



(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 202437277 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：112141832

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 10 月 31 日

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

(30)優先權：2022/11/07 日本 2022-178203

(71)申請人：日商納美仕有限公司 (日本) NAMICS CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：今野聖也 KONNO, SEIYA (JP)；齋藤元希 SAITO, GENKI (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：12 共 71 頁

(54)名稱

導電性膏、太陽能電池及太陽能電池的製造方法

(57)摘要

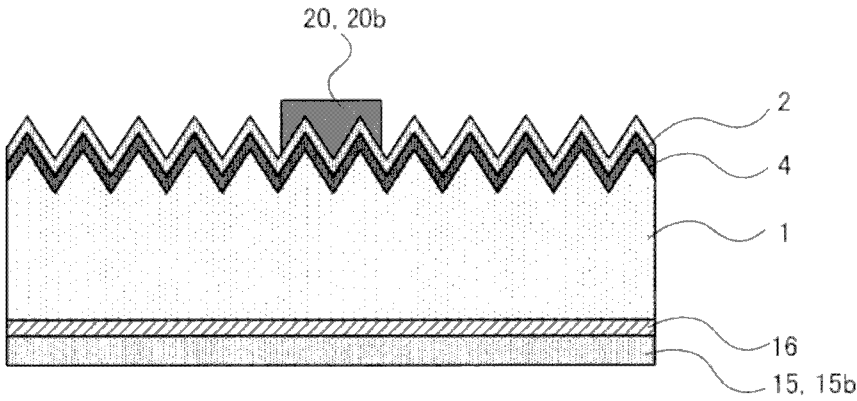
本發明係提供一種導電性膏，其係用以製造結晶系矽太陽能電池，適用於以雷射處理製程所形成的電極之導電性膏。

本發明之導電性膏係用以形成電極，而該電極係形成在被配置於 p 型半導體層之表面的鈍化膜上，且該 p 型半導體層係被配置於 n 型半導體基板之表面；又，前述導電性膏係包含：(A)銀粒子、(B)有機媒液、及(C)玻璃粉，且相對於前述(A)銀粒子 100 重量份，前述導電性膏更包含 0.5 重量份以下之(D)鋁粒子、或者不包含前述(D)鋁粒子。

Provided is a conductive paste suitable for forming electrodes by laser treatment process for the production of crystalline silicon solar cells.

A conductive paste according to the present invention is a conductive paste for forming an electrode formed on a passivation film disposed on a surface of a p-type semiconductor layer disposed on a surface of an n-type semiconductor substrate; the conductive paste comprises: (A) silver particles, (B) an organic vehicle, and (C) a glass frit, and the conductive paste further contains 0.5 parts by weight or less of (D) aluminum particles based on 100 parts by weight of the (A) silver particles, or does not contain the (D) aluminum particles.

指定代表圖：



- 符號簡單說明：
- 1:結晶系矽基板
 - 2:抗反射膜(鈍化膜)
 - 4:雜質擴散層
 - 15:背面電極
 - 15b:背面整面電極
 - 16:第2雜質擴散層
 - 20:光入射側表面電極(表面電極)
 - 20b:光入射側指狀電極

【圖 1】

【發明摘要】

【中文發明名稱】 導電性膏、太陽能電池及太陽能電池的製造方法

【英文發明名稱】 CONDUCTIVE PASTE, SOLAR CELL AND
MANUFACTURING METHOD OF SOLAR CELL

【中文】

本發明係提供一種導電性膏，其係用以製造結晶系矽太陽能電池，適用於以雷射處理製程所形成的電極之導電性膏。

本發明之導電性膏係用以形成電極，而該電極係形成在被配置於 p 型半導體層之表面的鈍化膜上，且該 p 型半導體層係被配置於 n 型半導體基板之表面；又，前述導電性膏係包含：(A)銀粒子、(B)有機媒液、及(C)玻璃粉，且相對於前述(A)銀粒子 100 重量份，前述導電性膏更包含 0.5 重量份以下之(D)鋁粒子、或者不包含前述(D)鋁粒子。

【英文】

Provided is a conductive paste suitable for forming electrodes by laser treatment process for the production of crystalline silicon solar cells.

A conductive paste according to the present invention is a conductive paste for forming an electrode formed on a passivation film disposed on a surface of a p-type semiconductor layer disposed on a surface of an n-type semiconductor substrate; the conductive paste comprises: (A) silver particles, (B) an organic vehicle, and (C) a glass frit, and the conductive

paste further contains 0.5 parts by weight or less of (D) aluminum particles based on 100 parts by weight of the (A) silver particles, or does not contain the (D) aluminum particles.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

1:結晶系矽基板

2:抗反射膜(鈍化膜)

4:雜質擴散層

15:背面電極

15b:背面整面電極

16:第 2 雜質擴散層

20:光入射側表面電極(表面電極)

20b:光入射側指狀電極

【特徵化學式】 無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 導電性膏、太陽能電池及太陽能電池的製造方法

【英文發明名稱】 CONDUCTIVE PASTE, SOLAR CELL AND
MANUFACTURING METHOD OF SOLAR CELL

【技術領域】

【0001】 本發明係有關一種使用於半導體裝置等之電極形成的導電性膏。尤其，本發明係有關一種太陽能電池之電極形成用的導電性膏。又，本發明係有關一種使用該電極形成用之導電性膏所製造的太陽能電池、及太陽能電池之製造方法。

【先前技術】

【0002】 在基板上使用一種將單結晶矽或者多結晶矽加工成平板狀而得之結晶系矽的結晶系矽太陽能電池等半導體裝置中，一般而言，為了使該裝置與裝置之外部電性接觸，會在矽基板表面使用電極形成用之導電性膏而形成電極。在如此方式所形成的電極之半導體裝置之中，結晶系矽太陽能電池近年來的生產量係大幅度地增加。此等太陽能電池係在結晶系矽基板之一表面具有雜質擴散層、抗反射膜及光入射側表面電極，並在另一表面具有背面電極。藉由光入射側表面電極及背面電極，可將藉由結晶系矽太陽能電池發電之電力取出至外部。

【0003】在習知之結晶系矽太陽能電池的電極形成係可使用導電性膏，而該導電性膏係包含導電性粒子、玻璃粉(glass frit)、有機黏結劑、溶劑及其他添加物。就導電性粒子而言，主要係使用銀粒子。

【0004】在專利文獻 1 中，已記載一種導電性膏，其係包含：(i)包含選自由銀、鎳、銅及其等混合物所組成的群組中之金屬的導電性粉末 100 重量份、(ii)具有 3 至 11 μm 之粒徑的鋁粉末 0.3 至 8 重量份、(iii)玻璃粉 3 至 22 重量份、及(iv)有機介質。又，在專利文獻 1 係已記載一種方法，其係製造 N 型基底太陽能電池之 p 型電極，並包含下列步驟：製作 N 型基底半導體基板之步驟，該 N 型基底半導體基板包含 n 基底層、前述 n 基底層上之 p 型發射極、前述 p 型發射極上之第一鈍化層、及前述 n 基底層上之第二鈍化層；將上述之導電性膏塗佈於前述第一鈍化層上之步驟；及燒製前述導電性膏之步驟。

【0005】在專利文獻 2 係已記載一種用以改善矽太陽能電池之接觸柵極與發射極層之間的歐姆接觸行為之方法。具體而言，在專利文獻 2 中已記載如下。亦即，最初在矽太陽能電池(1)設有前述發射極層、前述接觸柵極(5)及背面接觸點(3)。前述接觸柵極(5)係電性連接於電壓源之一極。電性連接於前述電壓源之另一極的接觸裝置係連接於前述背面接觸點(3)。藉由前述電壓源，施加低於降伏電壓的與前述矽太陽能電池(1)之順方向為相反方向的電壓。在施加有該電壓之期間，以涵蓋前述矽太陽能電池(1)之面向太陽之側的方式導引點光源(13)。面向太陽之側的小區部分被點照射，誘發在部分的區域流動之電流。該電流在前述小區部分作用 1m 秒至 100m 秒鐘。前述電流的大小係相當於以前述小區部分之面積對前述矽太陽能電

池(1)之面積的比刪減了在標準試驗條件下所測定的前述矽太陽能電池(1)之短路電流的大小之 10 至 30 倍所得者。

【0006】在專利文獻 3 係已記載一種改善在矽太陽能電池中之接觸柵極、與發射極層之間的歐姆接觸行為之製程。具體而言，就專利文獻 3 之製程而言，已記載：朝向與矽太陽能電池之順方向為相反方向施加預定之電壓，並將點光源導引至矽太陽能電池之太陽面側，藉此，照射於前述太陽面側之次段域的截面。

【0007】在專利文獻 4 係已記載一種使用包含無機材料之結晶系矽太陽能電池的電極形成用導電性膏之結晶系矽太陽能電池的製造方法。在專利文獻 4 係已記載一種包含導電性粒子與玻璃粉之導電性膏作為無機材料。在專利文獻 4 之導電性膏所含有的玻璃粉係在玻璃粉 100 重量%中包含 70 至 90 重量%之 PbO ，且不包含 Al_2O_3 。

【0008】在專利文獻 5 係已記載一種導電性組成物，其係包含銀粉末、含有 PbO 之玻璃粉末、及由有機物所構成的媒液(vehicle)。在專利文獻 5 係已記載一種導電性組成物，而該導電性組成物係用以形成貫通氮化矽層而與在前述氮化矽層之下所形成的 n 型半導體層進行導通之電極。又，在專利文獻 5 係已記載一種在導電性組成物所含有的玻璃粉末之鹼度為 0.6 以上 0.8 以下，且玻璃之轉移點為 300°C 至 450°C 。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0009】

[專利文獻 1] 日本特表 2014-515161 號公報

[專利文獻 2] 日本特表 2019-525471 號公報

[專利文獻 3] 日本特表 2021-513218 號公報

[專利文獻 4] 日本特開 2011-86754 號公報

[專利文獻 5] 日本特開 2009-231826 號公報

【發明內容】

【0010】在圖 5 中顯示一般的結晶系矽太陽能電池之截面示意圖的一例。如圖 5 所示，在結晶系矽太陽能電池一般係在結晶系矽基板 1(例如，n 型結晶系矽基板 1)之屬於光入射側的表面(光入射側表面)，形成雜質擴散層 4(例如，使 p 型雜質擴散過之 p 型雜質擴散層 4)。在雜質擴散層 4 之上係形成抗反射膜 2。抗反射膜 2 因亦具有作為鈍化膜之功能，故抗反射膜 2 有時稱為鈍化膜。再者，藉由網版印刷法等而使用導電性膏將光入射側表面電極 20(表面電極)之電極圖型印刷於抗反射膜 2 上，並使導電性膏乾燥，在預定之溫度進行燒製，藉此，形成光入射側表面電極 20。一般的結晶系矽太陽能電池係在該預定之溫度的燒製時，導電性膏會燒穿(fire through) 抗反射膜 2。藉由該燒穿，可以接觸於雜質擴散層 4 之方式形成光入射側表面電極 20。又，所謂燒穿係將屬於絕緣膜之抗反射膜 2 以導電性膏所含有的玻璃粉等進行蝕刻，並使光入射側表面電極 20 與雜質擴散層 4 導通。在圖 5 所示的例中，在燒製電極圖型之際，藉由電極圖型經燒穿抗反射膜 2，抗反射膜 2 會消失。因此，光入射側表面電極 20 與雜質擴散層 4 會相接。在 n 型結晶系矽基板 1 與雜質擴散層 4 之界面係形成 pn 接合。入射於結晶系矽太陽能電池之入射光的大部分係穿透抗反射膜 2 及雜

質擴散層 4。經穿透之入射光係入射於 n 型結晶系矽基板 1，在此處光被吸收，並產生電子-電洞對。電子-電洞對係藉由 pn 接合所產生的電場而被分離。具體而言，電子係從 n 型結晶系矽基板 1 朝向背面電極 15，電洞係從 p 型雜質擴散層 4 朝向光入射側表面電極 20。電子及電洞(載體)係隔著此等之電極，形成電流而被取出至外部。

【0011】在圖 2 中顯示結晶系矽太陽能電池之光入射側表面的示意圖之一例。如圖 2 所示，在結晶系矽太陽能電池之光入射側表面係配置匯流排電極(光入射側匯流排電極 20a)及光入射側指狀電極 20b(有時僅稱為「指狀電極 20b」。)作為光入射側表面電極 20。在圖 5 及圖 2 所示之例，係藉由入射於結晶系矽太陽能電池之入射光所產生的電子-電洞對之中，電子係被聚集於指狀電極 20b，再被聚集於光入射側匯流排電極 20a。在光入射側匯流排電極 20a 係藉由焊料而焊接被覆周圍之互連用的金屬條帶(ribbon)。電流藉由該金屬條帶被取出至外部。

【0012】為了獲得高的轉換效率之結晶系太陽能電池，被要求光入射側表面電極 20 與雜質擴散層 4 之間的接觸電阻要低。

【0013】為了獲得低的光入射側表面電極 20 與雜質擴散層 4 之間的接觸電阻，已提出一種使用雷射處理製程之太陽能電池的製造方法。在專利文獻 2 及 3 係記載一種雷射處理製程之具體例。在本說明書中，所謂雷射處理製程係意指形成光入射側表面電極 20 之後，電流以與結晶系矽太陽能電池之順方向為相反方向流動之方式施加預定的電壓，藉由使來自點光源之光照射於太陽能電池之光入射側表面，獲得低的接觸電阻之技術。一般而言，藉由進行雷射處理製程，可不降低屬於太陽能電池特性之一的開

放電壓(Open Circuit Voltage : Voc)，提升曲線因子(Fill Factor : FF)。又，在進行雷射處理製程之前的光入射側表面電極 20 之形成，較佳係以預定之溫度燒製導電性膏之電極圖型時，在與電極圖型相接的抗反射膜 2，導電性膏不燒穿抗反射膜 2。在圖 1 中，顯示在結晶系矽太陽能電池之光入射側表面，使用雷射處理製程形成光入射側表面電極 20 的結構之截面示意圖的一例。如圖 1 所示，使用雷射處理製程時，在光入射側表面電極 20 與雜質擴散層 4 之間的大部分，存在抗反射膜 2。在雷射處理製程中，係以與 pn 接合中順方向為相反方向之電流流動的方式施加電壓，而照射來自點光源之光並產生載體(電子及電洞)，藉此，電流在光入射側表面電極 20 與雜質擴散層 4 之間的微小區域流動，並被局部地加熱。藉由局部的加熱，在光入射側表面電極 20 與雜質擴散層 4 之間係形成雜質擴散層 4 不局部存在之微小部分。此結果，咸認為如圖 12 所示，在光入射側表面電極 20 與雜質擴散層 4 之間，局部地形成屬於微小電性的導通部分之 AgSi 合金 30。又，因 AgSi 合金 30 係被局部地形成於有限的部分，故在圖 1 中係省略圖示。咸認為藉由該局部所形成之微小的電性導通部分，可為光入射側表面電極 20 與雜質擴散層 4 之間的良好電性導通。因此，咸認為 AgSi 合金 30 係可形成於光入射側表面電極 20 與雜質擴散層 4 接觸之區域的面積之中，例如，1%以下(較佳係 0.1%以下)之面積。該結果，可不降低太陽能電池之開放電壓(Voc)，而提升曲線因子(FF)。因此，使用於以雷射處理製程所產生的光入射側表面電極 20 之形成的導電性膏必須係具有與習知之導電性膏(可燒穿抗反射膜 2 之導電性膏)為不同的性質。又，AgSi 合金 30 之大

小係 200 至 1800nm 以下之微小的電性導通部分，AgSi 合金 30 係可以 SEM 觀察如在圖 12 所示之 AgSi 區域 30 的截面之 SEM 照片進行確認。

【0014】又，習知之結晶系矽太陽能電池之情形，形成光入射側表面電極 20 時，藉由燒製導電性膏之電極圖型，使導電性膏燒穿抗反射膜 2，而使電極圖型接觸於雜質擴散層 4。該燒穿之際，會有在雜質擴散層 4 產生損傷，使結晶系矽太陽能電池的性能降低之問題。相對於此，在雷射處理製程中，在形成光入射側表面電極 20 之際，基本上不會燒穿抗反射膜 2。因此，藉由使用雷射處理製程，可抑制在雜質擴散層 4 產生損傷。又，光入射側表面電極 20 與雜質擴散層 4 之間的電性導通因係藉由微小的區域來進行，故在光入射側表面電極 20 與雜質擴散層 4 之間的大部分係存在具有作為鈍化膜之功能的抗反射膜 2。因此，可抑制在光入射側表面電極 20 存在之部分的雜質擴散層 4 之表面的載體之再結合。

【0015】一般而言，使用包含鋁粒子之導電性膏而在包含硼(B)作為 p 型雜質之雜質擴散層(p 型雜質擴散層)形成電極時，可降低電極與雜質擴散層之間的接觸電阻。因此，用以在 p 型雜質擴散層形成電極之導電性膏通常係相對於銀粒子等之導電性粒子 100 重量份，包含鋁粒子 1 重量份以上。另一方面，本發明人等發現藉由導電性膏包含鋁粒子，產生如對於 p 型雜質擴散層之電極的接著性會降低，且電極容易從太陽能電池之 p 型雜質擴散層剝離之問題。又，在本說明書中，有該電極之問題稱為「電極之可靠性」的問題之情形。亦即，由於導電性膏包含鋁粒子，會大幅度地損及電極對 p 型雜質擴散層的可靠性。

【0016】又，為了使複數之太陽能電池電性連接，在太陽能電池之電極係焊接互連用之金屬條帶。電極形成用之導電性膏包含鋁粒子時，有如對於金屬條帶之電極的焊接強度降低之問題。

【0017】本發明之目的在於提供一種用以解決上述之問題的導電性膏。亦即，為了製造結晶系矽太陽能電池，本發明之目的在於提供一種適用於以雷射處理製程所形成的電極之導電性膏。又，本發明之目的在於提供一種太陽能電池之電極形成用之導電性膏，其係可抑制如電極容易從太陽能電池之 p 型雜質擴散層剝離的電極之可靠性問題的產生。

【0018】又，本發明之目的在於提供一種高性能之結晶系矽太陽能電池之製造方法，其係可抑制電極之可靠性問題的產生，並使用適用於以雷射處理製程所形成的電極之導電性膏。又，本發明之目的在於提供一種高性能之結晶系矽太陽能電池，其係可抑制電極之可靠性問題的產生，並以包含藉由雷射處理製程形成電極之製造方法來製造者。

【0019】為了解決上述課題，本發明係具有下列之構成。

【0020】(構成 1)

一種導電性膏，係用以形成電極，而該電極係形成在被配置於 p 型半導體層之表面的鈍化膜上，而該 p 型半導體層係配置於 n 型半導體基板之表面；並包含：

(A)銀粒子、

(B)有機媒液、及

(C)玻璃粉，

相對於前述(A)銀粒子 100 重量份，前述導電性膏更包含 0.5 重量份以下之(D)鋁粒子、或者不包含前述(D)鋁粒子。

【0021】(構成 2)

構成 2 係如構成 1 所述之導電性膏，其中，前述(C)玻璃粉包含選自 ZnO 、 V_2O_5 、 WO_3 及 Nb_2O_3 中之至少一種。

【0022】(構成 3)

構成 3 係如構成 1 或 2 所述之導電性膏，其中，相對於前述(A)銀粒子 100 重量份，前述導電性膏包含 0.3 重量份以下之前述(D)鋁粒子、或者不包含前述(D)鋁粒子。

【0023】(構成 4)

構成 4 係如構成 1 至 3 中任一項所述之導電性膏，其中，相對於前述(A)銀粒子 100 重量份，前述導電性膏包含 0.5 至 3.0 重量份之前述(C)玻璃粉。

【0024】(構成 5)

構成 5 係如構成 1 至 4 中任一項所述之導電性膏，其中，(C)玻璃粉之玻璃轉移點為 350 至 450°C。

【0025】(構成 6)

構成 6 係如構成 1 至 5 中任一項所述之導電性膏，其中，前述(C)玻璃粉之鹼度 B_{GF} 、與以前述導電性膏之前述(A)銀粒子的含量作為 100 重量份時之前述導電性膏中的以重量份為單位之前述(C)玻璃粉的含量 G 之積 $B_{GF} \cdot G$ 為 0.3 至 2 之範圍。

【0026】(構成 7)

構成 7 係如構成 1 至 6 中任一項所述之導電性膏，其中，前述(C)玻璃粉中之以 mol% 為單位之 PbO 的含量 C_{PbO} 、與前述(C)玻璃粉之含量 G 的積 $C_{PbO} \cdot G$ 為 26 至 105 之範圍。

【0027】(構成 8)

構成 8 係如構成 1 至 7 中任一項所述之導電性膏，其中，以前述導電性膏中之前述(A)銀粒子的含量作為 100 重量份時，前述導電性膏中之以重量份為單位的前述(C)玻璃粉之含量 G、與前述導電性膏中之以重量份為單位的前述(D)鋁粒子之含量 D 之比之 D/G 為 0.4 以下。

【0028】(構成 9)

構成 9 係如構成 1 至 8 中任一項所述之導電性膏，其中，太陽能電池係包含：

前述 n 型半導體基板；

前述 p 型半導體層，其係被配置於前述 n 型半導體基板之一表面；

第二電極，其係配置成電性連接於前述 n 型半導體基板之另一表面；

鈍化膜，其係配置成相接於前述 p 型半導體層之表面；及

第一電極，其為配置於前述鈍化膜之表面的至少一部分之上的前述電極；

前述第一電極係進行過下述處理者：以在前述 p 型半導體層與前述 n 型半導體基板之間使電流以朝向與順方向為相反方向流動之方式，一邊在前述第二電極與前述第一電極之間施加電壓，一邊使來自點光源之光照射於前述太陽能電池之形成有前述第一電極之側的表面之處理；

前述導電性膏為用以形成前述太陽能電池之前述第一電極的導電性膏。

【0029】(構成 10)

構成 10 係一種太陽能電池，係包含：

n 型半導體基板；

p 型半導體層，其係被配置於前述 n 型半導體基板之另一表面；

第二電極，其係配置成電性連接於前述 n 型半導體基板之另一表面；

鈍化膜，其係配置成相接於前述 p 型半導體層之表面；及

第一電極，其為配置於前述鈍化膜之表面的至少一部分之上的前述電極；

前述第一電極係進行過下述處理者：以在前述 p 型半導體層與前述 n 型半導體基板之間使電流朝向與順方向為相反方向流動之方式，一邊在前述第二電極與前述第一電極之間施加電壓，一邊使來自點光源之光照射於前述太陽能電池之形成有前述第一電極之側的表面之處理；

前述第一電極為前述太陽能電池之構成 1 至 9 中任一項所述之導電性膏的燒製體。

【0030】(構成 11)

構成 11 係如構成 10 所述之太陽能電池，其係更包含：在前述第一電極與前述 p 型半導體層之間的至少一部分，配置成相接於前述第一電極及前述 p 型半導體層之 AgSi 合金。

【0031】(構成 12)

構成 12 係一種太陽能電池之製造方法，其係包含：

準備 n 型半導體基板；

在前述 n 型半導體基板之一表面形成 p 型半導體層；

以電性連接於前述 n 型半導體基板之另一表面之方式形成第二電極；

以相接於前述 p 型半導體層之表面的方式形成鈍化膜；

在前述鈍化膜之表面的至少一部分形成第一電極；

以前述 p 型半導體層與前述 n 型半導體基板之間使電流朝向與順方向為相反方向流動之方式，一邊在前述第二電極與前述第一電極之間施加電壓，一邊使來自點光源之光照射於前述太陽能電池之形成有前述第一電極之側的表面；

前述第一電極為構成 1 至 9 中任一項所述之導電性膏的燒製體。

【0032】(構成 13)

構成 13 係如構成 12 所述之太陽能電池之製造方法，其係更包含：一邊在前述第二電極與前述第一電極之間施加前述電壓，一邊使來自前述點光源之前述光照射於前述太陽能電池之形成有前述第一電極之側的前述表面，藉此，在前述第一電極與前述 p 型半導體層之間的至少一部分，以相接於前述第一電極及前述 p 型半導體層之方式，形成 AgSi 合金。

【0033】依據本發明，為了製造結晶系矽太陽能電池，可提供一種適用於以雷射處理製程所形成的電極之導電性膏。又，依據本發明，可提供一種太陽能電池之電極形成用之導電性膏，其係可抑制如電極容易從太陽能電池之 p 型雜質擴散層剝離的電極之可靠性問題之產生。

【0034】又，依據本發明，可提供一種高性能之結晶系矽太陽能電池之製造方法，其係可抑制電極之可靠性問題的產生，並使用適用於以雷射

處理製程所形成的電極之導電性膏。又，依據本發明，可提供一種高性能之結晶系矽太陽能電池，其係可抑制電極之可靠性問題的產生，並以包含藉由雷射處理製程所形成的電極之製造方法來製造者。

【圖式簡單說明】

【0035】

圖 1 係顯示使用本實施型態之導電性膏，而藉由雷射處理製程，在結晶系矽太陽能電池之光入射側表面，形成光入射側表面電極之結構的截面示意圖之一例。

圖 2 係結晶系矽太陽能電池之光入射側表面的示意圖之一例。

圖 3 係結晶系矽太陽能電池之背面的示意圖之一例。

圖 4 係使用本實施型態之導電性膏，兩面受光型之結晶系矽太陽能電池之截面示意圖之一例。

圖 5 係顯示一般的結晶系矽太陽能電池之存在光入射側表面電極(指狀電極)之附近的截面示意圖之一例，電極與雜質擴散層之間的抗反射膜(鈍化膜)藉由燒穿，而消失之狀態的截面示意圖。

圖 6 係顯示使用導電性膏所形成的電極用之比電阻測定用圖型之平面示意圖。

圖 7 係顯示使用導電性膏所形成的電極用之接觸電阻測定用圖型及膠帶剝離試驗用圖型之平面示意圖。

圖 8 係顯示使用導電性膏所形成的電極用之光致發光影像化法(PL 法)之測定用的圖型之平面示意圖。

圖 9 係實施例 1 的試料之以光致發光影像化法(PL 法)所測定出的光致發光之發光強度的影像。

圖 10 係比較例 2 的試料之以光致發光影像化法(PL 法)所測定出的光致發光之發光強度的影像。

圖 11 係使用與圖 9 所示之試料相同的導電性膏而形成光入射側表面電極的試料之在光入射側表面的鈍化膜附近之截面 SEM 照片(倍率：2 萬倍)。

圖 12 係顯示在以與實施例 1 為相同的條件所製作出的試料之光入射側表面電極與雜質擴散層之間，局部形成屬於微小的電性導通部分之 AgSi 合金的截面 SEM 照片(倍率 2 倍)。

【實施方式】

【0036】 以下，具體地說明有關本發明之實施型態。又，下列之實施型態係使本發明具體化時之型態，且並非使本發明限定於該範圍內者。

【0037】 在本說明書中，「結晶系矽」係包含單結晶及多結晶矽。又，「結晶系矽基板」係指為了形成電性元件或者電子元件等之半導體裝置，使結晶系矽成形為平板狀等適合於元件形成之形狀的材料。結晶系矽之製造方法係可使用任何一種方法。例如，當單結晶矽時，係可使用柴可斯基(Czochralski)法，當多結晶矽時，係可使用鑄造(casting)法。又，其他製造方法，例如藉由條帶拉引法所製作出的多結晶矽條帶、在玻璃等異種基板上所形成的多結晶矽等亦可使用來作為結晶系矽基板。又，所謂「結晶系矽太陽能電池」係指使用結晶系矽基板所製作出的太陽能電池。

【0038】 在本說明書中，所謂玻璃粉係以複數種類之氧化物，例如金屬氧化物作為主材料者，一般係以玻璃狀之粒子型態使用者。

【0039】 本實施型態係太陽能電池之電極形成用的導電性膏。本實施型態之導電性膏係包含(A)銀粒子、(B)有機媒液、及(C)玻璃粉。本實施型態之導電性膏係相對於(A)銀粒子 100 重量份，更包含 0.5 重量份以下之(D)鋁粒子，或者不包含(D)鋁粒子。

【0040】 太陽能電池之光-電性轉換效率(有時僅稱為「轉換效率」。)係以曲線因子(Fill Factor : FF)、開放電壓(Open Circuit Voltage : Voc)、及短路電流(Short Circuit Current : Jsc)之積來表示。基本上 FF 與 Voc 係成為互補之關係，難以同時提高 FF 與 Voc 之兩者。例如，在專利文獻 2 及 3 係已記載一種當製造結晶系矽太陽能電池時，採用雷射處理製程，改善屬於光入射側表面電極之柵極形狀的電極、與雜質擴散層(發射極層)之間的歐姆接觸行為，並可大幅度地降低光入射側表面電極與雜質擴散層之間的接觸電阻。因此，藉由進行雷射處理製程，可不降低 Voc，而提高 FF。

【0041】 本發明人等發現藉由導電性膏包含鋁粒子，產生如電極對 p 型半導體層(p 型雜質擴散層 4)之接著性降低，電極容易從太陽能電池之 p 型半導體層(p 型雜質擴散層 4)剝離之問題(「電極之可靠性」之問題)。亦即，藉由導電性膏包含鋁粒子，大幅度地損及電極對 p 型半導體層(p 型雜質擴散層 4)之可靠性。另一方面，本實施型態之導電性膏係相對於(A)銀粒子 100 重量份，更包含 0.5 重量份以下之(D)鋁粒子、或者不包含(D)鋁粒子。因此，藉由使用本實施型態之導電性膏，可獲得可靠性高的電極。

【0042】 本發明人等發現對於使用習知之導電性膏(例如，在專利文獻 4 所記載的導電性膏)而形成光入射側表面電極之太陽能電池應用雷射處理製程時，對抗反射膜(鈍化膜)及雜質擴散層(及基板)造成不良影響，且太陽能電池之轉換效率降低。又，本發明人等發現其原因係習知的導電性膏之對於抗反射膜(鈍化膜)之燒穿性(反應性)太強。再者，本發明人等發現藉由使玻璃粉之鹼度及含量設於適當的範圍，可使玻璃粉之對於抗反射膜(鈍化膜)的反應性設為適當者。使用本實施型態之導電性膏時，較佳係使用於使用雷射處理製程之結晶系矽的製造時。

【0043】 在圖 1 中表示使用本實施型態之導電性膏而形成有光入射側表面電極 20 的結晶系矽太陽能電池之一例的截面示意圖。在本說明書中，使用本實施型態之導電性膏所形成的電極稱為「第一電極」。在圖 1 中，光入射側表面電極 20 為第一電極。使用本實施型態之導電性膏而形成結晶系矽太陽能電池之電極，並進行雷射處理製程，藉此，無損作為抗反射膜 2 之鈍化膜的功能，而可在第一電極(光入射側表面電極 20)與太陽能電池之雜質擴散層 4 之間獲得低的接觸電阻。因此，藉由使用本實施型態之導電性膏而進行雷射處理製程，可獲得高的轉換效率之結晶系矽太陽能電池。當製造結晶系矽太陽能電池時，為了藉由雷射處理製程而形成第一電極(光入射側表面電極 20)，較佳係可使用本實施型態之導電性膏。

【0044】 在使用本實施型態之導電性膏的雷射處理製程，當形成第一電極(光入射側表面電極 20)時，基本上不使抗反射膜 2(鈍化膜)燒穿。又，對於第一電極(光入射側表面電極 20)進行雷射處理製程時，與光入射側表面電極 20 相接之抗反射膜 2(鈍化膜)的大部分不會消失。因此，形成第一

電極(光入射側表面電極 20)時，藉由使用雷射處理製程，可抑制在雜質擴散層 4 產生損傷。

【0045】如圖 1 所示，在結晶系矽太陽能電池之光入射側表面係配置指狀電極 20b 作為光入射側表面電極 20。在圖 1 所示的例中，藉由入射於結晶系矽太陽能電池之入射光所產生的電子-電洞對之中，電洞係經過雜質擴散層 4(例如，p 型之雜質擴散層 4)，被聚集於指狀電極 20b。因此，要求指狀電極 20b 與雜質擴散層 4 之間的接觸電阻要低。為了形成指狀電極 20b，較佳係可使用本實施型態之導電性膏。

【0046】在本說明書中，合併屬於用以從結晶系矽太陽能電池使電流取出至外部之電極的光入射側表面電極 20 及背面電極 15，有時僅稱為「電極」。如上述，使用本實施型態之導電性膏而形成之電極為「第一電極」。又，與第一電極為不同的另一電極有時稱為「第二電極」。光入射側表面電極 20 為第一電極時，背面電極 15 為第二電極。又，背面電極 15 為第一電極時，光入射側表面電極 20 為第二電極。又，參照圖 1 時，太陽能電池之形成有第一電極之側的表面有時稱為光入射側表面。

【0047】在結晶系矽太陽能電池之一種中，有從 2 個表面(第 1 及第 2 光入射側表面)入射光而進行發電之兩面發電型結晶系矽太陽能電池(參照圖 4)。此時，使用本實施型態之導電性膏，可形成電極(第一電極)，該電極(第一電極)係形成於形成有 p 型雜質之擴散層(p 型半導體層)的光入射側表面。

【0048】為了形成光入射側表面電極 20，較佳係使用本實施型態之導電性膏，但不限定於此，而該光入射側表面電極 20 係形成於雜質擴散層 4

之上所形成的抗反射膜 2(鈍化膜)之表面(光入射側表面)。例如，可使用本實施型態之導電性膏，在與光入射側表面為相反側之表面(背面)，形成背面電極 15。在結晶系矽太陽能電池之背面係有形成鈍化膜，且在鈍化膜之上形成背面電極 15 的情形。該結構之太陽能電池的情形，與上述之說明為同樣地，使用本實施型態之導電性膏，隔著背面之鈍化膜，在背面電極 15 與太陽能電池之結晶系矽基板 1 之間，可形成電性接觸。此時，背面電極 15 為第一電極。

【0049】以下，以使用 n 型之結晶系矽基板 1 的結晶系矽太陽能電池之形成光入射側表面電極 20(表面電極)的情形為例，說明本實施型態之導電性膏。此時，光入射側表面電極 20 為第一電極。該結晶系矽太陽能電池之情形係形成於光入射側表面之雜質擴散層 4 為 p 型雜質擴散層 4。又，在 p 型雜質擴散層 4 之表面係形成抗反射膜 2。

【0050】鈍化膜(抗反射膜 2)係可由單層或者複數層所構成的膜。鈍化膜為單層時，從可有效地進行矽基板表面之鈍化膜的點而言，較佳係以氮化矽(SiN)作為材料之薄膜(SiN 膜)。又，鈍化膜為複數層時，可為以氮化矽作為材料之薄膜及以氧化矽作為材料之薄膜的積層膜(SiN/SiO_x 膜)。又，SiN/SiO_x 膜為鈍化膜時，從可有效地進行矽基板表面之鈍化膜的點而言，較佳係以 SiO_x 膜相接於矽基板 1 之方式形成 SiN/SiO_x 膜。SiO_x 膜可為矽基板之自然氧化膜。SiO_x 膜之 x 可為 1 至 2 之範圍。

【0051】結晶系矽太陽能電池可具有光入射側匯流排電極 20a 及/或者背面 TAB 電極 15a。光入射側匯流排電極 20a 具有下列功能：用以使藉由太陽能電池所發電的電流聚集之指狀電極 20b、與互連用之金屬條帶進行

電性連接。同樣地，背面 TAB 電極 15a 具有下列功能：用以使藉由太陽能電池所發電的電流聚集之背面整面電極 15b、與互連用之金屬條帶進行電性連接。若指狀電極 20b 為相接於結晶系矽基板 1，指狀電極 20b 相接之部分的結晶系矽基板 1 之表面(界面)的表面缺陷密度增加，且太陽能電池性能降低。本實施型態之導電性膏因對於抗反射膜 2 之燒穿性(反應性)低，故不使穿抗反射膜 2 完全燒穿。因此，使用本實施型態之導電性膏而形成指狀電極 20b 時，相接於結晶系矽基板 1 之部分的鈍化膜係可直接保持原來之狀態，並可防止成為載體再結合之原因的表面缺陷密度之增加。因此，上述之本實施型態的導電性膏係可適合使用來作為結晶系矽太陽能電池之指狀電極 20b 的形成用之導電性膏。又，使用本實施型態之導電性膏，可形成電極 20 之整體。惟，光入射側匯流排電極 20a 係可使用與屬於第一電極之指狀電極 20b 為不同的導電性膏而形成。此時，光入射側表面電極 20 之中，僅指狀電極 20b 為第一電極。有關背面電極 15 亦相同。

【0052】對於使用本實施型態之導電性膏所形成的電極(光入射側表面電極 20)，可進行雷射處理製程。在雷射處理製程中，藉由施加電壓，而照射來自點光源之光，電流在光入射側表面電極 20 與雜質擴散層 4 之間的微小之區域流動，並被局部地加熱。其結果，如圖 12 所示，在光入射側表面電極 20 與雜質擴散層 4 之間，局部地形成屬於電性導通部分之 AgSi 合金 30。又，AgSi 合金 30 由於被局部形成於有限的部分，故在圖 1 係省略圖示。咸認為藉由該局部所形成的電性導通部分，光入射側表面電極 20 與雜質擴散層 4 之間的良好之電性導通成為可能。因此，使用於以雷射處

理製程所得到的光入射側表面電極 20 之形成的導電性膏必須具有與習知之導電性膏(可燒穿抗反射膜 2 之導電性膏)為不同的性質。

【0053】 具體地說明有關本實施型態之導電性膏。

【0054】 <(A)銀粒子>

本實施型態之導電性膏係包含(A)銀粒子。

【0055】 在本實施型態之導電性膏，就銀粒子(Ag 粒子)而言，係可使用銀粒子或者銀合金粒子、或銀被覆粒子(以銀以外之金屬作為核芯材，且以銀被覆該核芯材者)。又，在本實施型態之導電性膏可包含銀以外之其他的金屬，例如金、銅、鎳、鋅及錫等。從獲得低的電阻及高的可靠性之電極的點而言，銀粒子較佳係銀之含量為 90 重量%以上之銀粒子。又，多數之銀粒子(Ag 粒子)有時稱為銀粉末(Ag 粉末)。對於其他粒子亦相同。

【0056】 銀粒子之粒子形狀及粒子尺寸(亦稱為粒徑或者粒徑)並無特別限定。作為粒子形狀例如，可使用球狀及磷片狀等者。銀粒子之粒子尺寸可依據全部粒子之積算值 50%的粒子尺寸(D50)來規定。在本說明書中，D50 亦稱為平均粒徑。又，平均粒徑(D50)係以微軌跡法(雷射繞射散射法)進行粒度分布測定，並可從粒度分布測定之結果求出。

【0057】 銀粒子之平均粒徑(D50)係以 0.5 至 2.5 μm 為較佳，以 0.8 至 2.2 μm 為更佳。藉由銀粒子之平均粒徑(D50)為預定之範圍，在導電性膏之燒製中，可抑制導電性膏對鈍化膜之反應性。又，平均粒徑(D50)大於上述範圍時，網版印刷之際，有產生篩網目等之問題。

【0058】 又，可以銀粒子之大小作為 BET 比表面積(亦僅稱為「比表面積」)來表示。銀粒子之 BET 比表面積較佳係 0.1 至 1.5 m^2/g ，更佳係 0.2

至 $1.2\text{m}^2/\text{g}$ 。BET 比表面積例如，可使用全自動比表面積測定裝置 Macsoeb (MOUNTEC 公司製)進行測定。

【0059】 <(B)有機媒液>

本實施型態之導電性膏係包含(B)有機媒液。

【0060】 就有機媒液而言，係可包含有機黏結劑及溶劑。有機黏結劑及溶劑係擔任導電性膏之黏度調整等的角色，任一者皆無特別限定。亦可使有機黏結劑溶解於溶劑而使用。

【0061】 本實施型態之導電性膏較佳係(B)有機媒液包含選自由乙基纖維素、松脂酯、丙烯酸及有機溶劑中之至少一種。(B)有機媒液包含選自由乙基纖維素、松脂酯、丙烯酸及有機溶劑中之至少一種，藉此，可適合進行導電性膏之網版印刷，並可使所印刷之圖型形狀設為適合的形狀。

【0062】 就有機黏結劑而言，係可選自纖維素系樹脂(例如，乙基纖維素、硝基纖維素等)、(甲基)丙烯酸系樹脂(例如，聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯等)而使用。在本實施型態之導電性膏所含有的有機黏結劑較佳係包含選自乙基纖維素、松脂酯、丁醛及丙烯酸中之至少一種。相對於銀粒子 100 重量份，有機黏結劑之添加量通常為 0.1 至 30 重量份，較佳係 0.2 至 5 重量份。

【0063】 就有機溶劑而言，係可使用選自醇類(例如，萘品醇、 α -萘品醇、及 β -萘品醇等)、以及酯類(例如，含羥基的酯類、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇單異丁醛、及二乙二醇單丁基醚乙酸酯(丁基卡必醇乙酸酯)等)中之至少一種。相對於銀粒子 100 重量份，溶劑之添加量通常為 0.5 至 30 重量

份，較佳係 2 至 25 重量份。有機溶劑之具體例係可列舉二乙二醇單丁基醚乙酸酯(丁基卡必醇乙酸酯)。

【0064】 <(C)玻璃粉>

本實施型態之導電性膏係包含(C)玻璃粉。

【0065】 本實施型態之導電性膏所含有的玻璃粉係可包含選自 PbO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 ZnO 、 V_2O_5 、 WO_3 及 Nb_2O_3 中之至少一種。

【0066】 藉由玻璃粉包含此等氧化物之至少一種，可使後述之玻璃粉的鹼度調整至適合的範圍。

【0067】 玻璃粉係以包含 PbO 為較佳。玻璃粉(100mol%)中之 PbO 的含量係以 25 至 60mol%為較佳，以 30 至 55mol%為更佳，以 40 至 55mol%為再更佳。藉由包含 PbO ，可抑制對於鈍化膜之反應性，以及減少接觸電阻。

【0068】 玻璃粉係以包含 SiO_2 為較佳。玻璃粉(100mol%)中之 SiO_2 的含量係以 20 至 65mol%為較佳，以 25 至 60mol%為更佳。藉由包含 SiO_2 ，可抑制對於鈍化膜之反應性。

【0069】 玻璃粉係以包含 Al_2O_3 為較佳。玻璃粉(100mol%)中之 Al_2O_3 的含量係以 3.0 至 6.8mol%為較佳，以 3.5 至 6mol%為更佳。藉由包含 Al_2O_3 ，可抑制對於鈍化膜之反應性。

【0070】 玻璃粉係以包含 B_2O_3 為較佳。玻璃粉(100mol%)中之 B_2O_3 的含量係以 3.0 至 15mol%為較佳，以 3.5 至 12mol%為更佳。

【0071】 本實施型態之導電性膏所含有的(C)玻璃粉係除了上述之成分以外，更佳係包含選自 ZnO 、 V_2O_5 、 WO_3 及 Nb_2O_3 中至少一種。

【0072】玻璃粉係以包含 ZnO 為較佳。玻璃粉(100mol%)中之 ZnO 的含量係以 5 至 20mol%為較佳，以 8 至 15mol%為更佳。藉由包含 ZnO，可使玻璃粉之鹼度調整至適合的範圍，以及亦有助於可靠性。

【0073】玻璃粉較佳係包含選自 V_2O_5 、 WO_3 及 Nb_2O_3 中之至少一種。玻璃粉(100mol%)中之此等氧化物的含量係分別以 0.2 至 5mol%為較佳，以 0.5 至 2mol%為更佳。藉由包含此等氧化物，可使玻璃粉之鹼度調整至適合的範圍，以及，亦可有助於可靠性。

【0074】本實施型態之導電性膏較佳係(C)玻璃粉之玻璃轉移點(Tg)為 300 至 600°C，以 320 至 500°C為更佳，以 350 至 450°C為再更佳。藉由使(C)玻璃粉之玻璃轉移點(Tg)設為上述之溫度範圍的下限溫度以上，可抑制對於鈍化膜之反應性。又，藉由使玻璃轉移點(Tg)設為上述之溫度範圍的上限溫度以下，可降低所得到的電極與 p 型半導體層之間的接觸電阻。

【0075】玻璃轉移點(Tg)係可如下列般進行測定。亦即，使用示差熱天秤(MAC Science 股份有限公司製 TG-DTA2000S)，在該示差熱天秤，安置成為試料之玻璃粉末與基準物質。以升溫速度 10°C/min 從室溫升溫至 900°C作為測定條件，獲得使屬於試料之玻璃粉末與基準物質之溫度差對溫度作圖後之曲線(DTA 曲線)。可使如此方式所得到的 DTA 曲線之第 1 轉折點作為玻璃轉移點 Tg。

【0076】玻璃粉之粒子之形狀並無特別限定，例如，可使用球狀、不定形等者。又，粒子尺寸亦無特別限定。從作業性之點等而言，粒子之平均粒徑(D50)係以 0.1 至 10 μ m 之範圍為較佳，以 0.5 至 5 μ m 之範圍為更佳。

【0077】玻璃粉之粒子係可使用分別包含預定量之必要的複數氧化物之 1 種類的粒子。又，亦可使用由單一的氧化物所構成的粒子作為必要的複數之氧化物整個相異之粒子。又，亦可組合必要的複數氧化物之組成相異的複數種類之粒子而使用。

【0078】本實施型態之導電性膏較佳係(C)玻璃粉之鹼度 B_{GF} 與(C)玻璃粉之含量 G 之積 $B_{GF} \cdot G$ 為 0.3 至 2 之範圍，以 0.4 至 1.6 之範圍為更佳，以 0.5 至 1.4 之範圍為再更佳，其中該(C)玻璃粉之含量 G 係以導電性膏中之(A)銀粒子之含量作為 100 重量份時之導電性膏中的以重量份為單位者。藉由使玻璃粉之鹼度 B_{GF} 與含量 G 之積 $B_{GF} \cdot G$ 設為適合的範圍，可使玻璃粉對抗反射膜 2(鈍化膜)之反應性設為適合者。因此，使用雷射處理製程之結晶系矽製造時，較佳係可使用實施型態之導電性膏。

【0079】藉由專利文獻 5(日本特開 2009-231826 號公報)所記載之方法，可計算出玻璃粉之鹼度。亦即，鹼度係使用「K. Morinaga, H. Yoshida And H. Takebe: J. AmCerm. Soc., 77, 3113 (1994)」所示之式而規定玻璃粉末之鹼度。具體而言，如以下。

【0080】氧化物 M_iO 之 M_i-O 間之鍵結力係可依下列式而獲得為陽離子-氧離子間引力 A_i 。

【0081】

$$A_i = Z_i \cdot Z_{O2-} / (r_i + r_{O2-})^2 = Z_i \cdot 2 / (r_i + 1.40)^2$$

Z_i ：陽離子之價數、氧離子為 2

r_i ：陽離子之離子半徑(Å)

【0082】氧離子之離子半徑 r_i 為 1.40nm 。使上述式之 A_i 的相反數 $B_i (= 1/A_i)$ 設為單成分氧化物 M_iO 之氧供給能力。

$$B_i \equiv 1/A_i$$

【0083】若使該 B_i 規格化為 $BCaO = 1$ 、 $BSiO_2 = 0$ ，可獲得各單成分氧化物之 B_i -指標。若使該各成分之 B_i -指標藉由陽離子分率朝多成分系進行擴展，可計算出任意組成之玻璃氧化物(玻璃粉)的熔體之鹼度($=B_{GF}$)。

$$B_{GF} = \sum n_i \cdot B_i$$

n_i ：陽離子分率

【0084】如此方式所規定的鹼度 B_{GF} 係如上述般表示氧供給能力，值愈大，愈容易供給氧，容易引起與其他金屬氧化物的氧之收授。亦即，所謂鹼度 B_{GF} 可表示為對玻璃熔體中之溶解的程度。

【0085】(C)玻璃粉之含量 G 因係相對於(A)銀粒子之含量的比，故為無次元之數。又，如上述， B_i 因係規格化為 $BCaO = 1$ 、 $BSiO_2 = 0$ 之值，故(C)玻璃粉之鹼度 B_{GF} ($B_{GF} = \sum n_i \cdot B_i$) 為無次元之數。因此，(C)玻璃粉之鹼度 B_{GF} 與含量 G 之積 $B_{GF} \cdot G$ 亦為無次元之數。

【0086】本實施型態之玻璃粉之鹼度 B_{GF} 較佳係以 0.30 至未達 0.80 ，以 0.32 至 0.75 為更佳，以 0.35 至 0.70 為更佳。鹼度 B_{GF} 為如此的範圍時，藉由調節導電性膏中之玻璃粉的添加量，可使對以玻璃粉所產生之鈍化膜的反應性設為適合者。

【0087】本實施型態之導電性膏較佳為，(C)玻璃粉中之以 $\text{mol}\%$ 為單位之 PbO 的含量 C_{PbO} 、與(C)玻璃粉之含量 G 的積 $C_{PbO} \cdot G$ 為 26 至 105 之範圍，以 35 至 104 之範圍為更佳，以 45 至 103 之範圍為再更佳。積

$C_{PbO} \cdot G$ 超過 105 時，玻璃粉與鈍化膜之反應性變得太高。又，積 $C_{PbO} \cdot G$ 為未達 26 時，所得到的電極與 p 型半導體層之間的接觸電阻變得太高。

【0088】相對於(A)銀粒子之 100 重量份，本實施型態之導電性膏較佳係包含 0.5 至 3.0 重量份之(C)玻璃粉。相對於(A)銀粒子之 100 重量份，本實施型態之導電性膏更佳係包含 0.5 重量份以上且未達 3 重量份之(C)玻璃粉，以包含 0.7 重量份以上 2.5 重量份以下為再更佳，以包含 0.9 重量份以上 2.2 重量份以下為特別佳。藉由適合地調節導電性膏中之玻璃粉的含量 G，可使對以玻璃粉所產生之鈍化膜的反應性設為適合者。

【0089】 <(D)鋁粒子>

本實施型態之導電性膏係導電性膏可更包含(D)鋁粒子。可包含(D)鋁粒子作為與(A)銀粒子為不同的粒子。

【0090】結晶系矽基板 1 之中，鋁係具有作為 p 型之雜質的性質。燒製被印刷於結晶系矽之上的導電性膏時，導電性膏中之鋁係在結晶系矽中進行擴散，成為 p 型之雜質。因此，在結晶系矽基板 1 之 p 型半導體層的表面形成電極時，藉由導電性膏包含鋁粒子，在電極與 p 型半導體層之間可獲得低的接觸電阻。因此，在結晶系矽基板 1 之 p 型半導體層的表面形成電極時，導電性膏可包含鋁粒子。

【0091】另一方面，本發明人等發現藉由導電性膏包含鋁粒子，產生如電極對 p 型半導體層之接著性降低，電極容易從太陽能電池之 p 型半導體層剝離的問題(「電極之可靠性」之問題)。亦即，藉由導電性膏包含鋁粒子，變成大幅地損及電極對 p 型半導體層之可靠性。

【0092】又，因使複數之太陽能電池電性連接，故在太陽能電池之電極係焊接有互連用之金屬條帶。電極形成用之導電性膏包含鋁粒子時，金屬條帶之對電極的焊接強度有降低之問題。

【0093】從上述，本實施型態之導電性膏較佳係包含預定量以下之(D)鋁粒子、或者不包含(D)鋁粒子。

【0094】具體而言，(D)鋁粒子係如以下。相對於(A)銀粒子 100 重量份，本實施型態之導電性膏更包含 0.5 重量份以下之(D)鋁粒子，或者不包含(D)鋁粒子。又，相對於(A)銀粒子之 100 重量份，本實施型態之導電性膏的(D)鋁粒子之含量的上限較佳係包含 0.3 重量份以下，以未達 0.3 重量份為更佳，以 0.25 重量份以下為再更佳。本實施型態之導電性膏可為不含有(D)鋁粒子之導電性膏。又，所謂「不含有(D)鋁粒子」係意指刻意地排除添加「(D)鋁粒子」，不排除含有作為不可避免地混入之雜質的鋁成分。

【0095】藉由導電性膏包含預訂量之鋁粒子，有在電極與 p 型半導體層之間可獲得低的接觸電阻之情形。因此，相對於(A)銀粒子之 100 重量份，本實施型態之導電性膏之(D)鋁粒子的含量之下限可為 0.01 重量份，較佳係可為 0.1 重量份，更佳係可為 0.2 重量份。惟，如上述，藉由導電性膏包含比預定量更多之鋁粒子，有損及電極對 p 型半導體層的可靠性之虞。因此，本實施型態之導電性膏的(D)鋁粒子之含量的上限係如上述。

【0096】本實施型態之導電性膏較佳係 D/G 為 0.4 以下，以 0.35 以下為更佳，以 0.32 以下為更佳，而該 D/G 係以導電性膏中之(A)銀粒子的含量作為 100 重量份時，導電性膏中之以重量份為單位的(C)玻璃粉之含量 G、與導電性膏中之以重量份為單位之(D)鋁粒子的含量 D 之比。藉由本實

施型態之導電性膏的 D/G 為預定量以下，可提升使用本實施型態之導電性膏形成的電極之可靠性。

【0097】又，在 n 型半導體層或者 n 型結晶系矽基板之表面形成電極時，藉由導電性膏中之鋁朝 n 型半導體層或者 n 型結晶系矽基板進行擴散，對太陽能電池特性會造成不良影響。因此，在 n 型半導體層或者 n 型結晶系矽基板之表面形成電極時，本實施型態之導電性膏較佳係不含有(D)鋁粒子((D)鋁粒子之含量為零)。

【0098】鋁粒子主要係包含鋁之元素。在鋁粒子中之鋁的純度例如，以 99.7%以上為較佳，以 99.9%以上為更佳。在鋁粒子中可含有鋁以外之雜質，例如，不可避免地含有其他的金屬元素。又，在鋁粒子中可包含鋁與其他金屬元素的合金、及鋁之氧化物等。鋁粒子可包含作為不可避免地混入之雜質的鋁以外之成分。

【0099】鋁粒子之形狀可例示球狀或者橢圓球狀，但不應限定於此等。從印刷性佳、且與半導體基板之反應佳的觀點而言，鋁粒子之形狀係以球狀為較佳。

【0100】鋁粒子之平均粒徑(D50)亦無特別限定。若鋁粒子之平均粒徑(D50)為 1 μ m 以上、20 μ m 以下，就膏組成物之印刷性提升、與半導體基板之反應性亦提升之點而言，為較佳。更佳的鋁粒子之平均粒徑(D50)為 2 至 4 μ m。

【0101】<其他成分>

本實施型態之導電性膏係在對於所得到的太陽能電池之太陽能電池特性不造成不良影響的範圍，可包含上述者以外之添加劑及添加物。

【0102】 在本實施型態之導電性膏中，依需要，可更調配選自塑化劑、消泡劑、分散劑、調平劑、安定劑及密著促進劑等一種以上作為添加劑。此等之中，塑化劑係可使用酞酸酯類、甘醇酸酯類、磷酸酯類、癸二酸酯類、己二酸酯類及檸檬酸酯類等。

【0103】 本實施型態之導電性膏係在對於所得到的太陽能電池之太陽能電池特性不造成不良影響的範圍，可包含上述者以外之添加物。例如，本實施型態之導電性膏係可更包含選自樹脂酸鈦、氧化鈦、氧化鈷、氧化鈾、氮化矽、銅錳錫、鋁矽酸鹽及矽酸鋁中之至少一種的添加物。藉由包含此等添加物，可提升隔著電極之焊料條帶對鈍化膜的接著強度。此等添加物可為粒子之型態(添加物粒子)。添加物對銀粒子 100 重量份之添加量較佳係 0.01 至 5 重量份，更佳係 0.05 至 2 重量份。為了獲得更高的接著強度，添加物較佳係銅錳錫、鋁矽酸鹽或者矽酸鋁。添加物係可包含鋁矽酸鹽及矽酸鋁之兩者。

【0104】 又，本實施型態之導電性膏較佳係不含有石墨、石墨烯及奈米碳管等無機碳粉。在電極含有無機碳粉時，有電極之比電阻變高、太陽能電池之效率降低之虞。

【0105】 <導電性膏之製造方法>

繼而，說明有關本實施型態之導電性膏的製造方法。本實施型態之導電性膏係可藉由對於有機黏結劑及溶劑，添加銀粒子、玻璃粉、以及依需要之其他的添加劑及/或者添加物，並進行混合、分散來製造。

【0106】混合係例如，可以行星式混合機來進行。又，分散係可藉由三輥輪研磨機來進行。混合及分散並不限定於此等之方法，可使用公知之各種方法。

【0107】 <太陽能電池>

繼而，說明有關本實施型態之太陽能電池。本實施型態係使用上述之導電性膏，至少形成有電極之一部分的太陽能電池。在圖 1 及圖 4 中，顯示結晶系矽太陽能電池之截面示意圖。

【0108】在本實施型態之太陽能電池中，可使用來作為結晶系矽、碳化矽、鍺、砷化鎵(GaAs)等之半導體基板之材料。從作為太陽能電池之安全性及成本之點而言，半導體基板之材料係以結晶系矽(單結晶矽及多結晶矽等)為較佳。

【0109】在圖 1 所示的本實施型態之太陽能電池係包含：n 型半導體基板、配置於 n 型半導體基板之一表面的 p 型半導體層、相接於 p 型半導體層之表面所配置的鈍化膜(抗反射膜 2)、及屬於配置於鈍化膜之表面的至少一部分上之電極之光入射側表面電極 20(第一電極)。又，本實施型態之太陽能電池係可包含背面電極 15(第二電極)，而該背面電極 15(第二電極)係以電性連接於 n 型半導體基板之另一表面的方式配置。在圖 1 之例中，n 型半導體基板係包含 n 型雜質之結晶系矽基板 1，p 型半導體層為雜質擴散層 4，鈍化膜為抗反射膜 2。

【0110】半導體基板之材料係以矽為較佳。因此，半導體基板係以結晶系矽基板 1 為較佳。

【0111】鈍化膜可為抗反射膜 2。鈍化膜較佳係以氮化矽(SiN)作為材料之薄膜(SiN 膜)。

【0112】本實施型態之太陽能電池的光入射側表面電極 20(第一電極)可為本實施型態之導電性膏的燒製體。為了製造該結構之太陽能電池，可使用本實施型態之導電性膏。

【0113】為了使用雷射處理製程而形成結晶系矽太陽能電池之光入射側表面電極 20，較佳係可使用本實施型態之導電性膏。所謂雷射處理製程，係在 p 型半導體層(雜質擴散層 4)與 n 型半導體基板(基板 1)之間，以使 pn 接合中之順方向為相反方向的電流流動之方式，一邊對背面電極 15 及光入射側表面電極 20 施加電壓，一邊使來自點光源之光照射於太陽能電池之形成有光入射側表面電極 20(第一電極)之側的表面(光入射側表面)之處理。藉由來自點光源之光，在半導體基板之內部係產生載體(電子-電洞對)，並可藉由電壓之施加使載體移動，亦即使電流流動。電壓係以在 pn 接合中使電流流動之方向為與順方向相反方向之方式進行施加。因此，半導體基板為 n 型半導體基板，半導體層為 p 型半導體層時，以電流從 n 型半導體基板朝 p 型半導體層流動之方式，對背面電極 15 及光入射側表面電極 20 施加電壓。

【0114】本實施型態之太陽能電池的 n 型半導體基板較佳係 n 型結晶系矽基板 1。又，本實施型態之太陽能電池的 p 型半導體層較佳係結晶系矽包含 p 型雜質之 p 型雜質擴散層 4。一般而言，屬於 n 型結晶系矽基板 1 中之載體的電子之移動度係比屬於 p 型結晶系矽基板 1 中之載體的電洞

之移動度更高。因此，為了獲得高的轉換效率之太陽能電池，以使用 n 型結晶系矽基板 1 之方式為有利。

【0115】又，本實施型態之導電性膏較佳係用以形成上述之太陽能電池的光入射側表面電極 20(第一電極)之導電性膏。

【0116】在以下之說明中，係以 n 型半導體基板為 n 型結晶系矽基板 1，且 p 型半導體層為 p 型雜質擴散層 4(有時僅稱為「雜質擴散層 4」。)之太陽能電池為例，更具體地進行說明。

【0117】在圖 1 所示之例中，在光入射側表面電極 20(第一電極)與雜質擴散層 4 之間的大部分，存在抗反射膜 2(鈍化膜)。在圖 1 所示的例中，係對於光入射側表面電極 20(第一電極)進行雷射處理製程。在雷射處理製程中，係使電流以 pn 接合中之順方向為相反方向流動之方式施加電壓，並照射來自點光源之光(例如，雷射光)，藉此，電流在光入射側表面電極 20 與雜質擴散層 4 之間的微小的區域流動，並被局部地加熱。此結果，如圖 12 所示，在光入射側表面電極 20 與雜質擴散層 4 之間，局部地形成屬於電性導通部分之 AgSi 合金 30。又，AgSi 合金 30 因係局部地形成於有限的部分，故在圖 1 係省略圖示。咸認為藉由被該局部形成之電性導通部分，光入射側表面電極 20 與雜質擴散層 4 之間的良好之電性導通成為可能。相較於習知之導電性膏，本實施型態之導電性膏係對於抗反射膜 2 之反應性低，具有與適合於雷射處理製程用的抗反射膜 2(鈍化膜)之反應性。因此，為了使用雷射處理製程而形成結晶系矽太陽能電池之光入射側表面電極 20，較佳係可使用本實施型態之導電性膏。

【0118】圖 1 所示之結晶系矽太陽能電池係可具有圖 3 所示的結構之背面電極 15。背面電極 15 係被配置成電性連接於 n 型半導體基板之另一表面。如圖 3 所示，背面電極 15 一般係可包含背面整面電極 15b、及電性連接於背面整面電極 15b 之背面 TAB 電極 15a。

【0119】在圖 4 顯示兩面受光型之結晶系矽太陽能電池的截面示意圖之一例。圖 4 所示的兩面受光型之結晶系矽太陽能電池係具有雜質擴散層 4、抗反射膜 2 及背面鈍化膜(背面抗反射膜 14)。圖 4 所示的兩面受光型之結晶系矽太陽能電池時，表面之雜質擴散層 4 為 p 型雜質之擴散層(p 型半導體層)時，與上述之圖 1 所示的結晶系矽太陽能電池相同地，可使用本實施型態之導電性膏而形成光入射側表面電極 20(第一電極)。又，圖 4 所示之兩面受光型的結晶系矽太陽能電池中，背面之雜質擴散層(第 2 雜質擴散層 16)為 p 型雜質之擴散層(p 型半導體層)時，可使用本實施型態之導電性膏而形成背面電極 15(第一電極)。此時，與上述之圖 1 所示的太陽能電池相同地，可使用雷射處理製程，而在背面鈍化膜(背面抗反射膜 14)形成電性導通之部分。又，在兩面受光型之結晶系矽太陽能電池中，係光亦從背面入射，背面之雜質擴散層(第 2 雜質擴散層 16)為 p 型雜質之擴散層(p 型半導體層)，故兩面受光型之結晶系矽太陽能電池的背面電極 15 係可調與圖 1 所示的太陽能電池之光入射側表面電極 20 為相同之電極(第一電極)。又，圖 4 所示的光入射側表面電極 20 可調為第二電極。

【0120】可適合地使用上述之本實施型態之導電性膏作為結晶系矽太陽能電池之指狀電極 20b(第一電極)形成用之導電性膏。又，亦可適合地使

用本實施型態之導電性膏作為兩面受光型之結晶系太陽能電池之背面電極 15(背面指狀電極 15c、第一電極)形成用之導電性膏。

【0121】圖 1 所示的結晶系矽太陽能電池之匯流排電極係包含如圖 2 所示的光入射側匯流排電極 20a 及如圖 3 所示的背面 TAB 電極 15a。在光入射側匯流排電極 20a 及背面 TAB 電極 15a 係藉由焊料焊接被覆周圍之互連用的金屬條帶。藉由該金屬條帶，因太陽能電池所發電的電流被取出至結晶系矽太陽能電池之外部。圖 4 所示的兩面受光型之結晶系太陽能電池亦可具有光入射側匯流排電極 20a、及與光入射側匯流排電極 20a 為相同之形狀的背面 TAB 電極 15a。

【0122】匯流排電極(光入射側匯流排電極 20a 及背面 TAB 電極 15a)之寬度可為與互連用之金屬條帶相同程度的寬度。為了為匯流排電極低的電阻，寬度係以寬廣者為較佳。另一方面，為了增大光對光入射側表面之入射面積，光入射側匯流排電極 20a 之寬度係以狹窄者為佳。因此，匯流排電極寬度可設為 0.05 至 5mm，較佳係 0.08 至 3mm，更佳係 0.1 至 2mm，再更佳係 0.15 至 1mm。又，匯流排電極之條數係可依照結晶系矽太陽能電池之大小而決定。雖然匯流排電極之條數為任意，但具體而言，係可設為 3 條或者 4 條、或者其以上。最適合的匯流排電極之條數係可藉由太陽能電池動作之模擬而以使結晶系矽太陽能電池之轉換效率設為最大之方式來決定。又，藉由互連用之金屬條帶，因使結晶系矽太陽能電池互相串聯連接，故光入射側匯流排電極 20a 及背面 TAB 電極 15a 之條數係以相同為較佳。依據相同之理由，光入射側匯流排電極 20a 及背面 TAB 電極 15a 之寬度係以相同為較佳。

【0123】為了增大光對結晶系矽太陽能電池之入射面積，在光入射側表面，光入射側表面電極 20 占有的面積係儘可能地小者為佳。因此，光入射側表面之指狀電極 20b 儘可能地為細的寬度，以少的條數為較佳。另一方面，從降低電性損失(歐姆損失)之點而言，指狀電極 20b 之寬度較佳係寬廣、且條數以多者為佳。又，從減少指狀電極 20b 與結晶系矽基板 1(雜質擴散層 4)之間的接觸電阻之點而言，指狀電極 20b 之寬度係以寬廣者為佳。從以上情事來看，又，匯流排電極之條數係可依照結晶系矽太陽能電池之大小、及匯流排電極之寬度來決定。最適合的指狀電極 20b 之寬度及條數(指狀電極 20b 之間隔)係可藉由太陽能電池動作之模擬，而以使結晶系矽太陽能電池之轉換效率設為最大之方式來決定。又，有關圖 4 所示的兩面受光型之結晶系矽太陽能電池的背面電極 15 之背面指狀電極 15c 的寬度及條數亦可同樣地決定。

【0124】 <太陽能電池之製造方法>

【0125】其次，說明有關本實施型態之太陽能電池的製造方法。太陽能電池可為結晶系矽太陽能電池。在以下之說明中，說明有關太陽能電池為結晶系矽太陽能電池之例。

【0126】本實施型態之太陽能電池的製造方法係包含準備 n 型半導體基板。就 n 型半導體基板而言，以使用 n 型結晶系矽基板 1 為較佳。以下，係以使用 n 型結晶系矽基板 1 而製造結晶系矽太陽能電池的情形為例來進行說明。

【0127】又，從獲得高的轉換效率之觀點而言，結晶系矽基板 1 之光入射側的表面係以具有錐體狀之紋理結構為較佳。

【0128】 繼而，本實施型態之太陽能電池的製造方法係包含：在上述之步驟準備而成的結晶系矽基板 1(n 型半導體基板)之一表面，形成 p 型半導體層(雜質擴散層 4)之步驟。使用 n 型結晶系矽基板 1 時，可形成例如，使屬於 p 型雜質(第 13 族元素)之 B(硼)、Al(鋁)及/或者 Ga(鎵)等擴散而成的 p 型雜質擴散層 4 作為雜質擴散層 4。

【0129】 形成雜質擴散層 4 時，係可以雜質擴散層 4 之薄片電阻成為 40 至 150 $\Omega/\square$ (square)，較佳係成為 45 至 120 $\Omega/\square$ 之方式來形成。

【0130】 又，在本實施型態之結晶系矽太陽能電池的製造方法中，形成雜質擴散層 4 之深度可設為 0.3 μm 至 1.0 μm 。又，所謂雜質擴散層 4 之深度係指從雜質擴散層 4 之表面至 pn 接合為止之深度。pn 接合之深度可設為從雜質擴散層 4 之表面，至雜質擴散層 4 中之雜質濃度成為基板之雜質濃度為止之深度。

【0131】 本實施型態之太陽能電池的製造方法係包含：以電性連接於 n 型半導體基板之另一表面之方式形成第二電極。第二電極係在以圖 1 所示的例中為背面電極 15。本實施型態之太陽能電池的製造方法中，係在結晶系矽基板 1 之另一表面(背面)，藉由印刷導電性膏及進行燒製而形成第二電極(背面電極 15)。又，第二電極可為在形成光入射側表面電極 20 之前、或者形成之後的任一者。又，用以形成第二電極之燒製係可與用以形成光入射側表面電極 20 之燒製同時、或者分別地進行。

【0132】 繼而，本實施型態之太陽能電池的製造方法係包含：以相接於 p 型半導體層(雜質擴散層 4)之表面的方式形成鈍化膜。鈍化膜可為抗反射膜 2。

【0133】 具體而言，本實施型態之結晶系矽太陽能電池的製造方法係在上述之步驟所形成的雜質擴散層 4 之表面，形成兼具作為鈍化膜之功能的抗反射膜 2。可形成氮化矽膜(SiN 膜)作為抗反射膜 2。使用氮化矽膜作為抗反射膜 2 時，氮化矽膜之層亦具有作為光入射側表面之鈍化膜的功能。因此，使用氮化矽膜作為抗反射膜 2 時，可獲得高性能之結晶系矽太陽能電池。又，藉由抗反射膜 2 為氮化矽膜，可對於經入射之光而發揮抗反射功能。氮化矽膜係可藉由 PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)法等進行成膜。

【0134】 本實施型態之太陽能電池的製造方法係包含：在鈍化膜(抗反射膜 2)之表面的至少一部分形成光入射側表面電極 20(第一電極)。在本實施型態之製造方法中，為了形成光入射側表面電極 20，使用上述之導電性膏。因此，光入射側表面電極 20 為上述之導電性膏的燒製體。

【0135】 在本實施型態之結晶系矽太陽能電池的製造方法，係包含：藉由在抗反射膜 2 之表面印刷導電性膏及進行燒製而形成光入射側表面電極 20 之步驟。又，當燒製用以形成光入射側表面電極 20 時，可同時地進行用以形成背面電極 15 之燒製。

【0136】 具體而言，首先，將使用本實施型態之導電性膏印刷而成的光入射側表面電極 20 之圖型在 100 至 150°C 左右之溫度乾燥數分鐘(例如，0.5 至 5 分鐘)。又，此時，可使用本實施型態之導電性膏而形成光入射側表面電極 20 之光入射側匯流排電極 20a 及光入射側指狀電極 20b。

【0137】 又，不進行背面電極 15 之印刷及乾燥時，在此之後，可印刷用以形成背面電極 15 之導電性膏，並進行乾燥。

【0138】在此之後，使用管狀爐等燒製爐在大氣中以預定之燒製條件燒製印刷而成的導電性膏經乾燥者。就燒製條件而言，燒製環境係在大氣中，燒製溫度為 500 至 1000°C，更佳係 600 至 1000°C，再更佳係 500 至 900°C，特別佳係 700 至 900°C。燒製係以短時間進行為較佳，燒製時之溫度輪廓(溫度-時間曲線)係以尖峰狀為較佳。例如，較佳係以前述溫度作為尖峰溫度，並使燒製爐之進-出時間為 10 至 100 秒，以在 20 至 80 秒進行燒製為更佳，以在 40 至 60 秒進行燒製為再更佳。

【0139】燒製之際，較佳係同時燒製用以形成光入射側表面電極 20 及背面電極 15 之導電性膏，並同時形成兩電極。如此地，藉由將預定之導電性膏印刷於光入射側表面及背面，並同時進行燒製，可使電極形成用之燒製設為僅 1 次。因此，可以更低成本製造結晶系矽太陽能電池進行製造。

【0140】本實施型態之太陽能電池的製造方法係包含進行上述之雷射處理製程。亦即，本實施型態之太陽能電池的製造方法係包含：以在 p 型半導體層(p 型雜質擴散層 4)與 n 型半導體基板(n 型結晶系矽基板 1)之間使電流朝向與順方向為相反方向流動之方式，一邊在第二電極(背面電極 15)與第一電極(光入射側表面電極 20)之間施加電壓，一邊使來自點光源之光(例如，雷射光)照射於形成有太陽能電池之第一電極的側之表面(光入射側表面)。藉由雷射處理製程，光入射側表面電極 20 與雜質擴散層 4 之間的良好電性導通成為可能。

【0141】又，製造如圖 4 所示之兩面受光型的結晶系之太陽能電池時，係可形成第 2 雜質擴散層 16。使用本實施型態之導電性膏而形成背面電極 15(第一電極)，並進行雷射處理製程，藉此，在屬於第一電極之背面電極 15

與結晶系矽基板 1 之間，可形成低電阻之導通部。因此，兩面受光型之太陽能電池的情形，係可使用本實施型態之導電性膏而形成背面電極 15。此時，背面電極 15(第一電極)為本實施型態之導電性膏的燒製體。

【0142】如上述方式，可製造本實施型態之結晶系矽太陽能電池。

【0143】使如上述方式所得到之本實施型態的結晶系矽太陽能電池藉由互連用之金屬條帶而電性連接，並藉由玻璃板、密封材及保護薄片等進行積層，可獲得太陽能電池模組。作為互連用之金屬條帶，係可使用藉由焊料而被覆周圍之金屬條帶(例如，以銅作為材料之條帶)。就焊料而言，可使用以錫作為主成分者，具體而言，係使用含鉛之有鉛焊料及無鉛焊料等在市場可取得的焊料。

【0144】在本實施型態之結晶系矽太陽能電池，係使用本實施型態之導電性膏而形成太陽能電池之預定的電極，並進行雷射處理製程，藉此，可獲得高性能之結晶系矽太陽能電池。

[實施例]

【0145】以下，藉由實施例，雖然具體地說明本實施型態，但本發明並不受此等所限定者。

【0146】在實施例及比較例係使用經模擬單結晶矽太陽能電池之測定用基板，評估以光致發光影像化法(PL 法)所產生的鈍化膜之劣化程度、以及所形成的電極之接觸電阻及比電阻，藉此，評估本實施型態之實施例及比較例之導電性膏的性能。

【0147】＜導電性膏之材料及調製比例＞

在表 1 至 3 中，顯示實施例 1 至 12 以及比較例 1 及 2 之導電性膏的組成。表 1 至 3 所示之組成、及下述之各成分的組成係表示為以(A)銀粒子作為 100 重量份時之各成分的重量份。在導電性膏所含有的各成分係如下述。

【0148】 (A)銀粒子

在表 4 中，顯示使用於實施例及比較例之導電性膏的銀粒子 A1 及 A2 之品號、製造公司、形狀、平均粒徑(D50)、TAP 密度、及 BET 比表面積。在表 1 至 3 中，顯示實施例及比較例之導電性膏的銀粒子 A1 及 A2 之調配量。又，平均粒徑(D50)係以微軌跡法(雷射繞射散射法)進行粒度分布測定，藉由從粒度分布測定之結果獲得中值徑(D50)之值而求出。對於其他成分的平均粒徑(D50)亦為相同。又，在 BET 比表面積之測定係使用全自動比表面積測定裝置 Macsorb(MOUNTEC 公司製)。BET 比表面積係在 100°C 進行預備乾燥，並流通氮氣氣體 10 分鐘之後，藉由以氮氣氣體吸附所進行的 BET1 點法來測定。

【0149】 (B)有機媒液

使用有機黏結劑及溶劑作為有機媒液。使用乙氧基含量 48 至 49.5 重量%之乙基纖維素(0.4 重量份)作為有機黏結劑。使用二乙二醇單丁基醚乙酸酯(丁基卡必醇乙酸酯)(3 重量份)作為溶劑。

【0150】 (C)玻璃粉

在表 5 中，顯示使用於實施例及比較例之導電性膏的玻璃粉 GF1 至 GF4 之組成、鹼度及玻璃轉移點。又，玻璃粉 GF1 至 GF4 之平均粒徑(D50)

為 2 μ m。在表 1 至 3 中，顯示實施例及比較例之導電性膏的(C)玻璃粉之種類(GF1 至 GF4 之任一者)及含量 G(重量份)。

【0151】測定玻璃粉 GF1 至 GF4 之玻璃轉移點。在表 5 中顯示玻璃粉 GF1 至 GF4 之玻璃轉移點的測定值。玻璃粉之玻璃轉移點的測定係如下列之方式進行。亦即，以約 50mg 之玻璃粉 GF1 至 GF4 作為試料而置入於白金格室內。以氧化鋁粉末作為標準試料。在大氣環境下，使用示差熱分析裝置(RIGAKU 股份有限公司製、TG-8120)而從室溫至 800°C為止以 20°C/分鐘之升溫速度獲得試料之 DTA 曲線。以 DTA 曲線之第一吸熱的起始點(外插點)作為玻璃轉移點。

【0152】玻璃粉 GF1 至 GF4 係如下列方式製造。亦即，首先，計量成為原料之氧化物的粉末，並進行混合，投入於坩鍋內。將該坩鍋置入於經加熱之烘箱內。使坩鍋之內容物升溫至熔融溫度(Melt Temperature)為止。至原料充分熔融為止以熔融溫度維持。繼而，從烘箱取出坩鍋，均勻地攪拌經熔融之內容物，使坩鍋之內容物使用不鏽鋼製的 2 根輥並在室溫進行急速冷卻，而獲得板狀之玻璃。最後，一邊以乳鉢粉碎板狀的玻璃，一邊均勻地分散，可藉由以網目之篩子篩選分開而獲得具有所希望之粒度的玻璃粉。藉由篩選分開成 100 網目通過篩子，200 網目殘留於篩子上者，可獲得平均粒徑(D50)為 149 μ m 之玻璃粉。藉由進一步粉碎該玻璃粉，可獲得平均粒徑(D50)為 2 μ m 之玻璃粉。

【0153】(D)鋁粒子

在表 6 中，顯示使用於實施例及比較例之導電性膏的鋁粒子 D1 及 D2 之品號、製造公司、形狀及平均粒徑(D50)。在表 1 至 3 中，顯示實施例及比較例之導電性膏的鋁粒子 D1 及 D2 之調配量(重量份)。

【0154】繼而，將表 1 至 3 所示之重量比例的材料以行星式混合機進行混合，再藉由以三輥輪研磨機分散，並進行膏化，而調製實施例及比較例之導電性膏。

【0155】＜以 PL 法所得到的導電性膏對鈍化膜之反應性的評估＞

藉由光致發光影像化法(稱為「PL 法」)進行導電性膏對鈍化膜之反應性的評估。PL 法係可以非破壞/非接觸且短時間評估導電性膏對鈍化膜之反應性。具體而言，PL 法係對於試料照射大於禁制帶寬度之能量的光而使其發光，從該發光之狀況，評估結晶中之缺陷及表面/界面缺陷之情形的方法。試料具有單結晶矽基板中之缺陷及表面/界面缺陷時，缺陷為發揮藉由照射產生光之電子-電洞對的再結合中心之功能，與此對應而因光致發光所產生的能帶端發光強度降低。亦即，藉由經印刷/燒製之電極侵蝕鈍化膜，並在鈍化膜與單結晶矽基板之界面(亦即，單結晶矽基板之表面)形成表面缺陷時，形成有表面缺陷之部分(亦即，形成於試料之電極的部分)之光致發光的發光強度降低。藉由該光致發光之發光強度的強弱，可評估導電性膏之與鈍化膜的反應性。

【0156】以 PL 法所進行的評估用之基板的製作方法係如下。

【0157】基板係使用 n 型單結晶矽基板(基板厚度 200 μ m)。

【0158】 首先，在上述基板上以乾式氧化形成氧化矽層約 $20\mu\text{m}$ 後，以混合有氟化氫、純水及氟化銨的溶液進行蝕刻，並去除基板表面之損傷。再者，以包含鹽酸與過氧化氫之水溶液進行洗淨重金屬。

【0159】 其次，在該基板之兩面藉由濕式蝕刻形成紋理結構(凸凹形狀)。具體而言，係藉由濕式蝕刻法(氫氧化鈉水溶液)而使錐體狀之紋理結構形成於兩面(主要的光入射側表面及背面)。在此之後，以包含鹽酸及過氧化氫之水溶液洗淨。繼而，在具有上述基板之紋理結構的另一表面(光入射側表面)注入硼，使 p 型雜質擴散層 4 形成於約 $0.5\mu\text{m}$ 之深度。p 型雜質擴散層 4 之薄片電阻為 $60\Omega/\square$ 。又，在具有上述基板之紋理結構的另一表面(背面)注入磷，使 n 型雜質擴散層形成於約 $0.5\mu\text{m}$ 之深度。n 型雜質擴散層之薄片電阻為 $20\Omega/\square$ 。藉由熱擴散法同時進行硼及磷之注入。

【0160】 繼而，在形成有 p 型雜質擴散層 4 之基板的表面(光入射側表面)、及形成有 n 型雜質擴散層之基板的表面(背面)，形成 1 至 2nm 之薄的氧化膜。形成氧化膜之後，藉由電漿 CVD 法使用矽烷氣體及氨氣體使氮化矽膜形成為約 60nm 之厚度。具體而言，藉由使 $\text{NH}_3/\text{SiH}_4=0.5$ 之混合氣體 $1\text{Torr}(133\text{Pa})$ 進行輝光放電分解，以電漿 CVD 法形成膜厚約 70nm 之氮化矽膜(抗反射膜 2)。

【0161】 準備基板 1，而該基板 1 係將如此方式所得到的基板切割成 $25\text{mm}\times 25\text{mm}$ 之正方形。

【0162】 繼而，如圖 8 所示，使用電極形成用之導電性膏，在基板 1 之表面印刷 $13\text{mm}\times 13\text{mm}$ 之正方形的電極圖型 22，並乾燥。

【0163】使用 Despatch Industries, Inc.製之帶式爐(燒製爐) CDF7210，以尖峰溫度 720°C、燒製爐之進-出時間為 50 秒燒製如上述藉由導電性膏將電極圖型 22 印刷於表面而成的基板 1。

【0164】如以上之方式，製作 PL 法測定用之基板(試料)。

【0165】以 PL 法所進行的測定係使用 BT Imaging 公司製 Photoluminescence Imaging System 裝置(型號 LIS-R2)來進行。使來自激發用之光源(波長 650nm、輸出 3mW)之光照射於基板之背面(未形成光入射側表面電極 20 之電極圖型 22 者之表面)，獲得光致發光之發光強度的影像。

【0166】在圖 9 及圖 10 顯示以 PL 法所測定出的光致發光之發光強度的影像。

【0167】在圖 9 係顯示使用實施例 1 之導電性膏而以形成有電極圖型 22 之試料的 PL 法測定出之光致發光的發光強度之影像。從圖 9 明顯可知，形成有電極圖型 22 之部分的影像係比後述之圖 10 更明亮。此情事係表示形成有光入射側表面電極 20 之電極圖型 22 的部分之光致發光的發光強度之降低已被抑制。因此，圖 9 所示之試料的情形係可謂藉由形成有光入射側表面電極 20 之電極圖型 22，維持以鈍化膜所產生的鈍化膜之功能。因此，使用圖 9 所示的實施例 1 之導電性膏的試料時，可謂單結晶矽基板之表面的表面缺陷密度未增大。

【0168】另一方面，為了形成光入射側表面電極 20，圖 10 所示的試料之製作係使用比較例 2 之導電性膏。從圖 10 明顯可知，與圖 9 所示的試料比較，形成有光入射側表面電極 20 之電極圖型 22 的部分之影像變暗。

此情事係表示形成有光入射側表面電極 20 之電極圖型 22 的部分之光致發光的發光強度降低。因此，使用圖 10 所示之比較例 2 的導電性膏之試料時，藉由形成光入射側表面電極 20 之電極圖型 22，損及以鈍化膜所產生的鈍化膜之功能，可謂單結晶矽基板之表面的表面缺陷密度已增大。

【0169】在表 1 至表 3 中顯示實施例及比較例之光致發光的發光強度之測定值(PL 值)。PL 值係電極附近之光致發光的發光強度之平均值。又，PL 值係依來自激發用之光源的照射光之光譜及強度、以及測定用之光學系等而異的數值，且為任意單位之值。將用以測定照射光之光譜及強度、以及測定用之光學系等的 PL 值之條件設為相同時，藉由比較各別之試料的 PL 值之大小，可謂可評估在各別之試料中的載體之再結合程度(鈍化膜功能之劣化的程度)。可謂 PL 值愈高，以鈍化膜所產生的鈍化膜之功能愈優異。

【0170】又，為了確認，藉由掃描型電子顯微鏡(SEM)觀察圖 9 所示的試料之截面。在圖 11 中顯示使用與圖 9 所示的試料為相同的導電性膏，而以相同的條件形成光入射側表面電極 20 的試料(相當於實施例 1)之鈍化膜附近的截面 SEM 照片(倍率：2 萬倍)。從圖 11 明顯可知，PL 值高的試料時，係形成光入射側表面電極 20 之後，抗反射膜 2(鈍化膜)約維持其原來之形狀，抗反射膜 2(鈍化膜)係不被玻璃粉侵蝕。又，在圖 12 中顯示藉由高倍率之掃描型電子顯微鏡(SEM)觀察以與實施例 1 相同的條件所製作出之試料的截面之 SEM 照片(倍率：2 萬倍)。如圖 12 所示，以與實施例 1 相同的條件所製作出之試料的光入射側表面電極與雜質擴散層之間，係可理解局部形成屬於微小的電性導通部分之 AgSi 合金。另一方面，咸認為

PL 值低的試料時，係抗反射膜 2(鈍化膜)被玻璃粉侵蝕，且抗反射膜 2(鈍化膜)之幾乎全部消失殆盡。咸認為如此的導電性膏係可燒穿鈍化膜之導電性膏。從以上之情事，明顯可知藉由上述之以 PL 法所得到的 PL 值之測定，可評估導電性膏之對抗反射膜 2(鈍化膜)的反應性之有無。

【0171】 從表 1 至 3 明顯可知，使用本實施型態之實施例 1 至 12 之導電性膏所得到的試料之 PL 值為 5113(實施例 5)以上。又，如比較例 1 之 PL 值為 9868，比較例 2 之 PL 值為 5520 之值。該測定方法之情形，若 PL 值為 5000 以上，可謂導電性膏之對抗反射膜 2(鈍化膜)的反應性並無問題。因此，使用實施例 1 至 12 以及比較例 1 及 2 之導電性膏時，可謂對於抗反射膜 2(鈍化膜)之反應性並無問題。

【0172】 又，在雷射處理製程前後，確認出 PL 值並無大幅地變化。咸認為以雷射處理製程所進行的處理係用以局部地形成微小的電性導通部分之處理，且對抗反射膜 2(鈍化膜)之大部分並不造成影響之故。

【0173】 <雷射處理製程前之接觸電阻的測定>

與以 PL 法所進行的測定用之試料相同地，在 n 型結晶系矽基板 1(基板厚度 200 μ m)之一表面，形成 p 型雜質擴散層 4，再者，在 p 型雜質擴散層 4 之上，形成膜厚約 60nm 之氮化矽膜(屬於鈍化膜之抗反射膜 2)，而獲得接觸電阻之測定用的基板。

【0174】 實施例及比較例的單結晶矽太陽能電池之形成 p 型雜質擴散層 4 之基板的表面(光入射側表面)之電極形成用的導電性膏(用以形成第一電極之導電性膏)係使用表 1 至 3 所示者。

【0175】導電性膏之印刷係藉由網版印刷法來進行。在上述基板之抗反射膜 2 上，以膜厚成為約 $20\mu\text{m}$ 之方式，以由 1.5mm 寬度之光入射側匯流排電極 20a 與 $60\mu\text{m}$ 寬度之光入射側指狀電極 20b 所構成的圖型進行印刷，在此之後，以 150°C 乾燥約 1 分鐘。

【0176】藉由網版印刷法印刷市售之 Ag 膏作為背面電極 15(形成有 n 型擴散層之表面的電極)。又，背面電極 15 之電極圖型係與光入射側表面電極 20 為相同之電極圖型形狀。在此之後，以 150°C 乾燥約 60 秒鐘。乾燥後之背面電極 15 用的導電性膏之膜厚約為 $20\mu\text{m}$ 。在此之後，使用 Despatch Industries, Inc. 製之帶式爐(燒製爐)CDF7210，以尖峰溫度 720°C 、燒製爐之進-出時間為 50 秒同時燒製兩面。如以上之方式，製作單結晶矽太陽能電池。

【0177】如圖 7 所示，將如此方式所得到的太陽能電池切割成 $15\text{mm}\times 15\text{mm}$ 之正方形，獲得接觸電阻測定用試料。如圖 7 所示，在該切割成的太陽能電池(接觸電阻測定用試料)之光入射側表面係以 1.5mm 之間隔配置寬度 $60\mu\text{m}$ 、長度 15.0mm 之光入射側指狀電極 20b。使用該光入射側指狀電極 20b(第一電極)作為接觸電阻測定用圖型。使用 GP Solar 公司製 GP 4 TEST Pro，藉由 TLM 法(Transfer length Method)求出實施例及比較例的接觸電阻測定用圖型之雷射處理製程前的接觸電阻。

【0178】製作 3 個相同條件者作為接觸電阻測定用試料，求出 3 個之平均值作為測定值。

【0179】雷射處理製程前之接觸電阻的值為 $500\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下時，進行雷射處理製程處理，可使用來作為太陽能電池之電極。又，雷射處理製

程前之接觸電阻的值為 $300\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下時，進行雷射處理製程處理，更佳係可使用來作為太陽能電池之電極。

【0180】從表 1 至 3 明顯可知，使用本實施型態之實施例 1 至 12 的導電性膏所得到之試料的雷射處理製程前之接觸電阻為 $447\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ (實施例 9)以下。因此，將本實施型態之實施例的導電性膏使用於太陽能電池之電極的形成時，係可謂以進行雷射處理製程處理，可使用來作為太陽能電池之電極。又，使用本實施型態之實施例 5、6 及 8 的導電性膏所得到的試料之雷射處理製程前的接觸電阻為 $251\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ (實施例 8)以下。又，使用比較例 1 及 2 之導電性膏所得到的試料之雷射處理製程前的接觸電阻為低於 $300\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 之值。

【0181】＜雷射處理製程後之接觸電阻的測定＞

與上述之雷射處理製程前的接觸電阻之測定相同地，製作單結晶矽太陽能電池，對於該太陽能電池之光入射側表面進行雷射處理製程。亦即，以在太陽能電池之 p 型雜質擴散層 4 與 n 型結晶系矽基板 1 之間使電流朝向與順方向為相反方向流動之方式，對背面電極 15(第二電極)施加負電壓，並對形成於光入射側表面的圖 2 所示之圖型的光入射側表面電極 20(第一電極)施加正電壓，同時並使雷射光照射於太陽能電池之光入射側表面。雷射處理製程時之施加電壓為 20V，經照射之雷射光強度為 $100\text{W}/\text{cm}^2$ ，電壓之施加及雷射光的照射時間係設為 2 秒鐘。

【0182】如圖 7 所示，將如此方式所得到的太陽能電池切割成 $15\text{mm} \times 15\text{mm}$ 之正方形，以與雷射處理製程前之接觸電阻測定相同的方法，求出雷射處理製程後之接觸電阻。

【0183】藉由雷射處理製程後之接觸電阻的值為 $20\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下，較佳係可使用來作為太陽能電池之電極 20。又，雷射處理製程後之接觸電阻的值為 $9\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下時，更佳係可使用來作為太陽能電池之電極。

【0184】從表 1 至 3 明顯可知，使用本實施型態之實施例 1 至 12 的導電性膏所得到的試料之雷射處理製程後的接觸電阻為 $16\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ (實施例 7)以下。因此，可謂將本實施型態之實施例的導電性膏使用於太陽能電池之電極的形成時，較佳係可使用來作為太陽能電池之電極 20。又，使用本實施型態之實施例 3 至 6 及 12 的導電性膏所得到的試料之雷射處理製程後的接觸電阻為 $9\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下。因此，可謂將本實施型態之實施例 3 至 6 及 12 的導電性膏使用於太陽能電池之電極的形成時，更佳係可使用來作為太陽能電池之電極。又，使用比較例 1 及 2 之導電性膏所得到的試料的雷射處理製程後之接觸電阻為低於 $9\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 之值。

【0185】＜雷射處理製程後之太陽能電池特性＞

使用實施例 1 至 12 以及比較例 1 及 2 之導電性膏，與上述之雷射處理製程前的接觸電阻之測定相同地，製作單結晶矽太陽能電池，對於該太陽能電池之光入射側表面進行雷射處理製程。測定雷射處理製程後之太陽能電池特性，結果，實施例及比較例之太陽能電池的轉換效率全部都無問題。因此，使用實施例 1 至 12 以及比較例 1 及 2 之導電性膏所得到的太陽能電池，可謂作為太陽能電池特性並無問題。

【0186】＜比電阻之測定＞

測定燒製實施例及比較例之導電性膏所得到的比電阻測定用之導電膜圖型的比電阻。

【0187】實施例及比較例之比電阻係依下列之程序測定。亦即，準備寬度 15mm、長度 15mm、厚度 180 μ m 之矽基板。在該基板上，使用 325 網目之不鏽鋼製網版，印刷由如圖 6 所示的導電性膏所構成的圖型。

【0188】其次，使用 Despatch Industries, Inc.製之帶式爐(燒製爐) CDF7210，以尖峰溫度 720°C、燒製爐之進-出時間為 50 秒同時燒製塗佈於基板上之實施例及比較例的圖型印刷於表面而成的矽基板之兩面。如以上之方式，製作比電阻測定用之試料。

【0189】測定燒製實施例及比較例之導電性膏所得到的比電阻測定用之試料的導電膜圖型之比電阻。首先，使用東陽 TECHNICAL 公司製 Multimeter 2001 型，以 4 端子法測定電阻值。導電膜圖型之截面積係使用雷射 TECH 公司製共焦點(CONFOCAL)顯微鏡 OPTELICS H1200 及表面粗糙度形狀測定機 1500SD2 來進行。在 1.6mm 的範圍測定 50 處，並求出平均值。使用截面積及所測定出的電阻值而計算出比電阻。

【0190】又，製作 4 個相同條件者作為比電阻測定用之試料，求出 4 個之平均值作為測定值。測定結果顯示於表 1 至 3 中。

【0191】從表 1 至 3 明顯可知，使用本實施型態之實施例 1 至 12 的導電性膏所得到的試料之比電阻為 5 至 6 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。因此，將本實施型態之實施例的導電性膏使用於太陽能電池之電極的形成時，作為電極之比電阻並無問題。又，使用比較例 1 及 2 之導電性膏所得到的試料之比電阻為 6 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。

【0192】<膠帶剝離試驗(電極之可靠性試驗)>

就本實施型態之導電性膏之評估之一而言，係使用所調製的導電性膏，製作模擬出太陽能電池之膠帶剝離試驗用的試料，進行膠帶剝離試驗。

【0193】與以 PL 法所進行測定用之試料為相同地，在 n 型結晶系矽基板 1(基板厚度 $200\mu\text{m}$)之一表面，形成 p 型雜質擴散層 4，再者，在 p 型雜質擴散層 4 之上形成膜厚約 60nm 之氮化矽膜(屬於鈍化膜之抗反射膜 2)，而獲得膠帶剝離試驗用之基板。

【0194】實施例及比較例之單結晶矽太陽能電池之形成有 p 型雜質擴散層 4 之基板的表面(光入射側表面)之電極形成用的導電性膏係使用表 1 至 3 所示者。

【0195】藉由網版印刷法進行導電性膏之印刷。與接觸電阻之測定用的試料為相同地，在上述基板之抗反射膜 2 上，以膜厚成為約 $20\mu\text{m}$ 之方式，以由 1.5mm 寬度之光入射側匯流排電極 20a 與 $60\mu\text{m}$ 寬度之光入射側指狀電極 20b 所構成的圖型進行印刷，在此之後，在 150°C 乾燥約 1 分鐘。

【0196】繼而，使用 Despatch Industries, Inc.製之帶式爐(燒製爐) CDF7210，以尖峰溫度 720°C 、燒製爐之進-出時間為 50 秒燒製塗佈於基板上之實施例及比較例的圖型印刷於表面而成的矽基板。

【0197】如圖 7 所示，將如此方式所得到的附電極之基板切割成 $15\text{mm}\times 15\text{mm}$ 之正方形，而獲得膠帶剝離試驗用之試料。

【0198】繼而，使膠帶剝離試驗用之試料在常溫下浸漬於乙酸 1%之水溶液中 1 小時。浸漬後，從乙酸水溶液取出，以純水洗淨，並乾燥。在膠帶剝離試驗用之試料的電極之中，選擇 6 條之電極(指狀電極)，在 6 條之電極中，將 SCOTCH(註冊商標)Mending tape 810(寬度 12mm)貼合於 6 條

之電極，進行撕離。撕離時確認出經剝離的電極之條數。在表 1 至 3 中，顯示膠帶剝離試驗之結果。「良」係表示電極 6 條未全部剝離。「可使用」係表示電極已剝離 1 至 5 條。「不良」係表示電極 6 條已全部剝離。

【0199】從表 1 至 3 明顯可知，使用本實施型態之實施例 1 至 12 的導電性膏所得到的試料之膠帶剝離試驗並無電極 6 條已全部剝離。相對於此，使用比較例 1 及 2 之導電性膏所得到的試料之膠帶剝離試驗係電極 6 條已全部剝離。因此，藉由使用本實施型態之實施例 1 至 12 的導電性膏，可降低產生如電極對 p 型雜質擴散層 4 之接著性降低，且電極容易從太陽能電池之 p 型雜質擴散層 4 剝離之問題。因此，藉由使用本實施型態之實施例 1 至 12 的導電性膏，可提升電極對 p 型雜質擴散層 4 之可靠性。

【0200】＜焊接接著強度之測定＞

就本實施型態之導電性膏的評估之一而言，使用經調製而成之導電性膏製作模擬出太陽能電池之焊接接著強度測定用基板，測定焊接接著強度。在焊接接著強度測定用基板係形成光入射側匯流排電極 20a。

【0201】測定用基板之製作方法係如以下。

【0202】基板係使用 p 型 Si 單結晶矽基板(基板厚度 200 μ m)。

【0203】首先，在上述基板上以乾式氧化形成氧化矽層約 20 μ m 後，以混合有氟化氫、純水及氟化銨而成的溶液進行蝕刻，去除基板表面之損傷。再者，以包含鹽酸與過氧化氫之水溶液進行洗淨重金屬。

【0204】其次，形成光入射側表面之紋理結構。具體而言，係藉由濕式蝕刻法(氫氧化鈉水溶液)使錐體狀之紋理結構形成於光入射側表面。

【0205】 繼而，在基板之表面的整面，藉由電漿 CVD 法而使用矽烷氣體及氨氣體，使氮化矽膜形成約 60nm 之厚度作為背面鈍化膜。具體而言，藉由使 $\text{NH}_3/\text{SiH}_4=0.5$ 之混合氣體 1Torr(133Pa)進行輝光放電分解，並以電漿 CVD 法形成膜厚約 60nm 之氮化矽膜(背面鈍化膜)。

【0206】 將如此方式所得到的太陽能電池基板切割成 15mm×15mm 之正方形而使用。

【0207】 藉由網版印刷法進行用以形成光入射側匯流排電極 20a 之導電性膏的印刷。使用包含表 1 至表 3 所示的玻璃粉及銀粒子之實施例及比較例的導電性膏，在上述之基板的鈍化膜上，以膜厚成為約 20 μm 之方式，印刷長度 1.3mm、2mm 寬度之光入射側匯流排電極 20a 的圖型，在此之後，在 150°C 乾燥約 1 分鐘。

【0208】 又，在光入射側匯流排電極 20a 之接著強度的測定中，不需要背面電極 15。因此，未形成背面電極 15。

【0209】 如上述，使用以鹵素燈作為加熱源之紅外線燒製爐(日本硝子公司製 太陽能電池用高速燒製試驗爐)，在大氣中藉由預定之條件燒製在表面印刷有導電性膏之基板。燒製條件係設為 775°C 之尖峰溫度，並在大氣中以燒製爐之進-出 30 秒進行燒製。如以上之方式，製作焊接接著強度測定用基板。

【0210】 經焊接之金屬條帶的接著強度測定用之試料係如以下般製作，並測定。在上述之 15mm 見方之焊接接著強度測定用基板的光入射側匯流排電極 20a，藉由使用助熔劑而在焊接墊極上以 250°C 之溫度焊接屬於互連用之金屬條帶的銅條帶(寬度 1.5mm×全部厚度 0.16mm、共晶焊料

〔錫：鉛＝64：36之重量比〕以約 $40\mu\text{m}$ 之膜厚被覆)3秒鐘，獲得接著強度測定用之試料。在此之後，設於條帶之一端的環狀部藉由數位拉伸量錶(A&D公司製、Digital Force Gauge AD-4932-50N)對於基板表面朝90度方向拉伸，藉由測定接著之破壞強度而進行焊接接著強度之測定。又，試料係製作10個，求出10個之平均值作為測定值。

【0211】又，金屬條帶之接著強度為 1.5N/mm 以上時，可謂為承受充分使用之良好的接著強度。又，金屬條帶之接著強度為 0.5N/mm 以上時，可謂為可使用於特定之用途的接著強度。就特定之用途而言，認為係例如，使用本實施型態之導電性膏形成光入射側指狀電極20b，並使用其他種類的導電性膏形成光入射側匯流排電極20a的情形。此情形係金屬條帶對光入射側指狀電極20b之接著強度並無特別需要，故金屬條帶之接著強度即使設為 0.5N/mm ，亦不產生特別問題。

【0212】從表1至3明顯可知，使用本實施型態之實施例4的導電性膏所得到的電極之金屬條帶的接著強度為 0.5N/mm 。因此，使用實施例4之導電性膏所形成的電極係可謂具有可用於特定之用途的接著強度。又，使用本實施型態之實施例1至3及5至12的導電性膏所得到的電極之金屬條帶的接著強度為 1.5N/mm 以上。因此，使用本實施型態之實施例1至3及5至12的導電性膏所得到的電極係可謂為可承受充分使用之良好的接著強度。又，使用比較例1及2之導電性膏所得到的電極之金屬條帶的接著強度為 0.6 至 1.3N/mm ，且為可使用於特定之用途的接著強度。

【0213】 [表 1]

(含量為重量份)		比較例 1	比較例 2	實施例 1	實施例 2	實施例 3
(A) 銀粒子	銀粒子 A1	100	100	100	100	100
	銀粒子 A2					
(C) 玻璃粉	(C) 種類	GF1	GF1	GF1	GF1	GF1
	(C) 含量 G	1.0	2.0	1.0	1.0	1.0
(D) Al 粒子	Al 粒子 D1	1.0	1.0		0.2	0.3
	Al 粒子 D2					
鹼度 $B_{GF} \times (C) \text{ 含量 G}$		0.68	1.36	0.68	0.68	0.68
PbO 含量 $C_{PbO}(\text{mol}\%) \times (C) \text{ 含量 G}$		51	102	51	51	51
含量比 D/G [(D) Al 粒子 / (C) 含量 G]		1.00	0.50	0.00	0.20	0.30
PL 值		9868	5522	8600	8878	9020
雷射處理製程前之接觸電阻 ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)		289	78	374	333	330
比電阻 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)		6	6	5	5	5
雷射處理製程後之接觸電阻 ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)		6	3	14	10	9
膠帶剝離試驗		不良	不良	良	良	良
焊接強度 (N/mm)		0.6	1.3	3.4	1.8	1.7

【0214】 [表 2]

(含量為重量份)		實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8
(A) 銀粒子	銀粒子 A1	100	100	100	100	100
	銀粒子 A2					
(C) 玻璃粉	(C) 種類	GF1	GF1	GF1	GF2	GF2
	(C) 含量 G	1.0	2.0	2.0	2.0	3.0
(D) Al 粒子	Al 粒子 D1	0.5		0.5	0.3	0.3
	Al 粒子 D2					
鹼度 $B_{GF} \times (C) \text{ 含量 G}$		0.68	1.36	1.36	0.76	1.14
PbO 含量 $C_{PbO}(\text{mol}\%) \times (C) \text{ 含量 G}$		51	102	102	64	96
含量比 D/G [(D) Al 粒子 / (C) 含量 G]		0.50	0.00	0.25	0.15	0.10
PL 值		9202	5113	5320	18913	10624
雷射處理製程前之接觸電阻 ($m\Omega \cdot cm^2$)		320	180	128	428	251
比電阻 ($\mu\Omega \cdot cm$)		5	6	6	5	5
雷射處理製程後之接觸電阻 ($m\Omega \cdot cm^2$)		7	8	5	16	10
膠帶剝離試驗		可使用	良	可使用	可使用	可使用
焊接強度 (N/mm)		0.5	2.5	2.3	2.5	2.8

【0215】 [表 3]

(含量為重量份)		實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12
(A) 銀粒子	銀粒子 A1	100	100		100
	銀粒子 A2			100	
(C) 玻璃粉	(C) 種類	GF3	GF4	GF1	GF1
	(C) 含量 G	1.0	1.0	1.0	1.0
(D) Al 粒子	Al 粒子 D1	0.3	0.3	0.3	
	Al 粒子 D2				0.3
鹼度 $B_{OF} \times (C) \text{ 含量 G}$		0.61	0.68	0.68	0.68
PbO 含量 $C_{PbO}(\text{mol}\%) \times (C) \text{ 含量 G}$		52	54	51	51
含量比 D/G [(D) Al 粒子 / (C) 含量 G]		0.30	0.30	0.30	0.30
PL 值		9420	8822	9112	9015
雷射處理製程前之接觸電阻 ($m\Omega \cdot cm^2$)		447	325	360	388
比電阻 ($\mu\Omega \cdot cm$)		5	5	5	5
雷射處理製程後之接觸電阻 ($m\Omega \cdot cm^2$)		12	8	15	11
膠帶剝離試驗		良	良	良	良
焊接強度 (N/mm)		1.6	1.7	1.5	1.5

【0216】 [表 4]

	品號	製造公司	形狀	平均粒徑 D:50(μm)	TAP 密度 (g/cm^3)	BET 比表面積 (m^2/g)
銀粒子 A1	AG-SNA-190	DOWA ELECTRONICS	球狀	2	5	0.4
銀粒子 A2	AG-SNA-188	DOWA ELECTRONICS	球狀	1	5	1.0

【0217】 [表 5]

(C) 玻璃粉之種類	玻璃粉 GF1	玻璃粉 GF2	玻璃粉 GF3	玻璃粉 GF4
PbO (mol%)	51	32	52	54
SiO ₂ (mol%)	31	58	37	28
Al ₂ O ₃ (mol%)	4		4	4
B ₂ O ₃ (mol%)	4	10	4	4
ZnO (mol%)	10			10
V ₂ O ₅ (mol%)			1	
WO ₃ (mol%)			1	
Nb ₂ O ₃ (mol%)			1	
合計 (mol%)	100	100	100	100
鹼度 B _{GF}	0.68	0.38	0.61	0.68
玻璃轉移點 (°C)	356	449	405	394

【0218】 [表 6]

	品號	製造公司	形狀	平均粒徑 D:50(μm)
Al 粒子 D1	TFH-A02P	東洋 Aluminum	球狀	2
Al 粒子 D2	TFH-A05P	東洋 Aluminum	球狀	5

【符號說明】

【0219】

- 1:結晶系矽基板(矽基板)
- 2:抗反射膜(鈍化膜)
- 4:雜質擴散層
- 14:背面抗反射膜(鈍化膜)
- 15:背面電極
- 15a:背面 TAB 電極(背面匯流排電極)
- 15b:背面整面電極

15c:背面指狀電極

16:第 2 雜質擴散層

20:光入射側表面電極(表面電極)

20a:光入射側匯流排電極

20b:光入射側指狀電極(指狀電極)

22:電極圖型

30:AgSi 合金

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種導電性膏，係用以形成電極，該電極係形成在被配置於 p 型半導體層之表面的鈍化膜上，而該 p 型半導體層係配置於 n 型半導體基板之表面，該導電性膏包含：

(A)銀粒子、

(B)有機媒液、及

(C)玻璃粉；

相對於前述(A)銀粒子 100 重量份，前述導電性膏更包含 0.5 重量份以下之(D)鋁粒子、或者不包含前述(D)鋁粒子。

【請求項2】 如請求項 1 所述之導電性膏，其中，前述(C)玻璃粉包含選自 ZnO、V₂O₅、WO₃ 及 Nb₂O₃ 中之至少一種。

【請求項3】 如請求項 1 或 2 所述之導電性膏，其中，相對於前述(A)銀粒子 100 重量份，前述導電性膏包含 0.3 重量份以下之前述(D)鋁粒子、或者不包含前述(D)鋁粒子。

【請求項4】 如請求項 1 至 3 中任一項所述之導電性膏，其中，相對於前述(A)銀粒子 100 重量份，前述導電性膏包含 0.5 至 3.0 重量份之前述(C)玻璃粉。

【請求項5】 如請求項 1 至 4 中任一項所述之導電性膏，其中，(C)玻璃粉之玻璃轉移點為 350 至 450°C。

【請求項6】 如請求項 1 至 5 中任一項所述之導電性膏，其中，前述(C)玻璃粉之鹼度 B_{GF}、與以前述導電性膏中之前述(A)銀粒子的含量作為 100

重量份時之前述導電性膏中的以重量份為單位之前述(C)玻璃粉的含量 G 之積 $B_{GF} \cdot G$ 為 0.3 至 2 之範圍。

【請求項7】如請求項 1 至 6 中任一項所述之導電性膏，其中，前述(C)玻璃粉中之以 mol% 為單位之 PbO 的含量 C_{PbO} 、與前述(C)玻璃粉之含量 G 的積 $C_{PbO} \cdot G$ 為 26 至 105 之範圍。

【請求項8】如請求項 1 至 7 中任一項所述之導電性膏，其中，以前述導電性膏之前述(A)銀粒子的含量作為 100 重量份時，前述導電性膏中之以重量份為單位之前述(C)玻璃粉之含量 G 、與前述導電性膏中之以重量份為單位之前述(D)鋁粒子之含量 D 的比之 D/G 為 0.4 以下。

【請求項9】如請求項 1 至 8 中任一項所述之導電性膏，其中，太陽能電池係包含：

前述 n 型半導體基板；

前述 p 型半導體層，其係被配置於前述 n 型半導體基板之一表面；

第二電極，其係配置成電性連接於前述 n 型半導體基板之另一表面；

鈍化膜，其係配置成相接於前述 p 型半導體層之表面；及

第一電極，其為配置於前述鈍化膜之表面的至少一部分之上的前述電極；

前述第一電極為進行過下述處理者：以在前述 p 型半導體層與前述 n 型半導體基板之間使電流朝向與順方向為相反方向流動之方式，一邊在前述第二電極與前述第一電極之間施加電壓，一邊使來自點光源之光照射於前述太陽能電池之形成有前述第一電極之側的表面之處理；

前述導電性膏為用以形成前述太陽能電池之前述第一電極的導電性膏。

【請求項10】 一種太陽能電池，係包含：

n 型半導體基板；

p 型半導體層，係被配置於前述 n 型半導體基板之另一表面；

第二電極，其係配置成電性連接於前述 n 型半導體基板之另一表面；

鈍化膜，其係配置成相接於前述 p 型半導體層之表面；及

第一電極，其為配置於前述鈍化膜之表面的至少一部分之上的前述電極；

前述第一電極為進行過下述處理者：以在前述 p 型半導體層與前述 n 型半導體基板之間使電流朝向與順方向為相反方向流動之方式，一邊在前述第二電極與前述第一電極之間施加電壓，一邊使來自點光源之光照射於前述太陽能電池之形成有前述第一電極之側的表面之處理；

前述第一電極為前述太陽能電池之請求項 1 至 9 中任一項所述之導電性膏的燒製體。

【請求項11】 如請求項 10 所述之太陽能電池，係更包含：在前述第一電極與前述 p 型半導體層之間的至少一部分，配置成相接於前述第一電極及前述 p 型半導體層之 AgSi 合金。

【請求項12】 一種太陽能電池之製造方法，係包含：

準備 n 型半導體基板；

在前述 n 型半導體基板之一表面形成 p 型半導體層；

以電性連接於前述 n 型半導體基板之另一表面之方式形成第二電極；

以相接於前述 p 型半導體層之表面的方式形成鈍化膜；

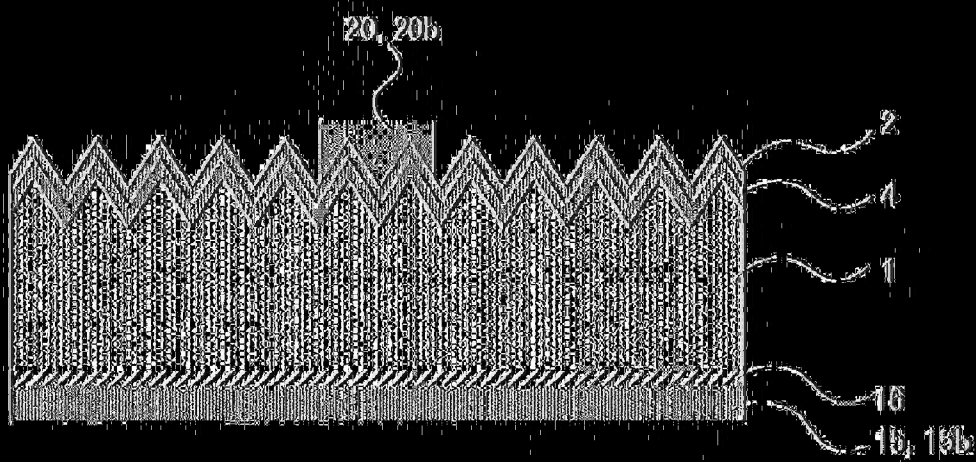
在前述鈍化膜之表面的至少一部分形成第一電極；

以在前述 p 型半導體層與前述 n 型半導體基板之間使電流朝向與順方向為相反方向流動之方式，一邊在前述第二電極與前述第一電極之間施加電壓，一邊使來自點光源之光照射於前述太陽能電池之形成有前述第一電極之側的表面；

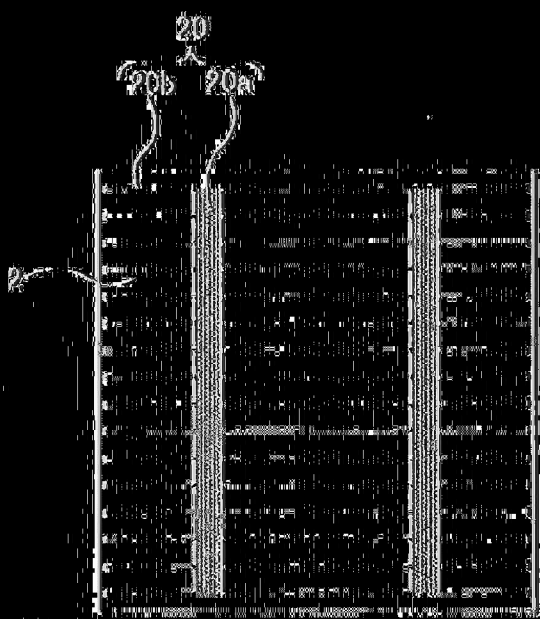
前述第一電極為請求項 1 至 9 中任一項所述之導電性膏的燒製體。

【請求項13】如請求項 12 所述之太陽能電池之製造方法，係更包含：一邊在前述第二電極與前述第一電極之間施加前述電壓，一邊使來自前述點光源之前述光照射於前述太陽能電池之形成有前述第一電極之側的前述表面，藉此在前述第一電極與前述 p 型半導體層之間的至少一部分，以相接於前述第一電極及前述 p 型半導體層之方式形成 AgSi 合金。

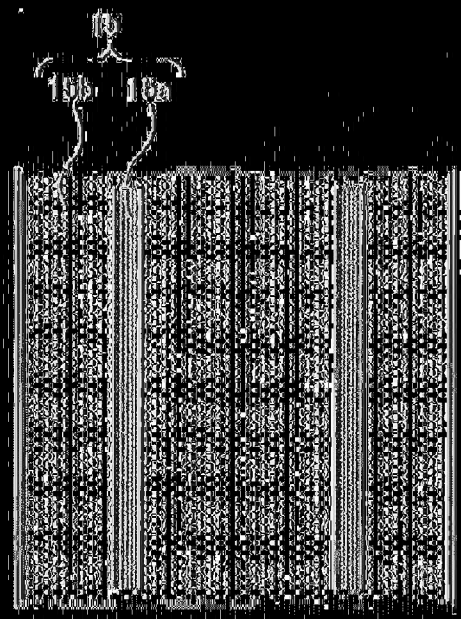
【發明圖式】



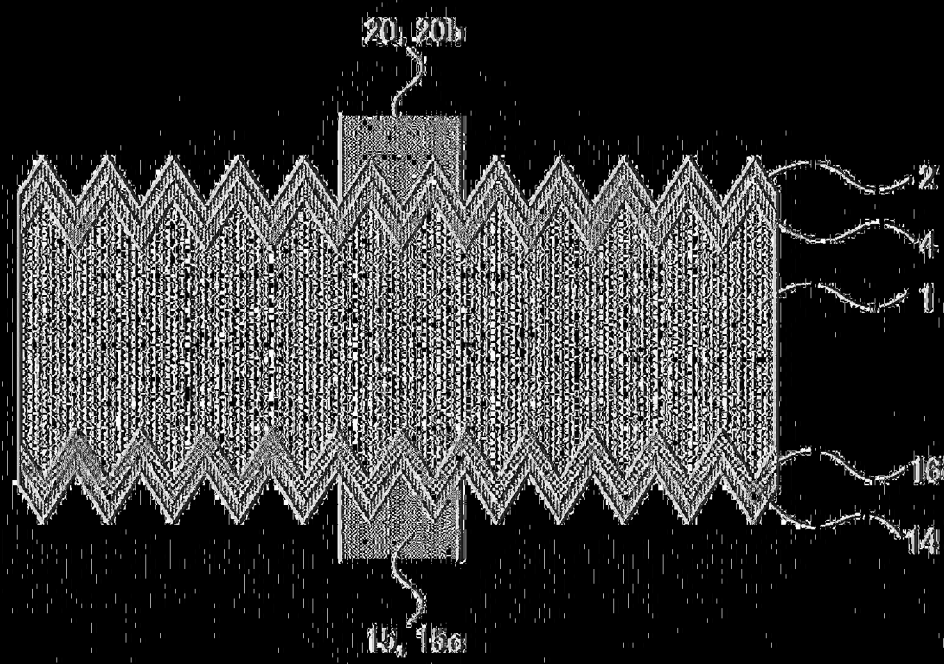
【圖 1】



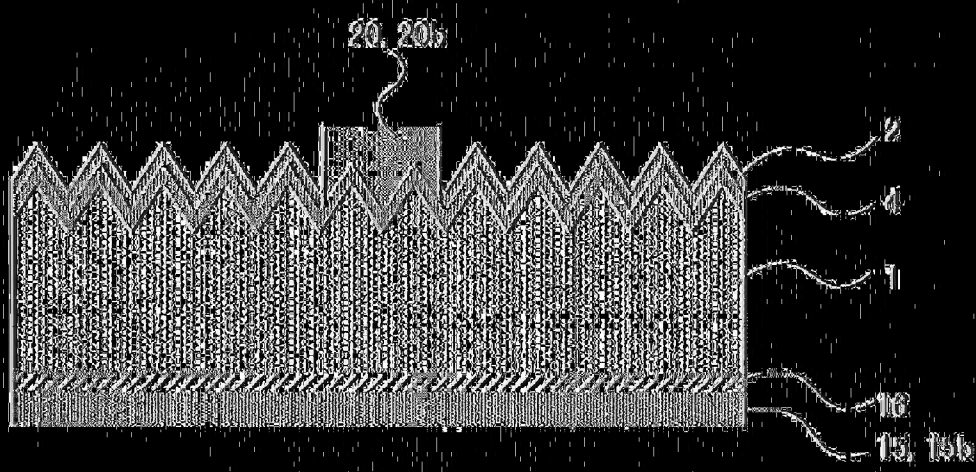
【圖 2】



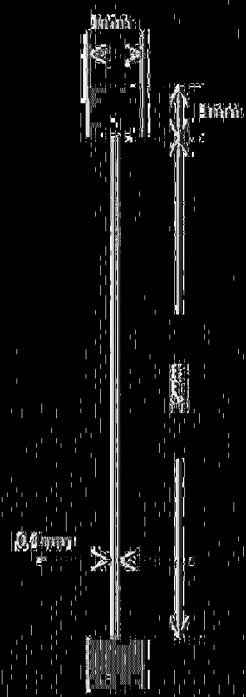
[FIG. 3]



[FIG. 4]

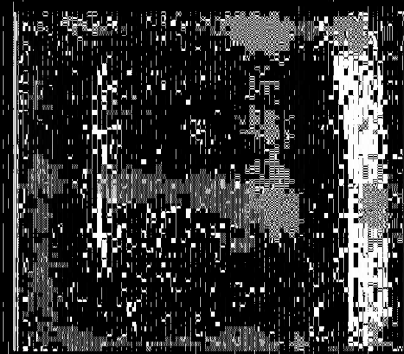


【図 5】

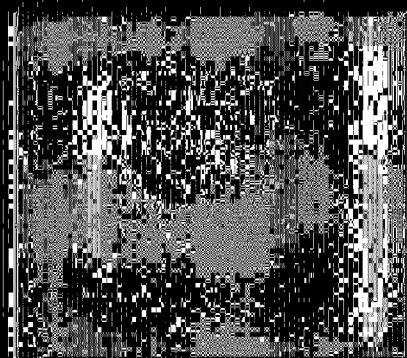


【図 6】

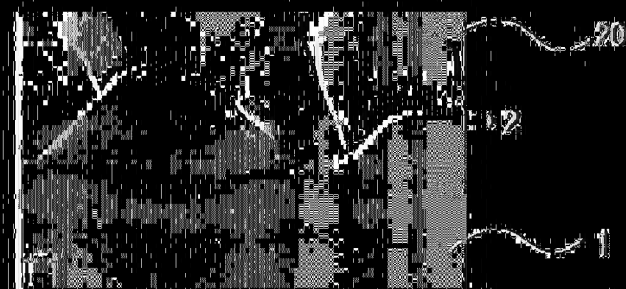




(圖 9)



(圖 10)



(圖 11)

