



(21) 申請案號：105109419

(22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 25 日

(51) Int. Cl. : *H01B1/22 (2006.01)**H01B5/00 (2006.01)**H01L31/18 (2006.01)**H01L31/0224(2006.01)**H01L31/042 (2014.01)*

(30) 優先權：2015/03/27 美國

62/139,302

(71) 申請人：赫瑞斯德國有限兩合公司 (德國) HERAEUS DEUTSCHLAND GMBH &amp; CO. KG

(DE)

德國

(72) 發明人：昆尼格 馬克思 KOENIG, MARKUS (DE)；舒爾策 格爾德 SCHULZ, GERD (DE)；辛德爾 丹尼爾 ZINDEL, DANIEL (DE)；赫爾泰斯 馬提亞斯 HOERTEIS, MATTHIAS (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：30 項 圖式數：4 共 55 頁

## (54) 名稱

包含氧化物添加劑之導電膏

ELECTRO-CONDUCTIVE PASTES COMPRISING AN OXIDE ADDITIVE

## (57) 摘要

本發明大體上係關於一種包含氧化物添加劑之導電膏及可自其獲得之太陽能電池。更具體言之，本發明係關於導電膏、太陽能電池前驅物、太陽能電池之製備製程、太陽能電池及太陽能模組。本發明係關於一種包含以下導電膏成分之導電膏組成物：a. 以該導電膏計至少約 70 重量% Ag 粒子；b. 載體；c. 玻璃；d. 包含 MI、MII 及 O 之氧化物添加劑；其中 MI 與 MII 不同；其中 MI 係選自由以下組成之群：V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Ge、As、Sb、Se、Te、Pb 及 Bi；其中 MII 係選自由以下組成之群：V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Ge、As、Sb、Se、Te、Pb、Bi、Mn、Ce、Zn、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr 及 Ba；其中根據電子背向散射繞射(electron back scattering diffraction；EBSD) 量測，該氧化物添加劑為結晶體。

In general, the present invention relates to an electro-conductive paste comprising an oxide additive and solar cells obtainable therefrom. More specifically, the present invention relates to electro-conductive pastes, solar cell precursors, processes for preparation of solar cells, solar cells and solar modules. The present invention relates to a conductive paste composition comprising the following paste constituents: a. at least about 70 wt.% Ag particles, based on the paste; b. a vehicle; c. a glass; d. an oxide additive comprising MI, MII, and O; wherein MI and MII are different; wherein MI is selected from the group consisting of: V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Ge, As, Sb, Se, Te, Pb and Bi; wherein MII is selected from the group consisting of: V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Ge, As, Sb, Se, Te, Pb, Bi, Mn, Ce, Zn, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr and Ba; wherein the oxide additive is crystalline according to electron back scattering diffraction (EBSD) measurement.

指定代表圖：

符號簡單說明：

102 . . . p-n 界面邊界

105 . . . 前摻雜層

106 . . . 背摻雜層

300b . . . 晶圓

311 . . . 背面上之其他層

312 . . . 正面上之其他層

313 . . . 導電膏

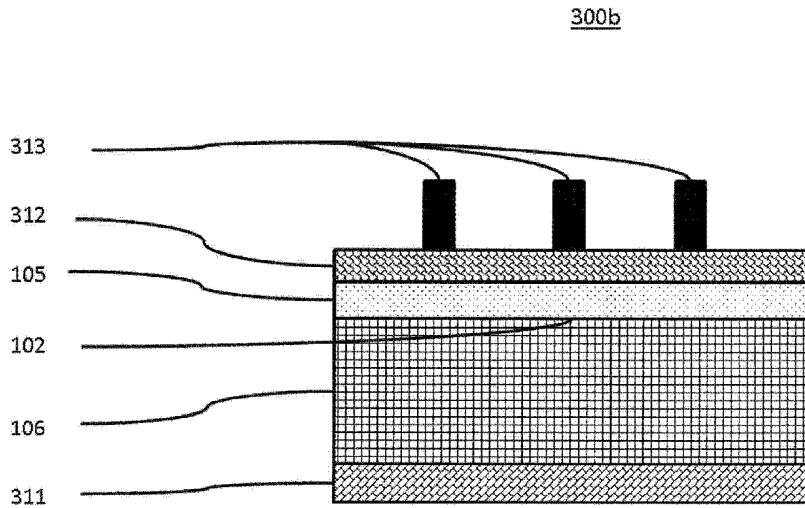


圖3b

# 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)

包含氧化物添加劑之導電膏

ELECTRO-CONDUCTIVE PASTES COMPRISING AN OXIDE ADDITIVE

## 【技術領域】

【0001】 本發明大體上係關於一種包含氧化物添加劑之導電膏及可自其獲得之太陽能電池。更具體言之，本發明係關於導電膏、太陽能電池前驅物、太陽能電池之製備製程、太陽能電池及太陽能模組。

## 【先前技術】

【0002】 太陽能電池為利用光伏打效應將光能轉化成電之裝置。太陽能為有吸引力的綠色能源，因為其為可持續的且僅產生無污染之副產物。因此，當前大量研究正致力於研發具有增強效率之太陽能電池，同時不斷降低材料及製造成本。當光撞擊太陽能電池時，一部分入射光經表面反射且剩餘光傳輸至太陽能電池中。所傳輸光子經太陽能電池吸收，太陽能電池通常由半導體材料，諸如常常經適當摻雜之矽製成。經吸收之光子能量會激發半導體材料之電子，從而產生電子-電洞對。此等電子-電洞對隨後藉由 p-n 接面分離，且藉由太陽能電池表面上之導電電極得到收集。圖 1 展示簡單太陽能電池之最少構造。

【0003】 太陽能電池通常基於矽，常常呈 Si 晶圓形式。此處，p-n 接面通常製備如下：提供 n 型摻雜 Si 基板且向一面上塗覆 p 型摻雜層，或提供 p 型摻雜 Si 基板且向一面上塗覆 n 型摻雜層，從而在兩種情況下均得到所謂的 p-n 接面。塗覆有摻雜劑層之表面一般充當電池之正面，具有原始摻

雜劑之 Si 之相對側充當背面。n 型及 p 型太陽能電池均為可能的且已在工業上得到利用。經設計以利用入射於兩個表面上之光的電池亦為可能的，但其用途尚未得到廣泛利用。

【0004】 為使太陽能電池正面上之入射光進入且經吸收，前電極通常配置成兩組垂直線，分別稱為「指狀物 (finger)」及「匯流排 (bus bar)」。指狀物與正面形成電接點，且匯流排連接此等指狀物以允許電荷有效地排出至外部電路。指狀物及匯流排之此配置通常以導電膏形式塗覆，加以燒製而得到固體電極體。背電極亦常以導電膏形式塗覆，其隨後經燒製而得到固體電極體。典型導電膏含有金屬粒子、玻璃及有機載體。

【0005】 先前已將有機過渡金屬化合物用於光伏打膏中，例如在 WO 2012/0583058 A1 中。

【0006】 目前先進技術中仍持續需要對製造光伏打太陽能電池之方法進行改良。

#### 【發明內容】

【0007】 本發明大體上係基於解決與太陽能電池相關，尤其與 n 型太陽能電池相關之目前先進技術中所遇到的問題中之至少一者的目標。

【0008】 更具體言之，本發明進一步係基於提供具有改良效能之太陽能電池的目標，尤其對由電池效率、開路電池電壓、填充因數及串聯電阻組成之群中之一或多者加以改良。

【0009】 藉由形成本發明之申請專利範圍的類別之標的物來為達成上述目標中之至少一者作出貢獻。藉由代表本發明之特定具體實例的本發明之附屬申請專利範圍的標的物來作出進一步之貢獻。

**【圖式簡單說明】**

【0010】 本發明現藉助於圖式進行解釋，該等圖式僅意欲用於說明且不應視為限制本發明之範圍。簡言之，

圖 1 展示太陽能電池之最少層組態之截面視圖，

圖 2 展示太陽能電池之常見層組態之截面視圖，

圖 3a、圖 3b 及圖 3c 一起說明燒製前側導電膏之製程。

圖 4 展示以下量測特定接觸電阻之測試方法的切割定位。

圖 1 展示太陽能電池 100 之截面視圖且表示根據本發明之太陽能電池的最少必需層組態。自背面開始且朝向正面繼續，太陽能電池 100 包含背電極 104、背摻雜層 106、p-n 界面邊界 102、前摻雜層 105 及前電極 103，其中前電極足夠穿入前摻雜層 105 中以與其形成良好電接觸，但不足以分流 p-n 界面邊界 102。背摻雜層 106 與前摻雜層 105 一起構成單個摻雜 Si 晶圓 101。在 100 表示 n 型電池之情況下，背電極 104 較佳為銀電極，背摻雜層 106 較佳為輕微摻雜有 P 之 Si，前摻雜層 105 較佳為大量摻雜有 B 之 Si，且前電極 103 較佳為混合銀及鋁電極。在 100 表示 p 型電池之情況下，背電極 104 較佳為混合銀及鋁電極，背摻雜層 106 較佳為輕微摻雜有 B 之 Si，前摻雜層 105 較佳為大量摻雜有 P 之 Si，且前電極 103 較佳為銀電極。前電極 103 已在圖 1 中表示為由三個主體組成，其純粹為了示意性說明前電極 103 並未完全覆蓋正面之事實。本發明不將前電極 103 限制為由三個主體組成之電極。

圖 2 展示根據本發明之太陽能電池 200 之常見層組態之截面視圖(不包括純粹提供化學及機械保護之其他層)。自背面開始且朝向正面繼續，太陽

能電池 200 包含背電極 104、背鈍化層 208、高度摻雜背層 210、背摻雜層 106、p-n 接面邊界 102、前摻雜層 105、前鈍化層 207、抗反射層 209、前電極指狀物 214 及前電極匯流排 215，其中前電極指狀物經過抗反射層 209 及前鈍化層 207 且足夠充分地穿入至前摻雜層 105 中以與前摻雜層形成良好電接觸，但不足以分流 p-n 接面邊界 102。在 200 表示 n 型電池之情況下，背電極 104 較佳為銀電極，高度摻雜背層 210 較佳為大量摻雜有 P 之 Si，背摻雜層 106 較佳為輕微摻雜有 P 之 Si，前摻雜層 105 較佳為大量摻雜有 B 之 Si，抗反射層 209 較佳為氮化矽層，且前電極指狀物 214 及匯流排 215 較佳為銀及鋁之混合物。在 200 表示 p 型電池之情況下，背電極 104 較佳為混合銀及鋁電極，高度摻雜背層 210 較佳為大量摻雜有 B 之 Si，背摻雜層 106 較佳為輕微摻雜有 B 之 Si，前摻雜層 105 較佳為大量摻雜有 P 之 Si，抗反射層 209 較佳為氮化矽層，且前電極指狀物 214 及匯流排 215 較佳為銀。圖 2 為示意性的，且本發明不將前電極指狀物之數目限制為如所示之三個。此截面視圖不能有效地展示以垂直於前電極指狀物 214 之平行線配置的眾多前電極匯流排 215。

圖 3a、圖 3b 及圖 3c 一起說明燒製前側導電膏以產生前側電極之製程。圖 3a、圖 3b 及圖 3c 為示意性的且一般化的，且進一步彼等構成 p-n 接面之其他層僅視作視情況選用之其他層，而不作較為詳細之討論。

圖 3a 說明在塗覆前電極之前的晶圓 300a。自背面開始且朝向正面繼續，在塗覆前電極之前的晶圓 300a 視情況包含在背面上之其他層 311、背摻雜層 106、p-n 接面邊界 102、前摻雜層 105 及在正面上之其他層 312。在背面上之其他層 311 可包含背電極、背鈍化層、高度摻雜背層中之任一者

或不包含上述各者。在正面上之其他層 312 可包含前鈍化層、抗反射層中之任一者或不包含上述各者。

圖 3b 展示導電膏在燒製之前塗覆至正面之晶圓 300b。除了上文所述存在於 300a 中之層以外，導電膏 313 存在於正面之表面上。

圖 3c 展示具有經塗覆之前電極的晶圓 300c。除了上文所述存在於 300a 中之層以外，亦存在前側電極 103，其自正面之表面經過其他前層 312 且穿入前摻雜層 105 中，且自圖 3b 之導電膏 313 藉由燒製形成。

在圖 3b 及圖 3c 中，經塗覆之導電膏 313 及前電極 103 示意性地展示為以三個主體之形式存在。此純粹為表示藉由導電膏/電極不完全覆蓋正面的示意性方式，且本發明不將導電膏/電極限制為以三個主體之形式存在。

圖 4 展示在晶圓 420 中切割 421 相對於指狀物線 422 之定位，其用於以下測試方法中以量測特定接觸電阻。

### 【實施方式】

【0011】 藉由以下具體實例來為達成上述目標中之至少一者作出貢獻。

- III 一種導電膏組成物，其包含以下導電膏成分：
  - a. 以導電膏計，至少約 70 重量%，較佳至少約 75 重量%，更佳至少約 80 重量% Ag 粒子；
  - b. 載體；
  - c. 玻璃，根據電子背向散射繞射 (EBSD) 量測，其較佳為非結晶體；
  - d. 包含 MI、MII 及 O 之氧化物添加劑；
  - e. 其中 MI 與 MII 不同；

其中 MI 係選自由以下組成之群：V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Ge、As、Sb、Se、Te、Pb 及 Bi，較佳選自由 V、Nb、Ta、Cr、Mo 及 W 組成之群，更佳選自由 V、Cr、Mo 及 W 組成之群，最佳選自由 V 與 Mo 組成之群；

其中 MII 係選自由以下組成之群：V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Ge、As、Sb、Se、Te、Pb、Bi、Mn、Ce、Zn、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr 及 Ba，較佳選自由以下組成之群：V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Ge、As、Sb、Se、Te、Pb、Bi、Mn、Ce、Zn、Mg、Ca、Sr 及 Ba，更佳選自由以下組成之群：V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Ge、As、Sb、Se、Te、Pb、Bi、Mn、Ce、Zn，再更佳選自由以下組成之群：V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Ge、Sb、Pb、Bi、Mn、Ce、Zn，再更佳選自由以下組成之群：V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Pb、Bi、Mn、Ce、Zn，再更佳選自由 Pb、Bi、Mn、Ce、Zn 組成之群，再更佳選自由 Pb 與 Bi 組成之群，最佳為 Bi。

其中根據電子背向散射繞射（EBSD）量測，氧化物添加劑為結晶體。

IIaI 根據先前具體實例中任一者之導電膏組成物，其中 MI 係選自由以下組成之群：V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Ge、As、Sb、Se、Pb 及 Bi。

IIb 根據先前具體實例中任一者之導電膏組成物，其中 MI 係選自由以下組成之群：V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、As、Sb、Se、Pb 及 Bi。

IIcI 根據先前具體實例中任一者之導電膏組成物，其中 MI 係選自由以下組成之群：V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Ge、Sb、Se、Pb 及 Bi。

IIcII 根據先前具體實例中任一者之導電膏組成物，其中 MI 係選自由以下組成之群：V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Sb、Se、Pb 及 Bi。

IIeI 根據先前具體實例中任一者之導電膏組成物，其中 MI 係選自由

以下組成之群：V、Nb、Ta、Cr、Mo 及 W。

l2l 根據具體實例1l或1l1a之導電膏組成物，其中 MI 選自由 V 與 Mo 組成之群。

l2al 根據先前具體實例中任一者之導電膏組成物，其中 MI 係選自由以下組成之群：V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Ge、As、Sb、Se、Te、Pb、Bi、Mn、Ce、Zn、Mg、Ca、Sr 及 Ba；

l2bl 根據先前具體實例中任一者之導電膏組成物，其中 MII 係選自由以下組成之群：V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Ge、As、Sb、Se、Te、Pb、Bi、Mn、Ce 及 Zn；

l2cl 根據先前具體實例中任一者之導電膏組成物，其中 MII 係選自由以下組成之群：V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Ge、Sb、Pb、Bi、Mn、Ce 及 Zn；

l2dl 根據先前具體實例中任一者之導電膏組成物，其中 MII 係選自由以下組成之群：V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Pb、Bi、Mn、Ce 及 Zn；

l3l 根據先前具體實例中任一者之導電膏組成物，其中 MII 係選自由 Pb、Bi、Zn、Ce 及 Mn 組成之群，較佳選自由 Pb 與 Bi 組成之群，最佳為 Bi。

l3al 根據先前具體實例中任一者之導電膏組成物，其中 MII 係選自由 Pb 與 Bi 組成之群。

l4l 根據先前具體實例中任一者之導電膏組成物，其中氧化物添加劑具有通式  $MI_aMII_bO_c$ ，其中 a、b 及 c 為正整數。a 較佳在 1 至 20 範圍內，更佳在 1 至 12 範圍內，最佳在 1 至 8 範圍內；b 較佳在 1 至 20 範圍內，更

佳在 1 至 12 範圍內，最佳在 1 至 8 範圍內；c 較佳在 2 至 30 範圍內，更佳在 3 至 20 範圍內，最佳在 4 至 12 範圍內。

14a1 根據具體實例141之導電膏組成物，其中比率 a:b 在約 1:5 至約 5:1 範圍內，較佳在約 1:4 至約 4:1 範圍內，更佳在約 1:3 至約 3:1 範圍內。

14b1 根據具體實例141或14a1之導電膏組成物，其中 b 大於或等於 a。

151 根據具體實例141之導電膏組成物，其中氧化物係選自由以下組成之群的一或多者： $\text{ZnMoO}_4$ 、 $\text{MnMoO}_4$ 、 $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 $\text{PbMoO}_4$ 、 $\text{BiVO}_4$ 、 $\text{Pb}(\text{VO}_3)_2$ 、 $\text{PbMo}_2\text{O}_7$ 、 $\text{PbMoO}_4$ 、 $\text{Pb}_2\text{MoO}_5$ 、 $\text{Pb}_5\text{MoO}_8$ 、 $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 、 $\text{Bi}_6\text{MoO}_{12}$ 、 $\text{PbV}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Pb}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Pb}_8\text{V}_2\text{O}_{13}$ 、 $\text{BiVO}_4$ 、 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ 、 $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$  及  $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$ ，較佳選自由以下組成之群： $\text{ZnMoO}_4$ 、 $\text{MnMoO}_4$ 、 $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 $\text{PbMoO}_4$ 、 $\text{BiVO}_4$ 、 $\text{Pb}(\text{VO}_3)_2$ 、 $\text{PbMo}_2\text{O}_7$ 、 $\text{PbMoO}_4$ 、 $\text{Pb}_2\text{MoO}_5$ 、 $\text{Pb}_5\text{MoO}_8$ 、 $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 、 $\text{Bi}_6\text{MoO}_{12}$ 、 $\text{PbV}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Pb}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 、 $\text{BiVO}_4$  及  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ 。

161 根據具體實例11至131中任一者之導電膏組成物，其中氧化物添加劑進一步包含選自由以下組成之群的 MIII：V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Ge、As、Sb、Se、Te、Pb、Bi、Mn、Ce 及 Zn；其中 MIII 與 MI 及 MII 兩者不同。MIII 較佳選自由以下組成之群：Ge、As、Sb、Se、Te、Pb、Bi、Mn、Ce 及 Zn，更佳選自由 Pb 與 Bi 組成之群，最佳為 Bi。

171 根據具體實例11至141中任一者之導電膏組成物，其中氧化物添加劑具有通式  $\text{MI}_d\text{MII}_c\text{MIII}_f\text{O}_g$ ，其中 d、e、f 及 g 為正整數。d 較佳在 1 至 20 範圍內，更佳在 1 至 15 範圍內，最佳在 1 至 10 範圍內；e 較佳在 1 至 20 範圍內，更佳在 1 至 15 範圍內，最佳在 1 至 10 範圍內；f 較佳在 1 至 20 範圍內，更佳在 1 至 15 範圍內，最佳在 1 至 10 範圍內；g 較佳在 2 至 30

範圍內，更佳在 3 至 20 範圍內，最佳在 4 至 15 範圍內。

17a| 根據具體實例18|之導電膏組成物，其中  $e + f$  大於或等於  $d$ 。

18| 根據具體實例17|至19|中任一者之導電膏組成物，其中氧化物添加劑為選自由  $\text{BiPbVO}_3$ 、 $\text{Pb}_2\text{BiV}_3\text{O}_{11}$ 、 $\text{BiPb}_2\text{VO}_6$ 、 $\text{BiPbVO}_5$  及  $\text{BiPb}_3\text{V}_3\text{O}_{12}$  組成之群的一或多者。

19| 根據先前具體實例中任一者之導電膏組成物，其中氧化物添加劑在約 0.01 至約 5 重量%範圍內，較佳在約 0.05 至約 2 重量%範圍內，更佳在約 0.1 至約 1 重量%範圍內。

110| 根據先前具體實例中任一者之導電膏組成物，其中玻璃在約 1 至約 9 重量%範圍內，較佳在約 1.5 至約 6 重量%範圍內，更佳在約 2 至約 4 重量%範圍內。

111| 根據先前具體實例中任一者之導電膏組成物，其中以 Pb 原子之重量及玻璃之總重量計，玻璃包含不超過約 1 重量%，較佳不超過約 0.1 重量%，更佳不超過約 0.01 重量% Pb，最佳地，玻璃不含 Pb。

112| 一種前驅物，其包含以下前驅物組分：

a. Si 晶圓，其具有至少一個 p 型摻雜區及至少一個 n 型摻雜區；

b. 根據先前具體實例中任一者之導電膏，其疊置於晶圓上。

113| 根據具體實例112|之前驅物，其中導電膏疊置於 n 型摻雜表面上。

114| 如申請專利範圍第112|項或第113|項之前驅物，其中上面塗覆有導電膏之表面的表面摻雜劑濃度低於約  $5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ，較佳低於約  $1 \times 10^{21}$ ，更佳低於約  $5 \times 10^{20}$ 。

115| 一種用於製造太陽能電池之製程，該製程包含以下步驟：

- a. 提供根據具體實例I12I至I14I中任一者之前驅物；
- b. 燒製前驅物以獲得太陽能電池。

I16I 根據具體實例I15I之製程，其中燒製步驟 b.之溫度不超過 870°C，較佳不超過 860°C，更佳不超過 850°C。

I17I 一種太陽能電池，其可由根據具體實例I15I或I16I之製程獲得。

I18I 一種模組，其包含至少 2 個太陽能電池，該等太陽能電池中之至少一者係根據具體實例I17I。

I19I 一種根據具體實例I1I至I11I中任一者之導電膏組成物之用途，其用於增強太陽能電池之電學特性。

I20I 一種具體實例I1I至I11I中任一者之氧化物添加劑之用途，其用於增強太陽能電池之電學特性。

I21I 根據具體實例I1I至I11I中任一者之導電膏組成物，其中氧化物添加劑不以複合粒子之組分形式存在。

I22I 根據具體實例I1I至I11I或I21I中任一者之導電膏組成物，其中滿足以下準則中之至少一者：

- a. 導電膏黏度在約 5 至約 35 Pa\*s 範圍內，較佳在約 8 至約 33 Pa\*s 範圍內，更佳在約 10 至約 30 Pa\*s 範圍內；

- b. 導電膏中所存在之所有溶劑的沸點在約 90 至約 300°C 範圍內，較佳在約 95 至約 280°C 範圍內，更佳在約 100 至約 260°C 範圍內。

I23I 根據具體實例I1I至I11I或I21I或I22I中任一者之導電膏組成物，其中銀粒子之直徑分佈  $d_{50}$  值在約 0.1 至約 5  $\mu\text{m}$  範圍內，較佳在約 0.15 至約 4.5  $\mu\text{m}$  範圍內，更佳在約 0.2 至約 4  $\mu\text{m}$  範圍內。

I24I 根據具體實例I1I至I11I或I21I至I23I中任一者之導電膏組成物，其中銀粒子為球狀。

I25I 根據製程具體實例中任一者之製程，其中經由篩網之塗覆滿足以下參數中之至少一者：

c. 網目數在約 270 至約 500 個/吋範圍內，較佳在約 280 至約 420 個/吋範圍內，更佳在約 300 至約 400 個/吋範圍內；

d. 網線厚度在約 10 至約 30  $\mu\text{m}$  範圍內，較佳在約 11 至約 20  $\mu\text{m}$  範圍內，更佳在約 12 至約 16  $\mu\text{m}$  範圍內。

e. 網目上乳劑 (Emulsion over mesh; EoM) 厚度在約 5 至約 30  $\mu\text{m}$  範圍內，較佳在約 10 至約 25  $\mu\text{m}$  範圍內，更佳在約 12 至約 17  $\mu\text{m}$  範圍內；

f. 指狀物間距在約 1 至約 3 mm 範圍內，較佳在約 1.2 至約 2.8 mm 範圍內，更佳在約 1.5 至約 2.5 mm 範圍內。

I26I 根據製程具體實例中任一者之製程，其中經由篩網將導電膏塗覆至晶圓。

### 晶圓

【0012】 根據本發明之較佳晶圓為太陽能電池之其他區域中能夠以高效率吸收光以產生電子-電洞對且以高效率跨越邊界，較佳跨越所謂的 p-n 接面邊界分離電洞及電子的區域。較佳根據本發明之晶圓為包含由前摻雜層及背摻雜層所製成之單體的彼等晶圓。

【0013】 晶圓較佳由適當摻雜之四價元素、二元化合物、三元化合物或合金組成。此情形中之較佳四價元素為 Si、Ge 或 Sn，較佳 Si。較佳二元化合物為兩種或更多四價元素之組合、第 III 族元素與第 V 族元素之二元化

合物、第 II 族元素與第 VI 族元素之二元化合物或第 IV 族元素與第 VI 族元素之二元化合物。較佳四價元素之組合為兩種或更多選自 Si、Ge、Sn 或 C 之元素的組合，較佳為 SiC。第 III 族元素與第 V 族元素之較佳二元化合物為 GaAs。根據本發明，最佳為基於 Si 之晶圓。Si 作為晶圓之最佳材料，會在本申請案其餘部分中明確加以提及。明確提及 Si 之下文部分亦適用於上文所述之其他晶圓組成物。

【0014】 晶圓之前摻雜層及背摻雜層之相接處為 p-n 接面邊界。在 n 型太陽能電池中，背摻雜層摻雜有電子供給 n 型摻雜劑，且前摻雜層摻雜有電子接收或電洞供給 p 型摻雜劑。在 p 型太陽能電池中，背摻雜層摻雜有 p 型摻雜劑且前摻雜層摻雜有 n 型摻雜劑。根據本發明，較佳藉由首先提供摻雜 Si 之基板且隨後將相反類型之摻雜層塗覆至彼基板之一個表面來製備具有 p-n 接面邊界之晶圓。

【0015】 在一個具體實例中，晶圓包含 n 型表面及 p 型表面，兩者均存在於晶圓之同一側上。此類配置之一個實例可呈交叉指型晶圓 (inter-digitated wafer) 設計，其中在晶圓之同一側上提供 n 型及 p 型表面會為電池之日曬側表面提供低陰影及/或使製備較為合宜。

【0016】 摻雜 Si 之基板為熟習此項技術者所熟知。摻雜之 Si 基板可以熟習此項技術者已知且其認為適於本發明之情形的任何方式製備。根據本發明之 Si 基板的較佳來源為單晶 Si、多晶 Si、非晶形 Si 及升級之冶金 Si，單晶 Si 或多晶 Si 為最佳的。為形成摻雜 Si 之基板而進行之摻雜可藉由在 Si 基板製備期間同時添加摻雜劑來進行或可在後續步驟中進行。在製備 Si 基板之後進行的摻雜可例如藉由氣體擴散磊晶法進行。摻雜 Si 基板亦容

易在市面上購得。根據本發明，Si 基板之初始摻雜之一種選擇為藉由將摻雜劑添加至 Si 混合物中而與 Si 基板之形成同步進行。根據本發明，塗覆前摻雜層及高度摻雜背層（若存在）之一種選擇為藉由氣相磊晶法進行。此氣相磊晶法較佳在 500°C 至 900°C 範圍內，更佳在 600°C 至 800°C 範圍內且最佳在 650°C 至 750°C 範圍內之溫度下，於 2 kPa 至 100 kPa 範圍內，較佳 10 至 80 kPa 範圍內，最佳 30 至 70 kPa 範圍內之壓力下進行。

【0017】 熟習此項技術者已知 Si 基板可展現多種形狀、表面紋理及大小。形狀可為多種不同形狀之一，尤其包括立方體、圓盤、晶圓及不規則多面體。根據本發明之較佳形狀為晶圓形，其中彼晶圓為兩個維度類似、較佳相同，且第三維度顯著小於其他兩個維度之立方體。在此上下文中，顯著低於較佳至少小於 100 倍之因數。

【0018】 多種表面類型為熟習此項技術者所已知。根據本發明，具有粗糙表面之 Si 基板為較佳的。一種分析基板粗糙度之方式為評估基板之次表面的表面粗糙度參數，該次表面比基板之總表面積小，較佳小於總表面積之百分之一，且該次表面基本上為平面。表面粗糙度參數值由次表面之面積與理論表面之面積的比率給定，該理論表面藉由將次表面投影至使均方位移最小化而最適合於次表面之平坦平面上形成。表面粗糙度參數值愈高指示表面愈粗糙、愈不規則，且表面粗糙度參數值愈低指示表面愈平滑、愈平坦。根據本發明，Si 基板之表面粗糙度較佳經調節以使包括（但不限於）光吸收及指狀物對表面之黏著的多種因素之間達成最佳平衡。

【0019】 較大比例之 Si 基板的兩個維度可變化以適合所得太陽能電池所需的應用。根據本發明，Si 晶圓之厚度較佳為低於 0.5 mm，更佳低於

0.3 mm 且最佳低於 0.2 mm。一些晶圓之最小尺寸為 0.01 mm 或更多。

【0020】 根據本發明，前摻雜層較佳比背摻雜層薄。根據本發明，較佳的為前摻雜層之厚度在 0.1 至 10  $\mu\text{m}$  範圍內，較佳在 0.1 至 5  $\mu\text{m}$  範圍內且最佳在 0.1 至 2  $\mu\text{m}$  範圍內。

【0021】 高度摻雜層可在背摻雜層與任何其他層之間塗覆至 Si 基板之背面。此類高度摻雜層具有與背摻雜層相同之摻雜類型，且此類層通常用+標示 (n<sup>+</sup>型層塗覆至 n 型背摻雜層且 p<sup>+</sup>型層塗覆至 p 型背摻雜層)。此高度摻雜背層用以輔助金屬化且改良基板/電極界面區域處之導電特性。根據本發明，較佳的為高度摻雜背層 (若存在) 之厚度在 1 至 100  $\mu\text{m}$  範圍內，較佳在 1 至 50  $\mu\text{m}$  範圍內且最佳在 1 至 15  $\mu\text{m}$  範圍內。

【0022】 藉由包含晶圓之前驅物來為達成上述目標中之一或多者作出貢獻，其中表面中之一或多者具有較佳在約  $2 \times 10^{18}$  至約  $1.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  範圍內，較佳在約  $5 \times 10^{18}$  至約  $1 \times 10^{20}$  範圍內，更佳在約  $2 \times 10^{19}$  至約  $8 \times 10^{19}$  範圍內之低摻雜劑濃度。在一個具體實例中，晶圓之正面具有低摻雜劑濃度。

【0023】 在一個具體實例中，晶圓具有較佳高於約 60 歐/平方，更佳高於約 80 歐/平方，再更佳高於約 90 歐/平方，最佳高於約 100 歐/平方之高薄層電阻。

#### 摻雜劑

【0024】 較佳摻雜劑為在添加至 Si 晶圓時藉由將電子或電洞引入能帶結構中來形成 p-n 接面邊界的摻雜劑。根據本發明，較佳的為此等摻雜劑之特性及濃度經特定選擇以使調諧 p-n 接面之能帶結構特徵且視需要設定光吸收及導電性特徵。根據本發明之較佳 p 型摻雜劑為將電洞添加至 Si 晶

圓能帶結構中之彼等摻雜劑。其為熟習此項技術者所熟知。熟習此項技術者已知且其認為適於本發明之情形之所有摻雜劑均可用作 p 型摻雜劑。根據本發明之較佳 p 型摻雜劑為三價元素，尤其為週期表之彼等第 13 族元素。在此情形下，較佳週期表之第 13 族元素包括（但不限於）B、Al、Ga、In、Tl 或其至少兩者之組合，其中 B 為尤其較佳的。

【0025】 根據本發明之較佳 n 型摻雜劑為將電子添加至 Si 晶圓能帶結構中之彼等 n 型摻雜劑。其為熟習此項技術者所熟知。熟習此項技術者已知且其認為適於本發明之情形之所有摻雜劑均可用作 n 型摻雜劑。根據本發明之較佳 n 型摻雜劑為週期表之第 15 族元素。在此情形下，較佳週期表之第 15 族元素包括（但不限於）N、P、As、Sb、Bi 或其至少兩者之組合，其中 P 為尤其較佳的。

#### 導電膏

【0026】 根據本發明之較佳導電膏為可塗覆至表面且在燒製後形成與該表面電接觸之固體電極體的膏狀物。導電膏之成分及其比例可由熟習此項技術者選擇，以使得膏狀物具有諸如燒結及可印刷性之所需特性，且所得電極具有所需電學及物理特性。膏狀物中可存在金屬粒子，主要為了使所得電極體具有導電性。為了經由表面層且在 Si 晶圓中產生合適之燒結，可採用玻璃。在本發明之情形下，較佳例示性導電膏組成物可包含：

i) 金屬粒子，較佳銀粒子，其較佳至少約 50 重量%，更佳至少約 70 重量%且最佳至少約 80 重量%；

ii) 玻璃，其較佳在約 0.1 至約 6 重量%範圍內，更佳在約 0.5 至約 5 重量%範圍內且最佳在約 1 至約 4 重量%範圍內；

iii) 有機載體，其較佳在約 5 至約 40 重量%範圍內，更佳在約 5 至約 30 重量%範圍內且最佳在約 5 至約 15 重量%範圍內；

iv) 根據本發明之氧化物添加劑，其較佳在約 0.01 至約 7 重量%範圍內，更佳在約 0.05 至約 6 重量%範圍內，最佳在約 0.1 至約 5 重量%範圍內。

【0027】 在根據本發明之太陽能電池前驅物的一個具體實例中，導電膏位於晶圓之正面上。在其他具體實例中，導電膏位於晶圓之背面上或甚至位於兩個表面上及/或在穿透晶圓之電洞中。該等電洞常常稱為通孔且常用於所謂的金屬繞通設計 (metal wrap through design) 中，該等設計在 WO 2012/026812 A1 及 WO 2012/026806 A1 中有所描述。

#### 氧化物添加劑

【0028】 在本發明之情形下，導電膏較佳包含氧化物添加劑。較佳氧化物添加劑包含氧及除氧以外之至少兩種，較佳 2 種或 3 種元素。氧化物添加劑較佳能夠在本發明之燒製條件下，較佳在低於約 1000°C，更佳低於約 700°C 之溫度下，再更佳在低於約 600°C 之溫度下形成銀金屬氧化物。在一些情況下，在約 350 至 550°C 之溫度範圍內觀測到此銀金屬氧化物之形成。較佳以便於改良所得太陽能電池之特性，較佳改良電池效率及/或開路電壓之此類方式選擇氧化物添加劑及其量。

【0029】 較佳的為氧化物添加劑在 0 至 1000°C 範圍內之溫度下，較佳在 -10 至 1200°C 範圍內之溫度下，更佳在 -20 至 1400°C 範圍內之溫度下，最佳在任何溫度下均不具有玻璃轉移。

【0030】 根據本發明之一個具體實例，較佳的為氧化物添加劑含有低於 5 重量%，較佳低於 1 重量%，更佳低於 0.1 重量%的與其化學結合之 Ag，

重量%以氧化物添加劑之總重量計。氧化物添加劑最佳不含 Ag。

【0031】 在一個具體實例中，氧化物添加劑較佳不作為複合材料之成分而存在。在此具體實例之一個態樣中，氧化物添加劑並非玻璃之部分。在此具體實例之另一態樣中，氧化物添加劑以粒子形成存在，其中氧化物添加劑為至少約 60 重量%，較佳至少約 90 重量%，更佳至少約 99 重量%粒子。

【0032】 在一個具體實例中，氧化物添加劑包含氧及除氧以外之兩種元素 MI 及 MII，其中 MI 與 MII 彼此不同。

【0033】 兩種元素 MI 及 MII 較佳選自由以下組成之群：

- a. V、Nb、Ta、Cr、Mo、W
- b. As、Se、Te
- c. Ge、Sb
- d. Pb、Bi
- e. Mn、Ce、Zn
- f. Li、Na、K、Rb、Cs
- g. Mg、Ca、Sr、Ba。

【0034】 在一個具體實例中，選自以下獨立組合之群的 MI 與 MII 之組合中之每一者為具體實例之獨立較佳態樣：aa、ab、ac、ad、ae、af、ag、bb、bc、bd、be、bf、bg、cc、cd、ce、cf、cg、dd、de、df 及 dg；較佳選自由以下組成之群：aa、ab、ac、ad、ae、af、ag；更佳選自由以下組成之群：aa、ab、ac、ad、ae、ag；再更佳選自由以下組成之群：aa、ab、ac、ad、ae；再更佳選自由以下組成之群：aa、ac、ad、ae；再更佳選自由以下組成之群：

aa、ad、ae；再更佳選自由 ad、ae 組成之群；最佳為 ad。

【0035】 在一個具體實例中，氧化物添加劑係選自由以下組成之群：  
 $\text{GeV}_4\text{O}_8$ 、 $\text{GeV}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Nb}_2\text{GeO}_7$ 、 $\text{Nb}_{18}\text{GeO}_{47}$ 、 $\text{SbVO}_4$ 、 $\text{Sb}_2\text{V}_2\text{O}_9$ 、 $\text{CrSbO}_4$ 、  
 $\text{CrSbO}_4$ 、 $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 $\text{Sb}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 $\text{V}_2\text{Se}_2\text{O}_9$ 、 $\text{TeV}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Te}_4\text{Nb}_2\text{O}_{13}$ 、 $\text{Te}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ 、  
 $\text{Cr}_4\text{Te}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{TeMo}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Te}_2\text{MoO}_7$ 、 $\text{ZnMoO}_4$ 、 $\text{MgMoO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{MoO}_4$ 、  
 $\text{CaMoO}_4$ 、 $\text{SrMoO}_4$ 、 $\text{MnMoO}_4$ 、 $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 $\text{PbMoO}_4$ 、 $\text{BiVO}_4$ 、 $\text{LiVO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{VO}_3)_2$ 、  
 $\text{NaVO}_3$ 、 $\text{Bi}_2(\text{WO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{WO}_4$ 、 $\text{PbWO}_4$ 、 $\text{BiPbVO}_3$ 、 $\text{PbMo}_2\text{O}_7$ 、 $\text{PbMoO}_4$ 、  
 $\text{Pb}_2\text{MoO}_5$ 、 $\text{Pb}_5\text{MoO}_8$ 、 $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 、 $\text{Bi}_6\text{MoO}_{12}$ 、 $\text{PbV}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 、  
 $\text{Pb}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Pb}_8\text{V}_2\text{O}_{13}$ 、 $\text{BiVO}_4$ 、 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ 、 $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$  及  $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$ ；較佳選自由以下  
組成之群： $\text{GeV}_4\text{O}_8$ 、 $\text{GeV}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Nb}_2\text{GeO}_7$ 、 $\text{Nb}_{18}\text{GeO}_{47}$ 、 $\text{SbVO}_4$ 、 $\text{Sb}_2\text{V}_2\text{O}_9$ 、  
 $\text{CrSbO}_4$ 、 $\text{CrSbO}_4$ 、 $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 $\text{Sb}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 $\text{V}_2\text{Se}_2\text{O}_9$ 、 $\text{TeV}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Te}_4\text{Nb}_2\text{O}_{13}$ 、 $\text{Te}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ 、  
 $\text{Cr}_4\text{Te}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{TeMo}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Te}_2\text{MoO}_7$ 、 $\text{ZnMoO}_4$ 、 $\text{MgMoO}_4$ 、 $\text{CaMoO}_4$ 、 $\text{SrMoO}_4$ 、 $\text{MnMoO}_4$ 、  
 $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 $\text{PbMoO}_4$ 、 $\text{BiVO}_4$ 、 $\text{Pb}(\text{VO}_3)_2$ 、 $\text{Bi}_2(\text{WO}_4)_3$ 、 $\text{PbWO}_4$ 、 $\text{BiPbVO}_3$ 、 $\text{PbMo}_2\text{O}_7$ 、  
 $\text{PbMoO}_4$ 、 $\text{Pb}_2\text{MoO}_5$ 、 $\text{Pb}_5\text{MoO}_8$ 、 $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 、 $\text{Bi}_6\text{MoO}_{12}$ 、 $\text{PbV}_2\text{O}_6$ 、  
 $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Pb}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Pb}_8\text{V}_2\text{O}_{13}$ 、 $\text{BiVO}_4$ 、 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ 、 $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ 、 $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$ ；更佳選自  
由以下組成之群： $\text{GeV}_4\text{O}_8$ 、 $\text{GeV}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Nb}_2\text{GeO}_7$ 、 $\text{Nb}_{18}\text{GeO}_{47}$ 、 $\text{SbVO}_4$ 、  
 $\text{Sb}_2\text{V}_2\text{O}_9$ 、 $\text{CrSbO}_4$ 、 $\text{CrSbO}_4$ 、 $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 $\text{Sb}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 $\text{V}_2\text{Se}_2\text{O}_9$ 、 $\text{TeV}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Te}_4\text{Nb}_2\text{O}_{13}$ 、  
 $\text{Te}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ 、 $\text{Cr}_4\text{Te}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{TeMo}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Te}_2\text{MoO}_7$ 、 $\text{ZnMoO}_4$ 、 $\text{MnMoO}_4$ 、 $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、  
 $\text{PbMoO}_4$ 、 $\text{BiVO}_4$ 、 $\text{Pb}(\text{VO}_3)_2$ 、 $\text{Bi}_2(\text{WO}_4)_3$ 、 $\text{PbWO}_4$ 、 $\text{BiPbVO}_3$ 、 $\text{PbMo}_2\text{O}_7$ 、 $\text{PbMoO}_4$ 、  
 $\text{Pb}_2\text{MoO}_5$ 、 $\text{Pb}_5\text{MoO}_8$ 、 $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 、 $\text{Bi}_6\text{MoO}_{12}$ 、 $\text{PbV}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 、  
 $\text{Pb}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Pb}_8\text{V}_2\text{O}_{13}$ 、 $\text{BiVO}_4$ 、 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ 、 $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ 、 $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$ ；更佳選自由以下組  
成之群： $\text{PbMoO}_4$ 、 $\text{BiVO}_4$ 、 $\text{Pb}(\text{VO}_3)_2$ 、 $\text{Bi}_2(\text{WO}_4)_3$ 、 $\text{PbWO}_4$ 、 $\text{BiPbVO}_3$ 、 $\text{PbMo}_2\text{O}_7$ 、

PbMoO<sub>4</sub>、Pb<sub>2</sub>MoO<sub>5</sub>、Pb<sub>5</sub>MoO<sub>8</sub>、Bi<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>、Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>、Bi<sub>6</sub>MoO<sub>12</sub>、PbV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>、Pb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Pb<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>、Pb<sub>8</sub>V<sub>2</sub>O<sub>13</sub>、BiVO<sub>4</sub>、Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>、Bi<sub>8</sub>V<sub>2</sub>O<sub>17</sub>、Bi<sub>12</sub>V<sub>2</sub>O<sub>23</sub>；更佳選自由以下組成之群：PbMoO<sub>4</sub>、BiVO<sub>4</sub>、Pb(VO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、BiPbVO<sub>3</sub>、PbMo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、PbMoO<sub>4</sub>、Pb<sub>2</sub>MoO<sub>5</sub>、Pb<sub>5</sub>MoO<sub>8</sub>、Bi<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>、Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>、Bi<sub>6</sub>MoO<sub>12</sub>、PbV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>、Pb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Pb<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>、Pb<sub>8</sub>V<sub>2</sub>O<sub>13</sub>、BiVO<sub>4</sub>、Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>、Bi<sub>8</sub>V<sub>2</sub>O<sub>17</sub>、Bi<sub>12</sub>V<sub>2</sub>O<sub>23</sub>；更佳選自由以下組成之群：BiVO<sub>4</sub>、Bi<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、BiPbVO<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>、Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>、Bi<sub>6</sub>MoO<sub>12</sub>、BiVO<sub>4</sub>、Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>、Bi<sub>8</sub>V<sub>2</sub>O<sub>17</sub>、Bi<sub>12</sub>V<sub>2</sub>O<sub>23</sub>。

【0036】 在另一具體實例中，氧化物添加劑包含氧及除氧以外之三種元素 MI、MII 及 MIII，其中 MI、MII 及 MIII 彼此不同。

【0037】 三種元素 MI、MII 及 MIII 較佳選自由以下組成之群：

- a. V、Nb、Ta、Cr、Mo、W
- b. As、Se、Te
- c. Ge、Sb
- d. Pb、Bi
- e. Mn、Ce、Zn
- f. Li、Na、K、Rb、Cs
- g. Mg、Ca、Sr、Ba。

【0038】 在一個具體實例中，選自以下獨立組合之群的 MI、MII 及 MIII 之組合中之每一者為具體實例之獨立較佳態樣：aab、aac、aad、aae、aaf、aag、abb、abc、abd、abe、abf、abg、acc、acd、ace、acf、acg、add、ade、adf、adg、baa、bab、bac、bad、bae、baf、bag、bbb、bbc、bbd、bbe、bbf、bbg、bcc、bcd、bce、bcf、bcg、bdd、bde、bdf、bdg、caa、cab、cac、cad、

cae、caf、cag、cbb、cbc、cbd、cbe、cbf、cbg、ccc、ccd、cce、ccf、ccg、cdd、cde、cdf、cdg、daa、dab、dac、dad、dae、daf、dag、dbb、dbc、dbd、dbe、dbf、dbg、dcc、dcd、dce、dcf、d cg、ddd、dde、ddf、ddg；較佳選自由 aab 及 add 組成之群；更佳為 add。

【0039】 在一個具體實例中，氧化物添加劑係選自由以下組成之群： $\text{TeMoV}_2\text{O}_{10}$ 、 $\text{Te}_3\text{Mo}_2\text{V}_2\text{O}_{17}$ 、 $\text{Pb}_2\text{BiV}_3\text{O}_{11}$ 、 $\text{BiPb}_2\text{VO}_6$ 、 $\text{BiPbVO}_5$  及  $\text{BiPb}_3\text{V}_3\text{O}_{12}$ ；較佳選自由以下組成之群： $\text{Pb}_2\text{BiV}_3\text{O}_{11}$ 、 $\text{BiPb}_2\text{VO}_6$ 、 $\text{BiPbVO}_5$ 、 $\text{BiPb}_3\text{V}_3\text{O}_{12}$ 。

### 金屬粒子

【0040】 在本發明之情形下，較佳金屬粒子為展現金屬導電性或產生在燒製時展現金屬導電性之物質的彼等金屬粒子。存在於導電膏中之金屬粒子將金屬導電性提供至在燒製時燒結該導電膏所形成之固體電極。較佳為促成有效燒結且產生具有高導電性及低接觸電阻之電極的金屬粒子。金屬粒子為熟習此項技術者所熟知。熟習此項技術者已知且其認為適於本發明之情形之所有金屬粒子均可用作導電膏中之金屬粒子。根據本發明之較佳金屬粒子為金屬、合金、至少兩種金屬之混合物、至少兩種合金之混合物或至少一種金屬與至少一種合金之混合物。

【0041】 可用作根據本發明之金屬粒子的較佳金屬為 Ag、Cu、Al、Zn、Pd、Ni 或 Pb 及其至少兩者之混合物，較佳為 Ag。可用作根據本發明之金屬粒子的較佳合金為含有選自以下清單之至少一種金屬的合金：Ag、Cu、Al、Zn、Ni、W、Pb 及 Pd 或彼等合金之兩者或更多之混合物。

【0042】 在根據本發明之一個具體實例中，金屬粒子包含塗佈有一或多種其他不同金屬或合金之金屬或合金，例如塗佈有銀之銅。

【0043】 在根據本發明之一個具體實例中，金屬粒子包含 Ag。在根據本發明之另一具體實例中，金屬粒子包含 Ag 與 Al 之混合物。

【0044】 作為金屬粒子之其他成分，除了上文提及的成分以外，根據本發明較佳為有助於所形成電極之較有利的燒結特性、電接觸、黏著性及導電性的彼等成分。熟習此項技術者已知且其認為適於本發明之情形的所有其他組分均可用於金屬粒子中。根據本發明，較佳為代表用於待導電膏塗覆之表面的補充摻雜劑之彼等其他取代物。當形成與 n 型摻雜 Si 層介接之電極時，能夠充當 Si 中之 n 型摻雜劑的添加劑為較佳的。在此情形下，較佳 n 型摻雜劑為第 15 族元素或在燒製時產生該等元素之化合物。根據本發明，在此情形下之較佳第 15 族元素為 P 及 Bi。當形成與 p 型摻雜 Si 層介接之電極時，能夠充當 Si 中之 p 型摻雜劑的添加劑為較佳的。較佳 p 型摻雜劑為第 13 族元素或在燒製時產生該等元素之化合物。根據本發明，在此情形下之較佳第 13 族元素為 B 及 Al。

【0045】 熟習此項技術者熟知金屬粒子可展現多種形狀、表面、大小、表面積與體積比、氧含量及氧化物層。許多形狀為熟習此項技術者所已知。一些實例為球形、角形、細長形（棒狀或針狀）及扁平形（薄片狀）。金屬粒子亦可以不同形狀粒子之組合形式存在。根據本發明，較佳為形狀或形狀組合促成所生成電極之有利燒結、電接觸、黏著性及導電性的金屬顆粒。一種在不考慮表面性質的情況下特性化該等形狀之方式為經由參數長度、寬度及厚度。在本發明之情形下，粒子長度係由最長空間位移向量之長度給定，其兩個端點均包含在粒子內。粒子寬度係由垂直於上文所定義之長度向量之最長空間位移向量之長度給定，其兩個端點均包含在粒子

內。粒子厚度係由垂直於均在上文中經定義之長度向量及寬度向量的最長空間位移向量之長度給定，其兩個端點皆包含在粒子內。在根據本發明之一個具體實例中，較佳為形狀儘可能均一之金屬粒子，亦即其中與長度、寬度及厚度相關之比率儘可能接近 1、較佳所有比率均處於 0.7 至 1.5 範圍內、更佳處於 0.8 至 1.3 範圍內且最佳處於 0.9 至 1.2 範圍內的形狀。因此，此具體實例中的金屬粒子之較佳形狀之實例為球體及立方體或其組合，或其一或多者與其他形狀之組合。在根據本發明之另一具體實例中，較佳為具有低均一性之形狀的金屬粒子，較佳其中與長度、寬度及厚度之維度相關的比率中之至少一者大於 1.5，更佳大於 3 且最佳大於 5。根據此具體實例之較佳形狀為片狀、棒狀或針狀，或片狀、棒狀或針狀與其他形狀之組合。

【0046】 多種表面類型為熟習此項技術者所已知。對於根據本發明之金屬粒子的表面類型，有利於促成所生成電極之有效燒結且產生有利電接觸及導電性的表面類型為有利的。

【0047】 特性化金屬粒子之形狀及表面的另一方式係藉由其表面積與體積比。粒子之表面積與體積比的最小值係藉由具有平滑表面之球體來體現。形狀愈不均一且不平坦，其表面積與體積比將愈高。在根據本發明之一個具體實例中，具有高表面積與體積比之金屬粒子為較佳的，其較佳在  $1.0 \times 10^7$  至  $1.0 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$  範圍內，更佳在  $5.0 \times 10^7$  至  $5.0 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$  範圍內且最佳在  $1.0 \times 10^8$  至  $5.0 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$  範圍內。在根據本發明之另一具體實例中，具有低表面積與體積比之金屬粒子為較佳的，其較佳在  $6 \times 10^5$  至  $8.0 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$  範圍內，更佳在  $1.0 \times 10^6$  至  $6.0 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$  範圍內且最佳在  $2.0 \times 10^6$  至  $4.0 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$  範圍內。

【0048】 粒子直徑  $d_{50}$  及相關值  $d_{10}$  及  $d_{90}$  為熟習此項技術者所熟知的粒子之特徵。根據本發明，金屬粒子之平均粒徑  $d_{50}$  較佳處於 0.5 至 10  $\mu\text{m}$  範圍內，更佳處於 1 至 10  $\mu\text{m}$  範圍內且最佳處於 1 至 5  $\mu\text{m}$  範圍內。粒子直徑  $d_{50}$  之測定為熟習此項技術者所熟知。

【0049】 金屬粒子可與表面塗層一起存在。熟習此項技術者已知且其認為適於本發明之情形的任何該等塗層均可用於金屬粒子上。根據本發明之較佳塗層為促進改良導電膏之印刷、燒結及蝕刻特徵之彼等塗層。若存在此類塗層，則根據本發明，在各情況下以金屬粒子之總重量計，塗層較佳對應不超過 10 重量%，較佳不超過 8 重量%，最佳不超過 5 重量%。

【0050】 在根據本發明之一個具體實例中，金屬粒子以占導電膏之超過 50 重量%，較佳超過 70 重量%，最佳超過 80 重量%之比例而存在。

#### 玻璃

【0051】 玻璃存在於根據本發明之導電膏中以便引起蝕刻及燒結。有效蝕刻需要蝕穿可能已經塗覆至 Si 晶圓且因此位於前摻雜層與經塗覆之導電膏之間的任何其他層，且蝕刻入 Si 晶圓中至適當程度。Si 晶圓之適當蝕刻意圖足夠深以在電極與前摻雜層之間引起良好電接觸且因此產生低接觸電阻，但並未深至干擾 p-n 接面邊界。在本發明之情形下，較佳玻璃為展現出玻璃轉移的非晶形固體之粉末。在一個具體實例中，玻璃為玻璃料。在此情形下，根據電子背向散射繞射（EBSD）量測，玻璃為非結晶體。玻璃轉移溫度  $T_g$  為非晶形物質在加熱後自剛性固體轉化成部分流動過冷熔體之溫度。用於測定玻璃轉移溫度之方法為熟習此項技術者所熟知。由玻璃引起之蝕刻及燒結在高於玻璃之玻璃轉移溫度時發生，且玻璃轉移溫度較佳

處於所需峰值燒製溫度以下。玻璃為熟習此項技術者所熟知。熟習此項技術者已知且其認為適於本發明之情形之所有玻璃均可用作導電膏中之玻璃。

【0052】 如上所述，玻璃之玻璃轉移溫度較佳低於導電膏之所需燒製溫度。在本發明之一個具體實例中，玻璃之玻璃轉移溫度在約 250 至約 530 °C 範圍內，更佳在約 300 至約 500°C 範圍內，且最佳在約 320 至約 450°C 範圍內。

【0053】 熟習此項技術者熟知，玻璃粒子可展現多種形狀、表面性質、大小、表面積與體積比及塗層。玻璃粒子之許多形狀為熟習此項技術者所已知。一些實例為球形、角形、細長形（棒狀或針狀）及扁平形（薄片狀）。玻璃粒子亦可以不同形狀之粒子組合的形式存在。根據本發明，較佳為具有有利於所生成電極之有利燒結、黏著性、電接觸及導電性之形狀或形狀組合的玻璃粒子。

【0054】 平均粒子直徑  $d_{50}$  及相關參數  $d_{10}$  及  $d_{90}$  為熟習此項技術者所熟知的粒子之特徵。較佳地，根據本發明，玻璃之平均粒徑  $d_{50}$  處於約 0.1 至約 10  $\mu\text{m}$  範圍內，更佳處於約 0.2 至約 7  $\mu\text{m}$  範圍內且最佳處於約 0.5 至約 5  $\mu\text{m}$  範圍內。

【0055】 在本發明之一個具體實例中，玻璃粒子之  $d_{50}$  在約 0.1 至約 3  $\mu\text{m}$  範圍內，較佳在約 0.5 至約 2  $\mu\text{m}$  範圍內，更佳在約 0.8 至約 1.5  $\mu\text{m}$  範圍內。

#### 有機載體

【0056】 在本發明之情形下之較佳有機載體為基於一或多種溶劑，較

佳基於有機溶劑之溶液、乳劑或分散液，其確保導電膏之成分以溶解、乳化或分散形式存在。較佳有機載體為提供導電膏內之成分之最佳穩定性且賦予導電膏具有允許有效線可印刷性之黏度的有機載體。根據本發明之較佳有機載體包含以下作為載體組分：

(i) 黏合劑，其較佳在 1 至 10 重量%範圍內，更佳在 2 至 8 重量%範圍內且最佳在 3 至 7 重量%範圍內；

(ii) 界面活性劑，其較佳在 0 至 10 重量%範圍內，更佳在 0 至 8 重量%範圍內且最佳在 0.1 至 6 重量%範圍內；

(ii) 一或多種溶劑，其比例由有機載體中之其他成分之比例確定；

(iv) 添加劑，其較佳在 0 至 15 重量%範圍內，更佳在 0 至 13 重量%範圍內且最佳在 5 至 11 重量%範圍內，

其中重量%各以有機載體之總重量計且合計達 100 重量%。根據本發明，較佳有機載體為允許達成上文所述之導電膏的較佳高水準之可印刷性的彼等有機載體。

#### 黏合劑

**【0057】** 在本發明之情形下，較佳黏合劑為有助於形成具有有利穩定性、可印刷性、黏度、燒結及蝕刻特性之導電膏的黏合劑。黏合劑為熟習此項技術者所熟知。熟習此項技術者已知且其認為適於本發明之情形之所有黏合劑均可用作有機載體中之黏合劑。根據本發明之較佳黏合劑（其常常屬於稱為「樹脂」之類別）為聚合物黏合劑、單體黏合劑以及作為聚合物及單體之組合的黏合劑。聚合物黏合劑亦可為在單個分子中含有至少兩個不同的單體單元之共聚物。較佳聚合物黏合劑為在聚合物主鏈中載有官

能基之彼等聚合物黏合劑、遠離主鏈載有官能基之彼等聚合物黏合劑以及在主鏈內及遠離主鏈均載有官能基之彼等聚合物黏合劑。在主鏈中載有官能基之較佳聚合物為例如聚酯、經取代之聚酯、聚碳酸酯、經取代之聚碳酸酯、在主鏈中載有環狀基團之聚合物、聚糖、經取代之聚糖、聚胺基甲酸酯、經取代之聚胺基甲酸酯、聚醯胺、經取代之聚醯胺、酚系樹脂、經取代之酚系樹脂、前述聚合物中之一或多者之單體視情況與其他共聚單體之共聚物，或其至少兩者之組合。在主鏈中載有環狀基團之較佳聚合物為例如聚乙烯丁酯（polyvinylbutylate；PVB）及其衍生物以及聚萜品醇及其衍生物或其混合物。較佳聚糖為例如纖維素及其烷基衍生物，較佳為甲基纖維素、乙基纖維素、丙基纖維素、丁基纖維素及其衍生物及其至少兩者之混合物。遠離主聚合物鏈載有官能基之較佳聚合物為載有醯胺基之彼等聚合物、載有酸及/或酯基團之彼等聚合物（其通常稱為丙烯酸系樹脂）或載有前述官能基之組合的聚合物，或其組合。遠離主鏈載有醯胺之較佳聚合物為例如聚乙基吡咯啉酮（polyvinyl pyrrolidone；PVP）及其衍生物。遠離主鏈載有酸及/或酯基團之較佳聚合物為例如聚丙烯酸及其衍生物、聚甲基丙烯酸酯（polymethacrylate；PMA）及其衍生物或聚甲基丙烯酸甲酯（polymethylmethacrylate；PMMA）及其衍生物，或其混合物。根據本發明之較佳單體黏合劑為基於乙二醇之單體、萜品醇樹脂或松香衍生物或其混合物。基於乙二醇之較佳單體黏合劑為具有多個醚基、多個酯基之彼等單體黏合劑或具有一個醚基及一個酯基之彼等單體黏合劑，其中較佳醚基為甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基及高碳烷基醚；較佳酯基為乙酸酯及其烷基衍生物，較佳為乙二醇單丁醚單乙酸酯或其混合物。在本發明之

情形下，烷基纖維素（較佳乙基纖維素）、其衍生物及其與來自前述黏合劑清單或另外的其他黏合劑之混合物為最佳黏合劑。

#### 界面活性劑

【0058】 在本發明之情形下，較佳界面活性劑為有助於形成具有有利穩定性、可印刷性、黏度、燒結及蝕刻特性之導電膏的界面活性劑。界面活性劑為熟習此項技術者所熟知。熟習此項技術者已知且其認為適於本發明之情形之所有界面活性劑均可用作有機載體中之界面活性劑。在本發明之情形下，較佳界面活性劑為基於直鏈、分支鏈、芳族鏈、氟化鏈、矽氧烷鏈、聚醚鏈及其組合之彼等界面活性劑。較佳界面活性劑為單鏈、雙鏈或多鏈。根據本發明之較佳界面活性劑具有非離子、陰離子、陽離子或兩性離子頭。較佳界面活性劑為聚合物及單體或其混合物。根據本發明之較佳界面活性劑可具有顏料親和基團，較佳為具有顏料親和基團之羥基官能羧酸酯（例如由 BYK USA, Inc. 製造之 DISPERBYK<sup>®</sup>-108）、具有顏料親和基團之丙烯酸酯共聚物（例如由 BYK USA, Inc. 製造之 DISPERBYK<sup>®</sup>-116）、具有顏料親和基團之改性聚醚（例如由 Evonik Tego Chemie GmbH 製造之 TEGO<sup>®</sup> DISPERS 655）、具有高顏料親和力基團之其他界面活性劑（例如由 Evonik Tego Chemie GmbH 製造之 TEGO<sup>®</sup> DISPERS 662 C）。不在以上清單中的根據本發明之其他較佳聚合物為聚乙二醇及其衍生物，及烷基羧酸及其衍生物或鹽，或其混合物。根據本發明之較佳聚乙二醇衍生物為聚(乙二醇)乙酸。較佳烷基羧酸為完全飽和之烷基羧酸及具有單或多不飽和烷基鏈之彼等烷基羧酸或其混合物。較佳具有飽和烷基鏈之羧酸為烷基鏈長度在 8 至 20 個碳原子範圍內之彼等羧酸，較佳為 C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>COOH（癸酸）、C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>COOH

(月桂酸)、 $C_{13}H_{27}COOH$  (肉豆蔻酸)、 $C_{15}H_{31}COOH$  (棕櫚酸)、 $C_{17}H_{35}COOH$  (硬脂酸) 或其混合物。具有不飽和烷基鏈之較佳羧酸為  $C_{18}H_{34}O_2$  (油酸) 及  $C_{18}H_{32}O_2$  (亞麻油酸)。根據本發明之較佳單體界面活性劑為苯并三唑及其衍生物。

### 溶劑

【0059】 根據本發明之較佳溶劑為在燒製期間自導電膏移除至顯著程度的導電膏成分，較佳為在燒製之後以與燒製之前相比減少至少 80%、較佳與燒製之前相比減少至少 95% 之絕對重量存在之彼等成分。根據本發明之較佳溶劑為允許形成具有有利黏度、可印刷性、穩定性及燒結特徵，且產生具有有利導電性及與基板之電接觸之電極的導電膏之彼等溶劑。溶劑為熟習此項技術者所熟知。熟習此項技術者已知且其認為適於本發明之情形之所有溶劑均可用作有機載體中之溶劑。根據本發明之較佳溶劑為允許達成如上所述之導電膏之較佳高水準可印刷性的彼等溶劑。根據本發明之較佳溶劑為在標準環境溫度及壓力 (standard ambient temperature and pressure ; SATP) ( $298.15\text{ K}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $77^\circ\text{F}$ ),  $100\text{ kPa}$  ( $14.504\text{ psi}$ ,  $0.986\text{ atm}$ ) 下以液體形式存在之溶劑，較佳為沸點大於  $90^\circ\text{C}$  且熔點大於  $-20^\circ\text{C}$  之彼等溶劑。根據本發明之較佳溶劑為極性或非極性、質子或非質子、芳族或非芳族。根據本發明之較佳溶劑為單醇、二醇、聚醇、單酯、二酯、聚酯、單醚、二醚、聚醚、包含此等官能基類別中之至少一或多者，視需要包含其他官能基類別，較佳環狀基團、芳族基團、不飽和鍵、一或多個 O 原子經雜原子置換之醇基、一或多個 O 原子經雜原子置換之醚基、一或多個 O 原子經雜原子置換之酯基的溶劑，及兩種或更多前述溶劑之混合物。在此情

形下之較佳酯為己二酸之二烷基酯，較佳烷基成分為甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基及高碳烷基或兩個不同該等烷基之組合，較佳為己二酸二甲酯，及兩種或更多己二酸酯之混合物。在此情形下之較佳醚為二醚，較佳為乙二醇之二烷基醚，較佳烷基成分為甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基及高碳烷基或兩個不同該等烷基之組合，及兩種二醚之混合物。在此情形下之較佳醇為一級、二級及三級醇，較佳為三級醇，其中萸品醇及其衍生物為較佳的，或兩種或更多醇之混合物。組合超過一個不同官能基之較佳溶劑為 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇單異丁酸酯（通常稱為 texanol）及其衍生物 2-(2-乙氧基乙氧基)乙醇（通常已知為卡必醇）、其烷基衍生物，較佳為甲基、乙基、丙基、丁基、戊基及己基卡必醇，較佳為己基卡必醇或丁基卡必醇，及其乙酸酯衍生物，較佳為乙酸丁基卡必醇酯，或前述至少兩者之混合物。

#### 有機載體中之添加劑

【0060】 有機載體中之較佳添加劑為不同於前述載體組分且有助於導電膏之有利特性，諸如所生成電極之有利黏度、燒結、導電性以及與基板之良好電接觸的彼等添加劑。熟習此項技術者已知且其認為適於本發明之情形的所有添加劑均可用作有機載體中之添加劑。根據本發明之較佳添加劑為搖變劑、黏度調節劑、穩定化劑、無機添加劑、增稠劑、乳化劑、分散劑或 pH 調節劑。在此情形下，較佳搖變劑為羧酸衍生物，較佳為脂肪酸衍生物，或其組合。較佳脂肪酸衍生物為  $C_9H_{19}COOH$ （癸酸）、 $C_{11}H_{23}COOH$ （月桂酸）、 $C_{13}H_{27}COOH$ （肉豆蔻酸）、 $C_{15}H_{31}COOH$ （棕櫚酸）、 $C_{17}H_{35}COOH$ （硬脂酸）、 $C_{18}H_{34}O_2$ （油酸）、 $C_{18}H_{32}O_2$ （亞麻油酸）或其組合。在此情形下，

包含脂肪酸之較佳組合為蓖麻油。

#### 導電膏中之添加劑

【0061】 在本發明之情形下，較佳添加劑為除其他明確提及之成分以外的添加至導電膏之成分，其有助於提高導電膏、其所生成之電極或所得太陽能電池的效能。熟習此項技術者已知且其認為適於本發明之情形之所有添加劑均可用作導電膏中之添加劑。除存在於載體中之添加劑之外，添加劑亦可存在於導電膏中。根據本發明之較佳添加劑為搖變劑、黏度調節劑、乳化劑、穩定化劑或 pH 調節劑、無機添加劑、增稠劑及分散劑或其至少兩者之組合，而無機添加劑為最佳的。在此情形下，根據本發明之較佳無機添加劑為 Mg、Ni、Te、W、Zn、Mg、Gd、Ce、Zr、Ti、Mn、Sn、Ru、Co、Fe、Cu 及 Cr 或其至少兩者之組合，較佳為 Zn、Sb、Mn、Ni、W、Te 及 Ru 或其至少兩者之組合，或前述金屬中之至少兩者的混合物。

#### 前驅物

【0062】 在本發明之情形下，較佳前驅物包含：

1. 晶圓，較佳 Si 晶圓，其較佳具有 p-n 接面，較佳具有至少一個 p 型表面及 n 型表面；
2. 疊置於晶圓 p 型摻雜表面上方的根據本發明之導電膏。

【0063】 在一個具體實例中，導電膏進一步塗覆至晶圓之 n 型表面。

【0064】 在一個具體實例中，晶圓在其同一側上具有 n 型表面及 p 型表面。

#### 用於製造太陽能電池之製程

【0065】 藉由一種用於製造太陽能電池之製程為達成前述目標中之

一者作出貢獻，該方法至少包含以下作為製程步驟：

i) 提供如上所述之太陽能電池前驅物，尤其組合上述具體實例中之任一者；及

ii) 燒製太陽能電池前驅物以獲得太陽能電池。

印刷

【0066】 較佳地，根據本發明，前電極及背電極藉由塗覆導電膏且隨後燒製該導電膏以獲得燒結體來施加。可以熟習此項技術者已知且其認為適於本發明之情形的任何方式塗覆導電膏，該方式包括（但不限於）浸漬、蘸塗、澆注、滴注、噴射、噴塗、刮刀塗佈、簾式塗佈、刷塗或印刷或其至少兩者之組合，其中較佳印刷技術為噴墨印刷、網版印刷、移動印刷、平版印刷、凸版印刷或模板印刷或其至少兩者之組合。較佳地，根據本發明，藉由印刷，較佳藉由網板印刷來塗覆導電膏。較佳地，根據本發明，篩網具有直徑在 15 to 100  $\mu\text{m}$  範圍內，更佳在 20 至 80  $\mu\text{m}$  範圍內，且最佳在 25 至 70  $\mu\text{m}$  範圍內之網孔。

燒製

【0067】 較佳地，根據本發明，藉由首先塗覆導電膏且隨後燒製該導電膏以產生固體電極體而形成電極。燒製為熟習此項技術者所熟知，且可以熟習此項技術者已知且其認為適於本發明之情形的任何方式來進行。燒製必須在高於玻璃之玻璃轉移溫度下進行。

【0068】 根據本發明，設定用於燒製之最高溫度低於 900°C，較佳低於 860°C。已使用低至 820°C 之燒製溫度以用於獲得太陽能電池。較佳地，根據本發明，燒製在快速燒製製程中歷經在 30 秒至 3 分鐘範圍內，更佳在

30 秒至 2 分鐘範圍內且最佳在 40 秒至 1 分鐘範圍內之總燒製時間進行。600 °C 以上的時間最佳為 3 至 7 秒。

【0069】 正面及背面上的導電膏之燒製可同時或依序進行。若導電膏塗覆至的兩個表面具有相似，較佳相同的最佳燒製條件，則同時燒製為恰當的。適當時，根據本發明，較佳同時進行燒製。當依次進行燒製時，根據本發明較佳首先塗覆且燒製背導電膏，之後將導電膏塗覆至正面且加以燒製。

### 太陽能電池

【0070】 藉由可藉由根據本發明之製程所獲得之太陽能電池來為達成上述目標中之至少一者作出貢獻。根據本發明之較佳太陽能電池為在入射光總能量轉化成電能輸出之比例方面具有高效率之彼等太陽能電池，且其為輕質且耐用的。根據本發明之太陽能電池的常見組態（不包括純粹用於化學及機械保護之層）如圖 2 中所描繪。圖中所示之層組態提供如下：(i) 前電極，(ii) 抗反射塗層，(iii) 前鈍化層，(iv) 前摻雜層，(v) p-n 接面邊界，(vi) 背摻雜層，(vii) 高度摻雜背層，(viii) 背鈍化層，(ix) 背電極。個別層可自此常見層組態省略，或個別層可實際上執行上文概述之常見具體實例中所述的層中之一者以上之功能。在本發明之一個具體實例中，單一層充當抗反射層及鈍化層。最少必要層組態在圖 1 中給出。此最少層組態如下：(I) 前電極，(II) 前摻雜層，(III) p-n 接面邊界，(IV) 背摻雜層，(V) 背電極。

【0071】 在本發明之一個具體實例中，太陽能電池包含薄層電阻為至少 80 Ohm/sq.，較佳至少 90 Ohm/sq.，更佳至少 100 Ohm/sq.之晶圓。在一些

情況下，觀測到薄層電阻最大值為 200 Ohm/sq.之高歐姆晶圓。

### 抗反射塗層

【0072】 根據本發明，抗反射塗層可作為電極之前的外層且通常作為最外層塗覆於太陽能電池之正面上。根據本發明之較佳抗反射塗層為減少正面所反射之入射光比例且增加穿過正面而由晶圓吸收之入射光比例的彼等抗反射塗層。產生有利吸收/反射比，易於經所用導電膏蝕刻，但另外對導電膏燒製所需之溫度具有抗性，且不會使電極界面附近電子與電洞之再結合增加的抗反射塗層為有利的。熟習此項技術者已知且其認為適於本發明之情形之所有抗反射塗層均可採用。根據本發明之較佳抗反射塗層為  $\text{SiN}_x$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  或其至少兩者之混合物及/或其至少兩層之組合，其中  $\text{SiN}_x$  為尤其較佳的，尤其在採用 Si 晶圓時。

【0073】 抗反射塗層之厚度適合於適當光之波長。根據本發明，抗反射塗層之厚度較佳在 20 至 300 nm 範圍內，更佳在 40 至 200 nm 範圍內且最佳在 60 至 90 nm 範圍內。

### 鈍化層

【0074】 根據本發明，一或多個鈍化層可作為電極之前或抗反射層之前（若存在一者）的外層或最外層塗覆至正面及/或背面。較佳鈍化層為在電極界面附近減小電子/電洞再結合速率之彼等鈍化層。熟習此項技術者已知且其認為適於本發明之情形的任何鈍化層均可採用。根據本發明之較佳鈍化層為氮化矽、二氧化矽及二氧化鈦，氮化矽為最佳的。根據本發明，鈍化層之厚度較佳在 0.1 nm 至 2  $\mu\text{m}$  範圍內，更佳在 10 nm 至 1  $\mu\text{m}$  範圍內且最佳在 30 nm 至 200 nm 範圍內。

### 其他保護層

【0075】 除上述直接有助於太陽能電池之基本功能的層之外，可添加其他層用於機械及化學保護。可囊封電池以提供化學保護。囊封為熟習此項技術者所熟知，且熟習此項技術者已知且其認為適於本發明之情形的任何囊封均可採用。根據本發明，若存在此類囊封，則通常稱為透明熱塑性樹脂的透明聚合物作為囊封材料為較佳的。此情形下之較佳透明聚合物為例如矽橡膠及聚乙烯乙酸乙烯酯（polyethylene vinyl acetate；PVA）。

【0076】 可將透明玻璃薄片添加至太陽能電池之前面以對電池正面提供機械保護。透明玻璃薄片為熟習此項技術者所熟知，且其已知且認為適於本發明之情形的任何透明玻璃薄片均可用作對太陽能電池正面上之保護。

【0077】 可將背保護材料添加至太陽能電池之背面以提供機械保護。背保護材料為熟習此項技術者所熟知，且熟習此項技術者已知且其認為適於本發明之情形的任何背保護材料均可用作對太陽能電池背面上之保護。根據本發明之較佳背保護材料為具有良好機械特性及耐候性之背保護材料。根據本發明之較佳背保護材料為具有聚氟乙烯層之聚對苯二甲酸仲乙酯。根據本發明，背保護材料較佳存在於囊封層下面（在背保護層及囊封均存在之情況下）。

【0078】 可將框架材料添加至太陽能電池外部以得到機械支撐。框架材料為熟習此項技術者所熟知，且熟習此項技術者已知且其認為適於本發明之情形的任何框架材料均可用作框架材料。根據本發明之較佳框架材料為鋁。

## 太陽能面板

【0079】 藉由一個模組對達成上述目標中之至少一者作出貢獻，該模組包含至少一個如上文所述，尤其根據上述具體實例中之至少一者所獲得之太陽能電池及至少另外一個太陽能電池。多個根據本發明之太陽能電池可在空間上經配置且電連接以形成稱為模組之集合配置。根據本發明之較佳模組可採取多種形式，較佳稱為太陽能板之矩形表面。電連接太陽能電池之多種方法以及機械配置及固定該等電池以形成集合配置之多種方法為熟習此項技術者所熟知，且其已知且其認為適於本發明之情形中的任何該等方法均可採用。根據本發明之較佳方法為產生低質量與功率輸出比、低體積與功率輸出比及較高耐久性之彼等方法。鋁為用於機械固定根據本發明之太陽能電池的較佳材料。

## 測試方法

【0080】 在本發明中使用以下測試方法。在缺乏測試方法之情況下，應用用於待量測特徵之最接近本申請案之最早申請日期的 ISO 測試方法。在缺乏獨特量測條件下，應用如 298.15 K (25°C、77°F) 之溫度及 100 kPa (14.504 psi、0.986 atm) 之絕對壓力的標準環境溫度及壓力 (SATP)。

## 黏度

【0081】 使用 Thermo Fischer Scientific Corp. 之配備有接地板 MPC60 Ti 及錐板 C 20/0.5°Ti 的「Haake Rheostress 600」及軟體「Haake RheoWin Job Manager 4.30.0」進行黏度量測。在設定距離 0 點之後，將足夠量測之導電膏樣本置放在接地板上。將錐體移動至量測位置，間隙距離為 0.026 mm，且使用刮勺移除多餘材料。歷時三分鐘將樣本平衡至 25°C，且開始旋轉量

測。在 48 秒及 50 個等距量測點內使剪切率由 0 增加至  $20 \text{ s}^{-1}$  且在 312 秒及 156 個等距量測點內進一步增加至  $150 \text{ s}^{-1}$ 。在  $150 \text{ s}^{-1}$  剪切率下 60 秒等待時間之後，剪切率在 312 秒及 156 個等距量測點內由  $150 \text{ s}^{-1}$  降至  $20 \text{ s}^{-1}$  且在 48 秒及 50 個等距量測點內進一步降至 0。啟動微扭矩校正、微應力控制及質量慣性校正。黏度以在  $100 \text{ s}^{-1}$  向下剪切斜坡之剪切率下的量測值給定。

#### 特定接觸電阻

【0082】 在溫度為  $22 \pm 1^\circ\text{C}$  之空調房間中，在量測之前對所有裝置及材料進行平衡。為了量測在矽太陽能電池之前摻雜層上的經燒製銀電極之特定接觸電阻，使用來自 GP solar GmbH 公司之配備有套裝軟體「GP-4 Test 1.6.6 Pro」之「GP4-Test Pro」。此裝置應用 4 點量測原理且藉由轉移長度法（transfer length method；TLM）估算特定接觸電阻。為了量測特定接觸電阻，如圖 4 中所示，垂直於晶圓之印刷指狀物線來切割兩個 1 cm 寬的晶圓條。各條之準確寬度係藉由精確度為 0.05 mm 之測微計量測。經燒製銀指狀物之寬度用來自公司 Keyence Corp. 之配備有寬範圍變焦鏡頭 VH-Z100R 之數位顯微鏡「VHX-600D」在條上之 3 個不同點上量測。在各點上，藉由 2-點量測測定寬度十次。指狀物寬度值為所有 30 個量測值之平均值。指狀物寬度、條寬度及印刷指狀物彼此之距離由套裝軟體使用以計算特定接觸電阻。量測電流設定為 14 mA。安裝適於接觸 6 個相鄰指狀物線之多觸點量測頭（零件號 04.01.0016）且使其與 6 個相鄰指狀物接觸。量測在均等分佈於各條上之 5 個點上進行。在量測開始之後，軟體針對條上之各點測定特定接觸電阻值（ $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ）。將所有十個點之平均值視為特定接觸電阻之值。

#### 薄層電阻

【0083】 為了量測摻雜矽晶圓表面之薄層電阻，使用來自 GP Solar GmbH 公司之配備有套裝軟體「GP-4 Test 1.6.6 Pro」之裝置「GP4-Test Pro」。為了進行量測，應用 4 點量測原理。兩個外部探針施加恆定電流且兩個內部探針量測電壓。使用歐姆定律（Ohmic law）以歐姆/平方（Ohm/square）為單位推導薄層電阻。為了測定平均薄層電阻，對晶圓之 25 個均等分佈點進行量測。在溫度為  $22 \pm 1^\circ\text{C}$  之空調房間中，在量測之前對所有裝置及材料進行平衡。為了進行量測，「GP-Test.Pro」配備有具有鋒利尖端之 4 點量測頭（零件號 04.01.0018）以便穿透抗反射及/或鈍化層。施加 10 mA 之電流。使量測頭與非金屬化晶圓材料接觸且開始量測。在量測晶圓上之 25 個均等分佈點之後，以歐姆/平方為單位計算平均薄層電阻。

#### 效率、填充因數、開路電壓及串聯電阻

【0084】 使用來自 Halm Elektronik GmbH 公司之市售 IV-測試儀「cctisPV-CTL1」來特性化太陽能電池樣本。在電量測期間，將量測裝置之所有零件以及待測試之太陽能電池均維持在  $25^\circ\text{C}$  下。在實際量測期間，此溫度始終同時藉由溫度探針在電池表面上量測。Xe 電弧燈以  $1000 \text{ W/m}^2$  之已知 AM1.5 強度在電池表面上模擬日光。為使模擬器達至此強度，在短時間段內使燈快閃若干次直至其由 IV-測試儀之「PVCTControl 4.313.0」軟體監測達至穩定水準。Halm IV 測試儀使用多點接觸法量測電流（I）及電壓（V）以測定電池之 IV 曲線。為此，將太陽能電池以一定方式置放在多點接觸探針之間以使得探針指與電池之匯流排接觸。將接觸探針線數調節為電池表面上之匯流排數。所有電值藉由所執行之套裝軟體直接由此曲線自動測定。作為參考標準，測試來自 ISE Freiburg 之由相同面積維度、相同晶

圓材料組成且使用相同前側佈局處理的校準太陽能電池且將資料與認定值相比較。量測至少 5 個以極其相同方式處理之晶圓且藉由計算各值之平均值解釋資料。軟體 PVCTControl 4.313.0 提供效率、填充因數、短路電流、串聯電阻及開路電壓之值。

#### 粒度

【0085】 測定  $d_{10}$ 、 $d_{90}$  及  $d_{50}$  之典型方法例如描述於 DIN EN 725-5 中。

#### 玻璃轉移溫度 ( $T_g$ )

【0086】 為了測定導電膏中氧化物添加劑之玻璃轉移溫度，遵循以下程序。有機部分藉由使用諸如甲醇、乙醇、異丙醇、二氯甲烷、氯仿、己烷之溶劑進行溶劑萃取來移除。此可使用索氏設備 (Soxhlet apparatus) 或熟習此項技術者已知的溶解、沉積及過濾技術之組合進行。

【0087】 如在一些具體實例中，可能難以量測緊鄰於銀粒子之較大部分的氧化物添加劑之  $T_g$ ，因此可需要以下程序來使待藉由 DSC 量測的樣本中之氧化物添加劑得以富集：在足夠量之有機溶劑，諸如甲醇、乙醇、異丙醇、二氯甲烷、氯仿、己烷中稀釋導電膏之剩餘無機部分，使得較緻密金屬粒子比諸如玻璃粒子之較不緻密無機粒子或氧化物添加劑更快沉積。隨後傾析溶劑/無機粒子分散液之上部以相對於無機粒子起始混合物之整體部分富集較不緻密粒子。必要時可將程序重複進行若干次以更進一步富集帶有較不緻密無機粒子之樣本。當樣本中之氧化物添加劑的量足夠測定其  $T_g$  時，熟習此項技術者將知曉。

【0088】 使用配備有樣本固持器 HTP 40000A69.010、S 型熱電偶及鉑烘箱 Pt S TC:S (均來自 Netzsch) 之 DSC 設備 Netzsch STA 449 F3 Jupiter

(Netzsch) 測定氧化物添加劑之玻璃轉移溫度  $T_g$ 。為進行量測及資料評估，應用量測軟體 Netzsch Messung V5.2.1 及 Proteus Thermal Analysis V5.2.1。作為用於參考及樣本之盤，使用直徑為 6.8 mm 及體積為約 85  $\mu\text{l}$  之氧化鋁盤 GB 399972 及蓋 GB 399973 (均來自 Netzsch)。將約 20 至 30 mg 之量的樣本稱重入樣本盤中，精確度為 0.01 mg。將空的參考盤及樣本盤置放在設備中，關閉烘箱且開始量測。自 25°C 之起始溫度至 1400°C 之結束溫度，採用 10 K/min 之加熱速率。儀器中之其餘部分始終用氮氣 ( $\text{N}_2$  5.0) 吹掃，且用合成空氣 (80%  $\text{N}_2$  及 20%  $\text{O}_2$ ，來自 Linde) 吹掃烘箱，流動速率為 50 ml/min。使用上文所述之軟體將 DSC 信號中之第一步驟評估為玻璃轉移，且將經測定之起始值視為  $T_g$  之溫度。

#### 摻雜劑含量

【0089】 使用次級離子質譜分析量測摻雜劑含量。次級離子質譜分析為用於產生元素之濃度深度特徵的現有材料分析技術。接近表面之研究設定 5 nm 至 20  $\mu\text{m}$  之典型範圍。

【0090】 使用原離子束濺鍍相關樣本。萃取濺鍍製程期間所形成之次級離子且使用質譜儀加以分析。

【0091】 關於量測技術及其標準化用途之詳情可發現於 SEMI 標準 PV25-1011 - 「Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) Standard Test Method for Photovoltaic Application」(2014 年八月 22 號版本)。

【0092】 如在此專利中所用，術語「表面密度 (surface density)」係指晶態矽相中所有量測點之算術平均值，其以與表面相距不超過 20 nm 進行排佈。

### 結晶度

【0093】 使用電子背向散射繞射測定結晶度。使用 Hitachi SU 3500 掃描電子顯微鏡，其配備有用於礦石之來自 Oxford instruments 的 EBSD 偵測器。此測試可在 Lehigh Microscopy School, 5 East Packer Avenue, Bethlehem, PA 18015 (USA)進行。

### 化學組成

【0094】 使用電子束 X 射線分析測定化學組成。來自 Jeol 公司之 SEM 配備有能量色散 X 射線螢光譜儀 (EDS 偵測器) (使用矽漂移偵測器 (Silicon Drift Detector; SDD) 技術)。此測試可在 Lehigh Microscopy School, 5 East Packer Avenue, Bethlehem, PA 18015 (USA)進行。

### 燒製爐中之溫度特徵

【0095】 用連接至來自 Despatch 之 Wafer Test Assembly 1-T/C 156mm SQ (零件號 DES-300038) 的來自 Datapaq Ltd., Cambridge, UK 之 Datapaq DQ 1860 A 資料記錄儀量測燒製製程之溫度特徵。資料記錄儀受來自 Datapaq Ltd., Cambridge, UK 之屏蔽箱 TB7250 保護，且連接至 Wafer Test Assembly 之熱電偶導線。太陽能電池模擬器緊靠最後晶圓後方置放在燒製爐之帶上以使得燒製製程之量測溫度特徵得到精確量測。使屏蔽資料記錄儀位於 Wafer Test assembly 後相距約 50 cm 處以不影響溫度特徵穩定性。藉由資料記錄儀記錄資料，且隨後使用具有來自 Datapaq Ltd., Cambridge, UK 之 Datapaq Insight Reflow Tracker V7.05 軟體之電腦對其進行分析。

### 實施例

【0096】 本發明現藉助於實施例進行解釋，該等實施例僅意欲用於說

明且不應視為限制本發明之範圍。

### 實施例 1

【0097】 藉助於 Kenwood Major Titanium 混合器藉由混合適量有機載體(表 1)、Ag 粉末(來自 Ames 公司的  $d_{50}$  為 2  $\mu\text{m}$  之 PV 4)、 $d_{50}$  研磨為 1.5  $\mu\text{m}$  之玻璃料、根據特定實施例之氧化物添加劑來製得導電膏。將導電膏傳送通過 3 輥筒研磨機 Exact 80 E, 該研磨機具有第一間隙為 120  $\mu\text{m}$  及第二間隙為 60  $\mu\text{m}$  之不鏽鋼輥筒, 其中逐漸將第一間隙降低至 20  $\mu\text{m}$  且將第二間隙降低至 10  $\mu\text{m}$  若干次直至均勻為止。如上所述量測黏度且添加適量之組成在表 1 中給出之有機載體以將導電膏黏度調整至在約 16 至約 20 Pas 範圍內之目標。導電膏之成分的重量%在表 2. 中給出。

表 1 -有機載體之成分

有機載體組分	組分比例
2-(2-丁氧基乙氧基)乙醇[溶劑]	84
乙基纖維素 (DOW Ethocel 4) [黏合劑]	6
Thixcin <sup>®</sup> E [搖變劑]	10

表 2 -導電膏之成分

導電膏	Ag 粉末 (重量%)	玻璃料 (重量%)	氧化物添加劑	有機載體 (重量%)
1 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{TeMoV}_2\text{O}_{10}$	10
2 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{Te}_3\text{Mo}_2\text{V}_2\text{O}_{17}$	10
3 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{Pb}_2\text{BiV}_3\text{O}_{11}$	10
4 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{BiPb}_2\text{VO}_6$	10
5 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{BiPbVO}_5$	10
6 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{BiPb}_3\text{V}_3\text{O}_{12}$	10
7 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{GeV}_4\text{O}_8$	10
8 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{GeV}_2\text{O}_5$	10
9 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{Nb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$	10
10 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{Nb}_2\text{GeO}_7$	10
11 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{Nb}_{18}\text{GeO}_{47}$	10
12 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{SbVO}_4$	10
13 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{Sb}_2\text{V}_2\text{O}_9$	10
14 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{CrSbO}_4$	10
15 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{CrSbO}_4$	10

16 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$	10
17 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{Sb}_2(\text{MoO}_4)_3$	10
18 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{V}_2\text{Se}_2\text{O}_9$	10
19 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{TeV}_2\text{O}_9$	10
20 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{Te}_4\text{Nb}_2\text{O}_{13}$	10
21 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{Te}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$	10
22 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{Cr}_4\text{Te}_3\text{O}_{12}$	10
23 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{TeMo}_4\text{O}_{13}$	10
24 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{Te}_2\text{MoO}_7$	10
25 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{ZnMoO}_4$	10
26 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{MgMoO}_4$	10
27 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{Na}_2\text{MoO}_4$	10
28 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{Li}_2\text{MoO}_4$	10
29 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{K}_2\text{MoO}_4$	10
30 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{CaMoO}_4$	10
31 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{SrMoO}_4$	10
32 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{MnMoO}_4$	10
33 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$	10
34 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{PbMoO}_4$	10
35 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{BiVO}_4$	10
36 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{LiVO}_3$	10
37 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{Pb}(\text{VO}_3)_2$	10
38 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{NaVO}_3$	10
39 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{Bi}_2(\text{WO}_4)_3$	10
40 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{Na}_2\text{WO}_4$	10
41 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{Li}_2\text{WO}_4$	10
42 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{PbWO}_4$	10
43 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{BiPbVO}_3$	10
44 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{PbMo}_2\text{O}_7$	10
45 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{PbMoO}_4$	10
46 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{Pb}_2\text{MoO}_5$	10
47 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{Pb}_5\text{MoO}_8$	10
48 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$	10
49 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	10
50 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	10
51 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{Bi}_6\text{MoO}_{12}$	10
52 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{PbV}_2\text{O}_6$	10
53 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$	10
54 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{Pb}_3\text{V}_2\text{O}_8$	10
55 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{Pb}_8\text{V}_2\text{O}_{13}$	10
56 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{BiVO}_4$	10
57 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	10
58 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$	10
59 (本發明)	86	3.7	0.3 重量% - $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$	10
60 (比較)	86	4	-	10

## 太陽能電池製備及量測

【0098】 將導電膏塗覆至具有 n 型摻雜發射極之正方形單晶 p 型晶圓，其中表面摻雜濃度為  $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  且薄層電阻為 90 歐/平方。晶圓維度為 156 mm × 156 mm，前側具有藉由鹼性蝕刻製程施加之刻花表面。前側亦塗佈有 70 nm 厚之電漿增強化學氣相沉積（plasma enhanced chemical vapour deposition；PECVD） $\text{SiN}_x$  鈍化及抗反射層，其可購自 Fraunhofer ISE。使用來自 Koenen GmbH 之 ASYS Automatisierungssysteme GmbH Ekra E2 網版印刷機及標準 H 型網版將例示性導電膏網版印刷至晶圓之經照明（正）面上。網版具有 76 個 50  $\mu\text{m}$  開口之指狀物線及三個 1.5 mm 寬匯流排。網目上乳劑在 16 至 20  $\mu\text{m}$  範圍內，網版具有 300 個網目及 20  $\mu\text{m}$  之不鏽鋼網線。印刷參數為 1.2 巴刮板壓力、150 mm/s 正向刮板速度及 200 mm/s 溢流速度。將來自 Giga Solar Materials Corp. 之市售 Al 導電膏 Gigasolar 136 印刷在裝置之非經照明（背）面上。在兩側上均具有印刷圖案之裝置隨後在 150°C 下於烘箱中乾燥 10 分鐘。隨後用 Centrotherm Cell & Module GmbH 之 c-fire 快速燒製爐來燒製基板朝上太陽側。熔爐由 6 個區組成。區 1 設定為 350°C，區 2 設定為 475°C，區 3 設定為 470°C，區 4 設定為 540°C，區 5 設定為 840°C 且區 6 設定為 880°C。帶速度設定為 5100 mm/min。隨後使用上述方法測試經完全加工之樣品的接觸電阻，其展示於表 3 中。

表 3

實施例	氧化物添加劑	電池效率	填充因數	串聯電阻
25 (本發明)	ZnMoO <sub>4</sub>	+	++	++
26 (本發明)	MgMoO <sub>4</sub>	+	+	+
27 (本發明)	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	++	++	++
28 (本發明)	Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	+	+	+
29 (本發明)	K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	+	+	+
30 (本發明)	CaMoO <sub>4</sub>	+	+	+
32 (本發明)	MnMoO <sub>4</sub>	++	++	++
33 (本發明)	Ce <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	++	++	++
34 (本發明)	PbMoO <sub>4</sub>	+++	+++	+++
35 (本發明)	BiVO <sub>4</sub>	+++	+++	+++
36 (本發明)	LiVO <sub>3</sub>	++	+	+
37 (本發明)	Pb(VO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	+++	++	++
38 (本發明)	NaVO <sub>3</sub>	+	+	+
40 (本發明)	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	o	o	o
41 (本發明)	Li <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	o	o	o
60 (比較)	-	---	---	---

---=最差，--=較差，-=差，o=一般，+=優良，++=較佳，+++ =最佳

### 【符號說明】

#### 【0099】

101：摻雜 Si 晶圓

102：p-n 接面邊界

103：前電極

104：背電極

105：前摻雜層

106：背摻雜層

200：太陽能電池

207：前鈍化層

208：背鈍化層

209：抗反射層

- 210：高度摻雜背層
- 214：前電極指狀物
- 215：前電極匯流排
- 311：背面上之其他層
- 312：正面上之其他層
- 313：導電膏
- 420：晶圓
- 421：切割
- 422：指狀物線

201701298

## 發明摘要

※ 申請案號：105109419

※ 申請日：105.3.25

※IPC 分類：

H01B1/22(2006.01)  
H01B5/00(2006.01)  
H01L31/18(2006.01)  
H01L31/0224(2006.01)  
H01L31/042(2014.01)

## 【發明名稱】(中文/英文)

包含氧化物添加劑之導電膏

ELECTRO-CONDUCTIVE PASTES COMPRISING AN OXIDE ADDITIVE

## 【中文】

本發明大體上係關於一種包含氧化物添加劑之導電膏及可自其獲得之太陽能電池。更具體言之，本發明係關於導電膏、太陽能電池前驅物、太陽能電池之製備製程、太陽能電池及太陽能模組。本發明係關於一種包含以下導電膏成分之導電膏組成物：

- a. 以該導電膏計至少約 70 重量% Ag 粒子；
- b. 載體；
- c. 玻璃；
- d. 包含 MI、MII 及 O 之氧化物添加劑；

其中 MI 與 MII 不同；

其中 MI 係選自由以下組成之群：V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Ge、As、Sb、Se、Te、Pb 及 Bi；

其中 MII 係選自由以下組成之群：V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Ge、As、Sb、Se、Te、Pb、Bi、Mn、Ce、Zn、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr 及 Ba；

其中根據電子背向散射繞射 (electron back scattering diffraction；EBSD)

量測，該氧化物添加劑為結晶體。

**【英文】**

In general, the present invention relates to an electro-conductive paste comprising an oxide additive and solar cells obtainable therefrom. More specifically, the present invention relates to electro-conductive pastes, solar cell precursors, processes for preparation of solar cells, solar cells and solar modules. The present invention relates to a conductive paste composition comprising the following paste constituents:

a. at least about 70 wt. % Ag particles, based on the paste;

b. a vehicle;

c. a glass;

d. an oxide additive comprising MI, MII, and O;

wherein MI and MII are different;

wherein MI is selected from the group consisting of: V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Ge, As, Sb, Se, Te, Pb and Bi;

wherein MII is selected from the group consisting of: V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Ge, As, Sb, Se, Te, Pb, Bi, Mn, Ce, Zn, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr and Ba;

wherein the oxide additive is crystalline according to electron back scattering diffraction (EBSD) measurement.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 3b ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

102：p-n 接面邊界

105：前摻雜層

106：背摻雜層

300b：晶圓

311：背面上之其他層

312：正面上之其他層

313：導電膏

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

## 申請專利範圍

1. 一種導電膏組成物，其包含以下導電膏成分：

- a. 以該導電膏計至少約 70 重量% Ag 粒子；
- b. 載體；
- c. 玻璃；
- d. 包含 MI、MII 及 O 之氧化物添加劑；

其中 MI 與 MII 不同；

其中 MI 係選自由以下組成之群：V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Ge、As、Sb、Se、Te、Pb 及 Bi；

其中 MII 係選自由以下組成之群：V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Ge、As、Sb、Se、Te、Pb、Bi、Mn、Ce、Zn、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr 及 Ba；

其中根據電子背向散射繞射（electron back scattering diffraction；EBSD）量測，該氧化物添加劑為結晶體。

2. 如前述申請專利範圍中任一項之導電膏組成物，其中 MI 係選自由以下組成之群：V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Ge、As、Sb、Se、Pb 及 Bi。
3. 如前述申請專利範圍中任一項之導電膏組成物，其中 MI 係選自由以下組成之群：V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、As、Sb、Se、Pb 及 Bi。
4. 如前述申請專利範圍中任一項之導電膏組成物，其中 MI 係選自由以下組成之群：V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Ge、Sb、Se、Pb 及 Bi。
5. 如前述申請專利範圍中任一項之導電膏組成物，其中 MI 係選自由以下組成之群：V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Sb、Se、Pb 及 Bi。

6. 如前述申請專利範圍中任一項之導電膏組成物，其中 MI 係選自由以下組成之群：V、Nb、Ta、Cr、Mo 及 W。
7. 如前述申請專利範圍中任一項之導電膏組成物，其中 MI 係選自由 V 與 Mo 組成之群。
8. 如前述申請專利範圍中任一項之導電膏組成物，其中 MI 係選自由以下組成之群：V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Ge、As、Sb、Se、Te、Pb、Bi、Mn、Ce、Zn、Mg、Ca、Sr 及 Ba。
9. 如前述申請專利範圍中任一項之導電膏組成物，其中 MII 係選自由以下組成之群：V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Ge、As、Sb、Se、Te、Pb、Bi、Mn、Ce 及 Zn。
10. 如前述申請專利範圍中任一項之導電膏組成物，其中 MII 係選自由以下組成之群：V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Ge、Sb、Pb、Bi、Mn、Ce 及 Zn。
11. 如前述申請專利範圍中任一項之導電膏組成物，其中 MII 係選自由以下組成之群：V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Pb、Bi、Mn、Ce 及 Zn。
12. 如前述申請專利範圍中任一項之導電膏組成物，其中 MII 係選自由以下組成之群：Pb、Bi、Zn、Ce 及 Mn。
13. 如前述申請專利範圍中任一項之導電膏組成物，其中 MII 係選自由 Pb 與 Bi 組成之群。
14. 如前述申請專利範圍中任一項之導電膏組成物，其中該氧化物添加劑具有通式  $MI_aMII_bO_c$ ，其中 a、b 及 c 為正整數。
15. 如申請專利範圍第 14 項之導電膏組成物，其中該氧化物為選自由以下

- 組成之群的一或多者： $\text{ZnMoO}_4$ 、 $\text{MnMoO}_4$ 、 $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 $\text{PbMoO}_4$ 、 $\text{BiVO}_4$ 、 $\text{Pb}(\text{VO}_3)_2$ 、 $\text{PbMo}_2\text{O}_7$ 、 $\text{PbMoO}_4$ 、 $\text{Pb}_2\text{MoO}_5$ 、 $\text{Pb}_5\text{MoO}_8$ 、 $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 、 $\text{Bi}_6\text{MoO}_{12}$ 、 $\text{PbV}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Pb}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Pb}_8\text{V}_2\text{O}_{13}$ 、 $\text{BiVO}_4$ 、 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ 、 $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$  及  $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$ 。
16. 如申請專利範圍第 1 項至第 13 項中任一項之導電膏組成物，其中該氧化物添加劑進一步包含選自由以下組成之群的 MIII：V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Ge、As、Sb、Se、Te、Pb、Bi、Mn、Ce 及 Zn；其中 MIII 與 MI 及 MII 兩者不同。
  17. 如申請專利範圍第 16 項之導電膏組成物，其中該氧化物添加劑具有通式  $\text{MI}_d\text{MII}_e\text{MIII}_f\text{O}_g$ ，其中 d、e、f 及 g 為正整數。
  18. 如申請專利範圍第 16 項或第 17 項之導電膏組成物，其中該氧化物添加劑為選自由以下組成之群的一或多者： $\text{BiPbVO}_3$ 、 $\text{Pb}_2\text{BiV}_3\text{O}_{11}$ 、 $\text{BiPb}_2\text{VO}_6$ 、 $\text{BiPbVO}_5$  及  $\text{BiPb}_3\text{V}_3\text{O}_{12}$ 。
  19. 如前述申請專利範圍中任一項之導電膏組成物，其中該氧化物添加劑在約 0.01 至約 5 重量%範圍內。
  20. 如前述申請專利範圍中任一項之導電膏組成物，其中該玻璃在約 1 至約 9 重量%範圍內。
  21. 如前述申請專利範圍中任一項之導電膏組成物，其中以鉛原子之重量及該玻璃之總重量計，該玻璃包含不超過約 1 重量% Pb。
  22. 一種前驅物，其包含以下前驅物組分：
    - a. Si 晶圓，其具有至少一個 p 型摻雜區及至少一個 n 型摻雜區；
    - b. 疊置於該晶圓上的如前述申請專利範圍中任一項之導電膏。

23. 如申請專利範圍第 22 項之前驅物，其中該導電膏疊置於 n 型摻雜表面上。
24. 如申請專利範圍第 22 項或第 23 項之前驅物，其中上面塗覆有該導電膏之該表面的表面摻雜劑濃度低於約  $5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 。
25. 一種用於製造太陽能電池之製程，該製程包含以下步驟：
  - a. 提供如申請專利範圍第 22 項至第 24 項之前驅物；
  - b. 燒製該前驅物以獲得該太陽能電池。
26. 如申請專利範圍第 25 項之製程，其中該燒製步驟 b.之溫度不超過  $870^\circ\text{C}$ 。
27. 一種太陽能電池，其可藉由如申請專利範圍第 25 項或第 26 項之製程獲得。
28. 一種模組，其包含至少 2 個太陽能電池，該等太陽能電池中之至少一者如申請專利範圍第 27 項。
29. 一種如申請專利範圍第 1 項至第 21 項中任一項之導電膏組成物之用途，其用於增強該太陽能電池之電學特性。
30. 一種如申請專利範圍第 1 項至第 21 項中任一項之氧化物添加劑之用途，用於增強該太陽能電池之電學特性。





