



(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 201217455 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：100134795

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 27 日

(51)Int. Cl. : C08L63/02 (2006.01)  
C08K3/08 (2006.01)  
H01L31/0224(2006.01)

C08G59/40 (2006.01)  
C08K3/30 (2006.01)  
H01L31/18 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/29 日本

2010-218813

(71)申請人：橫濱橡膠股份有限公司 (日本) THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD. (JP)  
日本

(72)發明人：佐藤奈央 SATOH, NAO (JP) ; 石川和憲 ISHIKAWA, KAZUNORI (JP)

(74)代理人：林志剛

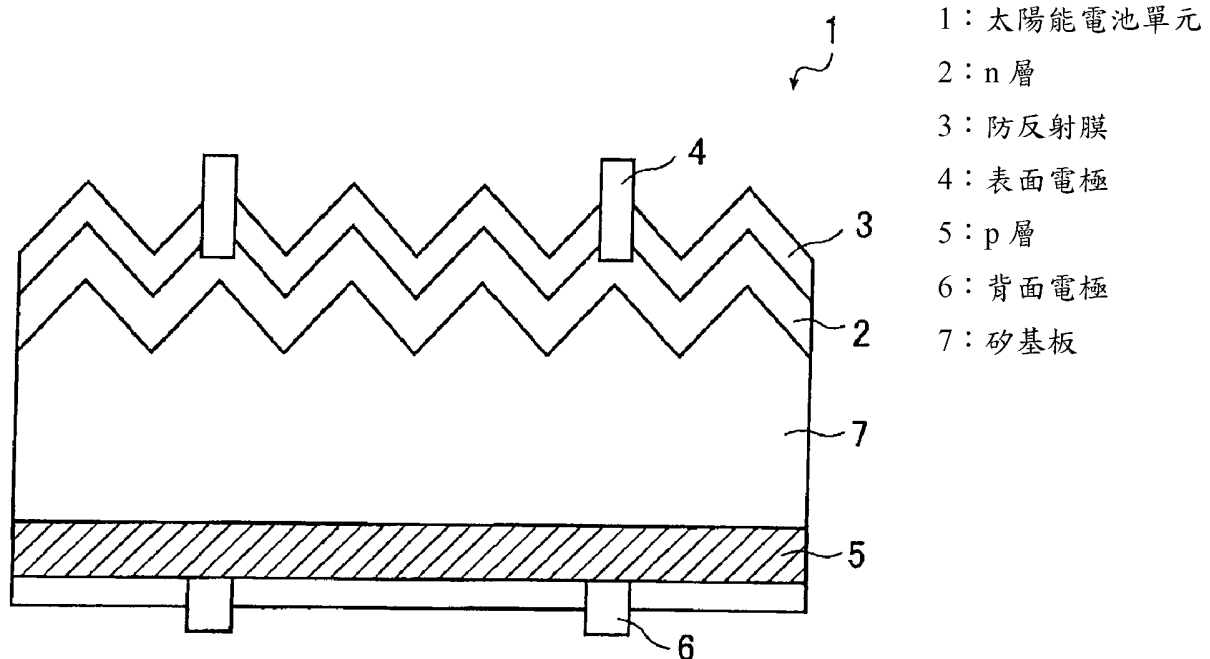
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：3 共 36 頁

(54)名稱

導電性組成物、太陽能電池單元及太陽能電池單元之製造方法

(57)摘要

本發明係提供對硬化物之焊接性良好的導電性組成物、使用其而形成電極之太陽能電池單元及太陽能電池單元之製造方法。本發明為一種導電性組成物，其係含有銀粉(A)、環氧樹脂(B)、硬化劑(C)，而前述環氧樹脂(B)至少係環氧當量為 1500~4000g/eq 之雙酚 A 型環氧樹脂(b1)與環氧當量為 1000g/eq 以下之多元醇系環氧丙基型環氧樹脂(b2)，且前述硬化劑(C)為鎢陽離子系硬化劑。





(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 201217455 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：100134795

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 27 日

(51)Int. Cl. : C08L63/02 (2006.01)  
C08K3/08 (2006.01)  
H01L31/0224(2006.01)

C08G59/40 (2006.01)  
C08K3/30 (2006.01)  
H01L31/18 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/29 日本

2010-218813

(71)申請人：橫濱橡膠股份有限公司 (日本) THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD. (JP)  
日本

(72)發明人：佐藤奈央 SATOH, NAO (JP) ; 石川和憲 ISHIKAWA, KAZUNORI (JP)

(74)代理人：林志剛

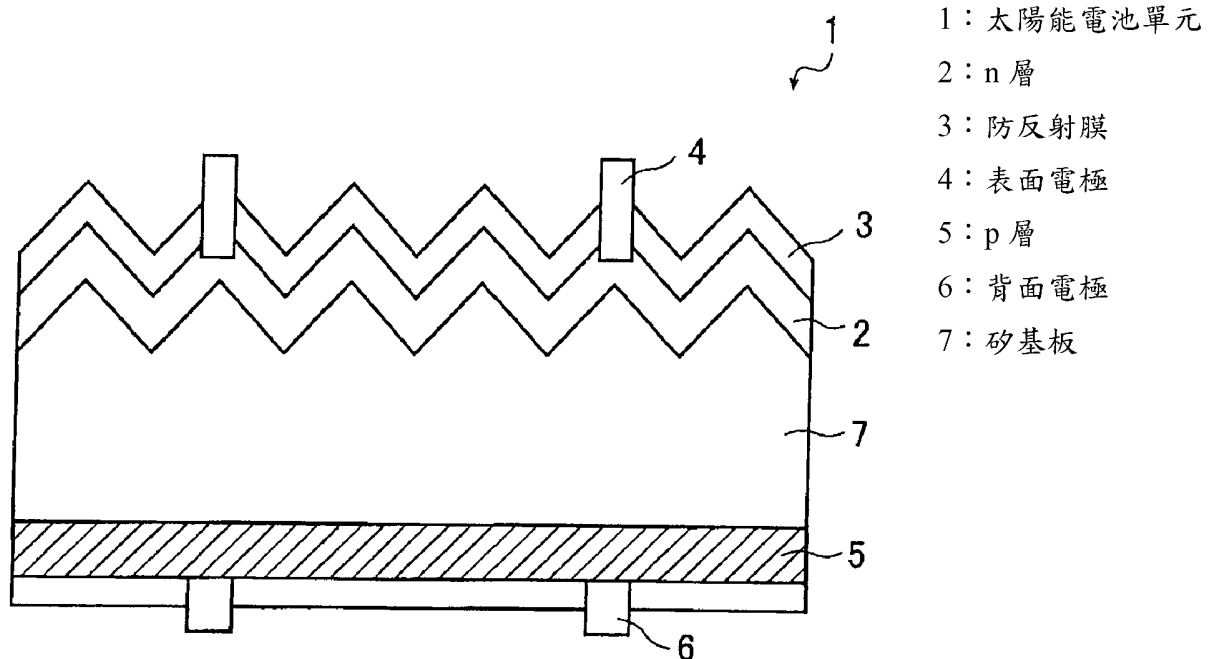
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：3 共 36 頁

(54)名稱

導電性組成物、太陽能電池單元及太陽能電池單元之製造方法

(57)摘要

本發明係提供對硬化物之焊接性良好的導電性組成物、使用其而形成電極之太陽能電池單元及太陽能電池單元之製造方法。本發明為一種導電性組成物，其係含有銀粉(A)、環氧樹脂(B)、硬化劑(C)，而前述環氧樹脂(B)至少係環氧當量為 1500~4000g/eq 之雙酚 A 型環氧樹脂(b1)與環氧當量為 1000g/eq 以下之多元醇系環氧丙基型環氧樹脂(b2)，且前述硬化劑(C)為鎢陽離子系硬化劑。



## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於導電性組成物、使用其形成電極之太陽能電池單元及太陽能電池之製造方法。

### 【先前技術】

以往，周知有下述製造電路基板之方法：將在銀粒子等之導電性粒子中添加並混合由熱塑性樹脂（例如，丙烯酸樹脂、醋酸乙烯樹脂等）或熱硬化性樹脂（例如，環氧樹脂、不飽和聚酯樹脂等）所形成之黏合劑、有機溶劑、硬化劑、觸媒等而得之銀膏（導電性組成物）按照規定電路圖型印刷在合成樹脂基材上（例如，聚酯薄膜等），並對此等進行加熱而形成呈導體電路之導電性配線，而製造電路基板。

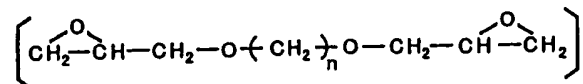
例如，作為環氧樹脂系之膏狀材料，在專利文獻 1 中記載「一種導電膏，其特徵為包含：分子量為 900 以上之環氧樹脂；相對於前述環氧樹脂重量比率為 4~10 範圍內之銀粉；使前述環氧樹脂硬化所必需之最少添加量之兩倍以上之咪唑系硬化劑」。

又，在專利文獻 2 中記載「一種導電性膏，其特徵為將（A）環氧樹脂、（B）氧雜環丁烷、（C）陽離子聚合類硬化劑及（D）導電性粉末進行混合而形成」。

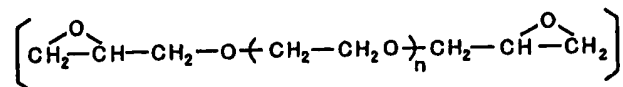
並且，在專利文獻 3 中記載「一種導電性膏組成物，其系包含銀粉、加熱硬化性成分與溶劑之導電性膏組成物

，其中前述加熱硬化性成分含有環氧當量為 2000~3500g/eq 之雙酚 A 型環氧樹脂、環氧當量為 1000g/eq 以下且黏性率為 10 至 100mPa·s 之多元醇系環氧丙基型環氧樹脂、硬化劑，前述多元醇系環氧丙基型環氧樹脂為具有如下化 1 之結構式之烷基二醇系或具有如下化 2 之結構式之聚乙二醇系，化 1 之結構式與化之 2 結構式中 n 為 3 至 9，前述雙酚 A 型環氧樹脂對多元醇系環氧丙基型環氧樹脂之重量混合比率為 1 對 1 至 1 對 3」。

[化1]



[化2]



更進一步，在專利文獻 4~6 中記載「一種銀膏，其系含有銀粉、環氧樹脂及其硬化劑（酚醛清漆化合物）與溶劑」。

[先前技術文獻]

專利文獻

專利文獻 1：日本特開平 8-92506 號公報

專利文獻 2：日本特開 2004-87268 號公報

專利文獻 3：日本特開 2009-146584 號公報

專利文獻 4：日本特開 2010-53168 號公報

專利文獻 5：日本特開 2010-55787 號公報

專利文獻 6：日本特開 2010-55788 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

然而，本發明者等對專利文獻 1~6 所記載之環氧樹脂系膏材料進行研究的結果，清楚地發現：對於使用網版印刷由膏材料形成之配線或電極（以下，亦稱為「電極等」）之焊接性（焊料潤濕性）差，例如，在形成太陽能電池單元之集電電極時則難以實現模組化。

因此，本發明系以提供一種對硬化物之焊接性良好之導電性組成物、使用其而形成電極之太陽能電池單元及太陽能電池之製造方法。

[用以解決課題之手段]

為了解決上述課題，本發明者等經過認真研究之結果，發現若對特定之兩種類之環氧樹脂配合銻陽離子系硬化劑，則會變成對硬化物之焊接性優良之導電性組成物，進而完成了本發明。即，本發明提供：

（1）一種導電性組成物，其系含有：銀粉（A）、環氧樹脂（B）、硬化劑（C），前述環氧樹脂（B）至少系環氧當量為 1500~4000g/eq 之雙酚 A 型環氧樹脂（b1）與環氧當量為 1000g/eq 以下之多元醇系環氧丙基型環氧樹脂（b2），前述硬化劑（C）為銻陽離子系硬化劑。

(2) 一種太陽能電池單元，其係具備受光面側之表面電極、半導體基板及背面電極，而前述表面電極及／或前述背面電極係使用用於太陽能電池電極用膏之如上述(1)之導電性組成物而形成。

(3) 一種太陽能電池單元的製造方法，其係具有：

將上述(1)之導電性組成物塗覆於矽基板上以形成配線之配線形成步驟，與

對所得之前述配線進行熱處理以形成受光面側之表面電極及／或背面電極之熱處理步驟。

如以下所示般，根據本發明，可提供對硬化物之焊接性良好之導電性組成物、使用其而形成電極之太陽能電池單元及太陽能電池單元之製造方法。

又，本發明之導電性組成物即使在低溫(150~500℃)燒成亦可抑制斷線或滲透等之發生而形成電極等。

並且，若使用本發明之導電性組成物，則不僅可在矽基板上形成電極等，且可在耐熱性低之基材上亦可形成電極等，故非常有用。

#### 【實施方式】

本發明之導電性組成物，其係含有銀粉(A)、環氧樹脂(B)、硬化劑(C)，而前述環氧樹脂(B)至少係環氧當量為1500~4000g/eq之雙酚A型環氧樹脂(b1)與環氧當量為1000g/eq以下之多元醇系環氧丙基型環氧樹脂(b2)，前述硬化劑(C)為銻陽離子系硬化劑。

以下，詳細說明關於銀粉（A）、環氧樹脂（B）、硬化劑（C）。

< 銀粉（A） >

在本發明之導電性組成物中所使用之銀粉（A）無特別限定，可使用配合於以往公知之導電性膏中之銀粉。

從印刷性為良好，可形成體積電阻率小之電極等之理由考慮，上述銀粉（A）係以平均粒徑為  $0.5\sim 10\ \mu\text{m}$  之球狀銀粉末為佳。

在此，球狀係指長徑／短徑之比率為 2 以下之粒子的形狀。

在此，平均粒徑係指球狀銀粉末之粒徑的平均值，且係指利用雷射衍射式粒度分佈測量裝置測量之 50% 體積累積粒徑（D50）。尚且，作為計算平均值基礎的粒徑，在球狀銀粉末之截面為橢圓形時係指將該長徑與短徑之合計值除以 2 的平均值，在球狀銀粉末之截面為正圓形時係指該直徑。

例如，後述之實施例中所使用之銀粉（AgC-103、福田金屬箔粉工業公司製造）之照片（圖 2）所示者係相當於球狀銀粉末，銀粉（AgC-2011、福田金屬箔粉工業公司製造）之照片（圖 3）所示者係相當於薄片（鱗片）狀銀粉末，而並非係相當於球狀銀粉末。

又，從印刷性更良好的理由考慮，上述銀粉（A）平均粒徑較佳為  $0.7\sim 5\ \mu\text{m}$ ，從燒成速度適當且作業性優良

之理由考慮，上述銀粉（A）平均粒徑更佳為  $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 。

於本發明中，此般銀粉（A）可以使用市售品，作為其具體例，可舉出：AgC-102（形狀：球狀、平均粒徑： $1.5\ \mu\text{m}$ 、福田金屬箔粉工業公司製造）、AgC-103（形狀：球狀、平均粒徑： $1.5\ \mu\text{m}$ 、福田金屬箔粉工業公司製造）、AG4-8F（形狀：球狀、平均粒徑： $2.2\ \mu\text{m}$ 、同和電子公司製造）、AG2-1C（形狀：球狀、平均粒徑： $1.0\ \mu\text{m}$ 、同和電子公司製造）、AG3-11F（形狀：球狀、平均粒徑： $1.4\ \mu\text{m}$ 、同和電子公司製造）、EHD（形狀：球狀、平均粒徑： $0.5\ \mu\text{m}$ 、三井金屬公司製造）、AgC-2011（形狀：薄片狀、平均粒徑： $2\sim 10\ \mu\text{m}$ 、福田金屬箔粉工業公司製造）等。

#### < 環氧樹脂（B） >

本發明之導電性組成物中所使用之環氧樹脂（B）至少為環氧當量為  $1500\sim 4000\text{g/eq}$  之雙酚 A 型環氧樹脂（b1）與環氧當量為  $1000\text{g/eq}$  以下之多元醇系環氧丙基型環氧樹脂（b2），但亦可此等環氧樹脂一同併用其他之環氧樹脂（b3）。

在此，環氧樹脂（B）之環氧當量係根據日本工業規格 JISK-7236:2001 之「環氧樹脂之環氧當量之計算方法」所算出之值。

雙酚 A 型環氧樹脂（b1）

上述雙酚 A 型環氧樹脂 ( b1 ) 係環氧當量為 1500~4000g/eq 之雙酚 A 型環氧樹脂。

上述雙酚 A 型環氧樹脂 ( b1 ) 之環氧當量若為上述範圍時，本發明之導電性組成物之硬化後之硬度變為良好，且亦可維持對硬化物之良好焊接性。

又，從對本發明之導電性組成物之硬化物的焊接性更良好，硬化收縮比例小，可抑制被覆體（例如，電路基板等）之翹曲的理由考慮，上述雙酚 A 型環氧樹脂 ( b1 ) 之環氧當量以 2000~4000g/eq 為佳，更佳為 2000~3500g/eq。

( 多元醇系環氧丙基型環氧樹脂 ( b2 ) )

上述多元醇系環氧丙基型環氧樹脂 ( b2 ) 係環氧當量為 1000g/eq 以下之多元醇系環氧丙基型環氧樹脂。

上述多元醇系環氧丙基型環氧樹脂 ( b2 ) 之環氧當量若為上述範圍時，本發明之導電性組成物的黏度變為良好，且印刷性變為良好。

又，從進行網版印刷時之黏度變為適當之理由考慮，上述多元醇系環氧丙基型環氧樹脂 ( b2 ) 之環氧當量較佳為 100~400g/eq 的，更佳為 100~300g/eq。另外，從本發明之導電性組成物的黏度變為良好、印刷性變為良好之理由考慮，上述多元醇系環氧丙基型環氧樹脂 ( b2 ) 之環氧當量較佳為 100g/eq 以上。

作為上述多元醇系環氧丙基型環氧樹脂 ( b2 )，具體

地可舉出例如，乙二醇環氧丙基醚、乙二醇二環氧丙基醚、聚乙二醇二環氧丙基醚、丙二醇二環氧丙基醚、聚丙二醇二環氧丙基醚、1,6-己二醇二環氧丙基醚、新戊二醇二環氧丙基醚、聚新戊二醇二環氧丙基醚、1,4-丁二醇二環氧丙基醚、三羥甲基丙烷聚環氧丙基醚、丙二醇二環氧丙基醚、三丙二醇二環氧丙基醚、聚丙二醇二環氧丙基醚、二乙二醇二環氧丙基醚、聚丙三醇聚環氧丙基醚、聚氧基乙二醇二環氧丙基醚、二丙三醇聚環氧丙基醚、聚丙三醇聚環氧丙基醚、山梨糖醇聚環氧丙基醚、聚四甲二醇二環氧丙基醚、季戊四醇二環氧丙基醚、季戊四醇三環氧丙基醚、聚季戊四醇聚環氧丙基醚、三甲基丙烷二環氧丙基醚、肆（環氧丙基氧基苯基）乙烷、參（環氧丙基氧基）甲烷等，此等可單獨使用一種，亦可將兩種以上併用。

此等之中，從本發明之導電性組成物之硬化後之硬度變為良好，對硬化物之焊接性變為更良好之理由考慮，較佳為聚乙二醇二環氧丙基醚、聚丙二醇二環氧丙基醚，且從可賦予更優良之導電性之理由考慮，更佳為聚乙二醇二環氧丙基醚。

（其他之環氧樹脂（b3））

上述其他之環氧樹脂（b3）只要是於一個分子中具有兩個以上的環氧烷環（環氧基）之化合物，則無特別限定。

作為上述其他之環氧樹脂（b3），具體地可舉出例如

，雙酚 A 型環氧樹脂（除了相當於上述雙酚 A 型環氧樹脂（b1）者以外）、雙酚 F 型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、二環戊二烯型環氧樹脂、二苯基芴型環氧樹脂、酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚清漆型環氧樹脂、環氧丙基胺型環氧樹脂等，此等可單獨使用一種，亦可將兩種以上併用。

含有上述其他之環氧樹脂（b3）時之含有量，係相對於環氧樹脂全體（B）之質量而言，較佳為 10 質量% 以下，更佳為 5 質量% 以下。

於本發明中，從由於本發明之導電性組成物之硬化後之硬度適當而對被覆體（例如，電路基板等）之緊密性良好，且對硬化物之焊接性變為更良好之理由考慮，相對於 100 質量份之上述銀粉（A），上述環氧樹脂（B）之含有量較佳為 4~10 質量份，更佳為 4~8 質量份。

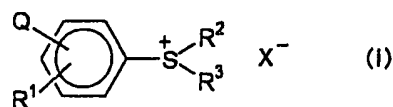
又，於本發明中，上述雙酚 A 型環氧樹脂（b1）與上述多元醇系環氧丙基型環氧樹脂（b2）之比例雖無特別限定，但由本發明之導電性組成物之硬化後之硬度更良好、容易維持對硬化物之優良焊接性之理由考慮，係以上述雙酚 A 型環氧樹脂（b1）之配合量（質量）多於上述多元醇系環氧丙基型環氧樹脂（b2）為佳。

#### < 硬化劑（C） >

本發明之導電性組成物中所使用之硬化劑（C）為鎢陽離子系硬化劑。

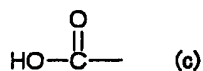
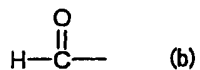
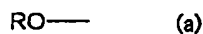
作為上述硬化劑 (C)，例如，可舉出由下述式 (I) 表示之鎢鹽等。

[化3]



(式中， $\text{R}^1$  表示氫原子、碳數為 1~4 之烷基或鹵原子， $\text{R}^2$  表示碳數為 1~4 之烷基、可由碳數為 1~4 之烷基取代之苄基或  $\alpha$ -萘基甲基， $\text{R}^3$  表示碳數為 1~4 之烷基。又，Q 為由下述式 (a) ~ (c) 之任一項所表示之基，X 表示  $\text{SbF}_6$ 、 $\text{PF}_6$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{BF}_4$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  或  $\text{Al}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ 。)

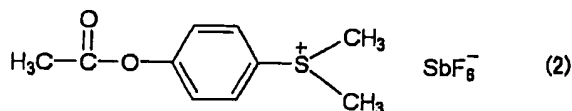
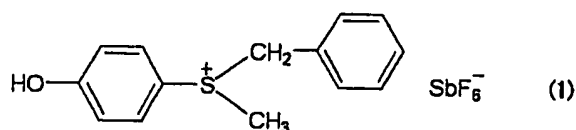
[化4]



(式 (a) 中，R 表示氫原子、乙醯基、甲氧基羰基或苄基氧基羰基。)

由上述式 (I) 表示之鎢鹽中，由對本發明之導電性組成物之硬化物之焊接性更為優良之理由考慮，上述式 (I) 中之 X 係以  $\text{SbF}_6$  表示之鎢鹽為佳，其具體例，可舉出由下述式 (1) 與 (2) 表示之化合物。

[化5]



於本發明中，藉由使用銻陽離子系硬化劑作為上述硬化劑（C），而使對本發明之導電性組成物之硬化物的焊接性變為良好。

而此可被認為係，藉由使用在即使低溫（150~500℃程度）下亦顯示充分硬化性之銻陽離子系硬化劑，與使用咪唑系硬化劑之情況相比，環氧樹脂（B）之聚合度提升，其結果，使銀粉（A）彼此之接觸變多所致。尤其，銻陽離子系硬化劑若具有六氟銻酸離子（ $\text{SbF}_6^-$ ）作為陰離子時，由於此亦作用作為金屬觸媒，故焊接性變為更良好。

又，於本發明中，由藉由熱而活性化以使環氧基之開環反應充分進行之理由考慮，相對於100質量份之上述環氧樹脂（B），上述硬化劑（C）之含有量較佳為1~10質量份，更佳為1~5質量份。

< 脂肪酸銀鹽（D） >

從即使係更低溫（150~200℃程度）下之燒成亦可形成電極等、且可進一步減輕對矽基板之因熱所引起之損壞

的理由考慮，本發明之導電性組成物係以更進一步包含脂肪酸銀鹽（D）為佳。

上述脂肪酸銀鹽（D）只要係有機羧酸之銀鹽則無特別限定，例如可使用日本公開特許公報第 2008-198595 號之〔0063〕～〔0068〕段所記載之脂肪酸金屬鹽（尤其係三級脂肪酸銀鹽）、日本特許公報第 4482930 號之〔0030〕段所記載之脂肪酸銀、日本公開特許公報第 2010-92684 號之〔0029〕～〔0045〕段所記載之具有一個以上羥基的脂肪酸銀鹽、同一公報之〔0046〕～〔0056〕段所記載之二級脂肪酸銀鹽等。

此等之中，較佳使用分別具有一個以上羧酸銀鹽基（ $-\text{COOAg}$ ）與羥基（ $-\text{OH}$ ）之脂肪酸銀鹽（D1），及／或，具有三個以上羧酸銀鹽基（ $-\text{COOAg}$ ）之聚羧酸銀鹽（D2）。

具體而言，例如，作為上述脂肪酸銀鹽（D1），可適宜使用 2,2-雙（羥基甲基）-正丁酸銀鹽、2-羥基異丁酸銀鹽，作為上述聚羧酸銀鹽（D2），可適宜使用 1,2,3,4-丁烷四羧酸銀鹽。

於本發明中，從印刷性良好，且可形成體積電阻率小之電極的理由考慮，相對於 100 質量份之上述銀粉（A），上述脂肪酸銀鹽（D）之含有量較佳為 1~100 質量份，更佳為 5~80 質量份。

< 溶劑 >

從印刷性等作業性之觀點考慮，本發明之導電性組成物係以進一步包含溶劑為佳。

上述溶劑只要係可將本發明之導電性組成物塗覆於基材上之溶劑，即無特別限定，作為其具體例可舉出丁基卡必醇、甲基乙基酮、異佛爾酮、 $\alpha$ -萘品醇等，此等單獨使用一種，亦可將兩種以上併用。

另外，在含有上述溶劑時之含有量，相對於 100 質量份之上述銀粉（A），較佳為 2~20 質量份，更佳為 5~15 質量份。

#### < 添加劑 >

根據需要，本發明之導電性組成物亦可含有除了上述銀粉（A）之外之金屬粉、還原劑等添加劑。

作為上述金屬粉，具體地可舉出例如銅、鋁等，其中以銅為佳。又，較佳為 0.01~10  $\mu$ m 粒徑之金屬粉。

作為還原劑，具體地可舉出例如乙二醇類等。

本發明之導電性組成物之製造方法並未特別限定，可以舉出將上述銀粉（A）、上述環氧樹脂（B）與上述硬化劑（C）以及根據需要可包含之上述脂肪酸銀鹽（D）、上述溶劑以及添加劑藉由輥壓機、捏合機、擠壓機、萬能攪拌機等進行混合之方法。

本發明之太陽能電池單元係具有受光面側之表面電極、半導體基板及背面電極，且使用上述本發明之導電性組成物形成上述表面電極及／或上述背面電極之太陽能電池

單元。

在此，由於本發明之太陽能電池單元的上述本發明之導電性組成物可適用於全背面電極型（所謂背接觸式）太陽能電池之背面電極的形成，故亦可適用於全背面電極型太陽能電池。

以下，利用圖 1 對本發明之太陽能電池單元之構成進行說明。

如圖 1 所示，本發明之太陽能電池單元 1 係具有受光面側之表面電極 4、接合有 p 層 5 與 n 層 2 之 pn 接合矽基板 7，與背面電極 6 者。

又，如圖 1 所示，本發明之太陽能電池單元 1 爲了降低反射率，例如，較佳在晶圓表面上進行蝕刻以形成金字塔形狀的結構，並具有防反射膜 3。

< 表面電極 / 背面電極 >

本發明之太陽能電池單元所具有之表面電極與背面電極只要其中之一或兩者係使用本發明之導電性組成物而形成者，其電極之配置（節距）、形狀、高度、寬度等則無特別限定。

在此，如圖 1 所示，表面電極與背面電極通常具有複數者，但於本發明中，例如可爲複數表面電極中之僅僅部分表面電極使用本發明之導電性組成物而形成者，亦可係複數表面電極中之部分表面電極與多個背面電極中之部分背面電極使用本發明之導電性組成物而形成者。

< 防反射膜 >

本發明之太陽能電池單元可具備之防反射膜係形成在未形成有受光面側之表面電極之部分上的膜（膜厚為 $0.05\sim 0.1\ \mu\text{m}$ 程度），例如，由氧化矽膜、氮化矽膜、氧化鈦膜，或此等膜之層壓膜等構成者。

< 矽基板 >

本發明之太陽能電池單元所具有的矽基板沒有特別的限定，可以使用為形成太陽能電池的公知的矽基板（板厚為 $100\sim 450\ \mu\text{m}$ 程度），且也可以是單晶或多晶矽基板。

又，上述矽基板具有pn接合，但此意指在第一導電型之半導體基板之表面側形成有第二導電型之受光面雜質擴散區域。尚且，在第一導電型為n型之情況下，第二導電型為p型，而在第一導電型為p型之情況下，第二導電型為n型。

在此，作為賦予p型之雜質，可舉出硼、鋁等，作為賦予n型之雜質，可舉出磷、砷等。

在本發明之太陽能電池單元中，表面電極及／或背面電極使用本發明之導電性組成物而形成，因此對各電極（特別係匯流排）之焊接性變為良好，而容易實現模組化。

本發明之太陽能電池單元之製造方法並未特別限定，可舉出具有將本發明之導電性組成物塗覆在矽基板上以形成配線之配線形成步驟，與對所得之配線進行熱處理以形

成電極（表面電極及／或背面電極）之熱處理步驟的方法。

尚且，在本發明之太陽能電池單元具有防反射膜時，防反射膜可以藉由等電漿 CVD 法等之公知方法形成。

以下，詳述關於配線形成步驟與熱處理步驟。

#### < 配線形成步驟 >

上述配線形成步驟係本發明之導電性組成物塗覆於矽基材上以形成配線之步驟。

在此，作為塗覆方法，具體可舉出例如，噴墨印刷、網版印刷、凹版印刷、平版印刷、凸版印刷等。

#### < 熱處理步驟 >

上述熱處理步驟係對在上述配線形成步驟中所得之配線進行熱處理以獲得導電性配線（電極）之步驟。

在此，上述熱處理並無特別限定。較佳在 150~800℃ 之溫度下進行數秒~數十分鐘之加熱（燒成）處理。如果溫度與時間若在該範圍內，則即使係於矽基板上形成防反射膜之情況下，亦可利用燒成貫通法而容易形成電極。

在本發明中，由於使用本發明之導電性組成物，故即使在低溫（150~500℃ 程度）下亦可實施良好之熱處理（燒成）。

尚且，於本發明中，上述配線形成步驟中所得之配線由於在紫外線或者紅外線照射下亦可形成電極，故上述熱

處理亦可係藉由紫外線或者紅外線照射之處理。

## [實施例]

以下，利用實施例詳細說明本發明之導電性組成物。但，本發明並非係此等所限等者。

### (實施例 1~12、比較例 1~6)

在球磨機中添加下述第 1 表所示的銀粉等，以成爲下述第 1 表所示之組相比，並藉由對此等進行混合而製造導電性組成物。

### <網版印刷性>

利用網版印刷將所調製成之導電性組成物塗覆於矽基板（單結晶矽晶圓、LS-25TVA、156mm×156mm×200 $\mu$ m、信越化學工業公司製造）上以形成配線（線寬爲 70 $\mu$ m、長度爲 5cm）。

利用光學顯微鏡對以網版印刷形成之乾燥（燒成）前之配線進行了觀察。

其結果，將斷線、蛇行、滲出與篩目痕跡等均未被確認的情況作爲印刷性非常良好者並評價爲「A」；將雖未確認到斷線，但確認到蛇行、滲出與篩目痕跡中任一種情況作爲印刷性良好並評價爲「B」；雖然未確認到斷線，但確認蛇行、滲出與篩目痕跡中之任意兩種以上情況作爲印刷性差並評價爲「C」；在確認到斷線之情況作爲印刷

性極差並評價為「D」。將此等結果表示於下述第 1 表中。

< 焊接性 ( 焊料潤濕性 ) >

利用網版印刷將所調製之導電性組成物塗覆於矽基板 ( 單結晶矽晶圓、LS-25TVA、 $156\text{mm}\times 156\text{mm}\times 200\ \mu\text{m}$ 、信越化學工業公司製造 ) 上以形成測試圖型 (  $2\text{mm}\times 2\text{mm}$  ) 。

在已形成之測試圖型上塗覆助焊劑後，在  $150^\circ\text{C}$  之加熱板上乾燥 20 秒中。

其次，在  $270^\circ\text{C}$  之焊料槽中浸漬 3 秒鐘後提取，並從測試圖型之焊料潤濕性 ( 被覆 % ) 評價焊接性。

將測試圖型上的焊料的被覆面積為 100% 者作為焊接性非常良好者並評價為「A」；將測試圖型上之焊料的被覆面積為 80% 以上未滿 100% 者作為焊接性良好並評價為「B」；將測試圖型上之焊接之被覆面積為未滿 80% 者作為焊接性差並評價為「C」。將此等結果表示於下述第 1 表中。

< 體積電阻率 ( 比電阻 ) >

使用在實施例 1 與 10~12 中所調製之導電性組成物，且利用網版印刷形成配線後，在烤箱中以  $200^\circ\text{C}$ 、 $180^\circ\text{C}$  及  $150^\circ\text{C}$  之三個條件下乾燥 30 分鐘，由此製造形成導電性配線 ( 電極 ) 的太陽能電池單元之樣品。

對所製成之各太陽能電池單元的樣品，藉由使用電阻率計（LORESTA-GP、三菱化學公司製造）之四端子四探針法對電極之體積電阻率進行了測量。將此等結果表示於下述第2表中。

[表1]

第1表(之一)

			實施例				
			1	2	3	4	5
銀粉	AgC-103		100	100	100	100	100
雙酚A型環氧樹脂	YD-019	2400~3300g/eq	3.68	3.68		1.84	
	YD-020N	3500~4000g/eq			3.68	1.84	3.68
	YD-014	900~1000g/eq					
	EP-4100E	190g/eq					
多元醇系環氧丙基型環氧樹脂	EX-821	185g/eq	3.33			3.33	3.33
	EX-850	122g/eq		3.33	3.33		
	EX-810	113g/eq					
	EX-212	151g/eq					
硬化劑	下述式(1)		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	下述式(2)						
	下述式(3)						
	下述式(4)						
脂肪酸銀鹽	2,2-雙(羥基甲基)-正丁酸銀鹽						
	2-羥基異丁酸銀鹽						
	1,2,3,4-丁烷四羥酸銀鹽						
溶劑	$\alpha$ -萘品醇		5	5	5	5	5
網版印刷性			A	A	B	A	B
焊接性			A	A	A	A	A

[表2]

第1表(之二)

			實施例						
			6	7	8	9	10	11	12
銀粉	AgC-103		100	100	100	100	100	100	100
雙酚A型環氧樹脂	YD-019	2400~3300g/eq	3.68	3.68	3.68	3.33	3.68	3.68	3.68
	YD-020N	3500~4000g/eq							
	YD-014	900~1000g/eq							
	EP-4100E	190g/eq							
多元醇系環氧丙基型環氧樹脂	EX-821	185g/eq			3.33	3.68	3.33	3.33	3.33
	EX-850	122g/eq							
	EX-810	113g/eq	3.33						
	EX-212	151g/eq		3.33					
硬化劑	下述式(1)		0.2			0.2	0.2	0.2	0.2
	下述式(2)			0.2					
	下述式(3)				0.2				
	下述式(4)								
脂肪酸銀鹽	2,2-雙(羥基甲基)-正丁酸銀鹽					1.0			
	2-羥基異丁酸銀鹽						1.0		
	1,2,3,4-丁烷四羧酸銀鹽							1.0	
溶劑	$\alpha$ -萘品醇		5	5	5	5	5	5	5
網版印刷性			A	A	A	B	A	A	A
焊接性			A	A	B	A	A	A	A

[表3]

第1表(之三)

			比較例					
			1	2	3	4	5	6
銀粉	AgC-103		100	100	100	100	100	100
雙酚A型環氧樹脂	YD-019	2400~3300g/eq			3.68	7.50		3.68
	YD-020N	3500~4000g/eq						
	YD-014	900~1000g/eq	3.68					
	EP-4100E	190g/eq		3.68				3.33
多元醇系環氧丙基型環氧樹脂	EX-821	185g/eq	3.33	3.33	3.33		7.50	
	EX-850	122g/eq						
	EX-810	113g/eq						
	EX-212	151g/eq						
硬化劑	下述式(1)		0.2	0.2		0.2	0.2	0.2
	下述式(2)							
	下述式(3)							
	下述式(4)				0.2			
脂肪酸銀鹽	2,2-雙(羥基甲基)-正丁酸銀鹽							
	2-羥基異丁酸銀鹽							
	1,2,3,4-丁烷四羧酸銀鹽							
溶劑	$\alpha$ -萘品醇		5	5	5	5	5	5
網版印刷性			C	A	A	D	D	D
焊接性			B	C	C	C	C	C

[表4]

第2表

		實施例					
		1	10	11	12		
銀粉	AgC-103	100	100	100	100		
雙酚A型環氧樹脂	YD-019	2400~3300g/eq		3.68	3.68	3.68	3.68
多元醇系環氧丙基型環氧樹脂	EX-821	185g/eq		3.33	3.33	3.33	3.33
硬化劑	下述式(1)	0.2	0.2	0.2	0.2		
脂肪酸銀鹽	2,2-雙(羥基甲基)-正丁酸銀鹽		1.0				
	2-羥基異丁酸銀鹽			1.0			
	1,2,3,4-丁烷四羥酸銀鹽					1.0	
溶劑	$\alpha$ -萘品醇	5	5	5	5		
體積電阻率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	200°C×30分鐘	9.1E-06	8.8E-06	8.9E-06	8.6E-06		
	180°C×30分鐘	9.5E-06	8.9E-06	8.9E-06	8.7E-06		
	150°C×30分鐘	1.4E-05	9.6E-06	9.5E-06	9.4E-06		

第 1 表與第 2 表中之各成分係使用了如以下者。

- 銀粉：AgC-103（形狀：球狀、平均粒徑：1.5  $\mu\text{m}$ 、福田金屬箔粉工業公司製造）
- $\alpha$ -萘品醇：溶劑
- 雙酚 A 型環氧樹脂：YD-019（環氧當量：2400~3300g/eq、新日鐵化學公司製造）
- 雙酚 A 型環氧樹脂：YD-020N（環氧當量：3500~4000g/eq、新日鐵化學公司製造）
- 雙酚 A 型環氧樹脂：YD-014（環氧當量：900~1000g/eq、新日鐵化學公司製造）
- 雙酚 A 型環氧樹脂：EP-4100E（環氧當量：190g/eq、ADEKA 公司製造）
- 多元醇系環氧丙基型環氧樹脂：聚乙二醇二環氧丙基醚（EX-821、環氧當量：185g/eq、Nagase chemteX 公司製造）

• 多元醇系環氧丙基型環氧樹脂：二乙二醇二環氧丙基醚（EX-850、環氧當量：122g/eq、Nagase chemteX 公司製造）

• 多元醇系環氧丙基型環氧樹脂：乙二醇二環氧丙基醚（EX-810、環氧當量：113g/eq、Nagase chemteX 公司製造）

• 多元醇系環氧丙基型環氧樹脂：1,6-己二醇二環氧丙基醚（EX-212、環氧當量：151g/eq、Nagase chemteX 公司製造）

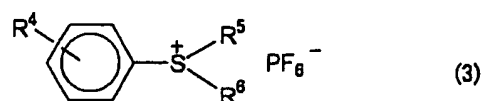
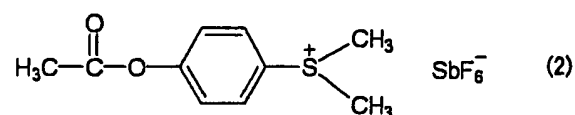
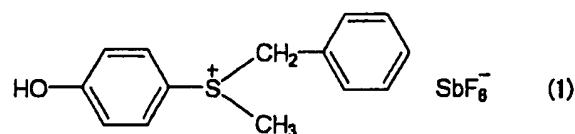
• 硬化劑：由下述式（1）表示之化合物（SI-100L、三新化學工業公司製造）

• 硬化劑：由下述式（2）表示之化合物（SI-150、三新化學工業公司製造）

• 硬化劑：由下述式（3）表示之化合物

• 硬化劑：由下述式（4）表示之化合物（三氟化硼乙胺、東京化成公司製造）

[化6]



式 (3) 中， $R^4$  表示羥基， $R^5$  表示甲基， $R^6$  表示甲基。

• 2,2-雙 (羥基甲基) -正丁酸銀鹽：首先，將 50g 氧化銀 (東洋化學工業公司製造)、64g 的 2,2-雙 (羥基甲基) -正丁酸 (東京化成公司製造) 與 300g 甲基乙基酮 (MEK) 投入球磨機中，並在室溫下攪拌 24 小時而使其進行反應。其次，藉由吸引過濾將 MEK 去除，藉由對所獲得的粉末進行乾燥，而調製成白色之 2,2-雙 (羥基甲基) -正丁酸銀鹽。

• 2-羥基異丁酸銀鹽：首先，將 50g 氧化銀 (東洋化學工業公司製造)、45g 的 2-羥基異丁酸 (東京化成公司製造) 與 300g 甲基乙基酮 (MEK) 投入球磨機中，並在室溫下攪拌 24 小時而使其進行反應。其次，藉由吸引過濾將 MEK 去除，藉由對所得之粉末進行乾燥，而條製成之白色之 2-羥基異丁酸銀鹽。

• 1,2,3,4-丁烷四羧酸銀鹽：首先，將 50g 氧化銀 (東洋化學工業公司製造)、25.29g 的 1,2,3,4-丁烷四羧酸 (新日本理化公司製造) 與 300g 甲基乙基酮 (MEK) 投入球磨機中，並在室溫下攪拌 24 小時而使其進行反應。其次，藉由吸引過濾將 MEK 去除，並藉由對所得之粉末進行乾燥，而調製成白色之 1,2,3,4-丁烷四羧酸銀鹽。

由第 1 表中所示之結果中可知，使用環氧當量未滿 1500g/eq 的雙酚 A 型環氧樹脂而製造出的比較例 1 的導電性組成物，雖然其焊接性良好，但印刷性差。

又，使用環氧當量低之泛用雙酚 A 型環氧樹脂而調製成之比較例 2 的導電性組成物，雖然其印刷性極其良好，但是焊接性差。

又，使用非銻陽離子系硬化劑而製成之比較例 3 的導電性組成物，雖然其印刷性極其良好，但焊接性差。

又，未配合雙酚 A 型環氧樹脂與多元醇系環氧丙基型環氧樹脂中的任一種而製成之比較例 4 與 5 的導電性組成物，其印刷性差，焊接性亦差。

又，併用環氧當量相異之兩種雙酚 A 型環氧樹脂而調製成之比較例 6 的導電性組成物，其印刷性差，焊接性亦差。

相對於此，併用規定之環氧當量的雙酚 A 型環氧樹脂與多元醇系環氧丙基型環氧樹脂、並使用銻陽離子系硬化劑而製成之各實施例 1~10 的導電性組成物，其印刷性良好，焊接性也良好。

尤其，使用具有將六氟銻酸離子 ( $\text{SbF}_6^-$ ) 作為陰離子之硬化劑而製成之實施例 1~7、9~12 的導電性組成物，其焊接性極其良好。

又，雙酚 A 型環氧樹脂之配合量（質量）比多元醇系環氧丙基型環氧樹脂之配合量還多之實施例 1、2、4、6~8 與 10~12 的導電性組成物，具有其印刷性極其良好的傾向。

另外，從第 2 表所示之結果可知，併用脂肪酸銀鹽的實施例 10~12 之導電性組成物與實施例 1 的導電性組成物

相比，其不因燒成溫度，而導致體積電阻率變小。

**【圖式簡單說明】**

圖 1 為表示太陽能電池單元之適宜實施方式之一例的截面圖；

圖 2 為利用掃描電子顯微鏡（SEM）拍攝銀粉（AgC-103、福田金屬箔粉工業公司製造）的照片；

圖 3 為利用掃描電子顯微鏡（SEM）拍攝銀粉（AgC-2011、福田金屬箔粉工業公司製造）的照片。

**【主要元件符號說明】**

1：太陽能電池單元

2：n 層

3：防反射膜

4：表面電極

5：p 層

6：背面電極

7：矽基板

# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：

100174795

※申請日：100.9.27

※IPC 分類：

C08L 63/62 (2006.01)  
 C08G 59/40 (2006.01)  
 C08K 3/08 (2006.01)  
 3/30 (2006.01)  
 H01C 31/02 (2006.01)  
 31/18 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

導電性組成物、太陽能電池單元及太陽能電池單元之製造方法

## 二、中文發明摘要：

本發明係提供對硬化物之焊接性良好的導電性組成物、使用其而形成電極之太陽能電池單元及太陽能電池單元之製造方法。

本發明為一種導電性組成物，其係含有銀粉 (A)、環氧樹脂 (B)、硬化劑 (C)，而前述環氧樹脂 (B) 至少係環氧當量為 1500~4000g/eq 之雙酚 A 型環氧樹脂 (b1) 與環氧當量為 1000g/eq 以下之多元醇系環氧丙基型環氧樹脂 (b2)，且前述硬化劑 (C) 為銻陽離子系硬化劑。

三、英文發明摘要：

## 七、申請專利範圍：

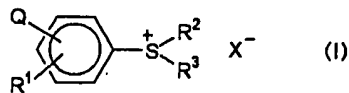
1. 一種導電性組成物，其係含有：銀粉（A）、環氧樹脂（B）、硬化劑（C），

前述環氧樹脂（B）至少係環氧當量為1500~4000g/eq之雙酚A型環氧樹脂（b1）及環氧當量為1000g/eq以下之多元醇系環氧丙基型環氧樹脂（b2），

前述硬化劑（C）為銻陽離子系硬化劑。

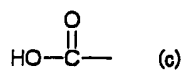
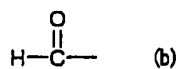
2. 如請求項1之導電性組成物，其中前述硬化劑（C）為下述式（I）所表示之銻鹽，

[化1]



式中， $R^1$  表示氫原子、碳數為1~4之烷基或鹵原子， $R^2$  表示碳數為1~4之烷基、可由碳數為1~4之烷基取代之苺基或 $\alpha$ -萘基甲基， $R^3$  表示碳數為1~4之烷基；且Q為由下述式（a）~（c）之任一項所表示之基，X表示 $\text{SbF}_6$ 、 $\text{PF}_6$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{BF}_4$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  或 $\text{Al}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ ；

[化2]



式（a）中，R表示氫原子、乙醯基、甲氧基羰基或

苄基氧基羰基。

3. 如請求項 2 之導電性組成物，其中前述硬化劑（C）係前述式（I）中之 X 以  $SbF_6$  所表示者。

4. 如請求項 1~3 中任一項之導電性組成物，其中相對於 100 質量份之前述環氧樹脂（B），前述硬化劑（C）之含有量為 1~10 質量份。

5. 如請求項 1~4 中任一項之導電性組成物，其中前述雙酚 A 型環氧樹脂（b1）之環氧當量為 2000~3500g/eq。

6. 如請求項 1~5 中任一項之導電性組成物，其中，前述多元醇系環氧丙基型環氧樹脂（b2）為聚乙二醇二環氧丙基醚。

7. 如請求項 1~6 中任一項之導電性組成物，其中相對於 100 質量份之前述銀粉（A），前述環氧樹脂（B）之含有量為 4~10 質量份。

8. 如請求項 1~7 中任一項之導電性組成物，其中進一步含有脂肪酸銀鹽（D），

前述脂肪酸銀鹽（D）係分別具有一個以上之羧酸銀鹽基（ $-COOAg$ ）與羥基（ $-OH$ ）之脂肪酸銀鹽（D1），及／或，具有三個以上之羧酸銀鹽基（ $-COOAg$ ）之聚羧酸銀鹽（D2）。

9. 如請求項 8 之導電性組成物，其中相對於 100 質量份之前述銀粉（A），前述脂肪酸銀鹽（D）之含有量為 1~100 質量份。

10. 如請求項 1~9 任一項中之導電性組成物，其中使用於太陽能電池電極用膏。

11. 一種太陽能電池單元，其係具備受光面側之表面電極、半導體基板及背面電極，

前述表面電極及／或前述背面電極係使用如請求項 10 之導電性組成物而形成。

12. 一種太陽能電池單元之製造方法，其係具備：

將如請求項 1~10 中任一項之導電性組成物塗覆於矽基板上以形成配線之配線形成步驟，與

對所得之前述配線進行熱處理以形成受光面側之表面電極及／或背面電極之熱處理步驟。

圖 1

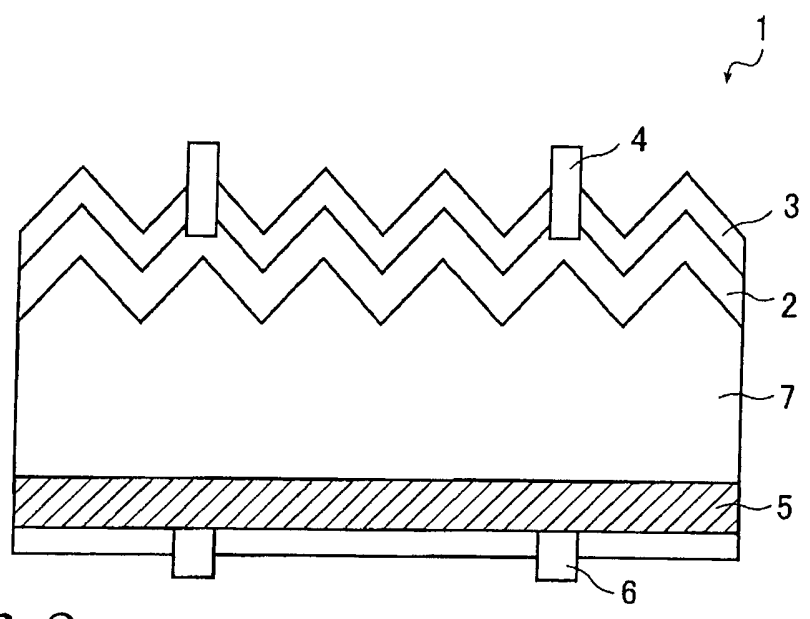
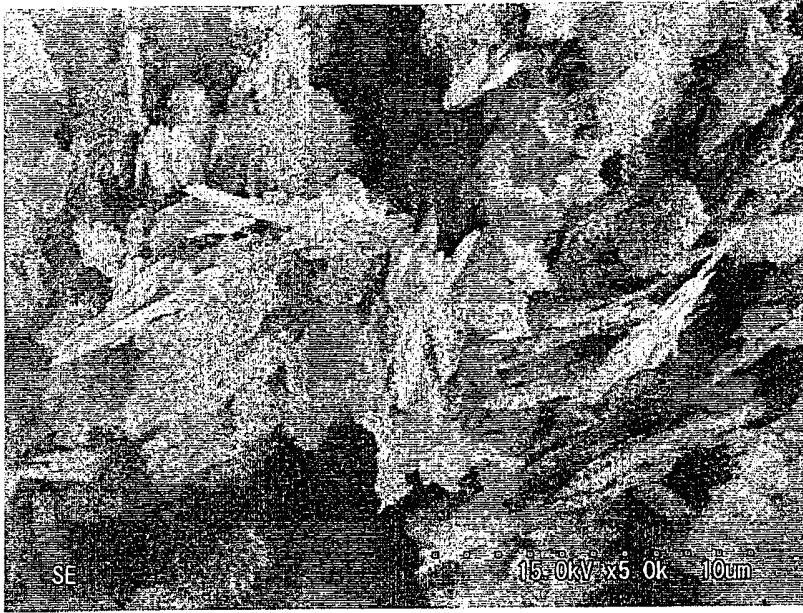


圖 2



201217455

圖 3



四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第 ( 1 ) 圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

1：太陽能電池單元

2：n 層

3：防反射膜

4：表面電極

5：p 層

6：背面電極

7：矽基板

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無