

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-164772

(P2012-164772A)

(43) 公開日 平成24年8月30日(2012.8.30)

(51) Int.Cl. F 1 テーマコード (参考)
H O 1 L 31/04 (2006.01) H 5 F 1 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2011-23052 (P2011-23052) (22) 出願日 平成23年2月4日 (2011.2.4)	(71) 出願人 390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7 (74) 代理人 110001243 特許業務法人 谷・阿部特許事務所 (72) 発明者 黒木 正勝 神奈川県川崎市高津区3-2-1 KSP R&D B棟213 最終頁に続く
---	---

(54) 【発明の名称】 太陽電池電極作製用光硬化性導電ペースト、該ペーストを用いた太陽電池電極の作製方法及び該ペーストを用いて作製された太陽電池電極

(57) 【要約】

【課題】高アスペクト比の太陽電池電極、その効率的製造方法、及び該方法に用いる導電ペーストの提供。

【解決手段】導電性金属粒子、ガラスフリット、架橋性化合物及び光重合開始剤を含有し、前記架橋性化合物の含量が1.0～20.0重量%、前記光重合開始剤の含量が0.2～15.0重量%を特徴とする、ノズルディスペンサーのノズル部からの吐出による太陽電池電極作製用光硬化性導電ペースト。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性金属粒子、ガラスフリット、架橋性化合物及び光重合開始剤を含有し、前記架橋性化合物の含量が 1.0 ~ 20.0 重量%、前記光重合開始剤の含量が 0.2 ~ 15.0 重量%であることを特徴とする、ノズルディスペンサーのノズル部からの吐出による太陽電池電極作製用光硬化性導電ペースト。

【請求項 2】

粘度 (10 rpm、25) が、1 ~ 300 Pa・s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作製用光硬化性導電ペースト。

【請求項 3】

前記ガラスフリットの含量が 0.5 ~ 15.0 重量%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作製用光硬化性導電ペースト。

【請求項 4】

前記導電性金属粒子の含量が 40.0 ~ 95.0 重量%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作製用光硬化性導電ペースト。

【請求項 5】

溶媒の含量が、5.0 重量%を超えないことを特徴とする請求項 1 に記載の太陽電池電極作製用光硬化性導電ペースト。

【請求項 6】

樹脂バインダーの含量が、1.0 重量%を超えないことを特徴とする請求項 1 に記載の太陽電池電極作製用光硬化性導電ペースト。

【請求項 7】

前記導電性金属粒子が球状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作製用光硬化性導電ペースト。

【請求項 8】

ペースト中の固形分が 45 ~ 96 重量%であることを特徴とする 1 に記載の太陽電池電極作製用光硬化性導電ペースト。

【請求項 9】

前記導電性金属粒子の重量平均粒子径 (D50) が、0.1 ~ 5.0 μm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作製用光硬化性導電ペースト。

【請求項 10】

以下の工程 (a) 及び (b) を含むことを特徴とする、ノズルディスペンサーを用いた太陽電池電極の作製方法。

(a) ノズルディスペンサーのノズル部の吐出口から、請求項 1 に記載の太陽電池電極作製用光硬化性導電ペーストを基板上に吐出しつつ、前記ノズル部を、該基板に沿って所定方向に相対移動させることにより、前記基板上に未硬化の電極パターンを形成する、電極パターン形成工程、及び

(b) 前記工程 (a) で基板上に電極パターンを形成する工程の後、または該工程と並行して、未硬化の電極パターンに UV 光を照射して硬化させる UV 光照射工程。

【請求項 11】

前記工程 (a) 及び (b) の後、さらに
(c) 硬化された前記電極パターンの焼成を行う、
ことを特徴とする請求項 10 に記載の太陽電池電極の作製方法。

【請求項 12】

前記吐出口における最小内径が、5 ~ 100 μmであることを特徴とする、請求項 10 に記載の太陽電池電極の作製方法。

【請求項 13】

前記導電ペーストを前記基板上に吐出する際の、前記ノズル部の相対移動の速度が、1 ~ 500 mm/sであることを特徴とする、請求項 10 に記載の太陽電池電極の作製方法。

10

20

30

40

50

【請求項 14】

前記 UV 光照射の照射量が、 $10 \sim 1000 \text{ mJ/cm}^2$ であることを特徴とする請求項 10 に記載の太陽電池電極の作製方法。

【請求項 15】

請求項 10 に記載の製造方法により作製することのできる、アスペクト比が $0.3 \sim 3.0$ であることを特徴とする太陽電池電極。

【請求項 16】

線幅が $10 \sim 150 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 15 に記載の太陽電池電極。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、太陽電池電極作製に特に適した導電ペースト、該ペーストを用いた太陽電池電極の製造方法及び該ペーストを用いて製造された太陽電池電極に関する。

【背景技術】

【0002】

太陽電池の発電性能において、太陽電池電極の特性、特に、変換効率 (EFF (%)) は重要なファクターである。優れた変換効率 EFF (%) を達成することにより太陽電池の発電性能を向上させるべく、従来、各種の方法が提案されている。変換効率 EFF (%) を向上させるための電極デザインとしては、高導電率で効率良く電子を移動可能で、かつ受光面をできるだけ覆わないよう面積が小さいデザインが好適である。つまり、電極のアスペクト比 (膜厚 / 線幅) がより高い電極が好適である。このような電極に関し、従来、所定粘度の導電ペーストを用い、スクリーン印刷法によって高アスペクト比の太陽電池電極を作製することにより、優れた変換効率 (EFF (%)) を発揮する太陽電池技術が提案されている。

20

【0003】

すなわち、特許文献 1 では電極材料として、炭素繊維を含有する導電ペーストを用いることにより、高アスペクト比で変換効率 (EFF (%)) に優れた太陽電池電極に関する技術が提案されている。しかし、そもそも、かかるスクリーン印刷では、形成される電極のアスペクト比の向上に限度があった。特に焼成後、電極のアスペクト比が低下してしまう傾向があった。

30

【0004】

他方、スクリーン印刷法以外の方法として、たとえば導電性組成物を用いたフォトリソグラフィ法 (特許文献 2) や導電ペーストのノズル吐出 (特許文献 3) により、太陽電池電極を作製することが報告されている。しかし、これら特許文献 2 や 3 に具体的に開示される方法でも高いアスペクト比を有する電極を製造するには不十分である。その他、導電ペーストとしては、たとえば特許文献 4 に種々の開示はあるものの、いかにして高いアスペクト比を有する電極を製造できるかについて示唆するものがない。

【0005】

地球環境への更なる負担軽減、費用削減等の要求が日々高まる中、より優れた変換効率 (EFF (%)) を有する太陽電池電極の改良が強く望まれている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】米国特許出願公開第 2010 / 0294353 号明細書

【特許文献 2】特開平 6 - 29559 号公報

【特許文献 3】特開平 9 - 275221 号公報

【特許文献 4】特開平 7 - 73730 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

50

前記従来における諸問題を解決するため、本発明は、高アスペクト比を有する太陽電池電極の効率的な作製方法を可能にする太陽電池電極作製の導電ペースト、該ペーストを用いた太陽電池電極の作製方法、及び該ペーストを用いて製造された太陽電池電極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】

【0008】

1. 本発明の第1の実施態様では、以下の導電ペーストを提供する。
すなわち、導電性金属粒子、ガラスフリット、架橋性化合物及び光重合開始剤を含有し、前記架橋性化合物の含量が1.0～20.0重量%、前記光重合開始剤の含量が0.2～15.0重量%であることを特徴とする、ノズルディスペンサーのノズル部からの吐出による太陽電池電極作製用光硬化性導電ペーストを提供する。

10

【0009】

2. 本発明の第2の実施態様では、以下の太陽電池電極の作製方法を提供する。すなわち、以下の工程(a)及び(b)：

(a) ノズルディスペンサーのノズル部の吐出口から、前記1.の本発明の第1の実施態様の太陽電池電極作製用光硬化性導電ペーストを基板上に吐出しつつ、前記ノズル部を、該基板に沿って所定方向に相対移動させることにより、前記基板上に未硬化の電極パターンを形成する、電極パターン形成工程、及び

(b) 前記工程(a)で基板上に電極パターンを形成する工程の後、または該工程と並行して、未硬化の電極パターンにUV光を照射して硬化させるUV光照射工程、

20

を含むことを特徴とする、ノズルディスペンサーを用いた太陽電池電極の作製方法を提供する。

【0010】

3. 本発明の第3の実施態様では、以下の太陽電池電極を提供する。

【0011】

すなわち、前記2.の本発明の第2の実施態様の作製方法により作製することのできる、アスペクト比が0.3～3.0であることを特徴とする太陽電池電極を提供する。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、高アスペクト比を有する太陽電池電極、その効率的な作製方法、及び、該作製方法に用いられる、太陽電池電極作製の導電ペーストが提供される。

30

【発明を実施するための形態】

【0013】

1. 太陽電池電極作製用光硬化性導電ペースト

本発明の導電ペーストは、導電性金属粒子、ガラスフリット、架橋性化合物及び光重合開始剤を含有し、前記架橋性化合物の含量が1.0～20.0重量%、前記光重合開始剤の含量が0.2～15.0重量%であることを特徴とする、ノズルディスペンサーのノズル部からの吐出による太陽電池電極作製用光硬化性導電ペーストである。

【0014】

(導電性金属粒子)

40

本発明の導電ペーストは、前記導電性金属粒子を含有することで導電性となっている。

【0015】

前記導電性金属粒子は、好ましくは20における導電率(electrical conductivity)が 1.00×10^7 ジーメンス(S)/m以上の金属の粉末または合金の粉末である。

【0016】

そのような金属としては、例えば、鉄(Fe; 1.00×10^7 S/m)、アルミニウム(Al; 3.64×10^7 S/m)、ニッケル(Ni; 1.45×10^7 S/m)、銅(Cu; 5.81×10^7 S/m)、銀(Ag; 6.17×10^7 S/m)、金(Au; 4.17×10^7 S/m)、モリブデン(Mo; 2.10×10^7 S/m)、マグネシウム

50

ム (Mg; $2.30 \times 10^{-7} \text{ S/m}$)、タングステン (W; $1.82 \times 10^{-7} \text{ S/m}$)、コバルト (Co; $1.46 \times 10^{-7} \text{ S/m}$)及び亜鉛 (Zn; $1.64 \times 10^{-7} \text{ S/m}$)等である (社団法人 日本金属学会 (2005)、P221)。

【0017】

これらの導電性金属粒子は1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0018】

前記導電性金属粒子としては、さらに導電率が $3.00 \times 10^{-7} \text{ S/m}$ 以上の金属または合金がより好ましい。導電率がより高い導電性粉末を使用することにより、太陽電池の光変換効率が向上し得るからである。具体的には、アルミニウム、銅、銀及び金が好適である。この中でも特に、太陽電池電極を作製する際に導電ペーストを焼成する工程を含む場合には、焼成工程での酸化が起こり難い点で、銀が好適である。

10

【0019】

前記導電性金属粒子の形状としては、特に制限はなく、フレーク状、球状等が挙げられる。本発明においては、同一形状の金属粒子を使用してもよく、異なる形状の導電性金属粒子を併用してもよい。該導電ペーストが、後に記載される本発明の太陽電池電極の作製方法に用いられる場合には、特に、ノズルディスペンサーのノズル部からの吐出の際の導電ペーストの流動性及び吐出後の適切な粘度を得やすい点で、球状が好適である。

【0020】

前記導電性金属粒子の重量平均粒子径(D50)としては、特にノズルディスペンサーのノズル部からの吐出性を考慮すると、 $0.1 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 以下が好適であり、 $0.1 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 以下がより好適である。なお、前記重量平均粒子径の測定は、レーザー回折・散乱式の粒度分析計 (たとえば日機装 (株) のマイクロトラック) により測定することができる。

20

【0021】

前記導電性金属粒子の純度としては、98%以上であるのが好適である。しかし、電極パターンの電氣的な要求により、純度の低い物質も好適に使用することができる。

【0022】

前記導電性金属粒子の前記導電ペーストにおける含有量としては、本発明の目的を達成できる量であれば特に制限はないが、たとえば40~95重量%、好ましくは、70~90重量%の含量を例示することができる。

30

【0023】

(ガラスフリット)

前記ガラスフリットとしては、特に制限はなく、電子材料用の導電ペーストに用いられるガラスフリットであれば好適に使用できる。

【0024】

例えば、鉛ボロシリケートガラスなどが好適である。またホウ珪酸鉛ガラスは、軟化点の範囲およびガラス溶着性の両方の見地から、好適である。ビスマスシリケート等の無鉛ガラスも好適である。

【0025】

前記導電ペーストが、後に記載される本発明の太陽電池電極の作製方法に用いられる場合、該導電ペーストが600~900 で焼成され、適切に焼結・湿潤されて、さらに適切にシリコン基体へ接着が行われることから、前記ガラスフリットの軟化点として300~600 が好適であり、320~520 がより好適である。すなわち、焼結を適度に進行させるという観点からは前記軟化点が好ましくは300 以上、より好ましくは320 以上であり、他方、焼成時の十分な熔融流動、接着強度、液相焼結の観点からは前記軟化点が好ましくは600 以下、より好ましくは520 以下である。

40

【0026】

前記ガラスフリットの前記導電ペーストにおける含有量としては、本発明の目的を達成できる量であれば特に制限はないが、0.5~15.0重量%が好ましく、1.0~10.0重量%がより好ましい。すなわち、接着強度の観点から好ましくは0.5重量%、よ

50

り好ましくは 1.0 重量%であり、ガラス浮きをできるだけ回避する観点及び導体としての適度な抵抗値を得る観点からは好ましくは 15.0 重量%以下、より好ましくは 10.0 重量%以下である。

【0027】

(光重合開始剤)

前記光重合開始剤には、ラジカル光重合開始剤及びカチオン光重合開始剤が含まれ、好ましくは 185 以下の温度で化学線に対し露光させた場合に、熱的に不活性であるが、遊離基または酸を発生するものである。

【0028】

架橋性化合物としてエチレン性不飽和化合物を用いる場合、ラジカル光重合開始剤が用いられ、架橋性化合物としてカチオン重合性化合物を用いる場合、カチオン光重合開始剤が用いられる。

10

【0029】

これらの光重合開始剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0030】

前記光重合開始剤の、前記導電ペーストにおける含有量は 0.2 ~ 15.0 重量%であり、好ましくは 0.2 ~ 10.0 重量%であり、より好ましくは 1.0 ~ 5.0 重量%である。すなわち、十分な光硬化の観点から 0.2 重量%以上、好ましくは 1.0 重量%以上であり、適度な抵抗及び相溶性の観点から 15.0 重量%以下、好ましくは 10 重量%以下、さらに好ましくは 5 重量%以下である。

20

【0031】

(1) ラジカル光重合開始剤

前記ラジカル光重合開始剤は、光エネルギーによってフリーラジカルを生成して、ラジカル重合性の架橋性化合物の重合を促進する役割を有する。ラジカル光重合開始剤の種類としては、特に限定はなく、公知のラジカル光重合開始剤を好適に用いることができる。

【0032】

例えば、共役した炭素環系内に二つの分子内環 (intramolecular ring) を有する化合物が挙げられる。より具体的には、9,10-アントラキノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-t-ブチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1,4-ナフトキノン、9,10-フェナントレンキノン、ベンゾ[a]アントラセン-7,12-ジオン、2,3-ナフトセン-5,12-ジオン、2-メチル-1,4-ナフトキノン、1,4-ジメチルアントラキノン、2,3-ジメチルアントラキノン、2-フェニルアントラキノン、2,3-ジフェニルアントラキノン、レテンキノン、7,8,9,10-テトラヒドロナフトセン-5,12-ジオン、および 1,2,3,4-テトラヒドロベンゾ[a]アントラセン-7,12-ジオン、などが好適である。

30

【0033】

前記ラジカル光重合開始剤としては、他に、例えば、米国特許第 2,850,445 号、第 2,875,047 号、第 3,074,974 号、第 3,097,097 号、第 3,145,104 号、第 3,427,161 号、第 3,479,185 号、第 3,549,367 号、および第 4,162,162 号に記載の化合物も好適に挙げられる。

40

【0034】

またエチル-4-(ジメチルアミノ)-ベンゾエート、ジエチルチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン、1,2-オクタンジオン、1-[4-(フェニルチオ)-2-(O-ベンゾイルオキシム)]、エタノン、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)、なども好適に挙げられる。

これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

50

【 0 0 3 5 】

(2) カチオン光重合開始剤

前記カチオン光重合開始剤は、光エネルギーによって酸を生成して、カチオン重合性の架橋性化合物の重合を促進する役割を有する。

【 0 0 3 6 】

前記カチオン光重合開始剤としては、例えば、化学増幅型フォトレジストや光カチオン重合に利用される化合物を用いることができる。

【 0 0 3 7 】

より具体的には、芳香族オニウム化合物の塩、スルホン化物、ハロゲン化物、鉄アレン錯体を挙げることができる。

10

【 0 0 3 8 】

芳香族オニウム化合物の塩は、光によりルイス酸またはブレンステッド酸を発生させるものであり、芳香族ジアゾニウム、芳香族アンモニウム、芳香族ヨードニウム、芳香族スルホニウム、または芳香族ホスホニウム化合物といった芳香族オニウム化合物の、 $B(C_6F_5)_4^-$ 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、または $CF_3SO_3^-$ といった塩を挙げることができる。この中でも特に芳香族ヨードニウム塩や芳香族スルホニウム塩が好ましい。たとえば $(Ar^1)(Ar^2)(Ar^3)S^+X^-$ タイプのスルホニウム化合物（たとえば $Ar^1 = Ar^2 = 4$ -フルオロフェニル基、 $Ar^3 = -Ph-S-Ph-CO-Ph$ 、 $X^- = PF_6^-$ ）や $(Ar^1)(Ar^2)I^+X^-$ タイプのヨードニウム化合物（たとえば $Ar^1 = 4$ -(2-プロピル)フェニル基、 $Ar^2 = p$ -トルイル基、 $X^- = PF_6^-$ ）である。

20

【 0 0 3 9 】

スルホン化合物は、光によりスルホン酸を発生させるものであり、たとえば $PhCOCH_2SO_2Ph$ 、 $(p-Tol)SO_2OCH_2(2,6-DNP)$ （ただし、 $p-Tol = p$ -トルイル基、 $2,6-DNP = 2,6$ -ジニトロフェニル基）などが挙げられる。

【 0 0 4 0 】

ハロゲン化物は、光によりハロゲン化水素を発生させるものであり、たとえば $(4-ClPh)_2CHCCl_3$ 、 $PhSO_2CBr_3$ などが挙げられる。

【 0 0 4 1 】

鉄アレン錯体は、光によりルイス酸等を発生させるものであり、たとえば $[C_5H_5Fe(CO)_3]^+PF_6^-$ などが挙げられる。

30

【 0 0 4 2 】

(架橋性化合物)

本発明の導電ペーストは、前記架橋性化合物と前記光重合開始剤を含有することで光硬化性となっている。すなわち前記架橋性化合物は、前記光重合開始剤により発生したフリーラジカルまたは酸により重合して硬化する。また、樹脂バインダーに可塑性を与える効果も有する。

【 0 0 4 3 】

前記架橋性化合物としては、エチレン性不飽和化合物やカチオン重合性化合物を挙げることができる。該架橋性化合物が低分子量であれば、前記導電性ペーストに対し、好適に可塑性・流動性を付与可能であるという点で好適である。一方、前記架橋性化合物が高分子量であれば、無機粒子の分散安定化の効果を発揮する点で好適である。前記架橋性化合物の、前記導電ペーストにおける含有量としては、1.0～20重量%であり、好ましくは5.0～15重量%である。すなわち、円滑な光硬化及び導電ペーストの流動性・吐出性の観点から1.0重量%以上、より好ましくは5.0重量%であり、導電ペーストの十分な粘度、形成される電極の十分な膜厚・アスペクト値、適度な抵抗値の観点から20重量%以下、より好ましくは15重量%以下である。

40

【 0 0 4 4 】

(1) 前記エチレン性不飽和化合物は、少なくとも1の重合可能なエチレン基を有する

50

架橋性化合物である。かかる化合物は、フリーラジカルが存在によってポリマー形成を開始し、鎖伸長付加重合が可能である。この架橋性化合物は、非気体状であり、好ましくは 100 より高い沸点を有する。

【0045】

前記エチレン性不飽和化合物としては、t-ブチル(メタ)アクリレート、1,5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、デカメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、2,2-ジメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、米国特許第3,380,381号に記載されている化合物、米国特許第5,032,490号に開示されている化合物、2,2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)-プロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリオキシエチル-1,2-ジ-(p-ヒドロキシエチル)プロパンジメタクリレート、ビスフェノールAジ-[3-(メタ)アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル]エーテル、ビスフェノールAジ-[2-(メタ)アクリロキシエチル]エーテル、1,4-ブタンジオールジ-(3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリオキシプロピルトリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリアクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,2,4-ブタンジオールトリ(メタ)アクリレート、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1-フェニルエチレン-1,2-ジメタクリレート、フマル酸ジアリル、スチレン、1,4-ベンゼンジオールジメタクリレート、1,4-ジイソプロペニルベンゼン、1,3,5-トリイソプロペニルベンゼン、モノヒドロキシポリカプロラクトンモノアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、およびポリエチレングリコールジメタクリレートなどが挙げられる。

10

20

30

【0046】

ここで「(メタ)アクリレート」は、アクリレートおよびメタクリレートの双方を表わすことを略記したものである。

【0047】

前記エチレン性不飽和化合物は、ポリオキシエチル化、エチル化等の修飾を受けていてもよい。また、エチレン性不飽和化合物として、エポキシ、ポリエーテル、ポリエステル、ポリウレタン等の高分子鎖にエチレン性不飽和基を付与したものをを用いることで、無機粉の分散を安定化し、乾燥膜の強度を高めることができる。

これらのエチレン性不飽和化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

40

【0048】

(2)前記カチオン重合性化合物は、酸の存在により重合可能な少なくとも1の官能基(たとえばエポキシ基、オキセタン環、ビニルエーテル等)を有する架橋性化合物であり、この架橋性化合物は、非気体状であり、100 より高い沸点を有するものが好ましい。

尚、前記カチオン重合性化合物は、空気中の水分等、不純物によって重合が開始してしまうことがある。このため、スクリーン印刷に用いる場合には、環境管理が困難となることがある。一方、ノズルディスペンサーで用いる場合には、プロセスの直前まで密閉容器に保存しておけばよいため、取り扱いが容易である。

【0049】

(2-1)前記カチオン重合性化合物として用いることのできるエポキシ化合物は、エポキシ基を有する化合物のモノマーまたはオリゴマーであり、芳香族エポキシ化合物、脂環

50

式エポキシ化合物及び脂肪族エポキシ化合物が挙げられる。オリゴマーを用いる場合、非気体状であり、100より高い沸点を有するものが好ましい。

【0050】

前記芳香族エポキシ化合物としては、少なくとも1の芳香族核を有する多価フェノールあるいはそのアルキレンオキシド付加物とエピクロロヒドリンとの反応によって製造されるジまたはポリグリシジルエーテルが挙げられ、より具体的にはビスフェノールAあるいはそのアルキレンオキシド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールAあるいはそのアルキレンオキシド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル、ノボラック型エポキシ樹脂等を例示することができる。

【0051】

前記脂環式エポキシ化合物としては、シクロヘキセンオキシドやシクロペンテンオキシド等を例示できる。

【0052】

前記脂肪族エポキシ化合物としては、脂肪族多価アルコールあるいはそのアルキレンオキシド付加物のジまたはポリグリシジルエーテルを挙げることができ、より具体的にはエチレングリコール、プロピレングリコール、1,6-ヘキサジオール等のアルキレングリコールのジグリシジルエーテル；グリセリン等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレンオキシレングリコールのジグリシジルエーテルを例示できる。

【0053】

(2-2) オキセタン環を有する化合物も、前記カチオン重合性化合物として用いることができ、単官能オキセタン化合物及び多官能オキセタン化合物を含む。

【0054】

単官能オキセタン化合物の例としては、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、4-フルオロ-〔1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル〕ベンゼン、4-メトキシ-〔1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル〕ベンゼン、イソブトキシメチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、などの単官能オキセタンを挙げることができる。

【0055】

多官能オキセタンの例としては、例えば、3,7-ビス(3-オキセタニル)-5-オキサ-ノナン、1,4-ビス〔(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル〕ベンゼン、1,2-ビス〔(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル〕エタン、1,3-ビス〔(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル〕プロパン、エチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニルビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、等を挙げることができる。

(2-3) ビニルエーテル化合物も、前記カチオン重合性化合物として用いることができ、単官能ビニルエーテル及び多官能ビニルエーテルを含む。

単官能ビニルエーテルの例としては、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、等が挙げられる。

【0056】

多官能ビニルエーテルの例としては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ブチレングリコールジビニルエーテルなどが挙げられる。

【0057】

(その他の成分)

前記導電ペーストに含有可能なその他の成分としては、例えば、溶媒、樹脂バインダー、分散剤、安定化剤、可塑剤、消泡剤、湿潤剤、増粘剤、等の成分が挙げられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 8 】

(1) 溶媒

前記溶媒は、一般に、ペースト組成物中に含まれる固形分散液の粘度を調整し、基板に容易に塗布することを目的として含有される。

【 0 0 5 9 】

しかし、本発明の導電ペーストにおいては、十分に大きな光硬化速度を得るという点で、溶媒を本発明の導電ペーストに含有させる場合においても、少量の含有量であるのが好適である。具体的に、該含有量としては、導電ペーストにおいて、5.0重量%以下であるのが好適であり、0.5重量%以下であるのがより好適である。

【 0 0 6 0 】

前記溶媒としては、有機溶剤が挙げられ、例えば、脂肪族アルコール、酢酸エステルまたはプロピオン酸エステルのような、前記アルコールのエステル；松脂や、 α -または β -テルピネオール、もしくはそれらの混合物のようなテルペン；エチレングリコールや、エチレングリコールモノブチルエーテルおよびブチルセロソルブアセテートのようなエチレングリコールのエステル；ブチルカルビトールや、ブチルカルビトールアセテート、およびカルビトールアセテートのようなカルビトールエステル；ならびに、テキサノール（Texanol：2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールモノイソブチレート）、などが挙げられる。

【 0 0 6 1 】

これらは1種単独で使用されてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【 0 0 6 2 】

(2) 樹脂バインダー

前記樹脂バインダーの含有量は、本発明の導電ペーストにおいては、十分な光硬化速度を得るという点で、樹脂バインダーを本発明の導電ペーストに含有させる場合においても少量であるのが好適である。具体的には、該含有量は、1.0重量%以下であるのが好適である。

【 0 0 6 3 】

前記樹脂バインダーとしては、例えば、(a) $C_1 \sim C_{10}$ アクリル酸アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ メタクリル酸アルキル、スチレン、置換スチレン、またはそれらの組み合わせを含有する非酸性モノマー、(b) エチレン性不飽和カルボン酸含有部分を含む酸性モノマー、から調製するコポリマーまたはインターポリマー、などが挙げられる。

これらは1種単独で使用されてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【 0 0 6 4 】

(導電ペーストの物性、その他)

【 0 0 6 5 】

(1) 粘度

本発明における導電ペーストの粘度は、1 ~ 300 Pa・s が好適である。具体的には、導電ペーストの吐出速度を速くする場合には、1 ~ 100 Pa・s 程度と、比較的粘度であるのが好ましく、一方、抵抗値を下げ無機溶媒の分散性を高める場合には、200 ~ 280 Pa・s 程度が好ましい。

【 0 0 6 6 】

前記粘度が、1 Pa・s 未満であると、無機粒子が沈降して分離し易くなる場合がある一方、300 Pa・s を超えると、ノズル部が詰まり易くなる場合がある。

【 0 0 6 7 】

尚、本発明において、導電ペーストにおける粘度は、ブルックフィールドHBT粘度計で#14スピンドルを用い、ユーティリティカップを使用して、10rpm及び25で測定して得た値である。

【 0 0 6 8 】

(2) 用途

本発明の導電ペーストは、ノズルディスペンサーのノズル部から吐出して、太陽電池電

10

20

30

40

50

極を作製する用途に好適に用いることができる。

ここで、ノズルディスペンサーとは、高粘度ペースト等の高粘度流動体を微量でノズル部から塗布・充填・封入することのできる、ノズル部を有する吐出装置であり、たとえば武蔵エンジニアリング社製の Image master 350PC を挙げることができる。

【0069】

(3) 固形分

本発明における導電ペーストにおいては、後に記載される本発明の第2の実施態様における太陽電池電極の作製方法に用いられる場合、特に、ノズルディスペンサーのノズル部からの吐出の際の導電ペーストの流動性及び吐出後の適切な粘度を得やすい点で、45～96重量%が好ましく、より好ましくは70～90重量%である。

また、光硬化度と抵抗のバランスという点から、導電ペースト中の固形分に対するモノマー含有量が、1.0～10重量%であるのが好適である。

【0070】

(4) 導電ペーストの製造

本発明における導電ペーストは、前述した各成分を、三本ロール練り機で混合することにより好適に製造される。

【0071】

本発明における導電ペーストは、ノズル部を通して基板上に吐出されることにより電極パターン形成されるものである。これにより、高アスペクト比を有する太陽電池の電極が好適に提供される。特に、該導電性ペーストは、以下に詳細に説明する、本発明の第2の実施形態における太陽電池電極の作製方法にて用いられるのが最適である。

【0072】

2. 光硬化性導電ペーストを用いた太陽電池電極の作製

本発明の第2の実施形態である太陽電池電極の作製方法は、本発明の第1の実施態様である光硬化性導電ペーストをノズルディスペンサーのノズル部から吐出させることによって作製する方法であり、より具体的には、以下の工程(a)及び(b)：

(a) ノズルディスペンサーのノズル部の吐出口から、本発明の第1の実施形態である太陽電池電極作製用光硬化性導電ペーストを基板上に吐出しつつ、前記ノズル部を、該基板に沿って所定方向に相対移動させることにより、前記基板上に未硬化の電極パターンを形成する、電極パターン形成工程、及び

(b) 前記工程(a)で基板上に電極パターンを形成する工程の後、または該工程と並行して、未硬化の電極パターンにUV光を照射して硬化させるUV光照射工程、

を含むことを特徴とする。

【0073】

(電極パターン形成工程)

前記電極パターン形成工程は、ノズルディスペンサーの吐出口を有するノズル部から、導電ペーストを基板上に吐出しつつ、前記ノズル部を、該基板上に沿って所定方向に相対移動させることにより、基板上に電極パターンを形成する工程である。

【0074】

前記導電ペーストは、前記ノズル部の相対移動方向とは反対の方向に、途切れることなく連続的に吐出されることにより、前記基板上に順次付着する。

【0075】

前記吐出口の形状としては、特に制限はなく、使用する導電ペーストの特性や形成する電極の形状などに応じ、円形、矩形、等、種々の形状でよい。

前記吐出口の最小内径としては、特に制限はないが、形成される太陽電池の受光面積等を考慮すると、5～100μmが好適であり、10～50μmがより好適である。

【0076】

前記ノズル部における、前記吐出口の数としては、特に制限はなく、1の吐出口のみを有していてもよく複数の吐出口を有していてもよい。特に、ノズル部が複数の同一形状・

10

20

30

40

50

大きさの吐出口を有する場合には、効率よく電極を形成することができ、好適である。また前記吐出口（又はノズル部）は、前記基板に対し、所定の傾斜角度で傾斜した状態で、基板に沿って所定方向に相対移動されるものでもよく、前記基板に対して垂直な状態を保ちつつ、該基板に沿って所定方向に相対移動されるものでもよい。

【0077】

前記吐出口から基板上に吐出させる導電ペーストは、本発明の第1の実施形態における、太陽電池電極作製の導電性ペーストである。これについては、前述した通りである。前記基板としては、太陽電池におけるシリコン基板が挙げられる。

【0078】

前記ノズル部を、前記基板上に沿って所定方向に相対移動させる手段としては、特に制限はない。例えば、ノズル部は固定し、一方、前記基板をX-Y方向の移動機構を有するX-Yステージ上に載置し、該移動機構を作動させステージをY方向に移動させることにより、相対移動させる等でもよい。

10

【0079】

前記ノズル部と前記基板との相対移動の速度としては、特に制限はないが、使用する導電ペーストの粘度や吐出・塗布の効率面等を考慮すると、好ましくは1~500mm/s、より好ましくは10~500mm/sである。

【0080】

（UV光照射工程）

前記UV光照射工程は、前記基板上に形成された電極パターンに、UV光を照射する工程である。

20

【0081】

前記UV光照射の照射量としては、効率的な光硬化によって効果的に電極を形成し得る点で、10~1000mJ/cm²が好適である。

【0082】

なお、該UV光照射工程としては、前記電極パターン形成工程において、一旦基板上に、全ての（或いは複数の）電極パターン（未硬化）を形成した後、これらの形成された電極パターンに対して纏めてUV光照射を行うものでもよい。また、前記電極パターン形成工程において、基板上に電極パターンを形成する毎に、形成された電極パターンに対して逐次UV光照射を並行して行うものでもよい。高いアスペクト比を有する電極パターンを製造し得る観点から、後者が非常に好ましい。特に後者の場合、電極パターンのサイズにも依存するため一概には言えないが、吐出後の液ダレを適切に防止しつつ適度な塗布速度で塗布可能な点からは、照射電極パターン形成後、ほぼ10秒以内にUV光照射を行うのが好ましい。また、本実施形態において、以下に説明する焼成工程を設けない場合には、前記UV光照射の照射量としては、100~1000mJ/cm²程度が好ましい。

30

【0083】

（その他の工程）

前記その他の工程としては、焼成工程、等が挙げられる。焼成の方法としては、特に制限はなく、例えば、公知の赤外線焼成炉で、約600~約900の温度にて、約1~15分間焼成する、等が好適である。

40

【0084】

以上説明したように、本発明における太陽電池電極の製造方法によれば、本発明における前記導電ペーストを用いることにより、高アスペクト比を有する太陽電池の電極を効率的に提供可能である。

【0085】

3．太陽電池電極

本発明の第3の実施形態における太陽電池電極は、本発明の第2の実施形態における太陽電池電極の製造方法により製造される。よって、アスペクト比が高く、線幅の小さい電極として効率的に形成されるものである。アスペクト比としては0.3~3.0が好適である。また線幅としては、10~150μm以下が好ましく、より好ましくは20~100

50

である。

【実施例】

【0086】

以下に、実施例及び比較例を用いて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

(製造例1：太陽電池電極用光硬化性導電ペーストの調製)

銀粉末(重量平均粒径(D50)=2.2 μ m、球状)、ビスマス系ガラスフリット、及び表1に示した上記以外の成分を、表1(実施例1、2及び比較例)に記載の配合量にて混合した。得られた混合物を、THINKYミキサーで予備混合した後、三本ロール混練機で混練し、実施例1、2及び比較例の導電ペーストをそれぞれ得た。

10

【0087】

【表1】

導電ペースト組成	実施例1	実施例2	比較例
	含有量(重量%)	含有量(重量%)	含有量(重量%)
銀粒子 (D50=2.2 μ m)	80.87	80.87	80.87
ガラスフリット (ビスマス系)	3.32	3.32	3.32
酸化亜鉛	4.71	4.71	4.71
界面活性剤	0.62	0.62	0.62
光重合開始剤1 ^{*1}	1.28	1.79	0
光重合開始剤2 ^{*2}	0.51	0	0
架橋性化合物 ^{*3}	4.00	4.00	0
安定剤 ^{*4}	0.10	0.10	0
樹脂バインダー ^{*5}	0.32	0.32	0.86
溶媒 ^{*6}	4.27	4.27	9.62
合計	100.00	100.00	100.00
粘度 ^{*7} (Pa·s)	250	230	280

20

【0088】

30

*1：1-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン

*2：2,4-ジエチルチオキサントン(Diethylthioxantone)

*3：エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート(エチレン性不飽和化合物、Sartomer社製、SR494(登録商標))

*4：PMP Specialties BHTC(Butylated hydroxy toluene Ionol)

*5：エチルセルロースバインダー(Dow Chemical社製、エトセル(登録商標))

*6：テキサノール(Texanol：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)

40

*7：得られた導電ペーストの粘度を、ブルックフィールドHBT粘度計で#14スピンドルを用い、ユーティリティカップを使用して10rpm及び25で測定した。

【0089】

(製造例2：太陽電池電極の製造)

前述の製造例1で得られた実施例1及び2の導電ペーストをそれぞれ用い、太陽電池電極を以下のように製造した。

【0090】

1)ノズルディスペンサー(ノズル・ディスペンスシステム装置)として、武蔵エンジニアリング社製のImage master 350PCを用い、この装置において、ノズル部の横にUV光源(LED方式、直径約10mmの領域を露光)を設けた装置を使って

50

製造を行った。

【0091】

このUV光源として、HOYA CANDEO OPTRONICS株式会社製の、EXECURE-LE-1Vを用いた。またノズル部の最小内径は50 μ mであり、ノズル部における吐出口は1のみであった。

【0092】

2)シリコン基板(1.5インチ角)を、1)で準備した装置のX-Yステージ上に載置した。そして、製造例1で調製した導電ペーストを、ノズル部から吐出させつつ、ノズル部をシリコン基板に対しX方向に、シリコン基板をノズル部に対してY方向に移動させ、シリコン基板上に25mm長さの電極パターンを形成した。この時の基板に対するノズル部の相対移動は10mm/sであった。また前記UV光源(LED方式)は、ノズルの描画方向に対して後方約50mmに設置されていた。これにより、前記電極パターンを形成した5秒後に、1分間にわたって電極パターンに対してUV照射が行われ、光硬化が施された。このときのUV光照射の照射量は、積算で250mJ/cm²であった。これにより、本発明における太陽電池電極を得た。

10

【0093】

(比較製造例：太陽電池電極の比較品の製造)

製造例1により得られた比較例の導電ペーストを、シリコン基板の受光側表面(表面)上に、スクリーン印刷により塗布し乾燥させた。ここでは、100 μ mの開口を持つスクリーンマスクを用い、印刷後、直ちに100℃にて乾燥させた。これにより、比較例の導電ペーストを用いた太陽電池電極の比較品を得た。

20

【0094】

(太陽電池電極の物性評価)

(1)製造例2において作製されたそれぞれの太陽電池電極の線幅及び膜厚を、レーザー顕微鏡にて測定した。

【0095】

測定結果

実施例1の導電ペーストにより作製された太陽電池電極の線幅が51 μ m、膜厚は45 μ m、したがってアスペクト比(膜厚/線幅)は、0.88であった。

また、実施例2の導電ペーストにより作製された太陽電池電極の線幅が58 μ m、膜厚は40 μ m、したがってアスペクト比(膜厚/線幅)は、0.69であった。

30

(2)比較製造例において作製された太陽電池電極の比較品の線幅及び膜厚を、レーザー顕微鏡にて測定した。

【0096】

測定結果

線幅が118 μ m、膜厚は32 μ m、したがってアスペクト比(膜厚/線幅)は、0.27であった。

フロントページの続き

(72)発明者 小城 宏樹

神奈川県川崎市高津区 3 - 2 - 1 K S P R & D B 棟 2 1 3

F ターム(参考) 5F151 FA10 FA16