

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-532278

(P2016-532278A)

(43) 公表日 平成28年10月13日(2016.10.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO1B 1/22 (2006.01)	HO1B 1/22 A	4G062
HO1L 31/0224 (2006.01)	HO1L 31/04 264	5F151
CO3C 8/18 (2006.01)	CO3C 8/18	5G301

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2016-542642 (P2016-542642)
 (86) (22) 出願日 平成26年9月12日 (2014.9.12)
 (85) 翻訳文提出日 平成27年11月30日 (2015.11.30)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2014/008510
 (87) 国際公開番号 WO2015/037933
 (87) 国際公開日 平成27年3月19日 (2015.3.19)
 (31) 優先権主張番号 10-2013-0110718
 (32) 優先日 平成25年9月13日 (2013.9.13)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 514278061
 サムスン エスディアイ カンパニー, リミテッド
 SAMSUNG SDI CO., LTD
 .
 大韓民国, 17084, キョンギード, ヨンイン-シ, キフン-ク, コンセ-ロ 150-20
 150-20, Gongse-ro, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 17084, Republic of Korea
 (74) 代理人 110000671
 八田国際特許業務法人

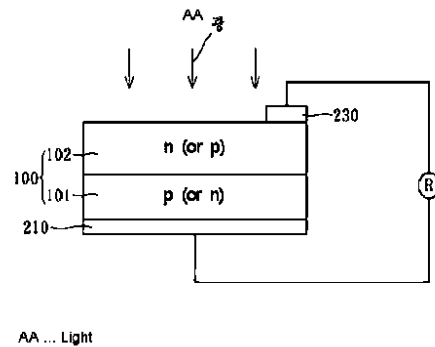
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 太陽電池電極形成用組成物及びこれによって製造された電極

(57) 【要約】

本発明は、銀粉末；ガラスフリット；及び有機ビヒクルを含む太陽電池電極形成用組成物であって、前記ガラスフリットは、ガラス転移温度が約100～約300であり、熱重量・示差熱(TG-DTA)の分析時、DTA曲線に発熱ピークが表れる開始温度が約200～約400であることを特徴とする。本発明の太陽電池電極形成用組成物で製造された太陽電池電極は、開放電圧と短絡電流密度が高いので、変換効率及び曲線因子値に優れる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

銀粉末；ガラスフリット；及び有機ビヒクル；を含み、
前記ガラスフリットは、ガラス転移温度が約 100 ~ 300 であり、
熱重量・示差熱 (T G - D T A) の分析の際、 D T A 曲線に発熱ピークが表れる開始
温度が約 200 ~ 約 400 であることを特徴とする太陽電池電極形成用組成物。

【請求項 2】

前記ガラスフリットは有鉛ガラスフリットであることを特徴とする、請求項 1 に記載の
太陽電池電極形成用組成物。

【請求項 3】

前記ガラスフリットは、 P b - B i - T e - O 系ガラスフリット及び A g - V - P b -
O 系ガラスフリットのうち一つ以上を含む、請求項 1 に記載の太陽電池電極形成用組成物
。

【請求項 4】

前記 P b - B i - T e - O 系ガラスフリットは、酸化鉛 (P b O) 約 10 重量% ~ 約 7
0 重量%、酸化ビスマス (B i ₂ O ₃) 約 1 重量% ~ 約 20 重量%、及び酸化テルル (T
e O ₂) 約 10 重量% ~ 約 70 重量% を含み、

前記 A g - V - P b - O 系ガラスフリットは、酸化銀 (A g ₂ O) 約 10 重量% ~ 約 6
0 重量%、酸化バナジウム (V ₂ O ₅) 約 10 重量% ~ 約 40 重量%、及び酸化鉛 (P b
O) 約 10 重量% ~ 約 60 重量% を含むことを特徴とする、請求項 3 に記載の太陽電池電
極形成用組成物。

【請求項 5】

前記ガラスフリットは、酸化ケイ素 (S i O ₂)、酸化バリウム (B a O)、酸化バナ
ジウム (V ₂ O ₅)、酸化リン (P ₂ O ₅)、酸化マグネシウム (M g O)、酸化セリウ
ム (C e O ₂)、酸化ホウ素 (B ₂ O ₃)、酸化ストロンチウム (S r O)、酸化モリブ
デン (M o O ₃)、酸化チタン (T i O ₂)、酸化スズ (S n O)、酸化インジウム (I
n ₂ O ₃)、酸化ニッケル (N i O)、酸化銅 (C u ₂ O または C u O)、酸化アンチモ
ン (S b ₂ O ₃、 S b ₂ O ₄ または S b ₂ O ₅)、酸化ゲルマニウム (G e O ₂)、酸化
ガリウム (G a ₂ O ₃)、酸化カルシウム (C a O)、酸化ヒ素 (A s ₂ O ₃)、酸化コ
バルト (C o O または C o ₂ O ₃)、酸化ジルコニウム (Z r O ₂)、酸化マンガン (M
n O、 M n ₂ O ₃ または M n ₃ O ₄)、酸化ネオジム (N d ₂ O ₃)、酸化タングステン
(W O ₃)、酸化クロム (C r ₂ O ₃) 及び酸化アルミニウム (A l ₂ O ₃) からなる群
から選ばれた 1 種以上の金属酸化物をさらに含むことを特徴とする、請求項 4 に記載の太
陽電池電極形成用組成物。

【請求項 6】

前記銀粉末約 60 重量% ~ 約 95 重量%；前記ガラスフリット約 0.5 重量% ~ 約 20
重量%；及び前記有機ビヒクル約 1 重量% ~ 約 30 重量%；を含む、請求項 1 に記載の太
陽電池電極形成用組成物。

【請求項 7】

前記ガラスフリットは、平均粒径 (D 50) が約 0.1 μ m ~ 約 10 μ m であることを
特徴とする、請求項 1 に記載の太陽電池電極形成用組成物。

【請求項 8】

前記組成物は、分散剤、揺変剤、可塑剤、粘度安定化剤、消泡剤、顔料、紫外線安定剤
、酸化防止剤及びカップリング剤からなる群から選ばれる添加剤を 1 種以上さらに含むこ
とを特徴とする、請求項 1 に記載の太陽電池電極形成用組成物。

【請求項 9】

請求項 1 から 8 のいずれか 1 項の太陽電池電極形成用組成物で製造された太陽電池電極
。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

30

40

50

【0001】

本発明は、太陽電池電極形成用組成物及びこれによって製造された電極に関する。

【背景技術】

【0002】

太陽電池は、太陽光の光子 (p h o t o n) を電気に変換させる p n 接合の光電効果を用いて電気エネルギーを発生させる。太陽電池においては、半導体ウエハまたは p n 接合を有する基板の上・下面にそれぞれ前面電極と後面電極が形成されている。太陽電池は、半導体ウエハに入射した太陽光によって p n 接合の光電効果が誘導され、これによって発生した各電子が電極を介して外部に流れる電流を提供する。このような太陽電池の電極は、電極用ペースト組成物の塗布、パターニング及び焼成によってウエハの表面に形成されうる。

10

【0003】

太陽電池の効率は、パラメータの開放電圧 (V_{oc})、短絡電流密度 (J_{sc})、及び曲線因子 ($Fill\ Factor (F.F.)$) で決まる。開放電圧 (V_{oc}) は、回路が開放された状態、すなわち、無限大のインピーダンスがかかった状態で光を受けたときに太陽電池の両端に形成される電位差である。同種接合 ($homojunction$) の場合を例に挙げて説明すると、得られる開放電圧 (V_{oc}) の最大値は、p型半導体とn型半導体との仕事関数 ($work\ function$) の差として与えられる。前記仕事関数は、半導体のバンドギャップによって決定されるので、バンドギャップが大きい材料を使用すると概して高い開放電圧が得られる。短絡電流密度 (J_{sc}) は、回路が短絡された状態、すなわち、外部抵抗がない状態で光を受けたときに表れる逆方向 (負の値) の電流密度である。前記短絡電流密度は、まずは入射光の強度と波長分布 ($spectral\ distribution$) で決まる。しかし、前記入射光の強度と波長が一定の時、短絡電流密度は、光吸収によって励起された電子と正孔が再結合 ($recombination$) による損失をせずに、どれほど効果的に電池の内部から外部回路側に送られるかに依存する。このとき、再結合による損失は、太陽電池の材料の内部および/または界面間で起こり得る。

20

【0004】

したがって、太陽電池の変換効率を改善するために、開放電圧と短絡電流密度に優れた太陽電池電極形成用組成物の開発が至急に要求されている。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の一つの目的は、開放電圧と短絡電流密度が高い太陽電池電極形成用組成物を提供することである。

【0006】

本発明の他の目的は、変換効率及び曲線因子値に優れた太陽電池電極形成用組成物を提供することである。

【0007】

本発明の上述した目的及びその他の目的は、下記で説明する本発明によって達成することができる。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の一つの観点は、銀粉末；ガラスフリット；及び有機ビヒクル；を含み、前記ガラスフリットは、ガラス転移温度が約 100 ~ 約 300 であり、熱重量・示差熱 ($TG-DTA$) の分析時、 DTA 曲線上に発熱ピークが表れる開始温度が約 200 ~ 約 400 である太陽電池電極形成用組成物に関する。

【0009】

前記ガラスフリットは、有鉛ガラスフリット ($lead\ glass\ frit$) であってもよい。

50

【0010】

前記ガラスフリットは、Pb - Bi - Te - O系ガラスフリット及びAg - V - Pb - O系ガラスフリットのうち一つ以上を含んでもよい。

【0011】

前記Pb - Bi - Te - O系ガラスフリットは、酸化鉛(PbO)約10重量%～約70重量%、酸化ビスマス(Bi₂O₃)約1重量%～約20重量%、及び酸化テルル(TeO₂)約10重量%～約70重量%を含み、前記Ag - V - Pb - O系ガラスフリットは、酸化銀(Ag₂O)約10重量%～約60重量%、酸化バナジウム(V₂O₅)約10重量%～約40重量%、及び酸化鉛(PbO)約10重量%～約60重量%を含んでもよい。

10

【0012】

前記ガラスフリットは、酸化ケイ素(SiO₂)、酸化バリウム(BaO)、酸化バナジウム(V₂O₅)、酸化リン(P₂O₅)、酸化マグネシウム(MgO)、酸化セリウム(CeO₂)、酸化ホウ素(B₂O₃)、酸化ストロンチウム(SrO)、酸化モリブデン(MoO₃)、酸化チタン(TiO₂)、酸化スズ(SnO)、酸化インジウム(In₂O₃)、酸化ニッケル(NiO)、酸化銅(Cu₂OまたはCuO)、酸化アンチモン(Sb₂O₃、Sb₂O₄またはSb₂O₅)、酸化ゲルマニウム(GeO₂)、酸化ガリウム(Ga₂O₃)、酸化カルシウム(CaO)、酸化ヒ素(As₂O₃)、酸化コバルト(CoOまたはCo₂O₃)、酸化ジルコニウム(ZrO₂)、酸化マンガン(MnO、Mn₂O₃またはMn₃O₄)、酸化ネオジム(Nd₂O₃)、酸化タングステン(WO₃)、酸化クロム(Cr₂O₃)及び酸化アルミニウム(Al₂O₃)からなる群から選ばれた1種以上の金属酸化物をさらに含んでもよい。

20

【0013】

前記太陽電池電極形成用組成物は、銀粉末約60重量%～約95重量%；前記ガラスフリット約0.5重量%～約20重量%；及び前記有機ビヒクル約1重量%～約30重量%を含んでもよい。

【0014】

前記ガラスフリットは、平均粒径(D₅₀)が約0.1μm～約10μmであってもよい。

【0015】

前記組成物は、分散剤、揺変剤、可塑剤、粘度安定化剤、消泡剤、顔料、紫外線安定剤、酸化防止剤及びカップリング剤からなる群から選ばれる添加剤を1種以上さらに含んでもよい。

30

【0016】

本発明の他の観点である太陽電池電極は、前記太陽電池電極形成用組成物によって形成されてもよい。

【発明の効果】

【0017】

本発明の太陽電池電極形成用組成物で製造された太陽電池電極は、開放電圧と短絡電流密度が高いので、変換効率及び曲線因子値に優れる。

40

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明の一実施形態に係る太陽電池の構造を簡略に示した概略図である。

【図2】ガラスフリットの熱重量・示差熱(TG-DTA)の分析によって得られたDTA曲線グラフである。

【発明を実施するための形態】

【0019】

[太陽電池電極形成用組成物]

本発明は、銀粉末；ガラスフリット；及び有機ビヒクルを含む太陽電池電極形成用組成物に関する。前記ガラスフリットは、ガラス転移温度が約100～約300であり、

50

熱重量・示差熱 (T G - D T A) 分析において、 D T A 曲線上に発熱ピークが表れる開始温度が約 2 0 0 ~ 約 4 0 0 である。

【 0 0 2 0 】

本発明の各形態に係る太陽電池電極形成用組成物で製造された太陽電池電極は、開放電圧と短絡電流密度が高いので、変換効率及び曲線因子値に優れる。以下では、本発明を詳細に説明する。

【 0 0 2 1 】

(A) 銀粉末

本発明の太陽電池電極形成用組成物は、導電性粉末として銀 (A g) 粉末を使用する。前記銀粉末は、ナノサイズまたはマイクロサイズの粒径を有する粉末、例えば、数十ナノメートル~数百ナノメートルサイズの銀粉末、数マイクロメートル~数十マイクロメートルサイズの銀粉末であってもよく、2種以上の互いに異なるサイズを有する銀粉末を混合したものであってもよい。

10

【 0 0 2 2 】

銀粉末は、粒子の形状が球状、板状、無定形であってもよい。

【 0 0 2 3 】

銀粉末の平均粒径 (D 5 0) は、具体的には約 0 . 1 μ m ~ 約 1 0 μ m であり、より具体的には約 0 . 5 μ m ~ 約 5 μ m であってもよい。前記平均粒径は、銀粉末をイソプロピルアルコール (I P A) に超音波で 2 5 分で3分間分散させた後、粒子径分布測定装置 1 0 6 4 L D (C I L A S 社製) を使用して測定した。平均粒子径が前記範囲内であると、組成物の接触抵抗および線抵抗を低減できる。

20

【 0 0 2 4 】

銀粉末は、組成物全体の重量に対して約 6 0 重量% ~ 約 9 5 重量% で含まれてもよい。前記範囲であると、抵抗の増加によって変換効率が低下することを防止することができる。具体的に、銀粉末は、約 7 0 重量% ~ 約 9 0 重量% で含まれてもよい。

【 0 0 2 5 】

(B) ガラスフリット

ガラスフリットは、電極ペーストの焼成工程中に接触抵抗を低減するために、反射防止膜をエッチングし、銀粒子を溶融させ、エミッター領域に銀結晶粒子を生成させることができる。また、導電性粉末とウエハーとの間の接着力を向上させ、焼結時に軟化することによって焼成温度を低下させることができる。

30

【 0 0 2 6 】

太陽電池の効率または曲線因子を増加させるために太陽電池の面積を増加させると、太陽電池の接触抵抗が高くなり得る。そのため、 p n 接合 (p n j u n c t i o n) に対する被害を最小化すると同時に、直列抵抗を最小化しなければならない。また、異なる面抵抗のウエハーを使用することによって焼成温度の変動幅が大きくなるので、広い焼成温度でも熱安定性を十分に確保できるガラスフリットを使用することが好ましい。

【 0 0 2 7 】

本発明のガラスフリットは、低融点ガラスフリットであってもよい。低融点結晶性ガラスフリットは、ガラス転移温度が約 1 0 0 ~ 約 3 0 0 でありうる。

40

【 0 0 2 8 】

前記ガラスフリットは、熱重量・示差熱 (T G - D T A) 分析において、 D T A 曲線に発熱ピークが表れる開始温度が約 2 0 0 ~ 約 4 0 0 でありうる。前記開始温度は、最初の発熱ピークが見られる温度を意味する。前記発熱ピークは、一つ以上であってもよく、 D T A 曲線上に複数の発熱ピークが見られる場合、約 2 0 0 ~ 約 4 0 0 の範囲で最初の発熱ピークが表れ得る。図 2 は、本発明の一実施形態に係るガラスフリットの D T A 曲線グラフであって、 D T A 曲線上に発熱ピークが表れる開始温度が 2 8 3 . 5 である例を示したものである。

【 0 0 2 9 】

前記熱重量・示差熱 (T G - D T A) 分析は、ガラスフリットを昇温速度 2 0 / m i

50

nで600 まで昇温するときに表示されるDTA曲線上の発熱または吸熱ピークを通じて吸熱及び発熱温度をそれぞれ測定することができる。

【0030】

前記ガラスフリットは、例えば、有鉛ガラスフリット(lead glass frit)であってもよく、この場合、優れた変換効率を確保することができる。

【0031】

前記ガラスフリットは、例えば、低融点結晶性ガラスフリットであってもよく、この場合、リボンとの接着力を確保することができる。

【0032】

前記ガラスフリットは、例えば、Pb-Bi-Te-O系ガラスフリットであってもよい。前記Pb-Bi-Te-O系ガラスフリットは、酸化鉛(PbO)約10重量%~約70重量%、酸化ビスマス(Bi₂O₃)約1重量%~約20重量%、及び酸化テルル(TeO₂)約10重量%~約70重量%を含んでもよい。一具体例として、前記Pb-Bi-Te-O系ガラスフリットは、酸化鉛(PbO)約25重量%~約50重量%、酸化ビスマス(Bi₂O₃)約5重量%~約20重量%、及び酸化テルル(TeO₂)約35重量%~約65重量%を含んでもよい。具体例では、前記酸化鉛(PbO)と前記酸化テルル(TeO₂)の重量比が約1:1.3~約1:2であってもよい。前記範囲であると、優れた変換効率及びリボンとの接着力を確保できる。

10

【0033】

他の例を挙げると、前記ガラスフリットは、Ag-V-Pb-O系ガラスフリットであってもよい。前記Ag-V-Pb-O系ガラスフリットは、酸化銀(Ag₂O)約10重量%~約60重量%、酸化バナジウム(V₂O₅)約10重量%~約40重量%、及び酸化鉛(PbO)約10重量%~約60重量%を含んでもよい。一具体例として、前記Ag-V-Pb-O系ガラスフリットは、酸化銀(Ag₂O)約20重量%~約45重量%、酸化バナジウム(V₂O₅)約10重量%~約30重量%、及び酸化鉛(PbO)約40重量%~約60重量%を含んでもよい。具体例では、前記酸化銀(Ag₂O)と前記酸化バナジウム(V₂O₅)の重量比は約1.5:1~約3:1であってもよい。前記範囲では、優れた変換効率及びリボンとの接着力を確保できる。

20

【0034】

前記ガラスフリットは、酸化ケイ素(SiO₂)、酸化バリウム(BaO)、酸化バナジウム(V₂O₅)、酸化リン(P₂O₅)、酸化マグネシウム(MgO)、酸化セリウム(CeO₂)、酸化ホウ素(B₂O₃)、酸化ストロンチウム(SrO)、酸化モリブデン(MoO₃)、酸化チタン(TiO₂)、酸化スズ(SnO)、酸化インジウム(In₂O₃)、酸化ニッケル(NiO)、酸化銅(Cu₂OまたはCuO)、酸化アンチモン(Sb₂O₃、Sb₂O₄またはSb₂O₅)、酸化ゲルマニウム(GeO₂)、酸化ガリウム(Ga₂O₃)、酸化カルシウム(CaO)、酸化ヒ素(As₂O₃)、酸化コバルト(CoOまたはCo₂O₃)、酸化ジルコニウム(ZrO₂)、酸化マンガン(MnO、Mn₂O₃またはMn₃O₄)、酸化ネオジム(Nd₂O₃)、酸化タングステン(WO₃)、酸化クロム(Cr₂O₃)及び酸化アルミニウム(Al₂O₃)からなる群から選ばれた1種以上の金属酸化物をさらに含んでもよい。

30

40

【0035】

前記ガラスフリットは、当技術分野において既知である方法を用いて前述金属酸化物によって製造されてもよい。例えば、金属酸化物を既定の比率で混合し、混合はボールミル(ball mill)またはプラネタリーミル(planetary mill)を使用して行ってもよい、混合物を約900~約1300の条件で溶融させてから、約25に急冷し、このようにして得られた結果物をディスクミル(disk mill)、またはプラネタリーミルなどによって粉碎しガラスフリットが得られる。

【0036】

前記ガラスフリットは、平均粒径(D50)が約0.1µm~約10µmであってもよい。前記範囲内であると、抵抗をさらに低下させることができる。

50

【 0 0 3 7 】

また、前記ガラスフリットは、組成物全体の重量を基準にして約 0.5 重量% ~ 約 20 重量% で含まれてもよく、具体的には、約 0.5 重量% ~ 約 5 重量% で含まれてもよい。前記範囲内では、導電性粉末とウエハーとの間の接着力を向上させ、焼結時に軟化することによって焼成温度をさらに低下させることができる。

【 0 0 3 8 】

前記ガラスフリットの形状は、球状または無定形であってもよい。

【 0 0 3 9 】

(C) 有機ビヒクル

有機ビヒクルは、太陽電池電極形成用組成物の無機成分との機械的混合を通じて、ペースト組成物に印刷に適した粘度及びレオロジー的特性を付与する。

10

【 0 0 4 0 】

前記有機ビヒクルは、太陽電池電極形成用組成物に使用される公知の有機ビヒクルであってもよい。前記有機ビヒクルは、バインダー樹脂及び溶媒などを含んでもよい。

【 0 0 4 1 】

前記バインダー樹脂としては、アクリレート系またはセルロース系樹脂などを使用してもよい。例えば、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ニトロセルロース、エチルセルロースとフェノール樹脂との混合物、アルキド樹脂、フェノール系樹脂、アクリル酸エステル系樹脂、キシレン系樹脂、ポリブテン系樹脂、ポリエステル系樹脂、尿素系樹脂、メラミン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、木材ロジン (r o s i n) またはアルコールのポリメタクリレートなどを使用してもよいが、これに制限されることはない。

20

【 0 0 4 2 】

前記溶媒としては、ヘキサン、トルエン、シクロヘキサノン、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール (ジエチレングリコールモノブチルエーテル)、ジブチルカルビトール (ジエチレングリコールジブチルエーテル)、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類の溶媒、ブチルカルビトールアセテート (ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート)、ヘキシレングリコール、テルピネオール (T e r p i n e o l)、メチルエチルケトン、ベンジルアルコール、ブチロラクトン、エチルラクテート、3 - ペンタンジオール、2, 2, 4 - トリメチルモノイソブチレート (テキサノール、T e x a n o l) などを単独でまたは 2 種以上混合して使用してもよい。

30

【 0 0 4 3 】

前記有機ビヒクルの配合量は、組成物全体の重量に対して約 1 重量% ~ 約 30 重量% であってもよい。前記範囲であると、十分な接着強度と優れた印刷適性を確保できる。

【 0 0 4 4 】

(D) 添加剤

本発明の太陽電池電極形成用組成物は、上述した構成要素の他に、流動特性、工程特性及び安定性を向上させるために、必要に応じて通常の添加剤をさらに含んでもよい。前記添加剤としては、分散剤、揺変剤、可塑剤、粘度安定化剤、消泡剤、顔料、紫外線安定剤、酸化防止剤、カップリング剤などを単独でまたは 2 種以上混合して使用してもよい。

40

【 0 0 4 5 】

前記添加剤の含量は、必要に応じて適宜変更されてもよい。例えば、前記添加剤は、組成物全体の重量に対して約 0.1 重量% ~ 約 5 重量% で添加されてもよいが、これに制限されることはない。前記範囲内であると、ガラスフリットの物性をさらに向上させることができる。

【 0 0 4 6 】

[太陽電池電極及びこれを含む太陽電池]

本発明の他の観点では、前記太陽電池電極形成用組成物によって形成された電極及びこれを含む太陽電池に関する。図 1 は、本発明の一実施形態に係る太陽電池の構造を示したものである。

50

【0047】

図1を参照すると、p層101及びエミッターとしてのn層102を含むウエハー100または基板には、前記太陽電池電極形成用組成物を印刷して焼成することによって後面電極210及び前面電極230を形成することができる。例えば、太陽電池電極形成用組成物をウエハーの後面に印刷・塗布した後、約200～約400の温度で約10秒～約60秒間乾燥し、後面電極のための事前準備段階を行うことができる。また、ウエハーの前面に太陽電池電極形成用組成物を印刷した後で乾燥し、前面電極のための事前準備段階を行うことができる。その後、約400～約950、具体的に約850～約950で約30秒～約50秒間焼成する焼成過程を行うことによって前面電極及び後面電極を形成することができる。

10

【0048】

以下では、実施例を通じて本発明をより具体的に説明するが、これら各実施例は、説明の目的のためのものに過ぎず、本発明を制限するためのものと解釈してはならない。

【実施例】

【0049】

実施例1

下記の表1の組成で金属酸化物を混合し、900～1300で溶融及び焼結過程を経て平均粒径(D50)が1.0 μ mであるガラスフリットIを製造した。前記ガラスフリットIは、ガラス転移温度が280であり、熱重量・示差熱(TG-DTA)の測定時、DTA曲線上において302で最初の発熱ピークを有する。

20

【0050】

有機バインダーとしてエチルセルロース(Dow chemical company、STD4)0.2重量%を、溶媒であるブチルカルビトール(Butyl Carbitol)5重量%に60で十分に溶解した後、平均粒径が1.2 μ mである球状の銀粉末(Dowa Hightech CO. LTD、AG-2.5-11F)89重量%、ガラスフリットI 1重量%、添加剤として可塑剤Benzoflex 9-88(Eastman社)3重量%、分散剤BYK102(BYK-chemie)0.7重量%及び揺変剤Thixatrol ST(Elementis co.)1.1重量%を投入して均一にミキシングした後、3ロール混練機で混合・分散させることによって太陽電池電極形成用組成物を製造した。

30

【0051】

物性評価方法

曲線因子、短絡電流密度、開放電圧、及び変換効率：P型の多結晶ウエハーを酸または塩基でテクスチャリング(texturing)し、リン(P)を拡散させることによってNタイプのエミッターを形成した。その後、PECVD工程を通じて窒化ケイ素系反射防止膜が形成された太陽電池用ウエハーの前面に上記で製造された太陽電池電極形成用組成物で一定のパターンをスクリーン印刷により印刷した後、これを赤外線乾燥炉で乾燥した。その後、ウエハーの後面にアルミニウムペーストを印刷した後、これを同一の方法で乾燥した。前記過程で形成されたセルをベルト型焼成炉で400～900で30秒～50秒間焼成し、このようにして得られたセルに対しては、太陽電池効率測定装置(Pasan社、CT-801)を用いて曲線因子(F.F.)、短絡電流密度(Jsc)、開放電圧(Voc)、及び変換効率(Eff.%)を測定し、その測定結果を下記の表1に示した。

40

【0052】

ガラスフリットの熱重量・示差熱(TG-DTA)測定：EXSTAR社のアルミニウムパン(aluminium pan)(P/N SSC515D001)及びEXSTAR 6200を用いて、ガラスフリットを昇温速度20/minで600まで昇温しながらDTA曲線上に表れる発熱ピークの温度を測定し、その測定結果を下記の表1に示した。

【0053】

50

実施例 2 ~ 8 及び比較例 1 ~ 3

下記の表 2 及び表 3 の組成で太陽電池電極形成用組成物を製造したことを除いては、前記実施例 1 と同じ方法で製造した。実施例 2 ~ 8 及び比較例 1 ~ 5 で使用したガラスフリット I ~ V の組成、ガラス転移温度及び熱重量・示差熱 (T G - D T A) の分析時、最初の発熱ピークが表れる開始温度は、下記の表 1 に示されている。

【 0 0 5 4 】

【表 1】

ガラスフリット	ガラスフリットの組成(単位:重量%)										ガラス転移温度 ($^{\circ}\text{C}$)	DTA 曲線上の開始 温度($^{\circ}\text{C}$)
	PbO	TeO ₂	Bi ₂ O ₃	Ag ₂ O	V ₂ O ₅	Li ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZnO	Na ₂ O		
I	31	56	13	-	-	-	-	-	-	-	280	302
II	55	-	-	32	13	-	-	-	-	-	280	294
III	89	-	2	-	-	-	7	2	-	-	290	無し
IV	68	-	-	-	-	2	16	5	8	1	435	468
V	55	-	-	-	-	-	31	7	7	-	435	501

10

20

【 0 0 5 5 】

【表 2】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
銀(Ag)粉末		89	89	89	89	89	89	89	89
ガラスフリット	I	1	2	3	5	-	-	-	-
	II	-	-	-	-	1	2	3	5
	III	-	-	-	-	-	-	-	-
	IV	-	-	-	-	-	-	-	-
	V	-	-	-	-	-	-	-	-
有機ビヒクル	バインダー	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1
	溶媒	5	5	4.7	4	5	5	4.7	4
添加剤	可塑剤	3	2.5	2	1	3	2.5	2	1
	分散剤	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	揺変剤	1.1	0.6	0.4	0.2	1.1	0.6	0.4	0.2
曲線因子(%)		0.767	0.764	0.765	0.765	0.720	0.750	0.740	0.700
Jsc(mA/cm ²)		0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034
Voc(mV)		616	615	615	614	616	615	615	614
効率(%)		16.11	16.02	16.03	16.10	15.12	15.73	15.52	14.74

30

40

【 0 0 5 6 】

【表 3】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3
銀(Ag)粉末		89	89	89
ガラスフリット	I	-	-	-
	II	-	-	-
	III	2	-	-
	IV	-	2	-
	V	-	-	2
有機ビヒクル	バインダー	0.2	0.2	0.2
	溶媒	5	5	5
添加剤	可塑剤	2.5	2.5	2.5
	分散剤	0.7	0.7	0.7
	揺変剤	0.6	0.6	0.6
曲線因子(%)		0.282	0.274	0.690
Jsc (mA/cm ²)		0.031	0.032	0.034
Voc (mV)		598	608	612
効率(%)		10.20	13.40	14.43

10

【0057】

前記表 2 及び表 3 に示すように、ガラス転移温度が 100 ~ 300 の範囲で低融点を有しながら、発熱ピークが表れる開始温度が 200 ~ 400 であるガラスフリット (I 及び II) を使用した実施例の場合は、ガラス転移温度の範囲が本発明に含まれるとしても、200 ~ 400 に発熱ピークが見られないガラスフリット (III) を使用した比較例 1 及びガラス転移温度が 300 を超える高融点のガラスフリット (IV 及び V) を使用した比較例 2 ~ 3 に比べて変換効率及び曲線因子値に優れることが分かる。

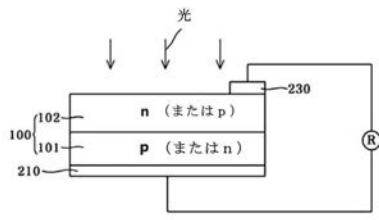
20

【0058】

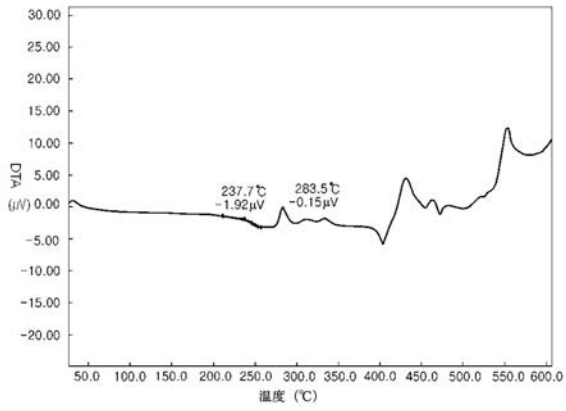
本発明の単純な変形及び変更は、この分野で通常の知識を有する者によって容易に実施可能であり、このような変形や変更は、いずれも本発明の領域に含まれるものと見なすことができる。

30

【 図 1 】



【 図 2 】




【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/008510

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01B 1/22(2006.01)i, H01B 1/16(2006.01)i, H01L 31/042(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) H01B 1/22; H01L 31/04; C03C 8/02; H01B 1/02; C03C 8/04; C23F 11/00; H01B 1/16; H01L 31/042 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: solar cell, silver powder, glass frit, organic vehicle, thermogravimetric-differential thermal, glass transition temperature		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2013-0062191 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 12 June 2013 See abstract, claims 1, 4-8, and paragraphs [0032]-[0038], [0055].	1-9
A	KR 10-2013-0049008 A (DAION CO., LTD. et al.) 13 May 2013 See abstract, claims 1-13, and paragraphs [0057], [0086].	1-9
A	KR 10-2001-0111214 A (DAE JOO ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) 17 December 2001 See abstract, claims 1-2, 9 and page 6.	1-9
A	KR 10-2013-0018344 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 20 February 2013 See abstract, claims 1-6, and paragraphs [0015]-[0017].	1-9
A	KR 10-2010-0125273 A (BASF SE) 30 November 2010 See abstract, claim 1 and paragraph [0043].	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 23 DECEMBER 2014 (23.12.2014)		Date of mailing of the international search report 23 DECEMBER 2014 (23.12.2014)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seousa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members


International application No.

PCT/KR2014/008510

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0062191 A	12/06/2013	CN 103137240 A	05/06/2013
		DE 102012111648 A1	06/06/2013
		KR 10-1437143 B1	03/09/2014
		US 2013-0140500 A1	06/06/2013
		US 8815127 B2	26/08/2014
KR 10-2013-0049008 A	13/05/2013	KR 10-1301482 B1	29/08/2013
KR 10-2001-0111214 A	17/12/2001	KR 10-0351230 B1	05/09/2002
KR 10-2013-0018344 A	20/02/2013	CN 102104076 A	22/06/2011
		CN 102104076 B	24/09/2014
		EP 2337036 A2	22/06/2011
		EP 2337036 A3	28/09/2011
		EP 2337036 B1	20/02/2013
		KR 10-1332429 B1	22/11/2013
		KR 10-1397708 B1	23/05/2014
		US 2011-0147678 A1	23/06/2011
		US 8747707 B2	10/06/2014
KR 10-2010-0125273 A	30/11/2010	CA 2712348 A1	06/08/2009
		CN 101932535 A	29/12/2010
		CN 101932535 B	05/06/2013
		EP 2247547 A1	10/11/2010
		IL 206987 D0	30/12/2010
		JP 2011-510897 A	07/04/2011
		JP 5523349 B2	18/06/2014
		RU 2010135771 A	10/03/2012
		RU 2494983 C2	10/10/2013
		US 2009-0189126 A1	30/07/2009
		US 2010-0244205 A1	30/09/2010
		US 7736546 B2	15/06/2010
		US 7935279 B2	03/05/2011
WO 2009-097264 A1	06/08/2009		

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2014/008510

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01B 1/22(2006.01)i, H01B 1/16(2006.01)i, H01L 31/042(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01B 1/22; H01L 31/04; C03C 8/02; H01B 1/02; C03C 8/04; C23F 11/00; H01B 1/16; H01L 31/042 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 태양전지, 은 분말, 유리 프린트, 유기 비히클, 열중량 시차열, 유리전이온도		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2013-0062191 A (제일모직주식회사) 2013.06.12 요약, 청구항 1, 4-8, 및 단락 [0032]-[0038], [0055] 참조.	1-9
A	KR 10-2013-0049008 A (주식회사 다이온 외) 2013.05.13 요약, 청구항 1-13, 및 단락 [0057], [0086] 참조.	1-9
A	KR 10-2001-0111214 A (대주정밀화학 주식회사) 2001.12.17 요약, 청구항 1-2, 9 및 페이지 6 참조.	1-9
A	KR 10-2013-0018344 A (제일모직주식회사) 2013.02.20 요약, 청구항 1-6, 및 단락 [0015]-[0017] 참조.	1-9
A	KR 10-2010-0125273 A (마스프 에스이) 2010.11.30 요약, 청구항 1 및 단락 [0043] 참조.	1-9
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2014년 12월 23일 (23.12.2014)	국제조사보고서 발송일 2014년 12월 23일 (23.12.2014)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 김승범 전화번호 +82-42-481-3371	

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2014/008510

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0062191 A	2013/06/12	CN 103137240 A	2013/06/05
		DE 102012111648 A1	2013/06/06
		KR 10-1437143 B1	2014/09/03
		US 2013-0140500 A1	2013/06/06
		US 8815127 B2	2014/08/26
KR 10-2013-0049008 A	2013/05/13	KR 10-1301482 B1	2013/08/29
KR 10-2001-0111214 A	2001/12/17	KR 10-0351230 B1	2002/09/05
KR 10-2013-0018344 A	2013/02/20	CN 102104076 A	2011/06/22
		CN 102104076 B	2014/09/24
		EP 2337036 A2	2011/06/22
		EP 2337036 A3	2011/09/28
		EP 2337036 B1	2013/02/20
		KR 10-1332429 B1	2013/11/22
		KR 10-1397708 B1	2014/05/23
		US 2011-0147678 A1	2011/06/23
		US 8747707 B2	2014/06/10
		KR 10-2010-0125273 A	2010/11/30
CN 101932535 A	2010/12/29		
CN 101932535 B	2013/06/05		
EP 2247547 A1	2010/11/10		
IL 206987 D0	2010/12/30		
JP 2011-510897 A	2011/04/07		
JP 5523349 B2	2014/06/18		
RU 2010135771 A	2012/03/10		
RU 2494983 C2	2013/10/10		
US 2009-0189126 A1	2009/07/30		
US 2010-0244205 A1	2010/09/30		
US 7736546 B2	2010/06/15		
US 7935279 B2	2011/05/03		
WO 2009-097264 A1	2009/08/06		

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, 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

(72) 発明者 チョン, ソク ヒョン

大韓民国, 4 3 7 - 7 1 1 キョンギ - ド, イワン - シ, コサン - 口 5 6

(72) 発明者 キム, トン ソク

大韓民国, 4 3 7 - 7 1 1 キョンギ - ド, イワン - シ, コサン - 口 5 6

(72) 発明者 バク, ミン ス

大韓民国, 4 3 7 - 7 1 1 キョンギ - ド, イワン - シ, コサン - 口 5 6

(72) 発明者 バク, ヨン キ

大韓民国, 4 3 7 - 7 1 1 キョンギ - ド, イワン - シ, コサン - 口 5 6

(72) 発明者 キム, クン ホ

大韓民国, 4 3 7 - 7 1 1 キョンギ - ド, イワン - シ, コサン - 口 5 6

(72) 発明者 キム, ミン - チェ

大韓民国, 4 3 7 - 7 1 1 キョンギ - ド, イワン - シ, コサン - 口 5 6

(72) 発明者 キム, リク - チョル

大韓民国, 4 3 7 - 7 1 1 キョンギ - ド, イワン - シ, コサン - 口 5 6

(72) 発明者 ソ, ヨン チェ

大韓民国, 4 3 7 - 7 1 1 キョンギ - ド, イワン - シ, コサン - 口 5 6

F ターム(参考) 4G062 AA09 BB01 BB04 BB07 DA01 DA02 DB01 DB02 DC01 DC02
DD01 DD02 DF03 DF04 DF05 DF06 EA01 EA10 EB01 EC01
ED01 ED02 EE01 EE02 EF01 EF02 EG01 EG02 FA01 FA10
FB01 FB02 FC01 FC02 FD01 FD02 FE01 FE02 FF01 FF02
FF04 FF05 FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01 FL02 GA01 GA03
GA04 GA10 GB01 GC01 GD01 GD04 GD05 GD06 GE01 HH01
HH03 HH04 HH05 HH06 HH07 HH08 HH09 HH10 HH11 HH12
HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ04 JJ05 JJ07 JJ10
KK01 KK02 KK03 KK05 KK07 KK10 MM31 NN24 PP12
5F151 FA10
5G301 DA03 DA34 DA35 DA37 DA42 DD01 DE01