



(21)申請案號：105125841

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 12 日

(51)Int. Cl. : **H01L31/0224(2006.01)****H01B1/22 (2006.01)****H01B5/00 (2006.01)**

(30)優先權：2015/08/14 世界智慧財產權組織 PCT/CN2015/086988

(71)申請人：亨克爾股份有限及兩合公司(德國) HENKEL AG &amp; CO. KGAA (DE)

德國

愛博斯迪科化學(上海)有限公司(中國大陸) ABLESTIK (SHANGHAI) LIMITED  
(CN)

中國大陸

(72)發明人：張超 ZHANG, CHAO (CN)；吳起立 WU, QILI (CN)；漢肯斯 安雅 HENCKENS, ANJA (BE)；歐登季歐 魯迪 OLDENZIJL, RUDIE (NL)；善優尼森 伊麗莎白 THEUNISSEN, ELISABETH (BE)；迪曾 剛瑟 DREEZEN, GUNTHER (BE)；范雷摩特 巴特 VAN REMOORTERE, BART (NL)；楊晶 YANG, JING (CN)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：3 共 24 頁

(54)名稱

用於太陽能光伏打電池之可燒結組合物

SINTERABLE COMPOSITION FOR USE IN SOLAR PHOTOVOLTAIC CELLS

(57)摘要

本發明係關於一種用於太陽能光伏打電池之導電膏組合物，其包含分散於其對應的合適載劑中之金屬粒子，其中該載劑包含溶劑及樹脂，且其中該等金屬粒子之至少一部分之特徵在於：具有如藉由 X 射線繞射所定義之  $<0.0020$  的  $\Psi$  值，具有至少 50% 結晶度，且關於結晶方向為各向異性的。

The present invention relates to a conductive paste composition for solar photovoltaic cells comprising metal particles dispersed in a suitable carrier therefor, wherein said carrier comprises a solvent and a resin, and wherein at least a portion of said metal particles are characterized by having a  $\Psi$  value, as defined by X-ray diffraction  $< 0.0020$ , having at least 50% degree of crystallinity, and being anisotropic with respect to crystallographic direction.

指定代表圖：

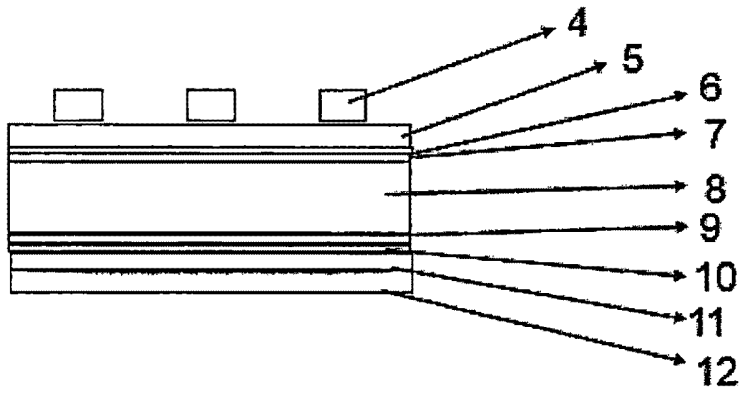


圖2

符號簡單說明：

- 4 . . . 細線指狀物
- 5 . . . 透明導電氧化物(TCO)層
- 6 . . .  $(p^+)$ a-Si : H 層
- 7 . . . n 型 c-Si 層
- 8 . . . a-Si/H 層
- 9 . . .  $(n^+)$ a-Si : H 層
- 10 . . . TCO 層
- 11 . . . 背電極

# 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】

用於太陽能光伏打電池之可燒結組合物

SINTERABLE COMPOSITION FOR USE IN SOLAR

PHOTOVOLTAIC CELLS

## 【技術領域】

本發明係關於一種用於太陽能光伏打電池之導電膏組合物，其包含：分散於其對應的合適載劑中之金屬粒子，其中該載劑包含溶劑及樹脂，且其中該等金屬粒子之至少一部分之特徵在於：具有如藉由X射線繞射所定義之 $< 0.0020$ 的 $\Psi$ 值；具有至少50%結晶度；且關於結晶方向為各向異性的。本發明亦關於本發明之導電膏組合物的用途，其在太陽能光伏打電池中用作指狀電極材料。

## 【先前技術】

矽異質接面太陽能電池(1)係由沈積於結晶矽晶圓上之薄非晶矽層組成。該設計實現大於20%之能量轉換效率。關鍵在於藉由插入較寬帶隙層來使由匯流排(2)及指狀物(3) (二者均印刷於矽晶圓上)製成之金屬觸點與吸收器電子分離。此等頂部金屬觸點對收集由太陽能電池產生之電流而言為必需的。圖1中說明此一般結構(1a說明具有三個匯流排之基本組態且1b說明具有四個匯流排之基本組態)。

指狀物為金屬化線性區域，其收集電流以將其傳遞至直接連接至外部導線之匯流排。傳統上，已藉由使用單印刷或雙印刷方法由相同材料製成匯流排及指狀物。然而，在雙印刷方法中亦可能使用不同材料。在雙印刷方法中，兩種材料均可經最佳化以具有最佳總效能及經最佳化之成本結構。指狀電極可經最佳化以具有理想細線印刷效

能，其具有窄印刷寬度以具有儘可能少之陰影，且此外，其經最佳化以對下伏基板具有理想電導率及接觸電阻。可針對用於將不同電池互連為太陽能模組之黏著性最佳化匯流排電極。

大量專利係基於熱塑性以及熱固性方法來形成用於太陽能電池之導電膏。熱塑性膏體具有較高量之溶劑，且控制固化溫度以防止溶劑在黏結區域中滯留。對於此等膏體，加熱引發聚合且有助於長聚合物鏈自由移動，而降溫則減少其運動。另一方面，熱固性膏體表現不同。在聚合期間，熱固性聚合物在相鄰鏈之間形成化學鍵；所得物為三維網狀物，其剛性大於二維網狀(線性)熱塑性結構。

製造窄且長的金屬線有助於減小矽異質接面太陽能電池前面之電阻及陰影損失。陰影損失係由太陽能電池頂表面上存在金屬所導致，其阻止光線進入太陽能電池。藉由頂表面之透明度來測定陰影損失，對於平面頂表面而言，透明度定義為頂表面上由金屬覆蓋之分率。藉由表面上及金屬線間距上之金屬線的寬度來測定透明度。重要的實際限制為與特定金屬化技術相關之最小線寬。對於相同透明度，窄線寬技術可具有較近指狀物間距，由此減少發射極電阻損失。

在結晶矽光伏打裝置中，網版印刷為普遍金屬化方法。結晶矽光伏打裝置為使用結晶矽太陽能電池(c-Si)建構之模組。典型導線具有70至100  $\mu\text{m}$ 之線寬，其係在使用低溫膏體及使用單印刷方法製造矽異質接面太陽能電池時獲得。通常在約200°C之溫度下固化矽異質接面太陽能電池之印刷觸點。

模板印刷為另一金屬化方法，其可針對25  $\mu\text{m}$ 模板開口產生寬度35  $\mu\text{m}$ 之線。對於使用高溫燒製膏體之標準矽同質接面太陽能電池，相較於單印刷方法中45至55  $\mu\text{m}$ 或雙印刷方法中45至55  $\mu\text{m}$ 的典型導線寬度，此為窄線寬。此清楚地說明，低溫燒製膏體需要改進以實現具有較窄線寬之印刷。

在形成高效異質接面矽太陽能電池時，所印刷之指狀電極之線電阻非常重要。因為此類型之太陽能電池為溫度敏感的，所以通常用於標準c-Si電池製造之高溫燒製膏體無法在該電池製造中用作金屬化膏體。此限制其電導率。

目前可用的最佳低溫銀膏體達到低至8  $\mu\text{ohm.cm}$ 之電阻率，但其仍高於標準高溫膏體之電阻率。為解決與較低線電阻(其係歸因於較低體電導率)相關之損失，電池製造者增加匯流排之數目或轉向其他互連方法，諸如使用多電線陣列，其中使用電線而非匯流排。

因此，仍需要可達到較低電阻率及良好細線印刷效能以達成電池效率增益之導電膏。

#### 【發明內容】

本發明係關於一種用於太陽能光伏打電池之導電膏組合物，其包含：分散於其對應的合適載劑中之金屬粒子，其中該載劑包含溶劑及樹脂，且其中該等金屬粒子之至少一部分之特徵在於：具有如藉由X射線繞射所定義之 $< 0.0020$ 的 $\Psi$ 值；具有至少50%結晶度；且關於結晶方向為各向異性的。

本發明係關於本發明之導電膏組合物的用途，其在太陽能光伏打電池中用作指狀電極及/或匯流排材料。

本發明亦涵蓋一種製備太陽能光伏打電池上之導電網狀物的方法，其中該方法包含以下步驟：a)將本發明之導電膏組合物應用於矽基板及/或透明導電氧化物(TCO)，及b)乾燥及固化。

#### 【圖式簡單說明】

圖1說明太陽能模組之一般結構。

圖2說明異質接面電池之示意性表示。

圖3說明無匯流排之太陽能電池結構。

#### 【實施方式】

本發明更詳細地描述於以下段落中。除非相反地清楚指示，否則如此描述之各態樣可與任何其他態樣組合。特定言之，任何指示為較佳或有利之特徵可與任何其他指示為較佳或有利之特徵組合。

在本發明之上下文中，除非上下文另外規定，否則根據以下定義解釋所用之術語。

除非上下文另外清楚地規定，否則如本文所使用之單數形式「一(a/an)」及「該」包括單數個及複數個提及物。

如本文所使用之術語「包含(comprising)」、「包含(comprises)」及「包含(comprised of)」與「包括(including)」、「包括(includes)」或「含有(comntaining)」、「含有(contains)」同義，且為包括性的或開放的，且不排除其他非所述之成員、要素或方法步驟。

數值端點之列舉包括包含於各別範圍內之所有數字及分率，以及所述端點。

除非另外規定，否則本文提及之所有百分比、份數、比例等係以重量計。

當以範圍、較佳範圍或較佳上限值及較佳下限值之形式表示量、濃度或其他值或參數時，應瞭解在不考慮所獲得之範圍是否清楚地上下文中提及之情況下，特定地揭示藉由將任何上限或較佳值與任何下限或較佳值組合所獲得之任何範圍。

在本說明書中所引用之所有參考文獻以全文引用之方式併入本文中。

除非另外定義，否則用於揭示本發明之所有術語(包括技術及科學術語)具有如本發明所屬之技術領域的一般技術者通常所瞭解的含義。借助於進一步引導，將術語定義包括在內以更好地理解本發明之教示內容。

根據本發明，提供一種用於太陽能光伏打電池之導電膏組合

物，其包含：分散於其對應的合適載劑中之金屬粒子，其中該載劑包含溶劑及樹脂，且其中該等金屬粒子之至少一部分之特徵在於：具有如藉由X射線繞射所定義之 $< 0.0020$ 的 $\Psi$ 值；具有至少50%結晶度；且關於結晶方向為各向異性的。

本發明之用於太陽能光伏打電池之導電膏組合物包含金屬粒子，較佳地，金屬粒子為可燒結金屬粒子。

用於本發明之合適金屬粒子係選自由以下組成之群：Ag、Cu、Au、Pd、Ni、In、Sn、Zn、Li、Mg、Al、Mo及其混合物。較佳地，金屬粒子為銀粒子，更佳為可燒結銀粒子。

用於本發明之合適金屬粒子亦包括塗/鍍銀粒子，其中下伏粒子可為各種材料中之任一者，只要銀塗層/鍍層大體上塗佈下伏粒子以使所得組合物包含塗銀粒子分佈遍及整體之熱塑性基質即可。

銀粒子為較佳的係歸因於銀之電導率，且因為銀氧化物亦導電(金氧化物亦導電，然而因為其價格高，所以其不提供經濟解決方案)。此外，銀粒子為較佳的係因為具有適於應用之粒度的銀之可燒結溫度對應用而言為可接受的( $< 200^{\circ}\text{C}$ )。

用於本發明之合適金屬粒子的至少一部分具有如藉由X射線繞射所定義之 $< 0.0020$ 的 $\Psi$ 值。

本文使用 $\Psi$ 值來表示繞射峰之增寬(其係歸因於來自儀器及樣品兩者之貢獻)。出於本申請案之目的，「樣本增寬」與「儀器增寬」分開。

描述繞射峰形狀之函數的慣用術語為輪廓形狀函數(Profile Shape Function；PSF)。出於本發明之目的，本文選擇使用勞倫茲洛仁子(Lorentzian)函數來擬合各峰。

因此，藉由首先獲得例示性材料之原始X射線繞射資料，根據原始資料確定「 $\Psi$  (psi)」參數。隨後獲得所有樣品之峰寬。

為簡化樣品表徵，可將「 $\Psi$ 」參數定義為峰寬除以其峰位置(因此值為無因次的)。可接著計算各峰之「 $\Psi$ 」的平均值且獲得最終平均值。

應注意，各樣品之「 $\Psi$ 」仍表示來自儀器增寬及樣本增寬兩者之貢獻值。在與樣品剩餘部分相同之儀器上分析參考NAC晶體來獲得儀器對「 $\Psi$ 」之貢獻值(其為恆定的)。

隨後比較總「 $\Psi$ 」係數及「 $\Psi$ 」星形(其代表僅由樣本所致之繞射峰增寬)。0.002之臨限值將表現良好之樣品與表現不良之樣品區分開。

用於本發明之金屬粒子的至少一部分具有至少50%結晶度。高結晶度為較佳的，因為其提供高電導率。

在一些實施例中，合適金屬粒子具有至少60%結晶度；較佳地，合適金屬粒子具有至少70%結晶度；更佳地，合適金屬粒子具有80%結晶度；更佳地，合適金屬粒子具有至少90%結晶度；更佳地，合適金屬粒子具有至少95%結晶度；甚至更佳地，合適金屬粒子具有至少98%結晶度；且甚至更佳地，合適金屬粒子具有至少99%結晶度。在高度較佳實施例中，合適金屬粒子大體上具有100%結晶度。

可使用樣本之X射線繞射資料之里特沃爾德(Rietveld)改良法進行結晶度之量化，其中將待研究之樣本與100%結晶化合物按已知比例混合。出於本發明的目的，將界定量之銀樣品與完全結晶 $\text{SiO}_2$ 混合(兩者之重量比例接近1:1)。隨後量測X射線繞射圖，且根據熟習此項技術者已知之方法進行里特沃爾德分析。自己知量之銀及 $\text{SiO}_2$ 及所獲得之銀重量分率獲得結晶銀之量(及分率)。亦可使用里特沃爾德改良法之其他變體以及結晶分率之不同測定方法獲得用於本發明之目的的結晶度。

如本文所使用，晶體各向異性係指結晶材料物理或化學特性在

與其晶格之主軸(或結晶平面)相關的方向中之變化。大量方法可供用於測定結晶之各向異性，包括(例如)光學、磁力、電學或X射線繞射法。具體區分銀之晶體各向異性的後者方法之一係由Yugang Sun及Younan Xia, *Science*, 第298卷, 2002, 第2176-79頁提及：

值得注意的是，(200)及(111)繞射峰之強度間的比率高於習知值(0.67對比0.4)，表明吾等之奈米立方體富含{100}平面，且因此其{100}平面較佳地傾向於平行於支撐基板(26)之表面定向(或紋理化)。(220)及(111)峰之強度間的比率亦略高於習知值(0.33對比0.25)，其係歸因於吾等之銀奈米立方體表面上之{110}平面的相對豐度。

關於結晶方向，適用於本發明之金屬粒子的至少一部分為各向異性的，較佳地，適用於本發明之該等金屬粒子的至少一部分具有高各向異性。高各向異性為較佳的，因為此將提供較佳燒結能力，且同樣提供較佳電導率。較佳地，繞射峰200之峰強度與繞射峰111之峰強度的比率大於0.5。繞射峰意謂金屬粒子之繞射峰。

為獲得由本發明所賦予之益處，僅需要本文所用之金屬粒子的一部分符合複數個本文所闡述之準則。因此在一些實施例中，所用之金屬粒子之至少5%將符合本文所闡述之各準則。更確切地說，該等金屬粒子之至少5%之特徵在於：具有如藉由X射線繞射所定義之 $<0.0020$ 的 $\Psi$ 值，具有至少50%結晶度，且關於結晶方向為各向異性的。

在一些實施例中，所用之金屬粒子之至少10%將符合本文所闡述之各準則。在一些實施例中，所用之金屬粒子之至少20%將符合本文所闡述之各準則。在一些實施例中，所用之金屬粒子之至少30%將符合本文所闡述之各準則。在一些實施例中，所用之金屬粒子之至少40%將符合本文所闡述之各準則。在一些實施例中，所用之金屬粒子之至少50%將符合本文所闡述之各準則。在一些實施例中，所用之金

屬粒子之至少60%將符合本文所闡述之各準則。在一些實施例中，所用之金屬粒子之至少70%將符合本文所闡述之各準則。在一些實施例中，所用之金屬粒子之至少80%將符合本文所闡述之各準則。在一些實施例中，所用之金屬粒子之至少90%將符合本文所闡述之各準則。在一些實施例中，所用之金屬粒子之至少95%將符合本文所闡述之各準則。在一些實施例中，所用之金屬粒子之至少98%將符合本文所闡述之各準則。在一些實施例中，大體上所有所用之金屬粒子將符合本文所闡述之各準則。

從技術觀點上來看，所用之金屬粒子中儘可能高的百分比符合本文所闡述之各準則為較佳的。

用於本發明之合適金屬粒子通常具有300奈米至12微米、較佳500奈米至7微米範圍內之平均粒度。

藉由粒度分析儀量測粒度，且藉由掃描電子顯微鏡分析粒子形狀。簡而言之，藉由一系列偵測器來偵測來自粒子之散射雷射光。進行理論計算來擬合所量測之散射光強度之分佈。在擬合過程期間，推論出粒度分佈且相應地計算出D10、D50、D90等值。

此等粒度範圍為較佳的，因為其實現極窄線之印刷。

在一些實施例中，合適金屬粒子為金屬粒子之混合物，其符合本文所闡述之各準則(「第一金屬粒子」)；及具有如下文闡述之不同準則的「第二金屬粒子」。

合適第二金屬粒子較佳為可燒結金屬粒子。用於本發明之合適第二金屬粒子係選自由以下組成之群：Ag、Cu、Au、Pd、Ni、In、Sn、Zn、Li、Mg、Al、Mo及其混合物。較佳地，第二金屬粒子為銀粒子，更佳為可燒結銀粒子。

較佳地，用於本發明之合適第二金屬粒子具有2  $\mu\text{m}$ 至40  $\mu\text{m}$ ，且更佳2  $\mu\text{m}$ 至20  $\mu\text{m}$ ，且更佳2  $\mu\text{m}$ 至10  $\mu\text{m}$ 之平均粒度。

第二金屬粒子具有 $1.5 \text{ g/cm}^3$ 至 $6.0 \text{ g/cm}^3$ 、較佳 $3.5 \text{ g/cm}^3$ 至 $5.5 \text{ g/cm}^3$ 之敲緊密度(tap density)亦為較佳的。

第二金屬粒子具有 $0.4$ 至 $2.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 之間的面積亦為較佳的。

第二金屬粒子在 $538^\circ\text{C}$ 下具有在 $0.1$ 至 $3\%$ 範圍內、較佳在 $0.2$ 至 $0.8\%$ 範圍內之重量損失亦為較佳的。其中藉由進行熱解重量分析(TGA)，藉由使用TGA Q 500 TA Instruments設備及以 $10^\circ/\text{分鐘}$ 進行 $0$ 至 $700^\circ\text{C}$ 之勻變來量測重量損失，且報導在 $538^\circ\text{C}$ 下之重量損失之量(以百分比(%)為單位)。

且此外，第二金屬粒子具有 $0.9$ 至 $2.1$ 微米之間的D50為較佳的。根據上述方法量測粒度。

根據ISO 3953，通常使用 $25 \text{ cm}^3$ 有刻度之玻璃量筒來測定敲緊密度。指定方法之原理為借助輕敲設備輕敲容器中之指定量之粉末，直至粉末之體積不出現進一步減小。粉末質量除以其測試後之體積，得到其敲緊密度。

合適第二金屬粒子可為符合上文所設定之一或多個準則的金屬粒子中之一種，或者第二金屬粒子可為兩種或多於兩種不同金屬粒子之混合物，兩種粒子均符合上文之一或多個準則。較佳地，第二金屬粒子符合上文所設定之所有準則。

用於本發明之合適市售第二金屬粒子為例如來自Metalor之P698-1及P554-16。

因此在一些實施例中，所用之金屬粒子之約 $5\%$ 為第一金屬粒子且將符合本文所闡述之各準則，且所用之金屬粒子之約 $95\%$ 為如上文所描述之第二金屬粒子。更確切地說，該等金屬粒子之約 $5\%$ 為第一金屬粒子且其特徵在於：具有如藉由X射線繞射所定義之 $< 0.0020$ 的 $\Psi$ 值，具有至少 $50\%$ 結晶度，且關於結晶方向為各向異性的；且金屬粒子之約 $95\%$ 為第二金屬粒子且其特徵在於：具有 $2 \text{ }\mu\text{m}$ 至 $40 \text{ }\mu\text{m}$ 之平均

粒度及/或 $1.5 \text{ g/cm}^3$ 至 $6.0 \text{ g/cm}^3$ 之敲緊密度及/或 $0.4$ 至 $2.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 之間的表面積，及在 $538^\circ\text{C}$ 下在 $0.1$ 至 $3\%$ 範圍內之重量損失。

在一些實施例中，所用之金屬粒子之約 $10\%$ 為第一金屬粒子且將符合本文所闡述之各準則，且所用之金屬粒子之約 $90\%$ 為如上文所描述之第二金屬粒子。在一些實施例中，所用之金屬粒子之約 $20\%$ 為第一金屬粒子且將符合本文所闡述之各準則，且所用之金屬粒子之約 $80\%$ 為如上文所描述之第二金屬粒子。在一些實施例中，所用之金屬粒子之約 $30\%$ 為第一金屬粒子且將符合本文所闡述之各準則，且所用之金屬粒子之約 $70\%$ 為如上文所描述之第二金屬粒子。在一些實施例中，所用之金屬粒子之約 $40\%$ 為第一金屬粒子且將符合本文所闡述之各準則，且所用之金屬粒子之約 $60\%$ 為如上文所描述之第二金屬粒子。在一些實施例中，所用之金屬粒子之約 $50\%$ 為第一金屬粒子且將符合本文所闡述之各準則，且所用之金屬粒子之約 $50\%$ 為如上文所描述之第二金屬粒子。在一些實施例中，所用之金屬粒子之約 $60\%$ 為第一金屬粒子且將符合本文所闡述之各準則，且所用之金屬粒子之約 $40\%$ 為如上文所描述之第二金屬粒子。在一些實施例中，所用之金屬粒子之約 $70\%$ 為第一金屬粒子且將符合本文所闡述之各準則，且所用之金屬粒子之約 $30\%$ 為如上文所描述之第二金屬粒子。在一些實施例中，所用之金屬粒子之約 $80\%$ 為第一金屬粒子且將符合本文所闡述之各準則，且所用之金屬粒子之約 $20\%$ 為如上文所描述之第二金屬粒子。在一些實施例中，所用之金屬粒子之約 $90\%$ 為第一金屬粒子且將符合本文所闡述之各準則，且所用之金屬粒子之約 $10\%$ 為如上文所描述之第二金屬粒子。在一些實施例中，所用之金屬粒子之約 $95\%$ 為第一金屬粒子且將符合本文所闡述之各準則，且所用之金屬粒子之約 $5\%$ 為如上文所描述之第二金屬粒子。在一些實施例中，所用之金屬粒子之約 $98\%$ 為第一金屬粒子且將符合本文所闡述之各準則，且所用

之金屬粒子之約2%為如上文所描述之第二金屬粒子。

用於本發明之合適金屬粒子(包括第一及第二金屬粒子)可以各種形狀存在，例如大體上球形粒子、不規則形狀粒子、長橢圓形粒子、片狀(例如薄片、扁平片、單晶片)及其類似者。若第一及第二金屬粒子皆存在，則其形狀可為相同的或不同的。

按組合物總重量計，本發明之用於太陽能光伏打電池之導電膏組合物包含20至98重量%，較佳50至95%，且更佳75至92%之金屬粒子。

該量範圍包括第一金屬粒子及第二金屬粒子(若存在)。

此金屬粒子量提供理想電導率。因此，若組合物包含低於20%之金屬粒子，則組合物不再導電。然而，組合物無法包含多於98%之金屬粒子，較高量之金屬粒子無法進行細線印刷。印刷製程需要特定流變性，且因此無法獨立印刷純金屬粒子。

本發明之用於太陽能光伏打電池之導電膏組合物包含載劑。用於本發明之合適載劑包含溶劑及樹脂。

用於本發明之合適溶劑係選自由以下組成之群：醇、芳族烴、飽和烴、氯化烴、醚、多元醇、酯、二元酯、煤油、高沸點醇及其酯、二醇醚、酮、醯胺、雜芳族化合物及其混合物，較佳地，溶劑係選自由以下組成之群：二元酯、乙酸酯及其混合物。

更佳地，該溶劑係選自由以下組成之群：二丙二醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、己二醇、1-甲氧基-2-丙醇、二丙酮醇、第三丁基醇、2-乙基-1,3-己二醇、十三醇、1,2-辛二醇、二乙二醇丁醚、 $\alpha$ -萜品醇或 $\beta$ -萜品醇、乙酸2-(2-丁氧基乙氧基)乙酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二異丁酸酯、碳酸1,2-伸丙酯、卡必醇乙酸酯(carbitol acetate)、丁基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇、乙基卡必醇乙酸酯、2-苯氧基乙醇、己二醇、鄰苯二甲酸二丁酯、二元酯、二元酯9、二元酯7

及其混合物，較佳地，該溶劑係選自由以下組成之群：卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯及二元酯、二元酯9、二元酯7及其混合物。

以上所列較佳溶劑為較佳的，因為其為高沸點溶劑，且可保證本發明所需要之印刷效能。

按組合物總重量計，本發明之用於太陽能光伏打電池之導電膏組合物包含1至30重量%，較佳1.5至20%，且更佳2至10%之溶劑。

若本發明之組合物包含過多溶劑，則無法獲得印刷高度，且同樣無法滿足應用所需要之線電阻。另一方面，若組合物包含低於1%之溶劑，則其不大可能溶解樹脂(在熱塑性之情況下)且具有高固體含量(在熱塑性及熱固性或混合之情況下)。

用於本發明之合適樹脂係選自由以下組成之群：基於纖維素之樹脂、聚酯樹脂、苯氧基樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、選自由偏二氯乙烯均聚物及偏二氯乙烯與丙烯腈之共聚物組成之群的鹵化樹脂、聚甲基丙烯酸酯樹脂、聚丙烯酸酯樹脂、選自由環氧樹脂、丙烯酸酯樹脂、雙順丁烯二醯亞胺樹脂、氰酸酯樹脂、聚矽氧樹脂及氧雜環丁烷官能化樹脂組成之群的熱固性樹脂及其混合物。較佳地，樹脂為基於纖維素之樹脂。

用於本發明之合適市售基於纖維素之樹脂為例如由The Dow Chemical公司供應之Ethocel 10、100及300或由Eastman供應之CAB 381-2、381-20、398-3、551-01或由Ashland供應之ECN 4、10、22。

用於本發明之合適市售聚酯樹脂為例如皆由Bostik供應之Vitel 2200B、2700B、3300B。

用於本發明之合適市售苯氧基樹脂為例如由Inchem供應之PKHJ、PKHC、PKHB及PKHH。

用於本發明之合適市售酚系樹脂為例如皆由Momentive供應之PF9132KP、PF9640LG、PF6535LB及PF6806LB以及皆由Meiwa

Chemical供應之HF、1m、HF-3M、HF-4M。

用於本發明之合適市售聚胺基甲酸酯樹脂為例如由Lubrizol供應之Estane 5703、5707、5708、5712、5713、5715、5719及5778。

合適市售鹵化樹脂為例如由Asahi Kasei Chemicals供應之PVDC樹脂F3100。

用於本發明之合適熱固性樹脂係選自由以下組成之群：環氧樹脂、丙烯酸酯樹脂、雙順丁烯二醯亞胺樹脂、氰酸酯樹脂、聚矽氧樹脂及氧雜環丁烷官能化樹脂及其混合物。較佳地，熱固性樹脂為環氧樹脂。

按組合物總重量計，本發明之用於太陽能光伏打電池之導電膏組合物包含0.1至10重量%，較佳0.5至8%，且更佳1至6%之樹脂。

若本發明之組合物包含低於0.1%之樹脂，則將無法獲得黏著性，另一方面，若組合物包含多於10%之樹脂，則組合物之電導率受到不利影響。

本發明之用於太陽能光伏打電池之導電膏組合物可進一步包含固化劑。

用於本發明之合適固化劑可為例如用於丙烯酸熱固性系統之過氧化或偶氮化合物；針對環氧基熱固性系統，可使用潛在固化劑：咪唑、環氧基咪唑加合物、環氧基胺加合物及脲或陽離子引發劑，諸如Rhodorsil 2074。

本發明之用於太陽能光伏打電池之導電膏組合物可進一步包含一或多種選自由以下組成之群的添加劑：流變添加劑、潤濕劑及分散劑。

本發明之導電膏組合物可在太陽能光伏打電池中用作指狀電極材料及/或匯流排材料。

更確切地說，本發明之組合物可用於異質界面電池中。圖2中說

明異質界面電池之示意性結構(未按比例繪製)。4代表由本發明之組合物製備之細線指狀物。5代表透明導電氧化物(TCO)層。6代表(p<sup>+</sup>) a-Si:H層。7代表n型c-Si層。8代表a-Si/H層。9代表(n<sup>+</sup>) a-Si:H層。10代表TCO層。且11代表背電極，其可由本發明之組合物或不同導電膏製備。

通常，集極由指狀電極及匯流排電極組成。在一個實施例中，指狀電極材料及匯流排材料產生自相同材料。前面及背面之設計可不同，例如對於雙面電池，較多指狀物或較寬指狀物可用於背面上，或對於單面電池，可不使用指狀物。匯流排電極則用以形成相鄰電池之間的互連，其通常藉由使用將一個電池之頂部連接至另一電池之背面的金屬帶來進行。可例如藉由焊接法或藉由使用導電黏著劑或藉由使用導電膜來進行此互連。若使用此類設計，則用於指狀物及匯流排之材料可為相同材料且可藉由單印刷或藉由雙印刷方法來應用。通常進行雙印刷方法以提高印刷高度，且從而降低線電阻。

在另一實施例中，指狀電極材料及匯流排材料為不同材料，且在此情況中，需要使用雙印刷方法。在雙印刷方法中，兩種材料均可經最佳化以具有理想總效能及成本優勢。指狀電極可經最佳化以具有理想細線印刷效能，其具有窄印刷寬度以具有儘可能少之陰影。另外，其經最佳化以對下伏基板具有理想電導率及接觸電阻。在此實施例中，指狀材料為本發明之黏著膏，且可針對用於將不同電池互連為太陽能模組之黏著性最佳化匯流排電極。在此實施例中，匯流排可由標準市售導電膏形成。

較佳地，自本發明之黏著組合物印刷的細線之高度為約20 μm。

較佳地，自本發明之黏著組合物印刷的線之寬度為約70 μm，較佳為約50 μm，且更佳為約30 μm。

較佳地，自本發明之黏著組合物印刷的細線之縱橫比大於0.3。

大於0.3之縱橫比為較佳的，因為其能夠改善電學效能或最終產物中之材料。

然而，本發明不限於具有匯流排設計之太陽能電池，而是亦關於無匯流排之太陽能電池(1)，其在電池上僅具有印刷指狀物(3)。此係說明於圖3中。可將導電黏著劑/膜用作匯流排，或可例如使用多電線陣列(其中使用電線來替代匯流排)將其用於模組中以使此等電池互連。

本發明不僅不限於用於前觸點太陽能電池之電極，而且不限於用於背觸點太陽能電池之電極，兩者具有對低接觸電阻率(CR)、得益於此之低溫高導電之相同要求。因此，本發明之導電膏組合物可用作表面指狀電極材料及/或背面指狀電極材料。

本發明亦涵蓋一種製備太陽能光伏打電池上之導電網狀物的方法，其中該方法包含以下步驟：

- a) 將本發明之導電膏組合物應用於矽基板及/或透明導電氧化物(TCO)，及
- b) 乾燥及固化。

在一個實施例中，製備太陽能光伏打電池上之導電網狀物的方法進一步包含應用匯流排之步驟c)。

在一個實施例中，製備太陽能光伏打電池上之導電網狀物的方法進一步包含應用匯流排之步驟c)，其中該匯流排係由本發明之導電膏形成。

在另一實施例中，製備太陽能光伏打電池上之導電網狀物的方法進一步包含應用匯流排之步驟c)，其中該匯流排由任何其他就成本而言或就黏著性而言具有經最佳化之效能的導電墨水調配物形成。此在不需要來自匯流排材料之高電導率或細線可印刷性的應用中為可能的。

在一個實施例中，藉由選自由以下組成之群的方法來應用該導電膏組合物：網版印刷、模板印刷、凹版印刷、平版印刷及噴墨印刷，較佳藉由網版印刷。

網版印刷為較佳的，因為此為達成細線印刷目標之技術上最佳方式。此外，其為較佳的係歸因於其成本(對於相同數目之電池而言，模板印刷較昂貴)。

### 實例

藉由以下來製備包含纖維素樹脂之組合物：藉由使用螺旋漿式混合器將樹脂溶解於溶劑中，且隨後將銀粒子添加至樹脂/溶劑母體混合物中，且混合直至混合物為均質的(藉由使用快速混合器或螺旋漿式混合器來進行混合)。

藉由以下來製備包含熱固性樹脂之組合物：藉由使用快速混合器或螺旋漿式混合器將樹脂及潛在硬化劑混合，且隨後將銀粒子添加至混合物中，且混合直至混合物為均質的(藉由使用快速混合器或螺旋漿式混合器來進行混合)。

用於雙印刷方法雙面電池之印刷方法：

首先將指狀物印刷於電池背面上，且乾燥。隨後，將匯流排印刷於背面上，且乾燥。翻轉電池。將指狀物印刷於電池前側上，且乾燥。隨後，將匯流排印刷於電池前側上，且乾燥。最後，使電池充分固化及/或乾燥。

用於單印刷方法雙面電池之印刷方法：

首先將指狀物及匯流排印刷於電池背面上，且乾燥。翻轉電池。隨後，將指狀物及匯流排印刷於電池前側上。最後，使電池充分固化及/或乾燥。

表1列舉例示性組合物中所使用之所有組分。值為重量%。

表1

	實例1	實例2	實例3	實例4	實例5	實例6	實例7
第一金屬粒子 銀粒子，其具有 0.010 之 $\Psi$ 值、 82% 結晶度、 0.48之峰200強度/ 峰111強度	93.53	90.02	10.00	10.00	10.00	86.97	
第一金屬粒子比 較實例 來自DOWA之DF AT 2017							87.56
第二金屬粒子 來自 Metalor 之 K554-13 銀粒子			80.00	80.00	80.00		
溶劑 來自 Kluthe Benelux BV 之卡 必醇乙酸酯	3.85			4.46	4.46		
溶劑 來自 Invista 之 DBE-9		6.98	6.72			10.13	6.12
聚酯樹脂 來自 Bostik 之 Vitel 3300B			3.28				
纖維素樹脂 來自 Eastman 之 CAB 381-2	2.62						
纖維素樹脂 來自 Eastman 之 CAB 381-20		2.99					
纖維素樹脂 來自 Ashland 之 ECN 22						2.89	2.81
來自 CVC Thermoset Specialties 之 Epalloy 5200				5.5			
來自 CVC Thermoset Specialties之雙酚 A環氧樹脂					5.5		
Rhodorsil 2074				0.04	0.04		

表2概述自實例1至3收集之資料。

	實例1	實例2	實例3	實例4	實例5	實例6	實例7
VR Ohm.cm	4.7E-06	7.2E-06	7.2E-06	8.1E-06	7.5E-06	3.8E-06	7.6E-06

黏度 10 s-1 (Pa.s)	164.7	117.0	234.6	101.7	80.5	119.1	652.0
黏度 100 s-1 (Pa.s)	29.4	31.88	80.76	35.6	20.4	42.2	89.03

已根據變流儀量測法使用2厘米板、200微米間隙及如上文所指示之剪切率10 s-1或100 s-1來量測黏度。

如下量測體積電阻率(VR)：

在玻璃板上製備用於根據上文實例之組合物的樣品且固化及乾燥(根據所使用之樹脂的要求)。在量測前，將玻璃板冷卻至室溫。

藉由使用Keithley 4點探針及萬用表及4點探針電阻量測法來量測體積電阻率(VR)。

自以下等式計算體積電阻率： $VR = (\text{樣品寬度(cm)} \times \text{樣品厚度(cm)} \times \text{電阻(Ohm)}) / \text{樣品長度(cm)}$ 。

#### 【符號說明】

- 1 矽異質接面太陽能電池
- 2 匯流排
- 3 指狀物
- 4 細線指狀物
- 5 透明導電氧化物(TCO)層
- 6 ( $p^+$ ) a-Si:H層
- 7 n型c-Si層
- 8 a-Si/H層
- 9 ( $n^+$ ) a-Si:H層
- 10 TCO層
- 11 背電極

※ 申請案號：105125841

**H01L 31/0224** (2006.01)

※ 申請日：105/08/12

※IPC 分類：**H01B 1/22** (2006.01)**H01B 5/00** (2006.01)**【發明名稱】**

用於太陽能光伏打電池之可燒結組合物

SINTERABLE COMPOSITION FOR USE IN SOLAR  
PHOTOVOLTAIC CELLS**【中文】**

本發明係關於一種用於太陽能光伏打電池之導電膏組合物，其包含分散於其對應的合適載劑中之金屬粒子，其中該載劑包含溶劑及樹脂，且其中該等金屬粒子之至少一部分之特徵在於：具有如藉由X射線繞射所定義之 $< 0.0020$ 的 $\Psi$ 值，具有至少50%結晶度，且關於結晶方向為各向異性的。

**【英文】**

The present invention relates to a conductive paste composition for solar photovoltaic cells comprising metal particles dispersed in a suitable carrier therefor, wherein said carrier comprises a solvent and a resin, and wherein at least a portion of said metal particles are characterized by having a  $\Psi$  value, as defined by X-ray diffraction  $< 0.0020$ , having at least 50% degree of crystallinity, and being anisotropic with respect to crystallographic direction.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第(2)圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

- |    |                           |
|----|---------------------------|
| 4  | 細線指狀物                     |
| 5  | 透明導電氧化物(TCO)層             |
| 6  | (p <sup>+</sup> ) a-Si:H層 |
| 7  | n型c-Si層                   |
| 8  | a-Si/H層                   |
| 9  | (n <sup>+</sup> ) a-Si:H層 |
| 10 | TCO層                      |
| 11 | 背電極                       |

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

(無)

## 申請專利範圍

1. 一種用於太陽能光伏打電池之導電膏組合物，其包含：  
分散於其對應的合適載劑中之金屬粒子，  
其中該載劑包含溶劑及樹脂，且  
其中該等金屬粒子之至少一部分之特徵在於：  
具有如藉由X射線繞射所定義之 $< 0.0020$ 的 $\Psi$ 值，  
具有至少50%結晶度，及  
關於結晶方向為各向異性的。
2. 如請求項1之用於太陽能光伏打電池之導電膏組合物，其中該等金屬粒子係選自Ag、Cu、Au、Pd、Ni、In、Sn、Zn、Li、Mg、Al或Mo，較佳地，該等金屬粒子為銀粒子，更佳地，該金屬為可燒結銀粒子。
3. 如請求項1或2之用於太陽能光伏打電池之導電膏組合物，其中該等金屬粒子之至少5%之特徵在於：  
具有如藉由X射線繞射所定義之 $< 0.0020$ 的 $\Psi$ 值，  
具有至少50%結晶度，及  
關於結晶方向為各向異性的。
4. 如請求項1至3中任一項之用於太陽能光伏打電池之導電膏組合物，其中該溶劑係選自由以下組成之群：醇、芳族烴、飽和烴、氯化烴、醚、多元醇、酯、二元酯、煤油、高沸點醇及其酯、二醇醚、酮、醯胺、雜芳族化合物及其混合物，較佳地，溶劑係選自由以下組成之群：二元酯、乙酸酯、內酯及其混合物。
5. 如請求項4之用於太陽能光伏打電池之導電膏組合物，其中該溶劑係選自由以下組成之群：二丙二醇、乙二醇、二乙二醇、三

乙二醇、己二醇、1-甲氧基-2-丙醇、二丙酮醇、第三丁基醇、2-乙基-1,3-己二醇、十三醇、1,2-辛二醇、二乙二醇丁醚、 $\alpha$ -萜品醇或 $\beta$ -萜品醇、乙酸2-(2-丁氧基乙氧基)乙酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二異丁酸酯、碳酸1,2-伸丙酯、卡必醇乙酸酯(carbitol acetate)、丁基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇、2-苯氧基乙醇、乙基卡必醇乙酸酯、己二醇或鄰苯二甲酸二丁酯、 $\gamma$ -丁內酯、二元酯、二元酯9、二元酯7及其混合物，較佳地，該溶劑係選自由以下組成之群：卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯及二元酯、二元酯9、二元酯7及其混合物。

6. 如前述請求項1至5中任一項之用於太陽能光伏打電池之導電膏組合物，其中該樹脂係選自由以下組成之群：基於纖維素之樹脂、聚酯樹脂、苯氧基樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、選自由偏二氯乙烯均聚物及偏二氯乙烯與丙烯腈之共聚物組成之群的鹵化樹脂、聚甲基丙烯酸酯樹脂、聚丙烯酸酯樹脂、選自由環氧樹脂、丙烯酸酯樹脂、雙順丁烯二醯亞胺樹脂、氰酸酯樹脂、聚矽氧樹脂及氧雜環丁烷官能化樹脂組成之群的熱固性樹脂及其混合物。
7. 如前述請求項1至6中任一項之用於太陽能光伏打電池之導電膏組合物，其中按該組合物之總重量計，該等金屬粒子以20至98重量%存在於該組合物中，較佳為50至95%，且更佳為75至92%。
8. 如前述請求項1至7中任一項之用於太陽能光伏打電池之導電膏組合物，其中按該組合物之總重量計，該樹脂以0.1至10重量%存在於該組合物中，較佳為0.5至8%，且更佳為1至6%。
9. 如前述請求項1至8中任一項之用於太陽能光伏打電池之導電膏組合物，其中按該組合物之總重量計，該溶劑以1至30重量%存

在於該組合物中，較佳為1.5至20%，且更佳為2至10%。

10. 如前述請求項1至9中任一項之用於太陽能光伏打電池之導電膏組合物，其中該組合物進一步包含固化劑。
11. 一種如前述請求項1至10中任一項之導電膏組合物的用途，其在太陽能光伏打電池中用作指狀電極材料及/或匯流排材料。
12. 如請求項11之用途，其係用作表面指狀電極材料及/或背面指狀電極材料。
13. 一種製備太陽能光伏打電池上之導電網狀物的方法，其中該方法包含以下步驟：
  - a) 將如請求項1至10中任一項之導電膏組合物應用於矽基板及/或透明導電氧化物(TCO)，及
  - b) 乾燥及固化。
14. 如請求項13之方法，其中藉由選自由以下組成之群的方法來應用該導電膏組合物：網版印刷、模板印刷、凹版印刷、平版印刷及噴墨印刷，較佳藉由網版印刷。
15. 如請求項13或14之方法，其中該方法進一步包含應用匯流排之步驟c)。
16. 如請求項15之方法，其中該匯流排係由如請求項1至10中任一項之導電膏或由標準導電膏形成。

# 圖式

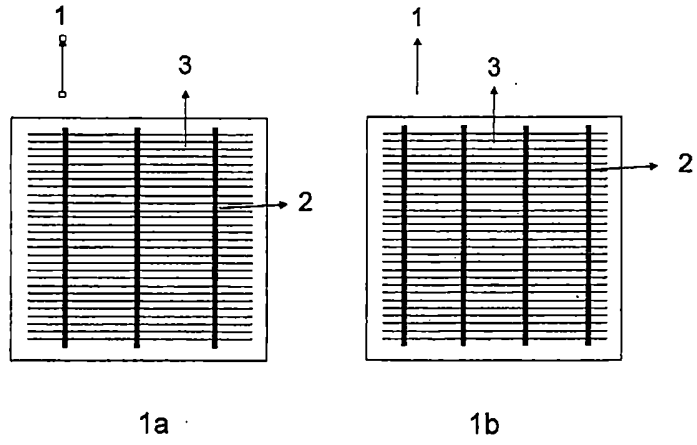


圖1

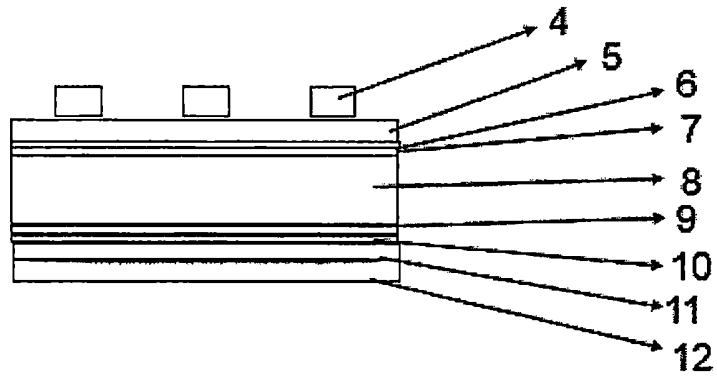


圖2

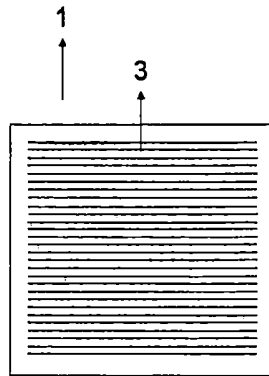


圖3