキング性が向上し、その結果ファイヤースルー性が向上し、変換効率を向上させることができる。

[0077] また、前記第2の溶剤Bは、少なくとも酸素成分と炭素成分とを分子構造内に有し、炭素成分に対する酸素成分のモル比率を0.3以上とすることにより、印刷性を損なうこともなく、より一層のファイヤースルー性向上を図ることができる。

[0078] また、前記導電性粉末が親水性の場合に、特に効果的に印刷性及びファイヤースルー性を向上させることができる。

[0079] このように上記導電性ペーストによれば、バインダ樹脂に対する溶解性とパターンや半導体基板に対する流動性を両立させることが可能となる。

[0080] そして、本発明に係る太陽電池は、上記導電性ペーストを受光面電極に使用することにより、良好な印刷性及びファイヤースルー性を有し、量産性に優れ、かつ変換効率が良好な電池特性に優れた太陽電池を得ることができる。

[0081] 尚、本発明は上記実施の形態に限定されるものではなく、例えば、導電性ペーストには、必要に応じて、フタル酸ジ2-エチルヘキシル、フタル酸ジブチル等の可塑剤を1種又はこれらの組み合わせを添加するのも好ましい。また、チクソトロピック剤、増粘剤、分散剤などを添加してもよいし、必要に応じ脂肪酸アミドや脂肪酸等のレオロジー調製剤を添加してもよい。

[0082] また、本発明は、第1の溶剤Aと第2の溶剤を各々1種以上含んでいればよく、したがってそれぞれが2種以上含んでいてもよい。

[0083] 次に、本発明の実施例を具体的に説明する。

実施例 1

[0084] [試料の作製]

導電性粉末として平均粒径が $1.6\mu\text{m}$ の球形Ag粉末を用意した。そし

て、このA g 粉末とアミド基を含有した表面処理剤とを混合し、洗浄して乾燥させ、これによりA g 粉末に親水性処理を施した。

[0085] また、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ のZnO、バインダ樹脂としてのエチルセルロース樹脂、B-Si-B-Ba系ガラスフリット、第1の溶剤Aとしてテキサノール、アジピン酸ジメチル、BCA、及びBCをそれぞれ用意し、さらに第2の溶剤Bとしてプロピレンカーボネート、DEGDDE、DEGBME、TEGBME及びn-テトラデカンを用意した。

[0086] そしてこれらを表1に示すような重量組成となるように秤量し、プラネタリーミキサーで混合した後に、三本ロールミルで混練し、これにより試料番号1～11の導電性ペーストを作製した。

[0087]

[表1]

ペースト組成(重量%)															溶剤の 混合比率 A/B (—)
試料 No.	Ag	ガラスフリット	ZnO	エチルセルローズ樹脂	第1の溶剤A				第2の溶剤B						
					テキサノール δh=9.8	アジピン酸ジメチル δh=9.2	BCA δh=8.2	BC δh=10.6	プロピレノールカーボネート δh=4.2 O/C=0.75	DEGDEE δh=6.4 O/C=0.375	DEGBME δh=6.1 O/C=0.33	TEGBME δh=6.6 O/C=0.36	テトラデカン δh=0 O/C=0		
1	83.0	2.0	5.0	2.0	6.0	-	-	-	2.0	-	-	-	-	3/1	
2	83.0	2.0	5.0	2.0	6.0	-	-	-	-	2.0	-	-	-	3/1	
3	83.0	2.0	5.0	2.0	6.0	-	-	-	-	-	2.0	-	-	3/1	
4	83.0	2.0	5.0	2.0	6.0	-	-	-	-	-	-	2.0	-	3/1	
5**	83.0	2.0	5.0	2.0	6.0	-	-	-	-	-	-	-	2.0	3/1	
6*	83.0	2.0	5.0	2.0	8.0	-	-	-	-	-	-	-	-	10/0	
7*	83.0	2.0	5.0	2.0	-	8.0	-	-	-	-	-	-	-	10/0	
8*	83.0	2.0	5.0	2.0	6.0	2.0	-	-	-	-	-	-	-	10/0	
9*	83.0	2.0	5.0	2.0	6.0	-	2.0	-	-	-	-	-	-	10/0	
10*	83.0	2.0	5.0	2.0	6.0	-	-	2.0	-	-	-	-	-	10/0	
11*	83.0	2.0	5.0	2.0	-	-	-	-	8.0	-	-	-	-	0/10	

*は本発明(請求項1)範囲外

**は本発明(請求項3)範囲外

[0088] この表 1 から明らかなように、試料番号 1 ～ 5 は、第 1 の溶剤 A と第 2 の溶剤 B とを、混合比率 A / B が 3 / 1 となるように配合している。また、試料番号 6 ～ 10 は、溶剤として第 1 の溶剤 A のみを使用した比較例試料であり、試料番号 11 は、溶剤として第 2 の溶剤 B のみを使用した比較例試料である。

[0089] [試料の評価]

太陽電池セルを作製し、導電性ペーストの印刷性及び太陽電池の電池特性を評価した。

[0090] すなわち、縦 50 mm、横 50 mm、厚み 0.2 mm の単結晶の Si 系半導体基板の表面全域に膜厚 0.1 μ m の反射防止膜をプラズマ化学気相成長法 (PECVD) で形成した。尚、この Si 系半導体基板は、p 型 Si 系半導体層の一部に P を拡散させ、これにより p 型 Si 系半導体層の上面に n 型 Si 系半導体層が形成されている。

[0091] 次いで、前記 Si 系半導体基板の裏面に Al を含有した Al ペースト及び Ag を含有した Ag ペーストを適宜塗付し、乾燥させ、裏面電極用導電膜を作製した。

[0092] 次に、上記導電性ペーストを使用してスキージ速度 200 mm / s の速度でスクリーン印刷を行い、フィンガー電極の電極幅が 80 μ m となるように所定パターンの受光面電極用導電膜を作製した。

[0093] 次いで、連続印刷性及び導電性ペーストの吐出性を確認した。

[0094] ここで、連続印刷性は、スクリーン印刷時に連続 10 枚以下で導電膜が断線した場合を不合格 (×) とし、連続 10 枚を超えても導電膜が断線しなかった場合を合格 (○) として評価した。尚、導電膜の断線有無は目視で判断した。

[0095] また、吐出性は、導電膜の膜厚が 30 μ m となるようにスクリーン版を調整してスクリーン印刷を行い、導電膜の膜厚が設計値の 70 % 以下、すなわち 21 μ m 以下の場合を不合格 (×) とし、導電膜の膜厚が 21 μ m を超えている場合を合格 (○) として評価した。

[0096] 次いで、各試料を温度 150℃に設定したオーブン中に入れ、導電膜を乾燥させた。

[0097] その後、ベルト式近赤外炉（デスパッチ社製、CDF7210）を使用し、試料が入口～出口間を約 1 分で通過するように搬送速度を調整し、大気雰囲気下、ピーク温度 790℃で焼成し、導電性ペーストが焼結されて電極が形成された試料番号 1～11 の太陽電池セルを作製した。

[0098] 試料番号 1～11 の各試料について、ソーラーシミュレータ（英弘精機社製、SS-50XIL）を使用し、温度 25℃、AM（エアマス）－1.5 の条件下、電流－電圧特性曲線を測定し、この電流－電圧特性曲線から数式（2）で表わされる曲線因子 FF を求めた。

[0099]
$$FF = P_{\max} / (V_{oc} \times I_{sc}) \quad \cdots (2)$$

ここで、 $P_{\max}$ は試料の最大出力、 V_{oc} は開放電圧、 I_{sc} は短絡電流である。

[0100] また、最大出力 $P_{\max}$ 、受光面電極の面積 A 、放射照度 E から、数式（3）に基づき変換効率 η を求めた。

[0101]
$$\eta = P_{\max} / (A \times E) \quad \cdots (3)$$

表 2 は試料番号 1～11 の印刷性（連続印刷性、吐出性）及び電池特性（曲線因子 FF、変換効率 η ）を示している。

[0102]

[表2]

試料 No.	印刷性		電池特性	
	連続印刷性	吐出性	曲線因子 FF (-)	変換効率 η (%)
1	○	○	0.769	16.49
2	○	○	0.765	16.27
3	○	○	0.766	16.49
4	○	○	0.766	16.41
5**	○	○	0.749	16.08
6*	×	×	0.745	15.78
7*	×	○	0.701	14.53
8*	×	○	0.657	14.00
9*	×	○	0.721	15.50
10*	×	×	0.715	15.20
11*	-	-	-	-

* は本発明(請求項1)範囲外

** は本発明(請求項3)範囲外

[0103] 試料番号6は、溶剤としてカルボン酸エステル基と水酸基を含むテキサノールのみを使用しているため、連続印刷時に断線が生じ、また導電膜の膜厚も薄く、吐出性が低下した。このため曲線因子FFも0.745と低く、変換効率 η も15.78%と低くなることが分かった。

[0104] 試料番号7は、カルボン酸エステル基を含有したアジピン酸ジメチルのみを使用しているため、吐出性は良好であるものの、連続印刷時に断線が生じ、このため曲線因子FFは0.701と低く、変換効率も14.53%と低くなった。

[0105] 試料番号8及び9は、2種の溶剤を混合しているが、カルボン酸エステル基及び水酸基を含有した第1の溶剤Aのみを使用しているため、試料番号7と同様、吐出性は良好であるものの、連続印刷時に断線が生じ、曲線因子FFもそれぞれ0.657、0.721と低く、変換効率 η もそれぞれ14.00%、15.50%と低くなった。

[0106] 試料番号10は、カルボン酸エステル基及び水酸基を含有した第1の溶剤Aのみを使用しているため、吐出性が低下し、このため連続印刷時に断線が

生じ、導電膜の膜厚も薄かった。また、曲線因子 FF も 0.715 と低く、変換効率 η も 15.20% と低かった。

[0107] 試料番号 11 は、第 2 の溶剤 B としてのプロピレンカーボネートのみを使用しているため、バインダ樹脂が溶剤に溶解せず、ペースト化することができなかった。

[0108] これに対し試料番号 1～5 は、第 1 の溶剤 A と第 2 の溶剤 B とを混合しているため、連続印刷性及び吐出性が良好であり、このため曲線因子 FF は $0.749 \sim 0.769$ と向上し、変換効率 η も $16.08 \sim 16.49\%$ に向上することが分かった。

[0109] 特に、分子構造内の炭素成分に対する酸素成分のモル比が 0.3 以上の試料番号 1～4 は、前記モル比が 0.3 未満の試料番号 5 に比べ、曲線因子 FF 及び変換効率 η が共に向上し、電池特性が向上することが分かった。

実施例 2

[0110] 第 1 の溶剤 A としてテキサノールを使用し、第 2 の溶剤 B としてプロピレンカーボネートを使用し、〔実施例 1〕と同様の方法・手順で混合比率 A/B が異なる試料番号 21～24 の導電性ペーストを作製し、さらに該導電性ペーストを使用し、試料番号 21～24 の太陽電池セルを作製した。

[0111] 次いで、試料番号 21～24 の各試料について、実施例 1 と同様の方法、手順で印刷性（連続印刷性、吐出性）、及び電池特性（曲線因子 FF 、変換効率 η ）を評価した。

[0112] 表 3 は、試料番号 21～24 の各試料の印刷性（連続印刷性、吐出性）、及び電池特性（曲線因子 FF 、変換効率 η ）を示している。

[0113]

[表3]

試料 No.	ペースト組成(重量%)						溶剤の 混合比率 A/B (-)	印刷性		電池特性	
	Ag	ガラスフリット	ZnO	エチルセルロース樹脂	テキサノール (第1の溶剤A) $\delta h=9.8$	プロピレンカーボネート (第2の溶剤B) $\delta h=4.2$		連続 印刷性	吐出性	曲線因子 FF (-)	変換効率 η (%)
21	83.0	2.0	5.0	2.0	7.0	1.0	7/1	○	○	0.768	16.35
22	83.0	2.0	5.0	2.0	6.0	2.0	3/1	○	○	0.769	16.49
23	83.0	2.0	5.0	2.0	4.0	4.0	5/5	○	○	0.760	16.40
24	83.0	2.0	5.0	2.0	2.0	6.0	1/3	○	○	0.745	16.28

[0114] 試料番号21～24から明らかなように、テキサノールとプロピレンカーボネートとの混合比率A/Bを7/1～1/3の範囲で変化させても実施例

1と同様に印刷性及び吐出性が良好で、曲線因子FFや変換効率 η も良好な太陽電池が得られることが確認された。

実施例 3

[0115] 導電性粉末として平均粒径が $1.6\mu\text{m}$ の球形Ag粉末を用意した。そして、このAg粉末とステアリン酸とを混合し、洗浄して乾燥させ、これによりAg粉末に疎水性処理を施した。

[0116] 次に、溶剤種及び溶剤の混合比率を試料番号1～3、5及び8と同一にし、実施例1と同様の方法・手順で試料番号31～35の各試料を作製した。

[0117] 次に、試料番号31～35の各試料について、実施例1と同様の方法、手順で印刷性（連続印刷性、吐出性）、及び電池特性（曲線因子FF、変換効率 η ）を評価した。

[0118] 表4は、試料番号31～35の各試料の印刷性（連続印刷性、吐出性）、及び電池特性（曲線因子FF、変換効率 η ）を示している。

[0119] 尚、この表4には、比較のために試料番号1～3、5、及び8の印刷性及び電池特性を再掲している。

[0120] [表4]

試料 No.	Ag	印刷性		電池特性		備考
		連続印刷性	吐出性	曲線因子 FF (-)	変換効率 η (%)	
1	親水性	○	○	0.769	16.49	
2		○	○	0.765	16.27	
3		○	○	0.766	16.49	
5		○	○	0.749	16.08	
8*		×	○	0.657	14.00	
31	疎水性	○	○	0.755	16.31	溶剤は試料No.1と同一
32		○	○	0.753	16.40	溶剤は試料No.2と同一
33		○	○	0.750	16.25	溶剤は試料No.3と同一
34		○	○	0.737	15.95	溶剤は試料No.5と同一
35*		×	○	0.732	15.91	溶剤は試料No.8と同一

* は本発明(請求項1)範囲外

[0121] 試料番号 3 1 ～ 3 4 と試料番号 3 5 との比較から明らかなように、A g 粉末が疎水性の場合、電池特性は若干の改善に留まっている。

[0122] これに対し試料番号 1 ～ 3 及び 5 と試料番号 8 との比較から明らかなように、A g 粉末が親水性の場合、電池特性の改善が顕著であり、本発明は A g 粉末が親水性の場合により効果的であることが分かった。

産業上の利用可能性

[0123] 印刷性及び吐出性が良好で、電池特性も良好な非鉛系導電性ペーストを実現し、これにより変換効率の高い太陽電池を安定して効率良く得ることができる。

符号の説明

- [0124]
- 1 半導体基板
 - 2 反射防止膜
 - 3 受光面電極（電極）

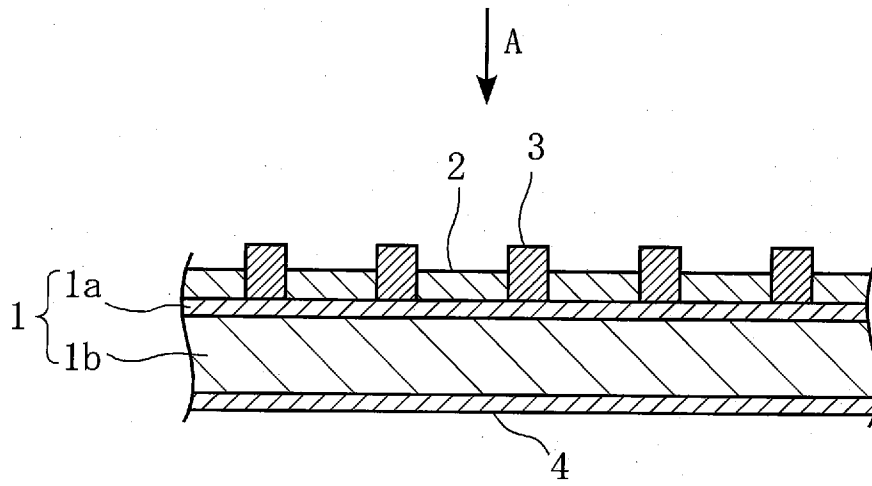
請求の範囲

- [請求項1] 太陽電池の電極を印刷形成するための導電性ペーストであって、導電性粉末と、ガラスフリットと、バインダ樹脂と、カルボン酸エステル基及び水酸基のうちの少なくとも一方を含む第1の溶剤と、前記カルボン酸エステル及び前記水酸基を含まず、ハンセン溶解度パラメーターの水素結合項が $7 \text{ (J / cm}^3)^{1/2}$ 以下である第2の溶剤とを含有していることを特徴とする導電性ペースト。
- [請求項2] 前記第2の溶剤は、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレンカーボネート、及びn-テトラデカンの中から選択された少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項1記載の導電性ペースト。
- [請求項3] 前記第2の溶剤は、少なくとも酸素成分と炭素成分とを分子構造内に有し、
前記炭素成分に対する前記酸素成分のモル比率が0.3以上であることを特徴とする請求項1記載の導電性ペースト。
- [請求項4] 前記第2の溶剤は、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、及びプロピレンカーボネートの中から選択された少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項1又は請求項3記載の導電性ペースト。
- [請求項5] 前記導電性粉末は、親水性となるように表面処理されていることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の導電性ペースト。
- [請求項6] 前記導電性粉末は、A g粉末であることを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれかに記載の導電性ペースト。
- [請求項7] 前記ガラスフリットは、鉛を含有していないことを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれかに記載の導電性ペースト。

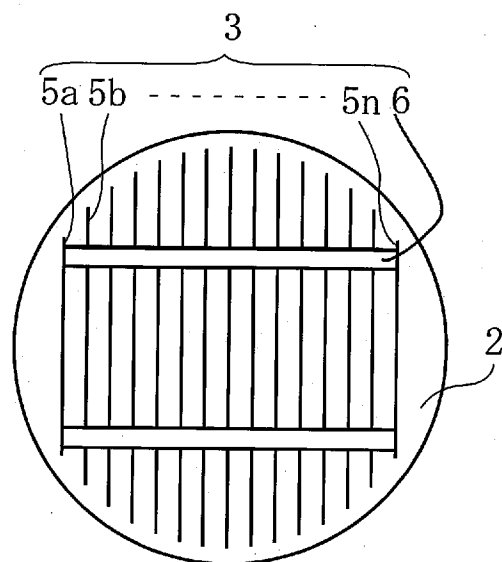
[請求項8] 半導体基板の一方の主面に反射防止膜及び該反射防止膜を貫通する電極が形成され、

前記電極が、請求項 1 乃至請求項 7 のいずれかに記載の導電性ペー
ストが焼結されてなることを特徴とする太陽電池。

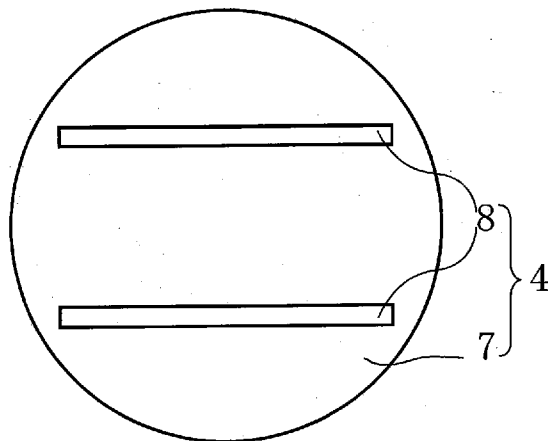
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052708

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

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	JP 2010-199034 A (DIC Corp.), 09 September 2010 (09.09.2010), claims 1 to 5, 8 to 9; paragraphs [0055] to [0065] (Family: none)	1-8
A	JP 2004-273446 A (Toray Industries, Inc.), 30 September 2004 (30.09.2004), claims 1 to 2, 5 to 6; paragraphs [0049] to [0068] (Family: none)	1-8
P, A	JP 2011-171439 A (Mitsubishi Materials Corp.), 01 September 2011 (01.09.2011), claims 1, 3; paragraphs [0039] to [0062] (Family: none)	1-8

☒ 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
23 April, 2012 (23.04.12)

Date of mailing of the international search report
15 May, 2012 (15.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052708

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 2010-97808 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 30 April 2010 (30.04.2010), claim 1 (Family: none)	1-8
P,A	JP 2011-140598 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 21 July 2011 (21.07.2011), claim 7 (Family: none)	1-8
P,A	JP 2011-142052 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 21 July 2011 (21.07.2011), claim 6 (Family: none)	1-8
P,A	JP 2011-256382 A (Xerox Corp.), 22 December 2011 (22.12.2011), claims 1 to 2 (Family: none)	1-8

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

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012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	JP 2010-199034 A（D I C株式会社）2010.09.09, 請求項 1-5, 8-9, 段落 0055-0065 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2004-273446 A（東レ株式会社）2004.09.30, 請求項 1-2, 5-6, 段落 0049-0068 (ファミリーなし)	1-8

☒ 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

23.04.2012

国際調査報告の発送日

15.05.2012

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）

前田 寛之

4 X

5079

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 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
P, A	JP 2011-171439 A (三菱マテリアル株式会社) 2011. 09. 01, 請求項 1, 3, 段落 0039-0062 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2010-97808 A (日立化成工業株式会社) 2010. 04. 30, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-8
P, A	JP 2011-140598 A (日立化成工業株式会社) 2011. 07. 21, 請求項 7 (ファミリーなし)	1-8
P, A	JP 2011-142052 A (日立化成工業株式会社) 2011. 07. 21, 請求項 6 (ファミリーなし)	1-8
P, A	JP 2011-256382 A (ゼロックス コーポレーション) 2011. 12. 22, 請求項 1-2 (ファミリーなし)	1-8