



(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 201736528 A

(43) 公開日：中華民國 106 (2017) 年 10 月 16 日

(21) 申請案號：106101093

(22) 申請日：中華民國 106 (2017) 年 01 月 13 日

(51) Int. Cl. :

*C09D5/24 (2006.01)**H01B1/16 (2006.01)**H01B1/22 (2006.01)**H01B5/14 (2006.01)**H01B13/00 (2006.01)**H01L31/0224(2006.01)**H01L31/04 (2014.01)*

(30) 優先權：2016/01/15

歐洲專利局

16151427.8

(71) 申請人：巴斯夫歐洲公司 (德國) BASF SE (DE)

德國

(72) 發明人：費斯 馬庫斯 FIESS, MARKUS (DE)；高 雪蓉 GAO, XUERONG (US)；荷姆葛

斯柏 馬克西米連 HEMGESBERG, MAXIMILIAN (DE)

(74) 代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：6 共 20 頁

(54) 名稱

導電膏

CONDUCTIVE PASTE

(57) 摘要

本發明係關於一種導電膏，其包含 30 至 97 重量%的導電粒子、3 至 70 重量%的有機介質及 0 至 20 重量%的玻璃料，其中該有機介質包含按該有機介質之重量計，0.1 至 50%的極性溶劑。此極性溶劑在 0.1 至 90 重量%的該極性溶劑、0 至 89.9 重量%的丁基卡必醇乙酸酯及 10 重量%的十四烷之混合物中顯示部分相分離。本發明進一步關於該導電膏之用途及一種在半導體基板上產生電極之方法。

The invention relates to a conductive paste comprising from 30 to 97 % by weight of electrically conductive particles, from 3 to 70 % by weight of an organic medium and from 0 to 20 % by weight of a glass frit, wherein the organic medium comprises 0.1 to 50 % by weight of the organic medium of a polar solvent. This said polar solvent shows partial phase separation in a mixture of 0.1 to 90 % by weight of the polar solvent, 0 to 89.9 % by weight butyl carbitol acetate and 10 % by weight tetradecane. The invention further relates to a use of the conductive paste and a process for producing electrodes on a semiconductor substrate.

指定代表圖：

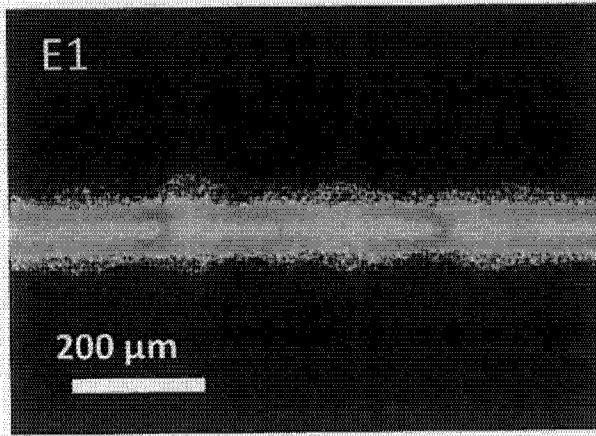


圖 1

201736528

## 發明摘要

※ 申請案號：106101093

※ 申請日：106/01/13

※IPC 分類：

*C09D 5/24* (2006.01)*H01B 1/16* (2006.01)*H01B 1/22* (2006.01)*H01B 5/14* (2006.01)*H01B 13/00* (2006.01)*H01L 31/0224* (2006.01)*H01L 31/04* (2014.01)

## 【發明名稱】(中文/英文)

導電膏

CONDUCTIVE PASTE

## 【中文】

本發明係關於一種導電膏，其包含 30 至 97 重量%的導電粒子、3 至 70 重量%的有機介質及 0 至 20 重量%的玻璃料，其中該有機介質包含按該有機介質之重量計，0.1 至 50%的極性溶劑。此極性溶劑在 0.1 至 90 重量%的該極性溶劑、0 至 89.9 重量%的丁基卡必醇乙酸酯及 10 重量%的十四烷之混合物中顯示部分相分離。本發明進一步關於該導電膏之用途及一種在半導體基板上產生電極之方法。

## 【英文】

The invention relates to a conductive paste comprising from 30 to 97 % by weight of electrically conductive particles, from 3 to 70 % by weight of an organic medium and from 0 to 20 % by weight of a glass frit, wherein the organic medium comprises 0.1 to 50 % by weight of the organic medium of a polar solvent. This said polar solvent shows partial phase separation in a mixture of 0.1 to 90 % by weight of the polar solvent, 0 to 89.9 % by weight butyl carbitol acetate and 10 % by weight tetradecane. The invention further relates to a use of the conductive paste and a process for producing electrodes on a semiconductor substrate.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第（ 1 ）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

導電膏

CONDUCTIVE PASTE

【0001】 本發明係關於一種導電膏，其包含 30 至 97 重量%的導電粒子、3 至 70 重量%的有機介質及 0 至 20 重量%的玻璃料。

【0002】 導電膏或墨水可用於在半導體基板或絕緣材料基板之表面上形成電極（諸如導電柵格線，例如銀柵格線）及匯流排。尤佳用途為在半導體基板上網板印刷電極以用於生產太陽能電池或光伏打電池，當來自日光之光子將半導體上的電子自價能帶激勵至傳導帶時，該等太陽能電池或光伏打電池將太陽能轉化為電能。接觸半導體之金屬電極彙集流動至傳導帶之電子。

【0003】 除在半導體基板上印刷電極以用於生產太陽能電池或光伏打電池以外，導電膏或墨水亦可用於在絕緣基板上印刷柵格線以用於生產陶瓷基板上的印刷電子電路板或混合電路。

【0004】 為了將細線印刷至半導體基板或絕緣基板上，通常使用網板印刷方法來進行具成本效益的大批量生產。然而，生產均勻的窄線而無線中斷對於網板印刷（尤其對於高速網板印刷）而言具有挑戰性。行業印刷速度視應用要求而定。其介於 80 mm/s 至 800 mm/s 範圍內，較佳不慢於 150 mm/s，例如在太陽能電池印刷中，印刷速度為 150 mm/s 至 300 mm/s。

【0005】 當導電膏用於在半導體基板上印刷時，膏體通常包含典型地為金屬粉末之導電粒子、有機介質及視情況玻璃料。有機介質典型地包含至少一種有機液體，諸如有機溶劑或有機鹽或在室溫下具有液態形式之其他有機化合物。有機介質視情況包含聚合組分。為了形成金屬接點，將導電膏印刷至基質上。視材料類型而定，隨後在介於約 150°C 至約 950°C 範圍內之溫度下加熱基板，其中有機介質分解，且無機物質形成針對基板之導電軌及電接點。

【0006】 該等導電膏例如揭示於 CN-A 102831951、CN-A 102592710、CN-A 104078097、WO-A 2006/116376、CN-B 102831951 或 US 6,787,342 中。

【0007】 然而，為了在網板印刷方法中得以使用，膏體必須以定量方式自製成網板之材料的表面釋放且完全轉移至基板表面。另一方面，膏體必須顯示對膏體所印刷之基板表面的足夠黏著性，以獲得具有足夠厚度且不顯示任何中斷之細線。

【0008】 因此，本發明之目標在於提供一種導電膏，其可藉由網板印刷來印刷而不以過強方式黏著於網板材料上，且其具有足夠黏著性以形成細柵格線而不滲漏於膏體所印刷之基板上。

【0009】 此目標藉由包含以下之導電膏達成：30 至 97 重量%的導電粒子、3 至 70 重量%的有機介質及 0 至 20 重量%的玻璃料，其中該有機介質包含按有機介質之重量計，0.1 至 50%的極性溶劑。此極性溶劑在 0.1 至 90 重量%的該極性溶劑、0 至 89.9 重量%的丁基卡必醇乙酸酯及 10 重量%的十四烷之混合物中顯示部分相分離。

【0010】 已出人意料地發現，膏體以足量方式自網板材料釋放且黏著於基板上以用於在無滲漏及中斷的情況下形成細柵格線，該膏體包含具有極性溶劑之有機介質，該極性溶劑在 0.1 至 90 重量%的極性溶劑、0 至 89.9 重量%的丁基卡必醇乙酸酯及 10 重量%的十四烷之混合物中顯示部分相分離。

【0011】 在本發明之上下文中，0.1 至 90 重量%的極性溶劑、0 至 89.9 重量%的丁基卡必醇乙酸酯及 10 重量%的十四烷之混合物中的部分相分離僅界定極性溶劑。丁基卡必醇乙酸酯或十四烷並非強制性地存在於導電墨水水中。

【0012】 在本申請案中，相分離描述兩種液體在 25°C 及環境壓力下由於此等兩種液體之部分不可混溶性而在此等兩種液體之混合物中產生的部分空間分離。

【0013】 部分相分離經由在兩個空間上分離的相之間形成界面而在宏觀上可見，其可由物理特性之突變表徵，該等特性包含密度、折射率、色彩、黏度或濁度。相分離可經由形成乳液而在無宏觀上可見之界面的情況下存在。該等乳液可為穩定的或由於連續相與乳液滴之密度差異而隨時間變為部分相分離之系統。在不可混溶的液體之相分離混合物中，具有較低密度組分之相位於具有較高密度組分之相的上方。

【0014】 兩種液體之混溶性藉由形成以 kJ/mol 為單位之負吉布斯混合焓 (Gibb's enthalpy of mixing)  $\Delta G$  實現。遵循熱動力學理論， $\Delta G$  由以下定義：

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S,$$

鑒於  $\Delta H$  為以  $\text{kJ/mol}$  為單位之混合焓， $T$  為以克耳文為單位之溫度，且  $\Delta S$  為以  $\text{kJ}/(\text{K mol})$  為單位之混合熵。因此，顯示負  $\Delta H$  及正  $\Delta S$  之兩種液體的混合物為完全可混溶的，其不產生相分離。

**【0015】** 因為存在化學平衡，所以不可混溶性或相分離未曾完全。熟習此項技術者將使用其平衡常數  $K$  描述化學平衡。遵循熱動力學理論，吉布斯混合自由焓  $\Delta G$  經由以下與化學平衡常數相關：

$$\Delta G = -RT \ln(K),$$

鑒於  $R$  為通用氣體常數， $T$  為溫度，且  $\ln(K)$  為平衡常數之自然對數。此等式描述兩種不可混溶的液體之完全相分離的不可能性。

**【0016】** 在實踐中，包含 10 g 十四烷、0 至 90 g 丁基卡必醇乙酸酯及 0 至 90 g 包含碳酸伸丙酯、碳酸伸丁酯、DBE4、DBE5、三乙酸甘油酯或三丙酸甘油酯之極性溶劑的混合物可導致界面的形成，該界面具有一個含有小於 10 g 十四烷之分離上層相，而剩餘十四烷仍溶解於包含十四烷、丁基卡必醇乙酸酯及該極性溶劑之第二較低分離相中。不存在於上層相中之該剩餘十四烷的質量視平衡常數  $K$  及各別溶劑混合物之各別吉布斯混合自由焓而定。因為另一溶劑密度較高，所以上層相主要含有十四烷。

**【0017】** 藉由用稱為網板乳液之聚合物層覆蓋不鏽鋼線之網狀物中所選區域來製造用於網板印刷之網板。在網板印刷方法期間，膏體僅可流經未由網板乳液覆蓋之網板區域。出於此原因，網板印刷膏必須顯示黏著於不鏽鋼線之表面及黏著於網板乳液之表面的最小黏著性。

**【0018】** 熟習此項技術者將認識到，膏體表面與網板材料之間的黏著性由膏體表面與網板材料表面之間的吸引分散力所支配。膏體表面與網板

材料之間此等吸引分散力可以以下方式減小：膏體含有如脂族溶劑或氟化烴之非極性溶劑及極性溶劑。極性溶劑及非極性溶劑顯示有限混溶性。因為混溶性有限，所以膏體表面存在液體溶劑之增濃。相分離液體在膏體表面形成潤滑層且減小膏體表面與其他材料表面之間的黏著性。藉由此潤滑層，膏體黏著於網板之黏著性將減小。

【0019】 在本發明之一較佳具體實例中，有機介質之沸點為至少 230 °C。溶劑之沸點愈高，此溶劑在室溫下之蒸汽壓愈低。沸點低於 230°C 之溶劑在室溫下顯示過高蒸汽壓，且因此在網板印刷方法期間導致過快膏體乾燥。網板印刷方法期間之膏體乾燥提高膏體黏度，導致在細線網板印刷期間因有限膏體流動所致的線中斷。

【0020】 在本發明之一個具體實例中，有機介質額外包含至少一種與極性溶劑不可混溶的第二有機化合物。第二有機化合物較佳選自由以下組成之群：基於烴之潤滑油、氟化組分、脂肪酸酯、己酸酯、辛酸酯、癸酸酯、十一酸酯及其混合物。

【0021】 適用於本發明之基於烴的潤滑油包括所有常見礦物油基礎原料。此將包括化學結構為環烷、石蠟或芳族之油。環烷油係由以環狀結構配置之亞甲基基團組成，其中石蠟側鏈連接至該等環。其傾注點通常低於石蠟油之傾注點。石蠟油包含飽和、直鏈或分支鏈烴。

【0022】 高分子量直鏈石蠟提昇油之傾注點且經常藉由脫蠟得以移除。芳族油為半不飽和特徵之閉合碳環的烴且可具有附接之側鏈。此油比石蠟及環烷油更易於降解，導致腐蝕性副產物。

【0023】 實際上，基礎原料通常將含有包含一定比例之全部三種類型

(石蠟、環烷及芳族)之化學組成物。對於基礎原料之類型的論述，參見例如「A. Schilling 之 Motor Oils and Engine Lubricating, Scientific Publications, 1968, 第 2.2 至 2.5 部分」。

【0024】 較佳地，第二有機化合物之沸點亦為至少 230°C。

【0025】 根據本發明，組成物含有 0.1 至 50 重量%的極性溶劑，該極性溶劑在 0.1 至 90 重量%的極性溶劑、0 至 89.9 重量%的丁基卡必醇乙酸酯及 10 重量%的十四烷之混合物中顯示部分相分離。較佳地，極性溶劑之量在 0.5 至 30 重量%範圍內，且尤佳為 1 至 20 重量%之量。

【0026】 在本發明之一個具體實例中，極性溶劑選自由以下組成之群：碳酸酯、甘油酯、醇及其混合物。

【0027】 若碳酸酯用作極性溶劑，則碳酸酯較佳選自碳酸伸丙酯、碳酸伸丁酯或其混合物。若另一方面甘油酯用作極性溶劑，則甘油酯選自三乙酸甘油酯、三丙酸甘油酯或其混合物。

【0028】 若醇用作極性溶劑，則醇較佳選自 1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇或其混合物。

【0029】 導電膏中所存在之導電粒子可為由任何導電材料構成之任何幾何形狀的粒子。較佳地，導電粒子包含碳、銀、金、鋁、鉑、鈮、錫、鎳、鎘、鎳、銻、銅、鋅、鐵、鈹、鈷、錳、鈾、鉻、釩、鈦、鎢或其混合物或合金，或呈其核殼結構形式。用於導電粒子之較佳材料為銀或鋁，尤其是銀（歸因於其良好導電性及良好抗氧化性）。

【0030】 導電粒子之平均粒度較佳介於 10 nm 至 100  $\mu$ m 範圍內。更佳地，平均粒度介於 100 nm 至 50  $\mu$ m 範圍內，且尤佳地，平均粒度介於 500

nm 至 10  $\mu\text{m}$  範圍內。導電粒子可具有熟習此項技術者已知的任何所要形式。舉例而言，粒子可呈薄片、棒、線、團塊、球或其任何混合之形式。本發明之上下文中的球形粒子亦包含具有偏離理想球形形式之實際形式的粒子。舉例而言，球形粒子由於生產原因亦可具有液滴形狀或被截短。可用於生產導電膏之適合粒子為熟習此項技術者所已知的且可商購。尤佳地，使用球形銀粒子。相比於不規則形狀粒子，球形粒子之優點在於其改良之流變行為。

**【0031】** 導電粒子在組成物中之比例介於 30 至 97 重量%範圍內。比例較佳介於 70 至 95 重量%範圍內，且尤佳介於 85 至 92 重量%範圍內。此固體粒子重量百分比經常稱為固體含量。

**【0032】** 粒子形狀及尺寸不改變本發明之性質。粒子可作為不同形狀及尺寸之混合來使用。熟習此項技術者已知的是，當具有不同形狀或尺寸之混合的粒子分散於相同有機介質中時，其可導致較高或較低黏度。在該情況下，熟習此項技術者已知的是，需要相應地調整有機介質。調整可為（但不限於）改變固體含量、溶劑含量、聚合物含量、觸變膠含量及/或界面活性劑含量。舉例而言，典型地當使用奈米尺寸粒子代替微米尺寸粒子時，固體含量必須減小以避免膏體黏度之提高，其導致較高含量之有機組分。

**【0033】** 通常在生產過程中用有機添加劑塗佈導電粒子（尤其當其由金屬組成時）。在製備用於印刷導體軌之組成物的過程中，典型地不移除表面上的有機添加劑，因此其隨後亦存在於導電膏中。按粒子質量計，用於穩定化之添加劑的比例通常不超過 10 重量%。用於塗佈導電粒子之添加劑

可為例如脂肪胺或脂肪醯胺，例如十二烷胺。其他適用於穩定粒子之添加劑為例如辛胺、癸胺及聚乙二亞胺。另一具體實例可為經環氧化或不經環氧化之脂肪酸、脂肪酸酯，例如十二酸、棕櫚酸、油酸、硬脂酸或其鹽。粒子上的塗層不改變本發明之性質。

**【0034】** 在一具體實例中，導電膏額外包含玻璃料。若膏體中存在玻璃料，則可使用技術人員已知的基於含鉛組成物或無鉛組成物之任何玻璃料。玻璃料不受任何特定形狀或形式束縛。所用玻璃料之粒子的平均粒度介於 10 nm 至 100  $\mu\text{m}$  範圍內。玻璃料粒子之平均粒度更佳介於 100 nm 至 50  $\mu\text{m}$  範圍內，且尤佳介於 500 nm 至 10  $\mu\text{m}$  範圍內。所用粒子可具有熟習此項技術者已知的任何所要形式。舉例而言，粒子可呈薄片、棒、線、團塊、球或其任何混合之形式。此上下文中之球形粒子意謂粒子之實際形式偏離理想球形形式，舉例而言，球形粒子由於生產原因亦可具有液滴形狀或被截短。可用作玻璃料之適合粒子為熟習此項技術者所已知的且可商購。尤佳地，使用球形粒子。相比於不規則形狀粒子，球形粒子之優點在於其改良之流變行為。根據本發明，按導電膏之總質量計，玻璃料含量介於 0 至 20 重量%、較佳 0 至 10 重量%且最佳 1 至 5 重量%範圍內。

**【0035】** 導電膏中之有機介質可額外包含至少一種溶劑。在本發明之一個具體實例中，溶劑包含一或多種選自具有至少一個氧原子之液體有機組分的溶劑。具有至少一個氧原子之液體有機組分選自：醇、酯醇、二醇、二醇醚、酮、脂肪酸酯或萜類衍生物，不包括二元酯。液體有機組分例如可為：苜醇、Texanol 酯醇、乳酸乙酯、二乙二醇乙酸單乙酯、二乙二醇單丁醚、二乙二醇二丁醚、二乙二醇單丁醚乙酸酯、丁基賽路蘇、丁基賽路

蘇乙酸酯、丙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯、二丙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基丙酸酯、乙醚丙酸酯、二甲胺基甲醛、甲基乙基酮、 $\gamma$ -丁內酯、亞麻油酸乙基酯、次亞麻油酸乙基酯、豆蔻酸乙基酯、油酸乙基酯、豆蔻酸甲基酯、亞麻油酸甲基酯、次亞麻油酸甲基酯、油酸甲基酯、鄰苯二甲酸二丁酯、鄰苯二甲酸二辛酯及萘品醇。

【0036】 作為具有至少一個氧原子之液體有機組分的溶劑可在導電膏中用作單一溶劑或溶劑混合物。倘若使用溶劑混合物，則按溶劑混合物之總質量計，溶劑可額外包含 5 至 50 wt% 的至少一種二元酯。二元酯較佳選自：己二酸、戊二酸、丁二酸之二甲酯或其混合物。

【0037】 當使用單一溶劑或溶劑混合物時，必要的是，有機黏合劑可以大於 2 wt% 溶解於所選單一溶劑或混合溶劑中，因此按有機介質之總質量計，有機介質包含至少 2 wt% 經溶解的黏合劑。

【0038】 在本發明之一具體實例中，膏體額外包含 0.1 至 20 wt% 的至少一種添加劑，該添加劑選自：界面活性劑、觸變劑、塑化劑、增溶劑、去泡劑、除濕劑、交聯劑、抑制劑、錯合劑及/或導電聚合物粒子。添加劑可單獨使用或作為其中之兩者或多於兩者的混合物使用。

【0039】 當界面活性劑用作添加劑時，有可能僅使用一種界面活性劑或使用多於一種界面活性劑。原則上，熟習此項技術者已知的或先前技術中所描述的所有界面活性劑均可為適合的。較佳界面活性劑為單一或複數種化合物，例如陰離子、陽離子、兩性或非離子界面活性劑。然而，亦有可能使用具有色素相關型錨基之聚合物，其作為界面活性劑而為技術人員所知。

【0040】 倘若導電粒子預塗佈有界面活性劑，則導電膏可不包含額外界面活性劑作為添加劑。

【0041】 除溶劑及其他有機添加劑以外，導電膏亦可包含介於 0.1 至 20 重量%範圍內之有機黏合劑。有機黏合劑可選自自然或合成樹脂及聚合物。如熟習此項技術者所已知，選擇基於（但不限於）溶劑相容性及化學穩定性。舉例而言，如先前技術中所揭示之常見黏合劑包含：纖維素衍生物、丙烯酸系樹脂、酚系樹脂、脲-甲醛樹脂、醇酸樹脂、脂族石油樹脂、三聚氰胺甲醛樹脂、松香、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚醚、聚胺甲酸酯、聚乙酸乙烯酯及其共聚物。

【0042】 本發明之膏體特別用於網板印刷方法以用於在基板上產生導電圖案。尤佳地，膏體用於在半導體上印刷電極以用於生產太陽能電池。

【0043】 本發明進一步關於用於在半導體基板上產生電極之方法，其包含以下步驟：

(a) 在半導體基板上以預定圖案網板印刷根據申請專利範圍第 1 項至第 11 項中任一項之導電膏以形成經印刷之半導體基板，

(b) 在介於 100°C 至 300°C 範圍內之溫度下乾燥經印刷之半導體基板，

(c) 將具有印刷組成物之乾燥經印刷之半導體基板加熱至介於 650°C 至 900°C 範圍內的燒結溫度以燒結導電粒子。

【0044】 適合半導體基板為例如生產光伏打電池之該等基板，其包含 n 型區域、p 型區域、p-n 接面及導電格線。光伏打電池視情況包含抗反射層於基板表面上。半導體基板可為塗佈有單晶矽、多晶矽、非晶矽之固體基板或表面塗佈有以下各者之基板：多晶或非晶透明導電氧化物 (TCO)，

諸如氧化銦錫 (ITO)；基於 ZnO 之透明導電氧化物，諸如氧化銦鎵鋅 (IGZO)、氧化銦鋅錫 (IZTO)、氧化銦鋅 (IZO)、氧化銦鎢 (IWO) 氧化鎵鋅 (GZO)。導電格線藉由網板印刷方法而形成自導電膏。

**【0045】** 步驟 (a) 中之網板印刷以技術人員已知的任何已知方式進行。印刷方法尤其可為工業高速網板印刷方法。在此類方法中，印刷速度視應用要求而定。其介於 80 mm/s 至 800 mm/s 範圍內，較佳不慢於 150 mm/s，例如在太陽能電池印刷中，印刷速度為 150 mm/s 至 300 mm/s。

**【0046】** 在將導電膏印刷至半導體基板上之後，在介於 200°C 至 300 °C 範圍內的溫度下乾燥經印刷之半導體基板。乾燥步驟較佳進行達介於 10 至 50 秒範圍內、尤佳介於 15 至 30 秒範圍內的持續時間。

**【0047】** 在乾燥之後，將乾燥經印刷之半導體基板加熱至介於 700°C 至 900°C 範圍內的燒結溫度以燒結導電粒子。在加熱步驟中，在 5 至 50 秒內、較佳 5 至 35 秒內將經印刷之半導體基板自乾燥溫度加熱至燒結溫度，保持燒結溫度達小於 5 秒，且隨後在 3 至 60 秒內、較佳 3 至 30 秒內將經印刷之半導體基板冷卻至室溫。整個加熱步驟進行之持續時間介於 10 至 80 秒、較佳 15 至 50 秒範圍內。

#### **【0048】**

圖 1 至 3 顯示在 250°C 下乾燥後，實施例 1 至 3 之印刷線的顯微鏡圖片。  
圖 4 至 6 顯示在 800°C 下燒結後，實施例 1 至 3 之印刷線的顯微鏡圖片。

實施例

【0049】 已使用如表 3 中所示之網板參數來網板印刷根據表 1 中之組成的導電膏。

表 1：膏體組成

樣品	E1	E2	E3
組分	質量%	質量%	質量%
銀粉	88,80	88,80	88,80
玻璃料	2,54	2,54	2,54
三乙酸甘油酯	0,00	0,50	1,00
丁基卡必醇	2,34	2,17	2,00
丁基卡必醇乙酸酯	0,58	0,54	0,50
油酸甲酯	1,43	1,33	1,23
酯族溶劑	2,59	2,40	2,21
分散劑	0,19	0,19	0,19
抗沉降添加劑	0,10	0,10	0,10
硬脂酸	0,06	0,06	0,06
觸變膠	0,46	0,46	0,46
聚 MMA-SMA	0,91	0,91	0,91
總和	100,00	100,00	100,00

【0050】 已藉由減少含有丁基卡必醇、丁基卡必醇乙酸酯、油酸甲酯及脂族溶劑之溶劑摻合物而提高三乙酸甘油酯之含量。MMA 表示甲基丙烯酸甲酯。SMA 表示甲基丙烯酸硬脂酯。

【0051】 膏體之滑動已藉由使用板-板幾何結構用市售流變儀量測。

【0052】 上板之旋轉速度以轉/分鐘 (rpm) 指示。剪應力以帕斯卡 (Pascal) 指示。在施加恆定剪應力期間，上板之旋轉速度將視膏體之黏度而定。較高膏體黏度將在恆定剪應力下引起較慢旋轉速度。在膏體與不鏽鋼板之間的界面處黏著性較弱之情況下，壁滑效應可支配恆定剪應力下的旋轉速度。滑動效應可藉由在膏體表面形成液體溶劑薄層而產生。較多膏體滑動將在恆定剪應力下引起較快旋轉速度。

表 2：滑動量測

樣品	E1	E2	E3
1000 Pa 下的旋轉速度[rpm]	10	30	70

【0053】 已使用以下網板參數進行網板印刷：

表 3：網板參數

網孔數目[線/吋]	360
線厚度[ $\mu\text{m}$ ]	16
乳液厚度[ $\mu\text{m}$ ]	17
織物厚度[ $\mu\text{m}$ ]	22
線開口[ $\mu\text{m}$ ]	35
線數目	102
網板張力[N]	26 pm <sup>2</sup>
匯流排類型	2 連續
指狀物開口及網孔之間的角度[°]	30

【0054】 印刷方法之結果顯示於圖 1 至 6 中。

【0055】 圖 1 至 3 顯示在 250°C 下乾燥後，實施例 1 至 3 之印刷線的顯微鏡圖片。

【0056】 圖 4 至 6 顯示在 800°C 下燒結後，實施例 1 至 3 之印刷線的顯微鏡圖片。

【0057】 轉移之膏體的量顯示於表 4 中。在此表中，每單元之膏體轉移描述印刷前晶片重量與印刷後晶片重量之差值。

表 4：每單元之膏體轉移

樣品	E1	E2	E3
每單元之膏體轉移[mg]	107	123	139

表 5：印刷線之特徵

樣品	E1	E2	E3
中值橫截面[ $\mu\text{m}^2$ ]	460	558	639
中值陰影線寬[ $\mu\text{m}$ ]	61	57,5	49,2
中值線高[ $\mu\text{m}$ ]	15,7	19,2	21,3

【0058】 在組成物 E1、E2 及 E3 中，三乙酸甘油酯為極性最大之溶

劑。三乙酸甘油酯之含量愈高，相分離效應愈強，其導致膏體表面上薄液體層的形成。在以板-板幾何結構進行之黏度量測期間，此薄液體層使膏體滑動。增加之膏體滑動亦使更多完整膏體自網板材料表面釋放。因此，所量測之自網板轉移至基板的膏體之重量隨三乙酸甘油酯含量之提高而提高。如在圖中可進一步看出，提高三乙酸甘油酯之量導致較少滲漏。圖 1 及圖 4 顯示實施例 E1 之線，圖 2 及圖 5 顯示印刷有導電膏 E2 之線，且圖 3 及圖 6 顯示印刷有導電膏 E3 之線。

**【符號說明】**

無

## 申請專利範圍

1. 一種導電膏，其包含：30 至 97 重量%的導電粒子、3 至 70 重量%的有機介質及 0 至 20 重量%的玻璃料，其中該有機介質包含按該有機介質之重量計，0.1 至 50%的極性溶劑，其中該極性溶劑在 0.1 至 90 重量%的該極性溶劑、0 至 89.9 重量%的丁基卡必醇乙酸酯及 10 重量%的十四烷之混合物中顯示部分相分離。
2. 如申請專利範圍第 1 項之導電膏，其中該極性溶劑之沸點為至少 230 °C。
3. 如申請專利範圍第 1 項之導電膏，其中該有機介質額外包含至少一種與該極性溶劑不可混溶的第二有機化合物。
4. 如申請專利範圍第 3 項之導電膏，其中該第二有機化合物選自由以下組成之群：基於烴之潤滑油、氟化組分、脂肪酸酯、己酸酯、辛酸酯、癸酸酯、十一酸酯及其混合物。
5. 如申請專利範圍第 3 項之導電膏，其中該第二有機化合物之沸點為至少 230°C。
6. 如申請專利範圍第 1 項之導電膏，其中該極性溶劑選自由以下組成之群：碳酸酯、甘油酯、醇及其混合物。
7. 如申請專利範圍第 6 項之導電膏，其中該碳酸酯選自：碳酸仲丙酯、碳酸仲丁酯或其混合物。
8. 如申請專利範圍第 6 項之導電膏，其中該甘油酯選自：三乙酸甘油酯、三丙酸甘油酯或其混合物。
9. 如申請專利範圍第 6 項之導電膏，其中該醇選自：1,3-丙二醇、1,4-丁

二醇、1,5-戊二醇或其混合物。

10. 如申請專利範圍第 1 項之導電膏，其中該等導電粒子包含碳、銀、金、鋁、鉑、鈮、錫、鎳、鎘、銻、銅、鋅、鐵、鈹、鈷、錳、鉬、鉻、鈳、鈦、鎢或其混合物或其合金，或呈其核殼結構形式。
11. 如申請專利範圍第 1 項之導電膏，其中該等導電粒子塗佈有有機添加劑。
12. 如申請專利範圍第 1 項之導電膏，其用於藉由網板印刷將電極印刷於半導體基板上。
13. 一種用於在半導體基板上產生電極之方法，該方法包含以下步驟：
  - (a) 在半導體基板上以預定圖案網板印刷如申請專利範圍第 1 項至第 11 項中任一項之導電膏以形成經印刷之半導體基板，
  - (b) 在介於 100°C 至 300°C 範圍內之溫度下乾燥該經印刷之半導體基板，
  - (c) 將具有該印刷組成物之該乾燥經印刷之半導體基板加熱至介於 650°C 至 900°C 範圍內的燒結溫度以燒結該等導電粒子。
14. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該乾燥步驟進行之持續時間介於 10 至 50 秒範圍內。
15. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中在該加熱步驟中，在 5 至 50 秒內將該經印刷之半導體基板自室溫加熱至該燒結溫度，保持該燒結溫度達 1 至 5 秒，且隨後在 3 至 60 秒內將該經印刷之半導體基板冷卻至室溫。
16. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該半導體基板為用於太陽能電池之半導體基板。

圖式

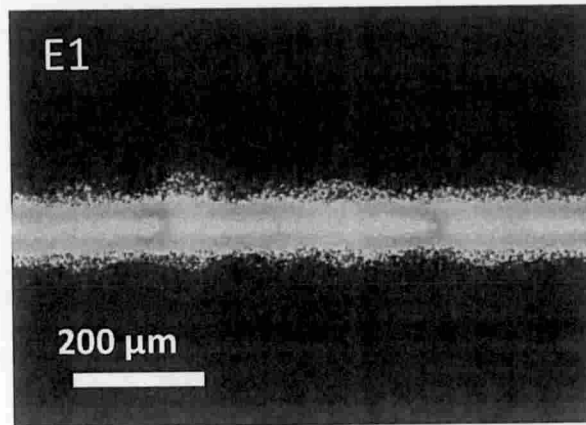


圖1

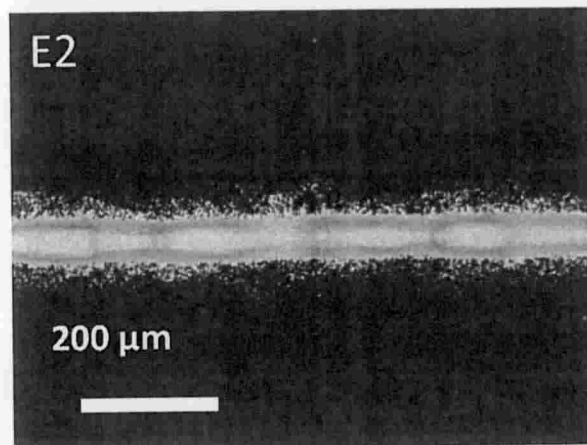


圖2

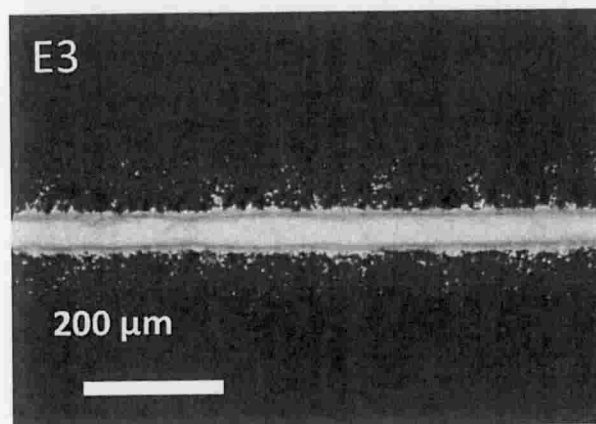


圖3

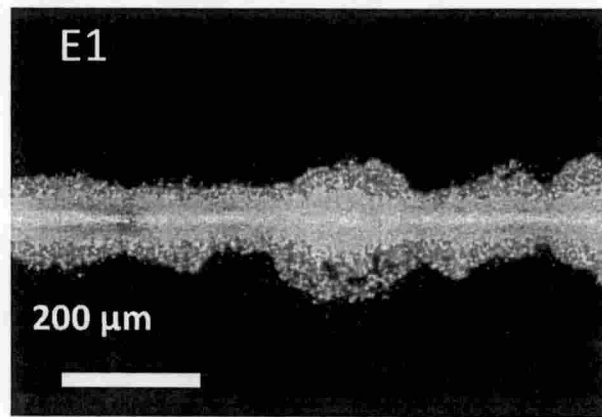


圖4

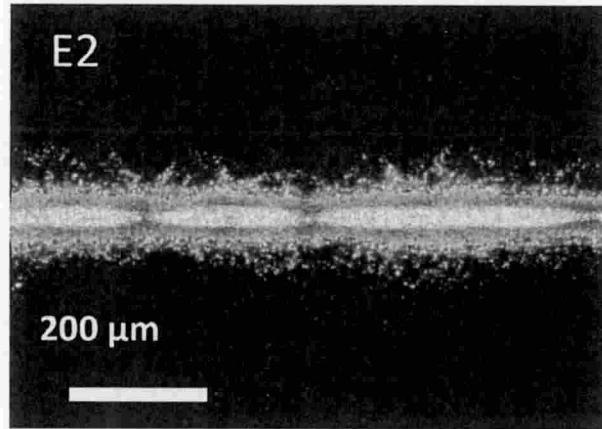


圖5

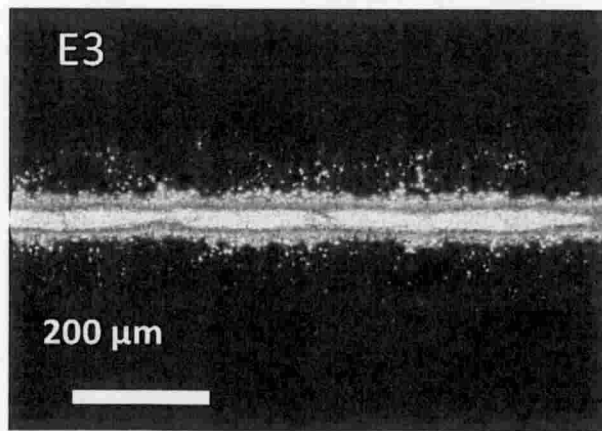


圖6

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

導電膏

CONDUCTIVE PASTE

## 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種導電膏，其包含 30 至 97 重量%的導電粒子、3 至 70 重量%的有機介質及 0 至 20 重量%的玻璃料。

## 【先前技術】

【0002】 導電膏或墨水可用於在半導體基板或絕緣材料基板之表面上形成電極（諸如導電柵格線，例如銀柵格線）及匯流排。尤佳用途為在半導體基板上網板印刷電極以用於生產太陽能電池或光伏打電池，當來自日光之光子將半導體上的電子自價能帶激勵至傳導帶時，該等太陽能電池或光伏打電池將太陽能轉化為電能。接觸半導體之金屬電極彙集流動至傳導帶之電子。

【0003】 除在半導體基板上印刷電極以用於生產太陽能電池或光伏打電池以外，導電膏或墨水亦可用於在絕緣基板上印刷柵格線以用於生產陶瓷基板上的印刷電子電路板或混合電路。

【0004】 為了將細線印刷至半導體基板或絕緣基板上，通常使用網板印刷方法來進行具成本效益的大批量生產。然而，生產均勻的窄線而無線中斷對於網板印刷（尤其對於高速網板印刷）而言具有挑戰性。行業印刷速度視應用要求而定。其介於 80 mm/s 至 800 mm/s 範圍內，較佳不慢於 150 mm/s，例如在太陽能電池印刷中，印刷速度為 150 mm/s 至 300 mm/s。

【0005】 當導電膏用於在半導體基板上印刷時，膏體通常包含典型地為金屬粉末之導電粒子、有機介質及視情況玻璃料。有機介質典型地包含至少一種有機液體，諸如有機溶劑或有機鹽或在室溫下具有液態形式之其他有機化合物。有機介質視情況包含聚合組分。為了形成金屬接點，將導電膏印刷至基質上。視材料類型而定，隨後在介於約 150°C 至約 950°C 範圍內之溫度下加熱基板，其中有機介質分解，且無機物質形成針對基板之導電軌及電接點。

【0006】 該等導電膏例如揭示於 CN-A 102831951、CN-A 102592710、CN-A 104078097、WO-A 2006/116376、CN-B 102831951 或 US 6,787,342 中。

【0007】 然而，為了在網板印刷方法中得以使用，膏體必須以定量方式自製成網板之材料的表面釋放且完全轉移至基板表面。另一方面，膏體必須顯示對膏體所印刷之基板表面的足夠黏著性，以獲得具有足夠厚度且不顯示任何中斷之細線。

### 【發明內容】

【0008】 因此，本發明之目標在於提供一種導電膏，其可藉由網板印刷來印刷而不以過強方式黏著於網板材料上，且其具有足夠黏著性以形成細柵格線而不滲漏於膏體所印刷之基板上。

【0009】 此目標藉由包含以下之導電膏達成：30 至 97 重量%的導電粒子、3 至 70 重量%的有機介質及 0 至 20 重量%的玻璃料，其中該有機介質包含按有機介質之重量計，0.1 至 50%的極性溶劑。此極性溶劑在 0.1 至 90 重量%的該極性溶劑、0 至 89.9 重量%的丁基卡必醇乙酸酯及 10 重量%的十四烷之混合物中顯示部分相分離。

諸如氧化銦錫 (ITO)；基於 ZnO 之透明導電氧化物，諸如氧化銦鎵鋅 (IGZO)、氧化銦鋅錫 (IZTO)、氧化銦鋅 (IZO)、氧化銦鎢 (IWO) 氧化鎵鋅 (GZO)。導電格線藉由網板印刷方法而形成自導電膏。

**【0045】** 步驟 (a) 中之網板印刷以技術人員已知的任何已知方式進行。印刷方法尤其可為工業高速網板印刷方法。在此類方法中，印刷速度視應用要求而定。其介於 80 mm/s 至 800 mm/s 範圍內，較佳不慢於 150 mm/s，例如在太陽能電池印刷中，印刷速度為 150 mm/s 至 300 mm/s。

**【0046】** 在將導電膏印刷至半導體基板上之後，在介於 200°C 至 300 °C 範圍內的溫度下乾燥經印刷之半導體基板。乾燥步驟較佳進行達介於 10 至 50 秒範圍內、尤佳介於 15 至 30 秒範圍內的持續時間。

**【0047】** 在乾燥之後，將乾燥經印刷之半導體基板加熱至介於 700°C 至 900°C 範圍內的燒結溫度以燒結導電粒子。在加熱步驟中，在 5 至 50 秒內、較佳 5 至 35 秒內將經印刷之半導體基板自乾燥溫度加熱至燒結溫度，保持燒結溫度達小於 5 秒，且隨後在 3 至 60 秒內、較佳 3 至 30 秒內將經印刷之半導體基板冷卻至室溫。整個加熱步驟進行之持續時間介於 10 至 80 秒、較佳 15 至 50 秒範圍內。

### **【圖式簡單說明】**

#### **【0048】**

圖 1 至 3 顯示在 250°C 下乾燥後，實施例 1 至 3 之印刷線的顯微鏡圖片。

圖 4 至 6 顯示在 800°C 下燒結後，實施例 1 至 3 之印刷線的顯微鏡圖片。

### **【實施方式】**

實施例

【0049】 已使用如表3中所示之網板參數來網板印刷根據表1中之組成的導電膏。

表1：膏體組成

樣品	E1	E2	E3
組分	質量%	質量%	質量%
銀粉	88,80	88,80	88,80
玻璃料	2,54	2,54	2,54
三乙酸甘油酯	0,00	0,50	1,00
丁基卡必醇	2,34	2,17	2,00
丁基卡必醇乙酸酯	0,58	0,54	0,50
油酸甲酯	1,43	1,33	1,23
酯族溶劑	2,59	2,40	2,21
分散劑	0,19	0,19	0,19
抗沉降添加劑	0,10	0,10	0,10
硬脂酸	0,06	0,06	0,06
觸變膠	0,46	0,46	0,46
聚 MMA-SMA	0,91	0,91	0,91
總和	100,00	100,00	100,00

【0050】 已藉由減少含有丁基卡必醇、丁基卡必醇乙酸酯、油酸甲酯及脂族溶劑之溶劑摻合物而提高三乙酸甘油酯之含量。MMA 表示甲基丙烯酸甲酯。SMA 表示甲基丙烯酸硬脂酯。

【0051】 膏體之滑動已藉由使用板-板幾何結構用市售流變儀量測。

【0052】 上板之旋轉速度以轉/分鐘 (rpm) 指示。剪應力以帕斯卡 (Pascal) 指示。在施加恆定剪應力期間，上板之旋轉速度將視膏體之黏度而定。較高膏體黏度將在恆定剪應力下引起較慢旋轉速度。在膏體與不鏽鋼板之間的界面處黏著性較弱之情況下，壁滑效應可支配恆定剪應力下的旋轉速度。滑動效應可藉由在膏體表面形成液體溶劑薄層而產生。較多膏體滑動將在恆定剪應力下引起較快旋轉速度。