

發明專利說明書

FP14390E

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94139362

※申請日期：94.11.10

※IPC 分類：H01L 31/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

太陽能電池接頭之製法

METHOD OF MAKING SOLAR CELL CONTACTS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

菲洛公司

FERRO CORPORATION

代表人：(中文/英文)

詹姆士 C. 貝斯/James C. Bays

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國俄亥俄州 44114 克利夫蘭湖邊大道 1000 號

1000 Lakeside Avenue, Cleveland, Ohio 44114, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國/U.S.A.

三、發明人：(共 5 人)

姓名：(中文/英文)

1. 史利尼伐森史利德哈朗/SRIDHARAN, SRINIVASAN

2. 童發/PHAM, TUNG

3. 錢德拉謝哈 S. 卡迪卡/KHADILKAR, CHANDRASHEKHAR S.

4. 阿茲 S. 夏克/SHAIKH; AZIZ S.

5. 史蒂夫 S. 金/KIM, STEVE S.

國 籍：(中文/英文)

1. ~ 5. 美國 / U.S.A.

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

美國 2004.11.12 10/988,208

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

國 籍：(中文/英文)

1. ~ 5. 美國 / U.S.A.

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

美國 2004.11.12 10/988,208

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種糊膏組成物及一種太陽能電池接頭和可使用來製造光伏電池的其它相關構件之製法。

【先前技術】

太陽能電池通常由半導體材料(諸如矽(Si))製得，其會將日光轉換成有用的電能。通常來說，太陽能電池由薄 Si 晶圓製得，其中所需的 PN 接面可藉由將磷(P)從合適的磷來源擴散進入 P 型 Si 晶圓而形成。日光射入的矽晶圓側通常會塗佈一抗反射塗層(ARC)，以防止所射入的日光之反射損失，因此可增加太陽能電池的效率。已熟知作為正面接頭的二維電極網柵圖案可對該矽的 N 側製得連接，且在另外一側上的鋁(Al)塗層(背面接頭)可對該矽的 P 側製得連接。這些接頭為從 PN 接面至外部負載的電輸出口。

【發明內容】

發明概述

本發明提供一種可使用在正面接頭糊膏材料中之玻璃組成物，其可提供低串聯電阻(R_s)及高分流電阻(R_{sh})以提供一高效能的太陽能電池(如可由效率(η)及填充因數(FF)來測量)。通常來說，本發明包括一從一些成分的混合物所製得之太陽能電池接頭，其中該混合物包括一固體部分及一有機物部分。該固體部分包含約 85 至約 99 重量%的金屬組分(較佳為銀)及約 1 至約 15 重量%的玻璃組分。該玻璃組分包含約 15 至約 75 莫耳%的 PbO 及約 5 至約 50 莫耳%的 SiO₂。

該金屬組分包括銀片、銀粉、膠體銀及/或塗佈了磷的銀粉。亦設想到使用上述成分及量來製造太陽能電池的方法。

本發明之組成物及方法可克服先述技藝之缺點，其藉由玻璃媒質來促進在正面接頭組分(典型為 Ag 及 Si)間之最佳交互作用、黏合及接頭形成。將一包含玻璃與銀的導電糊印刷在一矽基材上，且焙燒以熔化玻璃及燒結在其中的金屬。在焙燒後會形成 Ag/Si 導電島，以在本體糊膏與矽晶圓間提供一導電橋。由於經鉛化的玻璃在相當低溫度下具有優良的流動特徵而允許具有低的焙燒溫度。

於此之後，將在申請專利範圍中更完整描述及特別指出本發明的前述及其它特徵，下列說明將詳細提出本發明的某些闡明具體實施例，但是，這些僅為可使用本發明之原理的多種方法之少數象徵。

詳細說明

下文中，將更完全地描述本發明的前述及其它特徵。可使用含銀及玻璃的厚膜糊膏來製得一以矽為主的太陽能電池之正面接頭，以收集因光曝露而產生的電流。電池的電性能(如可由電池效率(η)及填充因數(FF)來測量)強烈受到該銀/矽界面的微結構及電性質影響。太陽能電池的電性質亦可由 R_s 及 R_{sh} 標出特徵。該正面接頭界面之組成物及微結構大部分可決定 R_s 。雖然該糊膏通常利用絹網印刷來塗佈，但其亦可使用諸如擠出、墊版印刷及熱熔印刷之方法來塗佈。以相當低的溫度(550°C 至 850°C 的晶圓溫度；焙燒爐的溫度設定為 650°C 至 1000°C)來焙燒具有絹版印刷正面接頭之太

陽能電池，以便在該摻雜磷的矽晶圓之 N 側與該以銀為主的糊膏間形成一低電阻接觸。在焙燒前，該正面接頭糊膏包括一含銀化合物(其可為一或多種形式，如粉末、薄片、膠體)及一玻璃組分及/或其它添加劑。該玻璃組分至少包含 PbO 及 SiO_2 。

反應順序及速率(其為溫度之函數)為在銀糊膏與矽晶圓間形成低電阻接頭之因子。該界面結構由多重相所組成：矽基材、 Ag/Si 島、在絕緣玻璃層內的 Ag 析出物及本體銀。該玻璃在矽界面與本體銀之間形成一幾乎連續的層。

太陽能電池包括一正面接頭，其可從由一些成分的混合物所組成之糊膏或油墨來製得。在焙燒前，這些混合物包含一固體部分及一有機物部分。該固體部分包含一導電金屬及一玻璃組分。如需要的話，其可包含最高約 30 重量%的其它(即，無機)添加劑，其以最高約 25 重量%較佳及最高約 10 重量%更佳。根據本發明之糊膏組成物的固體部分包括：(a)一金屬組分，其包括銀、銀合金、或銀的氧化物、或銀化合物(即，銀組分)，其量為該固體部分的約 85 至約 99 重量%，較佳約 88 至約 95 重量%；及(b)一玻璃組分，其量為該固體部分的約 1 至約 15 重量%，約 2 至約 9 重量%較佳及約 3 至約 8 重量%更佳。於本文之糊膏的有機物部分包含(a)至少約 80 重量%的有機溶劑；(b)最高約 15 重量%的熱塑性樹脂；(c)最高約 4 重量%的觸變劑；及(d)最高約 2 重量%的潤溼劑。亦設想到使用多於一種的溶劑、樹脂、觸變膠及潤溼劑。然而已設想到多種固體部分對有機物部分之重量比率，具體

實施例之一包括固體部分對有機物部分之重量比率係約 20 : 1 至約 1 : 20。在較佳的具體實施例中，該重量比率係約 15 : 1 至約 1 : 15 及最佳的比率係約 10 : 1 至約 1 : 10。下文將詳述每種主要成分之型式(玻璃、金屬、有機物)。

糊膏玻璃。在焙燒前，該玻璃組分包含一或多種玻璃組成物。每種玻璃組成物包含氧化物熔塊，其至少包括 PbO 及 SiO₂。於本文中，氧化鋅(ZnO)可在該玻璃組分中取代部分的 PbO。在本發明的不同具體實施例中，該玻璃組成物特別包含表 1 之成分。當存在至少二種玻璃組成物時，其組成及比例之選擇對太陽能電池接頭之品質具有影響性。使用包含高比例的 ZnO(例如，最高約 35 莫耳%)之(第一)玻璃組成物可提供進入矽中的最少滲入量。此玻璃組成物可由在表 3 中之具體實施例 V 及 VII 與在表 4 中之組成物 A 例示出。另一方面，使用含有高比例的 PbO(例如，最高約 75 莫耳%)之(第二)無鋅玻璃組成物可提供進入矽中的更多滲入量。此玻璃組成物可由在表 3 中之具體實施例 VI、VIII、IX、X 及 XI 與在表 4 中之組成物 B、C、D 及 E 例示出。不管所使用的玻璃組成物之數量，在全部的玻璃組分中之 PbO 及 SiO₂ 的總含量範圍將為約 15 至約 75 莫耳%的 PbO 與約 5 至約 50 莫耳%的 SiO₂。在形成太陽能電池接頭時，可使用改變第一及第二玻璃組成物的比例來控制滲入矽中的程度和因此所產生的太陽能電池性質。例如，在該玻璃組分內，該第一與第二玻璃組成物之重量比率可為約 1 : 20 至約 20 : 1，而約 1 : 3 至約 3 : 1 較佳。該玻璃組分不包含鎘或鎘的氧化物較

佳。再者，可用 Bi_2O_3 置換部分的 PbO ，以提供一可使用來製造在本發明的範圍內之太陽能電池的玻璃組成物。例如，可使用約 1 至約 30 莫耳 % 的 Bi_2O_3 。

其它具體實施例可進一步包含 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 、 Sb_2O_5 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 In_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 及其組合。諸如 $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_2\text{O}_3$ 之詞目意謂著 Y_2O_3 或 Yb_2O_3 或這二種以特定量呈現之組合。此外，在表 1 中所提出之具體實施例可包括下列氧化物熔塊成分，如顯示在表 2。

表 1。氧化物熔塊成分，以玻璃組分的莫耳百分比表示。

玻璃組成物	I(寬廣)	II(較佳)	III(更佳)
成分			
PbO	15-75	25-66	30-64
SiO_2	5-50	15-40	20-35
ZnO	0-50	5-35	20-33
PbO+ZnO	15-80	---	---

表 2。在表 1 的具體實施例中之其它氧化物熔塊成分，以玻璃組分的莫耳百分比表示。

玻璃組成物	I(寬廣)	II(較佳)	III(更佳)
成分			
Al_2O_3	0-15	1-11	2-10
Ta_2O_5	0.1-10	0.1-3	0.2-2
Sb_2O_5	0.1-10	0.1-3	0.2-2
ZrO_2	0.1-10	0.5-5	1-2
P_2O_5	0.1-8	1-5	2-4
MoO_3	0.1-3	---	---
$\text{HfO}_2+\text{In}_2\text{O}_3+\text{Ga}_2\text{O}_3$	0.1-15	1-10	3-8
$\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Yb}_2\text{O}_3$	0.1-10	1-8	3-8

所提供的具體實施例不需要包含如在表 2 中所提到之全部熔塊成分，而是可有不同之組合。其它特定的具體實施例可包括不同量之前述提及的成分(莫耳百分比，如顯示在表 3)。

表 3：在該玻璃組分中之玻璃組成物的進一步具體實施例，以該玻璃組分之莫耳百分比表示。

玻璃組成物	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
成分								
PbO	58-64	25-40	58-64	26-34	58-66	58-66	58-70	58-66
SiO ₂	25-31	20-31	22-32	27-33	20-31	20-31	20-31	20-32
ZnO	0-10	5-34		27-33				
Al ₂ O ₃	2-11	4-10	1-10	5-11	1-9	1-9	1-11	1-9
Ta ₂ O ₅		0-2		0.1-2	0.1-2			
P ₂ O ₅								0.1-4
HfO ₂ +In ₂ O ₃ +Ga ₂ O ₃			0.1-8					
ZrO ₂					0.1-5		0.1-2	0.1-4
B ₂ O ₃						0-3		
Sb ₂ O ₅						0.1-3		

銀組分。在該銀組分中的銀來源可為一或多種銀金屬或銀合金的細微粉末。部分的銀可以氧化銀 (Ag₂O) 或以銀鹽 (諸如 AgCl、AgNO₃ 或 AgOOCCH₃(醋酸銀)) 加入。該銀可額外塗佈上不同的材料，諸如磷。此外，該氧化銀可在玻璃熔融/製造製程期間溶解在玻璃中。在該糊膏中所使用的銀顆粒可為球形、薄片或提供在膠體懸浮液中，且可使用前述之組合。可使用任何前述提及的銀來源讓銀參與於本文中之太陽能電池接頭的銀組分。例如，該固體部分糊膏可包含約 80 至約 99 重量%的球形銀顆粒或約 75 至約 90 重量%的銀顆粒

及約 1 至約 10 重量 % 的銀片。該固體部分之另一種可替代的組成物包含約 75 至約 90 重量 % 的銀片及約 1 至約 10 重量 % 的膠體銀。該固體部分通常可包含約 60 至約 95 重量 % 的銀粉或銀片及約 0.1 至約 20 重量 % 的膠體銀。合適的銀顆粒之商業實例有球形銀粉 Ag3000-1、銀片 SF-23 及膠體銀懸浮液 RDAGCOLB，此些全部可從俄亥俄州的克里夫蘭 (Cleveland) 之菲洛公司 (Ferro Corporation) 商業購得。

無機 / 其它添加劑。可以多種方法將磷加入至該糊膏以減低該正面接頭之電阻。例如，某些玻璃可以 P_2O_5 (經粉末化或熔塊化的氧化物形式) 來改質，或可以磷酸酯及其它有機磷化合物的方式將磷加入至該糊膏。該磷可在製成糊膏前更簡單地以加入至該銀顆粒作為塗層。在此實例中，該銀顆粒可於黏附之前與液體磷及溶劑混合。例如，可混合約 85 至約 95 重量 % 的銀顆粒、約 5 至約 15 重量 % 的溶劑及約 0.5 至約 10 重量 % 的液體磷之摻混物，並蒸發溶劑。塗佈了磷的銀顆粒可幫助保證在本發明的糊膏中磷與銀能密切混合。

可將其它添加劑 (諸如細微的矽或碳粉或此二者) 加入至該糊膏，以控制銀的還原及析出反應。亦可藉由調整該焙燒環境 (例如，在 N_2 或 $N_2/H_2/H_2O$ 混合物流中焙燒) 來控制在界面處或在本體玻璃中之銀析出。可加入細微的低熔點金屬添加劑 (即，元素金屬添加劑，與金屬氧化物有所區別)，諸如 Pb、Bi、In、Ga、Sn 及 Zn 及每種與至少一種其它金屬之合金，以在較低溫度下提供一接頭或擴大焙燒窗口。鋅為較佳的金屬添加劑，且銀為與該金屬添加劑作成合金的較佳金

屬。以鋅銀合金為最佳。

可使用(a)玻璃的混合物或(b)玻璃與結晶添加劑之混合物或(c)一或多種結晶添加劑的混合物，在想要的組成物範圍中配製出一玻璃組分。其目標為減低接觸電阻及改善太陽能電池的電性能。例如，可將第二相結晶材料(諸如 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_5 、 In_2O_3 、 Ga_2O_3 、 SnO 、 ZnO 、 Pb_3O_4 、 PbO 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 及 Ta_2O_5)加入至該玻璃組分中，以調整接觸性質。前述提及的氧化物之組合及反應產物亦合適用來設計出一具有想要的特徵之玻璃組分。例如，可使用藉由反應 PbO 與 SiO_2 (諸如 $4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $3\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $3\text{PbO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 及 $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ ，單獨或以混合物)所形成之低熔點的矽酸鉛類(結晶或玻璃狀)來配製一玻璃組分。可選擇性使用矽酸鉛類的第二相。亦可使用前述提及的氧化物(諸如 $\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ 及 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$)之其它反應產物。但是，上述的氧化物總量必需落在於本文別處所揭示的不同具體實施例之特定範圍內。

於此，本發明人已發現硼成分(如 B_2O_3)在接頭形成上具有影響性。高 B_2O_3 存在量(>10 莫耳%)會形成差的接頭，特別是具有高 R_s 的接頭。因此，在較佳的具體實施例中，該玻璃組分包含不高於約 3 莫耳%的 B_2O_3 ，以不高於約 1 莫耳%的 B_2O_3 較佳。該玻璃組分不含 B_2O_3 最佳。

於此，本發明人亦已發現某些包含氧化物(鈦(HfO_2)、銻(In_2O_3)及/或鎵(Ga_2O_3))的玻璃會增加導電 Ag/Si 島的尺寸及量二者。因此，在該玻璃組分中可包含最高 15 莫耳%的 HfO_2

及 / 或 In_2O_3 及 / 或 Ga_2O_3 。

鉬及鉬之氧化物可減低玻璃黏度及在焙燒期間的玻璃表面張力，以便藉由熔融玻璃來促進較好的晶圓潤溼。因此，在該玻璃組分中可包含最高約 10 莫耳 % 的 Ta_2O_5 及最高約 3 莫耳 % 的 MoO_3 。

銀溶解及從該玻璃組成物中析出的動力學會明顯因鹼金屬氧化物的存在而改變。在此考慮下，本發明之組成物可進一步包含鹼金屬之氧化物，例如 Na_2O 、 K_2O 及 Li_2O 及其組合。於本文中，某些具體實施例的玻璃組分特別可包含約 0.1 至約 15 莫耳 % 的 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O}$ ，或更佳約 0.1 至約 5 莫耳 % 的那些鹼金屬氧化物。

在正面接頭糊膏或油墨中的玻璃，於形成有效率的正面接頭銀矽界面中扮演許多關鍵角色。該正面接頭糊膏玻璃會腐蝕該抗反射塗層(典型由氮化矽(SiN_x)或二氧化鈦(TiO_2)製得)，以形成經焙燒且穿透接頭，而達到在下面的 Si。該玻璃亦會與 Si 發生自身限制交互作用，以將部分的 Si 氧化及溶解進入玻璃(如為 SiO_2)中。因為 SiO_2 的局部濃度會增加玻璃之黏度，此增加最終將限制 Si(如 SiO_2)的進一步溶解，而引起該玻璃與 Si 的自身限制交互作用，以保存該 PN 接面。該玻璃亦可將 Ag 金屬溶解至玻璃中、將 Ag 離子傳輸至矽界面且從玻璃中析出 Ag，以在界面處形成有益的 Ag/Si 島。最後，該玻璃可作用來提高該銀糊膏的緻密化，以減低本體銀的電阻率及提高在該矽晶圓與該經焙燒的(銀)糊膏間之黏合(黏附)。

有機賦形劑。大部分的導電組成物之賦形劑或載劑典型為一樹脂溶解在溶劑中之溶液，且該溶劑溶液時常包含樹脂及觸變劑二者。該溶劑的沸點通常約 130°C 至約 350°C。最常使用於此目的之樹脂為乙基纖維素。但是，亦可使用下列樹脂，諸如乙基羥基乙基纖維素、木松香、乙基纖維素與酚系樹脂之混合物、短鏈醇之聚甲基丙烯酸酯及乙二醇單醋酸酯之單丁基醚。最廣泛使用於厚膜應用的溶劑有萜烯類，諸如 α - 或 β -萜品醇；或較高沸點的醇類，諸如杜忘諾 (Dowanol)®(二乙二醇單乙基醚)，或其等與其它溶劑(諸如丁基卡必醇®(二乙二醇單丁基醚)、二丁基卡必醇®(二乙二醇二丁基醚)、丁基卡必醇®醋酸酯(二乙二醇單丁基醚醋酸酯)、己二醇、泰山醇 (Texanol)®(2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇單異丁酸酯))之混合物和其它醇酯類、煤油及酞酸二丁酯。該賦形劑可包括有機金屬化合物(例如以鎳、磷或銀為主的那些)，以改質該接頭。可配製這些及其它溶劑的不同組合，以獲得每種應用理想的黏度及所需的揮發性。其可包括通常使用在厚膜糊膏配方中之其它分散劑、表面活性劑及流變學改質劑。在有機載劑中之有用的產物可在下列任何商標下商業購得：泰山醇®(伊士特曼化學公司 (Eastman Chemical Company)，金絲波特 (Kingsport)，TN)；杜忘諾®及卡必醇®(道化學公司 (Dow Chemical Co.)，米德蘭 (Midland)，MI)；崔通 (Triton)®(道化學公司之聯盟碳化物部門，米德蘭，MI)，西克瑞戩 (Thixatrol)®(愛樂門帝斯公司 (Elementis Company)，亥次城 (Hightstown) NJ)及狄弗梭 (Diffusol)®(春

新公司 (Transene Co. Inc.)，丹弗斯 (Danvers)，MA)。N-狄弗梭® 為一種含 n 型擴散劑 (其擴散係數類似於元素磷) 的安定液體製劑。

在這些當中，通常使用之有機觸變劑為經氫化的蓖麻油及其衍生物。並非總是需要觸變膠，因為在任何懸浮液中伴隨著固有剪稀性之溶劑/樹脂的性質在這一個上適合單用。再者，可使用潤溼劑，諸如脂肪酸酯，例如，N-獸脂-1,3-二胺基丙烷二油酸酯；N-獸脂三亞甲基二胺二醋酸酯；N-椰子脂三亞甲基二胺、 β 二胺類；N-油基三亞甲基二胺；N-獸脂三亞甲基二胺；及 N-獸脂三亞甲基二胺二油酸酯；及其組合。

應該記住的是，前述的組成物範圍較佳且不意欲對這些範圍形成限制，其中熟習該項技藝者將了解這些範圍可依特定的應用、特定的組分及與形成最後產物之加工條件而變化。可方便地在三輥研磨機上製備根據本發明之糊膏。所使用的載劑之量及型式主要由最後理想配方之黏度、糊膏的研磨細度及想要的溼式印刷厚度來決定。在製備根據本發明之組成物中，該顆粒的無機固體與載劑混合且以合適的設備 (諸如三輥研磨機) 分散，以形成一懸浮液，而產生一具有下列性質之組成物：其黏度範圍約 100 至約 500 kcps (約 300 至約 400 kcps 較佳)、剪切速率為 9.6 秒^{-1} (如以布魯克菲爾德 (Brookfield) 回轉式黏度計 HBT 來測量，使用轉軸 14，在 25°C 下測量)。

糊膏之印刷及焙燒。前述提及的糊膏組成物可使用在製

程中，以製得太陽能電池接頭或其它太陽能電池構件。本發明之太陽能電池接頭的製法包括：(1)將一含銀的糊膏塗佈至該矽基材；(2)乾燥該糊膏；及(3)焙燒該糊膏，以燒結金屬及製得對矽的接頭。在合適的溫度(諸如約 650-950°C 的爐設定溫度，或約 550-850°C 的晶圓溫度)下焙燒該糊膏之印刷圖案。該爐的設定溫度約 750-930°C 較佳，且在空氣中焙燒該糊膏。在焙燒期間，咸信該抗反射 SiN_x 層經氧化且會由該玻璃腐蝕，及在與該 Si 基材(其已磊晶黏合至矽)之反應上形成 Ag/Si 島。選擇焙燒條件，以在矽晶圓上於矽/糊膏界面處產生足夠的 Ag/Si 島密度，此可產生具有低電阻率、高效率、高填充因數之正面接頭及太陽能電池。

典型的 ARC 由矽化合物製得，其矽化合物諸如氮化矽(通常為 SiN_x ，諸如 Si_3N_4)。此層係作用為絕緣器，其趨向於增加接頭電阻。因此，該玻璃組分對此 ARC 層所進行的腐蝕在正面接頭形成中為一需要的步驟。於本文中，本發明人已發現可藉由在界面處形成磊晶銀/矽導電島來減低在矽晶圓與糊膏間之電阻。亦即，假設在矽上的銀島與在矽基材上所發現之結晶結構相同。當不產生此一磊晶銀/矽界面時，在此界面處之電阻會變成令人無法接受地高。至今，獲得低電阻磊晶銀/矽界面的製程條件非常窄且難以達成。現在，於本文之糊膏及製程可在寬廣的製程條件下(低至約 650°C 的最低焙燒溫度，但是其可在最高約 850°C (晶圓溫度)下焙燒)產生導致接頭具有低電阻之磊晶銀/矽界面。於本文之糊膏可在空氣中焙燒。

在矽太陽能電池上形成低電阻正面接頭具有技術上的挑戰性。在糊膏組分(銀金屬、玻璃、添加劑、有機物)當中之交互作用與在糊膏構成及矽基材間之交互作用二者皆很複雜。但是，必需控制在糊膏組分與矽基材間之交互作用。快速爐製程可使得全部的反應高度依附於動力學。再者，必需在非常窄的矽範圍(<0.5 微米)內進行有興趣之反應，以保存 P-N 接面。

咸信於本文中所討論的性質與多種變數相依，其包括玻璃組成物、在糊膏中的玻璃量、銀的形態及焙燒條件。在該玻璃組分內的一些物理及化學現象必需發生，以便形成一具有低串聯電阻(R_s)的正面接頭。正面接頭性質的最佳化則需要細微地調整焙燒溫度及條件，因為小的溫度改變(在 PV 電池中、在電池間、爐對爐、電池批號對電池批號之溫度變化)對電池性能亦具有大的影響。咸信藉由增加在銀與矽(亦即，磊晶銀矽島)間之接頭的數目及品質，電阻會減少，而導電度會增加，其限制為層間玻璃的厚度減少。若在太低溫下焙燒該糊膏，因為銀及矽無法充分在 Ag/Si 界面處反應會產生高串聯電阻。相反地，若在太高溫下焙燒該糊膏時，則在矽晶圓中的 PN 接面會受到過多的銀擴散進入矽(及遠離界面)而影響，因此電池性能會因為 R_{sh} 減低而減少。好的電池性能需要高 R_{sh} 。

正面接頭的製造方法。可藉由將於本文所揭示的任何導電糊塗佈至基材(例如利用絹網印刷)、作成想要的溼潤厚度(例如，從約 40 至約 80 微米)來製造如本發明之太陽能電池

接頭。可使用一使用 200-325 的網篩之自動絹網印刷技術。然後，在焙燒前，於 200°C 或較低(約 120°C 較佳)下乾燥該印刷圖案約 5-15 分鐘。可在帶狀傳輸爐內於空氣中，在波峰溫度下焙燒該經乾燥的印刷圖案少至 1 秒到最高約 5 分鐘。在焙燒期間，熔融該玻璃及燒結該金屬。

若必要時，可使用氮(N₂)或另一種惰性環境。通常會根據溫度情形(在約 300°C 至約 550°C 下將會燒掉有機物質)，將波峰爐溫度設定在約 650°C 至約 1000°C，持續焙燒少至約 1 秒，然而當在較低溫下焙燒時會有較長的焙燒時間(高至 1、3 或 5 分鐘)。例如，可使用三區域焙燒情形，使用每分鐘約 1 至約 4 公尺(40-160 英吋)的傳送帶速度，較佳為 3 公尺/分鐘(約 120 英吋/分鐘)。在較佳的實例中，區域 1 為約 7 英吋(18 公分)長，區域 2 為約 16 英吋(40 公分)長及區域 3 為約 7 英吋(18 公分)長。每個相繼區域的溫度典型高於先前區域，例如，在區域 1 中為 700-790°C，在區域 2 中為 800-850°C 及在區域 3 中為 800-970°C。本發明自然設想到可安排多於 3 個區域的焙燒，其包括 4、5、6 或 7 個區域以上，每個區域的長度約 5 至約 20 英吋及焙燒溫度為 650 至 1000°C。

【實施方式】

實驗性實例：多晶矽晶圓，12.5 公分×12.5 公分，厚度 250-300 微米，塗佈有一氮化矽抗反射塗層。這些晶圓的薄板電阻率約 1 歐姆-公分。

該背面接頭可使用能商業購得的背表面場鋁糊膏(菲洛

CN53-038)及背銀糊膏(菲洛 CN33-451)。使用一具有 100 微米開口的指狀線且在線間約 2.8 毫米之間隔的 280 網篩來印刷該正面接頭圖案。在範例的糊膏製劑中所使用之玻璃組成物可利用熟知的玻璃製造技術來製備且顯現在表 4 中，那些玻璃組成物的性質則顯現在表 5 中，且該糊膏組成物顯現在表 6 中。在該印刷正面接頭後，於約 100 至約 150°C 下乾燥該樣品約 3 至約 15 分鐘。使用 3 區域紅外線(IR)傳送帶爐與每分鐘約 3 公尺(120")的傳送帶速度、且將三個區域之溫度設定為 780°C、810°C 及 930°C，以共焙燒該經印刷的晶圓。該些區域各別為 7"、16"及 7"長。大部分樣品之經焙燒的指寬為約 120 至約 170 微米及焙燒厚度約 10 至 15 微米。

使用太陽能測試機(其型號為 91193-1000，歐利爾裝置公司(Oriel Instrument Co.)，史特拉福(Stratford)，CT)，在 AM 1.5 太陽狀態下，根據 ASTM G-173-03 來測量太陽能電池的電性能。此電測試的結果顯現在表 7。

表 4：範例的玻璃組成物

玻璃→	A	B	C	D	E
莫耳%					
PbO	31.3	61.6	61.5	58.9	61.9
ZnO	30.0				
SiO ₂	29.8	30.3	27.2	28.7	30.1
Al ₂ O ₃	8.0	3.3	5.6	7.7	
B ₂ O ₃			2.4		
Ta ₂ O ₅	0.9				
ZrO ₂		1.6	2.0		
P ₂ O ₅		3.3			
Sb ₂ O ₅			1.4		
Ga ₂ O ₃					8.0
HfO ₂				4.8	

該玻璃組成物 A-E 的性質係提出在下列表 5 中。T_g 象徵代表玻璃轉移溫度；TCE 為在 25-300°C 之範圍內的熱膨脹係數。

表 5：玻璃性質

玻璃組成物	A	B	C	D	E
玻璃性質					
T _g , °C	498	404	390	---	404
TCE, (25-300°C)×10 ⁻⁷ /°C	68	105	98	105	97
密度, gm/cc	5.8	6.7	6.5	6.8	6.3

使用有機賦形劑 V131 及 V132(其可從俄亥俄州之克里夫蘭的菲洛股份(有限)公司商業購得)來製得在表 6 中的糊膏配方。在表 6 中的全部量為該糊膏(包括固體部分及有機物部分)之重量百分比。

表 6：糊膏配方

糊膏→	1	2	3	4	5	6
成分，重量%						
玻璃組分	A	B	C	D	E	B
在糊膏中的玻璃組分	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
銀片，SF-23						73.0
銀粉，Ag3000-1	68	68	68	68	68	
膠體銀，RDAGCOLB	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4	5.0
賦形劑 V131	0.6	6.5	0.6	0.6	0.6	17.5
賦形劑 V132	14.5	8.6	14.5	14.5	14.5	

根據揭示於本文的焙燒情形來焙燒在表 6 中之正面接頭糊膏。在表 7 中提出了所產生的太陽能電池之電性質。

表 7：由表 6 之正面接頭糊膏所製得的太陽能電池之性質。

糊膏→	1	2	3	4	5	6
玻璃→	A	B	C	D	E	B
Isc, A	4.73	4.93	4.73	4.83	4.72	4.89
Voc, mV	597	605	601	602	598	600
效率, %	13.9	14.7	14.1	14.3	11.0	14.1
填充因數, %	76.5	77.2	76.1	76.6	61.1	75.2
R _s , mΩ	8.5	8.1	8.8	8.8	21.7	8.8
R _{sh} , Ω	31.7	29	20	38	22.3	8.0

I_{sc} 意謂著在零輸出電壓時所測量的短路電流； V_{oc} 意謂著在零輸出電流時所測量的開路電壓； R_s 及 R_{sh} 如先前所定義。

對熟習該項技藝者來說，其它優點及修改將是容易思及的。因此，本發明較寬廣的觀點不限於顯示及描述在本文中之特定細節及闡明實例。因此，可作出不同修改而沒有離開如由所附加的申請專利範圍及其同等物所定義之一般發明概念的精神或範圍。

五、中文發明摘要：

本發明揭示一種太陽能電池的配方及製造方法。通常來說，本發明顯示出一種從一混合物所製得之太陽能電池接頭，其中該混合物包含一固體部分及一有機物部分，其中該固體部分包含從約 85 至約 99 重量%的銀，及約 1 至約 15 重量%的玻璃組分，其中該玻璃組分包含約 15 至約 75 莫耳%的 PbO 及約 5 至約 50 莫耳%的 SiO₂，且較佳不含 B₂O₃。

六、英文發明摘要：

Formulations and methods of making solar cells are disclosed. In general, the invention presents a solar cell contact made from a mixture wherein the mixture comprises a solids portion and an organics portion, wherein the solids portion comprises from about 85 to about 99 wt% of silver, and from about 1 to about 15 wt% of a glass component wherein the glass component comprises from about 15 to about 75 mol% PbO, and from about 5 to about 50 mol% SiO₂, and preferably with no B₂O₃.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

第 094139362 號「太陽能電池接頭之製法」專利案

(2012 年 5 月 22 日修正)

十、申請專利範圍：

1. 一種從一混合物製得的太陽能電池接頭，其中該混合物包含：
 - a. 一固體部分；及
 - b. 一有機物部分；
 - c. 其中該固體部分包含：
 - i. 從約 85 至約 99 重量%的銀組分；及
 - ii. 從約 1 至約 15 重量%的玻璃組分；
 - iii. 其中該玻璃組分包含：
 - a. 從約 15 至約 75 莫耳%的 PbO ；
 - b. 從約 5 至約 50 莫耳%的 SiO_2 ；
 - c. 約 0.1 至 10 莫耳%的 ZrO_2 ；及
 - d. 無 B_2O_3 。
2. 如申請專利範圍第 1 項之太陽能電池接頭，其中該固體部分對有機物部分之重量比率係從約 20 : 1 至約 1 : 20。
3. 如申請專利範圍第 1 項之太陽能電池接頭，其中該玻璃組分進一步包含約 1 至約 30 莫耳%的 Bi_2O_3 。
4. 如申請專利範圍第 1 項之太陽能電池接頭，其中該玻璃組分進一步包含約 0.1 至約 15 莫耳%的 Al_2O_3 。
5. 如申請專利範圍第 1 項之太陽能電池接頭，其中該玻璃組分進一步包含約 0.1 至約 10 莫耳%的 Ta_2O_5 。
6. 如申請專利範圍第 1 項之太陽能電池接頭，其中該玻璃組

- 分進一步包含約 0.1 至約 8 莫耳 % 的 P_2O_5 。
7. 如申請專利範圍第 1 項之太陽能電池接頭，其中該玻璃組分進一步包含約 0.1 至約 15 莫耳 % 的 $HfO_2+In_2O_3+Ga_2O_3$ 。
 8. 如申請專利範圍第 1 項之太陽能電池接頭，其中該玻璃組分進一步包含約 0.1 至約 10 莫耳 % 的 $Y_2O_3+Yb_2O_3$ 。
 9. 如申請專利範圍第 1 項之太陽能電池接頭，其中該玻璃組分進一步包含約 0.1 至約 15 莫耳 % 的 HfO_2 。
 10. 如申請專利範圍第 1 項之太陽能電池接頭，其中該玻璃組分進一步包含約 0.1 至約 3 莫耳 % 的 MoO_3 。
 11. 如申請專利範圍第 1 項之太陽能電池接頭，其中該固體部分進一步包含一選自於由下列各項所組成之組群的結晶添加劑： Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 、 In_2O_3 、 Ga_2O_3 、 SnO 、 ZnO 、 Pb_3O_4 、 PbO 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 、 $4PbO \cdot SiO_2$ 、 $3PbO \cdot SiO_2$ 、 $2PbO \cdot SiO_2$ 、 $3PbO \cdot 2SiO_2$ 、 $PbO \cdot SiO_2$ 、 $ZnO \cdot SiO_2$ 及 $ZrO_2 \cdot SiO_2$ ，及其反應產物及其組合。
 12. 如申請專利範圍第 1 項之太陽能電池接頭，其中該固體部分包含約 60 至約 95 重量 % 的銀片或銀粉，及約 0.1 至約 20 重量 % 的膠體銀。
 13. 如申請專利範圍第 1 項之太陽能電池接頭，其中該銀組分包含一選自於由下列各項所組成之組群的銀：其可存在為銀片、銀粉或銀之膠體顆粒，其中該固體部分進一步包含磷，其至少一部分以塗層存在於該銀片、銀粉或銀之膠體顆粒的至少一部分上。
 14. 如申請專利範圍第 1 項之太陽能電池接頭，其中該銀組分

包含一選自於由下列各項所組成之組群的化合物：銀的氧化物或銀鹽或其組合。

15. 如申請專利範圍第 1 項之太陽能電池接頭，其中該固體部分進一步包含約 0.5 至約 25 重量%之除了銀之外的第二金屬，該第二金屬係選自於由下列各項所組成之組群：Pb、Bi、Zn、In、Ga 及 Sb 及至少一種第二金屬與至少一種其他金屬之合金。

16. 如申請專利範圍第 15 項之太陽能電池接頭，其中該至少一種其他金屬為鋅。

17. 一種太陽能電池接頭之製造方法，其包括：

a. 將一含銀的糊膏塗佈在一抗反射矽晶圓上；及

b. 焙燒該糊膏以形成一塗層；

c. 其中該糊膏包含一固體部分及一有機物部分，該固體部分包含：

i. 約 85 至約 99 重量%的銀，及

ii. 約 1 至約 15 重量%的玻璃組分；

d. 其中該玻璃組分包含：

i. 約 15%至 75 莫耳%的 PbO，

ii. 約 5%至約 50 莫耳%的 SiO₂，

iii. 約 0.1 至約 10 莫耳%的 ZrO₂，及

iv. 無 B₂O₃。

18. 如申請專利範圍第 17 項之方法，其中該糊膏在爐設定溫度約 650°C 至約 1000°C 下焙燒約 1 秒至約 5 分鐘。