



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I504011 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 11 日

(21)申請案號：099116179

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 05 月 20 日

(51)Int. Cl. : *H01L31/18 (2006.01)**H01L31/0224(2006.01)**H01L31/042 (2014.01)*

(30)優先權：2009/05/20 美國

61/179,885

(71)申請人：杜邦股份有限公司(美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US)
美國(72)發明人：安德森 羅素 大衛 ANDERSON, RUSSELL DAVID (GB)；漢 肯尼士 瓦倫
HANG, KENNETH WARREN (US)；高世銘 KAO, SHIH MING (TW)；羅迪席歐
喬凡納 LAUDISIO, GIOVANNA (IT)；林政男 LIN, CHENG NAN (TW)；吳雋
變 WU, CHUN KWEI (TW)

(74)代理人：陳傳岳；郭雨嵐

(56)參考文獻：

WO 2009/041182A1

審查人員：陳憶緣

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 22 頁

(54)名稱

在矽晶圓前側上形成柵極電極之方法

PROCESS OF FORMING A GRID ELECTRODE ON THE FRONT-SIDE OF A SILICON WAFER

(57)摘要

一種在具有 ARC 層的矽晶圓上形成前柵極電極之方法，其包含以下步驟：

(1) 印刷並乾燥一金屬膏 A，該金屬膏 A 含有一無機內含物，其包括 0.5 至 8 重量百分比的玻璃熔塊，並具有燒穿能力，其中該金屬膏 A 是印刷在該 ARC 層上，以形成一組底部薄平行指狀線；

(2) 印刷並乾燥一金屬膏 B，該金屬膏 B 含有一無機內含物，其包括位於該組底部指狀線上方之 0.2 至 3 重量百分比的玻璃熔塊，其中該金屬膏 B 是以一柵極圖案印刷，該柵極圖案包括：(i) 形成一組疊置該組底部指狀線之頂部指狀線的薄平行指狀線；及(ii) 匯流排棒，其以直角與該指狀線相交；以及

(3) 燒製該雙重印刷的矽晶圓，其中該金屬膏 B 的無機內含物含有比該金屬膏 A 的無機內含物更少的玻璃熔塊加上選用的現有其他無機添加劑。

A process of forming a front-grid electrode on a silicon wafer having an ARC layer, comprising the steps: (1) printing and drying a metal paste A comprising an inorganic content comprising 0.5 to 8 wt.-% of glass frit and having fire-through capability, wherein the metal paste A is printed on the ARC layer to form a bottom set of thin parallel finger lines, (2) printing and drying a metal paste B comprising an inorganic content comprising 0.2 to 3 wt.-% of glass frit over the bottom set of finger lines, wherein the metal paste B is printed in a grid pattern which comprises (i) thin parallel finger lines forming a top set of finger lines superimposing the bottom set of finger lines and (ii) busbars intersecting the finger lines at right

angle, and (3) firing the double-printed silicon wafer, wherein the inorganic content of metal paste B contains less glass frit plus optionally present other inorganic additives than the inorganic content of metal paste A.

發明專利說明書

(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：

99116179

※ 申請日：

99.5.20

※IPC 分類：H01L 31/18

H2006.01

H01L 31/0224

H2006.01

H01L

31/04

H2006.01

一、發明名稱：(中文/英文)

在矽晶圓前側上形成柵極電極之方法

PROCESS OF FORMING A GRID ELECTRODE ON THE FRONT-SIDE
OF A SILICON WAFER

二、中文發明摘要：

一種在具有 ARC 層的矽晶圓上形成前柵極電極之方法，
其包含以下步驟：

(1) 印刷並乾燥一金屬膏 A，該金屬膏 A 含有一無機內含物，其包括 0.5 至 8 重量百分比的玻璃熔塊，並具有燒穿能力，其中該金屬膏 A 是印刷在該 ARC 層上，以形成一組底部薄平行指狀線；

(2) 印刷並乾燥一金屬膏 B，該金屬膏 B 含有一無機內含物，其包括位於該組底部指狀線上方之 0.2 至 3 重量百分比的玻璃熔塊，其中該金屬膏 B 是以一柵極圖案印刷，該柵極圖案包括：(i) 形成一組疊置該組底部指狀線之頂部指狀線的薄平行指狀線；及 (ii) 匯流排棒，其以直角與該指狀線相交；以及

(3) 燒製該雙重印刷的矽晶圓，

其中該金屬膏 B 的無機內含物含有比該金屬膏 A 的無機內含物更少的玻璃熔塊加上選用的現有其他無機添加劑。

三、英文發明摘要：

A process of forming a front-grid electrode on a silicon wafer having an ARC layer, comprising the steps:

(1) printing and drying a metal paste A comprising an inorganic content comprising 0.5 to 8 wt.-% of glass frit and having fire-through capability, wherein the metal paste A is printed on the ARC layer to form a bottom set of thin parallel finger lines,

(2) printing and drying a metal paste B comprising an inorganic content comprising 0.2 to 3 wt.-% of glass frit over the bottom set of finger lines, wherein the metal paste B is printed in a grid pattern which comprises (i) thin parallel finger lines forming a top set of finger lines superimposing the bottom set of finger lines and (ii) busbars intersecting the finger lines at right angle, and
(3) firing the double-printed silicon wafer,

wherein the inorganic content of metal paste B contains less glass frit plus optionally present other inorganic additives than the inorganic content of metal paste A.

四、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：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是針對在一矽晶圓前側上形成一柵極電極之方法。

【先前技術】

具有p型基底的一習知太陽能電池結構具有典型位於該電池的前側或受照側上的一負電極以及位於背側上的一正電極。眾所周知，落在一半導體主體的p-n接面上並具有適當波長的輻射係作為一外部能量來源，以便在該主體中產生電子-電洞對。存在於p-n接面的電位差導致電洞和電子以相反方向橫跨該接面移動，從而引發能夠輸送電力至一外部電路的電流流動。大部分的太陽能電池具有已經金屬化的矽晶圓之形式，亦即，其設有導電的金屬接點。

大部分目前使用的發電太陽能電池為矽太陽能電池。電極尤其是藉由使用例如網版印刷的方法而從金屬膏製成。

矽太陽能電池的製造典型始於具有矽晶圓形式的一p型矽基材，在其上藉由磷(P)之類的熱擴散而形成具有相反導電類型的一n型擴散層。氧氯化磷(POCl_3)一般是用作氣態的磷擴散源，其他液體源則是磷酸之類。在沒有任何特別修改的情況下，擴散層是形成在矽基材的整個表面上方。p-n接面形成在p型摻質濃度等於n型摻質濃度之處；具有接近受照側的p-n接面之習知電池具有介於0.05和0.5 μm 之間的接面深度。

在形成此擴散層之後，藉由例如氫氟酸之酸液蝕刻而從

其餘的表面移除過量的表面玻璃。

接下來， TiO_x 、 SiO_x 、 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ ，或特別地， SiN_x 或 Si_3N_4 的一ARC層(抗反射塗佈層)係藉由例如電漿CVD(化學氣相沈積)的方法形成在n型擴散層上達到介於0.05和0.1 μm 之間的厚度。

具有p型基底的一習知太陽能電池結構典型具有位於該電池前側上的一負柵極電極以及位於背側上的一正電極。該柵極電極典型藉由網版印刷與乾燥該電池前側的ARC層上之一前側銀膏(形成前電極的銀膏)來實施。該前側柵極電極典型以一所謂的H圖案網版印刷，該H圖案包括(i)薄平行指狀線(集極線)以及(ii)兩個匯流排棒，其以直角與該指狀線相交。此外，將一背側銀或銀/鋁膏和一鋁膏以網版印刷(或一些其他的塗敷方法)設置在該基材背側上，並相繼地乾燥。正常情形下，該背側銀或銀/鋁膏首先是網版印刷至該矽晶圓的背側上，以作為兩個平行的匯流排棒，或作為準備用於焊接互連線(預焊銅條)的矩形(耳片)。接著，將該鋁膏印刷在該裸區中，使之在該背側銀或銀/鋁上方稍微重疊。在一些情況下，該銀或銀/鋁膏是在該鋁膏已經印刷後才印刷。然後，典型地在一帶爐中實行週期1至5分鐘的燒製，而使該晶圓達到位於700至900°C之範圍內的峰值溫度。該前柵極電極與該背電極可循序燒製或共同燒製。

該鋁膏通常網版印刷在該矽晶圓背側上，並在其上乾燥。該晶圓是以高於鋁熔點的溫度燒製以形成一鋁-矽熔

體，隨後，在冷卻階段期間，形成以摻有鋁的矽之磊晶生長層。此層通常稱為背面場(BSF)層。該鋁膏藉由燒製而從乾燥狀態轉換為鋁背電極。同時燒製該背側銀或銀/鋁膏，使之變為銀或銀/鋁背電極。在燒製期間，背側鋁和背側銀或銀/鋁間的邊界呈現一合金狀態，且亦電連接。鋁電極占據背電極的大部分面積，部分是因為需要形成p⁺層之緣故。銀或銀/鋁背電極是形成在部分的背側上方(經常形成為2至6 mm寬的匯流排棒)，以作為用於以預焊銅條或類似物互連太陽能電池的一電極。此外，在燒製期間，印刷成為前側柵極電極的該前側銀膏經過燒結並穿透該ARC層，從而能夠電接觸該n型層。此類型的方法通常稱為「燒穿」。

已發現矽太陽能電池的電效率在以下之處獲得改善：該前側柵極電極的指狀線雙重印刷之處及在用於該第一次和該第二次印刷的該金屬膏之玻璃熔塊加上選用的現有其他無機添加劑的含量相異之處。與單純印刷相同金屬膏兩次相比，介於印刷層之間的黏著亦有所改善。

在本說明書說明書與申請專利範圍中，使用「玻璃熔塊加上選用的現有其他無機添加劑的含量」一詞。其意指金屬膏除金屬以外的無機成分。

【發明內容】

本發明是關於一種在矽晶圓的前側上形成柵極電極之方法，該矽晶圓在該前側上具有一p型區域、一n型區域、一p-n接面及一ARC層，該方法包含以下步驟：

(1) 印刷並乾燥一在該ARC層上具有燒穿能力的金屬膏A，其中該金屬膏A是印刷為形成一組底部指狀線的薄平行指狀線；

(2) 印刷並乾燥位於該組底部指狀線上方之一金屬膏B，其中該金屬膏B是以一柵極圖案印刷，該柵極圖案包括(i)形成疊置該組底部指狀線之一組頂部指狀線的薄平行指狀線；及(ii)二或多個平行匯流排棒，其以直角與該指狀線相交；以及

(3) 燒製該雙重印刷的矽晶圓，

其中該金屬膏A含有一有機媒劑與一無機內含物，該無機內含物包括：(a1)至少一導電金屬粉末，其選自由銀、銅和鎳所構成的群組；及(a2)0.5至8重量百分比，較佳的是1至3重量百分比的玻璃熔塊，

其中該金屬膏B含有一有機媒劑與一無機內含物，該無機內含物包括：(b1)至少一導電金屬粉末，其選自由銀、銅和鎳所構成的群組；及(b2)0.2至3重量百分比，較佳的是0.2至2重量百分比的玻璃熔塊，且

其中該金屬膏B的無機內含物含有比該金屬膏A的無機內含物更少的玻璃熔塊加上選用的現有其他無機添加劑。

【實施方式】

在本說明書與申請專利範圍中，使用「燒穿能力」一詞。具有燒穿能力的金屬膏為燒穿ARC層而達成與該矽基材表面產生電接觸的一金屬膏。相應地，具有很差的燒穿能力或甚至沒有燒穿能力的金屬膏，一旦經過燒製之後，

其僅與該矽基材產生很差的電接觸或甚至沒有任何電接觸。

在本發明之方法的步驟(1)中，將具有燒穿能力的金屬膏A印刷在一矽晶圓前側的ARC層上。該矽晶圓是習知的一單晶或多晶矽晶圓，誠如習知用於製造矽太陽能電池的矽晶圓；其具有一p型區域、一n型區域及一p-n接面。該矽晶圓在其前側上具有例如 TiO_x 、 SiO_x 、 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ ，或特別是 SiN_x 或 Si_3N_4 的一ARC層。這類矽晶圓已為熟悉此項技術者所熟知；為求簡潔，請參考「先前技術」一節。該矽晶圓可以設有習知的背側金屬化，亦即，如上文在「先前技術」一節中所述般設有背側鋁膏和背側銀或背側銀/鋁膏。塗敷該背側金屬膏可在該前側柵極電極完成之前或之後實行。該背側膏可個別燒製或共同燒製，或甚至可與在步驟(1)和(2)中該ARC層上所印刷的前側金屬膏共同燒製。

金屬膏A

金屬膏A為具有燒穿能力的一厚膜導電組成物。該金屬膏A含有一有機媒劑與一無機內含物，該無機內含物包括：(a1)至少一導電金屬粉末，其選自由銀、銅和鎳所構成的群組以及(a2)0.5至8重量百分比，較佳的是1至3重量百分比的玻璃熔塊。

金屬膏A含有一有機媒劑。多種惰性黏性材料可用作有機媒劑。該有機媒劑可以是微粒組分(導電金屬粉末、玻璃熔塊)在其中以適當穩定度分散的一有機媒劑。該有機

媒劑的性質，尤其是流變性質，可致使其提供良好的塗敷性質給該金屬膏，這些性質包括：不溶固體的穩定分散、針對印刷(尤其針對網版印刷)的適當黏度和觸變性、位於該矽晶圓前側上的ARC層與該膏固體之可濕性、良好的乾燥速率及良好的燒製性質。用在金屬膏A中的該有機媒劑可為一非水的惰性液體。該有機媒劑可為一有機溶劑或一有機溶劑的混合物；在一實施例中，該有機媒劑可為一或多種有機聚合物在一或多種有機溶劑中的溶液。可使用任何不同的有機媒劑，該媒劑可含有或可不含有增稠劑、穩定劑及/或其他常見的添加劑。在一實施例中，用作該有機媒劑之組分的聚合物可為乙基纖維素。其他可單獨或結合使用的聚合物之實例包括：乙基羥乙基纖維素、木松香、酚醛樹脂和低級醇的聚(甲基)丙烯酸酯。適當的有機溶劑的實例包括：酯醇與萜烯(例如， α -或 β -松脂醇或其與其他溶劑(例如，煤油、鄰苯二甲酸二丁酯、二乙二醇丁基醚、二乙二醇丁基醚醋酸酯、己二醇和高沸點醇)的混合物。此外，用於在金屬膏A之印刷塗敷後促進快速硬化的揮發性有機溶劑可包括在該有機媒劑中。可配製這些和其他溶劑的不同組合，以獲得所需的黏度和揮發性需求。

金屬膏A中的有機媒劑與無機內含物(無機成分；導電金屬粉末加上玻璃熔塊加上選用的現有其他無機添加劑)的比例取決於印刷金屬膏A的方法與所用之有機媒劑的種類，且可改變。通常，金屬膏A將含有58至95重量百分比的無機成分及5至42重量百分比的有機媒劑。

金屬膏A的無機內含物包括：(a1)至少一導電金屬粉末，其選自由銀、銅和鎳所構成的群組；及(a2)0.5至8重量百分比，較佳的是1至3重量百分比的玻璃熔塊。該無機內含物可進一步包括其他例如固體氧化物或能夠在金屬膏A之燒製期間形成固體氧化物之化合物的無機添加劑。在一實施例中，金屬膏A的無機內含物由(a1)至少一導電金屬粉末，其選自由銀、銅和鎳所構成的群組；及(a2)0.5至8重量百分比，較佳的是1至3重量百分比的玻璃熔塊所構成。

金屬膏A含有至少一導電金屬粉末，其選自由銀、銅和鎳所構成的群組。較佳的是選擇銀粉末。金屬或銀粉末可未經塗佈或至少部分以一界面活性劑塗佈。該界面活性劑可選自下列，但不受限於此：硬脂酸、軟酯酸、月桂酸、油酸、癸酸、肉豆蔻酸和亞麻油酸與其鹽類(舉例來說，銨、鈉或鉀鹽)。

該導電金屬粉末(或特別是銀粉末)的平均粒度位於例如0.5至5 μm 的範圍內。舉例來說，該導電金屬粉末(或特別是銀粉末)在金屬膏A中的總含量為50至92重量百分比，或者在一實施例中為65至84重量百分比。

在本說明書與申請專利範圍中，使用「平均粒度」一詞。其意指平均粒子直徑(d_{50})是以雷射散射來決定。在本說明書與申請專利範圍中針對平均粒度所作的所有陳述皆是關於存在金屬膏A和B中之相關材料的平均粒度。

一般而言，金屬膏A僅含有至少一導電金屬粉末，其選

自由銀、銅和鎳所構成的群組。然而，可以用一或多個其他微粒金屬取代一小部分選自由銀、銅和鎳所構成之群組的導電金屬。舉例來說，以金屬膏A所含有的微粒金屬總量為基礎，這類其他微粒金屬的比例為0至10重量百分比。

如先前所提及，金屬膏A含有作為無機黏合劑的玻璃熔塊。該玻璃熔塊的平均粒度位於例如0.5至4 μm 的範圍內。

該玻璃熔塊的製備早已為人所熟知，舉例來說，其在於將玻璃組分以組分的氧化物形式熔化在一起，並將這類熔化的組成物澆注至水中，以形成該玻璃熔塊。如在此項技術中所熟知般，可實施加熱以達峰值溫度並持續一段時間，以致該熔體完全變成液體且均質。

玻璃可在一球磨機中與水或惰性低黏度、低沸點的有機液體一起碾磨，以縮小該玻璃熔塊的粒度，並獲得具有本質上均勻尺寸的玻璃熔塊。接著，其可在水或該有機液體中沉降以分離細料，並可移除含有該細料的上清流體。亦可使用其他的類析法。

金屬膏A為黏性組成物，其可藉由將一或多個該導電金屬粉末和該玻璃熔塊與該有機媒劑機械混合而製備。在一實施例中，可使用粉末混合的製造方法，其為一等效於傳統輥磨的分散技術；亦可使用輥磨或其他混合技術。

金屬膏A可依照上述方式使用，或者可藉由例如添加一或多個額外的有機溶劑進行稀釋；因此，可以減少金屬膏

A的所有其他組分之重量百分比。

在本發明之方法的步驟(1)中，將金屬膏A印刷，尤其是網版印刷為形成一組底部指狀線的薄平行指狀線。該平行指狀線彼此之間具有例如2至5 mm的距離、例如3至30 μm 的一乾燥層厚度及例如25至150 μm 的寬度。

舉例來說，對印刷的金屬膏A進行週期1至100分鐘的乾燥，連同該矽晶圓達到位於100至300°C範圍內的峰值溫度。舉例來說，乾燥可使用帶式、旋轉式或固定式乾燥器，尤其是IR(紅外線)帶式乾燥器，來實行。

在本發明之方法的步驟(2)中，將金屬膏B以一柵極圖案印刷，尤其是網版印刷，該柵極圖案包括：(i)形成疊置該組底部指狀線之一組頂部指狀線的薄平行指狀線；及(ii)二或多個平行匯流排棒，其以直角與該指狀線相交。

金屬膏B

金屬膏B為一厚膜導電組成物，其可或可不具有或可僅具有很差的燒穿能力。在一較佳的實施例中，該金屬膏B並不具有燒穿能力。在另一較佳實施例中，該金屬膏B僅具有很差的燒穿能力。金屬膏B含有一有機媒劑與一無機內含物，該無機內含物包括：(b1)至少一導電金屬粉末，其選自由銀、銅和鎳所構成的群組；及(b2)0.2至3重量百分比，較佳的是0.2至2重量百分比的玻璃熔塊。

必要的是金屬膏B的無機內含物含有比金屬膏A的無機內含物更少的玻璃熔塊加上選用的現有其他無機添加劑。在一實施例中，金屬膏B的無機內含物含有比金屬膏A的

無機內含物更少的玻璃熔塊。

金屬膏B含有一有機媒劑。至於該有機媒劑，如同上文與金屬膏A中的有機媒劑所述之相同的有機媒劑。

金屬膏B含有至少一導電金屬粉末，其選自由銀、銅和鎳所構成的群組。較佳的是選擇銀粉末。金屬或銀粉末可未經塗佈或至少部分以一界面活性劑塗佈。該界面活性劑可選自下列，但不受限於此：硬脂酸、軟酯酸、月桂酸、油酸、癸酸、肉豆蔻酸和亞麻油酸與其鹽類(舉例來說，銨、鈉或鉀鹽)。

該導電金屬粉末(或特別是銀粉末)的平均粒度位於例如0.5至5 μm 的範圍內。舉例來說，該導電金屬粉末(或特別是銀粉末)在金屬膏B中的總含量為50至92重量百分比，或者在一實施例中，其為65至84重量百分比。

一般而言，金屬膏B僅含有至少一導電金屬粉末，其選自由銀、銅和鎳所構成的群組。然而，可以用一或多個其他微粒金屬取代一小部分選自由銀、銅和鎳所構成之群組的導電金屬。舉例來說，以金屬膏B所含有的微粒金屬總量為基礎，這類其他微粒金屬的比例為0至10重量百分比。

如先前所提及，金屬膏B含有作為無機黏合劑的玻璃熔塊。該玻璃熔塊的平均粒度位於例如0.5至4 μm 的範圍內。

在不具有燒穿能力或僅具有很差燒穿能力之金屬膏B的較佳實例中，金屬膏B中所含的玻璃熔塊可由至少一個選

自下列構成之群組的玻璃熔塊構成：(i)具有位於571至636°C之範圍內之軟化點溫度(玻璃轉移溫度，由微差熱分析法(DTA)以10 K/分的加熱速率決定)並含有53至57重量百分比之 PbO 、25至29重量百分比之 SiO_2 、2至6重量百分比之 Al_2O_3 和6至9重量百分比之 B_2O_3 的含鉛玻璃熔塊；(ii)具有位於550至611°C之範圍內之軟化點溫度並含有11至33重量百分比之 SiO_2 、>0至7重量百分比，尤其是5至6重量百分比之 Al_2O_3 和2至10重量百分比之 B_2O_3 的無鉛玻璃熔塊；以及(iii)具有位於550至611°C之範圍內之軟化點溫度並含有40至73重量百分比之 Bi_2O_3 、11至33重量百分比之 SiO_2 、>0至7重量百分比，尤其是5至6重量百分比之 Al_2O_3 和2至10重量百分比之 B_2O_3 的無鉛玻璃熔塊。換句話說，在此，該至少一個玻璃熔塊可包括屬於類型(i)及/或屬於類型(ii)及/或屬於類型(iii)的玻璃熔塊；介於不同玻璃熔塊類型之間的比例可為任何一種。在屬於類型(ii)之無鉛玻璃熔塊的實例中， SiO_2 、 Al_2O_3 和 B_2O_3 的重量百分比總和並非100重量百分比，且缺少的重量百分比尤其是由一或多個例如鹼金屬氧化物(像是 Na_2O)、鹼土金屬氧化物(像是 MgO)和金屬氧化物(像是 Bi_2O_3 、 TiO_2 和 ZnO)的其他氧化物所貢獻。在代表屬於類型(ii)之無鉛玻璃之一特定實施例之屬於類型(iii)之無鉛玻璃的實例中， Bi_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 和 B_2O_3 的重量百分比總和可或可不為100重量百分比；萬一其總和不等於100重量百分比，缺少的重量百分比尤其可由一或多個例如鹼金屬氧化物(像是 Na_2O)、

鹼土金屬氧化物(像是MgO)和金屬氧化物(像是TiO₂和ZnO)的其他氧化物所貢獻。

至於該等玻璃熔塊的製備，其內容與上文中製備金屬膏A的玻璃熔塊之敘述相同。

金屬膏B中的有機媒劑與無機內含物(無機成分；導電金屬粉末加上玻璃熔塊加上選用的現有其他無機添加劑)的比例取決於印刷金屬膏B的方法與所用之有機媒劑的種類，且可改變。通常，金屬膏B將含有53至95重量百分比的無機成分及5至47重量百分比的有機媒劑。

金屬膏B的無機內含物包括：(b1)至少一導電金屬粉末，其選自由銀、銅和鎳所構成的群組；及(b2)0.2至3重量百分比，較佳的是0.2至2重量百分比的玻璃熔塊。該無機內含物可進一步包括其他例如固體氧化物或能夠在金屬膏B之燒製期間形成固體氧化物之化合物的無機添加劑。在一實施例中，金屬膏B的無機內含物由(b1)至少一導電金屬粉末，其選自由銀、銅和鎳所構成的群組；及(b2)0.2至3重量百分比，較佳的是0.2至0.2重量百分比的玻璃熔塊所構成。

金屬膏B為黏性組成物，其可藉由將一或多個該導電金屬粉末和該玻璃熔塊與該有機媒劑機械混合而製備。在一實施例中，可使用粉末混合的製造方法，其為一等效於傳統輥磨的分散技術；亦可使用輥磨或其他混合技術。

金屬膏B可依照上述方式使用，或者可藉由例如添加一或多個額外的有機溶劑進行稀釋；因此，可以減少金屬膏

B的所有其他組分之重量百分比。

在本發明之方法的步驟(2)中，將金屬膏B以一柵極圖案印刷，尤其是網版印刷，該柵極圖案包括：(i)形成疊置該組底部指狀線之一組頂部指狀線的薄平行指狀線；及(ii)二或多個平行匯流排棒，其以直角與該指狀線相交。在一實施例中，該柵極圖案為具有兩個平行匯流排棒的一H圖案。如此形成之該組頂部指狀線的平行指狀線具有例如3至30 μm 的一乾燥層厚度及例如25至150 μm 的寬度。指狀線的總乾燥層厚度(底部加上頂部指狀線的乾燥層厚度)是位於例如10至50 μm 的範圍內。該匯流排棒具有例如10至50 μm 的乾燥層厚度及例如1至3 mm的寬度。

舉例來說，對印刷的金屬膏B進行週期1至100分鐘的乾燥，連同該矽晶圓達到位於100至300°C範圍內的峰值溫度。舉例來說，乾燥可使用帶式、旋轉式或固定式乾燥器，尤其是IR帶式乾燥器來實行。

燒製步驟

接續步驟(1)和(2)的燒製步驟(3)為一共同燒製步驟。然而，雖然不是較佳選擇，但亦可在步驟(1)和(2)之間執行一額外的燒製步驟(1a)。

舉例來說，步驟(3)的燒製可執行1至5分鐘的週期，而使該矽晶圓達到位於700至900°C之範圍內的一峰值溫度。燒製可使用例如單區或多區式帶爐，尤其是多區式紅外線帶爐來實行。燒製可在一惰性氣體大氣中或存在氧氣(舉例來說，存在空氣)的環境中發生。在燒製期間，可移

除，亦即燃燒及/或碳化(尤其是燃燒)包括非揮發性有機材料的有機物質以及不會在乾燥期間蒸發掉的有機部分，且該玻璃熔塊與該導電金屬粉末一起燒結。金屬膏A蝕刻該ARC層並燒穿，以達成與該矽基材的電接觸。如果金屬膏B具有燒穿能力，則匯流排棒蝕刻該ARC層並燒穿，以達成與該矽基材的電接觸。在金屬膏B不具有或僅具有很差的燒穿能力的較佳實例中，匯流排棒在燒製後仍然是「無接觸」的匯流排棒(浮接的匯流排棒、未燒穿ARC層或僅燒穿一有限程度之ARC層的匯流排棒)，亦即，ARC層實質上至少殘存在匯流排棒與矽基材之間。

本發明的方法之一額外優點在於：此本方法所製造的柵極電極可藉由優越突出的焊錫黏著性而顯出區別。

實例

(1) 太陽能電池的製造

一太陽能電池是以下列方式形成：

(i) 在具有30 μm 全平面厚鋁電極(從商業上可由E. I. Du Pont de Nemours and Company購得之PV381鋁組成物網版印刷而成)之矽基材(200 μm 厚的多晶矽晶圓，其具有243 cm^2 的面積、p型(硼)大塊矽、連同一n型擴散 POCl_3 射極、以酸紋理化的表面、在晶圓射極上藉由CVD塗敷的 SiN_x ARC層)的正面上，將一前側銀膏(商業上可由E. I. Du Pont de Nemours and Company購得的PV159；沒有金屬的無機內含物佔7重量百分比，玻璃熔塊則佔2重量百分比)網版印刷並乾燥為100 μm 寬且平行的指狀線，彼此之間具

有 2.25 mm 的距離。接著將一銀膏 B1/B2 (分別是 B1 或 B2) 疊置該組底部指狀線並網版印刷為 100 μm 寬且平行的指狀線，彼此之間具有 2.25 mm 的距離，並具有 2 mm 寬和 11 μm /8 μm 厚的二個平行匯流排棒，其以直角與該指狀線相交。所有金屬膏都在共同燒製之前乾燥。燒製之後，該指狀線的總厚度為 30 μm /25 μm 。

銀膏 B1/B2 含有 85/81 重量百分比的銀粉末 (平均粒度 2 μm) 和 15/19 重量百分比的有機媒劑 (有機聚合樹脂和有機溶劑) 加上玻璃熔塊 (平均粒度 0.8 μm)。銀膏 B1/B2 的玻璃熔塊含量為 0.5/2.0 重量百分比。附表 1 提供具有已經使用的玻璃熔塊類型之組成物資料。

(ii) 該經過印刷的晶圓接著在一 Despatch 加熱爐中以 3000 mm/分鐘的帶速度與定義如區域 1=500°C、區域 2=525°C、區域 3=550°C、區域 4=600°C、區域 5=925°C 和最終區域設定為 900°C 的區域溫度燒製。燒製後，該金屬化晶圓變為功能性的光電裝置。

進行電氣性能的測量。而且，測量沈積 (laydown)。

(2) 測試程序

效率

為了測量光轉換效率，將根據上述方法所形成的太陽能電池放置在一商用的 I-V 測試器中 (由 h.a.l.m. elektronik GmbH 提供)。I-V 測試器中的燈模擬具有已知強度 (近乎 1000 W/m^2) 的陽光，並照射該電池的射極。印刷在該燒製好的電池上之金屬化隨後以四個電氣探針進行接觸。該太

陽能電池所產生的光電流(V_{oc} ，開路電壓； I_{sc} ，短路電流)是在一電阻範圍間進行測量，以計算I-V響應曲線。

附表2提供關於實例1和2(兩者皆根據本發明)與比較例3的概述。

表 1

玻璃類型	玻璃組成物，以重量百分比表示：						
	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	PbO	Bi_2O_3	TiO_2	PbF_2
膏A中的玻璃	22	0.4	7.5	46.8	6.8	5.8	10.7
膏B中的玻璃	28	4.7	8.1	55.9		3.3	

表 2

實例	第1層	第2層	總沈積 (mg)	V_{oc} (mV)	I_{sc} (A)	效率 (%)	FF (%)	柵極電阻 ($m\Omega$)
1	PV159	B1	256	612.2	8.11	15.62	75.9	18.7
2	PV159	B2	266	618.0	8.16	16.04	77.4	20.0
3	PV159	PV159	438	612.7	8.15	15.13	73.8	21.9

七、申請專利範圍：

1. 一種在矽晶圓的前側上形成柵極電極之方法，該矽晶圓在該前側上具有一p型區域、一n型區域、一p-n接面及一抗反射塗佈層（ARC層），該方法包含以下步驟：

- (1) 印刷並乾燥一在該抗反射塗佈層（ARC層）上具有燒穿能力的金屬膏A，其中該金屬膏A被印刷成為形成一組底部指狀線的薄平行指狀線；

- (2) 印刷並乾燥位於該組底部指狀線上方之一金屬膏B，其中該金屬膏B是以一柵極圖案印刷，該柵極圖案包括(i)形成疊置該組底部指狀線之一組頂部指狀線的薄平行指狀線；及(ii)二或多個平行匯流排棒，其以直角與該指狀線相交；以及

- (3) 燒製該雙重印刷的矽晶圓，

其中該金屬膏A含有一有機媒劑與一無機內含物，該無機內含物包括：(a1)至少一導電金屬粉末，其選自由銀、銅和鎳所構成的群組；及(a2)0.5至8重量百分比的玻璃熔塊，

其中該金屬膏B含有一有機媒劑與一無機內含物，該無機內含物包括：(b1)至少一導電金屬粉末，其選自由銀、銅和鎳所構成的群組；及(b2)0.2至3重量百分比的玻璃熔塊，且

其中該金屬膏B的無機內含物含有比該金屬膏A的無機內含物更少的玻璃熔塊加上選用的現有其他無機添加劑，且

- 其中該金屬膏B中所包括的該玻璃熔塊是由至少一玻璃熔塊構成，該玻璃熔塊係具有位於571至636°C之範圍內之軟化點溫度並含有53至57重量百分比之PbO、25至29重量百分比之SiO₂、2至6重量百分比之Al₂O₃和6至9重量百分比之B₂O₃的含鉛玻璃熔塊。
2. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該導電金屬粉末在該金屬膏A中的總含量為50至92重量百分比。
 3. 如申請專利範圍第1或2項所述之方法，其中該導電金屬粉末在該金屬膏B中的總含量為50至92重量百分比。
 4. 如申請專利範圍第1或2項所述之方法，其中在該金屬膏A中之該至少一導電金屬粉末為銀粉末。
 5. 如申請專利範圍第1或2項所述之方法，其中在該金屬膏B中之該至少一導電金屬粉末為銀粉末。
 6. 如申請專利範圍第1或2項所述之方法，其中該金屬膏B不具有或僅具有很差的燒穿能力。
 7. 如申請專利範圍第1或2項所述之方法，其中該抗反射塗佈層（ARC層）是選自於由TiO_x、SiO_x、TiO_x/SiO_x、SiN_x或Si₃N₄之抗反射塗佈層（ARC層）所構成的群組。
 8. 如申請專利範圍第1或2項所述之方法，其中一額外的燒製步驟(1a)是在步驟(1)和(2)之間執行。
 9. 如申請專利範圍第1或2項所述之方法，其中在步驟(1)和(2)中的印刷為網版印刷。
 10. 一種前側柵極電極，係根據如申請專利範圍第1至9項中任一項所述之方法而製成的。

11. 一種矽太陽能電池，包含：在其前側上具有一抗反射塗佈層（ARC層）層的矽晶圓以及如申請專利範圍第11項所述之前側柵極電極。