



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201440077 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：102147945

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 24 日

(51)Int. Cl. : H01B1/22 (2006.01) H05K1/09 (2006.01)

(30)優先權：2012/12/25 日本 2012-281547

(71)申請人：則武股份有限公司 (日本) NORITAKE CO., LIMITED (JP)

日本

(72)發明人：杉村健一 SUGIMURA, KENICHI (JP) ; 馬場達也 BABA, TATSUYA (JP)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：9 共 47 頁

(54)名稱

電極形成用糊

(57)摘要

本發明提供一種可使印刷時之電極圖案細化、且抑制電極圖案之斷線及意外縮細所致之電阻增大之電極形成用糊。本發明所提供之電極形成用糊乃用於形成電極之糊，構成包含導電性粉末、樹脂顆粒、以及可使導電性粉末及樹脂顆粒分散之有機媒液成分。以比例計令導電性粉末之體積為 100 體積%時，上述樹脂顆粒宜含有超過 0 體積%且 8 體積%以下。

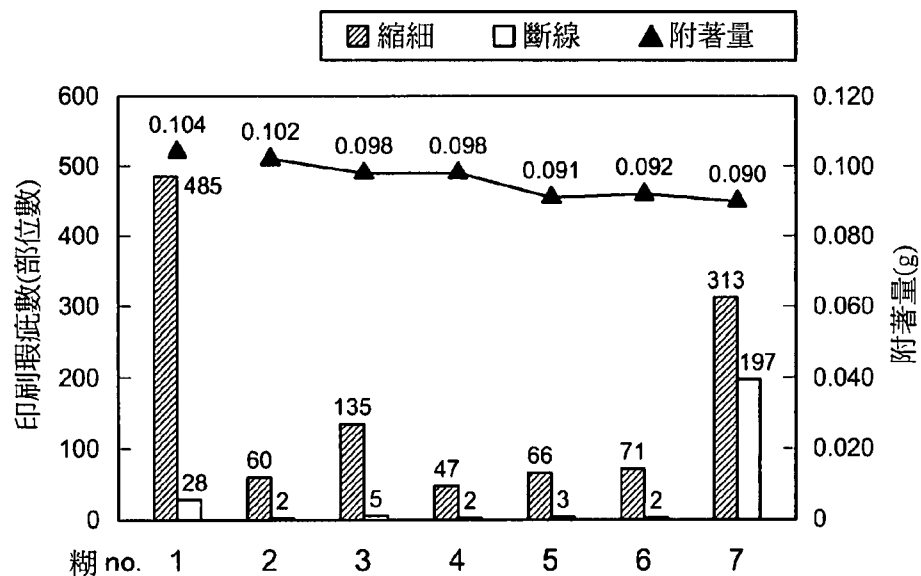


圖5



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201440077 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：102147945

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 24 日

(51)Int. Cl. : H01B1/22 (2006.01) H05K1/09 (2006.01)

(30)優先權：2012/12/25 日本 2012-281547

(71)申請人：則武股份有限公司 (日本) NORITAKE CO., LIMITED (JP)

日本

(72)發明人：杉村健一 SUGIMURA, KENICHI (JP) ; 馬場達也 BABA, TATSUYA (JP)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：9 共 47 頁

(54)名稱

電極形成用糊

(57)摘要

本發明提供一種可使印刷時之電極圖案細化、且抑制電極圖案之斷線及意外縮細所致之電阻增大之電極形成用糊。本發明所提供之電極形成用糊乃用於形成電極之糊，構成包含導電性粉末、樹脂顆粒、以及可使導電性粉末及樹脂顆粒分散之有機媒液成分。以比例計令導電性粉末之體積為 100 體積%時，上述樹脂顆粒宜含有超過 0 體積%且 8 體積%以下。

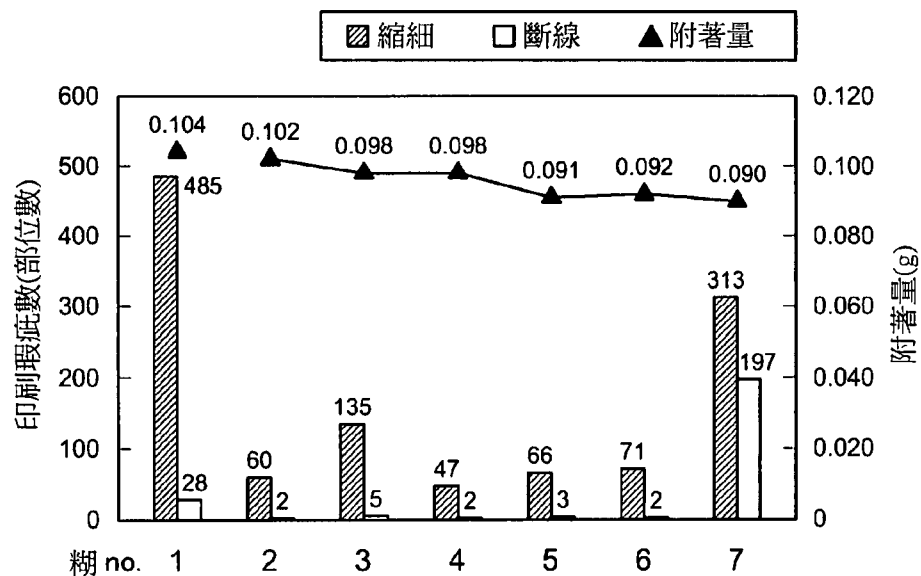


圖5

發明摘要

※ 申請案號：102147945

※ 申請日：102.12.24

※IPC 分類：H01B 1/22 (2006.01)

H5K 1/09 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

電極形成用糊

【中文】

本發明提供一種可使印刷時之電極圖案細化、且抑制電極圖案之斷線及意外縮細所致之電阻增大之電極形成用糊。本發明所提供之電極形成用糊乃用於形成電極之糊，構成包含導電性粉末、樹脂顆粒、以及可使導電性粉末及樹脂顆粒分散之有機媒液成分。以比例計令導電性粉末之體積為100體積%時，上述樹脂顆粒宜含有超過0體積%且8體積%以下。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 5 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

(無)

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

電極形成用糊

【技術領域】

技術領域

[0001]本發明有關於一種形成電極圖案時所使用之電極形成用糊。

另，本申請基於2012年12月25日已提申之日本專利申請2012-281547號而主張優先權，並於本說明書中引用上述申請之全部內容以爲參照。

【先前技術】

背景技術

[0002]迄今，於形成半導體元件或電子電路等之電極時，已廣泛採用在半導體基板或未焙燒之陶瓷基材等之表面上藉各種印刷方式而形成電極圖案之方法。上述電極之形成可藉諸如準備於有機媒液成分中分散有導電性粉末而成之電極形成用糊，並依所需之電極圖案而加以網版印刷於基板等之表面上後，再於諸如300℃~1500℃程度之溫度範圍內加以焙燒以使導電性粉末相互緻密化而實施。

[0003]其次，伴隨近年半導體元件及電子電路等之高積體化或高性能化，亦已要求電極圖案之細化(細線化)。所要求之細化程度雖視製造對象之元件及電路等而不同，但諸如積層陶瓷電容器(MLCC)之尺寸已超小型化而將1005尺

寸者縮小至0402尺寸(外形尺寸：0.4mm×0.2mm×0.2mm)等，且，太陽電池元件亦有更為擴大各電池片單位面積之受光面積之需求，故為較以往更為縮細電極圖案，並避免因上述細化而造成電阻增大，已有提高電極之厚度(增加電極膜之膜厚)之需求。且，細化所致電極圖案之斷線及電極圖案意外之縮細將直接造成所形成之電極之電阻增大，故亦有提高電極圖案之印刷精度之需求。其次，舉例言之，專利文獻1中已提案一種可實現電極之細化，並抑制電阻之增大之導電性糊(電極形成用糊)。

【先行技術文獻】

【專利文獻】

[0004] 【專利文獻1】日本專利申請公開2007-095663號公報

【專利文獻2】日本專利申請公開2004-355862號公報

【發明內容】

發明概要

發明欲解決之課題

[0005] 引用文獻1所揭露之導電性糊含有層狀構造之硫化物粒子或富勒烯60等之球狀粒子作為添加劑。因此，已揭露前述導電性糊之搖變性之提昇，其結果則可抑制經印刷而射出之導電性糊朝橫向擴散。

然而，由於各種半導體元件及電子電路等上形成之電極圖案隨用途之不同而異其構造，故電極形成用糊之組成及所要求之物性亦可能為各種各樣。因此，亦期待能以更多

種形態提供可實現藉印刷形成之電極圖案之細化、且抑制電阻增大的電極形成用糊。

因此，本發明乃有鑑於上述狀況而開發，其主要目的在提供一種可實現印刷時電極圖案之細化、且抑制電極圖案之斷線及意外縮細所致之電阻增大的電極形成用糊。且，其它目的則在提供可藉採用上述電極形成用糊而實現之機能或性能已提昇之半導體元件，諸如太陽電池元件。

用以解決課題之手段

[0006]為實現上述目的，藉本發明即可提供諸如可適用於藉公知之各種印刷法而形成電極(電極圖案)之情況之電極形成用糊。

即，本發明所提供之電極形成用糊之特徵在於含有導電性粉末、樹脂顆粒、以及可使上述導電性粉末及上述樹脂顆粒分散之有機媒液成分。

[0007]上述構造之電極形成用糊含有比重較導電性粉末等更小之樹脂顆粒，故以一定體積印刷上述糊時，印刷體之重量及印刷體所含之導電性粉末量將減少，乍似可能提高所印刷之電極圖案之斷線及縮細之機率。且，與專利文獻1所揭露之導電性糊不同，此所揭露之電極形成用糊幾乎未因含有樹脂顆粒而發生搖變性之改善。然而，使用此所揭露之電極形成用糊並藉公知之印刷技術形成電極圖案，實際上可確認印刷性之提昇。即，電極圖案之斷線數及圖案細線之縮細等電極瑕疵部位之發生比例已降低，而可製得高品質之電極圖案。

[0008]在此揭露之電極形成用糊之一較佳態樣之特徵在於以比例計令上述導電性粉末之體積為100體積%時，上述樹脂顆粒係含有超過0體積%且8體積%以下。

上述電極形成用糊中，典型地，樹脂顆粒將於用以燒結導電性粉末之焙燒時與有機媒液成分一同燃盡。且，樹脂顆粒之消失將使焙燒後之電極圖案中原本存在樹脂顆粒之位置上形成空孔，而使電極圖案為多孔質構造。電極圖案中之空孔會妨礙導電性粉末之導通路徑之形成，並導致電阻值之增大。因此，樹脂顆粒相對於導電性粉末之含量宜為上述之比例。

[0009]此所揭露之電極形成用糊之一較佳態樣之特徵在於以比例計令上述導電性粉末之重量為100質量%時，上述樹脂顆粒係含有超過0質量%且1質量%以下。

上述電極形成用糊中，典型地，樹脂顆粒將於用以燒結導電性粉末之焙燒時與有機媒液成分一同燃盡。且，樹脂顆粒之消失將使焙燒後之電極圖案中原本存在樹脂顆粒之位置上形成空孔，而使電極圖案為多孔質構造。電極圖案中之空孔會妨礙導電性粉末之導通路徑之形成，並導致電阻值之增大。因此，樹脂顆粒相對於導電性粉末之含量宜為上述之比例。樹脂顆粒含量為超過0質量%且0.5質量%以下，諸如0.1質量%~0.3質量%程度則更佳。

另，本說明書中，代表各種物理量等之範圍之記載雖有諸如「A質量%~B質量%」等使用符號「~」說明之情形，但上述記載意指「A質量%以上且B質量%以下」。

[0010]此所揭露之電極形成用糊之一較佳態樣之特徵在於上述樹脂顆粒之粒徑為印刷上述電極形成用糊後之印刷體橫截面之最小尺寸以下之大小。

樹脂顆粒一般由絕緣性材料所構成，故可使用於上述電極形成用糊之樹脂顆粒之粒徑為不致使印刷電極形成用糊而形成之電極細線等印刷體發生斷線之大小即可。即，其為印刷體之任意橫截面之最小尺寸以下即可。因此，上述樹脂顆粒之粒徑雖隨作為對象之印刷體之微細度(細線度)而不同，但典型上樹脂顆粒之平均粒徑宜為 $10\ \mu\text{m}$ 以下，舉例言之，可設為 $5\ \mu\text{m}$ 程度以下。

[0011]此所揭露之電極形成用糊之一較佳態樣之特徵在於上述樹脂顆粒將在氧化氣體環境中於 600°C 以下之溫度下燃盡。

構成如上，可在藉電極形成用糊形成電極圖案後之焙燒時使樹脂顆粒消失，並使導電性粉末緻密化而使鄰接之導電性粉末彼此牢固地接合(燒結)，故舉例言之，可減少含有絕緣性材料所構成之樹脂顆粒所導致之線路電阻增大等副作用。

[0012]此所揭露之電極形成用糊之一較佳態樣之特徵在於構成上述樹脂顆粒之樹脂為選自於由酚樹脂、醇酸樹脂、三聚氰胺尿素樹脂、環氧樹脂、聚胺甲酸酯樹脂、矽樹脂、氯化橡膠系樹脂、丙烯酸樹脂、氯乙烯樹脂、氟樹脂及纖維素系樹脂所構成群組中之任1種或2種以上。

可使用於上述電極形成用糊之樹脂顆粒之材質並無特

別限制，舉例言之，可適當使用上述之泛用樹脂所構成之顆粒。使用酚樹脂、丙烯酸樹脂、氯乙烯樹脂等則較佳。

[0013]此所揭露之電極形成用糊之一較佳態樣之特徵在於構成上述導電性粉末之金屬種類包含選自於由鎳、白金、鈮、銀及銅所構成群組中之任1種或2種以上。

可使用於上述電極形成用糊之導電性粉末之組成等並無特別之限制，舉例言之，可適當使用一如上述之熔點適宜且導電性良好之各種金屬材料及其合金等。使用銀、白金及鎳則較佳。

[0014]此所揭露之電極形成用糊之一較佳態樣之特徵在於其進而依糊整體之5質量%以下之比例含有玻璃粉末。

依據上述組成，舉例言之，可提昇與形成電極之基板間之密著性，而形成機械強度更為良好之電極。且，舉例言之，在形成太陽電池元件之受光面電極時使用上述電極形成用糊之情形等，可獲得能展現燒穿(fire through)效果之糊。

[0015]此所揭露之電極形成用糊之一較佳態樣之特徵在於其製備成可使用在選自於由網版印刷、凹版印刷、平版印刷及噴墨印刷所構成群組中之任1種印刷法。

上述電極形成用糊適用於藉印刷而形成電極時，尤其，其與印刷版之分離、印刷版之開口部之通過、自噴嘴之流出性等特性均良好，故可適當應用於上述之印刷法。應用於可以較低成本進行印刷又可要求印刷精度提昇之網版印刷上，可完全發揮其效果，則更佳。

[0016]本發明亦就可實現上述目的之另一方面提供一種半導體元件，其設有使用上述任一態樣所揭露之電極形成用糊形成之電極。典型地，上述半導體元件可為設有使用上述電極形成用糊形成之受光面電極之太陽電池元件。

[0017]舉例言之，具體而言，採用網版印刷法，並朝半導體基板之受光面上經網版印刷用之印刷版之開口而供給本發明之電極形成用糊時，其自上述開口之「通過性」良好，可大幅改善流出性、轉印性。因此，可抑制評價為斷線或電極圖案縮細等之印刷瑕疵部位之發生。故而，即便使用於諸如線寬更微細之電極圖案之印刷時，亦較少發生印刷瑕疵，而可適當加以使用。

因此，舉例言之，可就各種半導體元件之電極圖案之印刷實現更佳之細線化，而實現半導體元件更為小型化及高積體化之高性能半導體元件。

且，舉例言之，太陽電池元件之受光面電極一旦得以實現電極更細線化，即可增加受光面之每單位面積之受光量，並產生更多電力，故可實現更高性能之太陽電池元件。

[0018]另，關於本發明之所謂「網版印刷」，舉例言之，其乃代表經由依照對應電極圖案等目標圖案之圖案而形成有開口部之遮罩之前述開口部，朝基板等被印刷體上供給用以構成目標圖案之電極形成用糊的印刷技法之用語，所使用遮罩之材質及圖案之精密度等則無限制。使用合成樹脂製(諸如聚酯製)之網印遮罩(絲網)、金屬製之網印絲網(諸如不銹鋼絲網)、藉蝕刻及雷射加工將金屬材料加工而形成

有開口部之金屬遮罩等各種遮罩進行之印刷(圖案化),均為本說明書中之「網版印刷」所涵蓋之電極圖案形成技術。

【圖式簡單說明】

[0019]圖1為示意性顯示太陽電池構造之一例之截面圖。

圖2為示意性顯示太陽電池之受光面上形成之電極圖案之平面圖。

圖3A為例示以習知之電極形成用糊進行網版印刷所得之印刷體之截面觀察結果之掃描型電子顯微鏡(SEM)像。

圖3B為例示以本發明之電極形成用糊進行網版印刷所得之印刷體之截面觀察結果之掃描型電子顯微鏡(SEM)像。

圖4A為例示以習知之電極形成用糊進行網版印刷及焙燒所得之電極體之截面觀察結果之掃描型電子顯微鏡(SEM)像。

圖4B為例示以本發明之電極形成用糊進行網版印刷及焙燒所得之電極體之截面觀察結果之掃描型電子顯微鏡(SEM)像。

圖5為顯示實施例中製作之各糊之酚顆粒調配量與使用該糊形成之受光面電極之印刷性評價結果之關係之圖表。

圖6為顯示實施例中製作之各糊之丙烯酸顆粒調配量與使用該糊形成之受光面電極之印刷性評價結果之關係之圖表。

圖7為顯示實施例中製作之各糊之酚顆粒粒徑與使用該糊並藉印刷版1形成之受光面電極之印刷性評價結果之關

係之圖表。

圖8為顯示實施例中製作之各糊之酚顆粒粒徑與使用該糊並藉印刷版2形成之受光面電極之印刷性評價結果之關係之圖表。

圖9為顯示實施例中製作之各糊之酚顆粒粒徑與使用該糊並藉印刷版3形成之受光面電極之印刷性評價結果之關係之圖表。

【實施方式】

用以實施發明之形態

[0020]以下，說明本發明之較佳實施形態。另，本說明書中特別提及之內容以外之技術內容而為本發明之實施所需之內容，可理解為以習知技術為基礎之本技術範疇之從業人士之設計內容。本發明可基於本說明書所揭露之技術內容及本技術範疇之技術常識而實施。

[0021]此所揭露之電極形成用糊與習知之此種電極形成用糊(亦稱為導體糊等)相同，構成含有導電性粉末、可使該粉末分散之有機媒液成分，進而含有該種電極形成用糊中不存在之樹脂顆粒作為主體。

上述組成之電極形成用糊含有比重小於導電性粉末等之樹脂顆粒。因此，單純考量之，則依一定體積印刷該電極形成用糊時，印刷體之重量(附著量)及印刷體中所含之導電性粉末量將減少，故印刷而成之電極圖案之斷線及縮細之機率較高，且電極之導電性可能降低。且，可推論使用上述電極形成用糊形成之印刷體將因含有樹脂顆粒而導致

電阻增大。然而，與該等預測相反，本發明之電極形成用糊之與印刷版等之分離性、流出口及絲網等之開口之通過性均良好，而可實現不遜於習知糊之印刷體形成。其次，進而，使用上述電極形成用糊之印刷時，除可改善細線電極之斷線以外，尤其可大幅改善印刷而成之細線之縮細。即，本發明之電極形成用糊在微細(高精度)之印刷時，可明顯提昇印刷性(即轉印性)。故而，可安定地印刷使用本電極形成用糊而細化後之電極圖案，以抑制斷線及縮細之發生，並彌補含有樹脂顆粒所致上述之電阻增大而獲致額外之效果(諸如電極圖案整體之線路電阻值之降低)。

[0022]構成上述糊之固形物之主體之「導電性粉末」可考量具備符合用途所需之導電性及其它物性等之各種金屬或其合金等所構成之粉末。構成上述導電性粉末之材料之一例則可例示為金(Au)、銀(Ag)、銅(Cu)、白金(Pt)、鈀(Pd)、鈳(Ru)、銑(Rh)、銥(Ir)、銱(Os)、鎳(Ni)及鋁(Al)等金屬及其等之合金、碳黑等碳質材料、 LaSrCoFeO_3 系氧化物(諸如 LaSrCoFeO_3)、 LaMnO_3 系氧化物(諸如 LaSrGaMgO_3)、 LaFeO_3 系氧化物(諸如 LaSrFeO_3)、 LaCoO_3 系氧化物(諸如 LaSrCoO_3)等所代表之過渡金屬鈣鈦礦結構氧化物所代表之導電性陶瓷等。其中，可舉出銀(Ag)、白金(Pt)、鈀(Pd)、金(Au)等貴金屬之單體及其等之合金(Ag-Pd合金、Pt-Pd合金等)及鎳(Ni)以及其合金等所構成之材料作為典型之構成導電性粉末之材料。另，就成本較低而電導度較高等觀點而論，尤宜使用以銀及其合金所構成之粉末(以下簡稱為「Ag粉

末」)。以下，即以使用Ag粉末作為導電性粉末為例而說明本案發明之電極形成用糊。

[0023] Ag粉末及其它導電性粉末之粒徑並無特別之限制，可使用符合用途之各種粒徑之粉末。典型地，以雷射繞射法(光散射法)為準之平均粒徑 $5\text{ }\mu\text{ m}$ 以下之粉末為適當尺寸，宜使用平均粒徑 $3\text{ }\mu\text{ m}$ 以下(典型則為 $1\sim 3\text{ }\mu\text{ m}$ ，諸如 $1\sim 2\text{ }\mu\text{ m}$)之粉末。

[0024] 構成導電性粉末之粒子形狀雖無特別之限制，但典型地可適當使用球狀、鱗片狀、圓錐狀、棒狀之粒子等。由於充填性較佳而易於形成緻密之受光面電極等，故宜使用球狀或鱗片狀之粒子。所使用之導電性粉末宜為粒度分布較集中(粒徑範圍較小)之粉末。舉例言之，宜使用實質上不含粒子直徑 $10\text{ }\mu\text{ m}$ 以上之粒子之粒度分布較集中之導電性粉末。可採用以雷射散射繞射法為準之粒度分布之累積體積10%時之粒徑(D10)與累積體積90%時之粒徑(D90)之比(D10/D90)作為其指標。構成粉末之粒徑全部相等時，D10/D90之值為1，反之，粒度分布範圍愈大，上述D10/D90之值愈接近0。宜使用D10/D90之值為0.2以上(諸如0.2~0.5)之粒徑範圍較小之粒度分布之粉末。

使用具備上述之平均粒徑及粒子形狀之導電性粉末之電極形成用糊之導電性粉末充填性良好，而可形成緻密之電極。此則有利於以高形狀精度形成細微之電極圖案。

[0025] 製造上述Ag粉末等導電性粉末之方法並無特別之限制。舉例言之，可視需要而分級使用藉周知之濕式還

原法、氣相反應法、氣體還原法等而製成之導電性粉末(典型則為Ag粉末)。上述分級則可使用諸如採用離心分離法之分級機器等而實施。

[0026]另,可使上述導電性粉末分散之「有機媒液成分」並無特別之限制,可視所需之目的而使用迄今已使用於該種電極形成用糊之各種成分。典型地,媒液乃由各種組成之有機黏結劑與有機溶劑所構成。上述有機媒液成分中,有機黏結劑亦可全部溶解於有機溶劑中,或僅部分溶解(可為所謂乳劑型之有機媒液成分)。

有機黏結劑可適當使用以諸如乙基纖維素、羥乙基纖維素等纖維素系高分子、聚甲基丙烯酸丁酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯等丙烯酸系樹脂、環氧樹脂、酚樹脂、醇酸樹脂、聚乙烯醇、聚乙烯丁醛等為基質之有機黏結劑。尤宜使用纖維素系高分子(諸如乙基纖維素),即可實現特別良好之網版印刷所需之黏度特性。

[0027]而,有機溶劑可適當使用乙酸丁賽路蘇、二甘醇丁醚醋酸酯(BCA:二乙二醇單丁醚)等酯系溶劑、丁卡必醇(BC:二乙二醇一丁基醚)等醚系溶劑、乙二醇及二伸乙二醇衍生物、甲苯、二甲苯、礦油精、萘品醇、薄荷腦等有機溶媒。

構成有機媒液之溶媒宜為沸點約為200℃以上(典型則大致為200~260℃)之有機溶媒。使用沸點約為230℃以上(典型則大致為230~260℃)之有機溶媒則更佳。尤佳之溶劑成分則可舉出丁卡必醇(BC)、二甘醇丁醚醋酸酯(BCA)、2,2,4-

三甲基-1,3戊二醇單異丁酸酯等。

[0028] 其次，作為本發明之電極形成用糊中所含之必要組成成分之特徵之樹脂顆粒並無特別之限制，可使用各種樹脂材質所構成之球狀粒子。上述球狀粒子雖亦可適當使用接近正球形之粒子，但不限於所謂幾何學上所認同之正球形程度之粒子，大致球形之粒子即可適當加以使用。且，樹脂顆粒亦可為內部設有空隙之中空構造之所謂中空顆粒，或內部無空隙之所謂實心顆粒。即，可使用市售之大致球形之各種樹脂顆粒。

[0029] 構成樹脂顆粒之樹脂材料亦無特別之限制，舉例言之，可使用在與上述有機媒液成分中所含之有機溶劑混合時不具備溶解性之各種樹脂。上述樹脂材料之一例則可使用自諸如酚樹脂、醇酸樹脂、三聚氰胺尿素樹脂、環氧樹脂、聚胺甲酸酯樹脂、矽樹脂、氯化橡膠系樹脂、丙烯酸樹脂、氯乙烯樹脂、氟樹脂及纖維素系樹脂等中選出之單獨一種或2種以上之混合等。

樹脂顆粒雖無特別之限制，但具備在本電極形成用糊之焙燒條件下燃盡之性質則為其較佳特徵。上述條件乃諸如於氧化氣體環境中，其宜在600℃以下之溫度下燃盡。即，其宜具備600℃以下(以100℃以上且400℃以下為佳，諸如100℃以上且300℃以下)之熱分解性。構成如上，即可實現焙燒所致電極(導電性粉末)之緻密化，並更確實地形成導通路徑，而可抑制電阻之增大。

[0030] 樹脂顆粒之粒徑本質上若為可容納於所形成之

電極圖案內之大小及形狀之粒徑，則無特別之限制，舉例言之，可採用應用前述電極形成用糊而印刷後之印刷體之橫截面之最小尺寸以下之大小之粒徑。然而，舉例言之，使用上述電極形成用糊而藉印刷形成電極時，宜使用符合應用於前述印刷方法之印刷機等之特性之粒徑之顆粒。諸如舉一例說明，採用網版印刷方法時，宜使用可適當通過該印刷所使用之網印絲網之網孔尺寸(小於網印絲網之網孔即可)之樹脂顆粒。又，採用噴墨印刷方法時，宜使用可適當通過噴墨噴嘴之流出口之尺寸(小於噴墨噴嘴之流出口即可)之樹脂顆粒。考量以上所述，一般而言，舉例言之，樹脂顆粒之平均粒徑宜為 $10\ \mu\text{m}$ 以下，進而加以限制則 $5\ \mu\text{m}$ 以下為佳。

[0031]電極形成用糊中含有之各組成成分之調配比例隨電極之形成方法而不同，典型則隨印刷方法而不同，故無法一概而論，但可設定大致對迄今所採用之組成之電極形成用糊附加地添加樹脂顆粒之形態之調配比例。舉一例說明之，可以以下之調配為標準而決定各組成成分之比例。

即，導電性粉末於電極形成用糊中所占之含量比例在令糊整體為100質量%時，約70質量%以上(典型則為70質量%~95質量%)為適當比例，80質量%~90程度更佳，而宜為諸如85質量%程度。提高導電性粉末之含量比例，就形成形狀精度良好而緻密之電極之圖案之觀點而言較為適用。而，其含量比例若過高，將使糊之可操作性及對各種印刷性之適性等降低，故不適用。

[0032]又，樹脂顆粒之含量比例由於諸如可使用中空顆粒及諸如以上所例示之樹脂之比重不得存在明顯差異等，故不以重量為基準，宜以相對於導電性粉末之體積為基準而決定。即，上述樹脂顆粒之含量比例在令導電性粉末之總體積為100體積%時，調配比例宜為超過0體積%且8體積%以下。樹脂顆粒之調配即便極少量亦可獲致提昇電極形成用糊之印刷性之效果。然而，過多之調配將使所形成之電極之電阻過度增大故不適用。樹脂顆粒之含量比例可以諸如超過0體積%且8體積%以下為標準而進行調整。1體積%以上且5體積%以下之量則更佳。

另，作為一種標準，可在使用Ag粉末作為導電性粉末，並使用一般樹脂所構成之實心顆粒作為樹脂顆粒時，將樹脂顆粒之含量比例之標準在令導電性粉末之總質量為100質量%時，設為超過0質量%且1.2質量%以下程度，超過0質量%且1質量%以下程度較佳，0.1質量%~0.6質量%以下程度之比例則更佳。

[0033]其次，以比例計令導電性粉末之總質量為100質量%時，有機媒液成分中之有機黏結劑宜含有約15質量%以下，典型上宜含有1質量%~10質量%程度。其相對於導電性粉末100質量%而含有2質量%~6質量%之比例則尤佳。另，上述有機黏結劑亦可含有諸如已溶解於有機溶劑中之有機黏結劑成分，以及未溶解於有機溶劑中之有機黏結劑成分。含有已溶解於有機溶劑中之有機黏結劑成分與未溶解之有機黏結劑成分時，其等之比例並無特別之限制，但舉

例言之，可使溶解於有機溶劑中之有機黏結劑成分占(4成~10成)。

另，上述有機媒液整體之含量比例可對應所得糊之性質而改變，作為大致之標準，在令糊整體為100質量%時，以諸如5質量%~20質量%之量為適當比例，而宜為5質量%~15質量%(尤其7質量%~12質量%)之量。

另，各成分之含有率之上述數值範圍不應予以嚴格解釋，於可達成本發明之目的之限度內，可容許略微偏離上述範圍。

[0034]除上述作為主體之導電性粉末、樹脂顆粒及有機媒液成分以外，在可達成本發明之目的之限度內，可含有各種無機添加劑及/或有機添加劑。無機添加劑之適當例可舉出玻璃粉末及其它陶瓷粉末(ZnO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 等)、其它各種填充劑。其中宜添加陶瓷粉末，尤其玻璃粉末(玻璃料)。典型地，該種粉末(填充劑)之平均粒徑宜調整成與導電性粉末相同或更小之大小。上述填充劑之諸如以雷射散射繞射法為準之平均粒徑為 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下， $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下則較佳，典型則可使用平均粒徑為 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ ~ $2\text{ }\mu\text{m}$ 程度之玻璃粉末、陶瓷粉末或其它粉末等。

[0035]另，添加之玻璃成分並無特別之限制，可使用各種玻璃。舉例言之，除通常之非晶質玻璃以外，亦可為結晶玻璃。且，玻璃成分亦無特別之限制，舉例言之，可為鉛系玻璃、鉛鋰系玻璃、鋅系玻璃、硼矽酸系玻璃、鹼系玻璃、無鉛系玻璃及含有氧化鋇或氧化鈹等之玻璃等。且，

該等玻璃可單獨使用1種，亦可混合2種以上而加以使用。典型地，上述玻璃粉末可使用玻璃料。更具體而言，舉例言之，可例示具有以下所示之代表性組成(氧化物換算組成；設定玻璃整體為100mol%)之玻璃A~C作為較佳之組成。

[0036][A：鉛系玻璃]

SiO_2 : 38mol%以上且53mol%以下

B_2O_3 : 1mol%以上且7mol%以下

PbO : 46mol%以上且57mol%以下

[0037][B：鉛鋰系玻璃]

SiO_2 : 20mol%以上且65mol%以下

B_2O_3 : 1mol%以上且18mol%以下

PbO : 20mol%以上且65mol%以下

Li_2O : 0.6mol%以上且18mol%以下

[0038][C：無鉛玻璃(無鉛系玻璃)]

Bi_2O_3 : 10mol%以上且29mol%以下

B_2O_3 : 20mol%以上且33mol%以下

SiO_2 : 0mol%以上且20mol%以下

ZnO : 15mol%以上且30mol%以下

Li_2O 、 Na_2O 及 K_2O 合計 : 8mol%以上且21mol%以下

[0039]玻璃軟化點雖無特別之限制，但宜為300~600℃程度(諸如400~500℃)。以上已具體顯示之玻璃A~C之軟化

點可在300℃以上且600℃以下之範圍內而作為一例。含有具備上述軟化點之玻璃粉末之電極形成用糊一旦使用於諸如太陽電池元件之受光面電極之形成時，則糊塗布物(可為印刷體)進行焙燒時，玻璃成分將與基板(典型則為矽基板)熔接而可形成與電極之密著性良好之電極。且，上述受光面電極之形成時，可採用燒穿法而進行電極形成。

另，玻璃粉末及其它陶瓷粉末之含量比例以令糊整體為100質量%時之10質量%以下為適當，典型則為5質量%以下(諸如1~5質量%程度)。含有玻璃成分時之電極形成用糊之組成例則可諸如具體例示為導電性粉末：85質量%~90質量%、樹脂顆粒：0.1質量%~1.2質量%、有機媒液成分：5質量%~12質量%等。

此所揭露之電極形成用糊中除上述成分以外，可視需要而加入各種添加成分。舉例言之，可舉出界面活性劑、消泡劑、抗氧化劑、分散劑、聚合抑制劑等添加劑。

[0040]以上之電極形成用糊一如上述而具有可謂良好之剝離性或通過性之性質，故舉例言之，其可適用作為網版印刷、凹版印刷、平版印刷及噴墨印刷等所使用之印刷用糊(亦可能為漿劑或油墨等)，舉例言之，尤其可適用於要求更為細化之電極圖案之形成。本發明中，可實現之電極圖案之細線尺寸之絕對值並無問題，舉例言之，於習知之電極形成用糊中添加樹脂顆粒，即可高品質地印刷更加微細化之電極圖案，方為重點。

故而，舉例言之，將以作為半導體元件之一例之太陽電

池元件為例，而說明藉網版印刷形成其受光面上包含更加微細之指型電極之梳型電極圖案之例，同時進行本案發明之作爲半導體元件之太陽電池元件之說明。另，關於太陽電池元件，除本發明特徵所在之受光面電極之構造以外，均與習知之太陽電池相同，就上述關於與習知相同之構造及與習知相同之材料之使用之部分，並非本發明之特徵所在，故省略詳細之說明。

[0041]圖1及圖2示意性圖示可藉本發明之實施而適當製得之太陽電池元件(電池片)10之一例，即，利用單晶或多晶或者非晶質型之矽(Si)所構成之晶圓作爲半導體基板11之所謂矽型太陽電池元件10。圖1所示之電池片10乃一般之單面受光型之太陽電池元件10。

具體而言，該種太陽電池元件10包含藉pn接合形成而形成於矽基板(Si晶圓)11之p-Si層(p型結晶矽)18之受光面側上之n-Si層16，其表面上設有藉CVD等形成之氧化鈦或氮化矽所構成之抗反射膜14，以及由含有Ag粉末等之電極形成用糊所形成之受光面電極12、13。

另，p-Si層18之背面側上設有與受光面電極12相同而藉預定之電極形成用糊(典型則爲導電性粉末乃Ag粉末之導電性糊)形成之背面側外部連接用電極22，以及可發揮所謂背面電場(BSF；Back Surface Field)效果之背面鋁電極20。鋁電極20乃藉印刷、焙燒以鋁粉末爲主體之鋁糊而形成於背面之大致全面上。上述焙燒時將形成未圖示之Al-Si合金層，鋁將擴散至p-Si層18而形成 p^+ 層24。上述 p^+ 層24即BSF

層之形成，則可避免已光產生之載子於背面電極附近復合，而實現諸如短路電流及開路電壓(Voc)之增大。

[0042]如圖2所示，太陽電池元件10之矽基板11之受光面11A側上，形成有數條(諸如1條~3條程度)相互平行之直線狀之母線(連接用)電極12，以及與前述母線電極12相交而連接之相互平行之多數(諸如60條~90條程度)條狀之指型(集電用)電極13作為受光面電極12、13。

指型電極13形成有多條以收集因受光而生成之光產生載子(電洞及電子)。母線電極12則為可集中指型電極13所收集之載子之連接用電極。形成有上述受光面電極12、13之部分則於太陽電池元件之受光面11A上形成非受光部分(阻光部分)。故而，儘可能使設於上述受光面11A側之母線電極12與指型電極13(尤其數量較多之指型電極13)細線化，即可減少其對應量之非受光部分(阻光部分)，並擴大各電池片單位面積之受光面積。如此則可極簡易地提高太陽電池元件10之每單位面積之輸出。

[0043]此時，已細化之電極之線寬均一即無問題，但舉例言之，其局部若發生縮細，將導致上述縮細之部位之電阻增大，而發生集電之損失。甚且，已細化之電極之局部若發生斷線，則無法經上述斷線部位而進行發電電流之集電(流過高電阻之基板之電流將在已發生集電損失之狀態下進行集電)。因此，太陽電池元件之受光面電極之形成需要高品質之印刷技術及其適用之印刷性良好之電極形成用糊。

[0044] 上述太陽電池元件10大致經由以下之處理而製成。

即，準備適當之矽晶圓，並藉熱擴散法或離子佈植等一般技法而摻雜預定之雜質以形成上述p-Si層18及n-Si層16，即可製成前述矽基板(半導體基板)11。接著，藉諸如電漿CVD等技法而形成由氮化矽等所構成之抗反射膜14。

然後，於上述半導體基板11之背面11B側上，先使用預定之電極形成用糊(典型則為導電性粉末乃Ag粉末之導體糊)而網版印刷成預定圖案，再予以乾燥，而形成可在焙燒後構成背面側外部連接用電極22(參照圖1)之背面側導體糊塗布物。接著，於背面側之全面上藉網版印刷法等塗布(供給)以鋁粉末為導體成分之糊，再予以乾燥而形成鋁膜。

[0045] 其次，在形成於上述矽基板11之受光面11A側之抗反射膜14上，典型地藉網版印刷法而依圖2所示之配線圖案印刷(供給)本發明之電極形成用糊。所印刷之線寬並無特別之限制，但採用本發明之電極形成用糊，即可形成包含線寬為 $70\ \mu\text{m}$ 程度或更小(以 $50\ \mu\text{m}\sim 60\ \mu\text{m}$ 程度之範圍為佳， $40\ \mu\text{m}\sim 50\ \mu\text{m}$ 程度之範圍則更佳)之指型電極之電極圖案之塗膜(印刷體)。然後，於適當之溫度範圍(典型則為 $100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，諸如 $120^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 程度)內使基板乾燥。較為適用之網版印刷法之內容則留待後述。

[0046] 如上所述，而於大氣環境中使用諸如近紅外線高速焙燒爐等焙燒爐，在適當之焙燒溫度(諸如 $700\sim 900^{\circ}\text{C}$)下焙燒已於兩面上分別形成有糊塗布物(乾燥膜狀之塗布物)

之矽基板11。

藉上述焙燒，可一同形成受光面電極(典型則為Ag電極)12、13及背面側外部連接用電極(典型則為Ag電極)22，以及焙燒鋁電極20，且可同時形成未圖示之Al-Si合金層並使鋁擴散至p-Si層18而形成上述 p^+ 層(BSF層)24，以製作太陽電池元件10。

另，如上所述，除同時焙燒以外，亦可分別實施諸如用於形成受光面11A側之受光面電極(典型則為Ag電極)12、13之焙燒，以及用於形成背面11B側之鋁電極20及外部連接用電極22之焙燒。

[0047]以上之受光面電極之形成處理時，網版印刷之方法雖無特別之限制，但舉例言之，可使用已藉蝕刻處理或雷射加工並依照正確形狀而形成有對應配線圖案之開口部之金屬遮罩而進行一般網版印刷，作為較佳之一例。

具體而言，乃於半導體基板(矽基板)11之受光面11A上配置預定之金屬遮罩，並朝上述配置之金屬遮罩表面上供給所需組成之電極形成用糊。其次，於金屬遮罩表面上宜以100~300mm/秒之移動速度(諸如150~250mm/秒)高速移動適當形狀之橡皮輥，而使電極形成用糊具備適度之充填作用，即可朝金屬遮罩之開口部充填糊。

橡皮輥之印刷壓力(橡皮輥所承受之壓力)宜隨橡皮輥本身之材質及構造而適當變更，故並未特別加以限制，但典型則以0.05~0.3MPa程度為適當，典型則為0.1~0.2MPa程度。

[0048]所使用之金屬遮罩之開口部之開口寬宜為可實現受光面電極之細線化之尺寸。舉例言之，欲形成線寬 $70\text{ }\mu\text{ m}$ 以下之指型電極時，可使用對應該尺寸之開口寬之金屬遮罩，典型則為 $60\text{ }\mu\text{ m}$ 以下(諸如 $30\sim 60\text{ }\mu\text{ m}$)或 $50\text{ }\mu\text{ m}$ 以下(諸如 $30\text{ }\mu\text{ m}\sim 40\text{ }\mu\text{ m}$)之金屬遮罩。其亦隨目標之線寬而改變，故雖未特別加以限制，但舉例言之，可使用諸如開口寬較目標之指型電極之線寬更窄 $5\sim 30\%$ 程度之遮罩(若目標為諸如線寬 $60\text{ }\mu\text{ m}$ 程度之電極，則使用開口寬為 $45\pm 5\text{ }\mu\text{ m}$ 程度之遮罩)。且，所使用之金屬遮罩亦可為形成有指型電極線形成用之開口部與母線電極線形成用之開口部之雙方之遮罩，或僅形成有指型電極線用之開口部之遮罩。使用僅形成有指型電極線形成用之開口部之金屬遮罩時，可使用其它網版印刷版而形成母線電極。

[0049]依據以上揭露之電極形成用糊(即含有樹脂顆粒之電極形成用糊)，舉例言之，上述金屬遮罩之開口部中充填之糊將不致殘留於開口部，而可順暢地自開口脫離，並供給(印刷)至矽基板11上。上述電極形成用糊對上述微細之開口部之通過性良好，故舉例言之，可在線之縮細及斷線之發生大幅減少之狀態下，形成高品質之線寬 $75\text{ }\mu\text{ m}$ 以下(以 $70\text{ }\mu\text{ m}$ 以下為佳， $65\text{ }\mu\text{ m}$ 以下則尤佳)之指型電極13。母線電極則幾乎不受線之縮細及斷線等所影響，故無須使用上述電極形成用糊，但亦可形成高品質之諸如線寬 $1000\sim 3000\text{ }\mu\text{ m}$ 程度之母線電極。

使用習知之電極形成用糊而進行網版印刷時，難以依預

定圖案形成諸如線寬(線幅) $70\ \mu\text{m}$ 以下程度之微細之集電用電極(指型電極)並避免斷線及線寬之縮細之發生。尤其，使用一般之網印遮罩(網印絲網)進行網版印刷時，於絲網之交點上發生縮細及斷線之可能性較高，必須為避免上述斷線之風險而採用金屬遮罩以進行受光面電極之網版印刷。金屬遮罩之遮罩之開口部不存在絲網，故電極形成用糊通過時之阻力較小，堵塞狀況亦較少，故可避免斷線之發生。然而，一般而言，金屬遮罩須經雷射及鍍覆等開口部之加工程序，故製造成本較高，且亦有對變形等之耐久性較差之缺點。

依據以上揭露之電極形成用糊，如上所述，其對微細開口部之通過性良好，故即便使用金屬遮罩時，使用一般之網印遮罩時，亦可實現已抑制細線之縮細及斷線發生之高品質之印刷。舉例言之，即便網版印刷亦可形成線寬 $70\ \mu\text{m}$ 以下(典型則為 $60\ \mu\text{m}$ 以下，諸如 $50\ \mu\text{m}$ 以下， $40\ \mu\text{m}\pm 5\ \mu\text{m}$ 程度則更佳)之指型電極。如此而大幅抑制電極線之縮細及斷線之發生，即可在諸如每條指型電極之電阻值略微增大時，亦將電極圖案整體之線路電阻值壓低。故而，將指型電極13之寬度與條數設計為最佳之組合，即可提供光電換能效率較高之太陽電池元件。

[0050]以下，則說明有關本發明之若干實施例，但非意指本發明受限於該等實施例之揭露。

(第1實施形態)

[電極形成用糊之製備]

已製備以下之表1所示之共7種電極形成用糊。

導電性粉末使用平均粒徑為 $2\ \mu\text{m}$ 之Ag粉末。有機媒液成分使用含有乙基纖維素作為樹脂成分之媒液。且，玻璃料使用在電子材料範疇中常用於電極形成用糊之製備之一般硼矽酸鉛玻璃粉末(平均粒徑： $0.5\sim 1.6\ \mu\text{m}$)。其次，本實施形態中，樹脂顆粒使用平均粒徑為 $1.5\ \mu\text{m}$ 之酚顆粒。該等材料之調配如下。即，先依Ag粉末85質量%、玻璃料3質量%及有機媒液12質量%之比例加以調配。再如表1所示，在相對於Ag粉末之質量而為 $0\sim 1.26$ 質量%(約 $0\sim 10$ 體積%)之範圍內改變比例而調配加入樹脂顆粒。使用三輥輪充份混拌該等材料，而製成樣本1~7之電極形成用糊。

[0051][試驗用太陽電池元件(受光面電極)之製作]

使用如上而製得之樣本1~7之電極形成用糊，並藉網版印刷法而形成了太陽電池元件之受光面電極(即，指型電極與母線電極所構成之梳型電極)。

即，準備市售之 156mm 平方(6吋見方)之太陽電池用p型單晶矽晶圓(厚度 $200\ \mu\text{m}$)，藉NaOH水溶液對其表面(受光面)進行鹼蝕刻處理而去除受損層，並形成凹凸之質地構造，接著，對上述質地構造面塗布含磷溶液，並進行熱擴散處理，而於上述矽晶圓之受光面上形成厚度約 $0.3\ \mu\text{m}\sim 0.4\ \mu\text{m}$ 之n-Si層(n^+ 層)。然後，於上述n-Si層上藉電漿CVD(PECVD)法而形成厚度 $50\text{nm}\sim 100\text{nm}$ 程度之氮化矽膜，而構成抗反射膜。

[0052]然後，使用樣本1~7之各糊，並於大氣環境中、

室溫條件下，藉網版印刷而於上述抗反射膜上印刷受光面電極(Ag電極)用之電極圖案。

具體而言，乃如圖2所示，藉印刷而形成由3條相互平行之直線狀母線電極，以及與前述母線電極垂直而相互平行之67條指型電極所構成之電極圖案。作為目標之指型電極之線寬約為 $60\mu\text{m}\sim 70\mu\text{m}$ 。且，母線電極之線寬設為 1.5mm 。

上述印刷時，使用了於網印絲網上形成有適用於上述電極圖案之開口部之網版印刷用之網印遮罩(網印印刷版)。於基板之受光面上配置上述網印印刷版，並朝網印印刷版上供給電極形成用糊後，使矽氧橡膠(或胺甲酸乙酯橡膠等亦可)製之橡皮輥(硬度70度)依攻角45度、印刷壓力 0.2MPa 之條件而接觸網印印刷版，並直接以 $200\text{mm}/\text{秒}$ 之速度高速移動於版上，而使電極形成用糊自網印印刷版之開口部通過受光面側，即製得印刷體。其印刷條件一般，不包括特殊條件及操作等。

實施上述網版印刷後，在 120°C 下乾燥基板，接著於大氣環境中，使用近紅外線高速焙燒爐而在焙燒溫度範圍 $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ 內焙燒基板，即形成受光面電極。

[0053][評價]

首先，已就使用未調配有酚顆粒之糊1與調配有10體積%之酚顆粒之糊7而形成之電極圖案，藉掃描型電子顯微鏡(SEM:Scanning Electron Microscope)觀察焙燒前後之截面構造。其結果顯示於圖3A~圖4B。

圖3A顯示由糊1製得之電極圖案(印刷體)乾燥後之乾燥

膜之截面狀態，圖3B顯示糊7之電極圖案(印刷體)乾燥後之乾燥膜之截面狀態。圖3A、圖3B中明顯可見之球狀物為Ag粉末，圖3B中為Ag粉末所包圍而外觀較暗之球狀物則為樹脂顆粒。乾燥膜之狀態下，未調配有樹脂顆粒之糊1之乾燥膜與調配有樹脂顆粒之糊7之乾燥膜之間，除將Ag粉末置換為樹脂顆粒外，乍似並無明顯差異。

另，圖4A及4B分別顯示由糊1及糊7製成之電極圖案(印刷體)經焙燒後之電極膜之截面狀態。如圖4A所示，可知未調配有樹脂顆粒之糊1所製得之電極膜於Ag粉末間形成有小空隙，鄰接之Ag粉末彼此藉燒結而結合構成電極膜。然而，可知焙燒前已大量堆集之Ag粉末因上述燒結而隨機崩散，並於電極膜表面上產生凹凸現象。相對於此，如圖4B所示，已發現調配有樹脂顆粒之7所製得之電極膜中，可清楚確認樹脂顆粒燃盡而形成之較大空隙與Ag粉末間形成之空隙，空隙之體積大於由糊1製得之電極膜，但焙燒前已堆集之Ag粉末及樹脂顆粒仍維持其聚積狀態而燒結。且，已確認電極膜表面上未發生明顯之凹凸現象。

[0054]接著，就如上形成之受光面電極(指型電極、母線電極)之圖案調查以下之評價項目：(a)指型電極之斷線部位數、(b)指型電極之縮細部位數、(c)電極形成用糊之附著量、(d)指型電極之寬度、(e)指型電極之膜厚。該等評價項目中，(a)、(b)及(d)之測定採用使用太陽電池檢查裝置(GP Solar GmbH公司出品，太陽能電池電極瑕疵檢測用直列外觀檢查系統GP PRINT-Q FS.Cam)之自動影像處理所進行之

圖案觀察之解析結果。上述(c)使用數位秤(sartorius公司出品，CPA224S)，上述(e)則使用表面粗度測定機(Mitutoyo公司出品，SURFTEST SV-3100)，而進行測定。

又，亦已進行製得之電極之(f)線路電阻之測定。就線路電阻值則使用電阻計(日置電機株式會社出品，DIGITAL HiTESTER)，而測定指型電極表面之任意間隔(24mm)之電阻值(Ω)。

[0055] 又，評價結果中，上述(a)至(c)之評價結果已顯示於圖5。由圖5可知，於電極形成用糊中調配酚顆粒，將出現基板上印刷之糊量(重量)減少之傾向，且，導電性粉末在糊中所占之量將實質減少。然而，舉例言之，已確認一如糊2，僅添加微量之樹脂顆粒，即可大幅減少指型電極之斷線部位數及縮細現象，而安定提昇印刷性。但，已知一如糊7，樹脂顆粒之添加量若超過一定值，則無法獲致上述印刷性提昇之效果。

由上，網版印刷時糊通過網印印刷版之開口部之通過性不佳，且基板上之糊附著量減少之結果，將導致對指型電極之斷線部位數及縮細數之影響。然而，調配有酚顆粒之糊之開口部通過性良好，故推論不致造成對應酚顆粒之調配量之程度之糊量(重量)減少。如上所述，依據本發明之電極形成用糊2~6，已發現可進行高品質之印刷。另，雖就糊2~6之電極形成用糊已發現與酚顆粒之調配量不成對應關係之若干印刷性之偏差，但推論此與導電性粉末等其它材料之批次間之品質偏差較為有關。

[0056] 評價結果中，上述之(d)至(f)之評價結果已合併顯示於以下之表1。另，該等結果均為複數($n=6$ 以上)次測定值之平均值。(4)指型電極之寬度則為未調配有酚顆粒之習知之糊1與調配有酚顆粒之本發明之糊2~6藉相同遮罩而形成線寬，而前者線寬較細之結果。然而，在糊2~6之間並未發現線寬之大幅差異，且測定值之偏差在糊1~7之間大致相同。(5)關於指型電極之膜厚，與未調配有酚顆粒之習知之糊1相較，則發現調配有酚顆粒之本發明之糊2~6有略微減薄之傾向。然而，在糊2~6之間未發現膜厚之大幅差異，且測定值之偏差在糊1~7之間大致相同。

[0057] 另，(6)關於線路電阻，已確認在調配有酚顆粒之糊2~7之間，線路電阻值隨酚顆粒之調配量增加而略微增大。然而，結果則為調配有1體積%及2體積%之酚顆粒之糊2及3之線路電阻低於未調配有酚顆粒之糊1。若考量此因調配酚顆粒而導致指型電極之截面積縮小或電極構造中形成有空隙等，則結果雖令人訝異，但可推論乃因電極圖案整體減少了斷線及縮細所致。且，糊1之線路電阻之測定值之偏差最大，糊3則最少，故可確認對電極形成用糊適量調配酚顆粒，即可提昇印刷性並提高其品質。

[0058] 【表1】

表 1

糊 NO.	樹脂顆粒	粒徑 (μm)	相對於Ag粉末 之比例(體積%)	相對於Ag粉末 之比例(重量%)	線寬 (μm)	膜厚 (μm)	線路電阻 (Ω)
1	無	—	0	0	59	17	1.2078
2	酚顆粒	1.5	1	0.13	67	14	1.1833
3			2	0.25	64	15	1.1943
4			3	0.38	68	14	1.2086
5			5	0.63	64	15	1.2103
6			8	1.00	65	15	1.2192
7			10	1.26	63	15	1.2285

[0059](第2實施形態)

[電極形成用糊之製備]

已製備以下表2所示之共5種糊。

即，將第1實施形態之樹脂顆粒改為平均粒徑 $2\mu\text{m}$ 之丙烯酸顆粒，並依以下表2所示之比例調配該丙烯酸顆粒，其它條件則與上述第1實施形態相同，而製備樣本8~12之電極形成用糊。

接著，使用製得之樣本8~12之電極形成用糊，在與上述第1實施形態相同之條件下，藉網版印刷法而形成太陽電池元件之受光面電極。

[0060] 【表2】

表 2

糊 NO.	樹脂顆粒	粒徑(μm)	相對於Ag粉末 之比例(體積%)	相對於Ag粉末 之比例(重量%)
1	無	—	0	0
8			1	0.13
9			3	0.38
10	丙烯酸顆粒	2.0	5	0.63
11			8	1.00
12			10	1.26

[0061][評價]

與第1實施形態相同藉影像解析裝置解析如上形成之受光面電極(指型電極、母線電極)之圖案，以進行印刷性之評價。

藉自動影像處理所進行之圖案觀察而進行評價之項目主要分為(a)指型電極之斷線部位數、(b)縮細部位數、(c)電極形成用糊之附著量、(d)指型電極之寬度、(e)指型電極之膜厚。且，亦與第1實施形態相同而進行了所製得之電極之(f)線路電阻之測定。

[0062]評價結果中，上述(a)至(c)之評價結果已顯示於圖6。為進行比較，亦合併顯示了由未調配有丙烯酸顆粒之糊1製得之電極之相關結果。由圖6可知，將樹脂顆粒之種類自酚顆粒改為丙烯酸顆粒，即可進而一併減少(a)指型電極之斷線部位數及(b)縮細部位數，而確認可獲致更佳之印刷性及印刷品質之提昇效果。

但，可知添加丙烯酸顆粒時，其調配量亦宜為8體積%以下程度。

[0063] 評價結果中，雖未具體顯示上述(d)至(f)之評價結果，但結果與第1實施形態大致類似。即，指型電極之(d)寬度及(e)膜厚在同一印刷條件下，與調配有丙烯酸顆粒之本發明之糊8~12相較，結果未調配有酚顆粒之習知之糊1形成較細而具分量之線寬。然而，實質上，在糊1、8~12之間並未發現大幅差異，且測定值之偏差亦大致相同。

[0064] 又，(6)關於線路電阻則已確認在由糊1、8~12製得之指型電極之間，隨丙烯酸顆粒之調配量之增加而增大線路電阻值。上述線路電阻之增大程度大於依同量使用酚顆粒時。已確認線路電阻之測定值之偏差在由糊1、8~12製得之指型電極間並無特別之差異。

[0065](第3實施形態)

[電極形成用糊之製備]

已製備以下表3所示之共3種糊。

即，已製備與第1實施形態所準備之糊相同之樣本1及4之電極形成用糊，以及使用平均粒徑 $5\mu\text{m}$ 之酚顆粒而其它條件與電極形成用糊4相同而製成之樣本13之電極形成用糊。

[0066] 【表3】

表 3

糊 NO.	樹脂顆粒	粒徑(μm)	相對於Ag粉末 之比例(體積%)	相對於Ag粉末 之比例(重量%)
1	無	—	0	0
4	酚顆粒	1.5	3	0.38
13		5.0	3	0.38

[0067][試驗用太陽電池元件(受光面電極)之製作]

接著，使用已準備之樣本1、4、13之電極形成用糊，形成太陽電池元件之受光面電極。即，藉網版印刷法形成圖2所示之由3條相互平行之直線狀母線電極及與前述母線電極垂直而相互平行之67條指型電極所構成之電極圖案。另，本實施形態中，已準備3種使用於網版印刷之網印印刷版。具體而言，印刷版1乃使用ST325絲網之版，目標之指型電極之線寬(設計線寬)為 $45\ \mu\text{m}$ 。印刷版2乃使用ST400絲網之設計線寬 $45\ \mu\text{m}$ 之版，印刷版3乃使用ST400絲網之設計線寬 $40\ \mu\text{m}$ 之版。且，母線電極之線寬設為 1.5mm 。

上述印刷時，使用了形成有對應上述電極圖案之開口部之網版印刷用之網印遮罩。將前述網印遮罩配置於基板之受光面上，並朝網印遮罩上供給電極形成用糊後，使矽氧橡膠(或胺甲酸乙酯橡膠等亦可)製之橡皮輥(硬度70度)依攻角45度、印刷壓力 0.2MPa 之條件接觸金屬遮罩，並直接以 200mm/秒 之速度高速移動於遮罩上，而使電極形成用糊自遮罩之開口部通過受光面側，即製得印刷體。

實施上述網版印刷後，在 120°C 下乾燥基板，接著，在大氣環境中使用近紅外線高速焙燒爐而於焙燒溫度範圍 $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ 內焙燒基板，即形成受光面電極。

[0068][評價]

與第1實施形態相同，藉影像解析裝置解析如上形成之受光面電極(指型電極、母線電極)之圖案，以進行印刷性之評價。

藉自動影像處理所進行之圖案觀察而進行評價之項目主要分為(a)指型電極之斷線部位數、(b)縮細部位數、(c)電極形成用糊之附著量、(d)指型電極之寬度、(e)指型電極之膜厚。且，亦與第1實施形態相同而進行了所製得之電極之(f)線路電阻之測定。

[0069]評價結果中，上述(a)至(c)之評價結果已顯示於圖7~9。圖7乃使用版1印刷而成之電極圖案之結果，圖8乃使用版2印刷而成之電極圖案之結果，圖9乃使用版3印刷而成之電極圖案之結果。如圖7~9所示，已確認使用版1~3之任一版之印刷均可藉添加樹脂顆粒而減少印刷瑕疵數以提昇印刷性。樹脂顆粒之大小已知可隨目標之線寬及膜厚等而選擇適當粒徑，但與不含樹脂顆粒時相較，已確認使用任一種粒徑之樹脂顆粒時，均可獲致印刷性之提昇效果。尤其，使用細線印刷用之版2及版3時，已清楚確認上述印刷性之提昇效果。具體而言，雖可就線寬 $45\ \mu\text{m}$ 之印刷使用諸如不含樹脂顆粒之糊1，但可知其難以使用於線寬 $40\ \mu\text{m}$ 之印刷。相對於此，可知含有樹脂顆粒之糊4及13當然可適用於線寬 $45\ \mu\text{m}$ 之印刷，且亦可適用於線寬 $40\ \mu\text{m}$ 之印刷。

[0070]上述(d)至(f)之評價結果顯示於以下之表4。表4所示之數值均為複數($n=6$ 以上)次測定值之平均值。本實施形態中，指型電極之(4)寬度、(5)膜厚及(6)線路電阻之結果，糊1雖略優於糊4及13，但均未發現大幅差異。

[0071] 【表4】

表 4									
糊 NO.	版 1			版 2			版 3		
	線寬 (μm)	膜厚 (μm)	線路電阻 (Ω)	線寬 (μm)	膜厚 (μm)	線路電阻 (Ω)	線寬 (μm)	膜厚 (μm)	線路電阻 (Ω)
1	76	16	0.839	66	17	0.955	59*	15*	1.216*
4	78	16	0.921	73	15	1.105	66	13	1.437
13	80	15	0.891	66	15	1.160	70	13	1.383

* 代表因斷線數較多而不適用於該種版之印刷。

[0072] 以上，已藉較佳實施形態說明本發明，但該等揭露並非用於限定本發明，當然可進行各種變更實施。

【符號說明】

[0073] 10…太陽電池元件(電池片)

11…半導體基板(矽基板)

11A…受光面

11B…背面

12…母線電極(受光面電極)

13…指型電極(受光面電極)

14…抗反射膜

16…n-Si層

18…p-Si層

20…背面鋁電極

22…背面側外部連接用電極

24…p+層

申請專利範圍

1. 一種電極形成用糊，乃用於形成電極之糊，包含有：
導電性粉末；
樹脂顆粒；及
有機媒液成分，係用於使前述導電性粉末及前述樹脂顆粒分散。
2. 如請求項1之電極形成用糊，其以比例計令前述導電性粉末之體積為100體積%時，前述樹脂顆粒係含有超過0體積%且8體積%以下。
3. 如請求項1或2之電極形成用糊，其以比例計令前述導電性粉末之重量為100質量%時，前述樹脂顆粒係含有超過0質量%且1質量%以下。
4. 如請求項1~3中任一項之電極形成用糊，其中前述樹脂顆粒之粒徑為印刷前述電極形成用糊後之印刷體橫截面之最小尺寸以下之大小。
5. 如請求項1~4中任一項之電極形成用糊，其中前述樹脂顆粒之平均粒徑為 $10\ \mu\text{m}$ 以下。
6. 如請求項1~5中任一項之電極形成用糊，其中前述樹脂顆粒在氧化氣體環境中將在 600°C 以下之溫度下燃盡。
7. 如請求項1~6中任一項之電極形成用糊，其構成前述樹脂顆粒之樹脂係選自於由酚樹脂、醇酸樹脂、三聚氰胺尿素樹脂、環氧樹脂、聚胺甲酸酯樹脂、矽樹脂、氯化橡膠系樹脂、丙烯酸樹脂、氯乙烯樹脂、氟樹脂及纖維

- 素系樹脂所構成群組中之任1種或2種以上。
8. 如請求項1~7中任一項之電極形成用糊，其構成前述導電性粉末之金屬種類包含選自於由鎳、白金、鈀、銀及銅所構成群組中之任1種或2種以上。
 9. 如請求項1~8中任一項之電極形成用糊，其進而依糊整體之5質量%以下之比例含有玻璃粉末。
 10. 如請求項1~9中任一項之電極形成用糊，其製備成可使用在選自於由網版印刷、凹版印刷、平版印刷及噴墨印刷所構成群組中之任1種印刷法。
 11. 一種半導體元件，其設有使用請求項1~10中任一項之電極形成用糊形成之電極。
 12. 一種太陽電池元件，其設有使用請求項1~10中任一項之電極形成用糊形成之受光面電極。

圖式

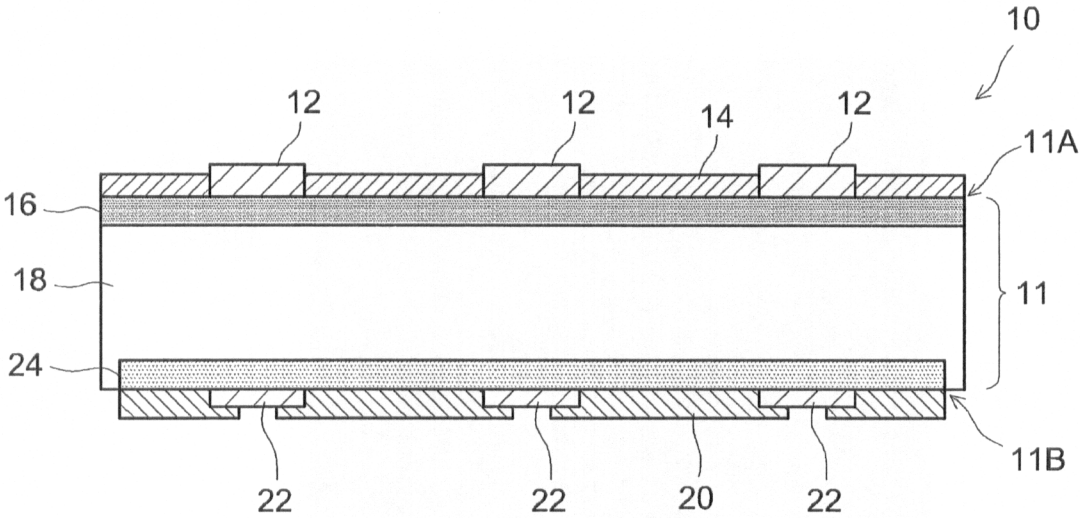


圖1

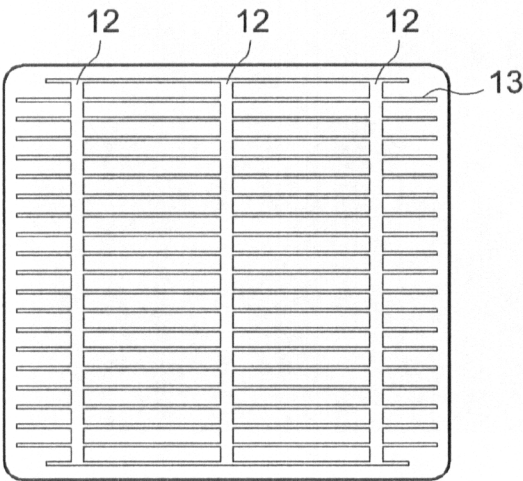


圖2

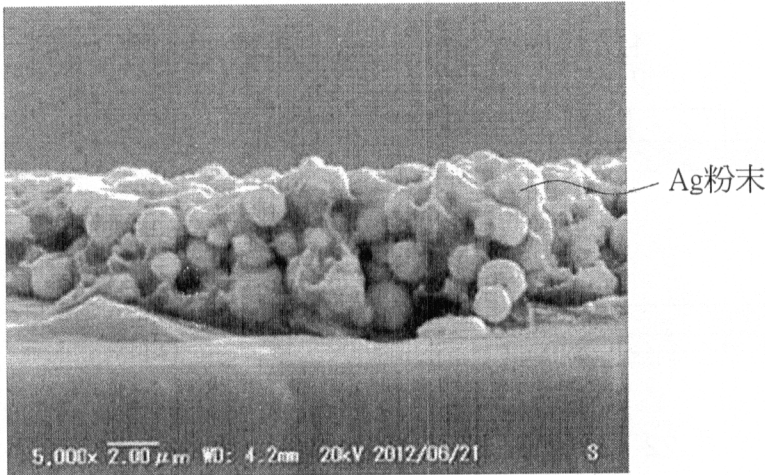


圖3A

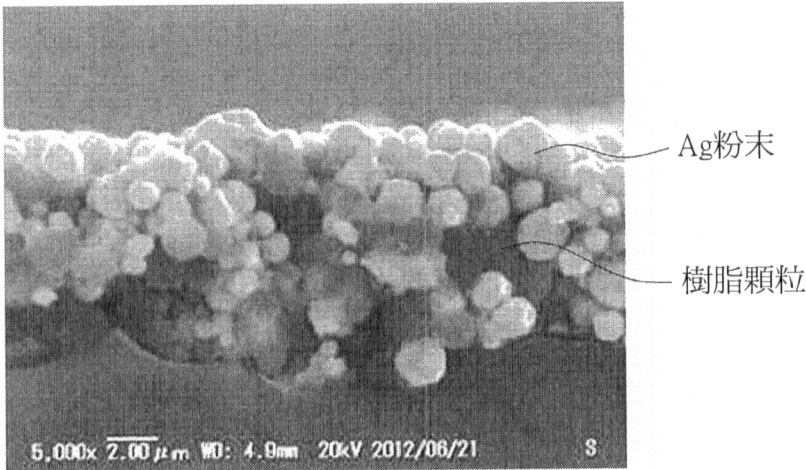


圖3B

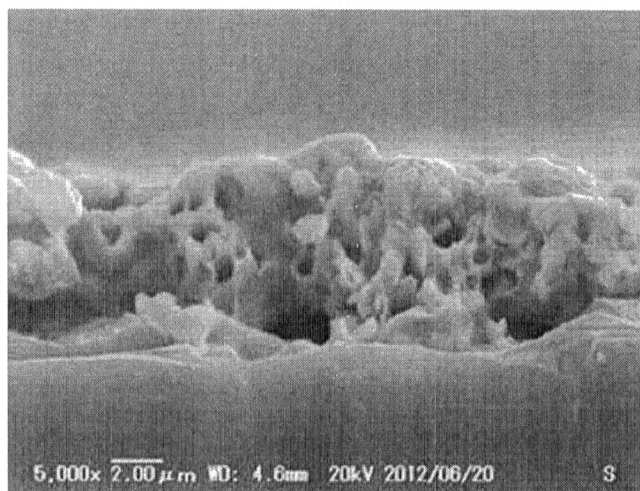


圖4A

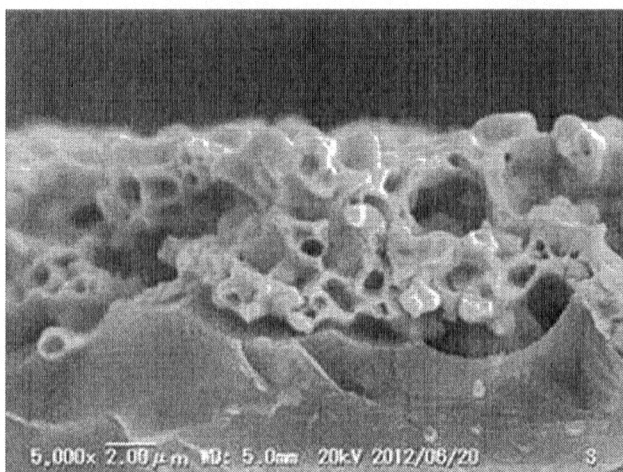


圖4B

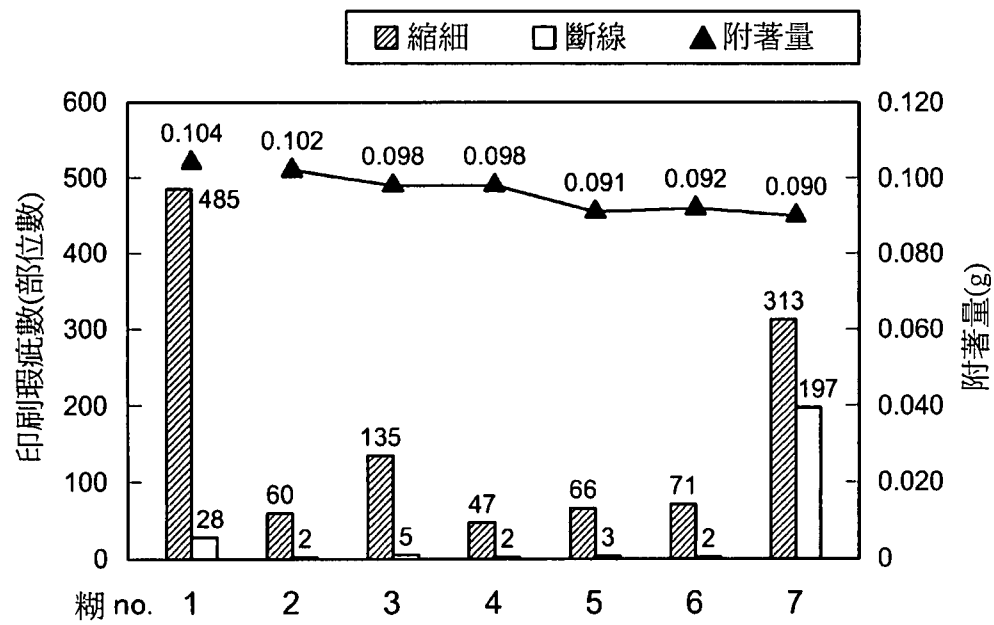


圖5

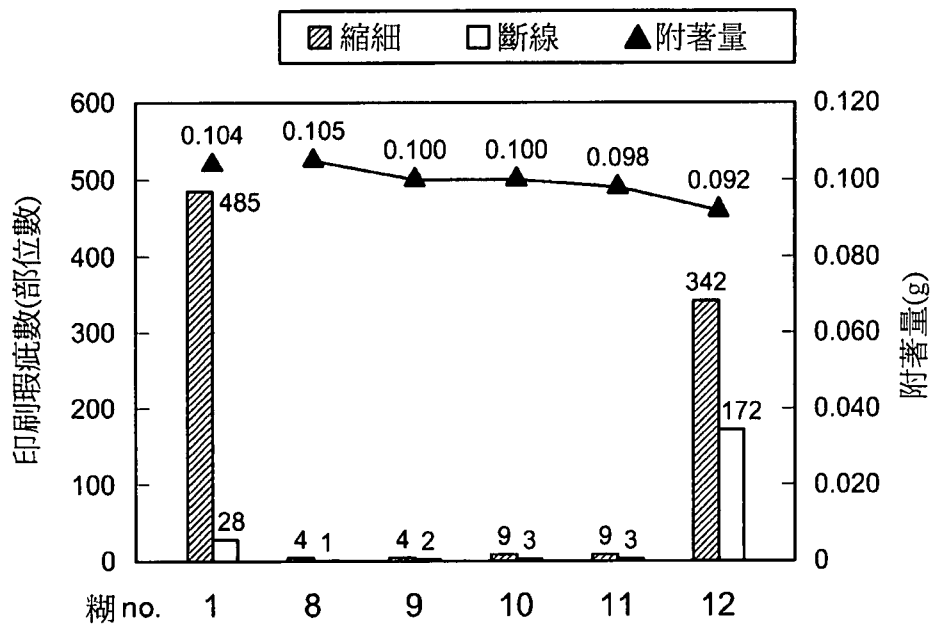


圖6

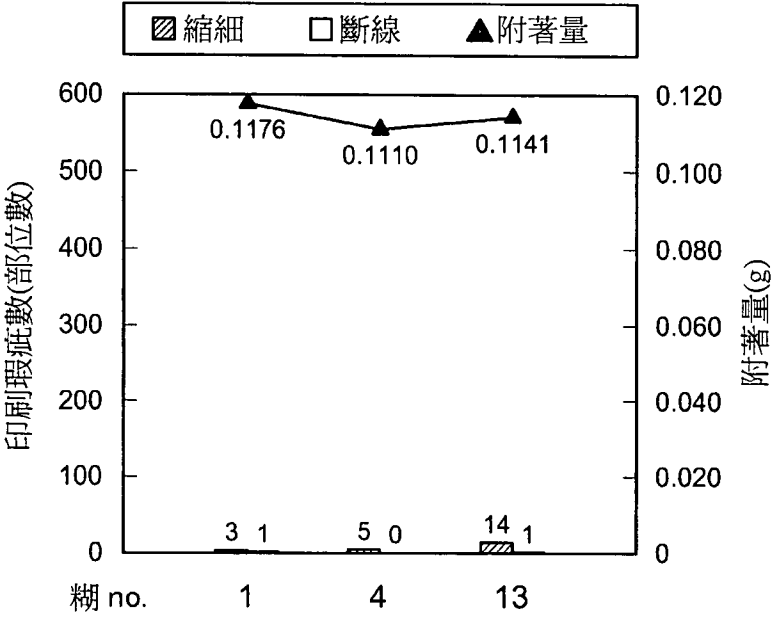


圖7

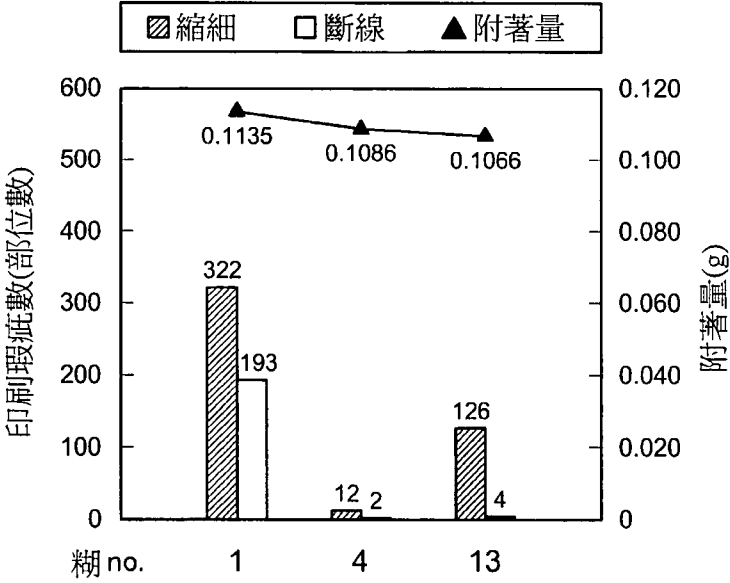


圖8

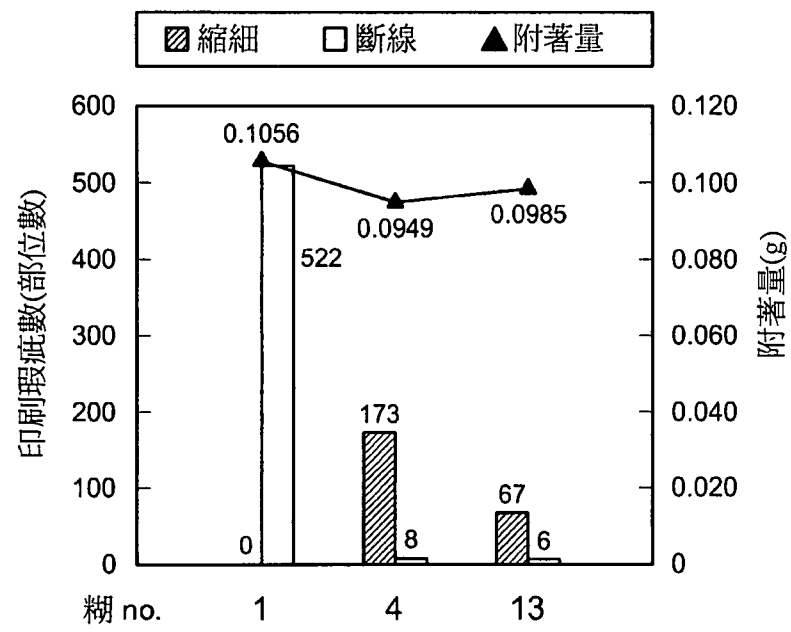


圖9

