

明 細 書

発明の名称：銀粉およびその製造方法、並びに導電性ペースト

技術分野

[0001] 本発明は、銀粉およびその製造方法、並びに導電性ペーストに関する。

背景技術

[0002] 近年、銀粉を用いた導電性ペーストには、電子部品の小型化による導体パターンの高密度化や配線太さを細くするファインライン化が求められている。また、太陽電池の集光面積を増やして発電効率を向上させるためにも、フィンガー電極の細線化が要求されている。

[0003] 導電性ペーストとしては、例えば金属テルルやテルル酸化物などの低融点金属を添加物として含有したものが提案されている（例えば特許文献1を参照）。低融点金属の含有により、例えば太陽電池の電極を形成したときに接触抵抗を改善することができる。低融点金属とは、融点が500℃以下の金属をいい、例えば、亜鉛（融点419.6℃）、鉛（融点327.5℃）、スズ（融点231.97℃）、ビスマス（融点271.3℃）、テルル（融点449.5℃）、セレン（融点217℃）が挙げられている。さらに、低融点金属に代えて、導電性ペーストの焼成温度以下の融点を有する物質（二酸化テルルのような低融点金属系化合物）または導電性ペーストの焼成温度以下の温度において化学反応（物理変化）を起こす物質を用いることができるとされている。

[0004] また例えば、導電性ペーストとしては、テルル化銀などのテルル合金化合物を添加物として含有させたものも提案されている（例えば、特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2010/016186号

特許文献2：特開2018-190967号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] ところで、導体パターンの高密度化や配線太さを細くするファインライン化においては、接地面積を狭くしながら導体抵抗を抑えるために、接地幅に対する電極高さ（アスペクト比）を大きくすることが求められている。
- [0007] また、導電パターンの信頼性を高めるには、下地との間で高い接着強度を得られることが必要とされる。例えば太陽電池の場合であれば、フィンガー電極やバスバー電極の電極剥がれが問題となり、これらの電極には下地であるS i 面またはS i N面との間で高い接着強度を得られることが求められる。
- [0008] しかし、特許文献1や2の導電性ペーストでは、導電パターンと下地との接着強度を高くできないため、導電パターンのアスペクト比を大きくしたときに、電極剥がれが生じやすいことがある。
- [0009] 本発明は、導電パターンを形成したときに高い接着強度を得られるような銀粉およびその製造方法、並びにそれを含む導電性ペースト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

- [0010] 本発明者は、導電性ペーストに銀粒子とともに低融点の金属酸化物粉を含ませたときに、導電パターンの接着強度を高くできないことについて検討を行い、接着強度の低下は銀と金属酸化物粉との比重の差に起因するものと考えた。低融点の金属酸化物の比重は、銀の比重（約 10.5 g/cm^3 ）に対して小さい。導電性ペーストでは銀粉や金属酸化物粉が自由に動くことができるので、導電性ペーストを塗布する前または塗布後において、比重の大きなもの同士、比重の小さなもの同士がそれぞれ集まり、銀粒子や金属酸化物粉が偏在するおそれがある。
- [0011] 金属酸化物には、導電性ペーストに混合させるガラスフリットの軟化点温度を低下させる効果を持つものがある。ガラスフリットの軟化点温度が下がることで塗布膜の焼成時にガラスが早く流動し、銀が焼結するよりも早く膜

と基板との界面に移動して強固な結合を形成し、密着強度を担保する。ここで金属酸化物の偏在が生じた場合、ガラスの軟化点温度にムラが生じ、結果として軟化点降下作用が効果的に働かないと予想される。さらに、焼成後の導電パターンの膜内部が不均一になるため異なる相同士の接触点が起点となり、膜の破壊が生じる可能性が高まる。金属酸化物が膜内部に分散して存在していれば不均一による膜破壊の起点が減少し、導電パターンの強度向上に繋がると考えた。

[0012] そこで、本発明者は、銀粒子と低融点の金属酸化物粉の偏在を抑制する方法について検討を行い、比重の大きな銀粒子の表面に低融点の金属酸化物を被着物として予め被着させる方法に着目した。このよう銀粒子に低融点の金属酸化物を被着させることにより、銀粉を導電性ペーストに配合しても、比重差による低融点の金属酸化物の偏在を抑制することができ、導電パターンの接着強度を高くできることが見出された。その結果、導電パターンを高いアスペクト比で形成した場合でも電極剥がれを低減できる。

[0013] 以上の知見を基に創出されたのが以下の各態様である。

[0014] 本発明の第1の態様は、

銀粒子と、当該銀粒子の表面に被着する、銀よりも融点が高い金属酸化物を含む被着物と、を有する、銀粉である。

[0015] 本発明の第2の態様は、第1の態様において、

前記金属酸化物がT e酸化物、B i酸化物、P b酸化物、T l酸化物およびV酸化物の少なくとも1つである。

[0016] 本発明の第3の態様は、第1または第2の態様において、

前記金属酸化物を構成する金属成分の含有量は、銀に対して0.01質量%～10質量%である。

[0017] 本発明の第4の態様は、第1～第3の態様において、

前記被着物は、前記金属酸化物を第1被着物としたとき、前記金属酸化物を構成する金属成分からなる金属または当該金属成分と銀との合金を含む第2被着物を有する。

- [0018] 本発明の第5の態様は、第4の態様において、
前記金属成分がT e、B i、P b、T l、Vの少なくとも1つである。
- [0019] 本発明の第6の態様は、第1～第5の態様において、
前記被着物における前記金属酸化物を構成する、銀を除く金属成分の総量は、銀に対して0.1質量%～10質量%である。
- [0020] 本発明の第7の態様は、
銀錯体溶液に、還元剤と、銀よりも融点が高い金属酸化物を構成する金属成分を含む水溶液とを添加する工程を有し、
銀粒子を還元析出させつつ、当該銀粒子の表面に前記金属成分の金属酸化物を析出させて被着させる、第1の態様の銀粉の製造方法である。
- [0021] 本発明の第8の態様は、
第1～第6の態様の銀粉と、金属を含有する被着物を表面に有さない銀粉と、有機バインダと、ガラスフリットと、溶剤と、を含む導電性ペーストである。
- [0022] 本発明の第9の態様は、第8の態様において、
第1～第6の態様の銀粉に含まれる、前記金属酸化物を構成する前記金属成分の含有量が、前記導電性ペーストに含まれる銀に対して0.001質量%～0.03質量%である。

発明の効果

- [0023] 導電パターンを形成したときに高い接着強度を得ることができる。

図面の簡単な説明

- [0024] [図1]図1は、実施例1の銀粉の表面についての元素マッピングを示す図である。
- [図2]図2は、実施例1の銀粉の断面についての元素マッピングを示す図である。
- [図3]図3は、実施例4の銀粉の表面についての元素マッピングを示す図である。
- [図4]図4は、実施例4の銀粉の断面についての元素マッピングを示す図である。

る。

[図5]図5は、実施例1、比較例2および比較例3の各導体パターンの断面の元素マッピングを示す図である。

発明を実施するための形態

[0025] <本発明の一実施形態>

以下、本発明の一実施形態について説明する。なお、本明細書において、「銀粒子」とは、個々の銀粒子に着目した場合の表現であり、「銀粉」とは、多数の銀粒子を集合体として扱う場合の表現である。また、「～」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。

[0026] (銀粉)

銀粉は、電子部品（例えば太陽電池など）における電極や回路といった導電パターンを形成するための導電性ペーストに配合されるものである。本実施形態の銀粉は、銀粒子と、銀粒子の表面に被着する、銀よりも融点の低い金属酸化物を含む被着物と、を備えて構成されており、金属酸化物被着銀粉である。

[0027] 被着物は、銀よりも融点の低い金属酸化物を含む。被着物は、導電性ペーストの焼結過程において、ガラスフリットの軟化点温度を低下させる。ガラスの軟化点温度を低下させることで、ガラスを銀の焼結よりも早く流動させ、ガラスを塗布膜と基板との界面までムラなく流動させることを促進することができる。これにより、焼成後の導体パターンでのマイクロクラックを低減して強度を高め、下地との接着強度も高めることができる。

[0028] 被着物は、銀粒子の表面の一部または全部を被覆するように銀粒子に被着して設けられる。好ましくは、被着物は、銀粒子の表面の一部を被覆するように、銀粒子の表面に点在して分布するとよい。ここで、被着とは、単なる付着よりも強く銀粒子の表面に付いている状態を示す。銀粉と低融点金属酸化物の粉とを単に混ぜたような場合では、仮に銀粒子の表面に金属酸化物粉が付着していたとしても、その金属酸化物粉と銀粒子とは容易に離されるも

のである。本実施形態では、後述するように、銀粒子の還元析出の際に、低融点の金属酸化物を銀粒子の表面に被着させるように析出させている。そのため、銀粒子への被着物の被着の強さを、例えば金属酸化物被着銀粉の解砕を行っても銀粒子の表面から被着物が離れないような強さとすることができ、これにより、金属酸化物被着銀粉を導電性ペーストに混練したときでも、被着物を銀粒子とともに存在させることができる。つまり、銀粒子および低融点の金属酸化物の偏在を抑制することができる。

[0029] 被着物は、金属酸化物を含む。金属酸化物は、銀よりも融点の低いものであれば特に限定されないが、例えばテルル（Te）酸化物、ビスマス（Bi）酸化物、鉛（Pb）酸化物、タリウム（Tl）酸化物、バナジウム（V）酸化物であることが好ましい。Te酸化物、Bi酸化物、Pb酸化物、Tl酸化物、V酸化物は、それぞれ、 TeO_2 （融点 733°C ）、 Bi_2O_3 （融点 817°C ）、 PbO_2 （融点 223°C ）、 Pb_3O_4 （融点 686°C ）、 PbO （融点 290°C ）、 Tl_2O_3 （融点 717°C ）、 V_2O_5 （融点 690°C ）が例示され、いずれも銀の融点（ 962°C ）よりも低い。この中でも、特に、テルル（Te）酸化物またはビスマス（Bi）酸化物であることがより好ましい。これらの酸化物によれば、導電性ペーストに添加するガラスフリットの軟化点温度を低くすることができる。これにより例えば、導電性ペーストの焼成時に、銀粒子間の隙間を熔融ガラスで埋めやすくなり、銀粒子間の密着と融結を促すことができる。この結果、導体パターンの強度を向上させることができる。しかも、ファイヤースルーにより導体パターンの接触抵抗を低くすることができる。

[0030] 本実施形態の被着物は、上述の金属酸化物を第1被着物としたときに、第1被着物とは別の異なる第2の被着物を含んでもよい。第2被着物は、第1の被着物における金属酸化物を構成する金属成分からなる金属またはこの金属成分と銀との合金を含む。第1被着物における金属酸化物がTe酸化物、Bi酸化物、Pb酸化物、Tl酸化物、V酸化物を含む場合であれば、第2被着物には、Te、Bi、Pb、Tl、Vの金属単体、もしくは、それらと

銀との合金が含まれていてもよい。例えば、第1被着物にTe酸化物が含まれるのであれば、第2被着物にはTe金属単体もしくはAg-Te合金が含まれていてもよい。さらに、被着物は金属酸化物とともに銀を含んでもよく、金属酸化物と銀のアモルファス状態であっても良い。

[0031] 銀粒子の表面において、第1被着物と第2被着物との比は、1:9~10:0（第1被着物の割合が10~100%）であることが好ましく、1:9~9:1（第1被着物の割合が10~90%）であることがより好ましい。ここで、第1被着物と第2被着物との比とは、各被着物を構成する金属成分原子の数の比を示す。第2被着物があると、第1被着物と銀粒子表面との間の密着性をより強くすることができる。第1被着物における金属酸化物を構成する金属成分と、第2被着物における金属成分（合金での銀を除く）との原子の数の比は、ESCAによる銀粒子表面の状態分析結果により測定するものとする。ESCAでは、銀粒子が密集して存在しているサンプルに対し分析エリアを例えば800 $\mu\text{m}\phi$ として測定を行い、複数の銀粒子（例えば100個以上）の表面に対し測定すれば良い。

[0032] なお、テルルは半金属元素であるが、本明細書中では便宜的に他の金属元素と区別せずに金属、金属成分または金属酸化物における金属に含めて呼ぶこととする。

[0033] 金属酸化物被着銀粉において、被着物における金属酸化物を構成する、銀を除く金属成分の総量は、金属酸化物被着銀粉に含まれる銀に対して0.1質量%~10質量%であることが好ましい。より好ましくは、0.1質量%~3質量%とするとよい。ここで、金属酸化物を構成する、銀を除く金属成分とは、例えば被着物が金属成分からなる、もしくは被着物が金属酸化物と銀とのアモルファス状態である場合であれば、金属酸化物を構成する金属成分の含有量を示す。また例えば、被着物が、第1被着物および第2被着物を含む場合であれば、第1被着物における金属酸化物を構成する金属成分と、第2被着物における金属成分（合金での銀を除く）と、を合計した含有量を示す。そして、被着物が第1被着物および第2被着物を含む場合、前記合計

した金属成分の総量のうち、第1被着物における金属酸化物を構成する金属成分の割合としては、10～100%であることが好ましく、金属酸化物を構成する金属成分の量は、金属酸化物被着銀粉に含まれる銀に対して0.01質量%～10質量%であることが好ましく、0.01質量%～9質量%であることがより好ましく、0.1質量%～3質量%とすることがさらに好ましい。金属酸化物を構成する金属成分の含有量を銀に対して0.01質量%以上とすることにより、低融点の金属酸化物による効果をより確実に得ることができる。一方、低融点の金属酸化物の含有量が過度に多くなると、導電パターンの抵抗が大きくなり導電性が損なわれることがある。この点、含有量を銀に対して10質量%以下とすることにより、低融点の金属酸化物による効果を得ながらも、導電パターンの導電性を高く維持することができる。

[0034] なお、金属酸化物被着銀粉に含まれる銀や、第1被着物における金属酸化物を構成する金属成分と第2被着物における銀を除く金属成分の総量の各含有量は、以下のように測定するとよい。まず、銀の含有量は、金属酸化物被着銀粉を硝酸で完全に溶解させた後、塩酸を加えて塩化銀を沈殿させてろ過し、塩化銀の質量を測定する重量法（質量法）で測定するとよい。第1被着物における金属酸化物を構成する金属成分と第2被着物における金属成分の総量は、金属酸化物被着銀粉を硝酸で加熱溶解させた後、必要に応じて王水などを用いて完全に溶解させ、結合誘導プラズマ（ICP）発光分析などで測定するとよい。なお、本実施形態においては、Te酸化物はTeと共に硝酸で溶解するため上記のように硝酸を用いて第1被着物と第2被着物とを区別なく測定したが、金属酸化物が硝酸では全く溶けずに沈殿物として回収できる場合には、固液分離によって回収した金属酸化物の量から第1被着物における金属酸化物を構成する金属成分の量を測定し、ろ液から第2被着物における銀を除く金属成分の量を測定しても良い。

[0035] 金属酸化物被着銀粉の粒径は、特に限定されないが、体積基準の累積50%粒径（D50）が0.5 μ m～4 μ mであることが好ましい。粒度分布は、銀粉0.1gをイソプロピルアルコール（IPA）中に分散させ、日本精

機製作所製のバイオミキサー（型式：BM-4）で2分間攪拌を行った後、レーザー回折式粒度分布測定装置（日機装株式会社製のマイクロトラックMT3300EXII）を用いて測定するとよい。なお、金属酸化物被着銀粉における個々の粒子の形状は、特に限定されないが、例えば球形、楕円体形、フレーク状、又は不定形状であるとよい。金属酸化物被着銀粉のBET1点法による比表面積は、特に限定されないが、例えば $0.45 \sim 1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。

[0036] （銀粉の製造方法）

続いて、上述した金属酸化物被着銀粉の製造方法について説明する。

[0037] まず、銀粒子を形成するための銀錯体溶液を準備する。銀錯体溶液は、例えば銀イオンを含む水溶液に錯化剤を添加して銀錯体を生成することで調製するとよい。銀錯体水溶液としては、例えば銀-アンミン錯体水溶液などがある。

[0038] 銀イオンの供給源としては、公知のものを使用することができる。例えば硝酸銀、硫酸銀、炭酸銀、塩化銀、酸化銀等の無機銀塩を用いることができる。水溶液中の銀イオン濃度は、後述する還元剤の添加前の段階で $0.1 \text{ 質量}\% \sim 10 \text{ 質量}\%$ であることが好ましい。

[0039] 銀イオンの錯化剤としては、例えばアンモニア水、アンモニウム塩等のアンモニウムイオン、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）の塩等のキレート化合物を用いることができる。この中でも、銀イオンと錯体を形成し易く、洗浄が容易で不純物が残存し難いことから、アンモニウムイオンが好ましい。錯化剤としてアンモニウムイオンを用いると、水溶液中で銀-アンミン錯体が形成される。このとき、アンミン錯体の配位数は2であるため、銀イオン1モル当たりアンモニウムイオンを2モル以上添加するとよい。

[0040] また、銀錯体を還元させて銀粒子を析出させるための還元剤を準備する。還元剤としては、従来公知のものを使用することができる。例えば、ホルマリン、アスコルビン酸、ヒドラジン、アルカノールアミン、ヒドロキノン、シュウ酸、ギ酸、アルデヒド、アルコール、糖類等の有機物や金属の低級酸

化物、水素化ホウ素ナトリウム等を用いることができる。この中でも、反応性が安定で、かつ銀を速やかに還元できることから、アスコルビン酸、ブドウ糖、ホルムアルデヒド、ヒドラジンおよび炭酸ヒドラジンが好ましく、ホルムアルデヒド、ヒドラジンおよび炭酸ヒドラジンがより好ましい。還元剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0041] また本実施形態では、銀粒子の表面に、銀よりも融点が高い金属酸化物を含む被着物を形成するために、銀よりも融点が高い金属酸化物を構成する金属成分（つまり、酸化したときに銀よりも融点が高い金属酸化物を形成するような金属成分）を含む水溶液を準備する。具体的には、当該金属成分を含む水溶液は、例えばT e、B i、P b、T l、Vから選択される金属の酸化物または硝酸塩などの無機塩を水に溶解させることで調製するとよい。この水溶液は、当該金属成分を含む無機塩の溶解により、酸性または塩基性となる。この水溶液は、銀錯体水溶液のp Hを大きく変動させない観点からは、p Hが9以上であって塩基性であることが好ましい。当該金属成分を含む無機塩を溶解させたときの水溶液が酸性となる場合は、還元前に予めN a O Hなどのアルカリ溶液を添加することでp Hを9以上に調整するとよい。

[0042] 続いて、銀錯体溶液に還元剤と当該金属成分を含む水溶液とを添加する。還元剤の添加により、銀錯体から銀粒子を還元析出させる。また、当該金属成分を含む水溶液の添加により、析出する銀粒子の表面に当該金属を析出させ、当該金属の酸化物を含む被着物を形成することができる。これにより、金属酸化物被着銀粉を含むスラリーを得る。

[0043] 還元剤の添加量は、特に限定されないが、銀の収率を高める観点から、銀に対して1当量以上とすることが好ましい。

[0044] 還元剤の添加方法としては、還元析出した金属酸化物被着銀粉の凝集を抑制する観点から、銀イオン量に対して還元剤1当量／m i n以上の速さで添加するのが好ましい。また、還元剤を添加してから還元析出を終えるまでの間、反応液を攪拌することが好ましい。また、還元中の反応液の温度は5℃～80℃とすることが好ましく、5℃～40℃とすることがより好ましい。

- [0045] 当該金属成分を含む水溶液の添加方法は、還元剤を添加してから銀粒子の析出が完了するまで行うとよい。特に、銀錯体水溶液に添加した還元剤の還元力が持続している間に当該水溶液を添加するとよい。例えば、還元剤を添加した後に数秒以内に当該水溶液を添加するとよい。また例えば、銀錯体水溶液に予め当該水溶液を添加し始めた後に、還元剤を添加するとよい。一方、還元剤を添加してから、当該水溶液の添加が過度に遅くなると、銀粒子の粒成長が優先されるため、当該金属成分の銀粒子表面への析出が阻害され、被着物を形成できなくなるおそれがある。
- [0046] また、銀錯体溶液に還元剤と金属成分を含む水溶液とを添加し、金属酸化物被着銀粉を析出させ始めた後、さらに還元剤を添加してもよい。還元剤をさらに添加することにより、被着を促進できる。
- [0047] 得られたスラリーには、必要に応じて、表面処理剤を添加してもよい。表面処理剤によれば、金属酸化物被着銀粉の分散性を維持することができる。表面処理剤としては、例えば脂肪酸もしくはその塩など、従来公知のものを使用することができる。
- [0048] 続いて、得られたスラリーをろ過し、金属酸化物被着銀粉を回収する。その後、回収した金属酸化物被着銀粉を水洗する。水洗は、通水後の液の電気導度が 0.2 mS/m 以下となるまで水洗することが好ましい。
- [0049] 続いて、水洗した金属酸化物被着銀粉を例えば真空乾燥により乾燥させる。乾燥条件としては、例えば 73°C で10時間とするとよい。この乾燥により、乾燥粉を得る。なお、乾燥粉において、被着物に含まれる当該金属成分の一部または全部が酸化されていてもよい。
- [0050] 続いて、得られた乾燥粉を解砕することにより、本実施形態の金属酸化物被着銀粉を得る。なお、金属酸化物被着銀粉では、被着物が銀粒子の表面に被着しているため、金属酸化物被着銀粉を解砕した場合であっても、被着物の脱離を抑制することができる。
- [0051] (導電性ペースト)
- 続いて、導電性ペーストについて説明する。

- [0052] 本実施形態の導電性ペーストは、銀粒子表面に上述した被着物を有する銀粉（金属酸化物被着銀粉）と、金属を含有する被着物を表面に有さない銀粉と、有機バインダと、ガラスフリットと、溶剤と、を含んで構成される。
- [0053] 上記の金属を含有する被着物を表面に有さない銀粉とは、上述の金属酸化物被着銀粉のような第1被着物や第2被着物を表面に有さない銀粉であり、製造上の不可避免的な不純物を除き、表面に銀以外の金属成分を含まないものであることが好ましい。当該銀粉によれば、導電性ペーストに配合することで、導電性ペーストに占める金属酸化物被着銀粉の割合を低くする。これにより、導電性ペーストに含まれる当該金属成分の含有量を少なくすることができ、導電パターンの抵抗を小さくして導電性を高くすることができる。なお、当該金属を含有する被着物を表面に有さない銀粉は、その表面に脂肪酸などの銀粉に使用することが知られている従来公知の表面処理剤が被着していてもよい。
- [0054] 金属を含有する被着物を表面に有さない銀粉としては、特に限定されず、従来公知のものを使用することができる。また、その形状も特に限定されず、例えば球状、フレーク状、樹脂状、ワイヤなど種々の形状を適宜選択することができ、異なる形状のものを複数併用してもよい。
- [0055] 導電性ペーストにおいて、金属酸化物被着銀粉と、金属を含有する被着物を表面に有さない銀粉との添加比率は特に限定されないが、金属酸化物被着銀粉における被着物に由来する金属成分の含有量が、導電性ペースト中の銀の総量に対して、0.001質量%～0.03質量%となるような添加比率とすることが好ましい。
- [0056] 有機バインダとしては、公知の樹脂または樹脂を溶媒にとかしたものをを用いることができる。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等のセルロース誘導体、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、アルキド樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂、フェノール系樹脂、脂肪族系石油樹脂、酢酸ビニル系樹脂、酢酸ビニ

ルー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誘導体の有機バインダなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0057] ガラスフリットとしては、鉛 (P b)、テルル (T e)、リチウム (L i)、亜鉛 (Z n)、シリコン (S i)、アルミニウム (A l)、およびビスマス (B i) から選ばれる成分が主として含有されるガラスフリットであることが好ましく、他の成分としてナトリウム (N a)、カリウム (K)、ホウ素 (B)、タングステン (W)、モリブデン (M o)、マンガン (M n)、鉄 (F e)、バナジウム (V)、リン (P)、アンチモン (S b)、マグネシウム (M g)、カルシウム (C a)、ストロンチウム (S r)、バリウム (B a)、チタン (T i)、ジルコニウム (Z r)、ランタン (L a) などが含有されていてもよい。なお、I C P分析値として各々0.1質量%以上であれば「含有される」とする。

[0058] ガラスフリットは、導電性ペーストの使用目的に応じて適宜選択することができる。例えば太陽電池用途としては、P b-T e-B i系と呼ばれるガラスフリットを使用することが好ましい。このガラスフリットは、太陽電池の半導体層上に形成された反射防止層を適度に侵食すると共に、導電性ペーストの焼成物すなわち銀電極を半導体層に接着するものであることが好ましい。

[0059] 溶剤は、導電性ペーストの使用目的に応じて適宜選択することができる。例えば、ブチルカルビトールアセテート (B C A)、ブチルカルビトール (B C)、エチルカルビトールアセテート (E C A)、エチルカルビトール (E C)、ヘキサン、トルエン、エチルセロソルブ、シクロヘキサノン、ブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジアセトンアルコール、ターピネオール、メチルエチルケトン、ベンジルアルコール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、テトラデカン、テトラリン、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ジヒドロターピネオール、ジヒドロターピネオールアセテート、エチルカル

ビトール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレート（テキサノール）などから、1種以上の溶媒を選択して使用することができる。なお、溶剤の含有量は、導電性ペーストに対して1～40質量%であるのが好ましい。

[0060] また、導電性ペーストには、上記成分以外に、必要に応じて、その他の成分を適宜配合することができる。その他の成分としては、例えば、界面活性剤、分散剤、レオロジー調整剤、シランカップリング剤、イオン捕集材などを用いることができる。

[0061] <本実施形態に係る効果>

本実施形態によれば、以下の1つまたは複数の効果を奏する。

[0062] 比較形態として、例えば銀粉と銀よりも融点の低い金属酸化物粉とを導電性ペーストに添加した場合、基板に塗布したときに、比重の大きなもの同士、比重の小さなもの同士がそれぞれ集まって偏在し、金属酸化物粉が偏在することがある。このような偏在状態の塗膜を焼成すると、ガラスフリットの軟化点温度にムラが生じ、膜自体が不均一になるため、異なる相同士の接触点が起点となり、膜の破壊が生じる可能性が高まる。この結果、得られる導体パターンは、クラックの発生などにより強度が低くなるばかりか、基板との接着強度を十分に確保できなくなる。

[0063] この点、本実施形態の金属酸化物被着銀粉では、銀粒子の表面に、銀よりも融点の低い金属酸化物を被着させている。このような金属酸化物被着銀粉を含む導電性ペーストによれば、基板に塗布したときに、その塗膜中で銀と低融点の金属酸化物とがこれらの比重差に起因して偏在することを抑制することができる。その結果、導電パターンでのマイクロクラックを低減して強度を高めるとともに、導体パターンの基板との接着強度も高くすることができる。

[0064] 被着物に含まれる銀よりも融点の低い金属酸化物は、T e酸化物、B i酸化物、P b酸化物、T l酸化物およびV酸化物の少なくとも1つであることが好ましい。このような酸化物によれば、銀粒子の過剰な焼結をより確実に

抑制できるので、導電パターンの強度および接着強度をより高くすることができる。しかも、T e 酸化物およびB i 酸化物によれば、さらにガラスフリットの軟化点温度を低くできるので、導体パターンの強度をより高くすることができる。

- [0065] また、被着物に含まれる銀よりも融点の低い金属酸化物の含有量は、被着物が金属酸化物のみを含む場合では、金属酸化物被着銀粉に含まれる銀に対して0.01質量%～10質量%であることが好ましい。また、金属酸化物を含む第1被着物だけでなく、金属酸化物を構成する金属成分、または、これと銀との合金を含む第2被着物が形成される場合では、合計した金属成分の含有量が、金属酸化物被着銀粉に含まれる銀に対して0.1質量%～10質量%であることが好ましい。このような含有量とすることにより、金属酸化物による導電性の低下を抑制しながらも、金属酸化物による導体パターンの強度および接着強度の向上という効果を得ることができる。

実施例

- [0066] 次に、本発明について実施例に基づき、さらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

- [0067] <実施例1>（金属酸化物被着銀粉の作製）

まず、銀錯体溶液を調製した。具体的には、銀濃度1.4質量%の硝酸銀水溶液3670.1gをガラス製ビーカーに入れ、この硝酸銀水溶液に、濃度28質量%のアンモニア水161.8g（銀1モルに対してアンモニア2.67モル等量）を加えて、銀－アンミン錯体水溶液を得た。

- [0068] また、還元剤として、ホルマリンを純水で希釈した21.0質量%のホルムアルデヒド水溶液を準備した。さらに、酸化したときに銀よりも融点の低い金属酸化物を形成する金属成分を含む水溶液としてテルル水溶液を準備した。テルル水溶液は、二酸化テルル（和光純薬株式会社製 二酸化テルル粉 純度99.9%）3.4gを濃度20質量%の水酸化ナトリウム水溶液10gと純水27gに加えて溶解させることで調製した。

- [0069] 次に、調製した銀－アンミン錯体水溶液に濃度20質量%の水酸化ナトリ

ウム水溶液 7.5 g を加えて 3 分間攪拌した。その後、銀-アンミン錯体水溶液を攪拌しながら、還元剤としてホルムアルデヒド水溶液を 357.6 g (銀 1 モルに対して 12.4 モル等量) を添加し、銀粒子を還元析出させた。還元剤の添加開始から 5 秒後にテルル水溶液を添加した。これにより、銀粒子の表面にテルル酸化物を被着させるようにした。1 分後、銀粒子を含むスラリーに濃度 1.55 質量% のステアリン酸エタノール溶液 6.01 g を加えて還元反応を終了させ、攪拌を停止して銀粒子を沈降させた。

[0070] 次に、銀粒子が沈殿したスラリーをろ過し、ろ紙上の澱物に対して通水して通水後の洗浄水の電気電導度が 0.2 mS/m 以下になるまで水洗した後、澱物を 73°C で 10 時間真空乾燥させて乾燥粉を得た。得られた乾燥粉を解砕機 (協立理工株式会社製の SK-10 型) に投入し、30 秒間の解砕を 2 回繰り返して本実施例 1 のテルル被着銀粉を得た。

[0071] 得られた実施例 1 のテルル被着銀粉について以下の測定を行った。

[0072] (EPMA 分析)

実施例 1 のテルル被着銀粉の表面および断面を、電子線マイクロアナライザ EPMA (装置名 JXA-8200、日本電子株式会社製) を用いて、1 万 5 千倍に拡大して測定した。その結果を図 1 および図 2 に示す。図 1 は、実施例 1 の銀粉の表面についての元素マッピングを示す図である。図 2 は、実施例 1 の銀粉の断面についての元素マッピングを示す図である。図 1 および図 2 に示すように、Ag 表面への Te 成分の被着は銀粒子の表面に行われており、また、Te 成分の被着は銀粒子表面に均一ではなく、部分的に行われていることが分かった。

[0073] (Te 量)

銀粉に含まれるテルル (Te) の含有量を測定した。具体的には、銀の含有量は、テルル被着銀粉を硝酸で完全に溶解させた後、塩酸を加えて塩化銀を沈殿させてろ過し、塩化銀の質量を測定する重量法 (質量法) により測定した。また、Te の含有量は、テルル被着銀粉を硝酸で加熱溶解させた後、結合誘導プラズマ (ICP) 発光分析 (SII 社製、SPS5100) で測

定した。その結果、銀に対してTeの含有量が1.3質量%であることが分かった。なお、本測定においては、テルルの金属酸化物もメタルも合金もすべて溶解して測定しているため、それらの間の区別なく、銀に対する当該金属成分の総量が1.3質量%である。

[0074] (ESCA測定)

ESCA (アルバック・ファイ株式会社製、型式 5800) を用いて、テルル被着銀粉の表面 (試料表面から数nm程度) の状態分析を行った。具体的には、被着物であるテルルが酸化物、金属単体それとも合金のいずれの状態であるか、を測定した。このときの測定条件は、分析エリアを800 μ m ϕ 、印加電力を150.0Wとした。その結果、テルル被着銀粉の表面では、少なくとも金属単体のTe (または合金化したTe) とTeO₂が共存しており、金属単体のTe (または合金化したTe) とTeO₂との間のTe原子の数の比が12:7であることが分かった。なお、状態分析では原子の結合エネルギーの違いから状態を同定しているため、金属単体のTeか、それとも合金化したTeかは判別できなかった。

銀に対する当該金属成分の総量が1.3質量%であることから、Te酸化物を構成する当該金属成分 (Te) の含有量は、銀に対して0.48質量%と計算される。

[0075] (粒度分布測定)

実施例1のテルル被着銀粉について粒度分布測定を行った。具体的には、テルル被着銀粉0.1gをイソプロピルアルコール (IPA) 中に分散させ、株式会社日本精機製作所製のバイオミキサー (型式: BM-4) で2分間攪拌を行った後、レーザー回折式粒度分布測定装置 (日機装株式会社製のマイクロトラックMT3300EXII) を用いて測定した。その結果、累積10%粒径 (D10) は1.11 μ m、累積50%粒径は1.77 μ m、累積90%粒径 (D90) は2.93であった。

[0076] (比表面積測定)

実施例1のテルル被着銀粉について比表面積測定を行った。具体的には、

BET比表面積測定装置（株式会社マウンテック製のMacSorb HM-model 1210）を使用して、測定装置内に60℃で10分間Ne-N₂混合ガス（窒素30%）を流して脱気した後、BET1点法により測定した。その結果、実施例1のテルル被着銀粉の比表面積は0.52m²/gであった。

[0077]（導電性ペーストの作製）

実施例1のテルル被着銀粉を用いて以下のように導電性ペーストを作製した。具体的には、実施例1のテルル被着銀粉（銀に対するテルル量が1.3質量%）と、金属を含有する被着物を有さない銀粉（DOWAハイテック株式会社製AG-4-8F）と、を合計で89.6質量%、有機バインダとして高速印刷用ビヒクル（テルピネオールとテキサノールとブチルカルピトールアセテートの混合物）を6.2質量%、ワックス（ヒマシ油）を1.0質量%、ジメチルポリシロキサン100csを0.4質量%、トリエタノールアミンを0.2質量%、オレイン酸を0.2質量%、さらに、Pb-Te-Bi系ガラスフリットを2.0質量%、溶剤（ターピネオールとテキサノールの混合）0.4質量%を、プロペラレス自公転式攪拌脱泡装置（株式会社シンキー製のAR250）を用いて1400rpmで30秒攪拌し混合した後、3本ロール（EXAKT社製の80S）を用いて、ロールギャップを100μm～20μmまで通過させて混練し、導電性ペーストを得た。なお、テルル被着銀粉と銀粉との比率は、テルルの含有量が導電性ペーストに含まれる銀の総量に対して0.015質量%となるように調整した。

[0078]（導電パターンの形成）

導電パターンの形成は以下のように行った。まず、太陽電池用シリコン基板（100Ω/□）上に、スクリーン印刷機（マイクロテック株式会社製、MT-320TV）を用いて、基板裏面にアルミニウムペースト（東洋アルミニウム株式会社製、アルソーラー14-7021）を用いて154mmのベタパターンを形成した。次に、上記導電性ペーストを500μmメッシュにてろ過した後、基板表面側に、版設計で27μm幅のフィンガー電極と、

版設計で0.95mm幅の4本のバスバー電極を、スキージ速度350mm/secにて印刷を行った。200℃で10分間の熱風乾燥を行った後、高速焼成炉IR炉（日本ガイシ株式会社、高速焼成試験4室炉）を用いて、ピーク温度770℃、インアウト時間41秒の焼成を行い、導電パターンを得た。

[0079]（導電パターンの評価）

導電パターンの導電性および接着強度を以下のように測定した。

[0080] 導電パターンの導電性について直列抵抗値および変換効率により評価した。具体的には、デジタルマルチメーター（ADVANTEST社製 R6551）を用いて、得られた導電パターンの直列抵抗値を測定し、さらに、ソーラーシュミレーター（株式会社ワコム電創製、WXS-156S-10, AM1.5G）を用いて、変換効率の測定を行った。

[0081] 導電パターンの接着強度について、導電パターンを基板から剥離するときのピール強度により評価した。具体的には、シリコン基板を割って大きさをおよそ6cm×6cmに整えた後、基板裏面を両面テープで張り付け固定した。続いて、基板表面のバスバー部分に綿棒を用いてノンハロゲン非ロジン系フラックスを塗布した。次に、50℃設定のホットプレート上で、はんだリボン（0.9mm幅）をバスバーの上に置き、もう一度フラックスを塗布した。はんだリボンの上から半田ごて（温度380℃設定）をはんだリボンの端に当て、他端までを約2～3secで走査してはんだ付けした。そして、株式会社島津製作所製の万能引張試験機EZ-SX（試験速度：15mm/sec、ストローク100mm）を用いて、はんだリボンを180°反対方向に引き剥がすよう動かし、ピール強度（180°ピール強度）を測定した。

[0082]（導電パターンの断面評価）

また、焼成後の導電パターンの断面を観察し、Te原子がどのように分布しているかについて、EPMAを用いて分析した。電子線マイクロアナライザEPMA（装置名JXA-8200 日本電子株式会社製）を用いて、3

千倍に拡大して測定した。

[0083] <実施例 2>

実施例 2 では、実施例 1 と同様に、銀－アンミン錯体水溶液、ホルムアルデヒド水溶液およびテルル水溶液を準備した。さらに、後添加用還元剤水溶液として、21.0%のホルムアルデヒド水溶液 71.5 g に 20%水酸化ナトリウム水溶液 10.0 g を添加したものを準備した。実施例 2 では、実施例 1 と同様に、銀－アンミン錯体水溶液にホルムアルデヒド水溶液とテルル水溶液を添加した後、テルル水溶液を添加してから 10 秒後に、後添加用還元剤水溶液をさらに添加して、還元を促進させた。そして、1 分後、銀粒子を含むスラリーに濃度 1.55 質量%のステアリン酸エタノール溶液 6.01 g を加えて還元反応を終了させ、攪拌を停止して銀粒子を沈降させた。その後は、実施例 1 と同様の手順でろ過、洗浄、乾燥および解砕を行い、実施例 2 のテルル被着銀粉を得た。

[0084] 実施例 2 のテルル被着銀粉について、実施例 1 と同様に、銀粉に含まれるテルル (Te) の含有量を測定したところ、銀に対するテルル (Te) の含有量は 3.0 質量%であった。また、ESCA 測定を行ったところ、被着物には金属単体の Te は存在せず、TeO₂ が 100% で存在することが確認された。また、実施例 2 のテルル被着銀粉について、電界放出型透過電子顕微鏡 (日立ハイテクノロジーズ社製 HF-2200) を用いて被着物の元素マッピングを行ったところ、被着物の層内で均一に、Ag と Te と酸素が原子%で 1 : 1 : 2 の関係を有していることが分かった。このことから、被着物において Ag と TeO₂ とがアモルファス化して存在していると予想される。また、実施例 1 と同様に粒度分布を測定したところ、D10 は 1.1 μm、D50 は 1.7 μm、D90 は 2.7 μm であった。また、実施例 1 と同様に比表面積を測定したところ、0.68 m²/g であった。

[0085] 実施例 2 の銀粉を用いて、実施例 1 と同様に、導電性ペーストおよび導体パターンを作製し評価を行った。

[0086] <実施例 3>

実施例 3 では、テルル水溶液の調製において、二酸化テルルの添加量を 3 . 4 g から 5 . 7 g に増やした以外は、実施例 2 と同様の操作を行い、実施例 3 のテルル被着銀粉を得た。

[0087] 実施例 3 のテルル被着銀粉について、実施例 1 と同様に、銀粉に含まれるテルル (Te) の含有量を測定したところ、銀に対するテルル (Te) の含有量は 3 . 6 質量%であった。また、E S C A測定を行ったところ、実施例 2 と同様に、被着物には金属単体の Te は存在せず、Te O₂ が 1 0 0 % で存在することが確認された。また、被着物において Ag と Te O₂ とがアモルファス化して存在していると予想された。また、実施例 1 と同様に粒度分布を測定したところ、D 1 0 は 1 . 1 μm、D 5 0 は 1 . 7 μm、D 9 0 は 2 . 7 μm であった。また、実施例 1 と同様に比表面積を測定したところ、0 . 6 8 m²/g であった。

[0088] 実施例 3 の銀粉を用いて、実施例 1 と同様に、導電性ペーストおよび導体パターンを作製し評価を行った。

[0089] <実施例 4>

実施例 4 では、テルル水溶液の代わりにビスマス水溶液を用いた以外は、実施例 2 と同様の操作を行い、実施例 4 のビスマス被着銀粉を作製した。ビスマス水溶液は、硝酸ビスマス五水和物（和光純薬硝酸ビスマス五水和物 純度>99.5%）4.367 g を濃度 2 0 質量%の水酸化ナトリウム水溶液 1 0 g に加えて溶解させることで調製した。

[0090] 実施例 4 のビスマス被着銀粉の表面および断面を、実施例 1 と同様に E P M Aを用いて、測定したところ、図 3 および図 4 の結果を得られた。図 3 は、実施例 4 の銀粉の表面についての元素マッピングを示す図である。図 4 は、実施例 4 の銀粉の断面についての元素マッピングを示す図である。図 3 および図 4 に示すように、Ag 表面への Bi 成分の被着は銀粒子の表面に行われており、また、Bi 成分の被着は銀粒子表面に均一ではなく、部分的に行われていることが分かった。

[0091] 実施例 4 のビスマス被着銀粉について、実施例 1 と同様に、銀粉に含まれ

るビスマス (Bi) の含有量を測定したところ、銀に対するビスマス (Bi) の含有量は 3.0 質量%であった。また、ESCA 測定を行ったところ、被着物には金属単体の Bi は存在せず、 Bi_2O_3 が 100% で存在することが確認された。また、実施例 1 と同様に粒度分布を測定したところ、D10 は $1.3\ \mu\text{m}$ 、D50 は $1.9\ \mu\text{m}$ 、D90 は $2.9\ \mu\text{m}$ であった。また、実施例 1 と同様に比表面積を測定したところ、 $0.60\ \text{m}^2/\text{g}$ であった。

[0092] 実施例 4 の銀粉を用いて、実施例 1 と同様に、導電性ペーストおよび導体パターンを作製し評価を行った。

[0093] <比較例 1>

比較例 1 では、テルル被着銀粉を使用せずに、金属を含有する被着物を有さない銀粉のみを添加した以外は、実施例 1 と同様に導電性ペーストを作製し評価を行った。

[0094] <比較例 2>

比較例 2 では、テルル被着銀粉の代わりに、金属テルル粉（株式会社高純度化学研究所製 純度 99.9%）を、テルルの含有量が導電性ペーストに含まれる銀の総量に対して 0.015 質量%となるように混合した以外は、実施例 1 と同様に導電性ペーストを作製し評価を行った。

[0095] <比較例 3>

比較例 3 では、テルル被着銀粉の代わりに、二酸化テルル粉（和光純薬株式会社製 二酸化テルル粉 純度 99.9%）を、テルルの含有量が導電性ペーストに含まれる銀の総量に対して 0.015 質量%となるように混合した以外は、実施例 1 と同様に導電性ペーストを作製し評価を行った。

[0096] <評価結果>

実施例および比較例の各評価結果を以下の表 1 および表 2 に示す。表 1 には、実施例 1～4 の銀粉について比表面積、粒度分布、および、被着物の銀に対する量と ESCA による被着物の状態分析をまとめる。なお、表 1 には、金属酸化物などが被着した実施例 1～4 の銀粉との比較のために、被着物を有さない銀粉（DOWA ハイテック株式会社製の「AG-4-8F」）の

比表面積および粒度分布を記載している。また表2には、実施例1～4および比較例1～3の銀粉を用いて作製した各導体パターンについて変換効率、直列抵抗およびピール強度をまとめた。

[0097] [表1]

銀粉	比表面積 [m ² /g]	D10 [μm]	D50 [μm]	D90 [μm]	被着物の銀に対する量と ESCAによる状態分析
実施例1	0.52	1.1	1.8	2.9	Te 1.3wt% (TeまたはTe合金:TeO ₂ =12:7)
実施例2	0.68	1.1	1.7	2.7	Te 3.0wt% (TeO ₂ 100%)
実施例3	0.68	1.1	1.7	2.7	Te 3.6wt% (TeO ₂ 100%)
実施例4	0.60	1.3	1.9	2.9	Bi 3.0wt% (Bi ₂ O ₃ 100%)
AG-4-8F	0.44	1.2	1.9	3.0	-

[0098] 表1に示すように、テルルもしくはビスマスの被着物を有する実施例1～4の銀粉はいずれも、被着物に含まれる金属成分の銀に対する量が0.1質量%以上10質量%以下の範囲内であった。また、被着物を有する実施例1～4の銀粉は、被着物を持たない銀粉（AG-4-8F）と比べて、比表面積が大きくなることが確認された。

[0099] [表2]

銀粉	短絡電流 [A]	開放電圧 [V]	曲線因子 [%]	変換効率(平均) [%]	直列抵抗 [ohm]	ピール強度(平均) [N]
実施例1	8.99	0.64	79.5	18.7	0.0064	4.4
実施例2	9.08	0.64	78.8	18.8	0.0068	4.5
実施例3	9.08	0.64	78.9	18.8	0.0068	4.4
実施例4	8.99	0.64	80.7	19.0	0.0063	4.3
比較例1	8.98	0.64	79.6	18.7	0.0064	4.0
比較例2	8.73	0.63	79.4	18.1	0.0068	2.3
比較例3	8.72	0.63	79.7	18.1	0.0066	2.5

[0100] 表2に示すように、導電性ペーストにテルル被着銀粉を添加した実施例1～3、ビスマス被着銀粉を添加した実施例4によれば、金属酸化物を含有する被着物を有さない銀粉のみを含む比較例1と比べて、変換効率を維持しながらも、ピール強度を向上できることが確認された。また、実施例1によれば、金属テルル粉および銀粉を添加した比較例2や、二酸化テルル粉および銀粉を添加した比較例3と比べて、直列抵抗値を低くして変換効率を向上できるだけでなく、ピール強度を大きく向上できることが確認された。

- [0101] また、実施例 1、比較例 2 および比較例 3 における導体パターンの断面を E P M A を用いて観察したところ、図 5 に示すような結果が得られた。図 5 は、実施例 1、比較例 2 および比較例 3 の各導体パターンの断面の元素マッピングを示す図である。図 5 では、基板（濃青色）上に、空隙（黒色）を含む導電パターン（青色：主に銀）が形成され、その導電パターン中に、T e 成分（水色～黄緑～黄色）が分布していることが確認された。具体的には、実施例 1 に比べて、比較例 2 および比較例 3 では、T e の存在確率の高い部分（黄緑～黄色）が多く見られ、T e 成分が偏在していることが分かった。また、実施例 1 のように、銀よりも融点が高い金属酸化物を含む被着物を銀粒子の表面に有する銀粉を用いることにより、金属酸化物を構成する金属成分が適度に分散した状態の導電パターンを得られることが分かった。この結果、導電パターンは高い接着強度を得ることができることが分かった。
- [0102] 以上のように、銀粒子の表面に、銀よりも融点の低い金属成分の酸化物を被着させることにより、導電性ペーストを焼結して導電パターンを形成するときに、その厚さ方向で銀と融点の低い金属成分との偏在を抑制できるので、導電パターンの導電性を高く維持しながらも接着強度を向上させることができる。