

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 7 月 25 日(25.07.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/108784 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 101/12 (2006.01) H01L 21/312 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/050677
- (22) 国際出願日: 2013 年 1 月 16 日(16.01.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-007182 2012 年 1 月 17 日(17.01.2012) JP
- (71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 秋吉 利泰(AKIYOSHI Toshiyasu); 〒2908567 千葉県市原市五井南海岸 1 4 番地 日立化成株式会社内 Chiba (JP). 横地 精吾(YOKOCHI Seigo); 〒2908567 千葉県市原市五井南海岸 1 4 番地 日立化成株式会社内 Chiba (JP). 今井 卓也(IMAI Takuya); 〒2908567 千葉県市原市五井南海岸 1 4 番地 日立化成株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番

1 号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9 階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

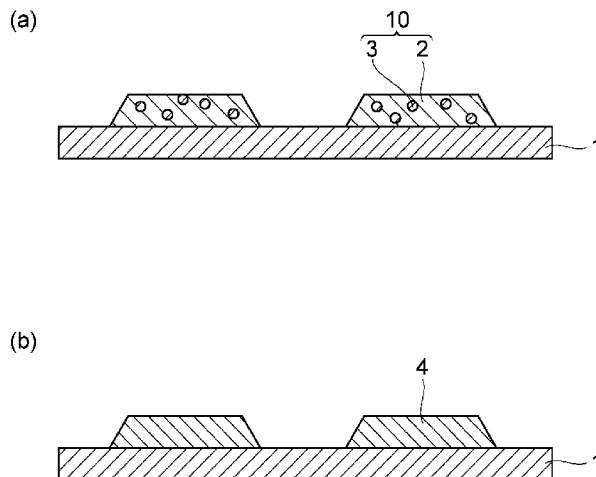
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: RESIN PASTE AND METHOD FOR PRODUCING SOLAR CELL

(54) 発明の名称: 樹脂ペースト及び太陽電池の製造方法



(57) Abstract: The present invention relates to a resin paste comprising the following: a mixed solvent of a first polar solvent and a second polar solvent; a heat-resistant resin (B) that is soluble in the mixed solvent at room temperature; and a heat-resistant resin (C) that, at room temperature, is soluble in the first polar solvent, insoluble in the second polar solvent, and insoluble in the mixed solvent. The resin paste is configured as follows: the heat-resistant resin (C) is dispersed in a solution containing the mixed solvent and the heat-resistant resin (B); the heat-resistant resin (C) is an organic filler having an average particle diameter between 0.1 and 5.0 μm ; the weight-average molecular weight of the resin that is a mixture of the heat-resistant resin (B) and the heat-resistant resin (C) is between 10,000 and 100,000; viscosity at 25°C is between 30 and 500 Pa·s; and the coefficient of thixotropy is between 2.0 and 10.0.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2013/108784 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、第一の極性溶媒及び第二の極性溶媒を含む混合溶媒と、室温において、混合溶媒に可溶な耐熱性樹脂 (B) と、室温において、第一の極性溶媒に可溶であり、第二の極性溶媒に不溶であり、かつ、混合溶媒に不溶である耐熱性樹脂 (C) と、を含む樹脂ペーストであり、混合溶媒及び耐熱性樹脂 (B) を含む溶液中に耐熱性樹脂 (C) が分散されており、耐熱性樹脂 (C) が、平均粒子径 $0.1 \sim 5.0 \mu\text{m}$ の有機フィラーであり、耐熱性樹脂 (B) 及び耐熱性樹脂 (C) を混合した樹脂の重量平均分子量が $10000 \sim 100000$ であり、 25°C における粘度が $30 \sim 500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、かつ、チキソトロピー係数が $2.0 \sim 10.0$ である樹脂ペーストに関する。

明 細 書

発明の名称：樹脂ペースト及び太陽電池の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂ペースト、当該樹脂ペーストから形成した樹脂膜を備える太陽電池及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 耐熱性及び機械的性質に優れたポリイミド系樹脂等の樹脂は、エレクトロニクスの分野において、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜、又は応力緩和材として用いられている。近年、これらの用途に用いられる樹脂膜の像形成方法として、露光、現像又はエッチング等の複雑な工程を必要としないスクリーン印刷法が着目されている。

[0003] スクリーン印刷法には、例えば、ベース樹脂、フィラー及び溶媒を構成成分としたチキソトロピー性を持つ樹脂ペーストが用いられる。樹脂ペーストには、チキソトロピー性を付与するためのフィラーとして、シリカ微粒子又はポリイミド微粒子が用いられることが多い。

[0004] しかし、これらのフィラーを含む樹脂ペーストを加熱して乾燥すると、フィラー界面に多数の空隙又は気泡が残留してしまう。そのため、当該樹脂ペーストにより形成された樹脂膜の膜強度又は電気絶縁性は十分ではない。

[0005] このような問題に鑑み、例えば特許文献1においては、加熱時にベース樹脂及び溶媒に相溶する有機フィラー（可溶型フィラー）をベース樹脂及び溶媒に混合した樹脂ペーストを用い、樹脂パターンを形成することが開示されている。また、特許文献2には、上記樹脂ペーストに低弾性化等の特性を付与させるため、低弾性フィラー、液状ゴム等を添加する技術も開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平2-289646号公報

特許文献2：国際公開第01／66645号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] しかしながら、従来の樹脂ペーストでは、スクリーン印刷の回数が増えるたびに、フィラーの相互作用が微弱化し、樹脂ペーストの低粘度化が進行するため、印刷形状ににじみ又はダレが生じることがある。また、樹脂ペーストが流れ込むことにより所定の形状サイズを保持することができ難くなり、樹脂ペーストを連続的な印刷に使用する場合は印刷回数には制限がある。
- [0008] そこで本発明は、形状保持性及び連続印刷性に優れる樹脂ペースト、当該樹脂ペーストから形成した樹脂膜を備える太陽電池及びその製造方法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

- [0009] すなわち本発明は、第一の極性溶媒（A1）及び第二の極性溶媒（A2）を含む混合溶媒と、室温において、混合溶媒に可溶な耐熱性樹脂（B）と、室温において、第一の極性溶媒（A1）に可溶であり、第二の極性溶媒（A2）に不溶であり、かつ、混合溶媒に不溶である耐熱性樹脂（C）とを含み、混合溶媒及び耐熱性樹脂（B）を含む溶液中に耐熱性樹脂（C）が分散されており、耐熱性樹脂（C）が、平均粒子径0.1～5.0 μ mの有機フィラーであり、耐熱性樹脂（B）及び耐熱性樹脂（C）を混合した樹脂の重量平均分子量が10000～100000であり、25℃における粘度が30～500Pa・sであり、かつ、チキソトロピー係数が2.0～10.0である樹脂ペーストを提供する。
- [0010] 上記構成を備えることにより、樹脂ペーストにダレが生じ難く、印刷の作業性が極めて高い流動性が得られる。これにより、スクリーン印刷性に優れ、かつ、複数回数の連続的なスクリーン印刷においても所定の形状を保持できるような形状保持性に優れた樹脂ペーストを得ることができる。同時に、当該樹脂ペーストによれば、樹脂ペースト中でフィラーとして作用している耐熱性樹脂（C）の溶解度が樹脂膜の形成時に上昇するため、表面の平坦性

に優れる樹脂膜を形成することができる。

[0011] 耐熱性樹脂（Ｂ）及び耐熱性樹脂（Ｃ）が、それぞれ独立に、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂前駆体及びポリアミドイミド樹脂前駆体からなる群より選ばれる少なくとも一つであると、耐熱性及び機械的性質に優れた樹脂膜を得ることができる。

[0012] 本発明はまた、少なくとも一方の面に電極が形成された基板の電極形成面に、上記本発明の樹脂ペーストを電極が露出するようにスクリーン印刷する工程と、スクリーン印刷された樹脂ペーストを加熱硬化して、樹脂膜を形成する工程とを含む太陽電池の製造方法を提供する。

[0013] 本発明さらに、上記樹脂ペーストから形成された樹脂膜を備える太陽電池を提供する。本発明に係る太陽電池は、上記樹脂膜を備えているので配線のめっき異常、断線等が低減されており、信頼性に優れる。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、形状保持性及び連続印刷性に優れる樹脂ペースト、当該樹脂ペーストから形成した樹脂膜を備える太陽電池及びその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]（a）は、基材上にスクリーン印刷した直後の樹脂ペーストの模式断面図であり、（b）は、基材上の樹脂ペーストを加熱して得られた樹脂膜の模式断面図である。

[図2]太陽電池セルを作製する工程を模式的に示す上面図である。

[図3]太陽電池セルを作製する工程を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、場合により図面を参照しながら、本発明の好適な実施形態について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、図面の寸法比率は実際の寸法比率と異なってもよい。

[0017] ＜樹脂ペースト＞

まず、本実施形態に係る樹脂ペーストを構成する成分について説明する。

本実施形態に係る樹脂ペーストは、第一の極性溶媒（A 1）及び第二の極性溶媒（A 2）を含む混合溶媒と、室温において、第一の極性溶媒（A 1）と第二の極性溶媒（A 2）との混合溶媒に可溶である耐熱性樹脂（B）と、室温において、第一の極性溶媒（A 1）に可溶であり、第二の極性溶媒（A 2）に不溶であり、かつ、第一の極性溶媒（A 1）と第二の極性溶媒（A 2）との混合溶媒に不溶である耐熱性樹脂（C）と、を含む。ここで、本明細書中、「室温」とは、25℃である。また、本明細書において、溶媒に「可溶」とは、25℃で樹脂が溶剤に溶解する現象を意味し、「不溶」とは、25℃で樹脂が溶剤に溶けずに、固形分が溶剤中に残存する現象を意味する。

[0018] 耐熱性樹脂（B）は、室温において、第一の極性溶媒（A 1）と第二の極性溶媒（A 2）との混合溶媒に可溶であり、耐熱性樹脂（C）は、室温において第一の極性溶媒（A 1）と第二の極性溶媒（A 2）との混合溶媒に不溶である。そのため、樹脂ペースト中、耐熱性樹脂（C）は、第一の極性溶媒（A 1）、第二の極性溶媒（A 2）及び耐熱性樹脂（B）との混合溶媒に分散し、フィラーとして作用する。これにより、特に、樹脂ペーストのチキソトロピー値を、樹脂ペーストのスクリーン印刷性及び樹脂膜の形状保持性が向上するように調整することができる。さらに、耐熱性樹脂（C）が溶解する温度まで樹脂ペーストを加熱すると、耐熱性樹脂（C）は溶解して、フィラーは消失する。これにより、樹脂膜の表面の平坦性を向上させることができる。

[0019] 第一の極性溶媒（A 1）及び第二の極性溶媒（A 2）としては、例えば、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノエチルエーテル等のポリエーテルアルコール系溶媒、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル

、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジプロピルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジプロピルエーテル、テトラエチレングリコールジブチルエーテル等のエーテル系溶媒、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホラン等の含硫黄系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸セロソルブ、エチルセロソルブアセテート、ブチロセロソルブアセテート等のエステル系溶媒、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等のケトン系溶媒、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、1, 3-ジメチル-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-2 (1H)-ピリミジノン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の含窒素系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 γ -ヘプタラクトン、 α -アセチル- γ -ブチロラクトン、 ε -カプロラクトン等のラクトン系溶媒、ブタノール、オクチルアルコール、エチレングリコール、グリセリン等のアルコール系溶媒、及び、フェノール、クレゾール、キシレノール等のフェノール系溶媒が挙げられる。

[0020] 第一の極性溶媒と、第二の極性溶媒とは異なる溶媒である。第一の極性溶媒 (A 1) 及び第二の極性溶媒 (A 2) の組み合わせは、これらの溶媒のうちから、耐熱性樹脂 (B) 及び耐熱性樹脂 (C) の種類に応じて適宜選択して使用すればよい。

[0021] 第一の極性溶媒 (A 1) として好ましくは、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、1, 3-ジメチル-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-2 (1H)-ピリミジノン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の含窒素系溶媒、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホラン等の含硫黄系溶媒、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 γ -ヘプタラクトン、

α -アセチル- γ -ブチロラクトン、 ε -カプロラクトン等のラクトン系溶媒、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等のケトン系溶媒、ブタノール、オクチルアルコール、エチレングリコール、グリセリン等のアルコール系溶媒などが挙げられる。

[0022] 第二の極性溶媒（A2）として好ましくは、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジプロピルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテル等のエーテル系溶媒、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノエチルエーテル等のポリエーテルアルコール系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸セロソルブ、エチルセロソルブアセテート、ブチロセロソルブアセテート等のエステル系溶媒などが挙げられる。また、第一の極性溶媒（A1）として1,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン等の含窒素系溶媒を用いる場合、第二の極性溶媒（A2）として γ -ブチロラクトン等のラクトン系溶媒を組み合わせることもできる。

[0023] また、第一の極性溶媒（A1）と、第二の極性溶媒（A2）の双方の沸点は、スクリーン印刷時の樹脂ペーストの可使時間を長くできる観点から、100℃以上であることが好ましく、150℃以上であることがより好ましい。沸点の上限は特に限定されないが、450℃程度である。

[0024] 耐熱性樹脂（B）及び耐熱性樹脂（C）は、それぞれ独立に、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂前駆体及び

ポリアミドイミド樹脂前駆体からなる群より選ばれる少なくとも一つであることが好ましい。ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂前駆体及びポリアミドイミド樹脂前駆体としては、例えば、芳香族、脂肪族又は脂環式ジアミン化合物と、カルボキシル基を2～4つ有する多価カルボン酸との反応により得られるものが挙げられる。ポリイミド樹脂前駆体及びポリアミドイミド樹脂前駆体とは、脱水閉環してポリイミド樹脂又はポリアミドイミド樹脂を形成する、脱水閉環直前の物質であるポリアミック酸（ポリアミド酸）を意味する。なお、耐熱性樹脂（C）は、例えば60℃以上（好ましくは60～200℃、より好ましくは100～180℃）で加熱した場合に、上記混合溶媒に可溶であることが好ましい。

[0025] 芳香族、脂肪族又は脂環式ジアミン化合物としては、アリーレン基若しくは不飽和結合を有していてもよいアルキレン基、不飽和結合を有していてもよいシクロアルキレン基、又は、これらを組み合わせた基を有するジアミン化合物が挙げられる。これらの基は、炭素原子、酸素原子、硫黄原子、珪素原子又はこれらの原子を組み合わせた基を介して結合していてもよい。また、アルキレン基の炭素骨格に結合する水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい。耐熱性及び機械的強度の観点から、芳香族ジアミンが好ましい。

[0026] カルボキシル基を2～4つ有する多価カルボン酸としては、ジカルボン酸又はその反応性酸誘導体、トリカルボン酸又はその反応性酸誘導体、テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。これらの化合物は、アリール基、又は、環内に架橋構造若しくは不飽和結合を有していてもよいシクロアルキル基に、カルボキシル基が結合したジカルボン酸、トリカルボン酸、又は、それらの反応性酸誘導体、あるいは、アリール基、又は、環内に架橋構造若しくは不飽和結合を有していてもよいシクロアルキル基に、カルボキシル基が結合したテトラカルボン酸二無水物であってもよい。当該ジカルボン酸、トリカルボン酸又はそれらの反応性酸誘導体、並びに、テトラカルボン酸二無水物が、単結合を介して、又は、炭素原子、酸素原子、硫黄原子、珪素原子、若しくはこれらの原子を組み合わせた基を介して、結合していてもよい。また

、アルキレン基の炭素骨格に結合する水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい。これらの化合物のうち、耐熱性及び機械的強度の観点から、テトラカルボン酸二無水物が好ましい。芳香族、脂肪族又は脂環式ジアミン化合物と、カルボキシル基を2～4つ有する多価カルボン酸との組み合わせは、反応性等に応じて適宜選択することができる。

[0027] 反応は、溶媒を使用せずに、又は、有機溶媒の存在下で行うことができる。反応温度は、25℃～250℃とすることが好ましく、反応時間は、バッチの規模、採用される反応条件などにより適宜選択することができる。

[0028] ポリイミド樹脂前駆体又はポリアミドイミド樹脂前駆体を脱水閉環してポリイミド樹脂又はポリアミドイミド樹脂とする方法も特に制限はなく、一般的な方法を使用することができる。例えば、常圧又は減圧下において加熱によって脱水閉環する熱閉環法、触媒の存在下又は非存在下、無水酢酸等の脱水剤を使用する化学閉環法などを使用することができる。

[0029] 熱閉環法は、脱水反応で生じる水を系外に除去しながら行うことが好ましい。このとき80～400℃、好ましくは100～250℃に反応液を加熱することにより行う。この際、ベンゼン、トルエン、キシレン等のような水と共沸するような溶剤を併用し、水を共沸除去してもよい。

[0030] 化学閉環法は、化学的脱水剤の存在下、0～120℃、好ましくは10～80℃で反応させることが好ましい。化学的脱水剤としては、例えば、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水安息香酸等の酸無水物、ジシクロヘキシルカルボジイミド等のカルボジイミド化合物等を用いるのが好ましい。このとき、ピリジン、イソキノリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、アミノピリジン、イミダゾール等の環化反応を促進する物質を併用することが好ましい。化学的脱水剤はジアミン化合物の総量に対して90～600モル%、環化反応を促進する物質はジアミン化合物の総量に対して40～300モル%使用される。また、トリフェニルホスファイト、トリシクロヘキシルホスファイト、トリフェニルホスフェート、リン酸、五酸化リン等のリン化合物、ホウ酸、無水ホウ酸等のホウ素化合物などの脱水触媒を用いて

もよい。

[0031] 脱水反応によりイミド化を終了した反応液を、大過剰の、上記の第一の極性溶媒（A 1）及び第二の極性溶媒（A 2）に対して相溶性を有し、かつ、耐熱性樹脂（B）及び（C）に対して貧溶媒であるメタノール等の低級アルコール、水、又はこれらの混合物等の溶媒に注ぎ、樹脂の沈殿物を得て、これをろ別し、溶媒を乾燥することによって、ポリイミド樹脂又はポリアミドイミド樹脂を得ることができる。残存するイオン性不純物の低減化等の観点から、熱閉環法が好ましい。

[0032] 耐熱性樹脂（B）及び耐熱性樹脂（C）の種類に応じて、好適な第一の極性溶媒（A 1）及び第二の極性溶媒（A 2）の種類を決めることができる。第一の極性溶媒（A 1）及び第二の極性溶媒（A 2）の好適な組み合わせ（混合溶媒）としては、例えば、下記（a）、（b）及び（c）の三種類が挙げられる。

[0033] （a）第一の極性溶媒（A 1）：N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド等の上記含窒素系溶媒；ジメチルスルホキシド等の上記含硫黄系溶媒； γ -ブチロラクトン等の上記ラクトン系溶媒；キシレノール等の上記フェノール系溶媒と、

第二の極性溶媒（A 2）：ジエチレングリコールジメチルエーテル等の上記エーテル系溶媒；シクロヘキサノン等の上記ケトン系溶媒；ブチルセロソルブアセテート等の上記エステル系溶媒；ブタノール等の上記アルコール系溶媒；キシレン等の上記芳香族炭化水素系溶媒との組み合わせ。

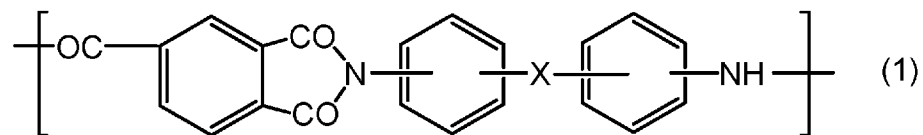
（b）第一の極性溶媒（A 1）：テトラエチレングリコールジメチルエーテル等の上記エーテル系溶媒；シクロヘキサノン等の上記ケトン系溶媒と、第二の極性溶媒（A 2）：ブチルセロソルブアセテート、酢酸エチル等の上記エステル系溶媒；ブタノール等の上記アルコール系溶媒、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等の上記ポリエーテルアルコール系溶媒；キシレン等の上記芳香族炭化水素系溶媒との組み合わせ。

（c）第一の極性溶媒（A 1）：1，3-ジメチル-3，4，5，6-テ

トラヒドロ-2（1H）-ピリミジノン等の上記含窒素系溶媒と、
 第二の極性溶媒（A2）： γ -ブチロラクトン等の上記ラクトン系溶媒との
 組み合わせ。

（a）型の混合溶媒に適用される耐熱性樹脂（B）及び耐熱性樹脂（C）
 としては、例えば、以下のものが挙げられる。耐熱性樹脂（B）としては、
 例えば、下記式（1）～（10）で表わされる構造単位を有する樹脂が挙げ
 られる。

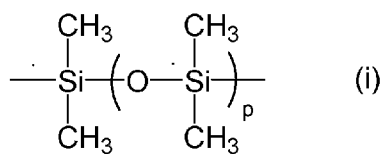
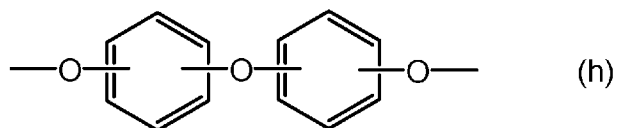
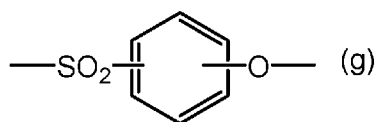
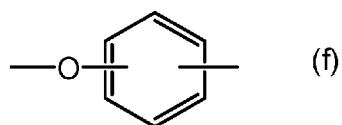
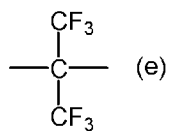
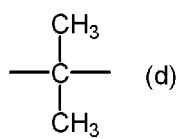
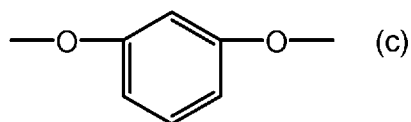
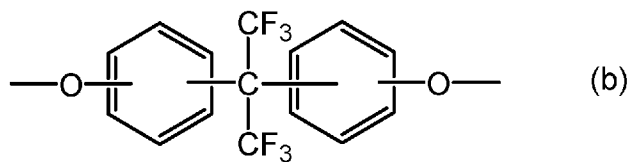
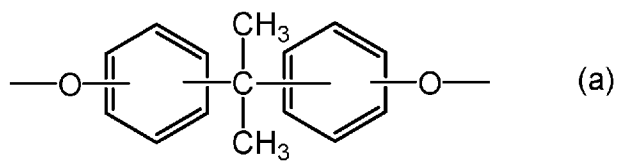
[0034] [化1]



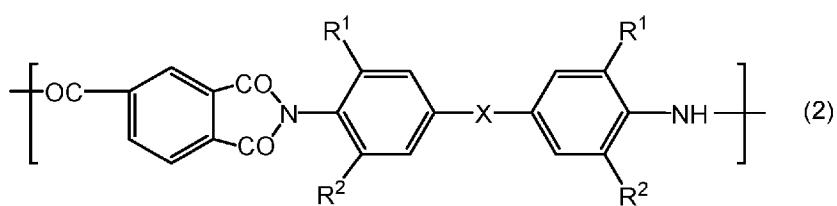
式（1）中、Xは、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、又は、下
 記式（a）～（i）で表される基であり、式（i）中、pは、1～100の
 整数である。

[0035]

[化2]



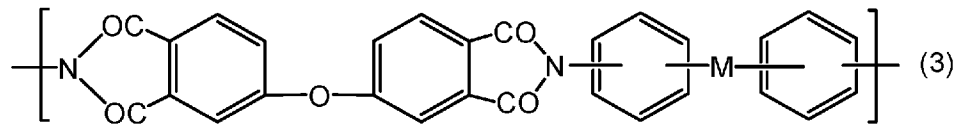
[0036] [化3]



式(2)中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ水素原子又は炭素数1～6の炭化水

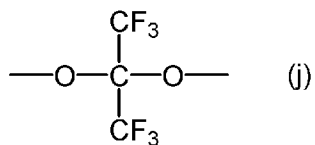
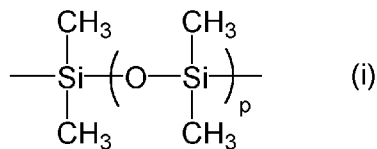
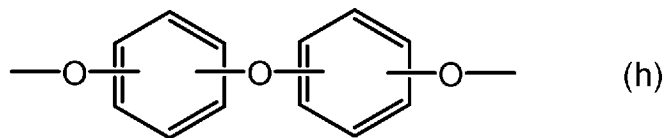
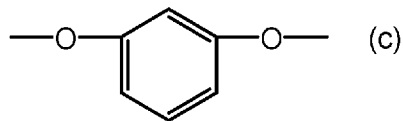
素基であり、互いに同じでも異なってもよい。Xは、式(1)のXと同じである。

[0037] [化4]

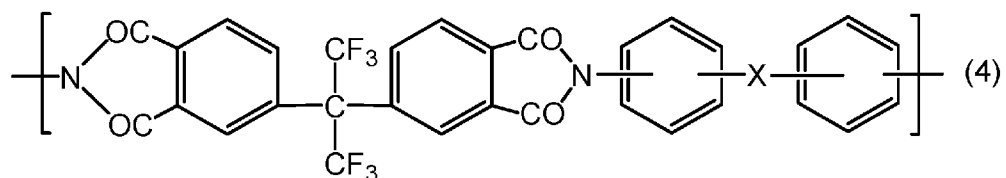


式(3)中、Mは、下記式(c)、(h)、(i)又は(j)で表される基であり、式(i)中、pは、1~100の整数である。

[0038] [化5]



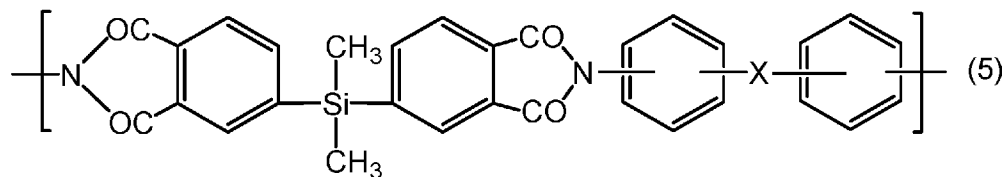
[0039] [化6]



式(4)中、Xは、式(1)のXと同じである。

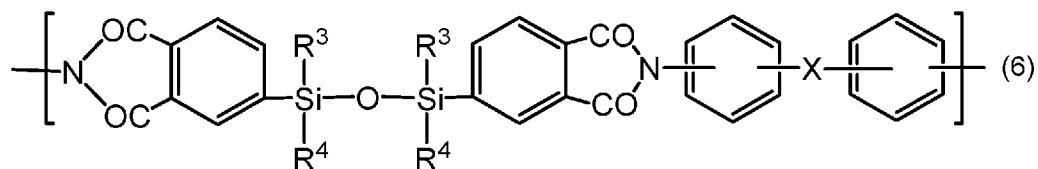
[0040]

[化7]



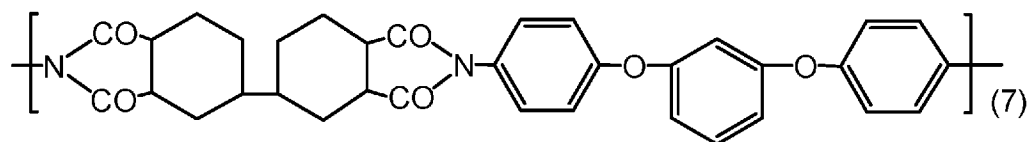
式(5)中、Xは、式(1)のXと同じである。

[0041] [化8]

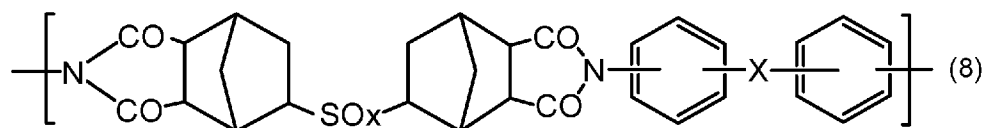


式(6)中、 R^3 及び R^4 は、それぞれメチル基、エチル基、プロピル基、又はフェニル基であり、互いに同じでも異なってもよく、Xは、式(1)のXと同じである。

[0042] [化9]

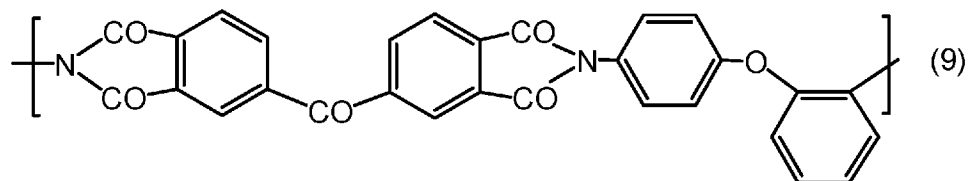


[0043] [化10]



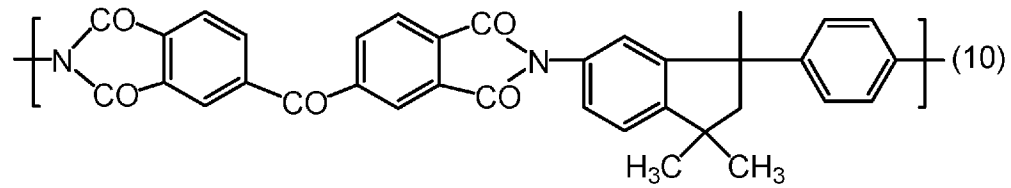
式(8)中、xは、0又は2であり、Xは、式(1)のXと同じである。

[0044] [化11]



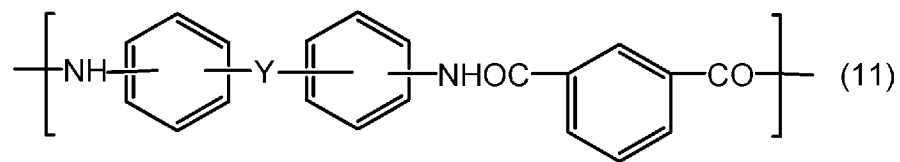
[0045]

[化12]



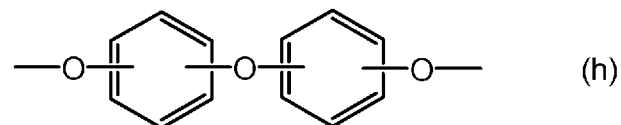
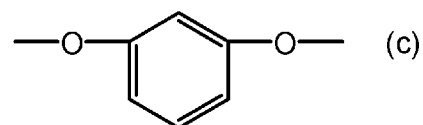
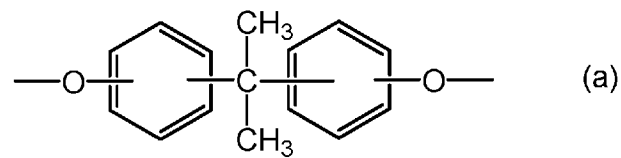
[0046] 耐熱性樹脂 (C) としては、例えば、下記式 (11) ~ (19) で表わされる構造単位を有する樹脂が挙げられる。

[0047] [化13]

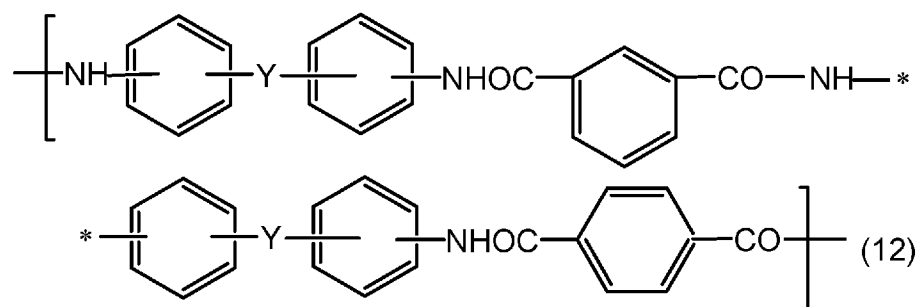


式 (11) 中、Y は、下記式 (a)、(c) 又は (h) で表される基である。

[0048] [化14]



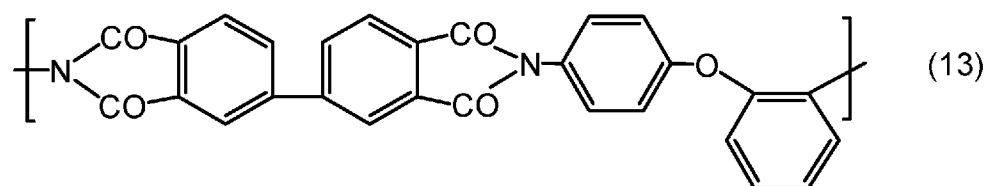
[0049] [化15]



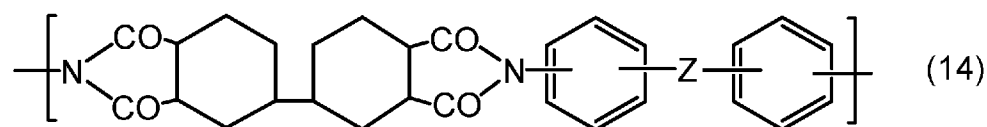
式 (12) 中、Y は、式 (11) の Y と同じである。なお、* の部分は、

互いに結合している（以下、同様）。

[0050] [化16]

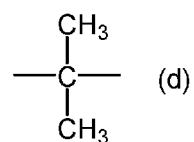
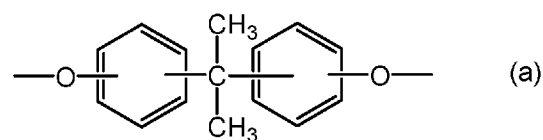


[0051] [化17]

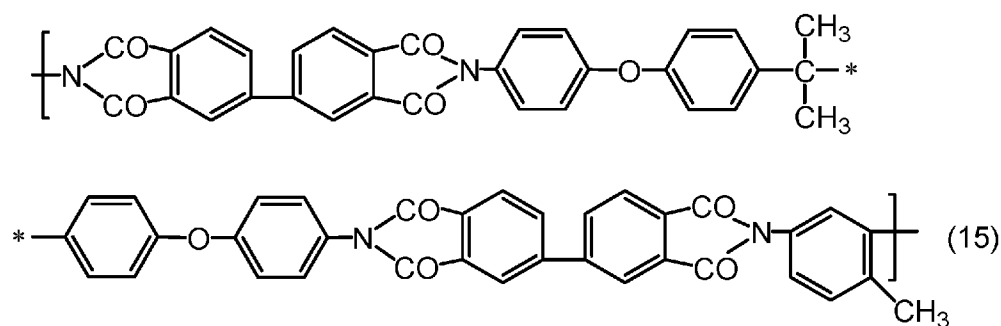


式（14）中、Zは、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、又は、下記式（a）若しくは（d）で表される基である。

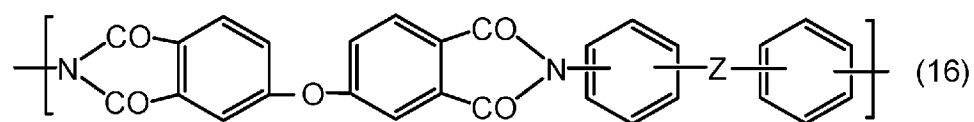
[0052] [化18]



[0053] [化19]

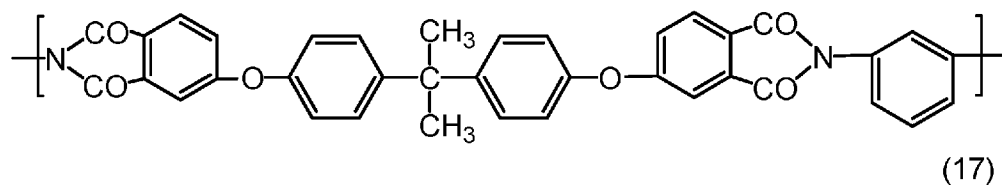


[0054] [化20]

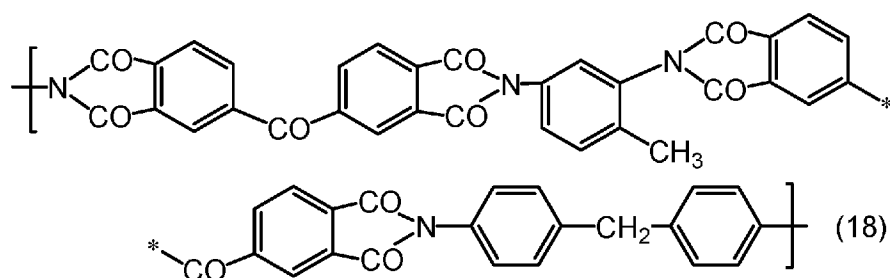


式(16)中、Zは、式(14)のZと同じである。

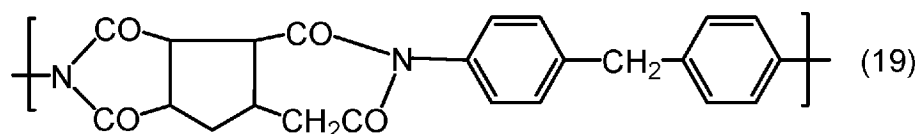
[0055] [化21]



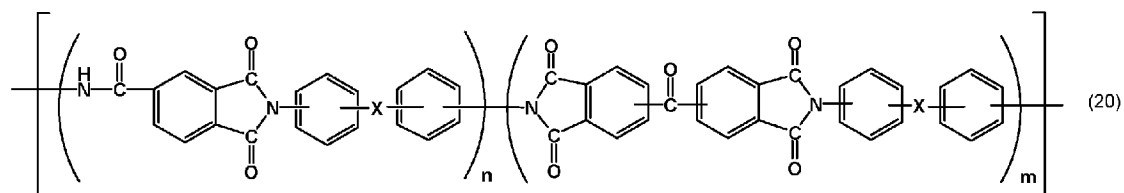
[0056] [化22]



[0057] [化23]



[0058] [化24]



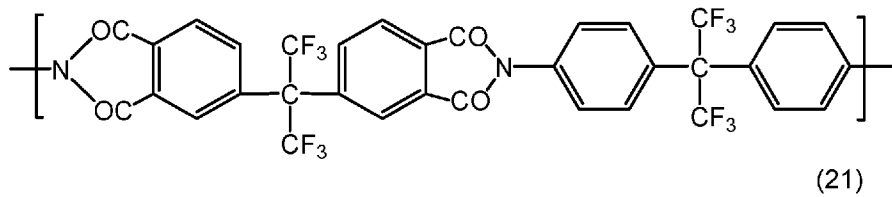
式(20)中、Xは、式(1)のXと同じであり、mは、20～70の整数であり、nは、30～80の整数である。

[0059] 上記組み合わせの中でも、第一の極性溶媒(A1)としてラクトン系溶媒又は含窒素系溶媒を、第二の極性溶媒(A2)としてエーテル系溶媒又はエステル系溶媒を用い、耐熱性樹脂(B)として式(1)で表される樹脂を、耐熱性樹脂(C)として式(20)又は式(16)で表される樹脂を用いることが好ましい。

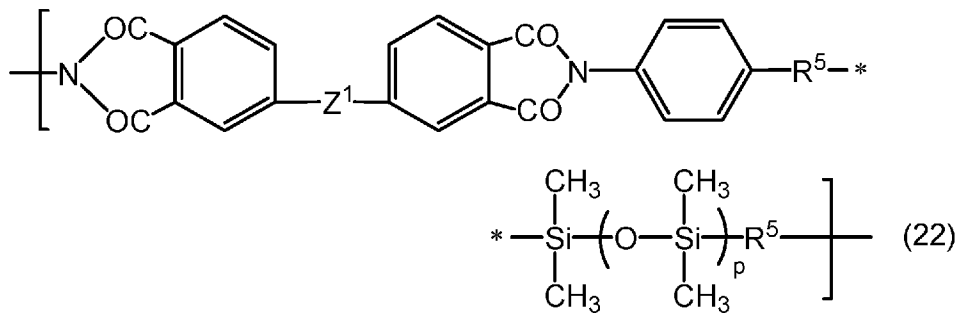
[0060] (b)型の混合溶媒に適用される耐熱性樹脂(B)及び耐熱性樹脂(C)としては、例えば、以下のものが挙げられる。耐熱性樹脂(B)としては、

例えば、下記式（２１）及び（２２）で表わされる構造単位を有する樹脂、又は、上記式（６）で表わされるポリシロキサンイミドが用いられる。

[0061] [化25]



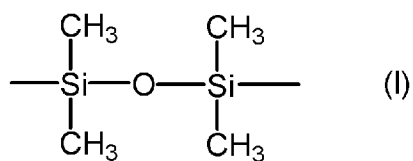
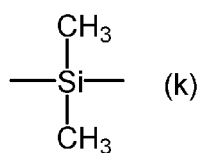
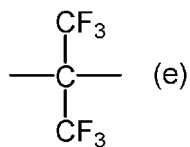
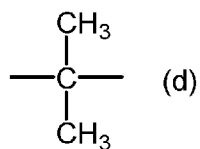
[0062] [化26]



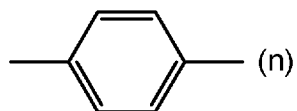
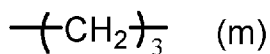
式（２２）中、 Z^1 は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、又は、下記式（ｄ）、（ｅ）、（ｋ）若しくは（ｌ）で表される基である。 R^5 及び R^6 は、それぞれ下記式（ｍ）又は（ｎ）で表される基であり、互いに同じでも異なってもよい。 p は、１～１００の整数である。

[0063]

[化27]



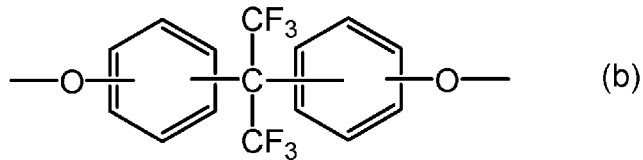
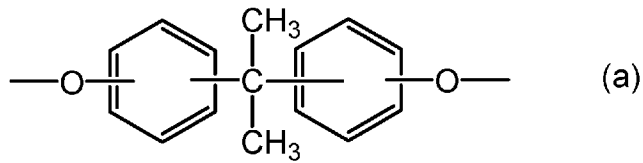
[0064] [化28]



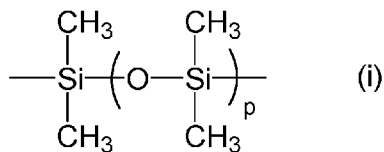
[0065] 耐熱性樹脂 (C) としては、例えば、上記式 (1) の X が、下記式 (a) 又は (b) で表される基である場合の構造単位を有するポリエーテルアミドイミド、又は、上記式 (5) ~ (9) で表わされるポリイミド (但し、上記式 (5)、(6)、(8) 中の X が、下記式 (i) である場合を除く。) が挙げられる。

[0066]

[化29]



[0067] [化30]



式 (i) 中、 p は、1 ~ 100 の整数である。

[0068] 樹脂ペーストを調製する際の原料の投入順序は特に制限されない。例えば、上記樹脂ペーストの原料をまとめて混合してもよい。また、最初に、第一の極性溶媒 (A 1) 及び第二の極性溶媒 (A 2) を混合した混合溶媒に耐熱性樹脂 (B) を混合し、その後、第一の極性溶媒 (A 1)、第二の極性溶媒 (A 2) 及び耐熱性樹脂 (B) の混合溶液に対して、耐熱性樹脂 (C) を添加してもよい。

[0069] 上記樹脂ペーストの原料混合物は、第一の極性溶媒 (A 1)、第二の極性溶媒 (A 2) 及び耐熱性樹脂 (B) の混合溶液に、耐熱性樹脂 (C) が十分に溶解する温度まで加熱し、攪拌等しながら十分に混合するとよい。

[0070] 上述のようにして得られた樹脂ペーストは、室温において、第一の極性溶媒 (A 1)、第二の極性溶媒 (A 2) 及び耐熱性樹脂 (B) を含む溶液中に耐熱性樹脂 (C) が分散している。すなわち、耐熱性樹脂 (C) が樹脂ペースト中においてフィラーとして存在することとなり、樹脂ペーストに対して、スクリーン印刷に好適なチキソトロピー性を付与することができる。

[0071] 樹脂ペースト中に分散された耐熱性樹脂 (C) は、平均粒子径 0.1 ~ 5.0 μm の有機フィラーである。有機フィラーの平均粒子径は、0.5 ~ 4

、 $5\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.6\sim 4.0\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましい。また、有機フィラーの最大粒子径は、好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。耐熱性樹脂（C）の平均粒子径及び最大粒子径は、（株）島津製作所製の粒度分布測定装置「SALD-2200」を用いることにより測定することができる。

[0072] 第一の極性溶媒（A1）と第二の極性溶剤（A2）との混合比率は、耐熱性樹脂（B）及び耐熱性樹脂（C）の種類、第一の極性溶媒（A1）及び第二の極性溶剤（A2）に対する溶解度、使用量等に依存する。樹脂ペーストの流動性、樹脂膜の解像度、形状保持性、及び、表面の平坦性を高度にバランスする観点から、混合比率は、 $3:7\sim 9:1$ であることが好ましく、 $1:2\sim 8.5:1.5$ であることがより好ましく、 $7:3\sim 8:2$ であることが特に好ましい。

[0073] 本実施形態に係る樹脂ペーストにおいては、耐熱性樹脂（B）及び耐熱性樹脂（C）の樹脂総量 100 質量部に対して、第一の極性溶媒（A1）と第二の極性溶媒（A2）との混合溶媒を、 $100\sim 3500$ 質量部配合することが好ましく、 $150\sim 1000$ 質量部配合することがより好ましく、 $200\sim 500$ 質量部配合することがさらに好ましい。

[0074] 耐熱性樹脂（B）と耐熱性樹脂（C）の配合比は特に制限されず、任意の配合量でよいが、耐熱性樹脂（C）は、耐熱性樹脂（B）の総量 100 質量部に対して、 $10\sim 300$ 質量部配合することが好ましく、 $10\sim 200$ 質量部であればより好ましく、 $20\sim 150$ 質量部であればより好ましい。耐熱性樹脂（C）の使用量が 10 質量部以上であると、得られる耐熱性樹脂ペーストのチキソトロピー性が良好となる傾向があり、 300 質量部以下であると、得られる樹脂膜の物性が向上する傾向がある。

[0075] 本実施形態に係る樹脂ペーストは、印刷版からの抜け性、樹脂膜の解像度及び形状保持性の観点から、 25°C における粘度が $30\sim 500\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であり、好ましくは $30\sim 400\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であり、より好ましくは $30\sim 350\text{ Pa}\cdot\text{s}$ である。 25°C での粘度が $30\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 未満であると印刷時に形

状が保持できずに樹脂膜の解像度が低下し、また500Pa・sを超えるとスクリーン印刷版からの抜け性が低下する。粘度は、樹脂ペーストの不揮発分濃度（以下、NVとする）、第一の極性溶媒（A1）の含有量、耐熱性樹脂（B）又は耐熱性樹脂（C）の分子量を調整すること等によって制御できる。例えば、耐熱性樹脂（B）及び耐熱性樹脂（C）を混合した樹脂の分子量を、ゲル浸透クロマトグラフィーを使用して標準ポリスチレン換算で測定した重量平均分子量が、10000～100000、好ましくは15000～90000、より好ましくは20000～80000となるようにすればよく、さらに好ましくは30000～60000となるようにすればよい。

[0076] 本実施形態に係る樹脂ペーストは、チキソトロピー係数が2.0～10.0であり、好ましくは2.0～6.0であり、より好ましくは2.5～5.5であり、さらに好ましくは2.5～5.0であり、特に好ましくは3.0～4.5である。チキソトロピー係数が2.0未満では印刷性が低下し、10.0を超えると作業性が低下し、樹脂ペーストを作製するのが困難となる。

[0077] 樹脂ペーストの不揮発分濃度（NV）は、20～28質量%であることが好ましく、21～27質量%であることがより好ましく、22～26.5質量%であることが更に好ましい。なお、本明細書における樹脂ペーストのNVは、所定量の樹脂ペーストを150℃で1時間、250℃で2時間乾燥した後の重量と、乾燥前の重量と、から算出した値である。

[0078] 本実施形態に係る樹脂ペーストは、高い耐熱性及び絶縁性を満足するものであり、半導体装置、電気化学デバイス、等の絶縁膜に使用できる。また、例えばシランカップリング剤等を添加することによって、半導体装置等を接続する接着剤として使用できるなど非常に有用である。

[0079] 本実施形態に係る樹脂ペーストにおいては、樹脂ペーストの25℃における粘度が30～500Pa・sであり、かつ、チキソトロピー係数が2.0～10.0である範囲において、用途に応じて、ゴム弾性を有する低弾性フィラーを入れてもよい。低弾性フィラーの種類に特に制限はないが、例えば

、アクリルゴム、フッ素ゴム、シリコンゴム、ブタジエンゴム等の弾性体のフィラー、これらの液状ゴム等が挙げられる。これらの中では、樹脂組成物の耐熱性を考慮してシリコンゴムが好ましい。また、フィラーの表面は、エポキシ基、アミノ基、アクリル基、ビニル基、フェニル基等の官能基で化学的に修飾されたものを使用することができ、中でも、エポキシ基で修飾されたものが好ましい。

[0080] 低弾性フィラーを樹脂ペーストに添加することにより、耐熱性及び密着性を損なうことなく低弾性にでき、また、弾性率をコントロールすることが可能となる。ゴム弾性を有する低弾性フィラーは、球形又は不定形に微粒子化したものが好ましい。低弾性フィラーの平均粒径は好ましくは $0.1 \sim 6 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $0.2 \sim 5 \mu\text{m}$ であり、更に好ましくは $0.3 \sim 4 \mu\text{m}$ である。平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上であると、粒子間の凝集が起き難く、分散し易い傾向があり、 $6 \mu\text{m}$ 以下であると、ろ過工程を導入することができ、得られる塗膜の表面平坦性が向上する傾向がある。ゴム弾性を有する低弾性フィラーの粒径分布は $0.01 \sim 15 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.02 \sim 15 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.03 \sim 15 \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。 $0.01 \mu\text{m}$ 未満のものが存在すると粒子間の凝集が起き、充分分散することが難しい傾向があり、 $15 \mu\text{m}$ を超えるものが存在すると、ろ過工程を導入することが困難となり、樹脂膜の表面平坦性が低下する傾向がある。

[0081] 本実施形態に係る耐熱性樹脂ペーストにおいて、ゴム弾性を有する低弾性フィラーの配合量は、耐熱性樹脂（B）及び耐熱性樹脂（C）の全総量100質量部に対して、5～900質量部であることが好ましく、5～800質量部であることがより好ましい。

[0082] 本実施形態に係る樹脂ペーストにおいては、さらに、着色剤、カップリング剤等の添加剤、樹脂改質剤を添加してもよい。

[0083] 着色剤としては、カーボンブラック、染料、顔料等が挙げられる。

[0084] カップリング剤としては、シラン系、チタン系、アルミニウム系のカップ

リング剤等が挙げられ、シラン系カップリング剤が最も好ましい。

[0085] シラン系カップリング剤としては、特に制限はなく、例えば、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリス (β -メトキシエトキシ) シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピル-トリリス [2-(2-メトキシエトキシ) エトキシ] シラン、N-メチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、トリアミノプロピル-トリメトキシシラン、3-4, 5-ジヒドロイミダゾール-1-イル-プロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピル-トリメトキシシラン、3-メルカプトプロピル-メチルジメトキシシラン、3-クロロプロピル-メチルジメトキシシラン、3-クロロプロピル-ジメトキシシラン、3-シアノプロピル-トリエトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、N, O-ビス (トリメチルシリル) アセトアミド、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリクロロシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、アミルトリクロロシラン、オクチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルトリ (メタクリロイルオキエトキシ) シラン、メチルトリ (グリシジルオキシ) シラン、N- β (N-ビニルベンジルアミノエチル) -

γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、オクタデシルジメチル [3- (トリメトキシシリル) プロピル] アンモニウムクロライド、γ-クロロプロピルメチルジクロロシラン、γ-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、γ-クロロプロピルメチルジエトキシシラン、トリメチルシリルイソシアネート、ジメチルシリルイソシアネート、メチルシリルトリイソシアネート、ビニルシリルトリイソシアネート、フェニルシリルトリイソシアネート、テトライソシアネートシラン及びエトキシシランイソシアネートを使用することができる。これらの1種又は2種以上を併用することもできる。

[0086] チタン系カップリング剤としては、特に制限はなく、例えば、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホンチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ (ジオクチルホスフェート) チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリス (ジオクチルパイロホスフェート) チタネート、イソプロピルトリス (n-アミノエチル) チタネート、テトライソプロピルビス (ジオクチルホスファイト) チタネート、テトラオクチルビス (ジトリデシルホスファイト) チタネート、テトラ (2, 2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル) ビス (ジトリデシル) ホスファイトチタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ビス (ジオクチルパイロホスフェート) オキシアセテートチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラノルマルブチルチタネート、ブチルチタネートダイマー、テトラ (2-エチルヘキシル) チタネート、チタンアセチルアセトネート、ポリチタンアセチルアセトネート、チタンオクチレングリコレート、チタンラクテートアンモニウム塩、チタンラクテート、チタンラクテートエチルエステル、チタンチリエタノールアミネート、ポリヒドロキシチタンステアレート、テトラメチルオルソチタネート、テトラエチルオルソチタネート、テトラプロピルオルソチタネート、テトライソブチルオルソチタネート、ステアリルチタネート、クレシルチタネートモノマー、クレシルチタネートポリマー、ジイソ

ロポキシビス（２，４－ペンタジオネート）チタニウム（Ⅳ）、ジイソプロピルビストリエタノールアミノチタネート、オクチレングリコールチタネート、テトラ－*n*－ブトキシチタンポリマー、トリ－*n*－ブトキシチタンモノステアレートポリマー及びトリ－*n*－ブトキシチタンモノステアレートを使用することができる。これらの１種又は２種以上を併用することもできる。

[0087] アルミニウム系カップリング剤としては、特に制限はなく、例えば、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルキルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムモノアセチルアセテートビス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、アルミニウム＝モノイソプロポキシモノオレオキシエチルアセトアセテート、アルミニウム－ジ－*n*－ブトキシド－モノ－エチルアセトアセテート、アルミニウム－ジ－イソプロポキシド－モノ－エチルアセトアセテート等のアルミニウムキレート化合物、アルミニウムイソプロピレート、モノ－*sec*－ブトキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウム－*sec*－ブチレート、アルミニウムエチレート等のアルミニウムアルコレートを使用することができる。これらの１種又は２種以上を併用することもできる。

[0088] 上記の添加剤は、耐熱性樹脂（Ｂ）及び耐熱性樹脂（Ｃ）の全総量１００質量部に対して、５０質量部以下の配合量にすることが好ましい。上記添加剤の配合量が５０質量部より多いと、耐熱性、機械強度等の樹脂膜の物性が低下する傾向がある。

[0089] 次に、本実施形態に係る樹脂ペーストを用いた樹脂膜の形成方法及び得られる樹脂膜について、図１を参照しながら説明する。

[0090] 本実施形態に係る樹脂膜は、上記本発明に係る樹脂ペーストを基材上にスクリーン印刷する工程と、スクリーン印刷後の樹脂ペーストを１００～４５０℃で加熱する工程とを含む形成方法により作製することができる。図１は、本実施形態に係る樹脂膜の形成方法における、各工程での樹脂膜の状態を

模式的に表す断面図である。

[0091] (a) スクリーン印刷工程

基材 1 上に、上記本実施形態に係る樹脂ペースト 10 をスクリーン印刷する。樹脂ペースト 10 は、室温において、第一の極性溶媒 (A 1)、第二の極性溶媒 (A 2) 及び、耐熱性樹脂 (B) を含む溶液 2 に、耐熱性樹脂 (C) 3 が分散している状態である。基材 1 は、例えばシリコンであり、基材表面には、乳剤層が形成されていてもよい。

[0092] スクリーン印刷機に用いるメッシュ版、スキージは特に制限なく用いることができるが、本実施形態に係る樹脂ペーストの塗布には、ゴム製のスキージが適している。

[0093] (b) 加熱工程

スクリーン印刷後の樹脂ペースト 10 を 100～450℃で加熱する。加熱方法は公知の方法によって行うことができる。本工程においては、耐熱性樹脂 (C) 3 が、第一の極性溶媒 (A 1)、第二の極性溶媒 (A 2) 及び耐熱性樹脂 (B) を含む溶液 2 に溶解し、さらに、第二の極性溶媒 (A 2) 及び第一の極性溶媒 (A 1) が揮発し、樹脂膜 4 が形成される。

[0094] 加熱温度は、150℃～400℃であることが好ましく、150～350℃であることがより好ましい。100℃未満であると溶剤が揮発し難く、また、耐熱性樹脂 (C) 3 が、第一の極性溶媒 (A 1)、第二の極性溶媒 (A 2) 及び耐熱性樹脂 (B) を含む溶液 2 に溶解しないことが多く、得られる樹脂膜の表面平坦性が低下する傾向がある。450℃で加熱するとアウトガスにより樹脂膜 4 にボイドが発生する可能性がある。

[0095] 耐熱性樹脂 (B) 及び耐熱性樹脂 (C) のうち少なくとも一方が、ポリイミド樹脂前駆体を含む場合には、イミド化を進行させるために 350℃以上、具体的には 350～450℃で加熱するにより、樹脂を硬化させることが好ましい。350℃以下ではイミド化の反応進行速度が遅くなる傾向がある。

[0096] 樹脂膜 4 は、平坦性が極めて高く、表面粗さは 2 μm 以下である。なお、

本実施形態における樹脂膜の表面粗さとは、算術平均粗さ R_a を指す。算術平均粗さ R_a は、粗さ曲線からその平均線の方に基準長さ（ L ）だけを抜き取り、この抜き取り部分の平均線の方に X 軸を、縦倍率の方に Y 軸を取り、粗さ曲線を $y = f(x)$ で表したときに、次の式によって求められる値をマイクロメートル（ μm ）で表したものをいう。すなわち、 R_a は下記数式（１）で表される値である。

[0097] [数1]

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |f(x)| dx \quad \dots (1)$$

[0098] 樹脂膜４は半導体装置又は太陽電池に用いることができるが、当該使用態様の観点から、樹脂膜のガラス転移温度 T_g は $180^\circ C$ 以上であることが好ましく、熱分解温度は $300^\circ C$ 以上であることが好ましい。

[0099] 樹脂膜４は、再配線を形成する工程で必要とされる耐スパッタ性、耐メッキ性、耐アルカリ性を有することから、半導体装置に好適に用いられる。また、樹脂膜４を用いることにより、シリコンウエハの反り量も低減できるため、半導体装置製造における歩留まりの向上が期待でき、生産性の向上が可能となる。

[0100] 半導体装置は、同一構造の配線が複数形成された半導体基板に、本発明に係る樹脂ペーストをスクリーン印刷し、加熱して樹脂膜を形成し、必要に応じて樹脂膜上に半導体基板上の電極と電氣的に導通した配線を形成し、上記配線又は樹脂膜上に保護膜を形成し、上記保護膜に外部電極端子を形成し、ダイシングすることにより製造できる。上記半導体基板としては、特に制限はないが、例えば、シリコンウエハ等が挙げられる。

[0101] また、樹脂膜４は絶縁性に優れるため、太陽電池の絶縁膜、保護膜に好適に用いられる。特にバックコンタクトタイプの太陽電池に有用である。バックコンタクトタイプの構造としては、MWT (Metal Wrap Through)、EWT (Emitter Wrap Through)、IBC (Interdigitated Back Contact) 等が挙

げられる。バックコンタクトタイプの太陽電池は、電気変換効率向上を目的として、受光面の裏面にプラス電極とマイナス電極が集中し、互いに近接する構造を有するため、絶縁膜の存在が必要である。

[0102] 本実施形態の太陽電池の製造方法は、少なくとも一方の面に電極が形成された基板の電極形成面に、上記樹脂ペーストを電極が露出するようにスクリーン印刷する工程と、スクリーン印刷された樹脂ペーストを加熱硬化して、樹脂膜を形成する工程とを含む。すなわち、本実施形態に係る太陽電池は、本発明の樹脂ペーストから形成された樹脂膜を備える。

[0103] 樹脂ペーストのスクリーン印刷及び加熱硬化は、上記（a）スクリーン印刷工程及び（b）加熱工程と同様の方法を用いることができる。樹脂膜4の厚みは、目的に応じて調整することができ特に限定されないが、太陽電池の絶縁膜として用いる場合、0.1～30 μ mが好ましい。

[0104] 太陽電池の絶縁膜及び保護膜は、例えば、プラス電極とマイナス電極とが点在して複数形成された基板に、当該電極を除くように本発明に係る樹脂ペーストをスクリーン印刷し、加熱して樹脂膜を形成することにより製造できる。上記太陽電池基板としては、特に制限はないが、例えば、シリコンウエハ等が挙げられる。

[0105] 図2は、本実施形態に係る太陽電池を製造する工程を模式的に示す上面図であり、図3は、本実施形態に係る太陽電池を製造する工程を模式的に示す断面図である。図3は、図2におけるA－B間の断面を模式的に示している。

[0106] まず、シリコンウエハ11の裏面上にアルミニウム配線12が形成され、かつ、所定の間隔で形成された複数のプラス電極13及びマイナス電極14を有する基板20を準備する（図2及び3の（a）参照）。ここで、プラス電極13は、シリコンウエハ11の裏面上に形成されており、マイナス電極14は、シリコンウエハ11の受光面から裏面に貫通するように形成されている。また、マイナス電極14とアルミニウム配線12とは接しておらず、マイナス電極14とアルミニウム配線12との間には空隙がある。一方、プ

ラス電極 1 3 とアルミニウム配線 1 2 とは接している。次いで、アルミニウム配線 1 2 上にマイナス電極 1 4 が露出するように樹脂ペーストをスクリーン印刷し、加熱して樹脂膜 4 を形成する（図 2 及び 3 の（b）参照）。樹脂膜 4 は、アルミニウム配線 1 2 と、マイナス電極 1 4 との間に充填されている。その後、樹脂膜 4 の一部を覆うようにマイナス電極 1 4 上と、プラス電極 1 3 上とに T a b 配線 1 5 を形成する（図 2 及び 3 の（c）参照）。マイナス電極 1 4 上に形成された T a b 配線 1 5 は、樹脂膜 4 が存在するため、プラス電極 1 3 側のアルミニウム配線 1 2 と接することではなく、二電極間での電子の損失が起こらない。プラス電極 1 3 及びマイナス電極 1 4 は、銀を主に含む材料から形成されることが好ましい。

[0107] 本実施形態の太陽電池には、電極部と配線接続部に導電性接着剤を用いることもできる。導電性接着剤としては、銀粒子、はんだ粒子等の導電性粒子と熱硬化性樹脂とを含む導電性ペースト、N i などの導電性粒子を分散させた導電性フィルムが挙げられる。

実施例

[0108] 以下、本発明を実施例によって詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0109] （重量平均分子量）

本実施例における重量平均分子量（Mw）は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により測定し、標準ポリスチレンによる検量線を用いて換算した値である。GPCにおける測定の条件は以下のとおりである。

検出器：日本分光（株）製UV検出器 875-UV

カラム：昭和電工（株）製S h o d e x 溶媒置換分離カラムGPC KD-806M

溶離液： H_3PO_4 （0.06モル/L）含有NMP

温度：25℃

流量：1.0mL/分

[0110] （平均粒径）

耐熱性樹脂（C）の平均粒径は、下記の条件で測定した。

（１）試料の調製

まず、スライドガラス（MATSUNAMI社製、サイズ：76mm×26mm、厚さ：1.2mm）を二枚重ねて、セルホルダに設置し、ブランク測定を行った。次いで、高濃度サンプル測定用セル（セル厚み：1.7mm、測定部深さ：0.3mm）の測定部に約1.0mLの樹脂ペーストを乗せ、樹脂ペーストが濡れ広がるようにスライドガラスで挟み込み、測定部にレーザーが当たるようにセルホルダに設置した。

（２）測定

レーザー回折式粒度分布測定装置「SALD-2200」（（株）島津製作所製、商品名）にて、屈折率1.70-0.20i、測定吸光度範囲最大値0.200、最小値0.010、センサ使用開始位置の設定を‘20’として粒度分布を25℃条件下で測定した。

（３）平均粒径の算出

粒度分布における積算値50%（体積基準）を、平均粒径とした。

[0111] <耐熱性樹脂（B）の合成>

（合成例１）

温度計、攪拌機、窒素導入管、油水分離機付き冷却管を取り付けた5リットルの4つ口フラスコに窒素気流下、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン（以下、BAPPとする）650.90g（1.59mol）及び1,3-ビス（3-アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン（以下、BY16-871とする）43.80g（0.18mol）を入れ、N-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPとする）3609.86gを加えて溶解した。次に20℃を超えないように冷却しながら無水トリメリット酸クロライド（以下、TACとする）384.36g（1.83mol）を加えた。

室温で1時間攪拌した後、20℃を超えないように冷却しながらトリエチルアミン（以下、TEAとする）215.90g（2.14mol）を加えて

、室温で1時間反応させてポリアミック酸ワニスを製造した。得られたポリアミック酸ワニスをさらに180℃で脱水反応を6時間行い、ポリアミドイミド樹脂のワニスを製造した。このポリアミドイミド樹脂のワニスを水に注いで得られる沈殿物を分離、粉碎、乾燥して、ポリアミドイミド樹脂粉末（PAI-1）を得た。得られたポリアミドイミド樹脂（PAI-1）のM_wは、77000であった。

[0112]（合成例3）

TAC408.5g（1.94モル）を用いた以外は合成例1と同様にし、ポリアミドイミド樹脂粉末（PAI-2）を得た。得られたポリアミドイミド樹脂（PAI-2）のM_wは、22000であった。

[0113]（合成例5）

TAC389.9g（1.85モル）を用いた以外は合成例1と同様にし、ポリアミドイミド樹脂粉末（PAI-3）を得た。得られたポリアミドイミド樹脂（PAI-3）のM_wは、57000であった。

[0114]（合成例7）

TAC380.6g（1.81モル）を用いた以外は合成例1と同様にし、ポリアミドイミド樹脂粉末（PAI-4）を得た。得られたポリアミドイミド樹脂（PAI-4）のM_wは、85000であった。

[0115]（合成例9）

TAC371.4g（1.76モル）を用いた以外は合成例1と同様にし、ポリアミドイミド樹脂粉末（PAI-5）を得た。得られたポリアミドイミド樹脂（PAI-5）のM_wは、160000であった。

[0116]（合成例11）

温度計、攪拌機、窒素導入管、油水分離機付き冷却管を取り付けた1リットルの4つ口フラスコに窒素気流下、BTDA 96.7g（0.3モル）、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（以下、DDEとする）55.4g（0.285モル）、BY16-871 3.73g（0.015モル）及び1,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2（1H）-ピリ

ミジノン（以下、DMPUとする）363gを仕込み、70～90℃で約6時間攪拌した後、冷却して反応を止め、ポリイミド樹脂前駆体の耐熱性樹脂溶液（PI-1）を得た。得られたポリイミド樹脂前駆体（PI-1）のM_wは、15000であった。

[0117]（合成例13）

BTDA 106.4g（0.33モル）を用いた以外は合成例11と同様にして、ポリイミド樹脂前駆体の耐熱性樹脂溶液（PI-2）を得た。得られたポリイミド樹脂前駆体（PI-2）のM_wは、5000であった。

[0118] <耐熱性樹脂（C）の合成>

（合成例2）

温度計、攪拌機、窒素導入管、油水分離機付き冷却管を取り付けた1リットルの4つ口フラスコに窒素気流下、BAPP 69.72g（170.1ミリモル）、及び、BY16-871 4.69g（18.9ミリモル）を入れ、NMP 693.52gを加えて溶解した。次に20℃を超えないように冷却しながらTAC 25.05g（119.0ミリモル）及び3,4,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（以下BTDAとする）25.47g（79.1ミリモル）を加えた。

室温で1時間攪拌した後、20℃を超えないように冷却しながらTEA 14.42g（142.8ミリモル）を加えて、室温で1時間反応させてポリアミック酸ワニスを製造した。得られたポリアミック酸ワニスをさらに180℃で脱水反応を6時間行い、ポリイミド樹脂のワニスを製造した。このポリイミド樹脂のワニスを水に注いで得られる沈殿物を分離、粉碎、乾燥してポリイミド樹脂粉末（PAIF-1）を得た。得られたポリイミド樹脂（PAIF-1）のM_wは、42000であった。

[0119]（合成例4）

TAC 25.49g（121.1ミリモル）、BTDA 26.15g（81.2ミリモル）を用いた以外は合成例2と同様にして、ポリアミドイミド樹脂粉末（PAIF-2）を得た。得られたポリアミドイミド樹脂（PAI

F-2)のM_wは、31000であった。

[0120] (合成例6)

TAC 24.61 g (116.9ミリモル)、BTDA 25.02 g (77.7ミリモル)を用いた以外は合成例2と同様にして、ポリアミドイミド樹脂粉末(PAIF-3)を得た。得られたポリアミドイミド樹脂(PAIF-3)のM_wは、52000であった。

[0121] (合成例8)

TAC 24.16 g (114.8ミリモル)、BTDA 24.57 g (76.3ミリモル)を用いた以外は合成例2と同様にして、ポリアミドイミド樹脂粉末(PAIF-4)を得た。得られたポリアミドイミド樹脂(PAIF-4)のM_wは、70000であった。

[0122] (合成例10)

TAC 23.87 g (113.4ミリモル)、BTDA 24.35 g (75.6ミリモル)を用いた以外は合成例2と同様にして、ポリアミドイミド樹脂粉末(PAIF-5)を得た。得られたポリアミドイミド樹脂(PAIF-5)のM_wは、95000であった。

[0123] (合成例12)

温度計、攪拌機、窒素導入管、油水分離機付き冷却管を取り付けた1リットルの4つ口フラスコに窒素気流下、BTDA 96.7 g (0.3モル)、BAPP 61.5 g (0.15モル)、DDE 27.0 g (0.135モル)、BY16-871 3.73 g (0.015モル)、DMPU 133.25 g 及びγ-BL 308.59 gを仕込み、70~90℃で5時間攪拌したところ、溶液中にM_w24000のポリイミド前駆体フィラーが析出した。その後、冷却して反応を止め、ポリイミド樹脂前駆体の耐熱性樹脂フィラー溶液(PIF-1)を得た。得られたポリイミド樹脂前駆体(PIF-1)のM_wは、34000であった。

[0124] (合成例14)

BTDA 106.4 g (0.33モル)を用いた以外は合成例12と同

様にして、ポリイミド樹脂前駆体の耐熱性樹脂フィラー溶液（P I F - 2）を得た。得られたポリイミド樹脂前駆体（P I F - 2）のMwは、15000であった。

[0125] <樹脂ペーストの調製>

（実施例1）

温度計、攪拌機、窒素導入管及び冷却管を取り付けた0.5リットルの4つ口フラスコに窒素気流下、第一の極性溶媒（A1）として γ -BL92.4g、第二の極性溶媒（A2）としてトリエチレングリコールジメチルエーテル（以下、DMTGとする）39.6g、耐熱性樹脂（B）として合成例1で得られたポリアミドイミド樹脂粉末（P A I - 1）30.8g、耐熱性樹脂（C）として合成例2で得られたポリイミド樹脂粉末（P A I F - 1）13.2gを加えて攪拌しながら180℃まで昇温した。180℃で2時間攪拌後加熱を停止し、攪拌しながら放冷し、60℃で γ -BL16.8g、DMTG7.2gを加え、1時間攪拌し、冷却後、黄色組成物を得た。ろ過器KST-47（アドバンテック（株）製）に充填し、シリコンゴム製ピストンを挿入し、3.0kg/cm²の圧力で加圧ろ過して樹脂ペースト（P-1）を得た。

[0126] （実施例2）

冷却後60℃時に加える溶剂量を γ -BL10.7g、DMTGを4.6gにした以外は実施例1と同様にして、樹脂ペースト（P-2）を得た。

[0127] （実施例3）

温度計、攪拌機、窒素導入管及び冷却管を取り付けた0.5リットルの4つ口フラスコに窒素気流下、第一の極性溶媒（A1）として γ -BL312.3g、第二の極性溶媒（A2）としてDMTG133.7g、耐熱性樹脂（B）として合成例1で得られたポリアミドイミド樹脂粉末（P A I - 1）102.7g、耐熱性樹脂（C）として合成例2で得られたポリイミド樹脂粉末（P A I F - 1）84.1gを加えて攪拌しながら180℃まで昇温した。180℃で2時間攪拌後加熱を停止し、攪拌しながら放冷し、60℃で

γ -BL 69.7 g、DMTG 29.7 gを加え、1時間攪拌し、冷却後、黄色組成物を得た。ろ過器KST-47（アドバンテック（株）製）に充填し、シリコンゴム製ピストンを挿入し、 3.0 kg/cm^2 の圧力で加圧ろ過して樹脂ペースト（P-3）を得た。

[0128]（実施例4）

温度計、攪拌機、窒素導入管、油水分離機付き冷却管を取り付けた1リットルの4つ口フラスコに窒素気流下、耐熱性樹脂（B）として合成例11で得られた耐熱性樹脂溶液（PI-1）300 gと耐熱性樹脂（C）として合成例12で得られた耐熱性樹脂フィラー溶液（PIF-1）400 gを仕込み、50～70℃で2時間攪拌し、耐熱性樹脂が溶解し、耐熱性樹脂フィラーが分散している樹脂ペースト（P-4）を得た。

[0129]（実施例5）

耐熱性樹脂（B）として合成例3で得られたポリアミドイミド樹脂粉末（PAI-2）、耐熱性樹脂（C）として合成例4で得られたポリイミド樹脂粉末（PAIF-2）を用いた以外は実施例1と同様にして、樹脂ペースト（P-5）を得た。

[0130]（実施例6）

耐熱性樹脂（B）として合成例5で得られたポリアミドイミド樹脂粉末（PAI-3）、耐熱性樹脂（C）として合成例6で得られたポリイミド樹脂粉末（PAIF-3）を用いた以外は実施例1と同様にして、樹脂ペースト（P-6）を得た。

[0131]（実施例7）

耐熱性樹脂（B）として合成例7で得られたポリアミドイミド樹脂粉末（PAI-4）、耐熱性樹脂（C）として合成例8で得られたポリイミド樹脂粉末（PAIF-4）を用いた以外は実施例1と同様にして、樹脂ペースト（P-7）を得た。

[0132]（比較例1）

冷却後60℃時に加える溶剂量を γ -BL 38.9 g、DMTGを16.

7 g にした以外は実施例 1 と同様にして、樹脂ペースト (P-8) を得た。

[0133] (比較例 2)

温度計、攪拌機、窒素導入管及び冷却管を取り付けた 0.5 リットルの 4 つ口フラスコに窒素気流下、第一の極性溶媒 (A1) として γ -BL 71.9 g、第二の極性溶媒 (A2) として DMTG 30.8 g、耐熱性樹脂 (B) として合成例 1 で得られたポリアミドイミド樹脂粉末 (PAI-1) 30.8 g、耐熱性樹脂 (C) として合成例 6 で得られたポリイミド樹脂粉末 (PAIF-3) 13.2 g を加えて攪拌しながら 180℃ まで昇温した。180℃ で 2 時間攪拌後加熱を停止し、攪拌しながら放冷し、冷却後、黄色組成物を得た。ろ過器 KST-47 (アドバンテック (株) 製) に充填し、シリコンゴム製ピストンを挿入し、 3.0 kg/cm^2 の圧力で加圧ろ過して樹脂ペースト (P-9) を得た。

[0134] (比較例 3)

耐熱性樹脂 (B) として合成例 13 で得られた耐熱性樹脂溶液 (PI-2)、耐熱性樹脂 (C) として合成例 14 で得られた耐熱性樹脂フィラー溶液 (PIF-2) を用いた以外は実施例 4 と同様にして、樹脂ペースト (P-10) を得た。

[0135] (比較例 4)

耐熱性樹脂 (B) として合成例 9 で得られたポリアミドイミド樹脂粉末 (PAI-5)、耐熱性樹脂 (A) として合成例 10 で得られたポリイミド樹脂粉末 (PAIF-5) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、樹脂ペースト (P-11) を得た。P-11 は、ゼリー状であり、粘度及びチキソトロピー係数を測定できず、スクリーン印刷することができなかった。

[0136] <樹脂ペーストの評価>

(不揮発分濃度)

実施例 1 ~ 7 及び比較例 1 ~ 4 で得られた樹脂ペーストを金属シャーレ上に秤量し乾燥する前の重量と、150℃ で 1 時間、250℃ で 2 時間乾燥した後の重量とを測定し、下記式に基づいて不揮発分濃度 (以下、NV とする

) を算出した。

$$NV(\%) = (\text{加熱乾燥後の樹脂ペーストの重量 (g)} / \text{加熱乾燥前の樹脂ペーストの重量 (g)}) \times 100$$

[0137] (粘度及びチキソトロピー係数)

実施例 1～7 及び比較例 1～4 で得られた樹脂ペーストの粘度及びチキソトロピー係数 (TI 値) を、高粘度粘度計「RE-80U」((株)東機産業製)によって測定した。粘度は、回転数 0.5 rpm (min⁻¹) における測定値とし、TI 値は、回転数 1 rpm における粘度の測定値に対する回転数 10 rpm における粘度の測定値の比として算出した。

[0138] (形状保持性及びにじみダレの有無)

スクリーン印刷の 1 枚目の時点における、乳剤厚 5 μm、直径 300 μm の円形の乳剤開口部に対応する、樹脂ペーストの印刷部におけるホール部を顕微鏡によって測定した。形状保持性は樹脂ペーストの印刷部における 5 箇所のホール部の直径 (ホール径) の平均値とし、にじみダレの有無はホールの周りでにじみダレが生じ、二重のホール形に見えた場合、にじみダレが生じていると判断した。

[0139] (連続印刷性)

連続的にスクリーン印刷を行い、スクリーン印刷 20 枚目の時点における、乳剤厚 5 μm、直径 300 μm の円形の乳剤開口部に対応する、樹脂ペーストの印刷部における 15 箇所のホール部の直径 (ホール径) の平均値を測定した。

[0140] 実施例 1～4 及び比較例 1～4 で得られた樹脂ペーストの組成及びその評価結果を表 1 及び 2 に示す。なお、実施例 1～3 及び比較例 1 では、耐熱性樹脂 (C) として合成例 2 で作製した PAIF-1 を用いているが、樹脂ペーストを調製する際の NV によって異なる粒径に制御されている。

[0141]

[表1]

	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
(B)	PAI-1	PAI-1	PAI-1	PI-1	PAI-2	PAI-3	PAI-4
(C)	PAIF-1	PAIF-1	PAIF-1	PIF-1	PAIF-2	PAIF-3	PAIF-4
(C)の平均粒径 (μm)	1.0	0.9	0.6	1.3	4.0	0.8	1.3
(A1)	γ -BL	γ -BL	γ -BL	DMPU	γ -BL	γ -BL	γ -BL
(A2)	DMTG	DMTG	DMTG	γ -BL	DMTG	DMTG	DMTG
質量比(A1):(A2)	7:3	7:3	7:3	1:2	7:3	7:3	7:3
NV(%)	22.0	23.5	25.5	26.5	22.0	22.0	22.0
粘度(Pa·s)	80	200	340	100	30	150	200
TI	2.9	3.2	4.4	3.3	3.1	3.3	2.7
樹脂ペーストのMw	50000	50000	50000	23000	25000	50000	80000
形状保持性(μm)	290	300	300	280	290	300	300
にじみダレ	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
連続印刷性(μm)	280	295	295	260	280	295	300
絶縁性(V/ μm)	230	230	230	250	230	230	230

[0142] [表2]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
(B)	PAI-1	PAI-1	PI-2	PAI-5
(C)	PAIF-1	PAIF-3	PIF-2	PAIF-5
(C)の平均粒径 (μm)	1.0	1.5	6.0	ゲル化
(A1)	γ -BL	γ -BL	DMPU	γ -BL
(A2)	DMTG	DMTG	γ -BL	DMTG
質量比(A1):(A2)	7:3	7:3	1:2	7:3
NV(%)	19.0	30.0	26.5	25.0
粘度(Pa·s)	15	550	100	ゲル化
TI	3.8	4.5	3.9	ゲル化
樹脂ペーストのMw	50000	70000	9000	130000
形状保持性(μm)	240	330	260	評価不可
にじみダレ	有り	有り	無し	評価不可
連続印刷性(μm)	180	330	180	評価不可
絶縁性(V/ μm)	230	230	250	評価不可

[0143] 実施例 1 ～ 8 で作製した樹脂ペーストは、比較例 1 ～ 4 で作製した樹脂ペーストに比べ、形状保持性及び連続印刷性に優れることが確認できた。

産業上の利用可能性

[0144] 本発明によれば、形状保持性及び連続印刷性に優れる樹脂ペースト、当該樹脂ペーストから形成した樹脂膜を備える太陽電池及びその製造方法を提供することができる。

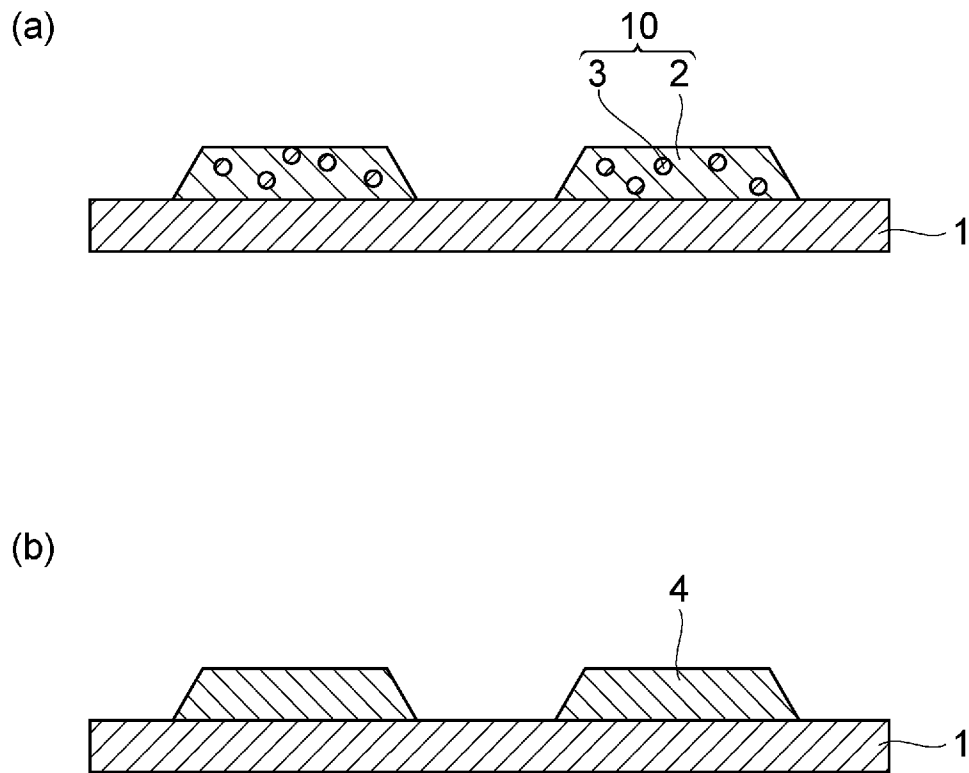
符号の説明

[0145] 1…基材、2…第一の極性溶媒（A 1）、第二の極性溶媒（A 2）及び耐熱性樹脂（B）を含む溶液、3…耐熱性樹脂（C）、4…樹脂膜、10…樹脂ペースト、11…シリコンウエハ、12…アルミニウム配線、13…プラス電極、14…マイナス電極、15…T a b 配線、20…基板。

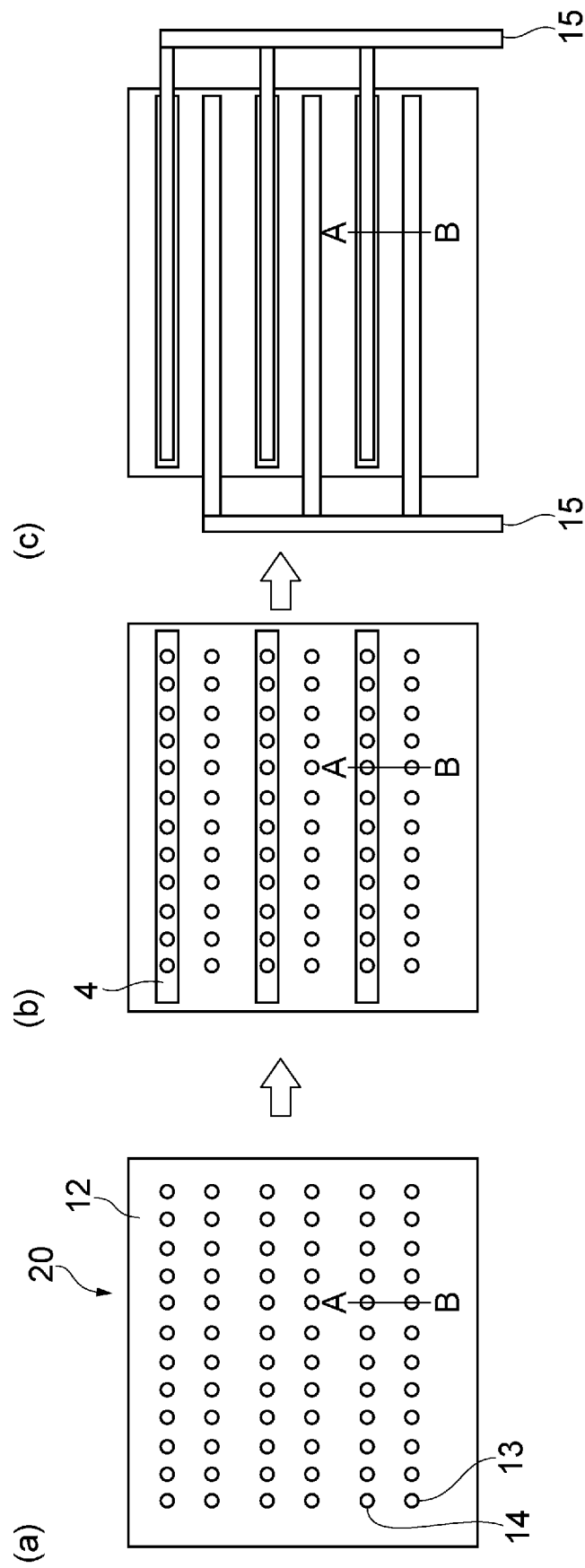
請求の範囲

- [請求項1] 第一の極性溶媒（A 1）及び第二の極性溶媒（A 2）を含む混合溶媒と、
室温において、前記混合溶媒に可溶な耐熱性樹脂（B）と、
室温において、前記第一の極性溶媒（A 1）に可溶であり、前記第二の極性溶媒（A 2）に不溶であり、かつ、前記混合溶媒に不溶である耐熱性樹脂（C）と、
を含む樹脂ペーストであり、
前記混合溶媒及び前記耐熱性樹脂（B）を含む溶液中に前記耐熱性樹脂（C）が分散されており、前記耐熱性樹脂（C）が、平均粒子径 0.1～5.0 μm の有機フィラーであり、
前記耐熱性樹脂（B）及び前記耐熱性樹脂（C）を混合した樹脂の重量平均分子量が 10000～100000 であり、
25℃における粘度が 30～500 Pa・s であり、かつ、チキソトロピー係数が 2.0～10.0 である、樹脂ペースト。
- [請求項2] 前記耐熱性樹脂（B）及び前記耐熱性樹脂（C）が、それぞれ独立に、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂前駆体及びポリアミドイミド樹脂前駆体からなる群より選ばれる少なくとも一つである、請求項 1 に記載の樹脂ペースト。
- [請求項3] 少なくとも一方の面に電極が形成された基板の電極形成面に、請求項 1 又は 2 に記載の樹脂ペーストを前記電極が露出するようにスクリーン印刷する工程と、
スクリーン印刷された前記樹脂ペーストを加熱硬化して、樹脂膜を形成する工程と、
を含む太陽電池の製造方法。
- [請求項4] 請求項 1 又は 2 に記載の樹脂ペーストから形成された樹脂膜を備える太陽電池。

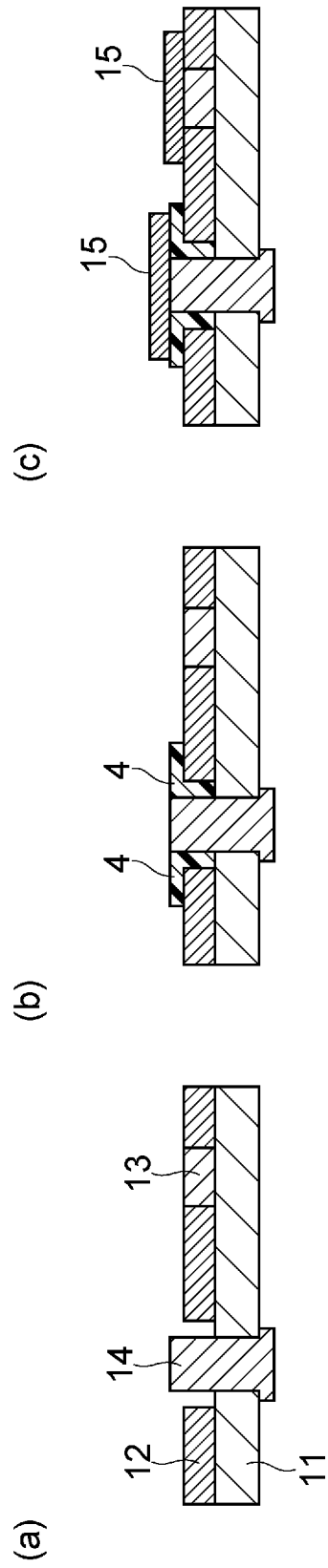
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/050677

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L101/12(2006.01) i, H01L21/312(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)

C08L101/12, H01L21/312

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-280509 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 20 November 2008 (20.11.2008), claims; paragraphs [0002], [0026], [0029], [0032], [0045], [0049] to [0050], [0058], [0061] to [0062], [0064], [0075]; table 1 (Family: none)	1-4
A	JP 2007-246897 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 27 September 2007 (27.09.2007), claims; paragraphs [0094] to [0120] (Family: none)	1-4
A	JP 2005-248001 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 15 September 2005 (15.09.2005), claims; paragraphs [0053] to [0069] (Family: none)	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“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)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“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

“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

“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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 March, 2013 (15.03.13)

Date of mailing of the international search report
26 March, 2013 (26.03.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. C08L101/12(2006.01)i, H01L21/312(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L101/12, H01L21/312

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2008-280509 A（日立化成工業株式会社）2008.11.20, 【特許請求の範囲】, 段落【0002】, 【0026】, 【0029】, 【0032】, 【0045】, 【0049】－【0050】, 【0058】, 【0061】－【0062】, 【0064】, 【0075】, 【表1】 （ファミリーなし）	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 5 . 0 3 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 3 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

河野 隆一郎

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

3 7 0 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-246897 A (日立化成工業株式会社) 2007. 09. 27, 【特許請求の範囲】, 段落【0094】－【0120】 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2005-248001 A (日立化成工業株式会社) 2005. 09. 15, 【特許請求の範囲】, 段落【0053】－【0069】 (ファミリーなし)	1-4